

Научная статья

УДК 544.25

**МЕЗОМОРФНЫЕ И АНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА ТРАНС-4-(4-ПЕНТИЛЦИКЛОГЕКСИЛ)-
БЕНЗОНИТРИЛА, ДОПИРОВАННОГО ХИРАЛЬНЫМ (БИС)КАМФОРАЛИДЕН-
ЭТИЛЕНДИАМИНОМ**

Алена Андреевна Кузьмина, Игорь Валерьевич Новиков, Виктор Вениаминович Александрыйский*,
Владимир Александрович Бурмистров

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 17.09.2024

Одобрена 8.10.2024

Принята 14.10.2024

Ключевые слова:

цианпроизводные жидкие кристаллы, индуцированная спиральная нематика, хиральные допанты, термостабильность, диэлектрическая анизотропия, двулучепреломление, шаг спирали, параметр порядка

АННОТАЦИЯ

Исследованы мезоморфные, оптические, ориентационные и диэлектрические свойства нематического жидкого кристалла (ЖК) 4-пентил-циклогексил-4-бензонитрила (5PCN), допированного оптически активным (бис)камфоралиден-этилендиамином (C2-bisCamN). На основании анализа текстур мезофазы обнаружена индукция хиральной нематики при добавлении допанта. Методом Гранджана–Кано измерен шаг спирали индуцированной хиральной нематики в смесях и проведена оценка энергии спирального закручивания. Показано, что эффективность хиральной индукции снижается с ростом концентрации допанта за счет ассоциации. Методом поляризационной термомикроскопии измерены температуры просветления смесей и проведена оценка степени дестабилизации мезофазы при введении допанта. Изучено влияние хирального допанта на анизотропные характеристики мезофазы – диэлектрическую восприимчивость и двулучепреломление. Установлено, что введение C2-bisCamN и образование хиральной мезофазы сопровождается снижением диэлектрической и оптической анизотропии и ориентационной упорядоченности. При этом основной вклад в изменение анизотропных характеристик вносят спиральное закручивание и локальная ориентация «квазинематических» слоев. Проведена оценка ассоциативного состояния мезофазы бинарных систем на основе сильнополярных цианпроизводных ЖК с использованием корреляционного параметра Кирквуда. Показано снижение степени антипараллельной диполь-дипольной ассоциации 5PCN при увеличении концентрации добавки. С использованием квантово-химических расчетов получены оптимизированные структуры мономеров и димеров 5PCN, C2-bisCamN и сольватов на их основе. Анализ геометрических параметров (анизотропии формы и молярных объемов), полярности, оптической активности и энергий устойчивости мономеров и супермолекул позволил выделить ассоциаты C2-bisCamN как наиболее вероятные структуры, ответственные за свойства индуцированной хиральной мезофазы в системе 5PCN + C2-bisCamN.

DOI:

10.18083/LCAppl.2024.4.30

Для цитирования:

Кузьмина А. А., Новиков И. В., Александрыйский В. В., Бурмистров В. А. Мезоморфные и анизотропные свойства транс-4-(4-пентилциклогексил) бензонитрила, допированного хиральным (бис)камфоралиден-этилендиамином // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2024. Т. 24, № 4. С. 30–42.

Original Article

MESOMORPHIC AND ANISOTROPIC PROPERTIES OF TRANS-4-(4-PENTYLCYCLOHEXYL) BENZONITRILE DOPED WITH CHIRAL (BIS)CAMPHORALIDENE-ETHYLENEDIAMINE

Alena A. Kuzmina, Igor V. Novikov, Viktor V. Aleksandriiskii*, Vladimir A. Burmistrov

Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, Russia

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 17 September 2024

Approved 8 October 2024

Accepted 14 October 2024

Key words:

cyano-derivative
liquid crystals,
induced helical nematics,
chiral dopants,
thermal stability,
dielectric anisotropy,
birefringence,
helix pitch,
order parameter

ABSTRACT

Mesomorphic, optical, orientational and dielectric properties of the nematic liquid crystal (LC) 4-pentyl-cyclohexyl-4-benzonitrile (5PCH) doped with chiral (bis)camphoralidene-ethylenediamine (C2-bisCamN) have been studied. Based on the analysis of textures, the induction of helical nematics phase upon addition of the dopant was detected. The helical pitch of the induced chiral nematic in mixtures was measured using the Grandjean-Cano method and the helical twisting power was estimated. The efficiency of chiral induction was shown to decrease with increasing the dopant concentration due to association. The clearing temperatures of the mixtures were measured using polarization thermomicroscopy. The degree of mesophase destabilization upon introduction of the dopant was estimated. The effect of the chiral dopant on the mesophase anisotropic characteristics, such as dielectric susceptibility and birefringence, was studied. It was found that the introduction of C2-bisCamN and the induction of a chiral mesophase were accompanied by a decrease in the dielectric and optical anisotropy as well as orientational ordering. The main contribution to the change of the anisotropic characteristics is made by spiral twisting and local orientation of the "quasinematic" layers. The associative state of the mesophase of binary systems based on highly polar cyano derivatives of LC was estimated using the Kirkwood correlation parameter. A decrease in the degree of antiparallel dipole-dipole association of 5PCH with an increase in the concentration of the additive was shown. Using quantum chemical calculations, optimized structures of monomers and dimers of 5PCH, C2-bisCamN and solvates based on them were obtained. Analysis of geometric parameters (shape anisotropy and molar volumes), polarity, optical activity and stability energies of supermolecules allowed to identify camphorodiimine associates as the most probable structures responsible for the properties of the induced chiral mesophase in the 5PCH + C2-bisCamN system.

DOI:

10.18083/LCAppl.2024.4.30

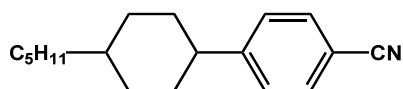
For citation:

Kuzmina A. A., Novikov I. V., Aleksandriiskii V. V., Burmistrov V. A. Mesomorphic and anisotropic properties of trans-4-(4-pentylcyclohexyl) benzonitrile doped with chiral (bis)camphoralidene-ethylenediamine. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2024, **24** (4), 30–42 (in Russ.).

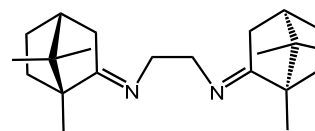
Введение

Дизайн спиральных мезофаз путем введения хиральных допантов в матрицу нематиков [1] является одним из современных направлений в химии жидких кристаллов. Актуальность изучения процессов индукции супрамолекулярной хиральности в жидкокристаллических фазах [2] обусловлена необходимостью создания новых электрооптических устройств отображения информации, работающих со сверхмалыми управляющими напряжениями на твист-эффектах [3], хроматографических высокоселективных стационарных фаз [4], гибких магнитов [5], светочувствительных наноструктур [6] и других ЖК-материалов [7, 8]. Успешное решение этих задач невозможно без теоретического и экспериментального исследования механизмов хиральной индукции третьего уровня оптически активный допант – нематический жидкий кристалл [9, 10].

В работах [11, 12] исследована хиральная индукция спиральных ЖК-фаз под действием дикамфоразамещенного гемипорфирина и его прекурсора – камфородицианопиразина. Показано, что образование макроцикла приводит к четырехкратному повышению НТР по сравнению с его прекурсором [11]. Еще один класс камфоропроизводных – оптически активные основания Шиффа на основе



5PCN



C2-bisCamN

Эксперимент

В работе использовали 4-(4-пентилциклогексил)бензонитрил (5PCN) фирмы *Sigma-Aldrich*. (1R,4R) (бис)камфоралиден-этилендиамин (C2-bisCamN) синтезирован и очищен ранее [14] по методике аналогично работе [17]. Смеси на основе 5PCN с добавлением C2-bisCamN готовили гравиметрически.

