

УДК 547.571+532.783

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

**ВЛИЯНИЕ НЕМЕЗОМОРФНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. V. БИНАРНЫЕ СМЕСИ
n-БУТИЛ-4(4'-ЭТОКСИФЕНИЛОКСИКАРБОНИЛ)ФЕНИЛКАРБОНАТ
+ 4-(6-ГИДРОКСИГЕКСИЛ)ОКСИБЕНЗОНИТРИЛ**

**INFLUENCE OF NON-MESOMORPHIC ADDITIVES ON PROPERTIES
OF LIQUID CRYSTALLINE MATERIALS. V. BINARY MIXTURES
OF n-BUTYL-4(4'-ETHOXYPHENYLOXYCARBONYL)PHENYL CARBONATE
+ 4-(6-HYDROXYHEXYL)OXYBENZONITRILE**

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

² Институт химии растворов РАН, Иваново

Изучены свойства бинарных смесей на основе нематического n-бутил-4(4'-этоксифенилоксикарбонил)фенилкарбоната, содержащих немезогенные добавки 4-(6-гидроксигексил)оксибензонитрила. Показано, что добавление полярной добавки сопровождается ростом двулучепреломления и диэлектрической анизотропии мезоморфной композиции. Проведена оценка ассоциативного состояния индивидуального жидкого кристалла и смесей мезоген-немезоген.

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

The properties of binary mixtures on the base of nematic n-butyl-4(4'-ethoxyphenyloxy-carbonyl)phenylcarbonate with non-mesogenic 4-(6-hydroxyhexyl)oxybenzonitrile were studied. It was shown that addition of polar compound resulted in increase in birefringence and dielectric anisotropy. The estimation of associative state of individual liquid crystal and its mixtures with non-mesogens was carried out.

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

Введение

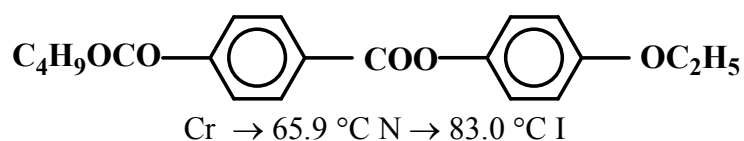
В предыдущих работах [1–4] нами было показано влияние немезогенных добавок на свойства жидкокристаллических композиций на основе цианпроизводных мезогенов. Было показано, что ориентационная корреляция молекул компонентов при образовании Н-комплексов может быть использована как эффективный инструмент управления свойствами ЖК-материалов, и, в случае полярных немезогенов, диэлектрической анизотропией. Одними из наиболее эффективных добавок для цианпроизводных жидких кристаллов являются гидроксилсодержащие производные бензонитрила [4], спо-

собные к осуществлению водородных связей с образованием супермолекул ЖК – немезоген линейного типа. Между тем большой круг мезогенов составляют соединения с мостиковыми группами $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, которые могут участвовать в образовании Н-комплексов с протондонорными немезогенами с взаимоперпендикулярным расположением длинных осей молекул компонентов систем [5].

В связи с этим представляет интерес сравнение поведения бинарных систем на основе цианпроизводных ЖК с жидкокристаллическими растворами немезогенов в других типах нематиков, для которых отсутствует возможность образования линейных Н-комплексов за счет терминальных заместителей, например, производных фенилбензоата.

Не смотря на то, что нематические сложные эфиры являются относительно малополярными соединениями (молекулярный дипольный момент 4ОСО-PhВ-О2 1,9 D [6]), присутствие в структуре данного фенилбензоата полярных групп СОО может приводить к локальным диполь-дипольным корреляциям, параллельного и антипараллельного типа [6]. В то же время такого рода ассоциация является причиной сегнетоэлектрических свойств жидкокристаллических сложных эфиров [7].

В представляемой работе нами были исследованы мезоморфные, оптические и диэлектрические свойства растворов 4-(6-гидроксигексил)оксibenзонитрила (НО6ОВN) в нематическом сложном эфире: *n*-бутил-4(4'-этоксифенилоксикарбонил)-фенилкарбонате (4ОСО-PhВ-О2):



Экспериментальные методы

Нематический 4(4'-этоксифенилоксикарбонил)-фенилкарбонат, квалификации «ч.д.а.» подвергали очистке трехкратной перекристаллизацией из этанола и последующему вакуумированию до постоянства температур фазовых переходов.

