

УДК 547.571+532.783

*В. В. Александрийский<sup>1,2</sup>, Е. В. Бобрицкая<sup>1,2</sup>, В. А. Бурмистров<sup>1,2</sup>, О. И. Койфман<sup>1,2</sup>*

**ВЛИЯНИЕ НЕМЕЗОМОРФНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.  
VII. БИНАРНЫЕ СМЕСИ 4-ГЕКСИЛОКСИБЕНЗИЛИДЕН-4'-ТОЛУИДИН –  
НЕМЕЗОГЕН**

**INFLUENCE OF NON-MESOMORPHIC ADDITIVES ON PROPERTIES  
OF LIQUID CRYSTALLINE MATERIALS.**

**VII. 4-HEXYLOXYBENZYLIDENE-4'-TOLUIDINE – NON-MESOGEN  
BINARY MIXTURES**

<sup>1</sup>НИИ Макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000 Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7. E-mail: nmr@isuct.ru

<sup>2</sup>УРАН Институт химии растворов РАН им. Г. А. Крестова,  
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

*Изучены мезоморфные и диэлектрические свойства бинарных смесей на основе нематического 4-гексилоксибензилиден-4'-толуидина, содержащих немезоморфные соединения (4-аминобензонитрил, 4-нитроанилин, имидазол, азобензол, 4-гидрокси-4-цианобифенил). Показано, что допирование полярными добавками за исключением имидазола сопровождается ростом диэлектрической анизотропии мезоморфной композиции. Проанализировано влияние водородных связей и структуры Н-комплексов мезоген-немезоген на свойства бинарных систем.*

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

*The mesomorphic and dielectric properties of the binary mixtures on the base of nematic 4-hexyloxybenzylidene-4'-toluidine containing non-mesogenic compounds (4-aminobenzonitrile, 4-nitroaniline, imidazole, azobenzene, hydroxycyanobiphenyle) were studied. It was shown that addition of polar compound (excluding imidazole) resulted in increase of dielectric anisotropy of the mesomorphic mixture. The influence of H-bonding and H-complex structure on properties of the binary mixtures was analyzed.*

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

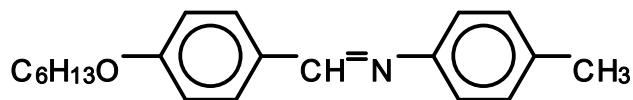
### **Введение**

Исследование физико-химических свойств жидкокристаллических систем, допированных различного рода немезогенами, содержащими в структуре химически активные функциональные группы, представляет практический и теоретический интерес. Так, например, в жидкокристаллических композициях используемых в электрооптических устройствах зачастую в качестве немезоморфных добавок выступают дихроичные красители и стабилизаторы [1]. При этом большинство дихроичных красителей [1] содержит в структуре полярные и амфипротонные заместители, способные к образованию межмолекулярных водородных связей [2].

Ранее в результате исследования мезоморфных, оптических и ориентационных свойств ряда систем мезоген – немезоген [3—8] нами было установлено заметное влияние образования супермолекул при самосборке мезогенов и полярных немезоморфных

добавок на свойства ЖК. Было показано, что ориентационная корреляция молекул компонентов при образовании Н-комплексов может быть использована как эффективный инструмент управления свойствами ЖК материалов, например, в случае полярных немезогенов, диэлектрической анизотропией [4—8]. Наибольший эффект наблюдался для цианпроизводных ЖК, для которых характерно образование продольных Н-комплексов мезоген – немезоген с участием нитрильной группы ЖК [4—6].

В то же время большое число мезогенных соединений содержит в своей структуре мостиковые электронодонорные группы, способные к образованию латеральных водородных связей [9]. Однако, в отличие от обычных изотропных растворов, образование водородных связей с поперечным относительно директора расположением компонентов в мезофазе затруднено стерически. Между тем в работах [9—15] нами было показана возможность осуществления такого рода Н-связей с участием модельных протонодоноров (уксусной кислоты, спиртов, *n*-нитроанилина) и производных бензилиденанилина, а также изучена их структура и влияние на свойства ЖК. В связи с этим, представляет интерес исследование физико-химических свойств растворов полярных немезогенов с химически активными группами в нематических основаниях Шиффа. В данной работе были изучены мезоморфные, диэлектрические и оптические свойства растворов 4-аминобензонитрила (ABN), 4-нитроанилина (PNA), имидазола (Im), азобензола (AB), 4-гидрокси-4'-цианобифенила (НОСВ) в 4-гексилоксибензилиден-4-толуидине (6ОВТ):



### Экспериментальные методы

Нематический 4-гексилоксибензилиден-4'-толуидин (6ОВТ), квалификации «ч.д.а.» подвергали очистке двукратной перекристаллизацией из этанола и последующему вакуумированию до постоянства температур фазовых переходов:  $T_{C \rightarrow N} = 57,0$  °С,  $T_{N \rightarrow I} = 73,5$  °С.

