

## ВЛИЯНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО 4-[(S)-2-МЕТИЛ-3-ГИДРОКСИ-ПРОПИЛОКСИ]-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛА НА СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СМЕСИ 4-АЛКИЛОКСИ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛОВ

В. В. Александрийский, И. В. Новиков, Л. О. Монахов, В. А. Бурмистров

*ВИКТОР ВЕНИАМИНОВИЧ АЛЕКСАНДРИЙСКИЙ – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений Ивановского государственного химико-технологического университета. Институт макрогетероциклических соединений. Область научных интересов: жидкие кристаллы, макрогетероциклические соединения; спектроскопия ЯМР; исследование структуры и свойств растворов молекулярно-анизотропных соединений. E-mail: nmr@isuct.ru.*

*ИГОРЬ ВАЛЕРЬЕВИЧ НОВИКОВ – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановского государственного химико-технологического университета. Институт макрогетероциклических соединений. Область научных интересов: жидкие кристаллы, высокомолекулярные соединения, полимерные композиционные материалы, их свойства и применение. E-mail: novikov\_iv@bk.ru.*

*ЛЕОНИД ОЛЕГОВИЧ МОНАХОВ – магистрант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений Ивановского государственного химико-технологического университета. Область научных интересов: жидкие кристаллы, полимеры E-mail: monahov95@mail.ru.*

*ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ БУРМИСТРОВ – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений Ивановского государственного химико-технологического университета. Область научных интересов: жидкие кристаллы, макрогетероциклические соединения, высокомолекулярные соединения, полимерные композиционные материалы, их свойства и применение. E-mail: burmistrov@isuct.ru.*

*153000 Иваново, пр. Шереметевский, д. 7. Ивановский государственный химико-технологический университет.*

*Методом поляризационной термомикроскопии установлено образование хиральной нематической мезофазы при допировании жидкокристаллической смеси 4-алкилокси-4'-цианобифенилов оптически активным 4-[(s)-2-метил-3-гидрокси-пропилокси]-4'-цианобифенилом. Измерены температурные зависимости диэлектрической проницаемости смесей. Показано снижение диэлектрической анизотропии при увеличении концентрации хирального допанта, связанное с изменением ассоциативного состояния в мезофазе и индукцией хиральной мезофазы.*

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, мезоморфные свойства, допанты, хиральная индукция, диэлектрическая анизотропия, диполь-дипольная ассоциация.

# INFLUENCE OF CHIRAL 4-[(S)-2-METHYL-3-HYDROXY-PROPYLOXY]-4'-CYANOBIHENYL ON THE PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALLINE MIXTURE ON THE BASE OF 4-ALKYLOXY-4'-CYANOBIHENYLES

V. V. Aleksandriiskii, I. V. Novikov, L. O. Monahov, V. A. Burmistrov

Ivanovo State University of Chemistry and Technoloe 153000, 7, Sheremetev av., Ivanovo, Russia.

*The formation of a chiral nematic mesophase by doping a liquid crystalline mixture of 4-alkyloxy-4'-cyanobiphenyls with chiral 4-[(s)-2-methyl-3-hydroxypropyloxy]-4'-cyano-biphenyl was determined by polarizing thermomicroscopy. The temperature dependences of the mixtures permittivity were measured. A decrease in the dielectric anisotropy was shown with an increase in the chiral dopant concentration associated with a change in the mesophase associative state and induction of the chiral mesophase.*

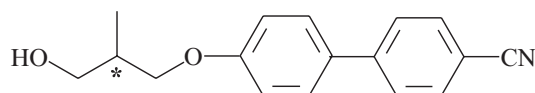
**Keywords:** liquid crystals, mesomorphic properties, dopants, chiral induction, dielectric anisotropy, dipole-dipole association.

## Введение

Уникальная способность холестерических жидких кристаллов (ЖК) селективно отражать свет в видимой области делает их незаменимыми при использовании в качестве фотоактивных материалов для записи информации в системах с оптической памятью, для дисплейной технологии, фотоники, оптоэлектроники и медицины [1–3].

Для получения новых мезогенных оптически активных соединений, как правило, используется два основных подхода – целенаправленный синтез новых хиральных мезогенов и допирование ахиральных ЖК хиральными добавками [4, 5]. При этом системы ЖК – оптически активный допант сохраняют все достоинства нематиков – низкую вязкость, широкий температурный интервал существования мезофазы, химическую стабильность [5, 6] и в то же время обладают особенными физико-химическими и электрооптическими параметрами [1, 7]. При этом значительное число мезоморфных композиций, применяемые в электро-оптических устройствах, состоят из полярных соединений – алкил-, алкилоксизамещенных цианобифенилов, цианофенилциклогексанов и др. [8]. В связи с этим, представляет интерес допирование цианпроизводных жидкокристаллических материалов полярными хиральными соединениями и исследование их физико-химических свойств.

