

УДК 547.571+532.783

Е. В. Бобрицкая¹, В. В. Александрыйский^{1,2}, И. В. Новиков¹, С. А. Кувшинова¹
В. А. Бурмистров^{1,2}

**ВЛИЯНИЕ НЕМЕЗОМОРФНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.
III. СМЕСИ ЦИАНОПРОИЗВОДНЫХ МЕЗОГЕНОВ
С ГИДРОКСИЛПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОНИТРИЛА**

**INFLUENCE OF NON-MESOMORPHIC ADDITIVES ON THE PROPERTIES
OF LIQUID CRYSTALLINE MATERIALS. III. MIXTURES OF
CYANOSUBSTITUTED LC WITH HYDROXYL DERIVATIVES
OF BENZONITRILE**

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений,
153460 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7. E-mail: NMR@isuct.ru;

²Институт химии растворов РАН, Иваново
153045 Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: burmistrov@isuct.ru

Изучено влияние полярных немезоморфных добавок: 4-гидрокси-4'-цианобифенила и 4-(6-гидроксигексилокси)бензонитрила на мезоморфные, диэлектрические и ориентационные свойства нематических 4-(транс-4'-пентилциклогексил) бензонитрила (5PCH) и 4-пентилокси-4'-цианобифенила (5OCB). Показано, что добавление полярных немезогенов увеличивает диэлектрическую анизотропию мезоморфной композиции. Установлено эффективное встраивание 4-гидрокси-4'-цианобифенила в матрицу жидкого кристалла, связанное с образованием H-комплексов мезоген-немезоген.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, смеси, немезоморфные добавки, диэлектрические и ориентационные свойства, анизотропия, ассоциация, водородная связь.

The influence of polar aromatic non-mesogenic additives 4-hydroxy-4'-cyanobiphenile, 4-(6-hydroxyhexyloxy)benzonitrile on the mesomorphic, dielectric and orientational properties of 4-(trans-4'-pentylcyclohexyl)benzonitrile(5PCH) and 4-pentyloxy-4'-cyanobiphenyl (5OCB) was studied. It was shown that addition of polar non-mesomorphic compounds results in dielectric anisotropy rise. More effective arrangement of 4-hydroxy-4'-cyanobiphenile connected with H-complex formation was established.

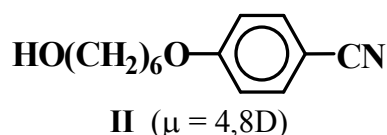
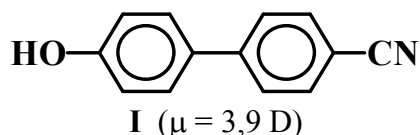
Key words: liquid crystals, mixtures, non-mesomorphic additives, dielectric and orientational properties, anisotropy, association, H-bond.

Введение

Диэлектрические свойства нематических цианопроизводных бифенила и фенилциклогексана представляют интерес в связи с широким использованием в жидкокристаллических композициях для электрооптических устройств [1, 2]. При этом эффективным инструментом влияния на свойства ЖК, в том числе на диэлектрические,

является допирование различного рода немезогенами. Например, было показано значительное увеличение диэлектрической анизотропии 5СВ при введении добавок, содержащих одну или две нитрильных групп [3, 4]. В работе [5] нами было изучено влияние малых количеств моно- и дицианопроизводных бензонитрила на диэлектрические свойства жидкокристаллической смеси на основе цианобифенилов ЕЗ, образующей нематическую фазу в широком температурном интервале. При этом было установлено, что степень воздействия немезоморфных добавок на диэлектрические свойства ЖК не коррелирует с их полярностью. Так, менее полярный 4-(6-гидроксигексилокси)бензонитрил, повышает диэлектрическую анизотропию ЖК-смеси в большей степени чем дицианопроизводные добавки за счет межмолекулярного Н-связывания, конкурирующего с антипараллельной ассоциацией молекул мезогена. Аналогичное воздействие образования водородных связей на свойства ЖК было обнаружено также при добавлении *n*-аминобензонитрила [6].

В представляемой работе нами были исследованы мезоморфные, диэлектрические, оптические и ориентационные свойства растворов производных бензонитрила: 4-гидрокси-4'-цианобифенила(I) и 4-(6-гидроксигексилокси)-4'-бензонитрила (II) в нематических ЖК: 4-(*транс*-4'-пентилциклогексил)бензонитриле (5РСН) и 4-пентилокси-4'-цианобифениле (5ОСВ).



