

УДК 547.571+532.783

Е. В. Бобрицкая¹, В. В. Александрийский^{1,2}, И. В. Новиков¹, В. А. Бурмистров^{1,2}

**ВЛИЯНИЕ НЕМЕЗОМОРФНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.
IV. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ СИСТЕМ ЖК – ИМИДАЗОЛ**

**INFLUENCE OF NON-MESOMORPHIC ADDITIVES ON PROPERTIES
OF LIQUID CRYSTALLINE MATERIALS.
IV. DIELECTRIC ANISOTROPY OF LC – IMIDAZOLE SYSTEM**

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

Изучены диэлектрические свойства бинарных систем на основе нематических жидких кристаллов 4-(транс-4'-пентилциклогексил) бензонитрила (5PCH) и 4-пентилокси-4'-цианобифенила (5OCB), содержащих добавки имидазола и 2-метилимидазола. Показано, что добавление полярных азаетероциклов приводит к увеличению диэлектрической анизотропии мезоморфной композиции, связанному с конкурирующим влиянием образования Н-комплексов мезоген-немезоген на ассоциативное состояние жидкокристаллического растворителя.

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

The influence of imidazole and 2-methylimidazole on the dielectric properties of 4-(trans-4'-pentylcyclohexyl)benzonitrile (5PCH) and 4-pentyloxy-4'-cyanobiphenyl (5OCB) was studied. It is shown that addition of polar non-mesogens results in dielectric anisotropy increase. This effect was caused by rival influence of H-bonding LC-non-mesogen on the dipole-dipole association of liquid-crystalline solvent.

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

Введение

В предыдущих работах [1 – 4] нами было показано влияние образования супермолекул мезоген-немезоген при самосборке мезогенов и полярных амфипротонных добавок на свойства жидкокристаллических композиций. На наш взгляд заметная ориентационная корреляция молекул компонентов при образовании Н-комплексов может быть использована как эффективный инструмент управления свойствами ЖК-материалов, и, в случае полярных немезогенов, диэлектрической анизотропией, как это было показано на примере гидроксилсодержащих бензонитрила [1, 3]. Представляет интерес исследование диэлектрических свойств ЖК-систем, допированных различного рода немезогенами, содержащими в структуре амфипротонные функциональные группы.

В качестве такого рода добавок нами были рассмотрены ароматические азаетероциклы – имидазол (Im) и 2-метилимидазол (2MeIm), обладающие достаточно высокой полярностью, небольшой анизотрией молекулы, а также способностью к ассоциации и комплексообразованию за счет Н-связей [5]. Отметим так же, что на основе соединений, содержащих в структуре азаетероциклические фрагменты (имидазол, пиридил, бипиридил) получен ряд устойчивых жидкокристаллических Н-комплексов с различными мезоморфными свойствами [6].

В представляемой работе нами были исследованы мезоморфные и диэлектрические свойства растворов имидазола и 2-метилимидазола в нематических ЖК: 4-(транс-4'-пентилциклогексил)бензонитриле (5PCH) и 4-пентилокси-4'-цианобифениле (5OCB).

Экспериментальные методы

Нематические ЖК 5PCH, 5OCB, а также немезогены Im, 2MeIm фирмы Merck использовали без дополнительной очистки. Смеси мезоген – немезоген готовили граvimетрически в запаенных 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 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 $\pm 0,02$.

Обсуждение результатов

Анализ мезоморфных свойств систем ЖК – имидазол показал, что добавление немезогенных соединений приводит к снижению температур просветления и уменьшению интервала существования мезофазы с ростом концентрации немезогена. При этом тип мезофазы (нематика) не меняется. Воздействие добавки на мезофазу можно оценить с использованием параметра $\beta_{N,I} = [dT^*/dx_2]_{N,I}$, где $T^* = T/T_{NI}$, x_2 – мольная доля добавки [7]. (Индексы N, I соответствуют граничным линиям сосуществования фаз в области перехода ($N \rightarrow N+I$ и $N+I \rightarrow I$)).

