

УДК 532.783

М. А. Жарова, В. В. Быкова, Н. В. Усольцева

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЯДА ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА С НАРУШЕННОЙ ЛИНЕЙНОСТЬЮ МОЛЕКУЛ

INVESTIGATION OF DIELECTRIC PROPERTIES OF SOME SUBSTITUTED BENZENE DERIVATIVES WITH PERTURBED LINEARITY OF MOLECULES

Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов,
153025 Иваново, ул. Ермака, 39.
E-mail: usol@ivanovo.ac.ru

Представлены данные о результатах исследования диэлектрического поведения четырех новых соединений – замещенных производных бензола с нарушенной линейностью молекул. Проанализировано влияние особенностей их молекулярной структуры на анизотропию диэлектрических свойств.

The investigation data of dielectric behavior of new four compounds, substituted benzene derivatives with perturbed linearity of molecules, are presented. The influence of their molecular structure on anisotropy of dielectric properties is analyzed.

Ключевые слова: диэлектрические свойства, анизотропия, замещенные производные бензола, жидкие кристаллы

Key words: dielectric properties, anisotropy, substituted benzene derivatives, liquid crystals

Введение

В основе использования ряда ЖК-материалов лежит их взаимодействие с электрическими полями широкого диапазона частот, вплоть до оптических. Поэтому диэлектрические свойства ЖК-материалов, в частности диэлектрическая проницаемость, характеризующая поляризацию жидких кристаллов под действием электрического и магнитного полей, определяет возможности их практического применения. Жидкие кристаллы обладают анизотропией диэлектрических свойств $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, где ε_{\parallel} и ε_{\perp} – диэлектрические проницаемости в направлении параллельном и перпендикулярном направлению преимущественной ориентации (директора). Диэлектрическая анизотропия жидких кристаллов может быть как положительной, так и отрицательной. Отрицательная величина $\Delta\varepsilon$ обусловлена наличием в молекулах жидкого кристалла дипольных моментов, направленных под большим углом к длинным осям молекул ($> 55^\circ$), а положительная величина $\Delta\varepsilon$ связана с наличием дипольных моментов, направленных почти по оси наибольшей поляризуемости молекул ($< 55^\circ$) [1, 2].

Следует также обратить внимание на тот факт, что изучение диэлектрического поведения ЖК-систем проводят не только для технических целей: исследование диэлектрических свойств является одним из наиболее удобных и чувствительных методов

изучения строения жидких кристаллов. Хорошо известно, что величина и знак анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ жидкого кристалла зависят от электронной структуры молекул, которая определяется их химическим строением, от температуры и частоты электрического поля [3 – 5].

С целью изучения взаимосвязи между химическим строением молекул термотропных ЖК и их диэлектрическим поведением нами были проведены исследования температурных зависимостей диэлектрических проницаемостей ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} , а также анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ четырех новых ЖК-соединений с нарушенной линейностью молекул – замещенных производных бензола, графические формулы которых представлены на рис. 1 [6].

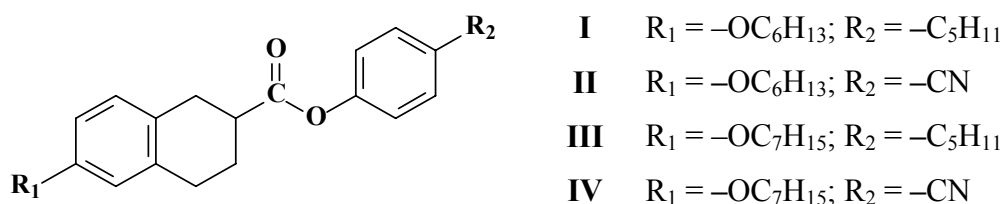


Рис. 1. Графические формулы соединений I – IV

Следует заметить, что влияние химического строения каламитных и бананоподобных молекул на анизотропию диэлектрических свойств изучено достаточно широко, между тем такого рода исследования соединений промежуточного строения (соединений с нарушенной линейностью молекул) носят единичный характер. В то же время получение информации по диэлектрическому поведению соединений подобной модели также имеет важное значение не только с теоретической, но и с практической точки зрения.

