

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-138-147>



УДК 532.783:548.3

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Диэлектрические свойства системы: 4-*n*-пентилоксибензойная кислота–*N*-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-метиланилин

С.А. Сырбу^{1,*}, М.С. Федоров², Е.А. Лапыкина², В.В. Новиков²

¹Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, г. Иваново, 153040 Россия

²Ивановский государственный университет, Иваново, 153025 Россия

*Автор для переписки, e-mail: syrbye@yandex.ru

Аннотация

Цель. Изучить диэлектрические свойства системы: 4-*n*-пентилоксибензойная кислота–*N*-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-метиланилин. Выявить влияние добавок *N*-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-метиланилина различной концентрации на диэлектрические свойства 4-*n*-пентилоксибензойной кислоты.

Методы. Свойства системы исследовались методами поляризационной термомикроскопии и диэлькометрии.

Результаты. Установлено, что при температуре перехода высокотемпературной нематической субфазы в низкотемпературную диэлектрическая анизотропия меняет свой знак с положительного на отрицательный. Анизотропия диэлектрической проницаемости *N*-(4-*n*-бутоксибензилиден)-4'-метиланилина имеет положительные значения и увеличивается по мере приближения к фазовому переходу в кристаллическую фазу. В кристаллической структуре 4-*n*-пентилоксибензойной кислоты присутствуют димеры, образованные двумя независимыми молекулами за счет пары H-связей. В кристаллической структуре *N*-(4-*n*-бутоксибензилиден)-4'-метиланилина присутствуют ассоциаты, образованные за счет ориентационных взаимодействий двух независимых молекул. Отмечена близость длин димеров 4-*n*-пентилоксибензойной кислоты (270 нм) и ассоциатов *N*-(4-*n*-бутоксибензилиден)-4'-метиланилина (250 нм). Учитывая близость длин структурных единиц обоих соединений и знак диэлектрической анизотропии, можно предположить, что ассоциаты *N*-(4-*n*-бутоксибензилиден)-4'-метиланилина встраиваются в надмолекулярную структуру 4-*n*-пентилоксибензойной кислоты. Удельная электропроводность исследуемых соединений лежит в диапазоне 10^{-7} – 10^{-12} См·см⁻¹. Зависимости анизотропии удельной электропроводности от состава системы для нематической фазы при одинаковой приведенной температуре, полученные на частотах 100 и 1000 Гц, имеют симбатный характер. Однако величины анизотропии удельной

электропроводности системы, определенные на частоте 1000 Гц, ниже, чем на частоте 100 Гц. При концентрации *N*-(4-*n*-бутоксibenзилиден)-4'-метиланилина от 30 до 60 мол. % значения анизотропии удельной электропроводности системы выше, чем для индивидуального компонента.

Выводы. Установлена смена знака анизотропии диэлектрической проницаемости 4-*n*-пентилоксибензойной кислоты при переходе между нематическими субфазами. Показано, что самое высокое значение анизотропии диэлектрической проницаемости система имеет при эквимолярном соотношении компонентов. Наибольшие значения анизотропии удельной электропроводности наблюдаются при содержании в системе от 30 до 60 мол. % *N*-(4-*n*-бутоксibenзилиден)-4'-метиланилина.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, смеси нематогенов, диэлькометрия, анизотропия диэлектрической проницаемости, анизотропия удельной электропроводности

Для цитирования: Сырбу С.А., Федоров М.С., Лапыкина Е.А., Новиков В.В. Диэлектрические свойства системы: 4-*n*-пентилоксибензойная кислота–*N*-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-метиланилин. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(2):138–147. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-138-147>

RESEARCH ARTICLE

Dielectric properties of the system: 4-*n*-pentyloxybenzoic acid–*N*-(4-*n*-butyloxybenzylidene)-4'-methylaniline

Svetlana A. Syrbu¹@, Mikhail S. Fedorov², Elena A. Lapykina², Victor V. Novikov²

¹Ivanovo Fire and Rescue Academy, Ivanovo, 153040 Russia

²Ivanovo State University, Ivanovo, 153025 Russia

@Corresponding author, e-mail: syrbue@yandex.ru

Abstract

Objectives. Our aim was to study the dielectric properties of the 4-*n*-pentyloxybenzoic acid–*N*-(4-*n*-butyloxybenzylidene)-4'-methylaniline system and reveal how different concentrations of *N*-(4-*n*-butyloxybenzylidene)-4'-methylaniline additives affect the dielectric properties of 4-*n*-pentyloxybenzoic acid.

Methods. System properties were investigated using polarization thermomicroscopy and dielcometry.

Results. We found that dielectric anisotropy changes its sign from positive to negative at the transition temperature of the high-temperature nematic subphase to the low-temperature one. The anisotropy of the dielectric constant of *N*-(4-*n*-butoxybenzylidene)-4'-methylaniline has a positive value and increases as to the system approaches the crystalline phase. The crystal structure of the 4-*n*-pentyloxybenzoic acid contains dimers formed by two independent molecules due to a pair of hydrogen bonds. The crystal structure of *N*-(4-*n*-butoxybenzylidene)-4'-methylaniline contains associates formed by orientational interactions of two independent molecules. 4-*n*-Pentyloxybenzoic acid dimers (270 nm) and associates of *N*-(4-*n*-butoxybenzylidene)-4'-methylaniline (250 nm) proved to have approximately the identical length. Considering the close length values of the structural units of both compounds and the dielectric anisotropy sign, we assume that the *N*-(4-*n*-butoxybenzylidene)-4'-methylaniline associates are incorporated into the supramolecular structure of the 4-*n*-pentyloxybenzoic acid. The specific electrical conductivity of the compounds under study lies between 10^{-7} and 10^{-12} S·cm⁻¹. The relationship between the specific electrical conductivity anisotropy and the system composition in the nematic phase at the identical reduced temperature, obtained between 100 and 1000 Hz is symbatic. However, the electrical conductivity anisotropy values of the system obtained at 1000 Hz are lower compared to those obtained at 100 Hz. At *N*-(4-*n*-butoxybenzylidene)-4'-methylaniline concentrations between 30 and 60 mol %, the electrical conductivity anisotropy values are higher than those of the individual component.

