

УДК 547.571+532.783

Е. В. Бобрицкая¹, И. В. Новиков¹, В. В. Александрийский^{1,2}, В. В. Волков³,
В. А. Бурмистров^{1,2}

**ВЛИЯНИЕ НЕМЕЗОМОРФНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.
II. СМЕСИ ЦИАНОПРОИЗВОДНЫХ МЕЗОГЕНОВ
С 4-АМИНОБЕНЗОНИТРИЛОМ**

**INFLUENCE OF NON-MESOMORPHIC ADDITIVES ON THE PROPERTIES
OF LIQUID CRYSTALLINE MATERIALS.
II. MIXTURES OF CYANODERIVATIVES MESOGENS WITH
4-AMINOBENZONITRILE**

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
153460 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. E-mail: NMR@isuct.ru

²Институт химии растворов РАН, Иваново

³Ивановский институт ГПС МЧС России

Изучено влияние 4-аминобензонитрила (ABN) на физико-химические свойства 4-(транс-4'-пентилциклогексил)бензонитрила (5PCH) и 4-пентилокси-4'-цианобифенила (5OCB). Установлено, что добавление ABN приводит к увеличению диэлектрической анизотропии мезоморфных композиций. В то же время оптическая анизотропия смесей слабо зависит от содержания добавки. Для цианопроизводных ЖК показано увеличение корреляционного фактора Кирквуда, свидетельствующее об уменьшении степени антипараллельной диполь-дипольной ассоциации за счет образования H-комплексов мезоген-немезоген.

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

The influence of 4-aminobenzonitrile (ABN) on the mesomorphic, optical, dielectric and orientational properties of 4-(trans-4'-pentylcyclohexyl)benzonitrile (5PCH) and 4-hexyloxy-4'-cyanobiphenyl (5OCB) was studied. It was shown that addition of (ABN) results in dielectric anisotropy increase. At the same time LC birefringence weakly depends on additive concentration. The increase in Kirkwood factor was shown which points out the decrease in dipole- dipole association due to H-bonding of LC-non-mesogen.

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



Введение

Целенаправленное допирование мезогенных материалов специальными добавками, как жидкокристаллического, так и немезоморфного характера [1, 2], является одним из путей глубокой модификации мезоморфных и физических свойств ЖК.

В работе [3] нами было показано, что введение небольших количеств сильнополярных немезогенных соединений на основе производных бензонитрила приводит к заметному увеличению анизотропии диэлектрической проницаемости жидкокристаллической композиции ЕЗ на основе цианпроизводных ЖК, что может быть использовано для улучшения работы электрооптических устройств. В [4] показано, что добавление органических соединений, содержащих донорно-акцепторные группы, позволяет добиться снижения управляющих напряжений. Одним из наиболее эффективных соединений является 4-аминобензонитрил, имеющий достаточно большой дипольный момент и способный образовывать межмолекулярные Н-комплексы с молекулами жидких кристаллов. В работе [5] показано, что при образовании комплексов с водородной связью 4-аминобензонитрил – *p-n*-алкоксибензойные кислоты происходит индуцирование смектической G фазы.

В связи с этим представляет интерес выяснение особенностей проявлений специфических межмолекулярных взаимодействий в жидкокристаллических системах, содержащих АБН. С этой целью нами были исследованы мезоморфные, диэлектрические, оптические и ориентационные свойства растворов 4-аминобензонитрила (АВН) в нематических жидких кристаллах: 4-(транс-4'-пентилциклогексил)бензонитриле (5РСН) и 4-пентилокси-4''-цианобифениле (5ОСВ).

Экспериментальные методы

Нематические ЖК 5РСН (нематическая фаза: 31 °С – 56 °С), 5ОСВ (нематическая фаза: 53 °С – 67,5 °С) фирмы Merck использовали без дополнительной очистки. 4-аминобензонитрил очищали по стандартной методике [6]. Смеси мезоген-немезоген готовили гравиметрически в запаянных стеклянных ампулах, снабженных мешалкой.

