

На правах рукописи

Бобр -

БОБРИЦКАЯ ЕЛЕНА ВИКТОРОВНА

**МЕЗОМОРФНЫЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ОРИЕНТАЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ЦИАНОПРОИЗВОДНЫХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

02.00.04. – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук



Иваново – 2009

Работа выполнена на кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бурмистров Владимир Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент Поленов Ю.В.

кандидат физико-математических наук, Комолкин А.В.

Ведущая организация: УРАН «Институт химии растворов РАН»

Защита диссертации состоится 7 декабря 2009 г. в 10 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06. при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан 27 октября 2009 г.

Ученый секретарь совета

Егорова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Уникальное сочетание текучести и анизотропии физических свойств обусловило широкое применение жидких кристаллов (ЖК) в разнообразных отраслях науки и техники. В последнее время наряду с традиционными подходами к молекулярному дизайну мезогенных соединений всё большее значение приобретает направление, связанное с конструированием жидкокристаллических супрамолекулярных систем. Самосборка мезогенов за счет специфических взаимодействий активных заместителей позволяет существенно и целенаправленно изменять их мезоморфные и физические свойства с целью использования жидкокристаллических материалов в различных областях. Кроме индивидуальных супрамолекулярных мезогенов вызывают интерес и смеси на основе классических каламитных ЖК и активных амфипротонных добавок, способных к образованию супермолекул с жидкокристаллическим растворителем. Допирование такими веществами как немезогенной, так и жидкокристаллической природы, может представлять собой перспективный путь глубокой модификации традиционных ЖК. При этом основная проблема заключается в том, что сильные специфические взаимодействия в полярных нематических ЖК могут оказывать заметное возмущающее воздействие на ориентационную упорядоченность компонентов, их ассоциативное состояние и другие свойства мезофаз. Следует отметить, что закономерности такого влияния до настоящего времени изучены недостаточно, что сдерживает создание высокоэффективных жидкокристаллических материалов, используемых в разнообразных, в том числе нетрадиционных, областях.

Цель работы состояла в установлении закономерностей влияния полярных мезогенных и немезоморфных соединений с активными функциональными группами на анизотропные и ориентационные свойства цианпроизводных жидких кристаллов.

Для достижения этой цели был поставлен ряд конкретных задач:

- ✓ определение структуры и молекулярных параметров супермолекул (Н-комплексов) мезоген-немезоген с использованием спектроскопии ЯМР ^{13}C и квантово-химических расчетов;
- ✓ экспериментальная оценка влияния образования супермолекул ЖК – немезоморфный компонент на мезоморфные, диэлектрические, оптические и ориентационные свойства бинарных жидкокристаллических систем на основе растворов полярных амфипротонных немезогенов (производных бензонитрила, п-нитроанилина, имидазола и др.) в цианпроизводных бифенила и циклогексилфенила;
- ✓ выявление закономерностей допирования традиционных каламитных полярных мезогенов супрамолекулярными жидкими кристаллами.

Научная новизна. Впервые установлены закономерности модификации цианопроизводных жидких кристаллов мезогенными и немезоморфными полярными добавками с активными амфипротонными заместителями – 4-аминобензонитрилом, 4-нитроанилином, 4-гидрокси-4'-цианофенилом, 4-(п-гидроксиалкил)оксидбензонитрилами, имидазолом, 2-метилимидазолом. Экспериментально и квантово-химически установлено, что самосборка супермолекул цианопроизводный ЖК – модификатор обеспечивает существенное воздействие на нематико-изотропный фазовый переход,

эффективный дипольный момент, ассоциативное состояние анизотропного растворителя. Количественно обоснованы особенности влияния перечисленных факторов на физические свойства жидкокристаллических бинарных систем.

Практическая значимость. Результаты работы будут использованы при конструировании сложных многокомпонентных жидкокристаллических композиций с улучшенными эксплуатационными характеристиками для электрооптических устройств и создании высокоселективных мезоморфных стационарных фаз для газожидкостной хроматографии.

Установленные закономерности влияния полярных немезогенов с активными группами на мезоморфные, диэлектрические и ориентационные свойства смешанных мезоморфных систем являются определенным вкладом в физическую химию ЖК и могут найти применение как при изучении мезогенных материалов, так и при разработке новых супрамолекулярных жидких кристаллов с прогнозируемыми свойствами.

Работа была выполнена в соответствии с тематическим планом НИР по заданию Федерального Агентства по образованию (№01.2.00701387 «Дизайн и самосборка химически активных жидких кристаллов) и поддержке аналитической ведомственной целевой программы Рособразования (проект РНП 2.1.1/3207), грантов РФФИ 05-03-325-71а, 09-03-00556а) и программы Президиума РАН №20.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на II, III и IV Научных конференциях молодых ученых Регионального научно-образовательного центра по наноматериалам "Жидкие кристаллы и наноматериалы" Иваново, 2007-2009г.; XVI Международной конференции по химической термодинамике, Суздаль, 2007г.; Международных симпозиумах и летних школах "Ядерный магнитный резонанс в конденсированных средах", 4-я сессия: "ЯМР в науках о жизни", Санкт-Петербург, 2007г., 6-ая сессия "ЯМР в гетерогенных системах", Санкт-Петербург, 2009г.; Всероссийском Симпозиуме "Нанофотоника", Черноголовка, 2007г.; V Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины», 2008, Иваново.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах перечня ВАК и тезисы 9 докладов на Всероссийских и Международных научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных итогов работы и выводов и списка цитированной литературы из 232 наименований. Материалы работы изложены на 175 страницах, включают в себя 24 таблицы, 63 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

В обзоре литературы рассмотрены вопросы, связанные со структурой и свойствами жидких кристаллов. Основное внимание уделено диэлектрическим, оптическим, электрооптическим и ориентационным свойствам супрамолекулярных цианпроизводных жидких кристаллов. Проведен анализ работ, посвященных влиянию немезоморфных добавок на термостабильность, ориентационную упорядоченность и анизотропные свойства жидкокристаллических систем. Проанализировано влияние водо-

родной связи на мезоморфные и анизотропные свойства ЖК. На основании литературных данных сформулированы конкретные задачи диссертационной работы.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В экспериментальной части представлены объекты исследования – жидкокристаллические соединения и немезоморфные добавки (НМ) (табл.1), описаны методики их очистки. Описаны экспериментальные методы измерения физико-химических характеристик – поляризационная термомикроскопия, диэлькометрия, рефрактометрия, электрооптические измерения, спектроскопия ЯМР, а также использованные квантово-химические расчёты. Приведена оценка погрешности измерений основных количественных характеристик.