Ранее в работе [9] было показано, что оптически активный 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-цианобифенил ((S+)МГПЦБ)



индуцирует образование хиральной нематик в ахиральном 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-цианобифениле (НО-3-ЦБ) с большим шагом спирали и образованием характерной текстуры «отпечатков пальцев». Представляет интерес исследование влияния данного соединения на «классические» ЖК смеси на основе цианпроизводных ЖК, используемые на практике в устройствах отображения информации.

## Экспериментальная часть

4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-цианобифенил ((S+)МГПЦБ) синтезирован и очищен аналогично работе [9]. Удельное оптическое вращение S-МГПЦБ  $[\alpha]_D^{25} = +9,40$  (0,1 г в 5 мл  $\text{CHCl}_3$ ).

В качестве жидкокристаллической матрицы использовали смесь СВ-6, состоящую из шести 4-(n)алкилокси-4'-цианобифенилов с числом атомов углерода С3–С8, квалификации «ч.д.а.». Массовая доля каждого компонента составляла 16,67 %. Точка плавления  $-10^\circ\text{C}$ , температура просветления  $72^\circ\text{C}$  [10].

Исследование мезоморфных свойств смесей на основе 4-алкилокси-4'-цианобифенилов допированных (S-МГПЦБ) проводили методом поляризационной термомикроскопии.

Диэлектрической проницаемость измеряли аналогично [10] с использованием LCR-817

(INSTEK) на частоте 10 кГц, с напряжением на ячейке 1В, параллельно ( $\epsilon_{\parallel}$ ) и перпендикулярно ( $\epsilon_{\perp}$ ) направлению магнитного поля. Ориентацию образца в измерительной ячейке проводили из изотропной фазы, ввиду слишком большой вязкости мезофазы.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны текстуры исследуемых смесей СВ-6 с добавками 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-цианобифенила. Анализ представленных текстур показывает, что введение (S+) МГПЦБ в жидкокристаллическую матрицу оказывает воздействие на надмолекулярную структуру СВ-6 (рис. 1 а), изменяя текстуру на мраморную (рис. 1б), а при больших концентрациях (S+) МГПЦБ образуя текстуру соответствующую хиральной нематике с большим шагом спирали (рис. 1 в).

Допант оказывает сравнительно незначительное разрушающее воздействие на мезофазу жидкокристаллической матрицы, снижая температуру фазового перехода СВ-6 при концентрации 40 % (S+)МГПЦБ всего на 4 градуса (табл. 1), что свидетельствует об эффективном встраивании в ЖК матрицу.

Одним из важнейших параметров жидкокристаллических композиций, используемых в электрооптических устройствах является анизотропия диэлектрической проницаемости:  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ . Введение различного рода полярных соединений в ЖК приводит, как правило, к возрастанию  $\Delta\epsilon$  [11]. В то же время слабополярные немезогены не оказывают заметного воздействия на диэлектрические свойства [12].

В соответствии с теорией Майера – Мейера [13] диэлектрическая анизотропия зависит от ряда молекулярных и надмолекулярных параметров:

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi\rho}{M} \cdot N_A \cdot h \cdot F \cdot [\Delta\alpha - F \cdot \frac{\mu}{2kT} (1 - 3\cos^2\beta)] \cdot S \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность,  $M$  – молекулярная масса,  $N_A$  – число Авогадро,  $h$  – коэффициент связывающий внешнее поле с полем плотности (теория Онзагера),  $F$  – поле реакции (теория Онзагера),  $\Delta\alpha = a_{\parallel} - a_{\perp}$  – анизотропия поляризуемости,  $\mu$  – дипольный момент,  $K$  – константа Больцмана,  $S$  – степень упорядоченности,  $\beta$  – угол между дипольным моментом и направлением максимальной поляризуемости молекул.