4-(6-Гидроксигексилокси)бензонитрил получен кипячением 4-гидроксibenзонитрила 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 индексов рефракции и диэлектрических постоянных.

Показатели преломления обыкновенного луча $n_o=n_{\perp}$ в мезоморфном состоянии и изотропножидкой фазе (n_{is}) измеряли на термостатируемом рефрактометре Аббе на длине волны 589 нм с точностью $\pm 0,0005$. Индекс рефракции необыкновенного луча $n_e=n_{\parallel}$ рассчитывали из соотношения для среднего значения: $n=1/3(n_e^2+2n_o^2)$, определяемого путем экстраполяции n_{is} в область нематической фазы.

Диэлектрическую проницаемость (ϵ) измеряли на частоте 10 КГц с использованием прибора LCR-817 (INSTEK) в термостатируемой (с точностью $\pm 0,01$ град.) плос-

копараллельной ячейке с зазором 0,2 мм, помещенной в магнитное поле 0,2 Т. Погрешность определения ε не превышала $\pm 0,02$.

Обсуждение результатов

В работе [8] нами было показано, что введение полярной добавки – *n*-нитроанилина (pNA) приводит к падению анизотропии двулучепреломления и степени ориентационной упорядоченности 4OCO-PhB-O2. При этом дестабилизирующее воздействие pNA на мезофазу ЖК достаточно слабое ($\beta_N = -0,34$ К/мольн.дол.). Кроме того, наблюдалось некоторое разрыхляющее воздействие *n*-нитроанилина на молекулярную упаковку мезогена [8].

Добавление в данный ЖК 4-(6-гидроксигексил)оксибензонитрила (НО6ОВН) сопровождается возрастанием анизотропии двулучепреломления Δn (рис. 1). Это может быть связано с некоторым увеличением ориентационной упорядоченности мезоморфных систем, учитывая взаимосвязь $\Delta n \sim S$ [9]. Аналогичный эффект наблюдался нами для систем ЖК-азобензол [8, 10]. Между тем, очевидно, что механизм воздействия НО6ОВН на упорядоченность ЖК иной по сравнению с жесткой молекулой азобензола. По-видимому, встраивание 4-(6-гидроксигексил)оксибензонитрила в структуру нематического фенилбензоата может сопровождаться образованием Н-связей с участием активных групп (ОН, CN, COO) компонентов смеси. Это может быть как образование супермолекул ЖК-немезоген, так и осуществление самоассоциации НО6ОВН. Между тем следует отметить, что последний процесс маловероятен, учитывая концентрационный диапазон, а также достаточно низкое воздействие на термостабильность ($\beta_N = -0,4$ К/мольн. дол.).