Угол оптического вращения C2-bisCamN ($[\alpha]^{25} = -14,05^\circ$) был измерен с использованием поляриметра *Polartronik V202 (Schmidt-Haensch, Германия)*. Дипольный момент допанта ($\mu = 1,9 \text{ D}$) определяли методом Гугенгейма и Смита с использованием данных по диэлектрической проницае-

камфоры, обладающие гибкими алифатическими линкерами, вызывают устойчивый интерес исследователей, в том числе, вследствие их высокой противовирусной активности, низкой токсичности [13]. Кроме того, они могут быть использованы как хиральные лиганды в асимметрическом синтезе, а также в области медицинской химии, поскольку камфора обладает рядом полезных биологических свойств [13].

В работах [14–16] было показано, что введение дикамфорпроизводных этилен-, пропилен- и гексаметилендиаминов в нематическую смесь алкилоксицианофенилов (CB-2) приводит к индукции хиральной нематической фазы и изменению физических параметров мезофазы. Было установлено влияние конформационного состояния допанта и ассоциативного поведения ЖК-матрицы на диэлектрическую анизотропию, связанное с 3D-компенсацией диполей ЖК при формировании спирали.

В то же время представляет интерес исследование влияния структуры жидкокристаллического растворителя на механизм спиральной индукции. В связи с этим в представляемой работе исследованы бинарные системы на основе нематического ЖК 4-(4-пентилциклогексил)бензонитрила (5PCN) допированного оптически активным (1R,4R) (бис)камфоралиден-этилендиамином (C2-bisCamN):

мости и показателя преломления растворов в четыреххлористом углероде.

Температуры фазовых переходов измеряли методом поляризационной термомикроскопии («Полам P211») с термостоликом и камерой, позволяющей фиксировать текстуры соединений и фазовые переходы. Дополнительно температуры фазовых переходов контролировали при проведении других экспериментов: измерении диэлектрических постоянных и рефрактометрии.

Измерение шага спирали исследуемых хиральных жидкокристаллических растворов проводили методом Гранджана–Кано [18]. На рис. 1, e, f, g приведены интерференционные кольца Ньютона образующиеся при прохождении поляризованного

луча через образец хирального нематика, расположенного между плоской поверхностью и выпуклой линзой с известным радиусом кривизны R . Разница между радиусами r двух последовательных линий является мерой шага холестерической спирали: $P = (r_{n+1} - r_n) / R$.

Диэлектрическую проницаемость измеряли на частоте 10 КГц с использованием прибора LCR-817 (INSTEK) в плоскопараллельной ячейке с зазором между электродами 0,2 мм, помещенной в магнитное поле 0,2 Т. Измерения проводили при различных температурах параллельно (ϵ_{\parallel}) и перпендикулярно (ϵ_{\perp}) направлению магнитного поля. Погрешность определения ϵ не превышала $\pm 0,02$.

Двулучепреломление измеряли рефрактометрическим способом. С использованием термостатируемого рефрактометра *Abbe* непосредственно определяли показатели преломления обыкновенного луча $n_o = n_{\perp}$ в мезоморфном состоянии и изотропножидкой фазе (n_{is}) на длине волны 589 нм. Индекс рефракции необыкновенного луча $n_e = n_{\parallel}$ рассчитывали из соотношения для среднего значения: $n^2 = 1/3(n_e^2 + 2n_o^2)$, определяемого путем экстраполяции n_{is} в область нематической фазы. Погрешность определения двулучепреломления не превышала 1,0 мас. %.

Результаты и их обсуждение

Мезоморфные свойства и шаг спирали

Методом термомикроскопии были изучены мезоморфные свойства (тип, интервал и протяженность мезофазы) бинарных систем 5PCH + C2-bisCamN. Анализ текстур показал, что при низких температурах в смесях наблюдается образование «мраморных текстур» (рис. 1, *a, c*), сохраняющихся для некоторых составов вплоть до перехода в изотропную фазу или переходящих с повышением температуры в текстуры «отпечатков пальцев» (рис. 1, *b, d*), характерных для индуцированной хиральной нематической фазы N*.

При этом анализ интерференционных колец Ньютона (рис. 1, *e, f, g*), использованных для измерения шага спирали, показал, что спиральная фаза для всех составов бинарных смесей присутствует во всем температурном интервале мезофазы. Таким образом, данные поляризационной микроскопии свидетельствуют о возможности использования хирального (бис)камфоралиден-этилендиамин в качестве индуктора спиральной мезофазы в нематическом 4-(4-пентилциклогексил)бензонитриле.

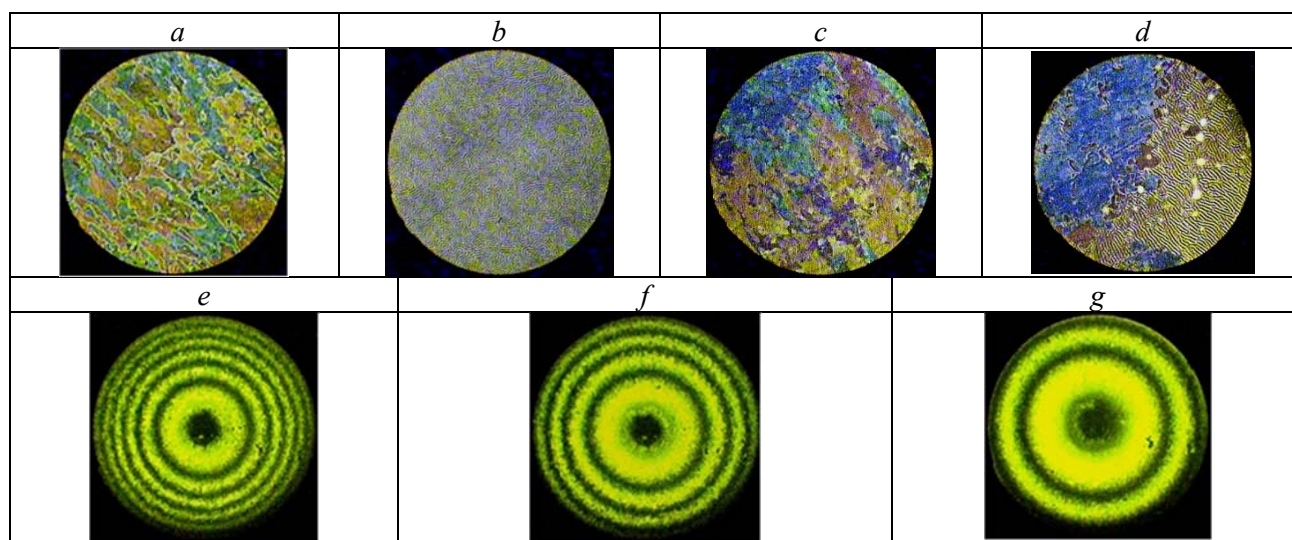


Рис. 1. *a* – Мраморная текстура смеси 5PCH + C2-bisCamN (3,58 мас. %) при 30 °С; *b* – текстура «отпечатков пальцев» смеси 5PCH + C2-bisCamN (3,58 мас. %) при 42 °С; *c* – мраморная текстура смеси 5PCH + C2-bisCamN (5,32 мас. %) при 30 °С; *d* – текстура «отпечатков пальцев» смеси 5PCH + C2-bisCamN (5,32 мас. %) при 37 °С. Интерференционные картины в смеси 5PCH + C2-bisCamN (5,319 мас. %) при температурах: *e* – 20 °С; *f* – 30 °С; *g* – 38 °С на длине волны 551 нм