Экспериментальные методы

Нематические ЖК 5РСН, 5ОСВ, а также 4-гидрокси-4'-цианобифенил (I) фирмы Merck использовали без дополнительной очистки.

4-(6-гидроксигексилокси)бензонитрил (II) получен кипячением 4-гидроксибензонитрила и 6-хлор-1-гексанола в ДМФА в присутствии поташа. Продукт очищали перекристаллизацией из смеси этанола с водой.

Смеси мезоген-немезоген готовили гравиметрически в запаянных стеклянных ампулах, снабженных мешалкой.

Температуры фазовых переходов жидкокристаллических растворов немезогенов определяли термомикроскопически в режиме нагревания образцов со скоростью 0,1 град/мин. и контролировали при измерении диэлектрических и рефрактометрических постоянных. Диэлектрическую проницаемость (ϵ) измеряли на частоте 10 КГц с использованием прибора LCR-817 (*INSTEK*) в термостатируемой (с точностью $\pm 0,01$ град.) плоскопараллельной ячейке с зазором 0,2 мм, помещенной в магнитное поле 0,2 Т. Погрешность определения ϵ не превышала $\pm 0,02$. Двулучепреломление $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ измеряли рефрактометрическим способом [5] на длине волны 589 нм с точностью $\pm 0,02$.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрической анизотропии бинарных смесей 5PCH-I (а, б) и 5OCB-I (с, д) от приведенной температуры ($T_{\text{прив}} = T - T_{\text{NI}}$).

Анализ данных показывает, что добавление полярных немезоморфных соединений приводит к заметному увеличению компонент диэлектрической проницаемости ЖК как в мезофазе (ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp}), так и в изотропножидком состоянии (ϵ_I) (рис. 1, а, с).