Соединения I – IV имеют, по- существу, каламитное строение молекул с нарушенной линейностью, формируя типичные текстуры смектической (SmA) и нематической (N) фаз. За счет наличия в структуре молекул циклогексанового фрагмента соединения I – IV имеют низкие температуры просветления (табл. 1) [6].

Таблица 1

Температуры фазовых переходов соединений I – IV

№	Cr	T, °C	SmA	T, °C	N	T, °C	Iso
I	•	40,0	•	55,4	•	64,8	•
II	•	(71,6)	–	–	•	(73,7)	•
III	•	37,8	•	60,1	•	63,1	•
IV	•	69,2	–	–	•	72,5	•

() – при охлаждении.

1. Экспериментальная часть

Экспериментальная установка для определения главных диэлектрических проницаемостей ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} жидкого кристалла в направлениях параллельном и перпендикулярном его оптической оси включает в себя: 1) плоскую емкостную ячейку, состоящую

из двух параллельно расположенных пластинок площадью 50,2 мм² и зазором 0,15 мм (ячейка заполняется исследуемым веществом капиллярным способом из изотропного расплава); 2) электромагнит, необходимый для создания однородной макроскопической ориентации жидкого кристалла (напряженность магнитного поля 3000 Гс, пластины конденсатора при этом ориентировались вдоль ϵ_{\perp} и поперек ϵ_{\parallel} силовых линий магнитного поля); 3) измеритель индуктивностей, емкостей и сопротивлений Е7 – 8 (измерения проводили на частоте 1 кГц) для измерения емкости ячейки; 4) термостат для поддержания температуры с точностью до 0,1 °С. Калибровку ячейки проводили по эталонным жидкостям (толуол, бензол, тетрахлорметан, гептан, хлорбензол). Относительная погрешность измерения, рассчитанная статистическим методом, составила 1 %.

Диэлектрические проницаемости ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} ЖК измерялись методом сравнения емкости конденсатора до и после заполнения веществом.

В режиме нагрева ячейки с соединением I при 40,0 °С (по данным термополяризационной микроскопии это район фазового перехода из кристаллического состояния в SmA-фазу) нами была обнаружена анизотропия диэлектрических свойств (рис. 2, а и б). Следует отметить, что для ориентации Sm-фаз, обладающих более высокой, по сравнению с классической N-фазой, структурной организацией и, следовательно, более вязких, необходимы достаточно сильные электрические и магнитные поля. Исходя из практически параллельного хода кривых диэлектрических проницаемостей ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} в температурной области существования SmA-фазы можно предположить, что, вероятно, приложенное нами магнитное поле напряженностью 3000 Гс не полностью ориентирует образец, однако явно заметна тенденция к смене знака анизотропии диэлектрической проницаемости с (+) на (-) при фазовом переходе системы из SmA- в N-состояние (рис. 2, а).

