

УДК 544.258+544.252.24

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И ЗАКРУЧИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ ИЗОСОРБИДА В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

И.М. ГЕЛЛА, В.В. ШТАМБУРГ, Т.Г. ДРУШЛЯК, Л.А. КУТУЛЯ,
Н.С. ПИВНЕНКО, Н.Б. НОВИКОВА

*НТК "Институт монокристаллов", Национальная Академия наук Украины,
пр. Ленина 60, Харьков, 61001, Украина*

Поступила в редакцию 4 февраля 2008

Изучены закручивающие свойства хиральных добавок (ХД) ряда несимметрично замещенных эфиров изосорбида в ЖК композициях на основе нематического 4 циано-4'-пентилбифенила. Изученные ХД показали высокую закручивающую способность, для некоторых представителей превышающую 100 мкм 1/мол.дол. Обсуждается влияние молекулярной структуры изученных ХД на их закручивающие свойства.

Ключевые слова: жидкокристаллическая композиция, хиральная добавка, закручивающие свойства, эфиры изосорбида.

Введение

Проблема создания жидкокристаллических (ЖК) систем со спиральной надмолекулярной структурой, индуцированной хиральными добавками (ХД), обусловлена уникальными оптическими и электрооптическими свойствами таких систем, важными для разработки материалов для создания новых устройств ЖК электрооптики. Для реализации практического применения такие материалы должны удовлетворять требованиям низкой стоимости, оптимальных и экологически безопасных технологий их изготовления. Поэтому актуальным является поиск новых материалов на основе природных продуктов.

Исходя из этого, в данной работе предложен ряд новых ХД на основе изосорбида – доступного природного сырья (рис. 1). Производные изосорбида, помимо вышесказанного, интересны тем, что их молекулярная хиральность обеспечивается жестким центральным фрагментом с четырьмя хиральными центрами в *цис*-сочлененных пятичленных циклах. В этом типе соединений обширные возможности варьирования структуры посредством замещения, как симметричного, так и асимметричного, в центральном фрагменте. Мы попытались исследовать, как такие особенности структуры отражаются на закручивающих свойствах ХД в ЖК системах с индуцированной холестерической спиралью.

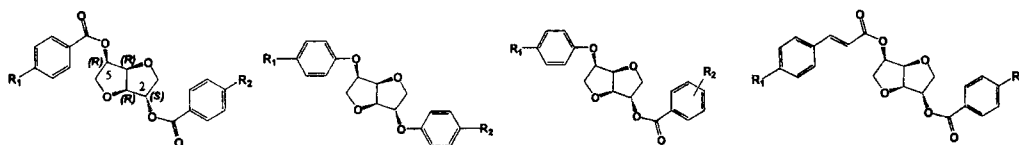


Рис. 1. Новые ХД – эфиры изосорбида (см. таблицу)

Экспериментальная часть.

Синтез рассматриваемых ХД осуществлен известными методами. Селективное ацилирование экзоциклической гидроксильной группы изосорбида **5** с образованием моноэфиров **6** [1] позволило получить ряд несимметричных эфиров **1с-е** (рис. 2).

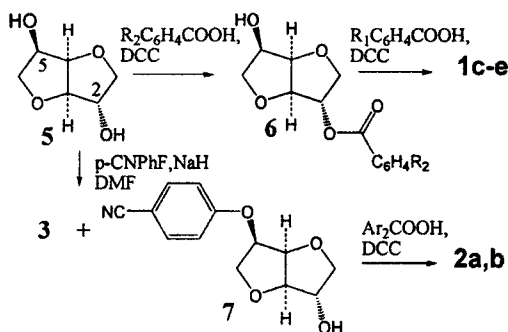


Рис. 2. Синтез хиральных добавок

Прямое алкилирование **5** 4-цианфторбензолом привело к известному симметричному бис-эфиру **3** [2] и 5-О-(4'-цианофенил)-1,4,3,6-диангидро-(D)-сорбитолу **7**, ацилирование последнего привело к несимметричным эфирам **2a,b**. Строение полученных ХД доказано методами 1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Для сопоставления свойств использованы симметричные эфиры изосорбида **1a**, **1b**, **3**.

Для характеристики поведения ХД в индуцированных холестерических ЖК использованы значения закручивающей способности (β), а также температурного градиента шага индуцированной спирали (dP/dT). Для измерения β и dP/dT использован метод Кано-Гранжана [3]. В качестве нематического растворителя использован 4-циано-4'-пентилбифенил (5ЦБ) (см. табл.).