Fig. 1. *a* – Marble texture of the mixture 5PCH + C2-bisCamN (3.58 wt. %) at 30 °C; *b* – “fingerprint” texture of the mixture 5PCH + C2-bisCamN (3.58 wt. %) at 42 °C; *c* – marble texture of the mixture 5PCH + C2-bisCamN (5.32 wt. %) at 30 °C; *d* – “fingerprint” texture of the mixture 5PCH + C2-bisCamN (5.32 wt. %) at 37 °C. Interference patterns of the mixture 5PCH + C2-bisCamN (5.319 wt. %) at temperatures: *e* – 20 °C; *f* – 30 °C; *g* – 38 °C at a wavelength of 551 nm

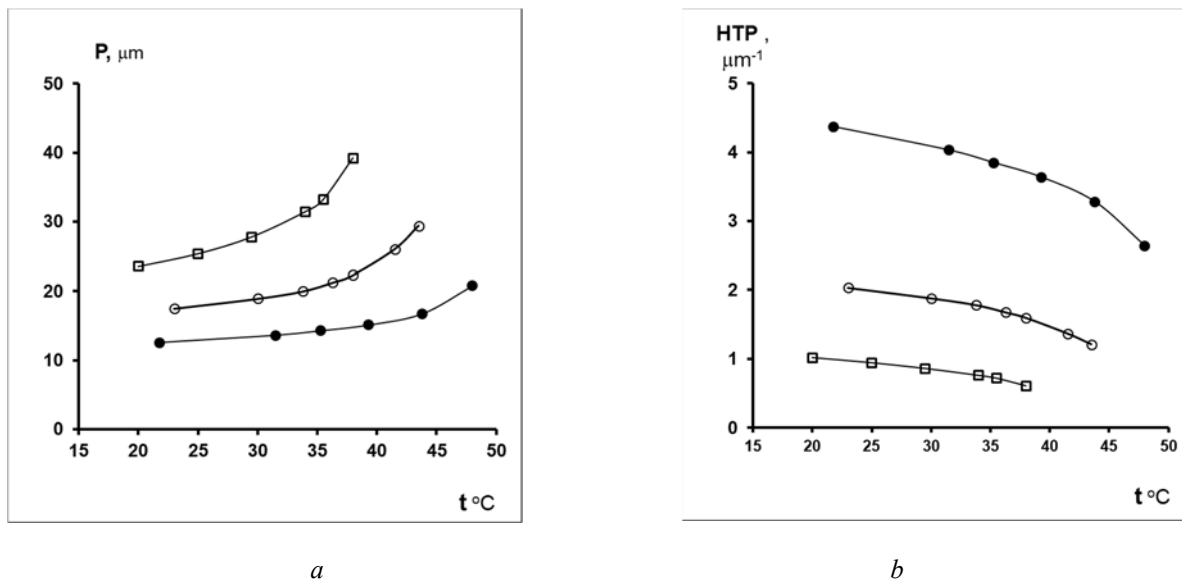


Рис. 2. Температурные зависимости: *a* – шага спирали (P) и *b* – НТР в смесях 5PCN + C2-bisCamN (● – 2,32 мас. %; ○ – 3,28 мас. %; □ – 5,32 мас. %)

Fig. 2. Temperature dependences of: *a* – helical pitch (P) and *b* – helical twisting power (HTP) in the mixtures of 5PCN + C2-bisCamN (● – 2.32 wt. %; ○ – 3.28 wt. %; □ – 5.32 wt. %)

Одной из основных характеристик спиральных мезфаз является шаг спирали P [1]. Для исследуемых хиральных жидкокристаллических смесей 5PCN + C2-bisCamN методом Гранджана–Кано [18] был измерен шаг спирали (P) при варьировании температуры и концентрации оптически активного допанта.

На основании значений шага спирали были рассчитаны величины НТР (*helical twisting power*) [15]:

$$\text{НТР} = (P \cdot n_2 \cdot r)^{-1}, \quad (1)$$

где P – шаг спирали, n_2 – мольная доля допанта, r – энантиомерная чистота допанта.

Этот параметр зависит от структуры допанта и жидкого кристалла, а также природы межмолекулярных взаимодействий в системе [10].

Анализ данных рис. 2, *a* показывает, что с ростом температуры шаг спирали для всех составов бинарной системы увеличивается монотонно при низких температурах и резко вблизи перехода в

изотропную фазу. При этом характер зависимости $\text{НТР} = f(t)$ (рис. 2, *b*) аналогичен температурным зависимостям параметра порядка нематических ЖК. Вероятно, падение величин НТР при повышении температуры обусловлено снижением ориентационной упорядоченности вследствие роста интенсивности теплового движения.

Анализ концентрационных зависимостей энергии закручивания (рис. 3, *a*) показал, что НТР в системе 5PCN + C2-bisCamN при увеличении содержания допанта и температуры снижается, приближаясь к нулевым значениям. В связи с этим можно утверждать, что эффективность спирального закручивания нематической фазы существенно зависит как от структуры допанта, так и от его концентрации в ЖК (рис. 3, *a*). Последнее, по-видимому, связано со склонностью камфородииминов к ассоциации, как это было показано в [15], и меньшей способностью ассоциатов к индукции спирали по сравнению с мономерами хирального допанта.

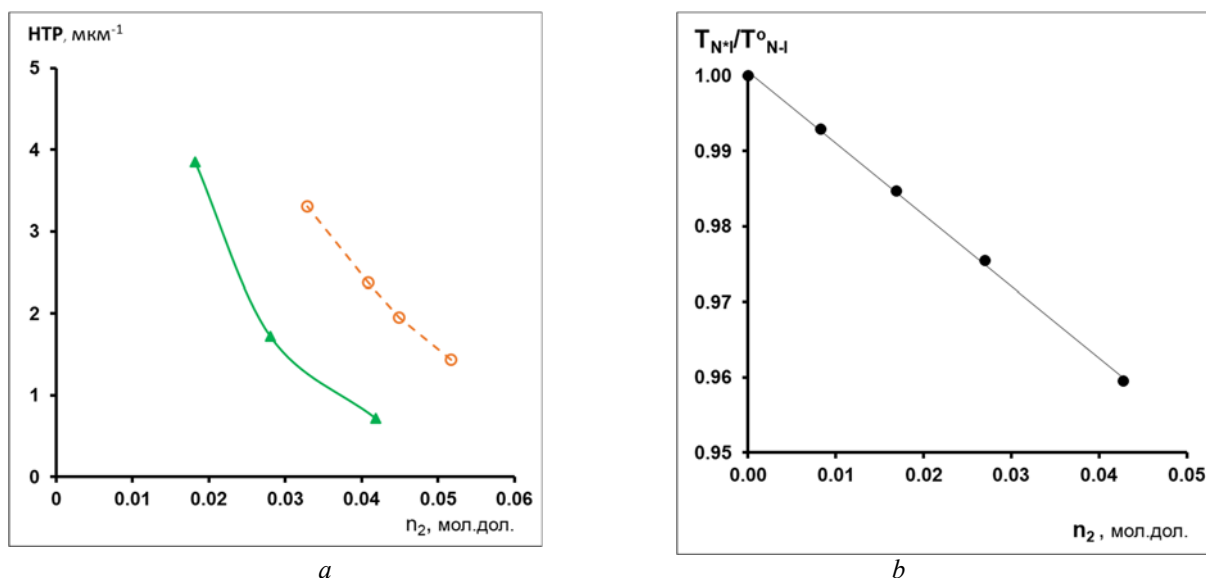


Рис. 3. *a* – Концентрационные зависимости НТР в системе 5PCH + C2-bisCamN (▲) и CB-2 + C2-bisCamN (○) [14] при $t = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$; *b* – концентрационная зависимость относительной приведенной температуры просветления T_{N*}/T_{N1}° системы 5PCH + C2-bisCamN