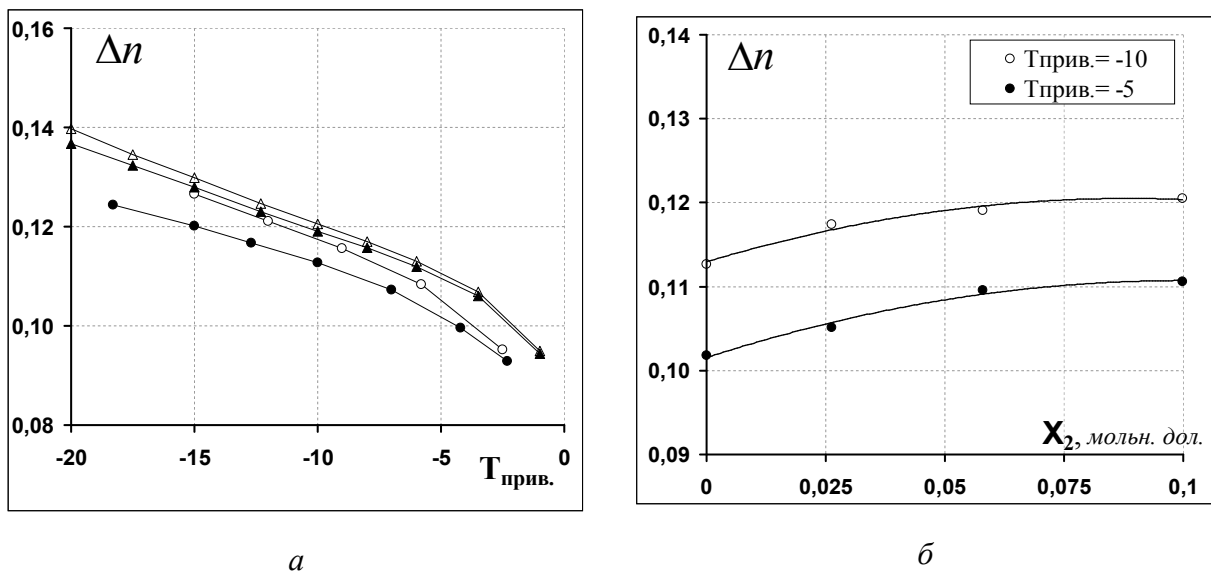


Рис. 1. Зависимости двулучепреломления системы 4OCO-FB-O2+ НО6ОВН от приведенной температуры (а) и концентрации добавки (б)

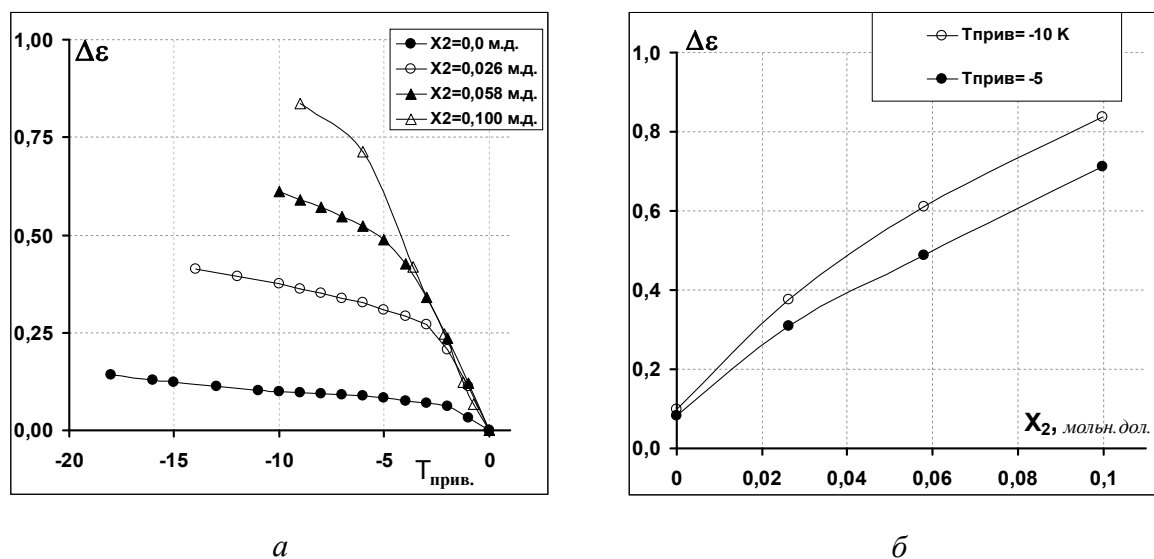


Рис. 2. Зависимости диэлектрической анизотропии системы 4ОСО-FB-O2+ НО6ОВН от приведенной температуры (а) и концентрации добавки (б)

Нами были измерены величины диэлектрической проницаемости и определена анизотропия $\Delta\epsilon$ растворов НО6ОВН в нематическом сложном эфире 4ОСО-FB-O2, представленные на рис. 2 и в табл. 1.

Анализ диэлектрических свойств (рис. 2, табл. 1) показывает, что добавление полярного немезогена НО6ОВН приводит к заметному увеличению компонент диэлектрической проницаемости ЖК как в мезофазе ($\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}$), так и в изотропножидком состоянии (ϵ) и увеличению диэлектрической анизотропии ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$).

Таблица 1

Диэлектрические свойства ЖК-композиций при $T_{\text{прив}} = -10^\circ$ ($X_2 = 0,1$ мол. дол.)

	$\bar{\epsilon}$	ϵ_{\parallel}	ϵ_{\perp}	$\Delta\epsilon$
4ОСО-FB-O2	5,59	5,66	5,56	0,10
4ОСО-FB-O2+НО6ОВН	6,61	7,19	6,32	0,87

Основным фактором увеличения диэлектрической анизотропии является, по-видимому, полярность добавки НО6ОВН ($\mu = 4,4$ D). В то же время в данной системе, на наш взгляд, возможно осуществление водородных связей с участием групп $-\text{COO}-$ ЖК и гидроксильной группы немезогена с образованием полярных (~ 8 D) супермолекул (4ОСО-FB-O2...НО6ОВН), что может вносить значительный вклад в увеличение $\Delta\epsilon$. Кроме того, может изменяться и ассоциативное состояние ЖК.