Закручивающие свойства производных изосорбида **1 – 4** в 5ЦБ.

ХД	R1	R2	в 5 ЦБ, мкм ⁻¹ ·мол.доли ⁻¹		dP/dT, мкм/град
			Прогноз	Эксперимент	
1a	Me	Me	32	70,03 ± 11,05	0,003 ± 0,0034
1b	MeC ₆ H ₄	MeC ₆ H ₄	101	176,56 ± 4,54	-0,0010 ± 0,00097
1c	MeO	n-C ₄ H ₉ C ₆ H ₄	41	110,23 ± 1,22	-0,0122 ± 0,0001
1d	MeO	n-C ₇ H ₁₅ O	74	95,68 ± 2,03	-0,003 ± 0,001
1e	MeO	MeC ₆ H ₄	41	112,05 ± 3,09	-0,0138 ± 0,0018
2a	CN	m-CF ₃	8	35,21 ± 1,33	0,016 ± 0,004
2b	CN	p-(n-C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄)	56	70,11 ± 0,84	-0,0055 ± 0,0057
3	CN	CN	-3	12,49 ± 0,33	-0,017 ± 0,003
4	MeO	Me	79	71,66 ± 1,04	-0,0097 ± 0,0027
1f	Me	MeC ₆ H ₄	45		
1g	MeC ₆ H ₄	Me	25		

Результаты и их обсуждение

Как видно из приведенной таблицы, эфиры, производные изосорбида, в ряде случаев проявляют довольно большую закручивающую способность, для соединения **2** достигающую $176 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{мол.доли}^{-1}$. Все синтезированные в данной работе ХД индуцируют в 5ЦБ правую спираль, шаг которой довольно устойчив к изменению температуры.

Также в таблице приведены результаты прогнозирования закручивающей способности ХД по модели, разработанной нами [4]. В рамках этой модели получено выражение для расчета закручивающей способности

$$\beta = \rho D_d l_d / (2\pi D_m^2 l_m) \quad (\text{для малых концентраций ХД}),$$

где D_d и l_d соответственно наибольший Ван-дер-Ваальсов диаметр и длина вдоль длинной оси молекулы добавки (вдоль оси инерции с наименьшим моментом вращения), D_m и l_m - аналогичные параметры для молекул нематического растворителя, ρ - угол закручивания. Для определения ρ использована оптимизация кластера из 24 молекул 5ЦБ, окружающих молекулу ХД, методом молекулярной механики в силовом поле ММ+. Типичный вид такого кластера показан на рис.3.

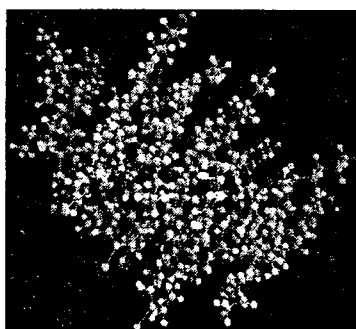


Рис. 3. Кластер для определения угла закручивания ХД

Для моделирования структуры центральной молекулы ХД в нем использован квантово-химический метод AM1 (рис. 4).

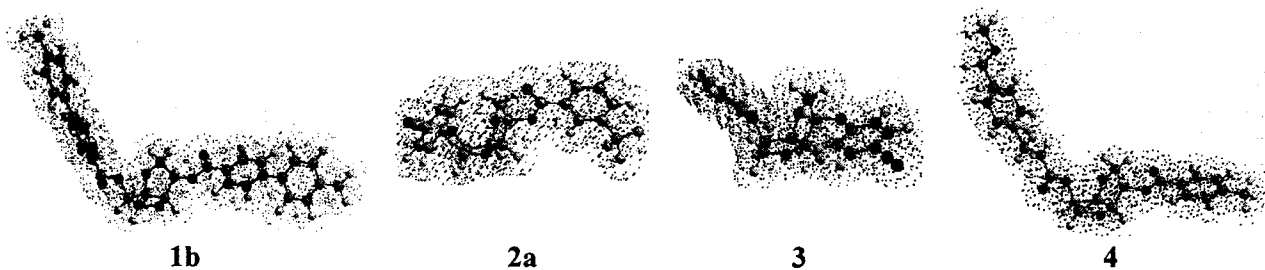


Рис. 4. 3D-модели ХД по результатам оптимизации квантовохимическим методом AM1.