III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

III.1. Влияние полярных немезоморфных веществ на свойства систем мезоген-немезоген.

В первом разделе представлены результаты комплексного исследования мезоморфных, диэлектрических, оптических и ориентационных свойств растворов ряда немезоморфных соединений – цианпроизводных бензола, бифенила, фенилбензоата, дихроичных красителей п-нитроанилина и азобензола, азаетероциклических соединений (Im, 2mIm) в полярных нематических ЖК, представляющих как практический, так и теоретический интерес.

Одним из фундаментальных свойств жидкокристаллических материалов является диэлектрическая проницаемость, поскольку эксплуатационные параметры электрооптических ячеек зависят от анизотропии диэлектрических свойств ЖК. Между тем введение различного рода добавок сопровождается изменением, как диэлектрической проницаемости, так и связанных с нею параметров (порогового напряжения, времен включения и выключения электрооптических ячеек) и является одним из перспективных путей создания композиций с заданными свойствами.

В связи с этим были измерены величины статической диэлектрической проницаемости в изотропножидкой (ϵ_{\parallel}) и нематической (ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp}) фазах индивидуальных ЖК и систем мезоген-немезоген (рис.1, табл.2). Установлено, что добавление в ЖК полярных немезоморфных веществ приводит к увеличению как компонент диэлектрической проницаемости (ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp} , ϵ_{\parallel}), так и анизотропии $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$. При этом основной вклад в рост диэлектрической анизотропии вносит увеличение параллельной составляющей (ϵ_{\parallel}), что свидетельствует о значительном увеличении продольной составляющей эффективного дипольного момента в мезофазе за счет введения полярных молекул НМ с большим дипольным моментом, направленным вдоль его длинной оси.

Анализ результатов для растворов моно- и дицианопроизводных бензонитрила в смеси E3 (рис.1) показал, что степень воздействия данных немезоморфных добавок на диэлектрические свойства ЖК не коррелирует с их полярностью. Так, моноцианопроизводное HO6OBN ($\mu=5,2D$) наиболее сильно повышает диэлектрическую анизотропию ЖК смеси, по сравнению с более полярными дицианопроизводными (di34CN-I, di34CN-II, di34CN-III) (рис.1.,табл.2.).

Таблица 1.

Объекты исследования.

Жидкие кристаллы (ЖК)	Немезоморфные вещества (НМ)
<p>4-алкилокси-4'-цианобифенилы (5ОСВ, 6ОСВ)</p> <p>R-</p>	<p>$C_8H_{19}O$-</p> <p>N-(3,4-дицианофенил)4-(нонилокси)бензамид (di34CN-I)</p>
<p>Смесь ЕЗ. Состав: 5СВ-55%, 5ОСВ-15%, 7ОСВ-13%, 8ОСВ-17%.</p>	<p>$C_8H_{19}O$-</p> <p>N-(3,4-дицианофенил)4-(нонилокси)бензоат (di34CN-II)</p>
<p>$HO(CH_2)_n$-O-</p> <p>4-(ω)гидроксиалкилокси-4'-цианобифенилы (HOωОСВ) $n=3,6,9$</p>	<p>R-</p> <p>$R = C_{11}H_{23}O$-</p> <p>N-(3,4-дицианофенил)-3',4',5'-трис-(4''-ундецилокси)фенилбензоат (di34CN-III)</p>
<p>C_5H_{11}-</p> <p>4-транс-4-(пентилциклогексил)-бензонитрил (5РСН)</p>	<p>$HO(CH_2)_4$O-</p> <p>4-(p-гидроксиалкилокси)бензонитрилы (НО6ОВН, НОВОВН)</p>
<p>$C_6H_{13}O$-</p> <p>4-гексилоксибензилиден-4'-толуидин (6ОВТ)</p>	<p>$HO(CH_2)_6$O-</p> <p>4-(6-гидроксигексил)оксибензойная кислота (НО6ОВА)</p> <p></p> <p>азобензол (АВ)</p>
<p>C_4H_9ОСО-</p> <p>н-бутил-4(4'-этоксифенилокси)карбонил-фенилкарбонат (4ОСО-PhB-O2)</p>	<p>H_2N-</p> <p>4-нитроанилин (рNA)</p> <p>H_2N-</p> <p>4-аминобензонитрил (АВN)</p>
<p>$C_6H_{13}O$-</p> <p>4-гептилоксифениловый эфир 4'-гексилоксибензойной кислоты (6O-PhB-O7)</p>	<p>NC-</p> <p>4-гидрокси-4'-цианобифенил (НОСВ)</p> <p></p> <p>имидазол (Im)</p> <p></p> <p>(2MeIm)</p>

Таблица 2.

Физико-химические свойства бинарных систем мезоген-немезоген*.