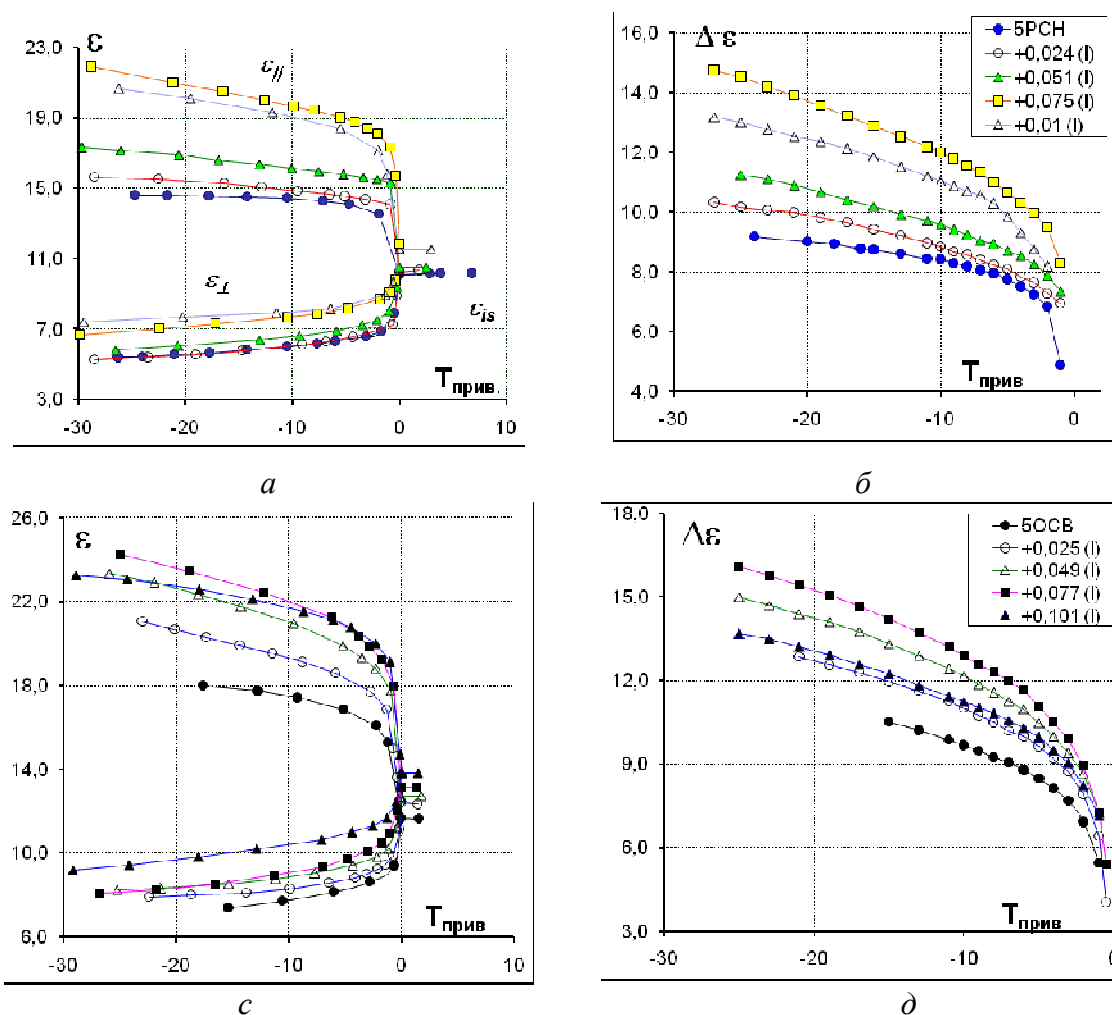


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а, с) и анизотропии (б, д) систем ЖК + 4-гидрокси-4'-цианобифенил (I)

Анализ результатов (рис. 1, б, д; табл. 1) показал также, что добавление 4-гидрокси-4'-цианобифенила в 5OCB и 5PCH приводит к росту и диэлектрической анизотропии. Причем следует отметить, что эффективность I выше по сравнению с 4-(6-гидроксигексилокси)бензонитрилом (II), особенно в 5PCH. При этом возрастание анизотропии диэлектрической проницаемости систем ЖК-I происходит до концентраций порядка $0,05 \div 0,075$ мол. дол. и в дальнейшем несколько снижается (рис. 2, а).

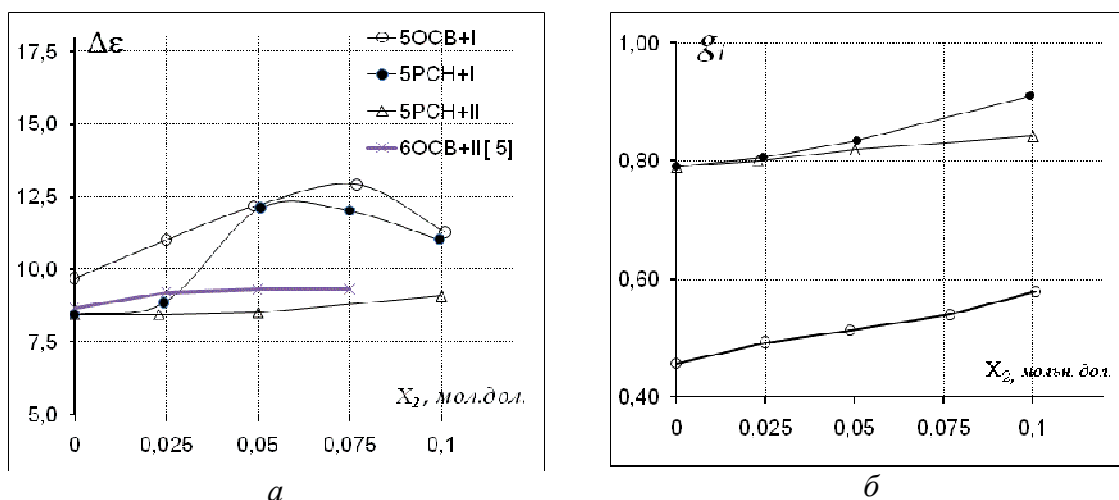


Рис. 2. Концентрационные зависимости:
 а – диэлектрической анизотропии бинарных систем ЖК-немезоген при $T_{прив.} = -10\text{ }^\circ\text{C}$,
 б – фактора Кирквуда в изотропной фазе при T_{NI}

Таблица 1

Диэлектрические свойства ЖК систем

ЖК+немезоген	$\delta\epsilon$	$\epsilon_{ }$	ϵ_{\perp}	$\Delta\epsilon$
5PCN	1,1	14,43	5,99	8,44
5PCN+HO6OBN	1,2	15,58	6,51	9,07
5PCN +HOСВ	-0,2	19,04	8,01	11,03
5OCB	0,9	17,46	7,79	9,67
5OCB+HOСВ	-0,4	21,68	10,42	11,27
6OCB ^{a)}	1,4	16,03	7,49	8,54
6OCB+ HO6OBN*	1,0	17,76	7,81	9,95