Для оценки дипольных моментов и поляризуемости были выполнены квантовохимические расчеты молекул с использованием пакета программ PC GAMESS [14]. Оптимизация геометрии, а также расчет силового поля и частот колебаний молекул выполнены методами AM1 и DFT (гибридный функционал B3LYP) [15] с использованием базисного набора 6311d,p [16, 17]. В связи с тем, что при расчетах поляризуемости и дипольных моментов методом DFT результаты, как правило, завышены, была проведена оценка дипольных моментов методом AM1 для структур, оптимизированных методом DFT [18]. Корректность моделирования молекул была подтверждена при помощи расчетов колебательных частот и корреляции экспериментальных и расчетных (GIAO) спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Подготовка данных для расчета и обработка результатов осуществлялись с помощью программы ChemCraft [19].

Результаты расчета (рис. 2) показывают, что дипольные моменты и поляризуемость допанта (S+)МГПЦБ и молекул алкилоксицианобифенилов (ЗОСВ) достаточно высоки и практически одинаковы. При этом наблюдается заметное отклонение направления результирующего момента от длинной оси молекулы для (S+)МГПЦБ, что может приводить к снижению  $\Delta\epsilon$ .

На рис. 3 представлены экспериментальные температурные зависимости компонент диэлек-

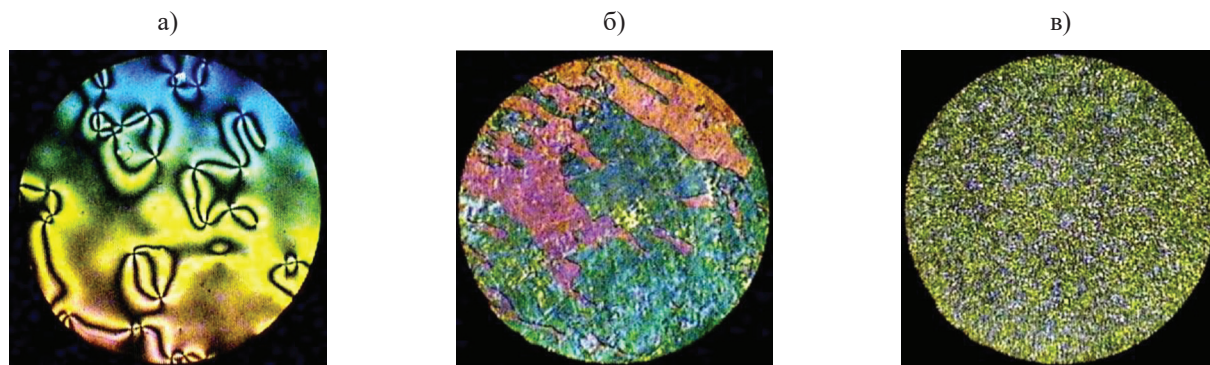


Рис. 1. Текстура нематической фазы исходной смеси СВ-6 при 60 °С (а); мраморная текстура нематической фазы смеси СВ-6 с 5 % (S+)МГПЦБ при 60 °С (б); хиральная нематическая фаза смеси СВ-6 с 10 % (S+) МГПЦБ образованная при охлаждении образца при 60 °С (в)

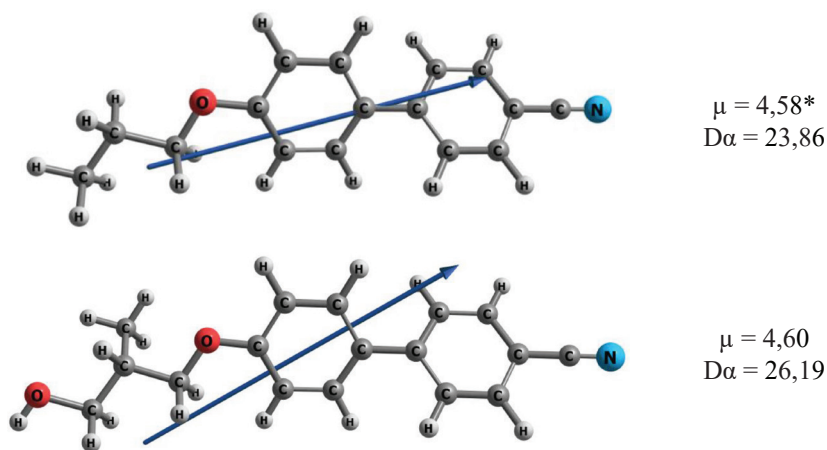


Рис. 2. Оптимизированные (DFT B3LYP 6311d,p) структуры 4-пропилокси-4'-цианобифенила и 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-цианобифенила

\* дипольные моменты и поляризуемость рассчитаны методом AM1 для структур оптимизированных DFT [17]

трической проницаемости (S+)МГПЦБ и смесей СВ-6 с добавками (S+)МГПЦБ в мезофазе и изотропножидком состоянии.