ЖК + НМ	β_N	\bar{E}	$E_{экстр}$	ΔE	$E_{ }$	E_{\perp}	ΔE	Δn	S
5OCB	-	11,01	11,87	0,86	17,46	7,79	9,67	0,163	0,56
5OCB+ABN	-0,21	14,37	14,67	0,30	23,58	9,77	13,81	0,166	0,53
5OCB+Im	-0,14	13,93	13,66	-0,27	23,58	9,11	14,47	0,157	0,50
5OCB+2MeIm	-0,17	14,31	14,15	-0,16	23,43	9,75	13,68	-	0,56
5OCB+HOСВ	+0,22	14,17	13,79	-0,38	21,68	10,42	11,27	0,162	0,54
5PCH	-	8,80	9,94	1,14	14,43	5,99	8,44	0,089	0,56
5PCH+ABN	-0,19	11,27	11,65	0,38	18,87	7,48	11,39	0,092	0,54
5PCH+Im	-0,14	11,15	11,67	0,52	19,15	7,15	12,00	0,087	0,51
5PCH+AB	-0,38	8,34	9,39	1,05	13,54	5,74	7,80	0,095	0,58
5PCH+PNA	-0,11	11,01	11,43	0,42	18,36	7,33	11,03	0,092	0,54
5PCH+HOСВ	+0,12	11,69	11,50	-0,19	19,04	8,01	11,03	0,089	0,54
5PCH+HO6OBN	-0,18	9,53	10,77	1,23	15,58	6,51	9,07	0,089	0,55
E3	-	10,15	11,00	0,85	15,98	7,24	8,75	-	-
E3+(di34CN-I)	-0,08	10,62	10,76	0,14	16,90	7,50	9,50	-	-
E3+(di34CN-II)	-0,05	10,68	10,21	-0,47	17,59	7,78	9,81	-	-
E3+(di34CN-III)	-0,16	11,10	10,99	-0,11	17,60	7,85	9,75	-	-
E3+HO6OBN	-0,16	11,40	11,52	0,12	19,00	8,12	10,88	-	-
E3+HO8OBN	-0,30	10,60	11,25	0,65	17,03	7,39	9,64	-	-
6OCB	-	11,34	11,77	0,43	16,03	7,49	8,54	0,159	0,49
6OCB+AB	-0,29	9,97	10,37	0,40	15,90	7,00	8,90	0,157	0,55
6OCB+p-NA	-0,19	15,55	16,50	0,95	23,34	11,66	11,68	0,174	0,49
6OCB+HO6OBN	-0,21	11,13	12,20	1,07	17,76	7,81	9,95	0,161	0,50
6OCB+HO6OBA	+0,06	9,33	9,84	0,51	14,00	6,99	7,01	0,156	0,48
6OBT	-	4,68	4,67	-0,02	4,78	4,63	0,15	0,193	0,61
6OBT + HOСВ	-0,24	6,30	6,32	0,02	6,81	6,05	0,76	-	-
6OBT+ABN	-0,07	6,43	6,47	0,04	7,55	5,87	1,67	0,192	0,58
6OBT +Im	-0,18	4,70	4,70	0	4,81	4,64	0,17	-	-
6OBT+AB	-0,43	4,71	4,68	-0,04	4,75	4,69	0,06	0,184	0,66
6OBT +PNA	-0,19	5,23	5,29	0,06	5,78	4,96	0,81	-	-
6O-FB-07	-	5,49	5,57	0,08	5,26	5,60	-0,34	-	-
6O-FB-07+Im	-0,23	5,67	5,75	0,08	5,52	5,75	-0,23	-	-
4OCO-FB-02	-	5,59	5,57	-0,01	5,66	5,56	0,10	0,113	0,56
4OCO-FB-02+HO6OBN	-0,40	6,61	6,53	-0,08	7,192	6,32	0,87	0,121	0,57

* ($X_2 = 0,1$ мол. доли $T_{прив} = -10^0$)

В то же время выявлено разное влияние HO6OBN на ΔE цианопроизводных ЖК и смеси E3 (табл. 2.), что указывает на различия в характере межмолекулярных взаимодействий индивидуальных и смешанных ЖК систем. В связи с тем, что HO6OBN обладает протонодонорной гидроксильной группой, было сделано предположение, что основная причина эффективного влияния на ΔE – образование комплексов с водородной связью -CN...HO-, которое может приводить к следующим наиболее важным эффектам: 1) Образование супермолекулы ЖК-НМ должно сопровождаться увеличе-

нием суммарного дипольного момента, направленного вдоль оптической оси ЖК, и, соответственно, повышением параллельной составляющей диэлектрической проницаемости (ϵ_{\parallel}). 2) Межмолекулярное Н-связывание оказывает конкуренцию антипараллельной ассоциации молекул мезогена. 3) Образование линейных комплексов с Н-связью должно сопровождаться весьма эффективным встраиванием немезогена в матрицу ЖК.

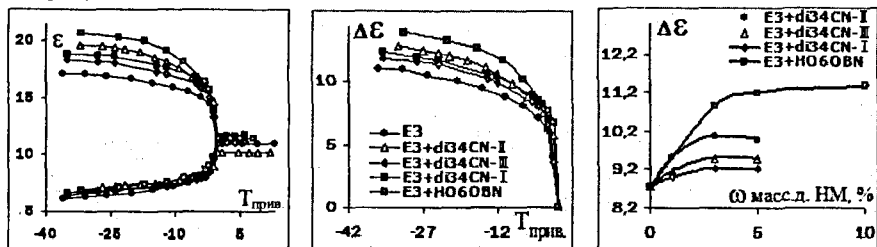


Рис. 1. Температурные (масс. доля НМ=3%) и концентрационные зависимости диэлектрической анизотропии системы ЕЗ+НМ.

Для подтверждения сделанных предположений об образовании Н-комплексов были изучены спектры ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ индивидуальных ЖК и смесей ЖК-НМ в изотропном состоянии при $T_{\text{прив}} = (T - T_{\text{NI}}) = +0,1$ град.

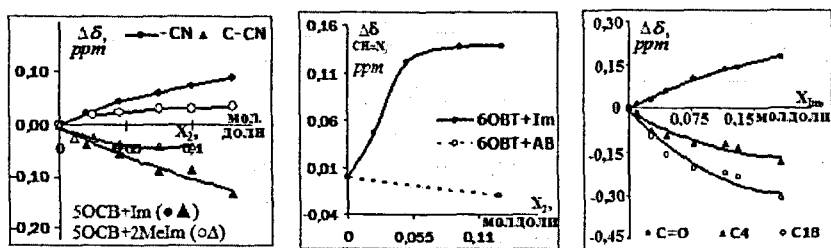


Рис. 2. Изменения химических сдвигов ^{13}C 5OCB, 6OBT, 6O-PhV-07 при добавлении немезогенов при $T_{\text{прив}} = +0,1$ град.