Fig. 3. *a* – Concentration dependences of HTP in the system 5PCH + C2-bisCamN (▲) and CB-2 + C2-bisCamN (○) [14] at $t = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$; *b* – concentration dependence of the reduced clearance temperature T_{N*}/T_{N1}° of the 5PCH + C2-bisCamN system

Следует отметить, что эффективность спирального закручивания 5PCH немного ниже, чем в смеси цианобифенилов (CB-2) [14] (рис. 3, *a*). Возможно, это связано с большей конформационной подвижностью стержнеобразного ядра молекул 5PCH за счет циклогексанового фрагмента. В то же время максимальные значения НТР в системе на основе 5PCH близки к величинам смеси бис(камфоролиден)этилендиамина с CB-2 ($3,3\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ [14]), что свидетельствует о близости механизмов хиральной индукции в цианобифенилах и циклогексил-производном бензонитрила, вследствие одинаковой природы ассоциативных процессов цианпроизводных ЖК, для которых характерна диполь-дипольная антипараллельная корреляция [10].

Введение в ЖК-материалы допантов, как правило, приводит к уменьшению интервала мезофазы [11, 12, 19] в основном за счет снижения температур просветления (переход мезофаза – изотропная жидкость). Аналогичные процессы наблюдаются и для исследуемой в данной работе системы 5PCH + C2-bisCamN. На рисунке 3, *b* представлен фрагмент

фазовой диаграммы исследуемых смесей в области температур просветления.

Введение оптически активного допанта приводит к уменьшению интервала мезофазы в основном за счет снижения температур просветления (переход мезофаза – изотропная жидкость). При этом наклон зависимости приведенной температуры просветления T_{N*}/T_{N1}° (T_{N1}° – температура нематико-изотропного перехода исходной смеси) от мольной доли допанта $n_2 - \beta$ [11] является количественной характеристикой влияния немезоморфной добавки на жидкокристаллические свойства. Высокое дестабилизирующее воздействие допанта на мезофазу 5PCH ($\beta = -1,17\text{ мол. доли}^{-1}$) связано с стерическими взаимодействиями объемных камфорных фрагментов и матрицей ЖК, а также низкой геометрической анизотропией молекул данных допантов. Кроме того, такое сильное снижение температур просветления может быть связано и с образованием ассоциатов камфородииминов, имеющих достаточно большой молекулярный объем, препятствующий эффективному встраиванию в структуру

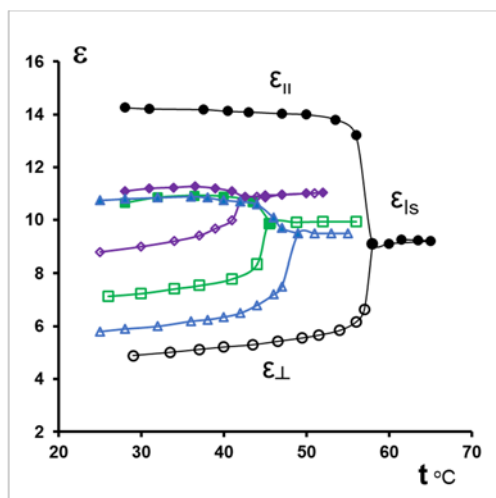
ЖК-матрицы. Ранее было показано, что практически такое же воздействие оказывает C2-bisCamN на смесь цианобифенилов СВ-2 ($\beta = -1,24$ мол. доли⁻¹) [14]. Аналогичное сильное воздействие на термостабильность ЖК было показано также и для других камфоропроизводных допантов [11, 12, 14–16].

Диэлектрические, оптические и ориентационные свойства

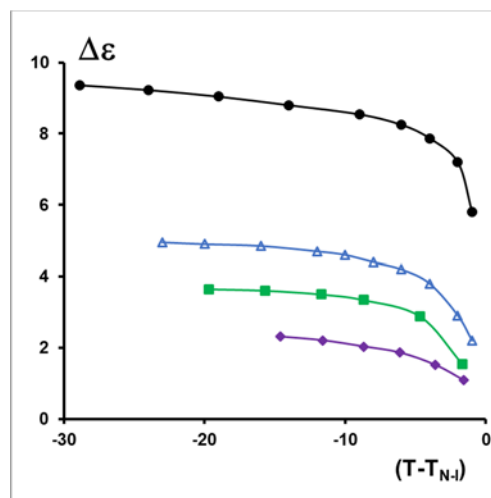
Поведение немезоморфных веществ в ЖК во многом определяются ориентационной упорядоченностью модифицированной жидкокристаллической матрицы, которая определяет ее анизотропные эксплуатационные параметры, такие как двулучепреломление ($\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$) и анизотропия диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ [20]. В связи с этим нами были получены температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp} (рис. 4, а) и индексов рефракции n_{\parallel} , n_{\perp} (рис. 4, с), на основании которых рассчитаны $\Delta\epsilon$, Δn для систем 5PCH при различных концентрациях оптически активного допанта C2-bisCamN.

Качественный анализ температурных зависимостей индексов рефракции n_e , n_o , $n_{из}$ и компонент диэлектрической восприимчивости (ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp} , $\epsilon_{из}$) (рис. 4, а, с) свидетельствует о сходном влиянии хирального допанта на оптические и диэлектрические свойства мезофаз. Введение камфордиимина приводит к увеличению перпендикулярных составляющих, а также значений в изотропножидкой фазе и снижению величин, измеренных в продольном направлении.

На рисунках 4, b, d представлены температурные зависимости диэлектрической и оптической анизотропии. В связи с тем, что растворы разного состава имеют неодинаковые температуры перехода нематик – изотропная жидкость, использована шкала приведенных температур ($T - T_{NI}$), так она соответствует экспериментальным значениям $\Delta\epsilon$, Δn равноудаленным от температуры нематико-изотропного фазового перехода. Введение камфордиимина сопровождается снижением оптической анизотропии (Δn). Повышение температуры приводит к падению Δn вследствие уменьшения параметра ориентационного порядка вплоть до нуля. По данным рефрактометрии были рассчитаны величины параметра ориентационного порядка путем сопоставления анизотропии электрической поляризуемости $\Delta\epsilon$ жидкого и твердого кристаллов из данных измерения оптической анизотропии [21, 22]. Для этого была использована экстраполяционная процедура Халлера [23]. В результате аппроксимации данных рефрактометрии параметр порядка можно описать уравнением $S = S_0(1 - T/T^+)^{\gamma}$, где γ – экстраполяционный фактор, $T^+ = T_{NI} + \Delta T$ (T_{NI} – температура просветления, К); $S_0 = 1$ – параметр порядка при $T = 0$ К. Температура T^+ соответствует полному исчезновению ориентационной упорядоченности системы ($S = 0$) и несколько превышает температуру просветления (T_{NI}). Фактор γ описывает степень снижения величин S и Δn с увеличением температуры. На рисунке 5 приведены температурные зависимости параметра порядка 5PCH и растворов 5PCH + C2-bisCamN.