Мезоген (S+)МГПЦБ является монотропным [9], образуя мезофазу только при охлаждении и имеет небольшую отрицательную диэлектрическую анизотропию  $\Delta\epsilon = -0,1$ . В то же время ахиральная смесь 4-алкилокси-4'-цианобифенилов СВ6 имеет высокие значения продольной ( $\epsilon_{\parallel}$ )

(рис. 3) диэлектрической проницаемости в нематической фазе, и диэлектрической анизотропии  $\Delta\epsilon$  (табл. 1), что связано с высокой полярностью молекул.

Анализ данных показывает, что при добавлении (S+)МГПЦБ все исследуемые ЖК-смеси обладают положительной диэлектрической анизотропией. Между тем допирование 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-цианобифенилом жидкокристаллической матрицы СВ-6 приводит к значительному понижению диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\parallel}$  и увеличению диэлектрической составляющей  $\epsilon_{\perp}$  смесей (рис. 2). При этом наблюдается сильное понижение диэлектрической анизотропии растворов с увеличением концентрации допанта (табл. 1).

Диэлектрические свойства цианпроизводных ЖК в значительной степени определяются процессами диполь-дипольной антипараллельной ассоциации с компенсацией дипольных моментов [13, 20]. Для оценки степени диполь-дипольной ассоциации можно использовать корреляционный параметр Кирквуда  $g$  [13], представляющий собой отношение усреднённого по всему молекулярному ансамблю эффективного дипольного момента образца  $\langle\mu\rangle_{\text{эфф.}}$  к молекулярному дипольному моменту ( $\mu$ ):  $g = \langle\mu\rangle_{\text{эфф.}}^2 / \mu^2$ .

Анализ данных (табл. 1) показывает, что добавление хирального мезогена (S+)МГПЦБ сопровождается небольшим увеличением параметра Кирквуда, что свидетельствует о незначительном снижении степени антипараллельной диполь-дипольной ассоциации. В то же время для хирального допанта (S+)МГПЦБ компенсация диполей очень низкая. В этом случае следует ожидать возрастания диэлектриче-

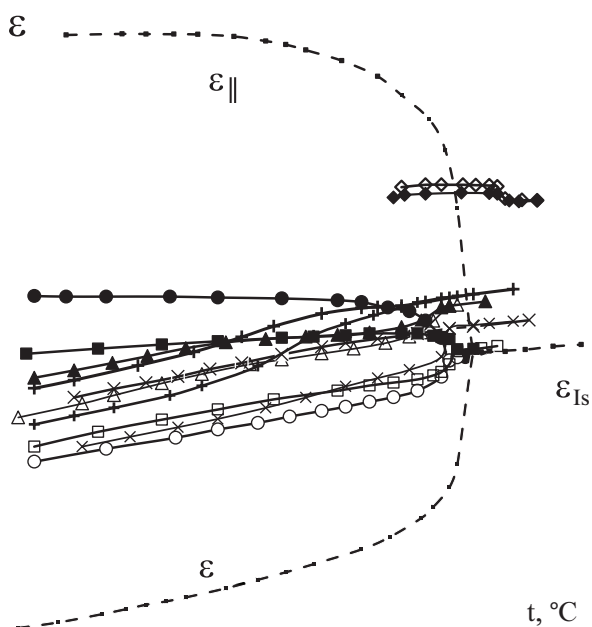


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для смесей СВ-6 + (S+)МГПЦБ:

пунктир – СВ-6;  $\circ$  – 2% (S+)МГПЦБ;  $\blacktriangle$  – 5%,  $\blacksquare$  – 10%,  $\times$  – 30%,  $+$  – 40%  $\diamond$  – 100% (S+)МГПЦБ (заполненные символы –  $\epsilon_{\parallel}$ , незаполненные –  $\epsilon_{\perp}$ )

Физические свойства систем СВ6 + (S+)МГПЦБ

	$T_{NI}, ^\circ C$	$m^a)$	$n_i$	$e_i$	$D\epsilon^b)$	$g_i$	$N, \%$
СВ6	70,5	4,64	1,576	11,84	10,12	0,64	22,3
2 %	69,0	4,64	1,578	11,64	2,22	0,63	22,6
5 %	68,5	4,63	1,579	11,89	1,18	0,63	22,6
10 %	68,0	4,63	1,579	12,37	0,93	0,66	20,4
30 %	67,0	4,63	1,582	12,89	0,37	0,68	19,0
40 %	66,0	4,62	1,584	12,84	0,21	0,68	19,0
(S+)МГПЦБ	83,2 <sup>в)</sup>	4,60	1,592	15,29	-0,10	0,86	7,7

<sup>а)</sup> для индивидуальных молекул дипольные моменты рассчитаны методом АМ1, для смеси СВ6 – рассчитан по аддитивной схеме.