Анализ эволюций химических сдвигов при изменении концентрации протондонорных немезогенов (ABN, Im, 2MeIm) в ЖК (рис. 2.) указывает на смещение сигнала ^{13}C нитрильной группы 5OCB, а также ядер углерода мостиковых фрагментов $-\text{CH}=\text{N}-$ (6OBT) и $-\text{COO}-$ (6O-PhV-07) в сторону слабого поля, что подтверждает образование Н-связей ЖК...НМ. При этом наблюдаются и соответствующие смещения химических сдвигов атомов углерода ЖК и немезогенов, непосредственно связанных с донорно-акцепторными группами. В то же время при добавлении азобензола не образующего Н-связи сигнал $\text{CH}=\text{N}$ незначительно смещается в сторону сильного поля.

С целью оценки структуры образующихся супермолекул были выполнены квантово-химические расчёты для систем 5OCB+НМ по методу DFT B3LYP/6-311G(D,P), с учётом ограничений подвижности молекул, которые определялись на основании величин свободного молекулярного объема из данных по плотности.

Адекватность выполненных расчётов подтверждается высокой корреляцией химических сдвигов ^{13}C , рассчитанных методом GIAO для оптимизированных структур, и экспериментальных данных, полученных для изотропножидкой фазы исследуемых бинарных систем.

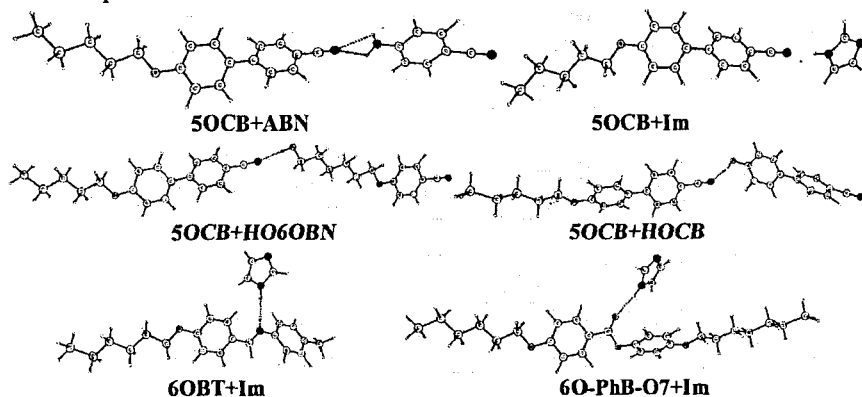


Таблица 3.

Расчетные характеристики супермолекул ЖК + немезоген (DFT B3LYP/6-311G(D,P)).

ассоциат	$\Delta E_{\text{H-св}}$ кДж/моль	$R_{\text{H-св}}$, Å	μ, D
5OCB+ABN	-21,0	2,64	16,1
5OCB+PNA	-21,0	2,46	16,6
5OCB+HO6OBN	-26,3	2,04	16,3
5OCB+HOСВ	-34,1	1,95	16,7
5OCB+Im	-28,9	2,07	13,2
5OCB+2MeIm	-28,1	2,09	13,0

На основании анализа геометрии супермолекул, а также параметров водородной связи – межмолекулярных расстояний ($R_{\text{H-св}}$) и энергии $\Delta E = E_{\text{компл}} - (E_{\text{ЖК}} + E_{\text{ИМ}})$ (табл. 3.) установлено образование устойчивых H-комплексов с величинами, типичными для водородной связи, причем для систем 5OCB+ABN и 5OCB+PNA водородная связь $\text{NH}_2 \dots \text{NC}$ носит бифуркатный характер. Более устойчивые комплексы образуются с участием гидроксилсодержащих немезогенов (HO6OBN, HOСВ), а также имидазола и 2-метилимидазола. При этом, образование H-связи 5OCB – ИМ предпочтительнее, чем диполь-дипольная ассоциация ЖК ($\Delta E = -7,9$ кДж/моль).

В связи с тем, что жидкокристаллические композиции с немезогенными добавками проявляют мезоморфные свойства в определенном температурном и концентрационном интервалах были получены фазовые диаграммы, и рассчитаны параметры $\beta_N = -(\delta T^* / \delta x_2)_N$; $\beta_I = -(\delta T^* / \delta x_2)_I$, представляющие собой наклоны граничных линий, разделяющих нематическую и изотропножидкую фазу. Установлено, что для большинства исследованных систем β отрицательны (табл. 2.), что отражает дестабилизирующее воздействие ИМ на мезофазу. Исключения составляют растворы 4-гидрокси-4'-цианобифенила (НОСВ) в 5OCB и 5PCH, добавление которых приводит к увеличению термостабильности мезофазы, связанное с эффективным встраиванием в структуру ЖК за счет образования H-комплексов.

При рассмотрении оптических свойств бинарных систем установлено, что добавление 4-нитроанилина, 4-аминобензонитрила и азобензола приводит к росту двулучепреломления $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ 5РСН (табл. 2), связанному с молекулярной анизотропией и стереохимической жесткостью молекул немезогенов. В то же время немезогены, содержащие гидроксильную группу – 4-гидрокси-4'-цианофенил и 4-(6-гидроксигексил)оксибензонитрил, практически не влияют на оптическую анизотропию 5РСН, 5ОСВ, 6ОВТ. Исключение составляют растворы НО6ОВН в нематическом сложном эфире (4ОСО-ФВ-О2), для которых обнаружено возрастание Δn .