Conclusions. A change in the sign of the dielectric constant anisotropy of the 4-*n*-pentyloxybenzoic acid during nematic subphase transitions was established. We showed that the system has the highest dielectric constant anisotropy value when components have an equal number of moles. Highest electrical conductivity anisotropy values are observed when the concentration of the *N*-(4-*n*-butoxybenzylidene)-4'-methylaniiline system lies between 30 and 60 mol %.

Keywords: liquid crystals, mixtures of nematogens, dielcometry, anisotropy of dielectric constant, anisotropy of electrical conductivity

For citation: Syrbu S.A., Fedorov M.S., Lapykina E.A., Novikov V.V. Dielectric properties of the system: 4-*n*-pentyloxybenzoic acid–*N*-(4-*n*-butyloxybenzylidene)-4'-methylaniiline. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(2):138–147 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-138-147>

ВВЕДЕНИЕ

Кроме индивидуальных супрамолекулярных мезогенов вызывают интерес и смеси на основе классических каламитных жидких кристаллов. Допирование их веществами как немезогенной, так и жидкокристаллической природы, представляет собой один из путей создания новых жидкокристаллических материалов. При этом основная проблема заключается в том, что специфические взаимодействия в нематогенах могут оказывать заметное воздействие на ориентационную упорядоченность компонентов, их ассоциативное состояние и другие свойства мезофаз [1–5]. Следует отметить, что закономерности такого влияния до настоящего времени изучены недостаточно, что сдерживает создание новых функциональных жидкокристаллических материалов с заданными свойствами, которые могут быть использованы в разнообразных, в том числе нетрадиционных, областях.

Характерной чертой материалов, находящихся в жидкокристаллическом состоянии, является анизотропия свойств. К анизотропным свойствам относятся диэлектрическая проницаемость, магнитная восприимчивость, показатели преломления и др. Причем детальное исследование этих характеристик имеет практическое значение и позволяет рекомендовать те или иные мезоморфные функциональные

материалы для конкретного применения. Данные о диэлектрической проницаемости и ее зависимости от температуры и состава исследуемой системы необходимы при разработке компонентов для устройств, работа которых основана на электрооптических эффектах [6–9].

У 4-*n*-алкилоксибензойных кислот, являющихся одним из компонентов жидкокристаллических материалов, используемых в средствах отображения информации, нематическая мезофаза в большинстве случаев обладает положительной анизотропией диэлектрической проницаемости [10–13].

Влиять на величину анизотропии диэлектрической проницаемости можно на стадии молекулярного дизайна мезогена, вводя различные функциональные группы. Также анизотропия диэлектрической проницаемости может значительно изменяться в жидкокристаллических композициях и смесях в зависимости от типа межмолекулярных взаимодействий и составов исследуемых смесей [13–19].

В данной работе выполнено исследование влияния состава системы 4-*n*-пентилоксибензойная кислота–*N*-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-метиланилин на ее диэлектрические свойства (рис. 1).

Мезоморфные и объемные свойства данной системы были изучены ранее [20]. Полученная фазовая диаграмма указанной системы с непрерывной нематической фазой имеет эвтектическую точку

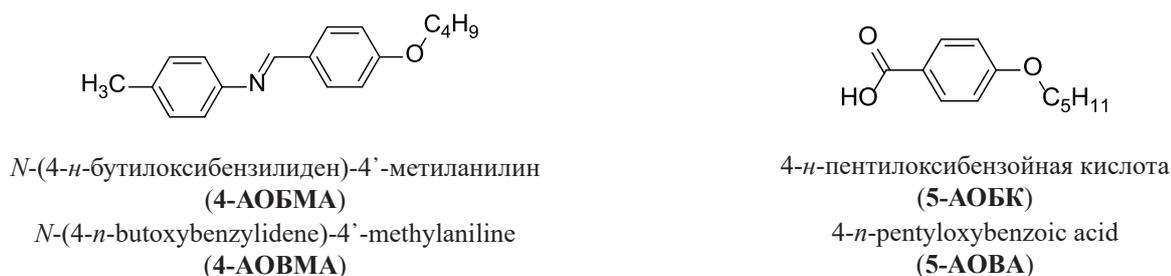


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений.
Fig. 1. Structural formulas of the studied compounds.

равновесия при 40.00 мол. % 4-*n*-пентилоксибензойной кислоты. При этом для данного соотношения компонентов смеси наблюдается максимальный температурный интервал существования нематической фазы. Следует отметить, что значения температур фазовых переходов как индивидуальных нематогенов, так и их смесей, определенные методами поляризационной термомикроскопии, дилатометрии и диэлькометрии совпадали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Индивидуальные компоненты исследуемых смесей **4-АОБМА** и **5-АОБК** марки «ч.д.а.» были дополнительно очищены двойной перекристаллизацией из этанола с последующим вакуумированием под давлением 1.3 Па из изотропной фазы до постоянной массы.

Вакуумирование проводилось для удаления легколетучих примесей и остатков растворителя после перекристаллизации. Качество очистки контролировалось по температуре просветления (температуре нематико-изотропного фазового перехода) (таблица [21–23], отсутствию эффекта расслаивания при нематико-изотропном фазовом переходе и значениям удельной электропроводности. В таблице введены следующие обозначения: Cr – кристаллическая фаза, N – нематическая фаза, I – изотропножидкая фаза.