Немезоморфные соединения 4-аминобензонитрил, 4-нитроанилин, азобензол очищали по стандартным методикам [16]. Имидазол и 4-гидрокси-4'-цианобифенил фирмы Merck использовали без дополнительной очистки. 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 индексов рефракции и диэлектрических постоянных.

Диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ) 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  $\epsilon$  не превышала  $\pm 0,02$ .

### Обсуждение результатов

Добавление немезоморфных веществ как правило сопровождается снижением температур фазовых переходов ЖК [17]. Дестабилизирующее воздействие немезогенов на мезофазу зависит в основном от геометрической анизотропии молекул добавки и их молекулярного объема. Влияние добавок на термостабильность ЖК можно характери-

зовать коэффициентами  $\beta_{N(I)} = -[dT^*/dX_2]$  (где  $T^*=T/T_{NI}$  — приведенная температура,  $X_2$  — мольная доля немезогена), представляющими собой наклоны граничных линий сосуществования нематической (N) и изотропножидкой (I) фаз бинарных систем мезоген – немезоген [18].

Анализ представленных в табл. 1 параметров  $\beta$  показывает, что наиболее сильное воздействие на термостабильность 6OBT из всех немезогенов оказывает азобензол (AB), несмотря на достаточно высокую геометрическую анизотропию ( $L/d$ ). Это связано, по-видимому, как с большим объемом молекулы, так и с особенностями молекулярной структуры оснований Шиффа и характером надмолекулярной упаковки мезофазы. Отметим также, что добавление азобензола в другой представитель нематических азометинов – МББА – сопровождается по данным работы [19] еще более сильным разрушением мезофазы  $\beta_N = -0,95$ . Отличие МББА от 6OBT состоит в большей ориентационной упорядоченности последнего [10]. При этом для растворов AB в нематических основаниях Шиффа ранее нами было обнаружено уменьшение плотности молекулярной упаковки [20]. В то же время для системы AB – 4-гексилокси-4-цианобифенил (6OCB) было показано аномальное возрастание коэффициента молекулярной упаковки и ориентационной упорядоченности растворов с концентрацией немезогена  $\approx 0,125$  мол. доли [21]. Среди предполагаемых причин неаддитивного поведения называлось возможное влияние азобензола на упорядоченность алифатических заместителей 6OCB. По-видимому, и в системах на основе ОШ встраивание AB осуществляется преимущественно в области терминальных фрагментов.

Таблица 1

**Параметры фазовых диаграмм ( $\beta_N$ ) растворов немезогенов в 4-гексилокси-4'-бензилидентолуидине**

	$L / d$ <sup>a)</sup>	$V_1/V_2$ <sup>b)</sup>	$\beta_N$ , град/мольн.д.
6OBT	3,51	-	-
6OBT +ABN	1,76	2,55	-0,12
6OBT +Im	1,05 <sup>c)</sup>	5,23	-0,18
6OBT +AB	1,77	1,80	-0,49 [22]
6OBT +PNA	1,83	2,48	-0,19
6OBT + НОСВ	2,09	1,66	-0,24

<sup>a)</sup> – отношение длины молекулы  $L$  к толщине  $d$   
<sup>b)</sup> – отношение молекулярных объемов ЖК и немезогена  
<sup>c)</sup> – для димера имидазола  $L / d = 1,74$

При рассмотрении коэффициентов  $\beta$  для растворов остальных немезогенов необходимо учитывать образование комплексов с водородной связью с участием электронодонорной группы  $CH=N$  [14,23]. Отметим практически одинаковое воздействие на мезофазу добавления имидазола, 4-нитроанилина и 4-гидрокси-4-цианобифенила, несмотря на различия в геометрических параметрах немезогенов. Так для системы 6OBT–PNA наблюдается увеличение разрушающего воздействия на мезофазу, по сравнению с растворами в цианпроизводных ЖК (6OCB–PNA)  $\beta_N = -0,123$  (5PCH+AB)  $\beta_N = -0,375$  [3]). В работе [14] нами были изучены ориентационные свойства систем ЖК–PNA и было показано влияние образования Н-комплексов ЭББА с  $n$ -нитроанилином на ориентационные свойства бинарных систем, несмотря на стерические ограничения со стороны мезоморфной матрицы. В случае растворов имидазола стерические

ческие препятствия к образованию Н-связей должны быть менее ощутимы. Это отражается в близких величинах параметров  $\beta_N$  для систем 6ОВТ+Im (табл. 1) и 5ОСВ+Im  $\beta_N = -0,14$  [7]. Однако при этом необходимо учитывать и склонность имидазола к ассоциации за счет Н-связей [24]. Образование линейных ассоциатов (димеров) сопровождается увеличением геометрической анизотропии добавки, что может благоприятно сказываться на встраивании в ЖК-матрицу.