Одно из фундаментальных свойств мезоморфных веществ - их ориентационная упорядоченность, благодаря которой в мезофазе проявляется анизотропия ряда характеристик - диэлектрических, оптических, магнитных, вязкоупругих. В связи с этим были исследованы ориентационные свойства систем ЖК-НМ с использованием данных двулучепреломления и спектроскопии ЯМР. Использование спектроскопии ЯМР для определения степени ориентационной упорядоченности основано на измерении констант прямых дипольных взаимодействий протонов, функционально связанных с параметром ориентационного порядка.

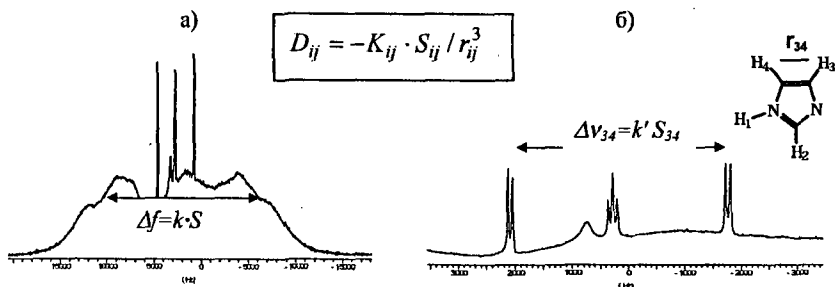


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H 5OCB+Im ($X_2=0,13$ мол. доли, $T = 49,4^\circ\text{C}$) «BRUKER AC200».

По спектрам ЯМР ^1H широких линий (рис. 3а.) были определены константы прямых дипольных взаимодействий (D_{ij}) орто-протонов ЖК, на основании которых были рассчитаны величины параметра порядка ЖК (S).

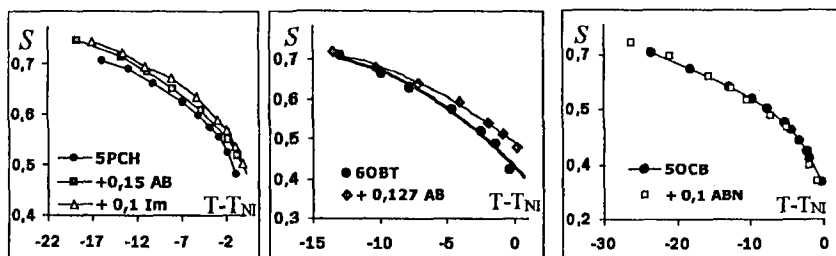


Рис. 4. Параметр порядка ЖК в системах мезоген-немезоген по данным ЯМР.

Для систем на основе 5ОСВ и нематического сложного эфира 6О-PhВ-07 (рис.4.) показано, что введение 4-аминобензонитрила и 2-метилимидазола практически не влияет на упорядоченность ЖК матрицы. В то же время, обнаружено небольшое увеличение упорядоченности в системах 5РСН+АВ, 5РСН+Im, 6ОВТ+АВ, 6ОВТ+Im, что согласуется с данными рефрактометрии.

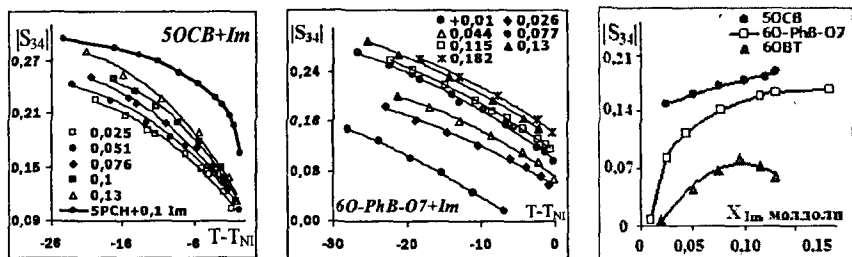


Рис. 5. Температурные и концентрационные зависимости параметра порядка вектора H_3H_4 имидазола в 5ОСВ, 5РСН и 6О-PhВ-07 по данным ЯМР.

Кроме того, исследовано ориентационное состояние немезоморфных добавок в жидкокристаллических растворах. На основании спектров ЯМР 1H рассчитаны величины ориентационной упорядоченности S_{ij} азобензола в 5РСН и 4-аминобензонитрила в 5ОСВ, для которых обнаружена высокая ориентационная корреляция с ЖК. На наш взгляд, это свидетельствует о влиянии образования Н-комплексов АВН...5ОСВ. На основании температурных и концентрационных зависимостей параметра порядка вектора оси H_3-H_4 имидазола (рис. 5.), рассчитанных из величин расщепления в спектрах (рис. 3б), связанных с константой прямых диполь-дипольных взаимодействий, установлено, что образование Н-комплексов имидазол...ЖК сопровождается линейным возрастанием модуля параметра порядка в 5ОСВ и экстремальным ходом зависимостей $S_{34}=f(X_{Im})$ в нематическом основании Шиффа (6ОВТ) и сложном эфире (6O-PhВ-07). Подобное поведение однозначно доказывает образование в мезофазе Н-комплексов ЖК-имидазол, структура которых определяется наличием и расположением электронодонорных групп мезогена.

Анализ диэлектрических свойств систем ЖК-НМ (табл.2) показывает, что введение полярных немезоморфных соединений, имеющих в структуре химически активные группы ($-NH$, $-NH_2$, $-OH$), в нематические жидкие кристаллы сопровождается заметным увеличением диэлектрической анизотропии, связанным как с изменением эффективного дипольного момента мезофазы, так и с влиянием образования супермолекул мезоген-немезоген за счет водородных связей на ассоциативное состояние жидкокристаллической матрицы. Наиболее эффективно увеличивают диэлектрическую анизотропию гидроксицианобифенил (НОСВ) и имидазол. При этом добавление немезогенов вызывает изменение степени ассоциации нематических цианобифенилов. На это указывает изменение величин $\delta\epsilon = \epsilon_{экстр} - \epsilon_{cp}$ (табл. 2.), причём наиболее сильное влияние оказывает 4-аминобензонитрил, и в системах на основе 5ОСВ – имидазол, и 2-метилимидазол, для которых наблюдается смена знака $\delta\epsilon$.