Температуры фазовых переходов исследуемых соединений (°C)

The phase transition temperatures of the studied compounds (°C)

Соединения Compounds	Cr	N	I
4-АОБМА 4-АОВМА	• 65.0	• 70.0	•
5-АОБК 5-АОВА	• 124.0	• 151.0	•

Смеси веществ готовили гравиметрическим методом, гомогенизировали при температуре выше температуры просветления и медленно охлаждали до полной кристаллизации, затем перетирали в агатовой ступке. Исследованные смеси имели следующие концентрации 4-*n*-пентилоксибензойной кислоты, мол. %: 10.00; 20.00; 30.00; 40.00; 50.00; 60.00; 70.00; 80.00; 90.00.

Измерение диэлектрической проницаемости индивидуальных веществ и их смесей проводили методом диэлькометрии (измеритель иммитанса E7-15 (LCR-метр), МЕРАТЕСТ, Россия). Ориентацию жидких кристаллов осуществляли постоянным магнитным полем напряженностью 5000 Гц. Ячейка для измерения диэлектрической проницаемости авторской конструкции, представляющая собой плоский конденсатор площадью 0.44 см² и толщиной 0.25 мм,

термостатировалась с точностью ±0.1 °C. Определение диэлектрической постоянной проводили при напряжении на ячейку 1.2 В. Калибровку ячейки проводили по толуолу, тетрахлорметану и бензолу квалификации «х.ч. для спектроскопии». Погрешность определения диэлектрической проницаемости не превышала 0.7%.

Измерение электропроводности индивидуальных веществ и их смесей проводили на измерителе иммитанса E7-15 на частотах 1 кГц и 100 Гц.

Анизотропия диэлектрической проницаемости ($\Delta\epsilon$) рассчитывалась как разность значений диэлектрической проницаемости, измеренной вдоль направления длинных осей молекул (параллельно директору), и значений диэлектрической проницаемости, измеренной поперек направления длинных осей молекул (перпендикулярно директору):

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$$

Анизотропия электропроводности рассчитывалась как отношение значений электропроводности, измеренной вдоль направления длинных осей молекул (параллельно директору), и значений электропроводности, измеренной поперек направления длинных осей молекул (перпендикулярно директору):

$$\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку при реализации любого электрооптического эффекта слой жидкого кристалла подвергается воздействию электрического поля, чрезвычайно важными параметрами являются диэлектрическая проницаемость и электропроводность. Указанные величины были измерены для индивидуальных компонентов, а также для их смесей.

Как видно из рис. 2, у соединения **5-АОБК** (4-*n*-пентилоксибензойной кислоты) в нематической фазе наблюдается смена знака анизотропии диэлектрической проницаемости. При температуре перехода высокотемпературной нематической субфазы в низкотемпературную диэлектрическая анизотропия меняет свой знак с положительного на отрицательный. По нашему мнению, объяснить обнаруженный экспериментальный факт можно «памятью кристаллической структуры» соединения в мезофазе, которая проявляется в том, что из разных кристаллических модификаций **5-АОБК** образуются разные нематические субфазы.

4-*n*-Пентилоксибензойная кислота имеет две кристаллические модификации: триклинную и моноклинную [24]. Триклинная модификация имеет стопочную структуру, напоминающую структуру

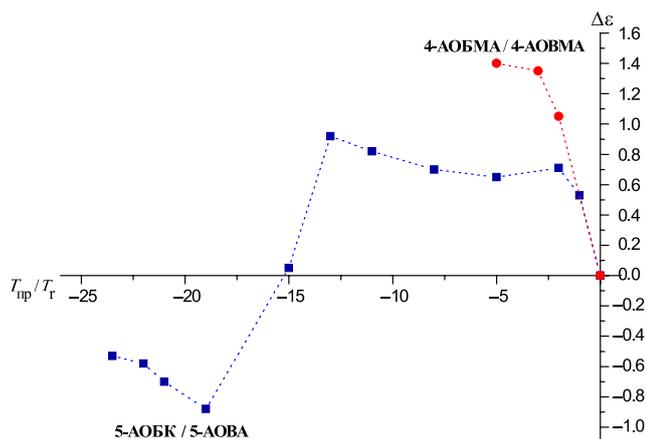


Рис. 2. Зависимость анизотропии диэлектрической проницаемости индивидуальных компонентов системы в нематической фазе от приведенной температуры $T_{np} = T - T_{N-I}$ (частота 1 кГц), T_{N-I} – температура перехода из нематики (N) в изотропную жидкость (I).

Fig. 2. Dependence of the dielectric constant anisotropy of the individual system components in the nematic phase on the reduced temperature $T_r = T - T_{N-I}$ (1 kHz frequency).

T_{N-I} – transition temperature from nematic (N) to isotropic liquid (I).

сметогенов. Однако межплоскостное расстояние в стопках гораздо больше, чем в смектической фазе, что свидетельствует о заметном ослаблении стэкин-взаимодействия в такой упаковке.

В ароматических областях моноклинной модификации отсутствуют стопочные структурные элементы, но имеются Т-образные, совокупность которых дает паркетную упаковку. Подобная упаковка приводит к более слабому взаимодействию структурных элементов по сравнению со стопочной структурой. Заслуживает внимания и разупорядочение атома водорода карбоксила по двум положениям при атомах кислорода [24, 25].

В кристаллической структуре 4-*n*-пентилоксибензойной кислоты присутствуют димеры, образованные двумя независимыми молекулами за счет пары Н-связей.

Указанные кристаллические модификации, по нашему мнению, и переходят в нематические субфазы, различающиеся как диэлектрическими, так и объемными свойствами [20]. Вопрос о механизме указанного фазового перехода до сих пор остается открытым. Можно лишь предполагать, что триклинная модификация переходит в низкотемпературную нематическую субфазу, а моноклинная – в высокотемпературную нематическую субфазу. Такое предположение основано на том, что низкотемпературная нематическая субфаза имеет текстуру, напоминающую текстуру сметогенов, а высокотемпературная нематическая субфаза имеет классическую шпирен-текстуру.