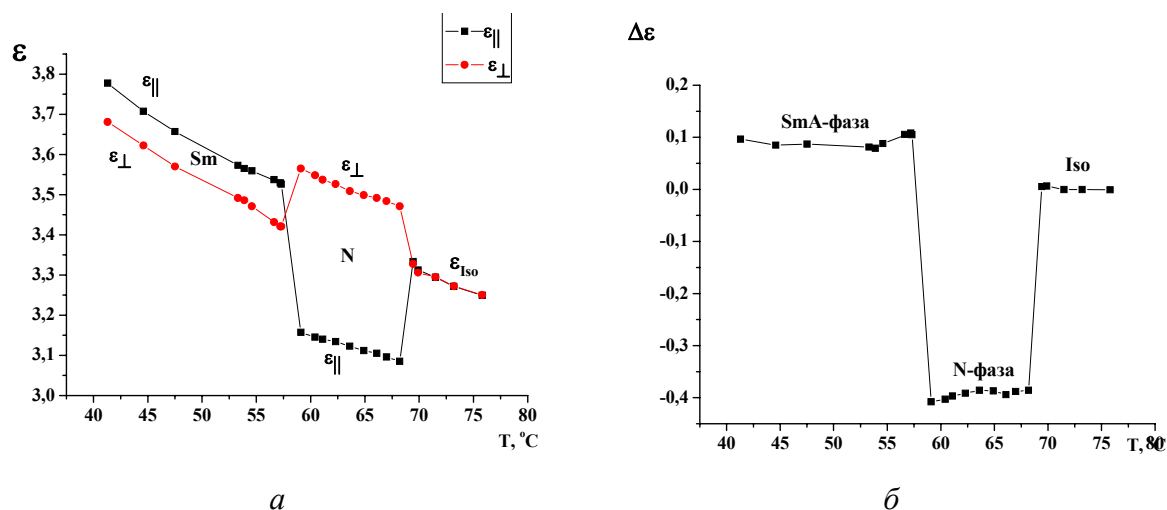


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрических проницаемостей ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} (а) и анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ (б) соединения I в нематической и SmA-фазах ($f = 1$ кГц, нагревание)

При температуре перехода в мезофазу анизотропия диэлектрической проницаемости возникает скачком. В SmA-фазе соединения I $\Delta\epsilon > 0$. Этот факт можно объяснить тем, что молекулы в данном случае имеют продольные дипольные моменты, которые направлены почти по оси наибольшей поляризуемости (угол наклона диполя к длинной оси молекулы $< 55^\circ$). Это свидетельствует о том, что поперечные компоненты диполей

упаковываются антипараллельно, и их электрические взаимодействия компенсируются, что и проявляется в сильном уменьшении ϵ_{\perp} . И, напротив, параллельное упорядочение продольных компонент диполей способствует возрастанию ϵ_{\parallel} [6]. В нематической фазе $\Delta\epsilon < 0$. Это связано с тем, что молекулы соединения **I** имеют поперечные дипольные моменты, которые направлены под большим углом ($> 55^\circ$) к длинным осям молекул. В изотропной фазе $\Delta\epsilon = 0$ и диэлектрическая проницаемость соединения **I** с повышением температуры уменьшается (рис. 2, а).

В режиме охлаждения образца соединения **I** в районе фазового перехода из изотропной жидкости в N-фазу также было зафиксировано возникновение анизотропии диэлектрических свойств с отрицательной величиной $\Delta\epsilon$ для N-фазы (рис. 3, а и б). Следует отметить, что при охлаждении образцов соединения **I** не удалось обнаружить анизотропии диэлектрических свойств в SmA-фазе.