a



b

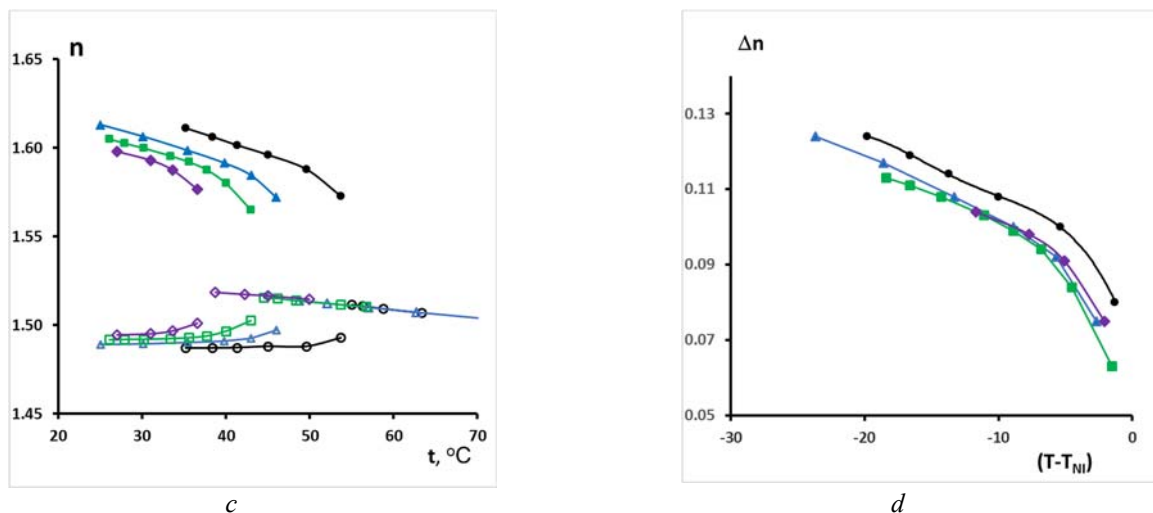


Рис. 4. Температурные зависимости: *a* – диэлектрической проницаемости, *b* – анизотропии $\Delta\epsilon$, *c* – индексов рефракции, *d* – двулучепреломления Δn смесей 5PCH + C2-bisCamN (● – 0 мас. %, Δ – 2,32 мас. %, ■ – 3,58 мас. %, ◆ – 5,32 мас. %)

Fig. 4. Temperature dependences of: *a* – permittivity; *b* – anisotropy $\Delta\epsilon$; *c* – refractive indices, *d* – birefringence Δn of the mixtures 5PCH + C2-bisCamN (● – 0 wt. %, Δ – 2.32 wt. %, ■ – 3.58 wt. %, ◆ – 5.32 wt. %)

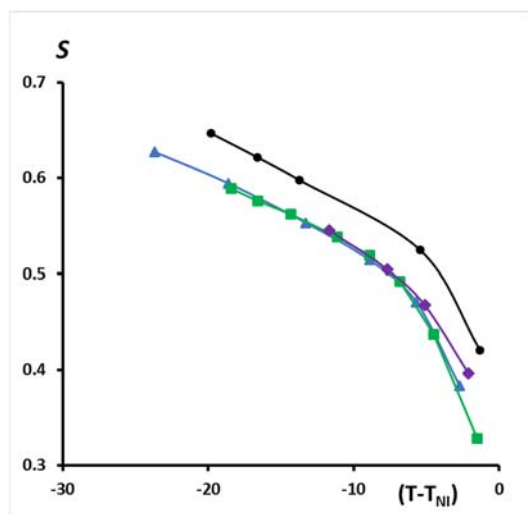


Рис. 5. Температурные зависимости параметра порядка 5PCH (—●—) и систем 5PCH + C2-bisCamN (—●— 0 мас. %, Δ – 2,32 мас. %, ■ – 3,58 мас. %, ◆ – 5,32 мас. %)

Fig. 5. Temperature dependences of the order parameter of 5PCH (—●—) and 5PCH + C2-bisCamN systems (—●— 0 wt. %, Δ – 2.32 wt. %, ■ – 3.58 wt. %, ◆ – 5.32 wt. %)

Оптическая анизотропия (Δn) определяет электрооптический отклик и связана с ориентационной упорядоченностью мезоморфных материалов прямо пропорциональной зависимостью [24].

Добавление камфордиимина C2-bisCamN и образование хиральной нематки приводят к некоторому снижению Δn (рис. 4, *d*) и, соответственно, параметра порядка (рис. 5). В то же время дальнейшее увеличение содержания C2-bisCamN не влияет на двулучепреломление (рис. 4, *d*) и соответственно на ориентационную упорядоченность (рис. 5). Очевидно, что для всех составов системы 5PCH + C2-bisCamN локальная упорядоченность квазинематических слоев остается неизменной.

Диэлектрическая проницаемость и ее анизотропия являются физическими параметрами, наиболее чувствительным к спиральному закручиванию ЖК [10]. Величина анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ зависит от молекулярных (поляризуемость, дипольный момент) и надмолекулярных (ориентация молекулярных диполей) параметров [24].

Анализ температурных (рис. 4, *b*) и концентрационных (рис. 6, *a*) зависимостей $\Delta\epsilon$ для изученных систем показывает, что даже небольшое содержание в смеси оптически активного допанта (2,32 мас. %) вызывает заметное снижение диэлектрической анизотропии. Уменьшение $\Delta\epsilon$ может быть обусловлено различными причинами: снижением общей полярности раствора при допировании сильнополярного ЖК слабополярными добавками, компенсацией диполей жидкокристаллического растворителя полярным немезогеном [25], а также падением параметра порядка ЖК (рис. 5).

Эти эффекты можно отнести к 2D-компенсации диполей в квазинематических слоях хирального нематика. Кроме того, снижение анизотропии $\Delta\epsilon$ может являться следствием 3D-компенсации диполей растворителя вследствие образования спирали и сдвига директора в каждом квазинематическом слое индуцированного ЖК на определенный угол друг относительно друга [1].

В связи с тем что диэлектрические свойства цианозамещенных ЖК сильно зависят от диполь-дипольной антипараллельной ассоциации [26, 27], были рассчитаны параметры корреляции Кирквуда g представляющие собой отношение среднего эффективного дипольного момента молекулярного ансамбля $\langle\mu\rangle_{\text{eff}}$ к молекулярному дипольному моменту (μ) [27, 28]:

$$g = \langle\mu\rangle_{\text{eff}}^2 / \mu^2, \quad (2)$$

где $\langle\mu\rangle_{\text{eff}}$ определялось на основании измеренных значений диэлектрической проницаемости и показателей преломления в изотропной фазе при T_{NI} , μ – рассчитывалось как аддитивное значение дипольных моментов компонентов. При отсутствии корреляции $g = 1$. При антипараллельной молекулярной корреляции дипольные моменты компенсируют друг друга, $g < 1$ и диэлектрическая анизотропия уменьшается. В случае $g > 1$ диполи ориентированы взаимно параллельно «голова к голове» с увеличением диэлектрической анизотропии. Для 5PCH $g = 0,71$ и в соответствии с уравнением [29]: $N_d = (1-g)/(1+g)$ доля антипараллельных димеров составляет 17 мас. %.