Уменьшение величины анизотропии диэлектрической проницаемости при приближении к нематико-изотропному фазовому переходу связано с потерей анизотропной системой ориентационной упорядоченности при повышении температуры.

Анизотропия диэлектрической проницаемости *N*-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-метиланилина имеет положительные значения и увеличивается по мере приближения к фазовому переходу в кристаллическую фазу. Ассоциаты, образованные за счет ориентационных взаимодействий двух независимых молекул, присутствуют и в кристаллической структуре *N*-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-метиланилина [26]. Интересно отметить близость длин димеров **5-АОБК** и ассоциатов **4-АОБМА**: 270 нм – для **5-АОБК** и 250 нм – для **4-АОБМА** (рис. 3 и 4). Хотя стоит обратить внимание на более плотную упаковку димеров 4-*n*-пентилоксибензойной кислоты [20], что связано с акомпанарностью молекул *N*-(4-*n*-бутоксибензилиден)-4'-метиланилина.

Наибольшее значение анизотропии диэлектрической проницаемости в нематической фазе наблюдается при эквимольном соотношении компонентов. Учитывая близость длин структурных единиц обоих соединений и знак диэлектрической анизотропии, можно предположить, что ассоциаты **4-АОБМА** встраиваются в надмолекулярную структуру **5-АОБК**. В смешанной двухфазной нематико-изотропной области значения диэлектрической анизотропии системы практически не изменяются с ростом концентрации **4-АОБМА** и близки к 0.1. До значения 0.2 анизотропия диэлектрической проницаемости системы увеличивается при содержании 90 мол. % *N*-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-метиланилина (рис. 5).

Помимо диэлектрической анизотропии одной из важных характеристик жидкокристаллических материалов является электропроводность. Тщательно очищенные жидкие кристаллы должны обладать чрезвычайно низкой собственной электропроводностью. Удельная электропроводность жидких кристаллов обычно лежит в диапазоне 10^{-7} – 10^{-12} См·см⁻¹. Исследуемые нематогены **5-АОБК** и **4-АОБМА** удовлетворяют указанному требованию. Так, например, для **5-АОБК** при температуре 102 °С удельная электропроводность составляет $3.9 \cdot 10^{-12}$ См·см⁻¹, для **4-АОБМА** при температуре 58 °С удельная электропроводность составляет $1.7 \cdot 10^{-12}$ См·см⁻¹ (оба значения удельной электропроводности приведены для кристаллической фазы соединений).

Механизм электропроводности в жидких кристаллах – ионный. При этом природа носителей заряда может быть как собственной, так и примесной. Электропроводность мезогенов носит анизотропный характер.

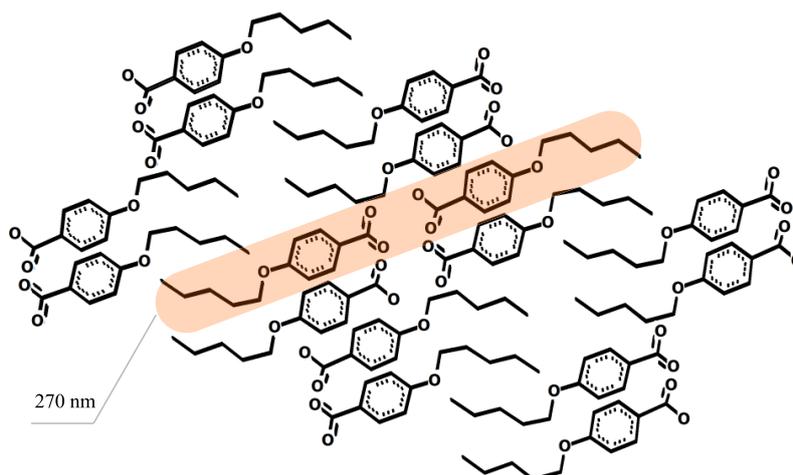


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки молекул 4-*n*-пентилоксибензойной кислоты [24]
(длинные оси молекул располагаются в плоскости рисунка).

Fig. 3. The crystal packing fragment of 4-*n*-pentylbenzoic acid molecules [24]
(the molecule long axes are in the plane of the figure).

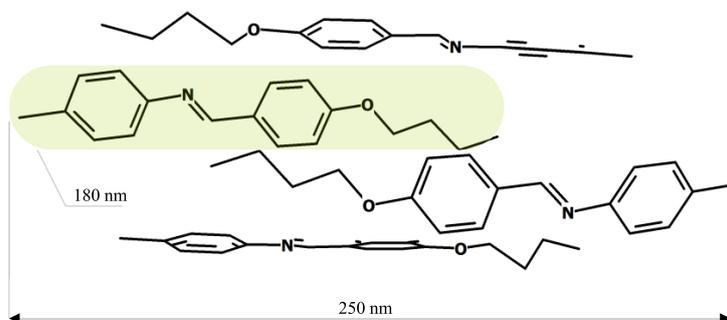


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки молекул *N*-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-метиланилина [26]
(длинные оси молекул располагаются в плоскости рисунка).

Fig. 4. The crystal packing fragment of *N*-(4-*n*-butyloxybenzylidene)-4'-methylaniline molecules [26]
(the molecule long axes are in the plane of the figure).