Таблица 2

Параметры Кирквуда (g), степень ассоциации (N_d), и дипольные моменты в системах мезоген-немезоген

	g_{is}	N_d	$T_{прив.} = -10 K$			
			$\mu_{\parallel}^{эфф}, D$	$\mu_{\perp}^{эфф}, D$	g_{\parallel}	g_{\perp}
4OCO-PhB-O2	0,83	0,09	1,71	1,55	0,61	1,31
4OCO-PhB-O2 + HO6OBN	0,74	0,15	2,09	1,60	1,10	1,35

Для оценки диполь-дипольной ассоциации был использован корреляционный параметр Кирквуда: g , представляющий собой отношение усредненного по всему молекулярному ансамблю эффективного дипольного момента образца ($\mu_{эфф}$) к молекулярному дипольному моменту [9].

$$g = \frac{\langle \mu^{эфф} \rangle^2}{\mu^2}, \quad (1)$$

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

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.

В случае нематической фазы были использованы выражения Бордевижка-Де Же [11], основанные на сфероидальной модели и учитывающие анизотропию диэлектрической проницаемости и формы молекул:

$$(\mu_{\gamma}^{эфф})^2 = \frac{9K \cdot T}{4\pi \cdot N} \cdot \frac{(\varepsilon_{\gamma} - n_{\gamma}^2) \cdot (\varepsilon_{\gamma} + (n_{\gamma}^2 - \varepsilon_{\gamma}) \cdot \Omega_{\gamma})}{\varepsilon_{\gamma} \cdot (n^2 + 2)^2}, \quad (3)$$

где индекс $\gamma = \parallel, \perp$, а Ω_{γ} – фактор формы молекулярного сфероида [11].

Компоненты молекулярного дипольного момента в продольном и поперечном относительно длинной оси молекулы направлениях ($\mu_{\parallel}, \mu_{\perp}$) можно рассчитать из выражений [11]

$$\mu_{\parallel}^2 = \frac{1}{3} \cdot \mu^2 \cdot [1 - (1 - 3 \cos^2 \beta) \cdot S] \quad \mu_{\perp}^2 = \frac{1}{3} \cdot \mu^2 \cdot [1 + 1/2(1 - 3 \cos^2 \beta) \cdot S], \quad (4)$$

где β – угол между направлением дипольного момента молекулы ЖК и длинной осью, S – параметр порядка.

Анализ величин g в изотропной фазе (табл. 2) свидетельствует о незначительной антипараллельной корреляции молекул 4OCO-PhB-O2, что подтверждается расчётом величин доли ассоциатов в изотропной фазе [12]: $N_d = (1 - g_i) / (1 + g_i)$. Добавление же HO6OBN приводит к снижению параметра Кирквуда и росту ассоциации ЖК. Отметим отличие от систем на основе цианпроизводных ЖК, для которых добавление полярных добавок приводит к противоположному эффекту – снижению степени антипараллельной ассоциации [4].

В мезоморфном состоянии 4OCO-PhB-O2 наблюдается более сильная антипараллельная корреляция молекул мезогена (g_{\parallel}), которая снижается при добавлении HO6OBN. Отметим также, что добавление 4-(6-гидроксигексил)оксибензонитрила

(НО6ОВН) в нематический сложный эфир (4ОСО-PhВ-О2), в отличие от систем на основе цианопроизводных ЖК [4], сопровождается и некоторым возрастанием компонент эффективного дипольного момента (табл. 2). Вероятно, это связано с образованием Н-комплексов ЖК-немезоген.

Для выяснения особенностей структуры такого рода супермолекул нами были выполнены полуэмпирические квантово-химические расчеты (AM1) Н-комплексов с использованием пакета программ PCGAMESS/Firefly [13] (рис. 3).

Необходимо отметить, что расчеты Н-комплексов для изолированных молекул в газовой фазе могут приводить к сильно нелинейным структурам супермолекул, образование которых в условиях мезофазы маловероятно, учитывая высокую ориентационную упорядоченность ЖК.