<sup>б)</sup> при приведенной температуре  $T_{прив} = T - T_{NI} = -10$  град.

<sup>в)</sup> монотропный фазовый переход изотроп-мезофаза.

ской анизотропии. Между тем экспериментальные результаты (рис. 3, табл. 1) свидетельствуют об обратном эффекте. По-видимому, вследствие сдвига директора в каждом слое хирального нематика происходит эффективная компенсация диполей мезогена в объеме образца и снижение значения диэлектрической анизотропии почти до нулевых значений (табл. 1). Кроме того, не исключено дополнительное влияние водородных связей с участием гидроксильных групп 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-цианобифенила. Влияние такого рода взаимодействий на диэлектрические свойства и ассоциативное состояние были показаны ранее для 4-(ω-гидрокси) 4-п-алкилоксицианобифенилов [21, 22].

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (диэлектрические свойства – № 4.1929.2017/4.6, квантово-химические расчеты – № 4.7305.2017/8.9) и при поддержке гранта РФФИ 18-03-00498

#### Литература

- Chirality in Liquid Crystals./ Ed. Heinz-Siegfried Kitzrow, Christian Bahr. 2001. Springer-Verlag New York, Inc. 501 p.
- Tamaoki N. Adv. Mater. 2001. 13. P. 1135–1147. DOI: 10.1002/1521-4095(200108).
- Rey A.D. Soft Matter. 2010. 6. P. 3402–3429. DOI: 10.1039/b921576j.
- Eelkema R., Feringa B.L. Organic & Biomolecular Chemistry. 2006. 4(20). P. 3729–3745. DOI: 10.1039/b608749c.
- Celebre G., De Luca G., Maiorino M., Iemma F., Ferrarini A., Pieraccini S., Spada G. J. Am. Chem. Soc. 2005. 127. p. 11736–11744. DOI: 10.1021/ja051589a.
- Chilaya G. Rev.Phys. Appl. 1981. 16. P. 193–208. DOI: 10.1051/rphysap:01981001605019300
- Popov P., Honaker L.W., Mirheydari M., Mann E.K., Jákli A. Scientific RepoRts. 2017. 7. P. 1603. DOI: 10.1038/s41598-017-01595-6.
- Goodby J.W. Liq. Cryst. 2011. 38. N11–12. P. 1363–1387 doi:10.1080/02678292.2011.614700.
- Кувшинова С.А., Горшкова Н.М., Новиков И.В., Литов К.М. Жидк. крист. и их практич. использ. / Liq. Cryst. and their Appl. 2017. 17 (4). С. 31–40. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.4.31.
- Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Islyaikin M.K., Koifman O.I. J. Mol. Liq. 2017. 244. P. 398–404.
- Aleksandriiskaya E.V., Kuvshinova S.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Tararykina T.V., Maizlish V.E., Burmistrov V.A. Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. 82. P. 1211–1214. DOI: 10.1134/2FS0036024408070285.
- Александрийская Е.В., Новиков И.В., Александрийский В.В., Бурмистров В.А. Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2. С. 72–77.
- de Jeu W.H. Physical Properties of Liquid Crystalline Materials, Gordon and Breach, New York, 1980.
- Granovsky A.A. PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- Parr R. G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. – N. Y. Oxford University Press, 1989. 333 p.
- Becke A.D. J. Chem. Phys. 1993. 98. P. 5648–5652. DOI:10.1063/1.464913.
- Журко Г.А., Александрийский В.В., Бурмистров В.А. Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. № 1–2. С. 13–23.
- Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Koifman O.I. J.Mol. Liq. 2016. 223. P. 1270–1276. DOI:10.1016/j.molliq.2016.09.064.
- Andrienko G.A. Chemcraft. V. 1.8. <http://www.chemcraftprog.com>.
- Dunmur D.A. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991. 98. P. 201–213.
- Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Коифман О.И. Водородная связь в термотропных жидких кристаллах. М.: KRASAND. 2013. 352 с.
- Burmistrov V.A., Zavayalov A.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Aleksandriiskii V.V. Russ. J. Phys. Chem. 2005. 79(9). P. 1518–1521.