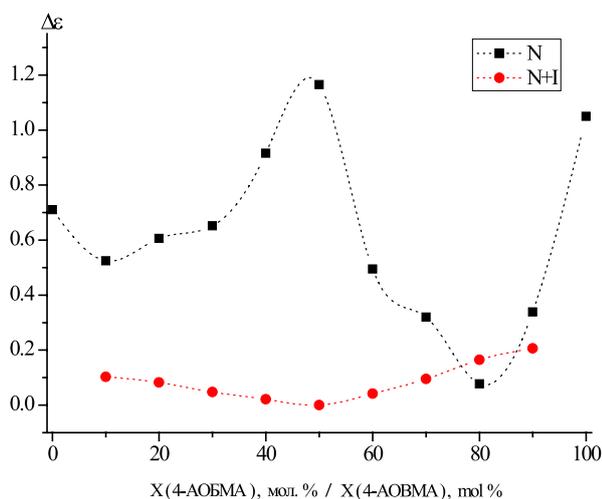


Рис. 5. Зависимость величины анизотропии диэлектрической проницаемости от состава смеси для нематической фазы (N) при $T_{mp} = -2$ °C и нематико-изотропной области (N+I) $T_{mp} = -2$ °C ($T_r = T - T_{N+I}$), частота 1 кГц.

Fig. 5. Dependence of the dielectric constant anisotropy on the mixture composition for the nematic phase (N) at $T_r = -2$ °C and nematic-isotropic region (N+I) $T_r = -2$ °C ($T_r = T - T_{N+I}$), 1 kHz frequency.

У 4-*n*-бутилоксибензилиден-4'-метиланилина на частотах 100 Гц и 1000 Гц анизотропия удельной электропроводности практически не зависит от температуры в мезофазе (рис. 6). У 4-*n*-пентилоксибензойной кислоты при температуре фазового перехода одной нематической субфазы в другую наблюдается резкое увеличение значений анизотропии удельной электропроводности. В низкотемпературной нематической субфазе величины удельной электропроводности несколько выше, чем в высокотемпературной нематической субфазе (рис. 7). Следует отметить, что и для кислоты 5-АОБК, и для основания Шиффа 4-АОБМА величины анизотропии удельной электропроводности, полученные на частотах 100 Гц и 1000 Гц, достаточно близки.

Анализ температурных зависимостей величин анизотропии удельной электропроводности показывает, что для 4-АОБМА в отличие от 5-АОБК указанные величины больше 1, что свидетельствует о наличии в его нематической фазе областей с ближним смектическим порядком.

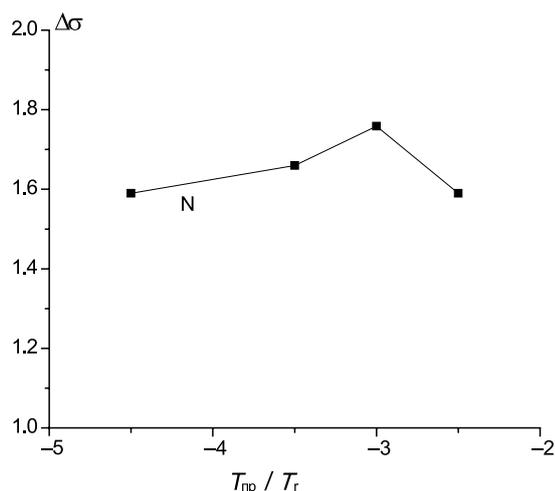


Рис. 6. Зависимость анизотропии удельной электропроводности ($\Delta\sigma$) от приведенной температуры в нематической фазе *N*-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-метиланилина, частота 1 кГц.

Fig. 6. Dependence of the anisotropy of specific electrical conductivity ($\Delta\sigma$) on the reduced temperature in the nematic phase of *N*-(4-*n*-butyloxybenzylidene)-4'-methylaniline, 1 kHz frequency.

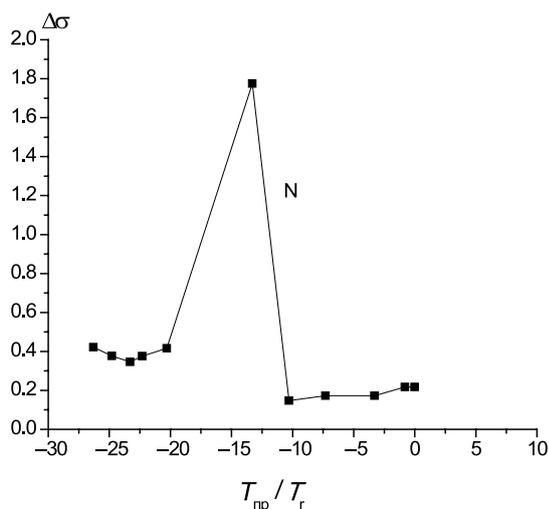


Рис. 7. Зависимость анизотропии удельной электропроводности ($\Delta\sigma$) от приведенной температуры в нематической фазе 4-*n*-пентилоксибензойной кислоты, частота 1 кГц.

Fig. 7. Dependence of the anisotropy of specific electrical conductivity ($\Delta\sigma$) on the reduced temperature in the nematic phase of 4-*n*-pentyloxybenzoic acid, 1 kHz frequency.

Рассмотрим, как влияют концентрационные добавки 4-АОБМА на анизотропию электропроводности 5-АОБК в нематической и смешанной двухфазной нематико-изотропной области.

Зависимости анизотропии удельной электропроводности от состава системы для нематической фазы *N* при $T_{пр} = -2$ °C, полученные на частотах 100 и 1000 Гц, имеют симбатный характер.

Однако величины анизотропии удельной электропроводности системы, определенные на частоте 1000 Гц, ниже. Наибольшие значения анизотропии удельной электропроводности наблюдаются при содержании в системе от 30 до 60 мол. % 4-АОБМА. Следует отметить, что при указанных составах значения анизотропии удельной электропроводности системы выше, чем для самого 4-АОБМА (рис. 8).