Ранее нами было обнаружено, что для растворов 4-гидрокси-4'-цианобифенила (НОСВ) в 5ОСВ и 5РСН коэффициенты  $\beta$  положительны (5РСН + НОСВ 0,118, 5ОСВ+НОСВ 0,219 [6]). Такое поведение характерно для нечасто встречающихся немезогенов, которые стабилизируют мезофазу. В тоже время, введение НОСВ в основание Шиффа (4-гексилокси-4'-бензилидентолуидин) — приводит к достаточно сильной дестабилизации мезофазы. Основные отличия структуры 6ОВТ от цианпроизводных ЖК состоят в наличии мостиковой группы  $\text{CH}=\text{N}$  и отсутствии терминальной нитрильной группы. В то же время для растворов 4-аминобензонитрила в 6ОВТ наблюдается небольшое уменьшение воздействия на температуру просветления по сравнению с цианпроизводными растворителями (5РСН+ABN) -0,19 (5ОСВ+ABN) -0,21 [5]. Это указывает на некоторые отличия в ассоциативном поведении этих систем от растворов 4-нитроанилина — близкого по геометрическим параметрам немезогена.

При рассмотрении диэлектрических свойств систем мезоген-немезоген необходимо учитывать особенности структуры нематического 4-гексилоксибензилиден-4'-толуидина (6ОВТ) — например, апланарность центрального ароматического ядра молекулы [25—27]. Кроме того, благодаря присутствию в структуре оснований Шиффа полярных групп  $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{N}$  — тотальный молекулярный дипольный момент составляет, в частности, для 6ОВТ 2,33 D, при этом направление результирующего вектора дипольного момента таково, что угол с направлением длинной оси молекулы составляет 70 град., В связи с этим диэлектрическая анизотропия 6ОВТ не велика, а для ряда нематических ОШ близка к нулю. Между тем для данного класса ЖК обнаружена диполь-дипольная ассоциация, оказывающая влияние на свойства мезофазы [28]. Для 6ОВТ коэффициент Кирквуда ( $g = \mu_{\text{эфф}} / \mu$ ) [4—7], представляющий собой отношение усредненного по всему молекулярному ансамблю эффективного дипольного момента образца ( $\mu_{\text{эфф}}$ ) к молекулярному дипольному моменту ( $\mu$ ) составляет 0,49 — что свидетельствует о сильной антипараллельной ориентационной корреляции диполей.

На рис. 1 приведены зависимости диэлектрической проницаемости системы 6ОВТ+ABN от приведенной температуры ( $T_{\text{прив}} = t - t_{\text{NI}}$ ).

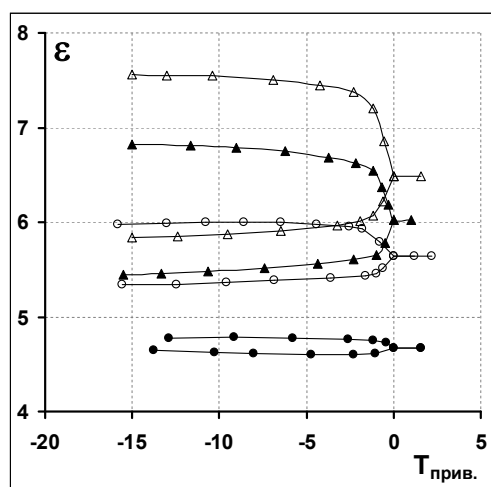


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости системы 6ОВТ+ABN ( -●- 6ОВТ, -○- +0,025 м.д. ABN, -▲- +0,050 м.д. ABN, -Δ- +0,075 м.д.