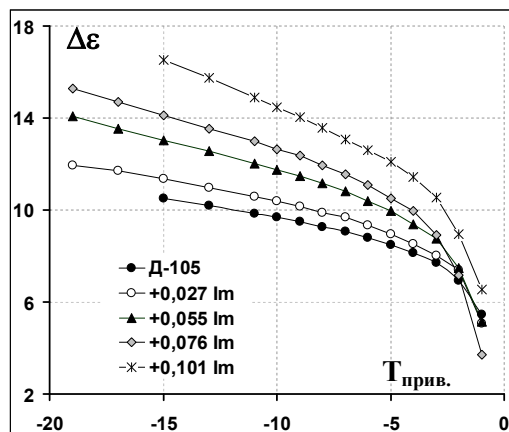
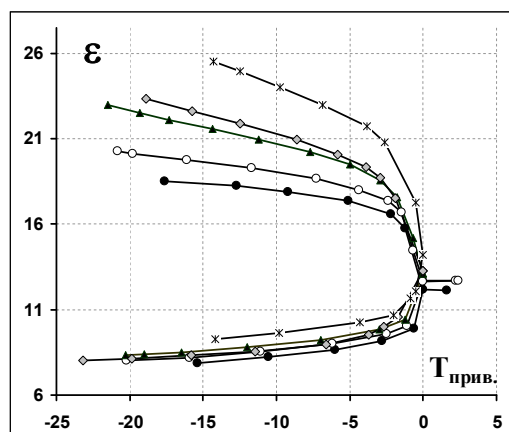
Таблица 1

Параметры фазовых диаграмм систем мезоген – немезоген

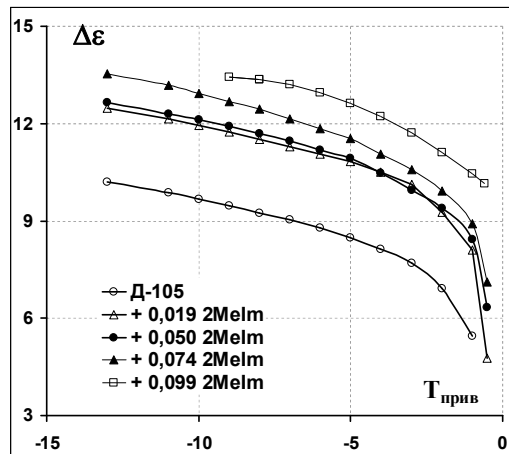
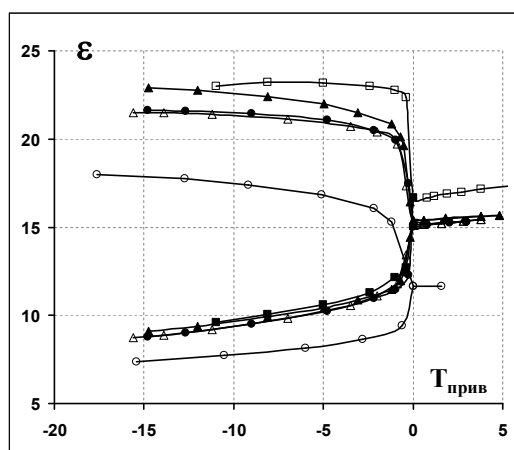
ЖК	немезоген	β_N	β_I
5PCH	Im	-0,14	-0,13
5OCB	Im	-0,14	-0,13
	2 MeIm	-0,17	-0,19

В табл. 1 приведены параметры $\beta_{N,I}$ свидетельствующие о достаточно слабом воздействии имидазола и 2-метилимидазола на мезофазу цианопроизводных ЖК (5OCB, 5PCH) по сравнению с влиянием более анизотричных добавок: 4-аминобензонитрила (5OCB+ABN $\beta_N = -0,21$, 5PCH+ABN $\beta_N = -0,19$) [3] и азобензола