Температуры фазовых переходов жидкокристаллических растворов немезогенов определяли визуально в режиме нагревания образцов со скоростью 0,1 град/мин. и контролировали при измерении диэлектрических и рефрактометрических постоянных.

Диэлектрическую проницаемость 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 [7] на длине волны 589 нм с точностью $\pm 0,02$.

Обсуждение результатов

Добавление немезогенных соединений приводит, как правило, к снижению температур просветления и уменьшению интервала существования мезофазы с ростом концентрации немезогена [8]. Воздействие добавки на мезофазу можно оценить с использованием параметра $\beta_N = [dT^*/dx_2]$, представляющего наклон фазовой диаграммы системы в области нематико-изотропного перехода в координатах: $T^* = T/T_M$ – мольная доля добавки x_2 [8].

Анализ данных, представленных в табл. 1 показывает, что исследуемые системы мезоген-немезоген характеризуются близкими величинами β_N . Между тем, некоторое увеличение воздействия ABN на мезофазу 5OCB по сравнению с 5PCN возможно, связано с большей ориентационной упорядоченностью циклогексилпроизводного ЖК (табл. 1).

Таблица 1

Параметры β систем мезоген-ABN, индексы рефракции (589 нм) и параметр порядка

ЖК	β_N , град/мол. д.	n_i ^{а)}	n_{\perp} ^{б)}	n_{\parallel} ^{б)}	S ^{б)}
5PCN	-	1,514	1,489	1,578	0,57
5PCN+ABN	-0,19	1,519	1,492	1,584	0,55
5OCB	-	1,580	1,529	1,692	0,56
5OCB+ABN	-0,21	1,587	1,533	1,699	0,54

^{а)} – в изотропной фазе при T_{NI} ^{б)} – при $(T-T_{NI}) = -10^\circ$

При рассмотрении рефрактометрических данных в системах ЖК+ABN наблюдается небольшое увеличение коэффициентов преломления ЖК как в нематической, так и в изотропной фазах (табл. 1). В то же время, анализ концентрационных зависимостей двулучепреломления $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$, приведенных на рис. 1,а показывает слабую зависимость от состава раствора. Отметим лишь небольшое увеличение Δn при увеличении концентрации немезогена.

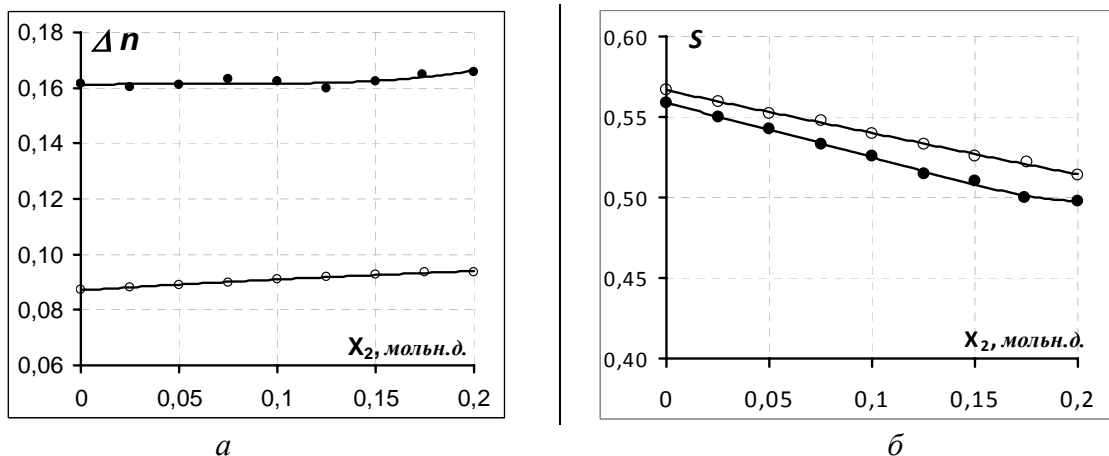


Рис. 1. Концентрационные зависимости анизотропии двулучепреломления (а) и параметра порядка (б) в системах ЖК + 4-аминобензонитрил при $T_{прив.} = -10^\circ C$. (-○- 5PCN -●- 5OCB)