^{a)} по данным работы [5]

В то же время, добавление **II** в 5PCN оказывает меньшее влияние на диэлектрическую анизотропию по сравнению с 6OCB [5] (табл. 1) и смесью E3 [5], а параметр ($\delta\epsilon = \epsilon_{экстр} - \bar{\epsilon}$), характеризующий отклонение средней проницаемости мезофазы $\bar{\epsilon}$ от экстраполированных из изотропной фазы величин ($\epsilon_{экстр}$) немного возрастает. Возможно, это указывает на отличия в ассоциативном поведении 4-(транс-4'-пентилциклогексил)-бензонитрила по сравнению с алкилоксицианобифенилами. Кроме того, при добавлении немезогена **I** наблюдается смена знака величины $\delta\epsilon$, что свидетельствует о значительных изменениях в степени диполь – дипольной ассоциации цианопроизводных ЖК.

Очевидно, что такое поведение диэлектрических свойств систем ЖК-немезоген связано с характером межмолекулярных взаимодействий, а также с надмолекулярной структурой мезофазы и ее ориентационными свойствами. Известно, что поведение циано-

нопроизводных ЖК во многом определяется диполь-дипольной ассоциацией полярных молекул [2, 7]. Введение добавок, очевидно, оказывает влияние на ассоциативные процессы, что должно изменять дипольную структуру мезофазы.

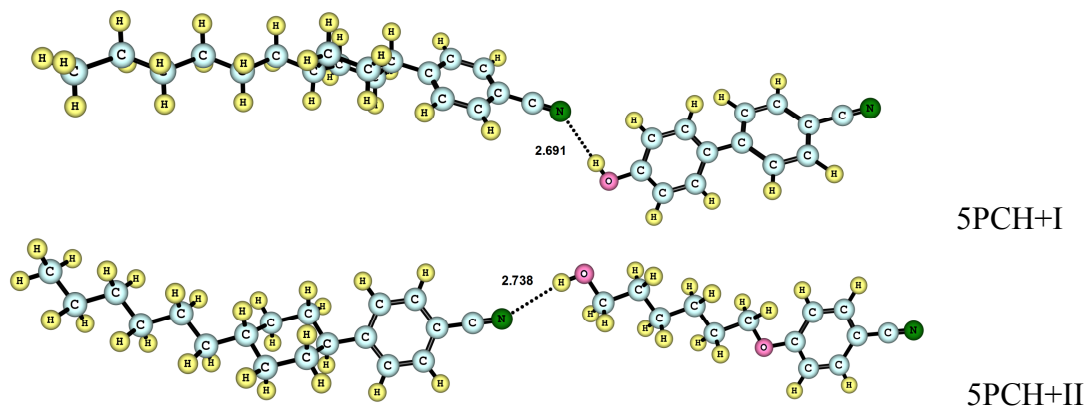


Рис. 3. Структура Н-комплексов 5PCN+немезоген по данным АМ1

На наш взгляд, образование комплексов с водородной связью (рис. 3) может приводить к следующим наиболее важным эффектам:

1. Образование супермолекул ЖК+I, ЖК+II должно сопровождаться увеличением суммарного дипольного момента, направленного вдоль оптической оси ЖК, и, соответственно, повышением параллельной составляющей диэлектрической проницаемости (ϵ_{\parallel}). Это подтверждается при оценке дипольных моментов супермолекул ЖК+немезоген по данным квантово-химических расчетов (АМ1) (табл. 2), а также более сильным увеличением продольной компоненты диэлектрической проницаемости бинарных систем (рис. 1, табл. 1).
2. Образование такого рода комплексов с Н-связью должно приводить к эффективно-му встраиванию немезогена в матрицу ЖК. Это подтверждается слабым влиянием добавок на оптическую анизотропию и степень ориентационной упорядоченности бинарных систем (табл. 2). Кроме того необходимо отметить, что добавление 4-гидрокси-4'-цианобифенила (I) в отличие от II и других немезогенов [5, 6], как в 5PCN, так и в 5OCB не приводит к дестабилизации мезофазы, а напротив, увеличение содержания I сопровождается некоторым ростом температур просветления, о чем свидетельствуют положительные величины параметра $\beta_N = -(\delta T^* / \delta x_2)_N$ (где x_2 – мольная доля немезогена, $T^* = T/T_{NI}$ – приведённая температура, T_{NI} – температура нематико – изотропного перехода чистого жидкого кристалла), характеризующего наклоны граничных линий нематик-изотроп фазовых диаграмм (табл. 2). Такого рода эффекты наблюдаются, как правило, для нематических растворов жестких анизометричных молекул [8]
3. Межмолекулярное Н-связывание можно рассматривать как взаимодействие, конкурирующее с антипараллельной ассоциацией молекул мезогена, которая, как известно [7], приводит к компенсации диполей и снижению эффективного значения μ .