5OCB+Im



5OCB+2MeIm



5PCH+Im

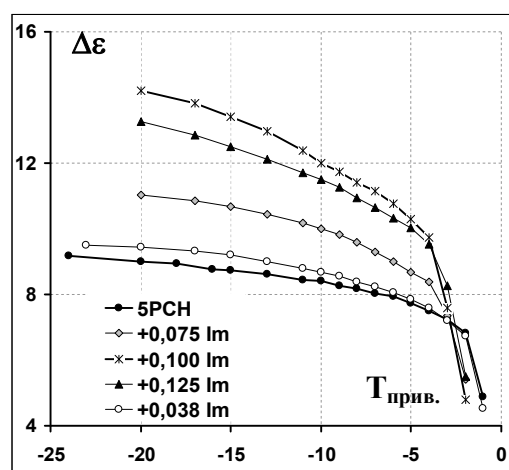
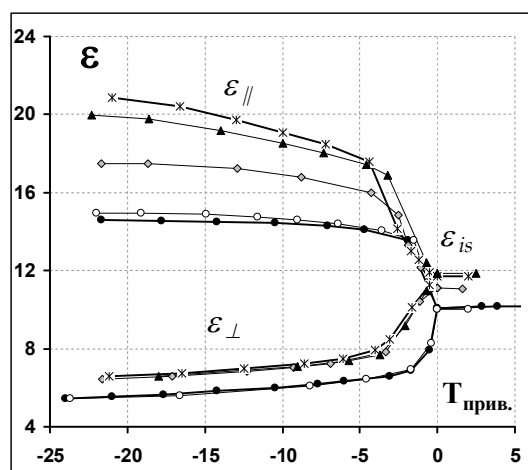


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и анизотропии бинарных систем

(5РСН+АБ $\beta_N = -0,37$ [2]). Возможно, это связано с особенностями специфических межмолекулярных взаимодействий мезоген – немезоген. Кроме того, необходимо учитывать и склонность имидазола к самоассоциации за счет Н-связей [5]. Образование линейных ассоциатов имидазола (димеров или тримеров) сопровождается увеличением геометрической анизотропии добавки, что может благоприятно сказываться на встраивании в ЖК-матрицу.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрической анизотропии бинарных смесей от приведенной температуры ($T_{\text{прив}} = T - T_{NI}$).

Анализ диэлектрических свойств представленных на рис. 1 и в табл. 2 показывает, что добавление полярных немезоморфных соединений приводит к заметному увеличению компонент диэлектрической проницаемости ЖК как в мезофазе ($\epsilon_{\parallel}$, $\epsilon_{\perp}$), так и в изотропножидком состоянии (ϵ_I).

Кроме того, добавление немезогенов в 5ОСВ и 5РСН вызывает изменение разницы между средней проницаемостью ($\epsilon_{\text{ср}}$) и значений экстраполированных из изотропножидкого состояния ($\epsilon_{\text{экстр}}$) $\delta\epsilon = \epsilon_{\text{экстр}} - \epsilon_{\text{ср}}$, что свидетельствует о снижении степени ассоциации цианопроизводных ЖК в мезофазе. Причем для растворов в 5ОСВ наблюдается смена знака $\delta\epsilon$, что связано, по-видимому, с наиболее сильным влиянием образования Н-комплексов ЖК-немезоген на диполь-дипольную корреляцию цианобифенилов.

Таблица 2

Диэлектрические свойства бинарных систем мезоген + немезоген
($X_2 = 0,1$ мол. доли.; при $T_{\text{прив.}} = -10^0$)

	$\bar{\epsilon}$	$\epsilon_{\text{экстр}}$	$\delta\epsilon$	$\epsilon_{\parallel}$	$\epsilon_{\perp}$	$\Delta\epsilon$
5ОСВ	11,01	11,87	0,86	17,46	7,79	9,67
5ОСВ+Im	13,93	13,66	-0,27	23,58	9,11	14,47
5ОСВ+2 MeIm	14,31	14,15	-0,16	23,43	9,75	13,68
5РСН	8,80	9,94	1,14	14,43	5,99	8,44
5РСН+Im	11,15	11,67	0,52	19,15	7,15	12,00

Отметим также довольно высокие значения диэлектрической анизотропии при добавлении имидазола, по сравнению с более полярными добавками 4-аминобензонитрилом и *n*-нитроанилином [2, 4]. Вероятно, причиной этого является образование более прочных (по сравнению с ABN и PNA), полярных Н-комплексов ЖК...Im, а также высокой ориентационной корреляцией имидазола с цианопроизводными ЖК. Возможно также присутствие в нематических растворах более полярных ассоциатов имидазола.