Температурные зависимости двулучепреломления Δn можно аппроксимировать зависимостью: $\Delta n = \Delta n_{max}(1-T/T^+)^{\eta}$ аналогичной уравнению для параметра порядка:

$S=S_0(1-T/T^+)^{\eta}$, что позволяет рассчитывать ориентационную упорядоченность из рефрактометрических данных [9]. В связи с этим нами на основании данных по двулучепреломлению были рассчитаны величины степени ориентационной упорядоченности систем мезоген-немезоген, представленные на рис. 1,б. Учет внутреннего, локального поля световой волны производился в соответствии с моделью представленной в работе [10]. Поскольку увеличение концентрации *ABN* сопровождается уменьшением степени ориентационной упорядоченности систем мезоген-немезоген возрастание оптической анизотропии вероятно связано с некоторым увеличением анизотропии эффективной молекулярной поляризуемости смесей за счет образования межмолекулярных комплексов с водородной связью.

Эти предположения подтверждаются при рассмотрении диэлектрических свойств исследуемых бинарных систем. На рис. 2,а,б представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрической анизотропии бинарных смесей 5PCH-*ABN*. Поскольку введение немезоморфных добавок приводит к изменению температур фазовых переходов, нами была использована шкала приведенных температур ($T_{\text{прив}}=T-T_{\text{NI}}$), учитывающая отклонение от точки нематико-изотропного фазового перехода.

Анализ данных показывает, что добавление полярного соединения приводит к заметному увеличению компонент диэлектрической проницаемости 5PCH как в мезофазе (ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp}), так и в изотропножидком состоянии (ϵ_l) (рис. 2,а, табл. 2).

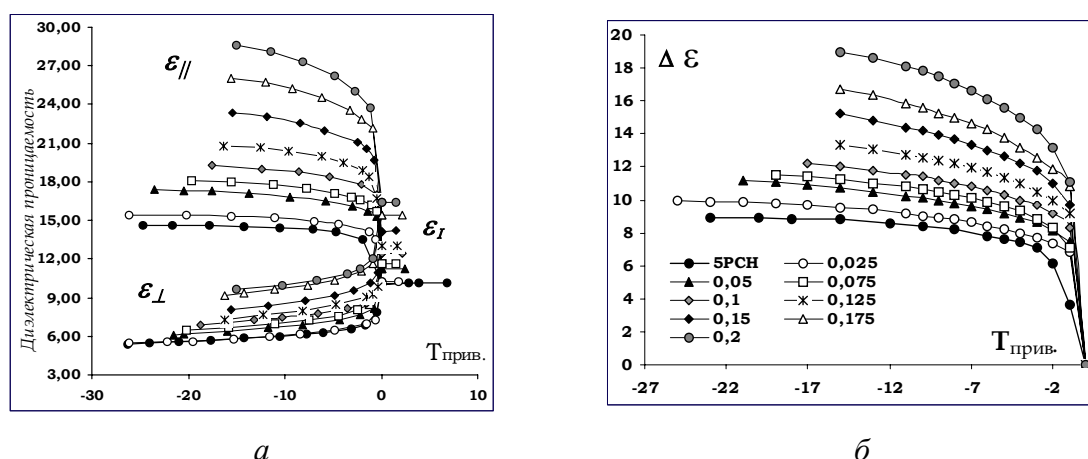


Рис. 2. Зависимости компонент диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрической анизотропии (б) системы 5PCH-*ABN* от приведенной температуры ($T_{\text{прив}}=T-T_{\text{NI}}$)

