

УДК 532.783

© Петров В. Ф., Беляев В. В.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЦИАНОЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ

Аннотация. Представлены мезоморфные и физико-химические свойства новых жидкокристаллических цианоэтиловых эфиров. Обсуждена связь полученных результатов с молекулярной структурой исследуемых соединений.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, молекулярная структура, цианоэтиловые эфиры.

© V. Petrov, V. Belyaev

LIQUID CRYSTALLINE CYANOETHYL ESTERS

Abstract. We report the mesomorphic and physic-chemical properties of some liquid crystalline cyanoethyl esters. The influence of the molecular structure of these compounds on their properties is discussed.

Keywords: liquid crystals, molecular structure, cyanethyl esters.

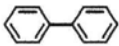
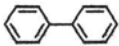
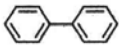
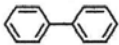
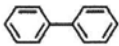
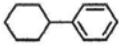
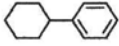
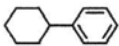
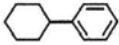
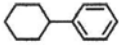
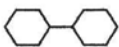
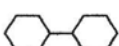
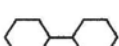

1. Мезоморфные свойства

Для физико-химических исследований и практических приложений мезофаз актуальной задачей остается создание новых жидкокристаллических (ЖК) веществ и исследование зависимости их физических свойств и электрооптических характеристик от молекулярной структуры мезогенов. Такие исследования также стимулируют разработку соответствующих новых физических теорий и моделей.

В продолжение наших работ в области сильно полярных жидких кристаллов для электрооптических устройств [1-8], мы проводим в табл. 1 мезоморфные и физико-химические свойства новых цианоэтиловых эфиров производных бифенила, фенилциклогексана и бициклогексана. Свойства новых веществ сравниваются с соответствующими свойствами циан, цианэтил, цианвинил и цианацетил производных.

Как видно из таблицы, введение мостиковой группы C_2H_4COO между молекулярным остовом и концевой циано группой приводит к уменьшению температуры просветления (температуры фазового перехода нематик-изотропная жидкость T_{NI}), по сравнению с соответствующими параметрами циано производных (соединения **1** и **2**, **6** и **7**, **11** и **12**) и других производных, имеющих метильную, виниловую и ацетиленовую мостиковые группы (соединения **1** и **4,5**; **6** и **9, 10**; **11** и **14**). В то же время новые соединения показывают более высокие (соединения **1** и **3**, **6** и **8**) и более низкие температуры просветления (соединения **11** и **13**), чем соответствующие производные с этиловым мостиком. Эти данные связаны с изменением формы молекул – увеличивается отклонение полярной CN-группы от длинной оси остова молекулы, что приводит к уменьшению нематической термостабильности.

Таблица 1

Мезоморфные и физико-химические свойства жидких кристаллов:				C ₃ H ₁₁ -A-B-X-CN				
№	A-B	X	Темп. фаз. переходов, °C	ϵ_{\perp}^a	$\Delta\epsilon^a$	Δn^a	ν^a , мм ² с ⁻¹	Лит.
1		COOC ₂ H ₄	Cr 65,3 N (26) I	8,7	11,3	0,183		
2		—	Cr 23 N 35 I	5,6	14,8	0,204		[3]
3		C ₂ H ₄	Cr 66,5 I					[19]
4		CH=CH	Cr 80 S 99 N 147,1 I					[20]
5		C≡C	Cr 51 N 120,2 I					[20]
6		COOC ₂ H ₄	Cr 56,8 N (35) I	8,0	9,2	0,115	150	
7		—	Cr 30 N 55 I	4,2	13,3	0,130	23	[3]
8		C ₂ H ₄	Cr 44,2 S (28) I					[20]
9		CH=CH	Cr 40,6 S 59,5 N 149 I					[20]
10		C≡C	Cr 49,7 N 128,9 I					[20]
11		COOC ₂ H ₄	Cr 117,3 N (59) I	6,4	2,8	0,044		
12		—	Cr 60 S (43) S (52) N 85 I		4,5	0,060		[3]
13		C ₂ H ₄	Cr 9 S 30 S 108,8 I					[21]
14		CH ₂	Cr 56,5 S 82,6 I					[22]

^a Вычислено из 10 масс. % раствора в ZLI-1132 при 20 °C.

Температура плавления (температура фазового перехода кристалл-нематик T_{CN} или кристалл-смектик T_{SN}) новых веществ больше температур плавления соответствующих производных фенилциклогексила и бициклогексила (соединения **6-10**, **11-14**), а для производных бифенила соединения с виниловым мостиком обладают наибольшими температурами плавления среди рассматриваемых веществ. Эти результаты свидетельствуют о влиянии структуры молекулярного остова (бифенил, фенилциклогексил, бициклогексил) на термическую эффективность C₂H₄COO и других мостиковых групп.