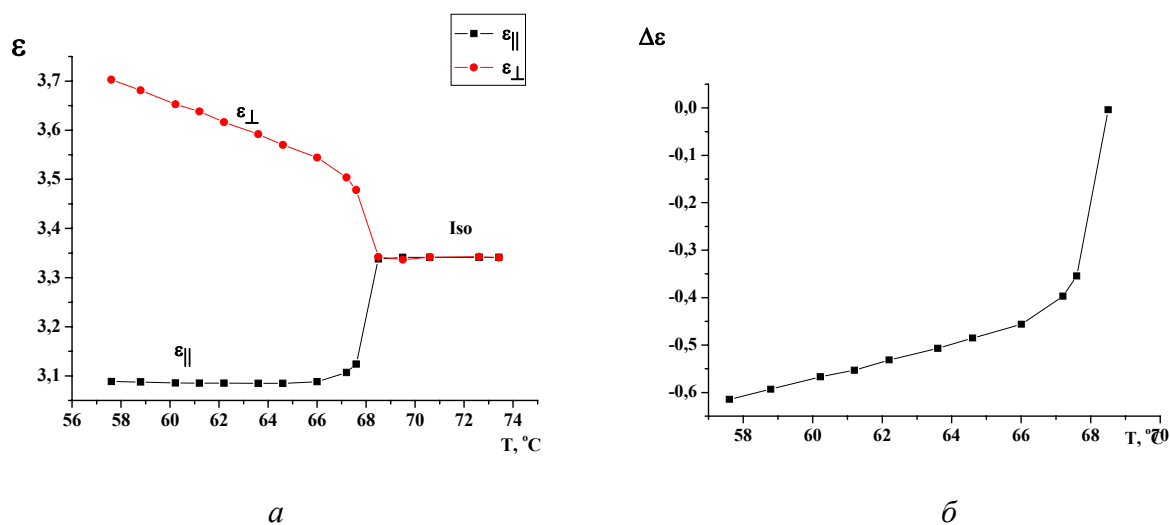


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрических проницаемостей ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} (а) и анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ (б) соединения **I** в нематической фазе ($f = 1\text{кГц}$, нагревание)

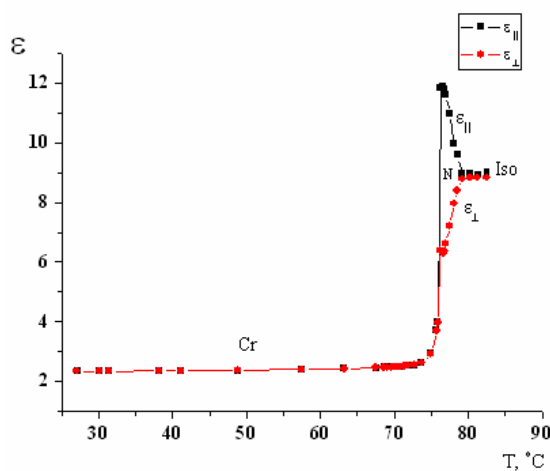


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрических проницаемостей ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} соединения **II** в режиме охлаждения, $f = 1\text{кГц}$

У соединения **II**, в отличие от **I**, алкильный фрагмент R_2 (рис. 1) заменен на полярную CN-группу. По данным термополяризационной микроскопии и ДСК соединение **II** проявляет N-фазу в очень узком температурном интервале ($2,1^\circ\text{C}$) и только при охлаждении. На рис. 4 представлена температурная зависимость диэлектрических проницаемостей соединения **II**. Таким образом, в нематической фазе у соединения **II** $\Delta\varepsilon > 0$. Это свидетельствует о том, что молекулы соединения **II** имеют продольные дипольные моменты.

Соединение **III**, также как и **I**, обладает SmA- и N-мезофазами как при нагревании, так и при охлаждении, но, в отличие от **I**, содержит более протяженный алкокси-фрагмент в положении R_1 (рис. 1). Следует заметить, что ни в режиме нагрева, ни при охлаждении образцов соединения **III** в температурном интервале существования SmA-фазы нам не удалось обнаружить анизотропии диэлектрических свойств, т. е. в SmA-фазе мы не получили однородной ориентации диполей молекул. Однако, как и в случае соединения **I**, анизотропия диэлектрической проницаемости в N-фазе данного соединения имеет отрицательный знак, т. е. молекулы соединения **III** в N-фазе имеют поперечные дипольные моменты (рис. 5, а и б).