С ростом концентрации полярных соединений диэлектрическая анизотропия увеличивается, причём, если для PNA и ABN ранее был отмечен монотонный характер зависимостей [2, 4], то для Im в 5ОСВ и 5РСН (рис. 2) увеличение наблюдается до концентраций $\approx 0,1$ мол. доли. Дальнейшее увеличение концентрации имидазола приводит

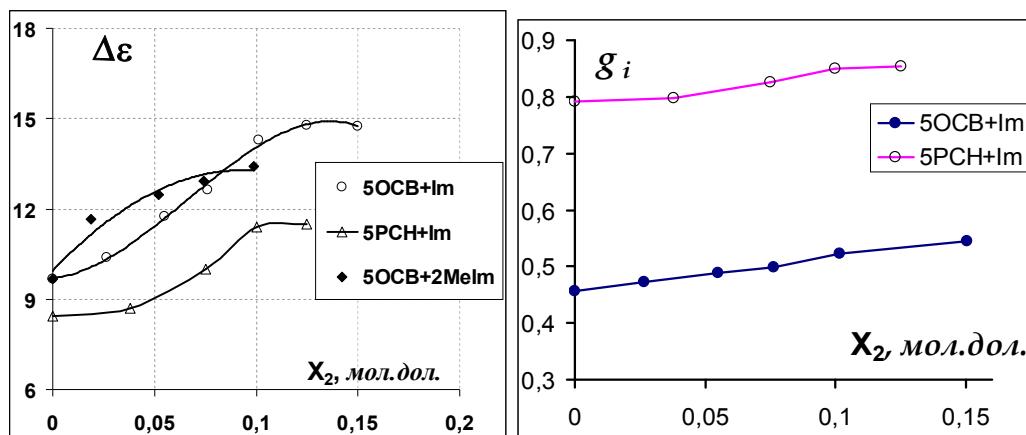


Рис. 2. Концентрационные зависимости диэлектрической анизотропии ($\Delta\epsilon$) (при $T_{\text{прив}} = -10$ град) и параметра Кирквуда (g_i) в изотропной фазе бинарных систем мезоген – немезоген

к некоторому снижению диэлектрической анизотропии, что может быть связано с особенностями ассоциативного состояния амфипротонных азатетрациклов [5]. В то же время добавление 2-метилимидазола вызывает заметное возрастание $\Delta\epsilon$ уже при малых концентрациях добавки.