В связи с этим, был использован расчет с ограничением подвижности молекул компонентов. С этой целью на основании данных по плотности ЖК [8] был рассчитан свободный объем 4ОСО-PhВ-О2 ($V_{св.} = V - V_B$), где V – экспериментальный молярный объем, V_B – объем для идеально плотной упаковки, рассчитанный по групповым составляющим [14]. Исходная геометрия сольвата для расчёта задавалась с учетом $V_{св}$ посредством введения фиксированного угла между длинными осями молекул ЖК и немезогена, таким образом, что границы супермолекулы не выходили за пределы «гипотетического» цилиндра, определенного на основании данных по молярным объемам.

Рассмотрение геометрии оптимизированных структур, а также параметров водородной связи – межмолекулярных расстояний и энергий образования $\Delta E = E_{компл.} - (E_{ЖК} + E_{НМ})$ (рис. 3) подтверждает предположение об образовании в рассматриваемой системе мезоген-немезоген устойчивых Н-комплексов.

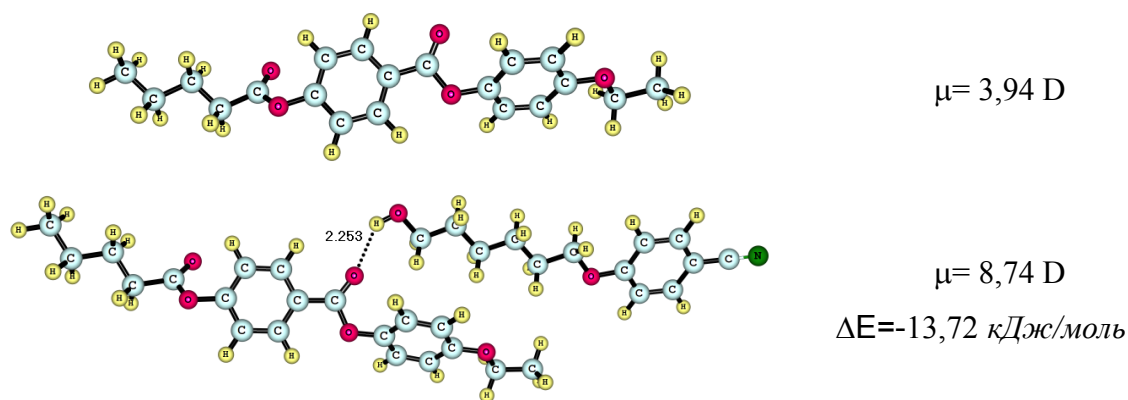


Рис. 3. Оптимизированные (AM1) структуры 4ОСО-PhВ-О2 и «супермолекулы» мезоген-немезоген

Анализ расчетных данных (рис. 3) показывает также, что Н-комплекс 4ОСО-PhВ-О2+НО6ОВН более полярен по сравнению с индивидуальными молекулами (для НО6ОВН $\mu = 4,42 \text{ D}$). В то же время рассчитанные величины продольных и поперечных дипольных моментов составляют для ЖК ($\mu_{||} = 0,88$ $\mu_{\perp} = 1,23$) и супермолекулы ЖК-немезоген ($\mu_{||} = 3,13$ $\mu_{\perp} = 1,41$), соответственно, и достаточно хорошо согласуются с результатами, полученными из эксперимента для эффективных дипольных моментов в мезофазе (табл. 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 09-03-00556а, и Аналитической ведомственной целевой программы Рособразования (проект РНП 2.1.1/3207)

Список литературы

1. Александрийская Е. В. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1364 – 1367.
2. Александрийская Е. В., Новиков И. В., Александрийский 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., Александрийский В. В., Новиков И. В. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 1. С. 94 – 100.
5. Александрийский В. В., Бурмистров В. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2(24). С. 5 – 20.
6. Александрийский В. В., Новиков И. В., Бурмистров В. А. // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 6. С. 1148 – 1151.
7. Береснев Л. А., Блинов Л. М. // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. № 2. С. 29 – 35.
8. Новиков И. В., Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Волков В. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 1(7). С. 89 – 96.
9. Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М. : Химия, 1989. 288 с.
10. Александрийский В. В., Новиков И. В., Пирогов А. И., Бурмистров В. А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2000. Т. 43. Вып. 6. С. 36 – 39.
11. Жё В. Де. Физические свойства жидкокристаллических веществ / пер. с англ. А. А. Веденова. М. : Мир, 1982. 152 с.
12. Dalmolen L. G. P., de Jeu W. H. // J. Chem. Phys. 1983. № 78. P. 7353 – 7362.
13. Granovsky A. A. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
14. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. P. 441 – 446.

Поступила в редакцию 7.06.2011 г.