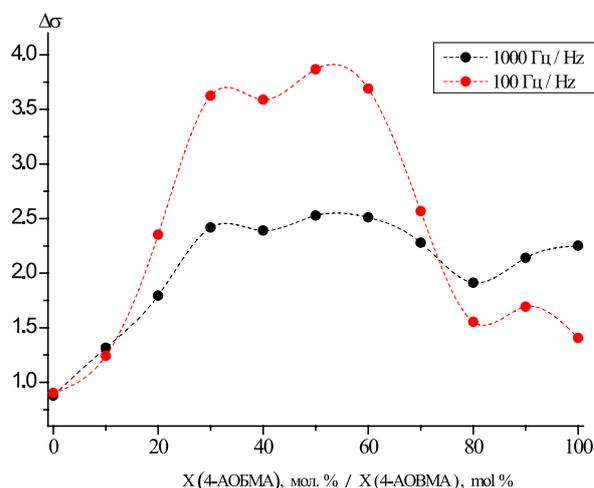


Рис. 8. Зависимость анизотропии удельной электропроводности от состава системы в нематической фазе *N* при $T_{пр} = -2$ °C, частоты 100 и 1000 Гц.

Fig. 8. Dependence of the anisotropy of specific electrical conductivity on the system composition in the nematic phase *N* at $T_r = -2$ °C, 100 and 1000 Hz.

Иная картина наблюдается для смешанной двухфазной нематико-изотропной области системы на частотах 100 и 1000 Гц (рис. 9), хотя обе зависимости, как и в предыдущем случае, имеют симбатный характер.

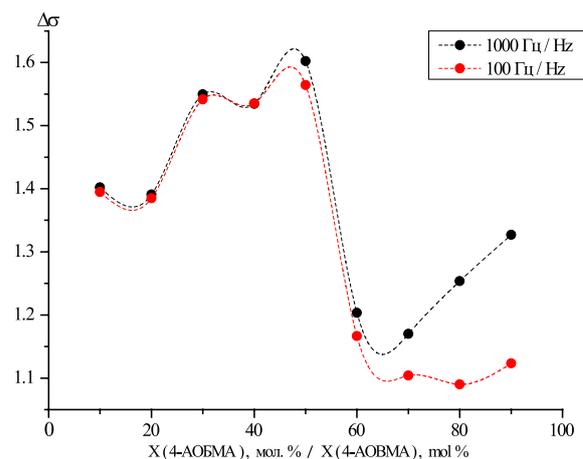


Рис. 9. Зависимость анизотропии удельной электропроводности от состава системы в нематико-изотропной области *N+I* при $T_{пр} = -2$ °C, частоты 100 и 1000 Гц.

Fig. 9. Dependence of the anisotropy of specific electrical conductivity on the composition of the system in the nematic-isotropic region *N+I* at $T_r = -2$ °C, 100 and 1000 Hz.

Значения величин анизотропии удельной электропроводности системы, определенные на обеих частотах, в отличие от предыдущего случая близки. Рост концентрации соединения **4-АОБМА** до 50 мол. % и с 70 до 90 мол. % приводит к увеличению анизотропии удельной электропроводности системы. При содержании в системе от 50 до 70 мол. % **4-АОБМА** наблюдается снижение анизотропии удельной электропроводности системы.

В заключение отметим, что для исследуемой системы при концентрации *N*-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-метиланилина от 30 до 80 мол % и в нематической фазе, и в смешанной двухфазной нематико-изотропной области происходит увеличение значений анизотропии удельной электропроводности со снижением температуры, что свидетельствует о возрастании степени ориентационной упорядоченности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе методом диэлькометрии были исследованы диэлектрические свойства системы: 4-*n*-пентилоксибензойная кислота–*N*-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-метиланилин с шагом по концентрации компонентов 10 мол. %.

Выявлено, что *N*-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-метиланилин по сравнению с 4-*n*-пентилоксибензойной кислотой обладает более высокими значениями анизотропии диэлектрической проницаемости.

Установлена смена знака анизотропии диэлектрической проницаемости 4-*n*-пентилоксибензойной кислоты при переходе между нематическими субфазами с отрицательного (для низкотемпературной нематической субфазы) на положительный (для высокотемпературной нематической субфазы).

Показано, что самое высокое значение анизотропии диэлектрической проницаемости система имеет при эквимолярном соотношении компонентов, а самые высокие значения анизотропии удельной электропроводности – при концентрации *N*-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-метиланилина от 30 до 60 мол. %.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-43-370027 p_a).

Acknowledgments

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 18-43-370027 p_a).

Вклад авторов

С.А. Сырбу – разработка концепции научной работы, консультация по вопросам планирования, методологии и реализации исследования, написание текста статьи;

М.С. Федоров – проведение исследований, обзор публикаций по теме статьи, обработка экспериментальных данных, подготовка иллюстраций;

Е.А. Лапыкина – проведение исследований, выполнение анализа литературных данных;

В.В. Новиков – проведение исследований, сбор и обработка материала.

Authors' contribution

S.A. Syrbu – development of the concept of scientific work, consultation on planning, methodology and implementation of the study, writing the text of the article;

M.S. Fedorov – conducting research, reviewing publications on the topic of the article, processing the experimental data, preparing illustrations;

E.A. Lapykina – conducting research, analysis of literature data;

V.V. Novikov – conducting research, collecting and processing the material.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Paleos C.M., Tsiourvas D. Supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals. *Liquid Crystals*. 2001;28(8):1127–1161. <https://doi.org/10.1080/02678290110039516>

2. Kato T., Uchida J., Ichikawa T., Soberats B. Functional liquid-crystalline polymers and supramolecular liquid crystals. *Polym. J.* 2018;50(1):149–166. <https://doi.org/10.1038/pj.2017.55>

3. Therrien B. Thermotropic Liquid-Crystalline Materials Based on Supramolecular Coordination Complexes. *Inorganics*. 2020;8(1):2. <https://doi.org/10.3390/inorganics8010002>