Таблица 2

Диэлектрические свойства систем ЖК+*ABN*^{а)}

	$\mu_2 D$ ^{б)}	ϵ_{\parallel} ^{б)}	ϵ_{\perp} ^{б)}	$\Delta\epsilon$ ^{б)}	g_i
5PCH	3,97	14,4	6,0	8,5	0,79
5PCH + <i>ABN</i>	9,56	18,9	7,5	11,4	0,84
5OCB	4,64	17,5	7,8	9,7	0,46
5OCB+ <i>ABN</i>	10,8	23,6	9,8	13,8	0,53

^{а)} – $X_2 = 0,1$ мольн. дол. ; ^{б)} – расчетные величины для оптимизированных АМ1 [11] молекул ЖК и комплексов ЖК-*ABN*; ^{в)} – при $T_{\text{прив}} = -10^\circ$.

Аналогичное поведение обнаружено и для системы 5OCB-ABN. Соответственно с ростом содержания немезогена происходит и заметное увеличение диэлектрической анизотропии $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ (рис. 3,а, табл. 2).

Очевидно, что такое поведение анизотропии диэлектрической проницаемости систем ЖК-ABN связано с характером межмолекулярных взаимодействий, а также с надмолекулярной структурой мезофазы и ее ориентационными свойствами. Известно, что свойства цианопроизводных ЖК во многом определяются диполь-дипольной ассоциацией полярных молекул [1]. Введение в ЖК полярных добавок, содержащих активные функциональные группы, очевидно, оказывает влияние на ассоциативные процессы, что должно изменять дипольную структуру мезофазы [3].

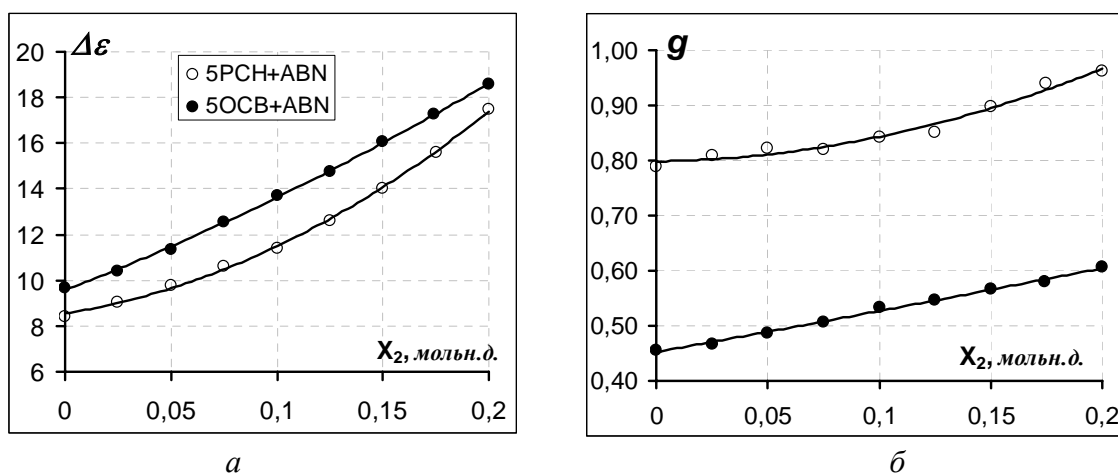


Рис. 3. Концентрационные зависимости диэлектрической анизотропии (а) и фактора дипольной корреляции Кирквуда (б) в системах ЖК + 4-аминобензонитрил (-○- 5PCH -●- 5OCB) при $T_{прив.} = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Нами произведена оценка диполь-дипольной корреляции исследуемых систем с использованием параметра Кирквуда: $g_i = (\mu_{эфф})_i^2 / \mu^2$ [1], рассчитанного для изотропной фазы смесей в точке нематико-изотропного перехода

$$(\mu_{эфф})_{(i)}^2 = \frac{9kT}{4\pi \cdot N_A} \cdot \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_{\infty}) \cdot (2\varepsilon_i + \varepsilon_{\infty})}{\varepsilon_i \cdot (\varepsilon_{\infty} + 2)^2},$$

где μ – молекулярный дипольный момент, $\varepsilon_{\infty} = 1,05 \cdot \bar{n}_i^2$; индекс i – изотропножидкая фаза.

