

УДК 532.783

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЦИАНОЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ

В. Ф. Петров\*, В. В. Беляев\*\*

\* РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина  
119991, Москва, Ленинский проспект. 65,

\*\* Московский Государственный Областной Университет  
105005, Москва, ул. Радио. 10А

**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.

### 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.

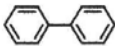
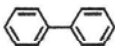
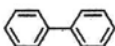
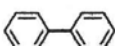
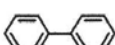
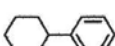
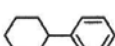
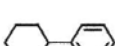
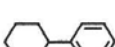
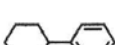
Как видно из таблицы, введение мостиковой группы  $C_2H_4COO$  между молекулярным остовом и концевой циано группой приводит к уменьшению температуры просветления (температуры фазового перехода нематик-изотропная жидкость  $T_{NI}$ ), по сравнению с соответствующими параметрами циано производных (соединения **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.

Температура плавления (температура фазового перехода кристалл-нематик  $T_{CN}$  или кристалл-смектик  $T_{SN}$ ) новых веществ больше температур плавления соответствующих производных фенилциклогексана и бициклогексана (соединения **6-10**, **11-14**), а для производных бифенила соединения с виниловым мостиком обладают наибольшими

Таблица 1.

Мезоморфные и физико-химические свойства жидких кристаллов:

 $C_5H_{11}$ -A-B-X-CN

| №  | A-B                                                                                 | X                                | Темп. фаз. переходов, °C   | $\varepsilon_{\perp}^a$ | $\Delta\varepsilon^a$ | $\Delta n^a$ | $\nu^a$ ,<br>мм <sup>2</sup> с <sup>-1</sup> | Лит. |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------|----------------------------------------------|------|
| 1  |    | COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 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 <sub>2</sub> H <sub>4</sub>    | 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 <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 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 <sub>2</sub> H <sub>4</sub>    | 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 <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 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 <sub>2</sub> H <sub>4</sub>    | Cr 9 S 30 S 108,8 I        |                         |                       |              |                                              | [21] |
| 14 |  | CH <sub>2</sub>                  | Cr 56,5 S 82,6 I           |                         |                       |              |                                              | [22] |

<sup>a</sup> Вычислено из 10 масс. % раствора в ZLI-1132 при 20 °C.

температурами плавления среди рассматриваемых веществ. Эти результаты свидетельствуют о влиянии структуры молекулярного остова (бифенил, фенилциклогексил, бичилогексил) на термическую эффективность  $C_2H_4COO$  и других мостиковых групп.

## 2. Статические диэлектрические свойства

Отношение между диэлектрической анизотропией  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ , где  $\varepsilon_{\parallel}$  и  $\varepsilon_{\perp}$  - соответственно, диэлектрические константы, параллельная и перпендикулярная нематическому директору  $\mathbf{n}$ ; 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;  $\mu$  - дипольный момент;  $\beta$  - 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  $\kappa$  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  $\alpha^* = (\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp}) / 3$ ; 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  $\pi$ -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  $\gamma_1$  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  $\nu$ . В [23] показано, что величины  $\gamma_1$  и  $\nu$  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 циано производные (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., Kovyshin 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 цикlopентана 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 Hp., 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 confirmation 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., Zytynski 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 // *Hel. Chim. Acta*, 1984, V. 67, № 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.

## **LIQUID CRYSTALLINE CYANOETHYL ESTERS**

**V. Petrov<sup>\*</sup>, V. Belyaev<sup>\*</sup>**

*<sup>\*</sup> Gubkin Russian State University of Oil and Gas  
65 Leninsky prospect, Moscow 119991, Russia;*

*<sup>\*</sup> Moscow State Region University  
10a Radio St., Moscow 105005 Russia*

*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, tsianetilovy broadcasts.