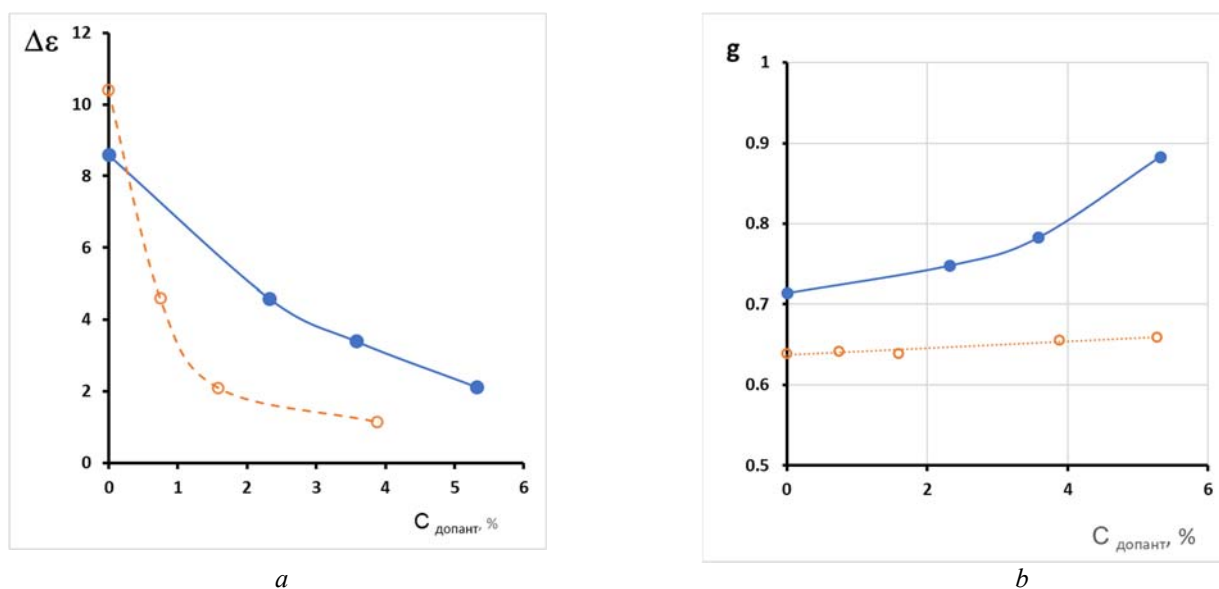


Рис. 6. Концентрационные зависимости: a – диэлектрической анизотропии при 35 °C для системы 5PCH + C2-bisCamN (—●—), (пунктир – система CB-2 + C2-bisCamN [14]) и b – корреляционного фактора Кирквуда

Fig. 6. Concentration dependences of: a – dielectric anisotropy of the 5PCH + C2-bisCamN system (—●—) at 35 °C (dotted line – CB-2 + C2-bisCamN system [14]) and b – the Kirkwood correlation factor

Введение камфордиимина в 5PCH приводит к росту параметра корреляции (рис. 6, b), который усиливается с увеличением концентрации допанта. При этом для содержания C2-bisCamN в смеси 5,32 мас. % $g = 0,88$, а количество антипараллельных димеров, соответственно, составляет 6 мас. %. В то же время влияние данного допанта на параметр Кирквуда в смеси алкилоксицианобифенилов CB-2 менее выражено (рис. 6, b пунктир). Уменьшение

степени антипараллельной корреляции должно априори приводить к увеличению продольной составляющей дипольного момента и росту диэлектрической анизотропии. Однако в действительности мы наблюдаем обратный эффект (рис. 6, a). В связи с этим можно утверждать, что диэлектрические свойства в системе 5PCH + C2-bisCamN определяются главным образом надмолекулярной структурой индуцированной хиральной нематики.

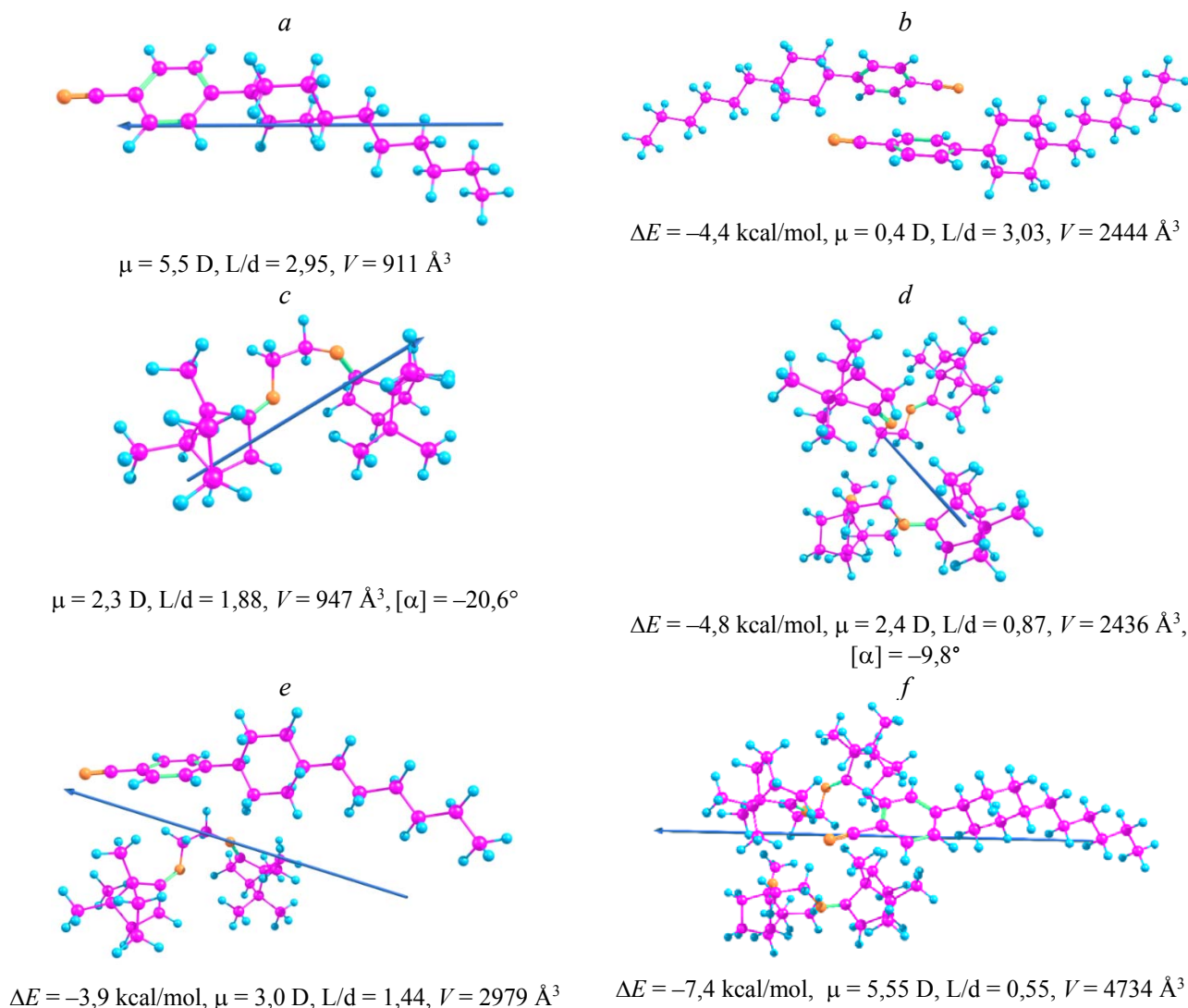


Рис. 7. Оптимизированные (DFT CAM-B3LYP/6-31) структуры: *a* – 5PCH, *b* – димера 5PCH, *c* – C2-bisCamN, *d* – димера C2-bisCamN, *e* – сольвата 5PCH + C2-bisCamN состава 1:1, *f* – сольвата 5PCH + C2-bisCamN состава 1:2 и их параметры: дипольные моменты, геометрическая анизотропия L/d , объем элементарной ячейки, занимаемой молекулой V , удельный угол оптического вращения $[\alpha]^D$ на длине волны 589,3 нм, энергия устойчивости $\Delta E = E_{\text{solv}} - \Sigma E_i$, где E_{solv} – энергия сольвата или ассоциата, E_i – энергия мономера