Для выяснения особенностей ассоциативного состояния систем мезоген-немезоген были использованы корреляционные параметры Кирквуда, представляющие собой отношение усреднённого эффективного дипольного момента образца к молекулярному дипольному моменту: $g = \langle \mu^{эфф} \rangle^2 / \mu^2$, где

$$(\mu_i^{эфф})^2 = \frac{9K \cdot T}{4\pi \cdot N} \frac{(\epsilon_i - \epsilon_\infty) \cdot (2\epsilon_i + \epsilon_\infty)}{\epsilon_i \cdot (\epsilon_\infty + 2)^2} \quad (\mu_\gamma^{эфф})^2 = \frac{9K \cdot T}{4\pi \cdot N} \frac{(\epsilon_\gamma - n_\gamma^2) \cdot (\epsilon_\gamma + (n_\gamma^2 - \epsilon_\gamma) \cdot \Omega_\gamma)}{\epsilon_\gamma \cdot (n_\gamma^2 + 2)^2}$$

k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, $N = N_A \cdot \rho / M$, $\epsilon_\infty = 1,05 \cdot n_i^2$, индексы i – изотропная фаза, $\gamma = \parallel, \perp$; Ω_γ – фактор формы молекулярного сфероида, $\mu_\parallel^2 = \frac{1}{3} \cdot \mu^2 \cdot [1 - (1 - 3 \cos^2 \beta) \cdot S]$, $\mu_\perp^2 = \frac{1}{3} \cdot \mu^2 \cdot [1 + 1/2(1 - 3 \cos^2 \beta) \cdot S]$, β – угол между направлением дипольного момента молекулы ЖК и длинной осью, S – параметр порядка.

Таблица 4.

Параметры Кирквуда (g), степень ассоциации $N_d = (1-g)/(1+g)$, и дипольные моменты в системах мезоген-немезоген.

Система ЖК+НМ	g_\parallel	N_d	$\mu_\parallel^{эфф} D$	$\mu_\perp^{эфф} D$	g_\parallel	g_\perp
5PCH	0,79	0,12	3,16	1,57	0,88	0,97
5PCH+ABN	0,84	0,09	3,07	1,60	0,78	1,61
5PCH+Im	0,86	0,08	3,15	1,53	0,99	0,95
5PCH+AB	0,66	0,20	2,61	1,33	0,62	0,82
5PCH+PNA	0,81	0,10	3,05	1,55	0,81	0,94
5PCH+НОСВ	0,91	0,05	3,26	1,69	1,04	1,24
5PCH+НО6ОВН	0,84	0,09	2,91	1,49	0,81	0,99
5ОСВ	0,46	0,37	3,02	1,60	0,46	0,62
5ОСВ+ABN	0,53	0,30	3,53	1,75	0,64	0,69
5ОСВ+Im	0,52	0,31	3,45	2,65	0,63	0,58
5ОСВ+НОСВ	0,58	0,27	3,45	1,84	0,77	1,00
6ОСВ	0,49	0,34	3,02	1,64	0,48	0,56
6ОСВ+AB	0,52	0,32	2,85	1,57	0,50	0,70
6ОСВ+PNA	0,70	0,18	3,58	2,12	0,65	0,92
6ОСВ+НО6ОВН	0,50	0,33	3,10	1,62	0,53	0,55

Величины параметров Кирквуда для изотропной фазы нематиков 5ОСВ, 6ОСВ свидетельствуют о достаточно сильной антипараллельной ассоциации с компенсацией дипольных моментов (табл. 4.). При этом доля антипараллельных димеров (N_d) для алкилоксицианобифенилов составляет, соответственно (5ОСВ-37%, 6ОСВ-34%). Добавление немезогенов приводит к уменьшению степени ассоциации, причем наиболее сильное воздействие при этом оказывают замещённые бензонитрилы (4-гидрокси-4'-цианобифенил и 4-аминобензонитрил). Добавление неполярного азобензола, неспособного к Н-связыванию, напротив, приводит к некоторому усилению степени ассоциации ЖК.

В нематической фазе при образовании Н-комплексов ЖК-НМ происходит увеличение величин как продольных, так и поперечных эффективных моментов, причем в большей степени возрастает $\mu_\parallel^{эфф}$, что отражается в величинах соответствующего

фактора Кирквуда. Между тем, для растворов имидазола в 5ОСВ, величины μ_{\perp} , значительно больше соответствующего параметра 5ОСВ, что приводит к снижению g_{\perp} , и возможно указывает на компенсацию поперечных дипольных моментов супермолекул за счет локальных корреляций, а также влияния ассоциативного состояния имидазола. В тоже время, для систем ЖК + 4-гидрокси-4'-цианобифенил наблюдаются наиболее сильные изменения как $\mu_{\parallel}^{эф}$, так и μ_{\perp} , что отражается в значительном снижении антипараллельной ассоциации молекул, характерного и для изотропной фазы.

Таким образом, исследование ассоциативного состояния систем мезоген-немезоген показало, что образование Н-связей оказывает значительное влияние на диполь-дипольную корреляция молекул полярных ЖК, что находит отражение в изменении анизотропных характеристик жидкокристаллических композиций.

III.2. Мезоморфные, анизотропные и ориентационные свойства жидкокристаллических смесей 5ОСВ – 4-п-(ω)гидроксилалкилокси-4'-цианобифенилы.

Во второй главе представлены результаты исследования мезоморфных, анизотропных и ориентационных свойств композиций на основе 4-лентилокси-4'-цианобифенила и амфипротонных 4-(ω)гидрокси-п-алкилоксицианобифенилов: НО3ОСВ, НО6ОСВ, НО9ОСВ. Установлено нелинейное увеличение диэлектрической анизотропии в системах 5ОСВ+НО n ОСВ (рис. 7б) в основном за счет параллельной составляющей (ϵ_{\parallel}) (рис. 7а), что свидетельствует об изменении дипольной структуры мезофазы, вероятно, за счет увеличения эффективной анизотропии молекулярной поляризуемости и ориентационной упорядоченности. Это подтверждается возрастанием параметров порядка смесей, измеренных методом ЯМР ^1H (рис. 7в.).