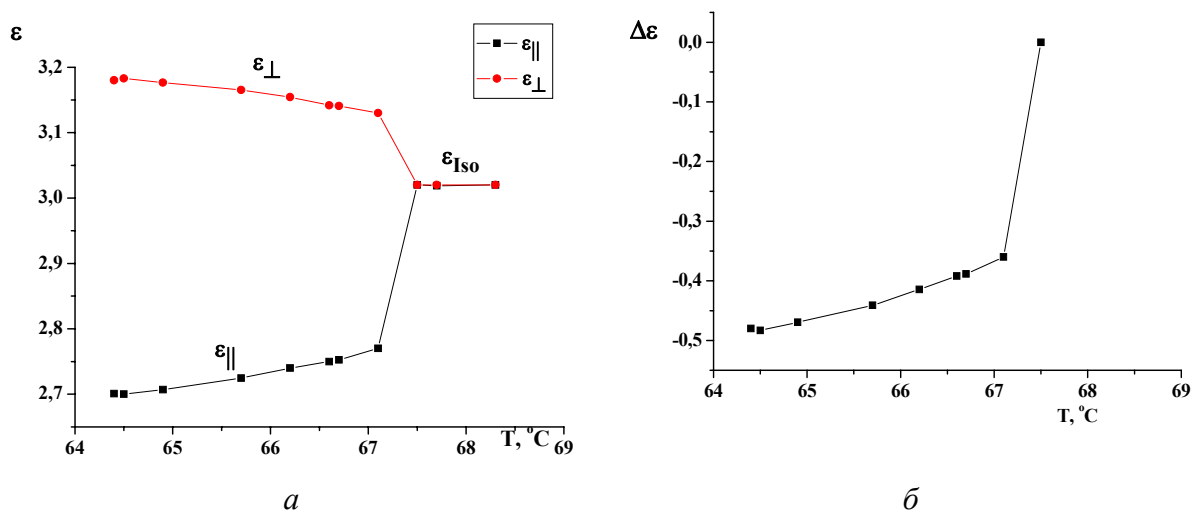


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрических проницаемостей ε_{\parallel} и ε_{\perp} (а) и анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon$ (б) соединения **III** в N-фазе, $f = 1 \text{ кГц}$

Соединение **IV**, содержащее полярную CN-группу в положении R_2 , по своей молекулярной структуре аналогично соединению **II** и отличается только более протяженным алкокси-фрагментом в позиции R_1 (рис. 1). По данным термополяризационной микроскопии оно проявляет нематическую фазу и обладает энантиотропным мезоморфизмом. Это подтверждается и результатами исследования диэлектрического поведения образцов соединения **IV**, полученных в режимах нагрева и охлаждения (рис. 6 и 7).

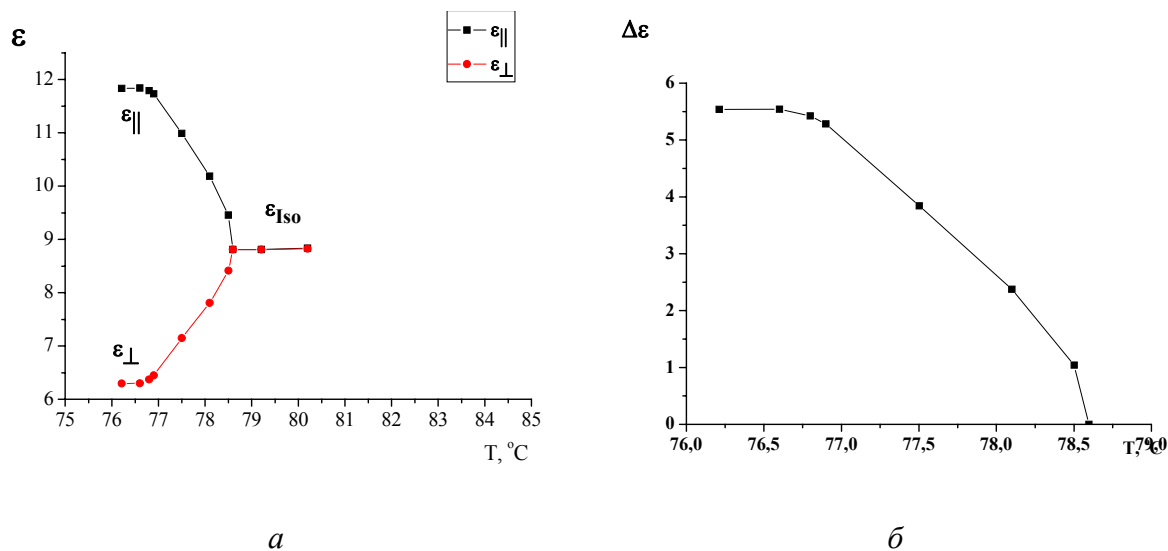


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрических проницаемостей $\epsilon_{||}$ и ϵ_{\perp} (а) и анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ (б) соединения IV в N-фазе ($f = 1\text{кГц}$, нагрев)