4. Syrбу S.A., Федоров M.S., Giricheva N.I., Novikov V.V., Filippov I.A., Kiselev M.R. Supramolecular complexes based on 4-*n*-alkoxycinnamic acids and pyridine derivatives: Mesomorphic properties and prospects of applying to tribosystems. *J. Mol. Liq.* 2020;305:112796. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112796>

5. Giricheva N.I., Syrбу S.A., Bubnova K.E., Fedorov M.S., Kiselev M.R., Girichev G.V. H-complexes in the “4-*n*-alkoxybenzoic acid: 4-pyridyl 4'-*n*-alkoxybenzoate” system. IR spectroscopy and quantum chemical calculations. *J. Mol. Liq.* 2019;277:833–842. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.029>

6. Gray G.W., Harrison K.J., Nash J.A., Constant J., Hulme D.S., Kirton J., Raynes E.P. Stable, Low Melting Nematogens of Positive Dielectric Anisotropy for Display Devices. In: Johnson J.F., Porter R.S. (Eds.). *Liquid Crystals and Ordered Fluids*. Springer, Boston, MA; 1974. P. 617–643. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2727-1_55

7. Hird M., Goodby J.W., Toyne K.J. Nematic materials with negative dielectric anisotropy for display applications. *Liquid Crystal Materials, Devices, and Flat Panel Displays*. 2000;3955:15–23. <https://doi.org/10.1117/12.379979>

8. Belyaev V.V., Chausov D.N., Kurilov A.D., Rybakov D.O., Solomatina A.S., Murauski A.A., Muravsky A.A., Chigrinov V.G., Fan F. Dielectric properties of liquid crystals for display and sensor applications. *J. Soc. Inf. Disp.* 2015;23(9):403–409. <https://doi.org/10.1002/jsid.352>
9. Ishii Y., Uchida T. Wada M. Effects of dielectric anisotropy on DSM-type display devices. *IEEE Transactions on Electron Devices.* 1978;25(3):323–329. <https://doi.org/10.1109/T-ED.1978.19077>
10. Verma R., Tripathi A., Dhar R. Enhancement in the thermal stability of mesophases of 4-*n*-(decyloxy) benzoic acid due to Li ion beam irradiation. *J. Mol. Liq.* 2013;177:409–415. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.10.034>
11. Efremova E.I., Kydryashova Z.A., Nosikova L.A., Kovshik A.P., Dobrun L.A., Melnikov A.B. Phase Diagram and Dielectric Studies in Hydrogen-Bonded Liquid Crystal System. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2016;626(1):12–20. <https://doi.org/10.1080/15421406.2015.1106220>
12. Patari S., Nath A. Tunable dielectric and conductivity properties of two 4-*n* alkoxy benzoic acid. *Opto-Electronics Review.* 2018;26(1):35–43. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.12.002>
13. Valiskó M., Liszi J., Szalai I. Relative permittivity of a few H-bonded liquid crystals. *J. Mol. Liq.* 2004;109(1):39–43. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2003.06.001>
14. Missaoui T., Amor I.B., Soltani T., Ouada H.B., Jeanneau E., Chevalier Y. Dielectric and electro-optic properties of cybotactic nematic phase in hydrogen-bonded liquid crystals. *J. Mol. Liq.* 2020;304:112726. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112726>
15. Prabu N.P.S., Mohan M.L.N.M. Thermal and Dielectric Investigations on Supramolecular Hydrogen Bonded Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2012;569(1):72–91. <https://doi.org/10.1080/15421406.2012.703035>
16. Носикова Л.А., А Кудряшова З., Исхакова Л.Д., Сырбу С.А. Мезоморфные и диэлектрические свойства жидкокристаллической системы *n-n*-гексилоксибензойная кислота *n-n*-гептилоксибензойная кислота. *Журн. физ. химии.* 2008;82(12):2292–2295.
[Nosikova L.A., Kudryashova Z.A., Iskhakova L.D., Syrbu S.A. Mesomorphic and dielectric properties of the *p-n*-hexyloxybenzoic acid-*p-n*-heptyloxybenzoic acid liquid crystal system. *Russ. J. Phys. Chem.* 2008;82(12):2065–2068. <https://doi.org/10.1134/S0036024408120169>]
[Original Russian Text: Nosikova L.A., Kudryashova Z.A., Iskhakova L.D., Syrbu S.A. Mesomorphic and dielectric properties of the *p-n*-hexyloxybenzoic acid-*p-n*-heptyloxybenzoic acid liquid crystal system. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii.* 2008;82(12):2292–2295 (in Russ.).]
17. Vijayakumar V.N., Madhu Mohan M.L.N. Optical, thermal and dielectric studies in linear hydrogen bonded liquid crystal homologous series. *J. Mol. Struct.* 2011;1000(1–3):69–76. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.05.054>
18. Viciosa M.T., Nunes A.M., Fernandes A., Almeida P.L., Godinho M.H., Dionísio M.D. Dielectric studies of the nematic mixture E7 on a hydroxypropylcellulose substrate. *Liquid Crystals.* 2002;29(3):429–441. <https://doi.org/10.1080/02678290110113478>
19. Zheng A., Xia X., Gao S., Yang J., Lu H., Deng G., Yin Z. Dielectric properties of two high birefringence liquid crystal mixtures in the Sub-THz band. *Liquid Crystals.* 2020;47(1):83–88. <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1630490>
20. Сырбу С.А., Сырбу А.А., Багажков И.В. Мезоморфные и объемные свойства системы *n-n*-бутилоксибензиден-*n'*-метиланилин – *n-n*-пентилоксибензойная кислота. *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2010;3(33):46–56.
[Syrbu S.A., Syrbu A.A., Bagazhkov I.V. Mesomorphic and volume properties of *p-n*-butyloxybenzylidene-*p'*-methylanyline – *p-n*-pentyloxybenzoic acid system. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispolz. = Liq. Cryst. and their Appl.* 2010;3(33):46–56 (in Russ.).]
21. Demus D., Demus H., Zashke H. *Flussiqe Kristalle in Tabellen.* I. Leipzig: VEB, Deut. Verlag; 1974. 356 p.
22. Demus D., Zashke H. *Flussiqe Kristalle in Tabellen.* II. Leipzig: VEB, Deut. Verlag; 1984. 468 p.
23. Fonseca J.M.S., Santos Luís M.N.B.F., Monte M.J.S. Thermodynamic Study of 4-*n*-Alkyloxybenzoic Acids. *J. Chem. Eng. Data.* 2010;55(6):2238–2245. <https://doi.org/10.1021/je900776y>
24. Кузьмина Л.Г., Кучерепа Н.С., Пестов С.М., Кочетов А.Н., Рукк Н.С., Сырбу С.А. Молекулярная и кристаллическая структура 4-алкоксибензойных кислот; дизайн мезофазы. *Кристаллография.* 2009;54(5):908–925.
[Kuz'mina L.G., Kucherepa N.S., Pectov S.M., Kochetov A.N., Rukk N.S., Syrbu S.A. Molecular and Crystal Structure of 4-Alkoxybenzoic Acids: Design of the Mesogenic Phase. *Crystallogr. Rep.* 2009;54(5):862–879. <https://doi.org/10.1134/S1063774509050204>]
[Original Russian Text: Kuz'mina L.G., Kucherepa N.S., Pectov S.M., Kochetov A.N., Rukk N.S., Syrbu S.A. Molecular and Crystal Structure of 4-Alkoxybenzoic Acids: Design of the Mesogenic Phase. *Kristallografiya.* 2009;54(5):908–925 (in Russ.).]
25. Bryan R.F. 508. An X-ray study of the *p-n*-alkoxybenzoic acids. Part I. *J. Chem. Soc.* 1960;(0):2517–2519. <https://doi.org/10.1039/JR9600002517>
26. Кузьмина Л.Г., Кучерепа Н.С., Родникова М.Н. Рентгеноструктурное исследование *N*-(алкоксибензиден)-*N*-толуидинов $C_5H_{11}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$ и $C_8H_{17}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$. II. *Кристаллография.* 2008;53(6):1072–1078.
[Kuz'mina L.G., Kucherepa N.S., Rodnikova M.N. X-ray diffraction study of *p*-(alkoxybenzylidene)-*p'*-toluidines $C_5H_{11}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$ and $C_8H_{17}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$. *Crystallogr. Rep.* 2008;53(6):1016–1022. <https://doi.org/10.1134/S1063774508060175>]
[Original Russian Text: Kuz'mina L.G., Kucherepa N.S., Rodnikova M.N. X-ray diffraction study of *p*-(alkoxybenzylidene)-*p'*-toluidines $C_5H_{11}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$ and $C_8H_{17}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$. *Kristallografiya.* 2008;53(6):1072–1078 (in Russ.).]