2. Статические диэлектрические свойства

Отношение между диэлектрической анизотропией $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, где ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} - соответственно, диэлектрические константы, параллельная и перпендикулярная нематическому директору **n**; и молекулярной структурой жидких кристаллов описывается теорией Майера и Мейера [9]:

$$\Delta\varepsilon = NhF/\varepsilon_0 [\Delta\alpha - F\mu^2/kT(1-3\cos^2\beta)]S, \quad (1)$$

где $h = 3\varepsilon^*/(2\varepsilon^* + 1)$, $\varepsilon^* = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$; $\Delta\alpha = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ - анизотропия поляризуемости; F - отклик системы; μ - дипольный момент; β - угол между дипольным моментом и длинной осью молекулы; N - число молекул в единице объема; S - параметр порядка.

Для жидкокристаллических дисплеев, работающих на твист-эффекте, нужны жидкие кристаллы, имеющие наибольшую диэлектрическую анизотропию [10]:

$$U_{th} \sim \pi[\kappa/\varepsilon_0\Delta\varepsilon]^{1/2} \quad (2)$$

где κ параметр упругости, являющийся комбинацией коэффициентов упругости Фрэнка, $\kappa = [K_{11} + (K_{33} - 2K_{22})/4]$.

В ЖК с положительной диэлектрической анизотропией дипольный момент направлен вдоль длинной молекулярной оси, в то время как в ЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией дипольный момент ориентирован перпендикулярно длинной молекулярной оси. С точки зрения молекулярного дизайна положительное значение $\Delta\varepsilon$ может быть достигнуто введением в молекулярную структуру полярных концевых и мостиковых групп. Положение и ориентация мостиковых групп должны быть выбраны таким образом, чтобы их дипольные моменты увеличивали общий дипольный момент и, следовательно, диэлектрическую анизотропию, которая в свою очередь уменьшает управляющее напряжение (формула 2). В таблице 1 представлены значения диэлектрической анизотропии жидких кристаллов, экстраполированные из растворов при 20°C. Как было показано в [10], эти экстраполяции не эффективны, однако это единственная возможность для грубой оценки диэлектрических и оптических свойств не жидкокристаллических соединений, смектических ЖК и ЖК с узким нематическим интервалом. Как видно из табл. 1, введение мостиковой группы C_2H_4COO в структуру ЖК приводит к увеличению перпендикулярной составляющей диэлектрической анизотропии и уменьшению $\Delta\varepsilon$, что вызвано соответствующим вкладом дипольного момента COO группы (соединения **1** и **2**, **6** и **7**, **11** и **12**).

3. Оптические свойства

Отношение между показателем преломления и электрической поляризацией определяется как [11, 12]:

$$(n^{*2} - 1) / (n^{*2} + 2) = N\alpha^* / 3\varepsilon_0 \quad (3)$$

где средняя поляризуемость $\alpha^* = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$; средний показатель преломления $n^{*2} = (n_e^2 + 2n_o^2)/3$; n_o это обыкновенный и n_e это необыкновенный показатели преломления. Из формулы 3 и предыдущего параграфа следует, что соединения, имеющие большую индуцированную поляризуемость их π -электронных систем (например, циано производные) показывают оптическую анизотропию $\Delta n = n_e - n_o$, которая существенно больше, чем оптическая анизотропия соответствующих цианоэтиловых эфиров (соединения **1** и **2**, **6** и **7**, **11** и **12**).

4. Вязкость

Как известно, нематические жидкокристаллические материалы для дисплеев должны иметь малую вязкость для обеспечения приемлемых времен переключения дисплеев [10, 13]:

$$\tau_{off} = \gamma_1 d^2 / \pi^2 K_1, \quad (4)$$

$$\tau_{on} \sim \gamma_1 d^2 / (U^2 - U_{th}^2), \quad (5)$$

где d - толщина ЖК слоя, U - напряжение, U_{th} - пороговое напряжение электрооптического эффекта. Вращательная вязкость γ_1 нематического ЖК это коэффициент диссипации энергии, описывающий степень переориентации директора ЖК [14]. Величина вращательной вязкости зависит от молекулярной структуры, междумолекулярной ассоциации и температуры [15, 16]: с увеличением температуры вязкость уменьшается [14-18]. В табл.1 приведены данные по кинематической вязкости ЖК ν . В [23] показано, что величины γ_1 и ν коррелируют при изменении молекулярной структуры соединений. Как видно из табл. 1, цианоэтиловые эфиры с более длинной концевой группой, как и ожидалось, обладают значительно большей вязкостью, чем соответствующие цианопроизводные (соединения **6** и **7**).