Следует отметить, что, как и в случае соединения II, в нематической фазе соединения IV $\Delta\epsilon > 0$ (т. е. молекулы соединения IV имеют продольные дипольные моменты). Кроме того, из анализа рис. 6, а и 7, а следует, что интервал существования N-фазы при нагревании значительно уже ($2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), чем при охлаждении ($24,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), что согласуется с данными термополяризационных исследований и ДСК.

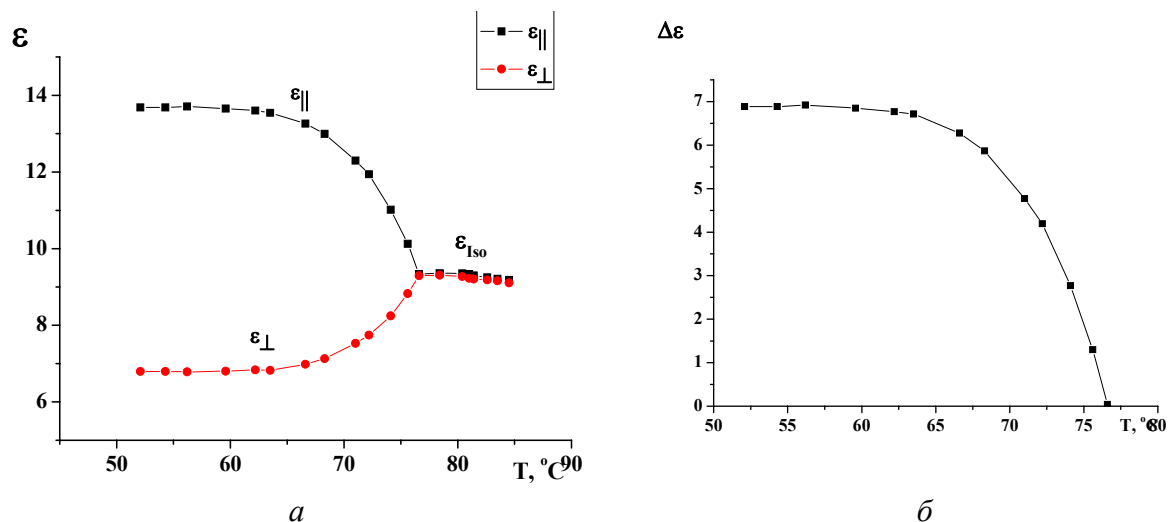


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрических проницаемостей $\epsilon_{||}$ и ϵ_{\perp} (а) и анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ (б) соединения IV в N-фазе ($f = 1\text{кГц}$, охлаждение)

2. Обсуждение результатов

В табл. 2 обобщены результаты исследования диэлектрических свойств соединений I – IV в режиме охлаждения.

Таблица 2

Значения диэлектрических параметров (ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp} и $\Delta\epsilon$) в N-фазе соединений I – IV

№ соединения	Iso \rightarrow N, °C	ϵ_{\parallel}	ϵ_{\perp}	$\Delta\epsilon$
I	68,5	3,1	3,7	-0,6
II	79,0	11,9	6,5	5,4
III	67,5	2,7	3,2	-0,5
IV	76,6	13,7	6,8	7,0

При анализе и интерпретации данных, полученных в результате исследования диэлектрического поведения соединений I – IV, были оптимизированы и построены пространственные модели молекул исследуемых соединений.

Следует заметить, что пространственные модели молекул соединений I – IV действительно имеют изгиб в области циклогексанового фрагмента и сложноэфирной мостиковой группы (рис. 8).