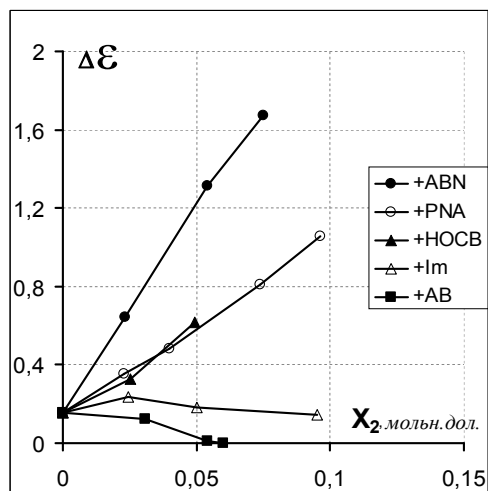


Рис. 2. Концентрационные зависимости диэлектрической анизотропии систем 6OBT+немезоген ( при T<sub>прив</sub> = -10 град)

Таблица 2

Диэлектрические свойства растворов\* немезогенов в 4-гексилокси-4'-бензилидентолуидине

	$\epsilon_{\parallel}$	$\epsilon_{\perp}$	$\Delta\epsilon$	$g_{is}$	$\mu, D^{**}$
6OBT	4,78	4,63	0,15	0,49	2,3
6OBT +ABN	7,55	5,87	1,67	0,73	5,4
6OBT +Im	4,81	4,64	0,17	-	3,6
6OBT +AB	4,75	4,69	0,06	0,42	0
6OBT +PNA	5,78	4,96	0,81	-	6,3
6OBT + НОСВ	6,81	6,05	0,76	-	3,4

\*- X<sub>2</sub> = 0,1 мол. доли; при T<sub>прив.</sub> = -10°  
 \*\* - молекулярный дипольный момент ЖК и немезогенов

Анализ результатов показывает, что добавление полярных молекул PNA, ABN НОСВ приводит к заметному возрастанию как отдельных компонент диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{\parallel}$ ,  $\epsilon_{\perp}$ ,  $\epsilon_{is}$  рис. 1), так и анизотропии  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  (рис. 2, табл. 2). Наиболее сильное влияние оказывает 4-аминобензонитрил. Анализ ассоциативного состояния системы 6OBT-ABN обнаружил так же заметное снижение степени корреляции  $g_{is}$  молекул ЖК (табл. 2). Возможно, это связано как с образованием Н-комплексов, так и с диполь-дипольной ассоциацией мезоген – немезоген.

В то же время добавление неполярного азобензола закономерно не влияет на диэлектрические свойства нематического основания Шиффа (6OBT) (рис. 2) и его ассоциативное состояние (табл. 2).

Отметим также, что сильнополярный имидазол, в отличие от растворов в цианпроизводных ЖК [7], только при небольшом содержании (~ до 0,03 мол. дол.) увеличивает диэлектрическую анизотропию нематического основания Шиффа. Дальнейшее увеличение концентрации Im сопровождается незначительным падением анизотропии.

Вероятно, это может быть вызвано образованием Н-комплексов с участием атома азота мостиковой группы  $CN=N$  нематического производного толуидина и имидазо-

ла с преимущественно перпендикулярным относительно длинной оси молекулы ЖК расположением молекулы добавки (рис. 4).

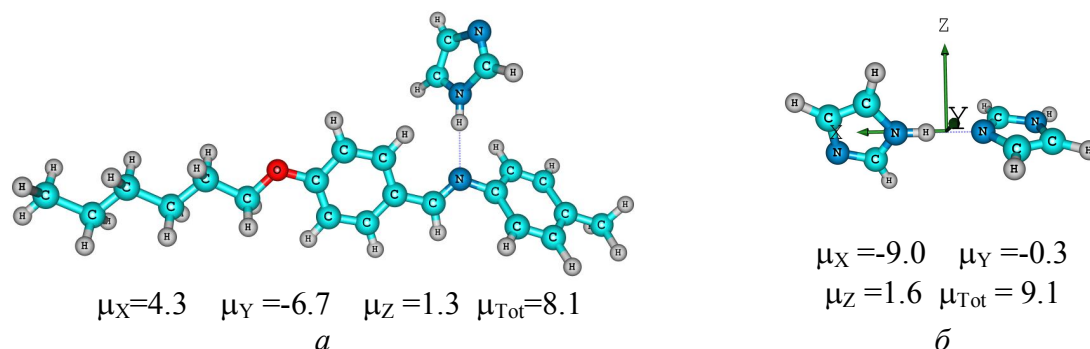


Рис. 4. Оптимизированные (RB3LYP/6-311G(d, p)) структуры и дипольные моменты Н-комплекса 6ОБТ-имидазол (а) и димера имидазола (б)

Такая структура Н-комплекса благоприятствует возрастанию дипольного момента перпендикулярно длинной оси ЖК ( $\mu_Y$ ) (рис. 4) и, соответственно, должна приводить к возрастанию  $\epsilon_{\perp}$ . Между тем  $\epsilon_{\perp}$  при добавлении имидазола практически не меняется. На наш взгляд это происходит вследствие компенсационного вклада либо от «свободных» молекул, либо от ассоциатов имидазола, для которых вклад поперечной компоненты не значителен. Очевидно, подобный нелинейный характер концентрационной зависимости анизотропии диэлектрической проницаемости системы 6OBT-Im (рис. 2) связан с различным соотношением в растворах ассоциатов и Н-комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-5844.2013.3, гранта РФФИ № 12-03-00370-а, и программы президиума РАН № 24.