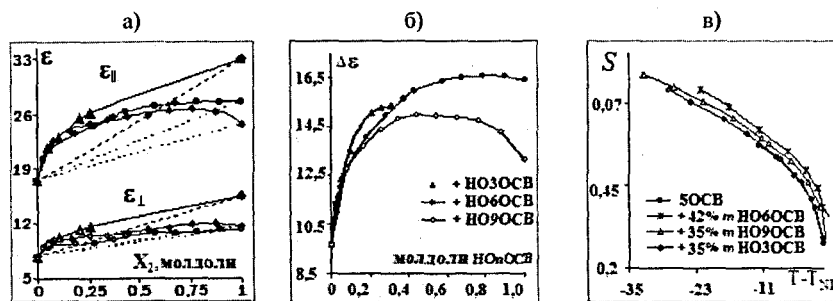


Рис. 7. Диэлектрическая проницаемость (а), анизотропия (б) $T_{прив.} = -10^0$, и параметры порядка по данным ЯМР (в) систем 5ОСВ+НО n ОСВ.

Заметное неаддитивное поведение диэлектрических, оптических и ориентационных свойств смесей связано с изменением характера межмолекулярных взаимодействий и ассоциативного состояния. Анализ корреляционных параметров Кирквуда показывает уменьшение степени диполь-дипольной антипараллельной ассоциации цианопроизводных ЖК при увеличении концентрации гидроксилсодержащих компонентов (табл. 5).

Таблица 5.

Анизотропные, ориентационные и ассоциативные свойства систем 5ОСВ+НОпОСВ в изотропножидкой и нематической ($T_{\text{прив}} = -10^{\circ}$) фазах. ($X_2 = 0,1$ мол. доли.).

ЖК+НМ	$\Delta\epsilon$	Δn	$S_{\text{длр}}$	g_{is}	$\mu_{\parallel}^{\text{эфф}} D$	$\mu_{\perp}^{\text{эфф}} D$	g_{\parallel}	g_{\perp}
5ОСВ	9,67	0,161	0,55	0,46	3,02	1,60	0,46	0,62
5ОСВ+НО3ОСВ	13,51	0,161	0,57	0,61	3,40	1,78	0,65	0,79
5ОСВ+НО6ОСВ	12,94	0,163	0,61	0,57	3,47	1,77	0,60	0,77
5ОСВ+НО9ОСВ	12,80	0,154	0,58	0,65	3,63	1,84	0,70	0,87

На основании экспериментальных и расчетных величин, а также квантово-химических расчетов установлено, что свойства систем 5ОСВ+НОпОСВ определяются присутствием в системе трех типов ассоциатов: 1) диполь-дипольных антипараллельных ассоциатов; 2) Н-комплексов НОпОСВ...НОпОСВ за счет взаимодействия гидроксильных групп («хвост-хвост»); 3) Н-комплексов НОпОСВ...НОпОСВ и 5ОСВ-НОпОСВ с участием групп CN...НО («голова к хвосту»).

Образование Н-комплексов с участием 4-пентилокси-4'-цианобифенила и бифункциональных гидроксилалкилоксицианобифенилов подтверждено характерным смещением химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C смесей для сигналов нитрильной группы ЖК в слабое поле. Третий тип ассоциатов имеет значительно большую полярность по сравнению с индивидуальными молекулами и играет основную роль в увеличении анизотропии диэлектрической проницаемости и уменьшении степени диполь-дипольной ассоциации в смесях 5ОСВ-НОпОСВ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ.

1. С целью установления закономерностей влияния амфипротонных модификаторов на свойства цианопроизводных жидких кристаллов (ЖК) впервые проведено комплексное исследование мезоморфных, диэлектрических, оптических, электрооптических, ориентационных параметров бинарных систем на основе полярных нематических ЖК. Установлено, что глубина модификации ЖК в значительной степени определяется способностью допирующей добавки к образованию супермолекул с мезогеном за счет водородных связей.
2. Методом ЯМР ^{13}C зафиксированы спектральные проявления самосборки с участием мезогенов и протонодонорных модификаторов. Путем квантово-химических расчетов (B3LYP/6-311G(D,P)) установлены структурные параметры супермолекул, определены их энергетические характеристики, что позволило обосновать возможность конкуренции Н-комплексобразования и антипараллельной ассоциации полярного ЖК.
3. Методом поляризационной термомикроскопии получены фрагменты фазовых диаграмм бинарных систем и рассчитаны их коэффициенты (β_N). Показано, что степень воздействия добавки на нематико-изотропный фазовый переход в основном определяется прочностью Н-связи ЖК – мезоген и устойчивостью ассоциатов мезоморфного компонента. Существенная стабилизация мезофазы наблюдается при удлинении жесткого ядра супермолекулы в результате самосборки.
4. Рефрактометрически измерены коэффициенты преломления в нематической и изотропной фазах бинарных систем, рассчитаны величины двулучепреломления (Δn)

в пределах ЖК фаз. Показано, что основную роль в повышении оптической анизотропии при введении немезоморфного модификатора играют его молекулярная анизотропия и стереохимическая жесткость.

5. На основании данных по двулучепреломлению и спектров ЯМР ^1H широких линий получены температурные зависимости параметра ориентационного порядка жидкокристаллического компонента бинарных систем. Показано влияние образования Н-комплексов на ориентационную корреляцию немезогена с анизотропным растворителем. Установлено существенное увеличение параметра порядка ЖК при допировании азобензолом и имидазолом. При этом воздействие последнего на упорядоченность компонентов раствора растёт при увеличении концентрации добавки.