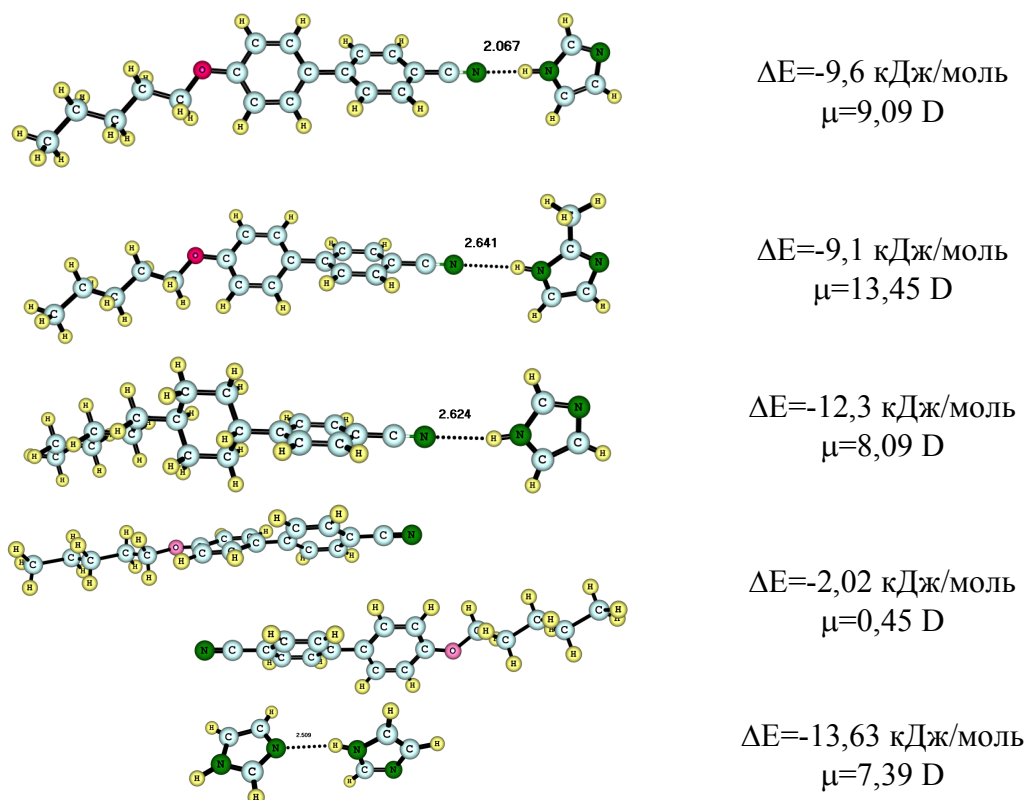


Рис. 3. Оптимизированные (AM1) структуры «супермолекул» мезоген – немезоген

Учитывая наличие в структуре молекул компонентов бинарных систем донорно-акцепторных групп очевидно предположение об образовании в рассматриваемых системах Н-комплексов мезоген – немезоген.

Для выяснения особенностей структуры такого рода супермолекул ЖК+имидазол нами были выполнены полуэмпирические квантово-химические расчеты (AM1) Н-комплексов с использованием пакета программ PCGAMESS/Firefly [8].

Рассмотрение геометрии рассчитанных оптимизированных супермолекул, а также параметров водородной связи – межмолекулярных расстояний и энергий образования Н-комплекса $\Delta E = E_{\text{компл.}} - (E_{\text{ЖК}} + E_{\text{Im}})$ приведенных на рис. 3 позволил сделать следующие заключения.

- Для рассматриваемых систем мезоген-немезоген наблюдается образование устойчивых Н-комплексов с энергиями, типичными для водородной связи с участием бензонитрилов [9]. При этом ΔE образования антипараллельного димера 5OCB ~ в 4 раза ниже, чем ΔE Н-связи.

- В то же время Н-комплексы 5OCB+имидазол, 5OCB+2-метилимидазол менее устойчивы по отношению к образованию димеров азагетероциклов (энтальпия димеризации имидазола и в растворах хлороформа по данным ЯМР составляет -13,2 кДж/моль [10]).

- Образование такого рода супермолекул с высокой полярностью должно сопровождаться изменением ассоциативного состояния цианопроизводных ЖК, характеризующихся сильной диполь-дипольной антипараллельной корреляцией молекул [11].

Для оценки диполь-дипольной ассоциации может быть использован корреляционный параметр Кирквуда: g , представляющий собой отношение усредненного по всему молекулярному ансамблю эффективного дипольного момента образца ($\mu_{\text{эфф}}$) к молекулярному дипольному моменту [11].

$$g = \frac{\langle \mu_{\text{эфф}} \rangle^2}{\mu^2}, \quad (\mu_i^{\text{эфф}})^2 = \frac{9K \cdot T}{4\pi \cdot N} \cdot \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_\infty) \cdot (2\varepsilon_i + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_i \cdot (\varepsilon_\infty + 2)^2}$$

где k – константа Больцмана; T – абсолютная температура; $N = N_A \cdot \rho / M$, $\varepsilon_\infty = 1,05 \cdot n_i^2$; индекс i – изотропная фаза.