Fig. 7. Optimized (by DFT CAM-B3LYP/6-31) structures of: *a* – 5PCH, *b* – 5PCH dimer, *c* – C2-bisCamN, *d* – C2-bisCamN dimer, *e* – 5PCH + C2-bisCamN solvate of 1:1 composition, *f* – 5PCH + C2-bisCamN+ solvate of 1:2 composition and their parameters: dipole moments, geometric anisotropy L/d , unit cell volume occupied by the molecule V , optical rotation angle $[\alpha]^D$ at a wavelength of 589.3 nm, stability energy $\Delta E = E_{\text{solv}} - \Sigma E_i$, where E_{solv} is the energy of the solvate or associate, E_i is the energy of the monomer

С целью выяснения влияния особенностей молекулярной структуры компонентов исследуемых систем на свойства мезоморфных смесей с использованием квантово-химических расчетов методом DFT (CAM-B3LYP/6-31) [30] была оптимизирована геометрия мономеров, ассоциатов и сольва-

тов 5PCH и (1R,4R) (бис)камфоралиден-этилендиамина (C2-bisCamN) (рис. 7).

Образование диполь-дипольных антипараллельных димеров 5PCH (рис. 7, *b*) приводит к компенсации дипольных моментов сильно полярных мономеров ЖК (рис. 7, *a*) и одновременно к увели-

чению геометрической анизотропии (L/d), что и определяет образование нематической мезофазы и ее характеристик [26]. При анализе структурных свойств хирального допанта (C2-bisCamN) следует отметить, что ранее было показано, что для оптически активных оснований Шиффа на основе камфоры, обладающих гибкими алифатическими линкерами, возможны разные конформационные состояния [15], из которых наиболее вероятными являются гош-конформеры в конфигурации молекул EZ, а также ассоциаты на их основе. В связи с этим в данной работе были рассмотрены именно эти структуры мономера и димера допанта. C2-bisCamN (рис. 7, *c*) и его димер (рис. 7, *d*) мало отличаются по полярности и оптической активности. При этом расчетные величины дипольных моментов (μ) и углов вращения (α) хорошо соотносятся с экспериментальными величинами (соответственно, 1,9 D и $-14,05$ град), что подтверждает адекватность квантово-химических расчетов и выбранной конформации молекул. В то же время значительное увеличение молекулярного объема (V) с одновременным снижением геометрической анизотропии (L/d) димера камфородиимина по сравнению с индивидуальной молекулой, вероятно, в большей степени соответствует сильному снижению температур просветления в системе (рис. 3, *b*). Анализ величин энергий образования ассоциатов и сольватов (ΔE) показал в целом близкие значения для димеров 5PCN, C2-bisCamN и сольвата 5PCN + C2-bisCamN состава 1:1. В то же время димеры C2-bisCamN и особенно сольваты состава 1:2 (рис. 7, *f*) характеризуются большей энергетической устойчивостью.

Результаты квантово-химического моделирования в целом достаточно хорошо соотносятся с экспериментальными данными и подтверждают сделанные выводы о характере межмолекулярных взаимодействий в системе.

Выводы

Методом поляризационной микроскопии изучены мезоморфные свойства (текстуры и температуры просветления) 4-(4-пентилциклогексил)бензонитрила (5PCN), допированного оптически активным бис(камфоролиден)этилендиамином. Установлена индукция спиральной мезофазы при введении хирального допанта. Измерен шаг спирали индуцированной хиральной нематике, а также рассчитаны значения НТР (*helical twisting power*)

при различных температурах и концентрациях допанта. На основании данных термомикроскопии проведена оценка термостабильности мезофазы. Показано, что сильное дестабилизирующее влияние камфордиимина на температуры просветления 5PCN связано с низкой геометрической анизотропией допанта, содержащего в структуре объемные камфорные фрагменты, а также возможной ассоциацией в ЖК-матрице.

Образование хиральной нематике сопровождается заметным снижением диэлектрической анизотропии и двулучепреломления при введении оптически активного допанта. На основании оптических данных рассчитана ориентационная упорядоченность. Показано уменьшение параметра порядка при образовании индуцированной хиральной нематике. Проведена оценка ассоциативного состояния бинарных систем с использованием корреляционного параметра Кирквуда. Установлено, что снижение диэлектрической анизотропии связано в основном с надмолекулярной упаковкой хиральной нематике.

С использованием квантово-химического моделирования получены оптимизированные структуры мономеров, димеров и сольватов на основе 5PCN и хирального индуктора и рассчитаны их параметры, анализ которых позволил сделать выводы о влиянии характера межмолекулярных взаимодействий ЖК-допант на термостабильность и анизотропные свойства.

Благодарность: работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ на выполнение НИР. Тема № FZZW-2023-0009. Для проведения исследований использовано оборудование Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ).

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. FZZW-2023-0009.) Equipment from the Centers of Joint Use of Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT) was used.

Список источников / References

1. Kitzerow H-S, Bahr C. Chirality in liquid crystals. New York (NY): Springer-Verlag Inc; 2001.
2. Chilaya G. Induction of chirality in nematic phases. *Rev. Phys. Appl.*, 1981, **16**, 193–208.
DOI: 10.1051/rphysap:01981001605019300.