6. Диэлектрически установлено увеличение анизотропии диэлектрической проницаемости при добавлении в цианопроизводные жидкие кристаллы, а также нематические основания Шиффа и сложные эфиры ряда полярных немезогенов, способных к образованию водородных связей – 4-аминобензонитрила, 4-нитроанилина, 4-гидрокси-4'-цианобифенила, 4-(*p*-гидроксиалкил)оксибензонитрилов, имидазола, 2-метилимидазола. На основании расчёта корреляционных факторов Кирквуда в изотропножидкой фазе и мезоморфном состоянии установлено, что одной из основных причин повышения диэлектрической анизотропии является уменьшение степени антипараллельной диполь-дипольной ассоциации ЖК за счёт самосборки супермолекул с образованием Н-связей.

7. Впервые получены температурные и концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости, двулучепреломления, ориентационной упорядоченности смешанных жидкокристаллических композиций на основе 4-пентилокси-4'-цианобифенила и гидрокси-*n*-алкилоксицианобифенилов. Установлено неаддитивное увеличение диэлектрической анизотропии смесей, сопровождающееся возрастанием ориентационной упорядоченности. Показано, что указанные нелинейные эффекты при добавлении гидроксипроизводных цианобифенилов связаны с образованием сильнополярных линейных супермолекул за счёт водородной связи, оказывающих влияние на ассоциативное состояние нематического производного цианобифенила.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

1. Е.В. Александрийская. Особенности влияния немезоморфных замещённых бензонитрилов на диэлектрические свойства жидкокристаллических цианобифенилов. / Е.В. Александрийская, С.А. Кувшинова, И.В. Новиков, В.В. Александрийский, Т.В. Тарарыкина, В.Е. Майзлиш, Бурмистров В.А. // Журнал физической химии. – 2008. – Т.82. – №7. – С.1-4.

2. Е.В. Александрийская. Влияние немезоморфных добавок на свойства жидкокристаллических материалов. 1. Смеси цианпроизводных мезогенов с *p*-нитроанилином и азобензолом. / Е.В. Александрийская, И.В. Новиков, В.В. Александрийский, В.А. Бурмистров // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2008. – Вып. №2.(24). – С.72-77.

3. Бобрицкая Е.В. Влияние немезоморфных добавок на свойства жидкокристаллических материалов. 2. Смеси цианпроизводных мезогенов с 4-аминобензонитрилом. / Бобрицкая Е.В., Новиков И.В., Волков В.В., Александрийский В.В., Бурмистров В.А.

- 8
- // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2009. – Вып. №2. – С.39-44.
4. Александрийская Е.В. Влияние немезоморфных добавок на свойства жидкокристаллических материалов. / Александрийская Е.В., Новиков И.В., Кувшинова С.А., Александрийский В.В., Бурмистров В.А. // Тез. докл. II Научной конференции молодых ученых Регионального научно-образовательного центра по наноматериалам "Жидкие кристаллы и наноматериалы". – Иваново. – 25 апреля 2007 г. – С.88.
5. Alexandriyskaya E.V. Influence of non-mesomorphic solutes on the physical properties of cyanosubstituted liquid crystals. / Alexandriyskaya E.V., Novikov I.V., Alexandriiskii V.V., Burmistrov V.A // Тезисы докл. XVI Международной конференции по химической термодинамике. – Суздаль. – 1-6 июля 2007 г. – 4S-497.
6. Victor V. Alexandriiskii. ¹H NMR study of 4-(ω-hydroxyalkyloxy)-4'-cyanobiphenyls orientational ordering. / Victor V. Alexandriiskii, Elena V. Alexandriyskaya, Roman S. Kumeev, Vladimir A. Burmistrov. // Abstract. Intern. Symp. and Summer School "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter" 4-th Meeting "NMR in Life Sciences" Saint Petersburg, Petrodvorets. – Russia. – 9-13 July 2007. – P.49.
7. Александрийский В.В. Влияние самосборки на ориентационное состояние протонодонорных дихроичных красителей в жидкокристаллических матрицах. / Александрийский В.В., Новиков И.В., Александрийская Е.В., Бурмистров В.А. / Тезисы докл. Всероссийского Симпозиума "Нанофотошика". – Черноголовка. – 18-22 сентября 2007. – С.32.
8. Александрийская Е.В. Диэлектрическая анизотропия смесей цианпроизводных мезогенов с полярными немезоморфными добавками // Тез. докл. III Научной конф. молодых ученых Регионального научно-образовательного центра по наноматериалам "Жидкие кристаллы и наноматериалы". – Иваново. – 22 апреля 2008 г. – С.28.
9. Пядухова А.В., Александрийская Е.В. Диэлектрические и оптические свойства жидкокристаллических смесей цианпроизводных соединений // Тез. докл. III Научной конф. молодых ученых Регионального научно-образовательного центра по наноматериалам "Жидкие кристаллы и наноматериалы". – Иваново. – 22 апреля 2008 г. – С.50.
10. Александрийский В.В. Влияние немезоморфных добавок на термостабильность и анизотропные свойства нематических мезогенов. / Александрийский В.В., Новиков И.В., Бобрицкая Е.В., Бурмистров В.А. // Тезисы докл. V Межд. Научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины". – Иваново. – 23-26 сент. 2008. – С.266.
11. Бобрицкая Е.В. Мезоморфные, диэлектрические и оптические свойства смесей цианпроизводных жидких кристаллов // Тезисы докл. IV Научной конференции молодых ученых Регионального научно-образовательного центра по наноматериалам "Жидкие кристаллы и наноматериалы". – Иваново. – 16 апреля 2009 г. – С.36.
12. Victor V. Alexandriiskii. ¹H study of orientational ordering of systems mesogen-imidazole. / Victor V. Alexandriiskii, Elena V. Bobritskaya, Vladimir A. Burmistrov. // Abstract. Intern. Symp. and Summer School "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter" 6-th Meeting "NMR in heterogeneous systems". – Saint Petersburg, Russia. – 29 June - 3 July, 2009. – P.48.

Подписано в печать 21.10.2009. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.

Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 1,03 Тираж 80 экз. Заказ 1916

ГОУ ВПО Ивановский государственный

химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании

кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7