5. Заключение

Проведены систематические исследования влияния молекулярной структуры жидкокристаллических цианоэтиловых эфиров на их свойства. Показано, что введение этил-эфирной группы между циан-группой и фенильным или циклогексановым фрагментом приводит к уменьшению температуры просветления, диэлектрической и оптической анизотропии, увеличению вязкости по сравнению с аналогичными соединениями. Представленная здесь информация может обеспечить более качественный молекулярный дизайн жидких кристаллов для электрооптических дисплеев.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Grebenkin M.F., Petrov V. F., Belyaev V. V., Pavluchenko A. I., Smirnova N. I., Kovshev E. I., Titov V. V., Ivashchenko A. V. Synthesis and properties of 5-alkyl-2-(4-cyanophenyl)pyridines // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, V. 129, P. 245-257.
2. Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф. Влияние молекулярной структуры жидких кристаллов на их физико-химические свойства I. Полярные производные пиридина // Ж. физ. хим., 1991, № 10, С. 1356-1359.
3. Петров В. Ф., Гребенкин М. Ф., Карамышева, Л. А., Гейвандов Р. Х. Влияние молекулярной структуры жидких кристаллов на их физико-химические свойства II. Полярные производные циклопентана и циклогексана // Ж. физ. хим., 1991, № 10, С. 1359-1362.
4. Петров В. Ф., Павлюченко А. И., Гребенкин М. Ф., Смирнова Н. И. Влияние молекулярной структуры жидких кристаллов на их физико-химические свойства III. Полярные производные 5,6,7,8-тетрагидрохинолина // Ж. физ. хим., 1991, № 12, С. 2246-2248.
5. Pavluchenko A. I., Smirnova N. I., Petrov V. F., Grebyonkin M. F., Titov V. V. Liquid crystal pyridine derivatives of high positive dielectric anisotropy // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1991, V. 209, P. 155-169.
6. Bezborodov V. S., Petrov V. F., Lapanik V. I. Liquid crystalline oxygen containing heterocyclic derivatives // Liquid Crystals, 1996, V. 20, № 6, P. 785-796.
7. Duan M., Tasaka T., Okamoto H., Petrov V. F., Takenaka S. Liquid crystalline properties of dissymmetric molecules IV. The substituent effect on thermal properties of nematic and smectic A phases in three aromatic ring systems with ester linkages // Liq. Cryst., 2000, V. 27, No. 9, P. 1195-1205.
8. Petrov V. F., Shimizu Y. Nitro substitution in achiral calamitic liquid crystals // Liq. Cryst., 2001, V. 28, No. 11, P. 1627-1647.

9. *Schad Hр., Baur G., Meier G.* Investigation of the dielectric constants and the diamagnetic anisotropies of cyanobiphenyls (CB), cyanophenylcyclohexanes (PCH), and cyanocyclohexylcyclohexanes (CCH) in the nematic phase // *J. Chem. Phys.*, 1979, V. 71, No. 8, P. 3174-3181.

10. *Schadt M.* Liquid-crystal displays and liquid-crystal materials: key technologies of the 1990s // *Displays*, 1992, V. 13, No. 1, P. 11-34.

11. *de Jeu W. H.* Physical Properties of Liquid Crystalline Materials, 1980. New York: Gordon & Breach, 134 p.

12. *de Jeu W. H., Gerritsma C. J., van Zanten P., Goosens W. A.* Relaxation of the dielectric constant and electrohydro-dynamic instabilities in a liquid crystal // *Phys. Lett. A*, 1972, V. 39, No. 5, P. 355-356.

13. *Jakeman E., Raynes E. P.* Electro-optic response in liquid crystals // *Phys. Lett. A*, 1972, V. 39, P. 69-70.

14. *de Gennes P. G., Prost J.* The Physics of Liquid Crystals, Oxford: Clarendon Press, 1993, 596 p.

15. *Wu S.-T., Wu C.-S.* Experimental conformation of the Osipov-Terentjev theory on the viscosity of nematic liquid crystals // *Phys. Rev. A*, 1990, V. 42, No. 4, P. 2219-2227.

16. *Беляев В. В.* Вязкость нематических жидких кристаллов // *Успехи химии*, 1989, Том 58, No. 10, С. 1601-1670.

17. *Constant J., Raynes E. P.* Flow viscosities of cyanobiphenyls // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, V. 62, P. 115-123.

18. *Diogo A. C., Martins A. F.* Thermal behaviour of the twist viscosity in a series of homologous nematic liquid crystals // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, V. 66, P. 133-146.

19. *Dabrowski R., Zytynki E.* Mesomorphic properties of 4-n-pentylbiphenyl derivatives // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, V. 87, P. 109-135.

20. *Petrzilka M.* Polar acetylenic liquid crystals with broad mesomorphic ranges. The positional influence of different C, C – elements on the transitional temperatures // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, V. 111, P. 329-346.

21. *Osman M. A., Hynh-Ba T.* Aliphatic liquid crystals with positive dielectric anisotropy // *Helv. Chim. Acta*, 1984, V. 67, No. 4, P. 959-963.

22. *Osman M. A.* Substituted terminal alkyl groups and their prospects in liquid crystal chemistry // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, V. 131, P. 353-360.

23. *Беляев В. В.* Вязкость нематических жидких кристаллов, М: Физматлит, 2002.