3. Kelly S.M., O'Neill M. Liquid crystals for electro-optic applications. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* / Ed. by H.S. Nalwa. N.Y. : Academic Press, 2000, 7, 1–66.
4. Патент РФ № 2528126. Способ анализа структурных и оптических изомеров / Онучук Л. А., Арутюнов Ю. И., Кураева Ю. Г., Бурматнова Т. С., Бурмистров В. А., Кувшинова С. А., Литов К. М.; 10.09.2014. [Russian patent RU 2528126. Method for analysis of structural and optical isomers / L.A. Onuchak, J.I. Arutunov, J.G. Kuraeva, T.S. Burmatnova, V.A. Burmistrov, S.A. Kuvshinova, K.M. Litov; publ. 10.09.2014].
5. Matt B., Pondman K.M., Asshoff S.J., ten Haken B., Fleury B., Katsonis N. Soft magnets from the self-organization of magnetic nanoparticles in twisted liquid crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 12446–12450. DOI: 10.1002/anie.201404312.
6. Eelkema R. Photo-responsive doped cholesteric liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 2011, **38**, 1641–1652. DOI: 10.1080/02678292.2011.600779.
7. Popov N., Honaker L.W., Popova M., Usol'tseva N., Mann E.K., Jáklí A., Popov P. Thermotropic liquid crystal-assisted chemical and biological sensors. *Materials*, 2018, **11**, 20. DOI: 10.3390/ma11010020.
8. Yoshizawa A. Nanostructured assemblies of liquid-crystalline supermolecules: from display to medicine. *Liq. Cryst.*, 2019, **46**, 1950–1972. DOI: 10.1080/02678292.2019.1611966.
9. Ferrarini A., Pieraccini S., Masiero S., Spada G.P. Chiral amplification in a cyanobiphenyl nematic liquid crystal doped with helicene-like derivatives. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2009, **5** (50), 1–8. DOI: 10.3762/bjoc.5.50.
10. Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Koifman O.I. Mechanisms of chiral transfer in optically active dopant – nematic liquid crystal systems. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20** (4), 6–26. DOI: 10.18083/LCAppl.2020.4.6.
11. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Islyaikin M.K., Kuznetsova A.S., Koifman O.I. Appearance of induced chiral nematic phase in solutions of 4-n-alkyloxy-4'-cyanobiphenyls with symmetric camphorsubstituted hemiporphyrazines. *J. Mol. Liq.*, 2019, **287**, 110961. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110961.
12. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Islyaikin M.K., Koifman O.I. Intermolecular interactions and chiral induction in nematic liquid crystal phase by camphorsubstituted 2,3-dicyanopyrazine. *J. Mol. Liq.*, 2017, **244C**, 398–404. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.124.
13. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Shernyukov A.V., Pokrovsky M.A., Pokrovsky A.G., Lavrinenko V.A., Zarubaev V.V., Tretiak T.S., Anfimov P.M., Kiselev O.I., Beklemishev A.B., Salakhutdinov N.F. New quaternary ammonium camphor derivatives and their antiviral activity, genotoxic effects and cytotoxicity. *Bioorg. Med. Chem.*, 2013, **21** (21), 6690–6698. DOI: 10.1016/j.bmc.2013.08.014.
14. Batrakova A.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Chiral bis(camphorylidene) ethylenediamine as inducer of helical mesophase in alkoхуcyanobiphenyl. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2023, **93** (3), 746–753. DOI: 10.1134/S1070363223030325.
15. Burmistrov V., Batrakova A., Aleksandriiskii V., Novikov I., Belov K., Khodov I., Koifman O. Conformational and supramolecular aspects in chirality of flexible camphor-containing schiff base as an inducer of helical liquid crystals. *Molecules*, 2023, **28**, 2388. DOI: 10.3390/molecules28052388.
16. Aleksandriiskii V.V., Kuzmina A.A., Novikov I.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Influence of (bis)camphoralidene-hexamethylenediamine on mesomorphic and physico-chemical properties of cyanobiphenyls mixtures. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2024, **94** (6), 1517–1522. DOI: 10.1134/S1070363224060367.
17. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Korchagina D.V., Zarubaev V.V., Tretiak T.S., Anfimov P.M., Kiselev O.I., Salakhutdinov N.F. Camphor-based symmetric diimines as inhibitors of influenza virus reproduction. *Bioorg. Med. Chem.*, 2014, **22**, 2141–2148. DOI: 10.1016/j.bmc.2014.02.038.
18. Pieraccini S., Ferrarini A., Spada G.P. Chiral doping of nematic phases and its application to the determination of absolute configuration. *Chirality*, 2008, **20**, 749–759. DOI: 10.1002/chir.20482.
19. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Коифман О. И. Ориентационные свойства комплексов с водородной связью немезоморфный компонент – жидкий кристалл. Нематические растворы *n*-нитроанилина // *Журн. физ. химии*. 1991. Т. 65, № 3. С. 694–698. [Burmistrov V.A., Alexandriiskii V.V., Koifman O.I. Orientation properties of complexes with hydrogen bond non-mesomorphic component – liquid crystal. Nematic solutions of *n*-nitroaniline. *J. Phys. Chem.*, 1991, **65** (3), 694–698 (in Russ.)].
20. Blinov L.M. Structure and properties of liquid crystals. Springer, 2011, **XVIII**, 439 p. <http://www.springer.com/978-90-481-8828-4>.
21. Александрийский В.В., Новиков И.В., Бурмистров В.А. Двухлучепреломление и ориентационная упорядоченность эвтектической смеси 4-пентилокси- и 4-гептилокси-4'-цианобифенилов // *Журн. физ. хим.* 2002. Т. 76, № 8. С. 1531–1534. [Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Burmistrov V.A. Birefringence and the orientation order in the eutectic mixture of 4-pentyloxy- and 4-heptyloxy-4'-cyanobiphenyls. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, **76** (8), 1383–1386].

22. Александрийский В. В., Волков В. В., Бурмистров В. А., Коифман О. И. Ориентационная упорядоченность смесей нематических оснований Шиффа // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 2000. Т. 43, № 1. С. 36–39. [Aleksandriiskii V.V., Volkov I.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Oriyentatsionnaya uporyadochenost smesey nematicheskikh osnovaniy Shiffa. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya "Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya"*, 2000, **43** (6), 36–39].
23. Haller I. Thermodynamic and static properties of liquid crystals. *Prog. Solid State Chem.*, 1975, **10**, 103–118. DOI:10.1016/0079-6786(75)90008-4.
24. de Jeu W.H. Physical properties of liquid crystalline materials. Gordon and Breach, New York, 1980.
25. Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A., Novikov I.V., Konkova D.V., Koifman O.I. Chiral transfer from (1S, 2R, 5S)-(+)-menthol and its acetate to polar liquid crystal: role of H-bond and dipole-dipole interaction. *J. Mol. Liq.*, 2021, **324**, 115101. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115101.
26. Singh Sh., Dunmur D.A. Liquid Crystals: Fundamentals. 1st ed. World Scientific Pub. Co. Inc. Ltd., 2002. 548 p.
27. Demus D., Inukai T. Calculation of molecular, dielectric and optical properties of 4'-n-pentyl-4-cyanobiphenyl (5CB). *Liq. Cryst.*, 1999, **26** (9), 1257–1266. DOI: 10.1080/026782999203922.
28. Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Dielectric, optical and orientational properties of liquid crystalline 4-alkyloxy-4'-cyanoazoxybenzenes and 4-alkyloxy-4'-cyanoazobenzenes. *J. Mol. Liq.*, 2016, **223**, 1270–1276. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.09.064.
29. Dalmolen L.G.P., Picken S.J., de Jong A.F., de Jeu W.H. The order parameters $\langle P_2 \rangle$ and $\langle P_4 \rangle$ in nematic p-alkyl-p'-cyano-biphenyls : polarized Raman measurements and the influence of molecular association. *J. Phys. France*, 1985, **46**, 1443–1449. DOI: 10.1051/jphys:019850046080144300.
30. Yanai T., Tew David P., Nicholas C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) *Handy. Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51–57. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.06.011.

Вклад авторов:

¹Кузьмина А. А. – проведение исследований, подготовка иллюстраций.

²Новиков И. В. – проведение исследований, подготовка иллюстраций, редактирование текста статьи.

³Александрийский В. В. – методология и реализации исследования, написание текста статьи.

⁴Бурмистров В. А. – методология и реализации исследования, редактирование текста статьи.

Contribution of the authors:

¹Kuzmina A. A. – conducting research, preparing illustrations

²Novikov I. V. – conducting research, preparing illustrations, editing the text of the article.

³Aleksandriiskii V. V. – methodology and implementation of the research, writing the text of the article.

⁴Burmistrov V. A. – methodology and implementation of the research, editing the text of the article

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹<https://orcid.org/>

²<https://orcid.org/0000-0002-2126-350X>

³<https://orcid.org/0000-0002-7986-6573>

⁴<https://orcid.org/0000-0003-0320-7819>

Поступила 17.09.2024; одобрена 8.10.2024; принята 14.10.2024.

Received 17.09.2024; approved 8.10.2024; accepted 14.10.2024