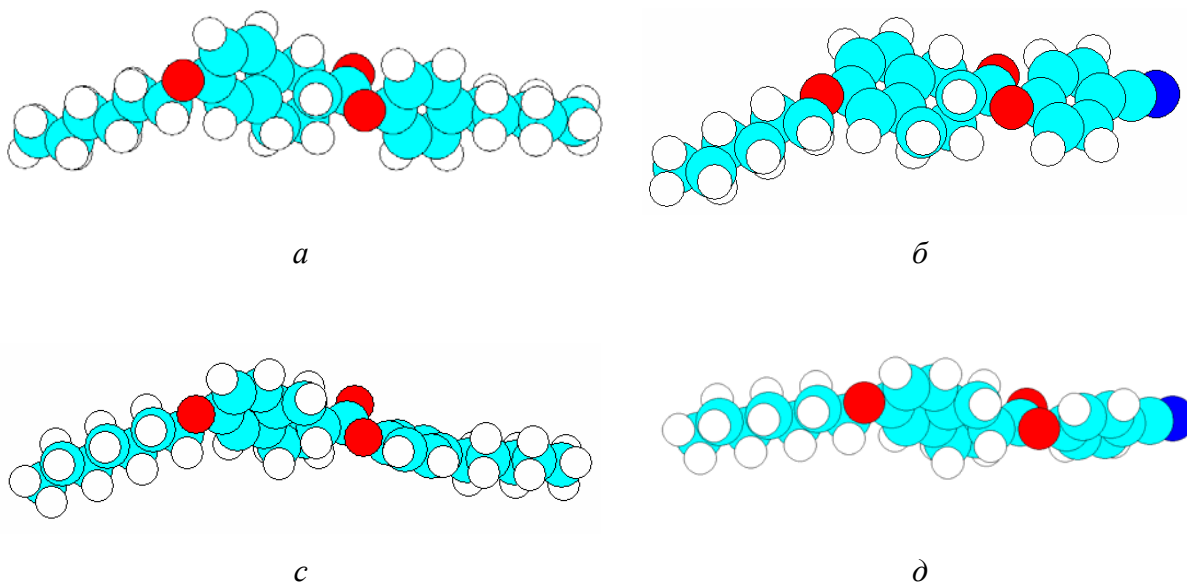


Рис. 8. Пространственные модели молекул соединений I (а), II (б), III (с) и IV (д)

Дело в том, что циклогексановый фрагмент является, по сравнению с бензолом, более гибкой и объемной циклической структурой не ароматического типа. Наличие циклогексанового фрагмента с расположенной рядом сложноэфирной мостиковой группой будет значительно ослаблять жесткость молекулы, что, вероятно, в итоге и приводит к нарушению линейности ее структуры.

Электрический диполь в молекуле возникает вследствие неравномерного распределения электронной плотности. В молекулах, имеющих линейную структуру и не содержащих в своем составе полярных групп, электронная плотность равномерно распределяется вдоль длинной оси молекулы и ее дипольный момент $\mu \approx 0$, а диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon$ будет определяться анизотропией молекулярной поляризуемости и иметь малую величину.

В случае соединений **I** и **III**, в молекулах которых, в силу их структурных особенностей, возникает изгиб, происходит смещение электронной плотности в направлении изгиба, что приводит к образованию поперечного диполя. Таким образом, для молекул данных соединений наиболее энергетически выгодной оказывается ориентация, когда директор перпендикулярен силовым линиям электромагнитного поля. Для таких систем анизотропия диэлектрической проницаемости является отрицательной величиной. В нашем случае для соединений **I** и **III** $\Delta\epsilon$ измеряется всего лишь десятками долями (табл. 2). Дело в том, что соединения **I** и **III** содержат в своем составе циклогексанный фрагмент, присутствие которого, как известно, способствует снижению $\Delta\epsilon$. Так, диэлектрическая анизотропия неполярных бифенилов несколько выше, чем у их циклогексанового аналога с такой же длиной цепи [7]. Возможно, этот фактор и объясняет столь низкие величины диэлектрической анизотропии у соединений **I** и **III**.