Об авторах:

Сырбу Светлана Александровна, д.т.н., профессор, заместитель начальника (по развитию внебюджетной деятельности) ФГБОУ ВО «Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России» (153040, Россия, Иваново, пр-т Строителей, 33). E-mail: syrbye@yandex.ru. Scopus Author ID 57212932207, ResearcherID R-6470-2017, <https://orcid.org/0000-0002-0694-7508>

Федоров Михаил Сергеевич, к.х.н., доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» (153025, Россия, Иваново, ул. Ермака, 39). E-mail: fedorovms@ivanovo.ac.ru. Scopus Author ID 54990030800, ResearcherID E-6231-2017, <https://orcid.org/0000-0003-4945-2967>

Лапыкина Елена Андреевна, к.х.н., доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» (153025, Россия, Иваново, ул. Ермака, 39). E-mail: ealapikina@yandex.ru. Scopus Author ID 26537603100, ResearcherID U-1734-2019, <https://orcid.org/0000-0002-6686-4077>

Новиков Виктор Владимирович, к.т.н., доцент кафедры фундаментальной физики и нанотехнологий ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» (153025, Россия, Иваново, ул. Ермака, 39). E-mail: novikov-ww@mail.ru. Scopus Author ID 55675223420, ResearcherID S-5851-2017, <https://orcid.org/0000-0002-9036-3205>

About the authors:

Svetlana A. Syrbu, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Deputy Head for the Development of Extra-budgetary Activities, Ivanovo Fire and Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters (33, Stroitelei pr., Ivanovo, 153040, Russia). E-mail: syrbye@yandex.ru. Scopus Author ID 57212932207, ResearcherID R-6470-2017, <https://orcid.org/0000-0002-0694-7508>

Mikhail S. Fedorov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Fundamental and Applied Chemistry, Ivanovo State University (39, Ermaka ul., Ivanovo, 153025, Russia). E-mail: fedorovms@ivanovo.ac.ru. Scopus Author ID 54990030800, ResearcherID E-6231-2017, <https://orcid.org/0000-0003-4945-2967>

Elena A. Lapykina, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Fundamental and Applied Chemistry, Ivanovo State University (39, Ermaka ul., Ivanovo, 153025, Russia). E-mail: ealapikina@yandex.ru. Scopus Author ID 26537603100, ResearcherID U-1734-2019, <https://orcid.org/0000-0002-6686-4077>

Victor V. Novikov, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Fundamental Physics and Nanotechnology, Ivanovo State University (39, Ermaka ul., Ivanovo, 153025, Russia). E-mail: novikov-ww@mail.ru. Scopus Author ID 55675223420, ResearcherID S-5851-2017, <https://orcid.org/0000-0002-9036-3205>

*Поступила: 04.03.2021; получена после доработки: 29.03.2021; принята к опубликованию: 28.04.2021.
The article was submitted: March 04, 2021; approved after reviewing: March 29, 2021; accepted for publication: April 28, 2021.*