При расчете g -фактора нами были использованы величины молекулярных дипольных моментов, рассчитанные по методу AM1. Для систем мезоген-немезоген использовали аддитивную величину $\mu = \mu_{\text{ЖК}}X_1 + \mu_{\text{ЖК+Im}}X_2$. Эффективный дипольный момент рассчитывали с использованием данных по диэлектрической проницаемости и средних коэффициентов преломления (n_i) для температур перехода нематик–изотроп со стороны изотропножидкой фазы, измеренные рефрактометрическим методом [2]. В табл. 3 представлены параметры, характеризующие ассоциативное состояние индивидуальных ЖК и нематических растворов немезогенов в изотропножидкой фазе (g_i , N_d).

Анализ величины параметров Кирквуда для изотропной фазы нематиков 5OCB, 5PCH и рассчитанной на их основе концентрации димеров: $N_d = (1 - g_i) / (1 + g_i)$ [12] свидетельствуют о достаточно сильной антипараллельной ассоциации с компенсацией дипольных моментов для 4-пентилокси-4-цианобифенила и в меньшей степени для 5PCH. Добавление имидазола приводит к снижению доли антипараллельных димеров за счет образования Н-комплексов, что сопровождается ростом диэлектрической анизотропии (рис. 1). При этом для систем 5PCH+Im N_d падает практически до нуля, что связано с особенностями ассоциативного состояния данного мезогена [13]. С ростом концентрации имидазола параметры g закономерно увеличиваются (рис. 2).

=====

Таблица 3

**Параметры Кирквуда (g), степень ассоциации (N_d)
и дипольные моменты в системах ЖК-имидазол**

ЖК-система	$n_i^{a)}$	$\mu, D^{б)}$	g_{is}	N_d
5PCH	1,514	3,97	0,79	0,12
5PCH+Im	1,513	8,09	0,86	0,08
5OCB	1,580	4,64	0,46	0,37
5OCB+Im	1,582	9,09	0,52	0,31

^{a)} – в изотропной фазе при T_{NI} ^{б)} – по данным АМІ

Таким образом, результаты работы показывают, что значительный вклад в увеличении $\Delta\epsilon$ при введении полярных добавок имидазола вносит увеличение эффективной поляризуемости мезофазы и эффективного продольного дипольного момента при образовании Н-комплексов мезоген – немезоген, а также снижение антипараллельной диполь-дипольной корреляции жидкокристаллической матрицы.

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. Александрійская Е. В. и др. // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 7. С. 1364 – 1367.
2. Александрійская Е. В., Новиков И. В., Александрійский В. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2. С. 72 – 77.
3. Бобрицкая Е. В., Новиков И. В., Волков В. В. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 2. С. 39 – 44.
4. Бобрицкая Е. В., Александрійский В. В., Новиков И. В. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 1. С. 94 – 100.
5. Иванский В. И. Химия гетероциклических соединений. М.: Высш. шк., 1978. 560 с.
6. Kato T. Hydrogen-Bonded Liquid Crystals: Molecular Self-Assembly for Dynamically Functional Materials in Structure & Bonding. Springer Berlin, Heidelberg. ISSN0081-5993. 2000. Vol. 96. P. 95 – 146.
7. Burmistrov V. A., Alexandriysky V. V., Koifman O. I. // Liquid Crystals. 1995. Vol. 18. № 4. P. 657 – 664.
8. Granovsky A. A. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
9. Thote A., Gupta R. B. // Fluid Phase Equilibria. 2004. Vol. 220. № 1. P. 47 – 54.
10. Александрійский В. В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2004. Т. 47. Вып. 4. С. 32 – 34.
11. de Jeu W. H. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1983. A309. P. 217 – 229.
12. Dalmolen L. G. P. and de Jeu W. H. // J. Chem. Phys. 1983. № 78. P. 7353 – 7362.
13. Cook M. J., Wilson M. R. // Liquid Crystals. 2000. Vol. 27. № 12. P. 1573 – 1583.

Поступила в редакцию 29.10.2010 г.