#### Список использованной литературы

1. Seki H., Uchida T., Shibata Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. Vol. 24. P. 299—301.
2. Kreuzer M., Benkler E., Paparo D., Casillo G., Marrucci L. // Phys. Rev. E. 2003. Vol. 68. P. 011701.
3. Александрійская Е. В., Новиков И. В., Александрійский В. В., Бурмистров В. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2. С. 72—77.
4. Александрійская Е. В., Кувишинова С. А., Новиков И. В., Александрійский В. В. и др. // ЖФХ. 2008. Т. 82, № 7. С. 1364—1367.
5. Бобрицкая Е. В., Новиков И. В., Волков В. В., Александрійский В. В., Бурмистров В. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 2. С. 39—44.
6. Бобрицкая Е. В., Александрійский В. В., Новиков И. В., Кувишинова С. А., Бурмистров В. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 1. С. 94—100.
7. Бобрицкая Е. В., Александрійский В. В., Новиков И. В., Бурмистров В. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 4. С. 70—76.
8. Бобрицкая Е. В., Александрійский В. В., Новиков И. В., Бурмистров В. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 2 (36). С. 83—89.
9. Александрійский В. В., Бурмистров В. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2 (24). С. 5—20.
10. Бурмистров В. А., Александрійский В. В., Койфман О. И. // ЖФХ. 1988. Т. 62, № 4. С. 967—971.

- ~~~~~
11. *Burmistrov V. A., Alexandriysky V. V., Koifman O. I.* // *Liquid Crystals*. 1992. Vol. 12, № 3. P. 403—415.
  12. *Burmistrov V. A., Alexandriysky V. V., Koifman O. I.* // *Liquid crystals*. 1995. Vol. 18, № 4. P. 657—664.
  13. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В.* // *ЖФХ*. 1990. Т. 64. С. 826—829.
  14. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.* // *ЖФХ*. 1991. Т. 65. С. 694—698.
  15. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.* // *ЖОХ*. 1990. Т. 60. С. 2131—2135.
  16. *Artarego W., Chai C.* // 5th Edition, Elsevier Science. 2003. 608 p.
  17. *Молочко В. А., Пестов С. М.* Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. М. : ИПЦ МИТХТ. 2003. 242 с.
  18. *Морачевский А. Г., Соколова Е. П.* // *Физическая химия. Современные проблемы*. М. : Химия, 1984. С. 77—111.
  19. *Zhang Shu-Lin.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1981. Vol. 70. P. 183—194.
  20. *Александрийский В. В., Новиков И. В., Бурмистров В. А.* // *Деп. В ВИНТИ* 30.11.01. 2489-В2001.
  21. *Александрийский В. В., Новиков И. В., Пирогов А. И., Бурмистров В. А.* // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 2000. Т. 43, № 6. С. 36—39.
  22. *Александрийский В. В., Новиков И. В., Бурмистров В. А.* // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 2002. Т. 45, вып. 2. стр.17—19.
  23. *Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И.* // *ЖФХ*. 1990. Т. 64. С. 1273—1277.
  24. *Александрийский В. В., Трифонова И. П., Шутов И. Г., Колкер А. М., Бурмистров В. А.* // *Изв. вузов. Хим. и хим. технол.* 2004. Т. 47, вып. 4. С. 32—34.
  25. *Журко Г. А., Александрийский В. В., Бурмистров В. А.* // *Журн. структ. химии*. 2006. Т. 47, № 4. С. 642—647.
  26. *Zhurko G. A., Aleksandriiskii V. V., Burmistrov V. A.* // *Journal of Structural Chemistry*. 2006. Т. 47, № 4. С. 622—628.
  27. *Журко Г. А., Бурмистров В. А., Александрийский В. В.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2005. Вып. 1/2. С. 13—22.
  28. *Александрийский В. В., Волков В. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И.* // *ЖФХ*. 1999. Т. 73, № 7. С.1239—1243.

*Поступила в редакцию 13.09.2013 г.*