Таблица 2

Свойства ЖК-композиций

ЖК+немезоген	μ , D ^{c)}	β_N	Δn ^{b)}	S ^{b)}	g_i	N_{dim}
5PCH	3,97	-	0,088	0,56	0,79	0,12
5PCH +I ^{a)}	8,61	0,118	0,089	0,54	0,91	0,05
5PCH +II ^{a)}	8,97	-0,182	0,089	0,55	0,84	0,09
5OCB	4,64	-	0,163	0,56	0,46	0,37
5OCB +I ^{a)}	9,26	0,219	0,162	0,54	0,58	0,27

^{a)} X₂=0,1 мольн. дол. ; ^{b)} при T_{прив.} = -10°. ^{c)} по данным АМ1

Для выявления особенностей ассоциативного состояния ЖК-композиций нами была проведена оценка диполь-дипольной корреляции исследуемых систем с использованием параметра Кирквуда: $g = \mu_{эфф}/\mu$ [5, 6]. Для расчета g фактора нами были использованы величины молекулярных дипольных моментов, рассчитанные по методу АМ1. Для систем мезоген-немезоген использовали аддитивную величину μ . Эффективный дипольный момент $\mu_{эфф}$ рассчитывали с использованием данных по диэлектрической проницаемости и средних коэффициентов преломления для температур перехода нематик – изотроп со стороны изотропножидкой фазы.

Величины параметров Кирквуда для изотропной фазы нематиков 5OCB (табл. 2), 6OCB [5] свидетельствуют о достаточно сильной антипараллельной ассоциации с компенсацией дипольных моментов. Расчёт величин доли ассоциатов в изотропной фазе [9]: $N_d = (1 - g_i)/(1 + g_i)$ показывает, что в 5OCB – 37 % молекул находятся в состоянии антипараллельных димеров, в 6OCB – 34 % [5]. В меньшей степени это проявляется для (5PCH) – $g_i = 0,8$; $N_d = 0,12$.

Анализ расчетных величин (табл. 2) показывает, что введение немезогенов I, II как в 5PCH так и в 5OCB сопровождается увеличением g и, соответственно, уменьшением степени диполь-дипольной антипараллельной ассоциации.

Отметим также, что с ростом концентрации немезогенов параметр Кирквуда монотонно увеличивается (рис. 2, б), что отражает уменьшение степени диполь-дипольной ассоциации. При этом более эффективно это происходит для систем, содержащих 4-гидрокси-4'-цианобифенил (рис. 2, б, табл. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 09-03-00556а, 09-03-12161-офи-м и аналитической ведомственной целевой программы Рособразования (проект РНП 2.1.1/3207).

Список литературы

1. Kelly S. M. // Handbook of Advanced Electronics and Photonic Materials and Devices, edited by Nalwa / ed. S. M. Kelly, M. O’Neil. 2000. Vol. 7.
2. Dunmur D. A. Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics / ed. D. A. Dunmur, A. Fukuda, G. R. Luckhurst. INSPEC. EMIS Group, UK : London, 2001. 671 p.

- ~~~~~
3. *Wu S. T.* Reflective Liquid Crystal Displays / ed. S. T. Wu, D. K. Yang. John Wiley & Sons, New York, 2001. 352 p.
 4. *Wu S. T. et al.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 37. № 10B. P. L1254 – L1258.
 5. *Александровская Е. В. и др.* // *ЖФХ.* 2008. Т. 82. № 7. С. 1364 – 1367.
 6. *Бобрицкая Е. В., Новиков И. В., Волков В. В. и др.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2009. Вып. 2. С. 39 – 44.
 7. *de Jeu W. H.* Liquid crystalline materials: physical properties and intermolecular interactions // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1983. A309. P. 217 – 229.
 8. *Kronberg B., Bassignana J., Patterson D.* // *J. Phys. Chem.* 1978. Vol. 82. P. 1719.
 9. *Dalmolen L. G. P., de Jeu W. H.* // *J. Chem. Phys.* 1983. № 78. P. 7353 – 7362.

Поступила в редакцию 16.02.2010 г.