Анализ величин фактора Кирквуда (табл. 2, рис. 3,б) показывает, что введение ABN как в 5PCH так и в 5OCB сопровождается увеличением g_i и, соответственно, уменьшением степени диполь-дипольной антипараллельной ассоциации (рис. 4,а). Это происходит, по-видимому, за счет образования Н-комплексов (рис. 4,б) с участием электронодонорных (CN) и электроноакцепторных NH₂ групп молекул компонентов смесей. Причем водородная связь, по-видимому, может иметь бифуркатный характер.

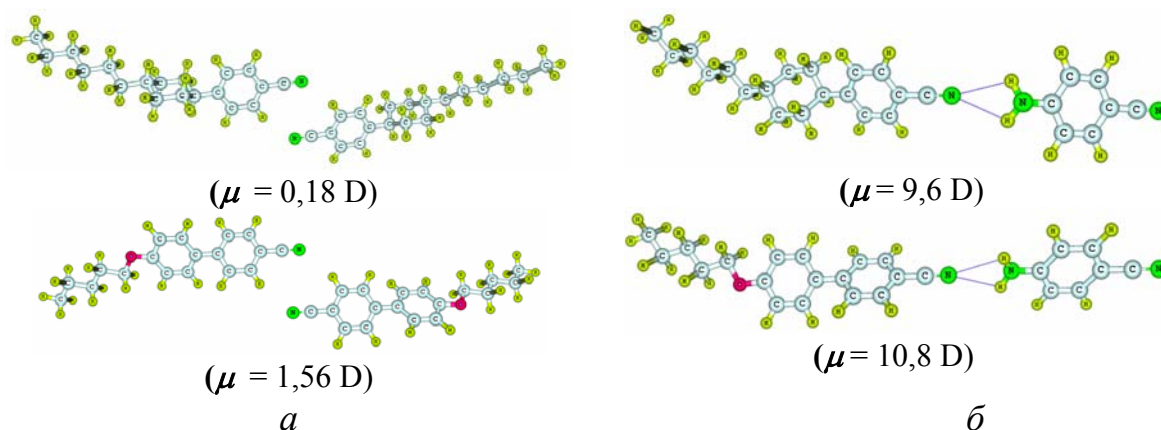


Рис. 4. Структура и дипольные моменты антипараллельных ассоциатов 5PCH, 5OCB и Н-комплексов ЖК+ABN

В то же время происходит возрастание дипольного момента комплексов по сравнению с индивидуальными ЖК (табл. 2) и их ассоциатами (рис. 4). Увеличение содержания такого рода Н-комплексов и приводит к росту величин диэлектрической анизотропии мезоморфных композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 09-03-00556-а и целевой программы Рособразования «Развитие научного потенциала высшей школы» – проект РНП 2.1.1/3207.

Список литературы

1. Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
2. Wu S. T. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1998. Vol. 37. № 10B. P. L1254–L1258.
3. Александрийская Е. В., Кувшинова С. А., Новиков И. В. и др. // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 7. С. 1364 – 1367.
4. Sevostianov V. P. et al. / US pat. 04128314. 1978.
5. Kumar P. A. et al. // Z. Naturforsch. 2002. Vol. 57a. P. 184 – 188.
6. Armarego W., Chai C. Purification of Laboratory Chemicals. 5th Edition Elsevier Science. 2003. 608 p.
7. Александрийская Е. В. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2. С. 72 – 77.
8. Burmistrov V. A., Alexandriysky V. V., Koifman O. I. // Liquid Crystals. 1995. Vol. 18. № 4. P. 657 – 664.
9. 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.
10. Аверьянов Е. М., Шабанов В. Ф. // Кристаллография. 1978. Т. 23. Вып. 2. С. 320.
11. Dewar M. J. S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. № 13. P. 3902.

Поступила в редакцию 16.03.2009 г.