Молекулы соединений **II** и **IV** содержат в своем составе сильно полярные CN-группы и также имеют заметный изгиб в области циклогексанового фрагмента и сложноэфирной мостиковой группы (рис. 8, б, д). Однако следует отметить, что присутствие сильно полярной CN-группы делает этот изгиб несколько сглаженным на общем фоне молекулы, приближая ее структуру к линейной. Соединения **II** и **IV** – это полярные соединения, их молекулы обладают дипольным моментом, направленным вдоль длинной оси молекулы, даже при отсутствии поля, так как CN-группа будет оттягивать электронную плотность на себя и диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon$ у них будет положительной. Полярностью соединений **II** и **IV** объясняются и достаточно высокие, по сравнению с соединениями **I** и **III**, величины анизотропии диэлектрической проницаемости (табл. 2).

Выводы

Из всего выше изложенного можно сделать следующие выводы:

- Впервые проанализировано влияние особенностей молекулярной структуры на анизотропию диэлектрических свойств у четырех новых соединений **I** – **IV** с нарушенной линейностью молекул.
- Возникновению изгиба жесткого остова молекулы способствовало наличие системы конденсированных ядер циклогексанового и бензольного фрагментов в совокупности с расположенной рядом сложноэфирной мостиковой группой. Именно этот фактор и служит объяснением отрицательных величин диэлектрической анизотропии соединений **I** и **III**.
- Включение сильно полярной CN-группы в состав молекул (соединения **II** и **IV**) существенно изменяет их дипольную структуру, а, соответственно, и макроскопическую диэлектрическую анизотропию $\Delta\epsilon$. Это касается и знака, и величины $\Delta\epsilon$ (для соединений **I** и **III** – $\Delta\epsilon = -0,6$ и $\Delta\epsilon = -0,5$, соответственно, а для **II** и **IV** – $\Delta\epsilon = 5,4$ и $\Delta\epsilon = 7,0$, соответственно). Наличие полярных групп способствует повышению плотности упаковки молекул в надмолекулярных ансамблях, а это, в свою очередь, приводит к существенному увеличению значения диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$. Кроме того,

замена алкильных групп в соединениях **I** и **III** на полярные CN-группы (соединения **II** и **IV**) изменила направление дипольного момента в молекулах, что повлекло за собой смену знака диэлектрической анизотропии.

• При исследовании диэлектрического поведения индивидуального соединения **I** на частоте 1 кГц в режиме нагревания (район фазового перехода из SmA- в N-фазу) был обнаружен эффект смены знака с (+) на (-). Подобные эффекты имеют важное практическое значение, поскольку они позволяют сократить времена релаксации ориентационного электрооптического эффекта [6, 7].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобразования и науки РФ (РНП.2.2.1.1.7280).

Список литературы

1. *Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Коломиец И. П., Ковшик А. П.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 4. С. 821 – 824.
2. *Bucher H. K., Klingbeil R. T., Van Meter J. P.* // Appl. Phys. Lett. 1974. Vol. 25. № 4. P. 186 – 188.
3. *Цветков В. Н., Маринин В. А.* // ЖЭТФ. 1948. Т. 18. Вып. 7. С. 641 – 650.
4. *Maier W., Maier G.* // Z. Naturforsch. 1961. Bd. 16A. № 3. S. 262 – 267.
5. *Maier W., Maier G.* // Z. Naturforsch. 1961. Bd. 16A. № 11. S. 1200 – 1205.
6. *Быкова В. В., Усольцева Н. В., Тимофеев Г. А., Жарникова Н. В., Ананьева Г. А.* // Изв. Вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2008. Т. 51. № 2. С. 70 – 73.
7. *Сонин А. С.* Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983. 320 с.
8. *Томилин М. Г., Пестов С. М.* Свойства жидкокристаллических материалов. СПб.: Политехника, 2005. 295 с.

Поступила в редакцию 25.03.2008 г.