При рассмотрении зависимости закручивающих свойств композиций от структуры ХД **1 – 4** выявляются следующие особенности:

1. С увеличением длины жесткого высокополяризуемого фрагмента в заместителе β растет (сравните **1a** и **1b**, **1c**) (как и для ХД, производных хиральных циклогексанонов [5], атропоизомерных бинафтолов [6], N-арилиден-S-1-фенилэтиламина [3, 7]).
2. Величина β определяется преимущественно пространственной структурой хиральной добавки. Это отмечали ранее [5, 7] и соответствует модели, разработанной Феррарини с соавт. [8, 9].

Из результатов моделирования и измерений следует, что наиболее благоприятной для закручивания является форма молекул 1 (рис. 4).

Заклучение

Результаты прогноза по модели в большинстве случаев оказались качественно подобны результатам измерений. Это позволяет предположить, что более эффективными ХД являются структуры, в которых хиральное ядро имеет одинаковые заместители с протяженным жестким остовом, причем длина ХД вдоль оси инерции с наименьшим моментом вращения должна быть близка среднему размеру аналогичных длин молекул нематического растворителя. При существенном превышении этой длины закручивающая способность снижается, как, например, для 4,4'-диметилловых эфиров ароматических дикарбоновых кислот, полученных в [10]. Это соответствует нашей модели [4], поскольку закручивание нематика эффективно при близости указанных длин его молекул и молекул ХД. Что касается влияния асимметричного замещения в структуре изосорбида на закручивающие свойства ХД, то, по результатам моделирования (результаты для 1f и 1g в таблице) и по результатам измерений (результаты для 1с-1е, 2b и 4 в таблице), замещение при С-2 оказывает большее влияние на закручивающую способность, чем замещение при С-5 (обозначения атомов приведены на рис. 1).

MOLECULAR STRUCTURE AND TWISTING PROPERTIES OF ASYMMETRICAL ISOSORBIDE ESTERS AND ETHERS IN LIQUID CRYSTALLINE SYSTEMS

I.M. GELLA, V.V. SHTAMBURG, T.G. DRUSHLYAK, L.A. KUTULYA,
N.S. PIVNENKO, N.B. NOVIKOVA

Abstract

Helical twisting properties of asymmetrically substituted isosorbide ethers and esters as chiral dopants were investigated in LC compositions based on nematic 4-cyano-4'-pentylbiphenyle. The dopants studied exhibit high helical twisting power, which exceeds 100 μm -1/mol.fraction for some representatives. An influence of the chiral dopants molecular structure on their helical twisting properties is discussed.

Литература

1. Čeković Ž., Tokić Z. // *Synthesis*. 1989. P. 610-612.
2. Vogler M., Koert U., Harms K., Dorsch D., Gleitz J., Raddatz P. // *Synthesis*. 2004. P. 1211-1228.
3. Кутуля Л.А., Семенкова Г.П., Ярмоленко С.Н., Федоряко А. П., Новикова И.Е., Паценкер Л.Д. // *Кристаллография*. 1993. Т.38, №1. С.183-191.
4. Drushlyak T., Fedoryako A.P., Kutulya L. // *Proceedings of SPIE*. 2004. Vol.5507. P.221-228.
5. Кутуля Л.А. // *Функциональные материалы для науки и техники*. Под ред. В.П. Семиноженко. Харьков: Институт монокристаллов. 2001. С. 381 - 418.
6. Deußen H.-J., Shibaev P.V., Vinokur R.A., Bjornholm T., Schaumburg K., Bechgaard K., Shibaev V.P. // *Liquid Crystals*. 1996. Vol. 21, No3. - P. 327-335.
7. Kutulya L.A. Proceeding of SPIE, International Conference on Nonlinear Optics of Liquid and Photorefractive Crystals. Partenit. Crimea, Ukraine, Oktober 1997. Vol. 3488. P. 84-96.
8. Ferrarini A., Moro G.J., Nordio P.L. // *Physical Review E*. 1996. Vol. 53, N1. P. 681 - 688
9. Di Matteo A., Todd S., Gottarelli G., Solladie G., Williams V.E., Lemieux R., Ferrarini A., Spada G.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. P. 7842 -7851.
10. 4,4'-диметилловые эфиры ароматических дикарбоновых кислот в качестве хиральных добавок к жидкокристаллическим композициям. А.с.1185817 СССР, МКИ 4С 07С 69/76А; 4С 09К 19/20. / Чернова Н.И., Лосева М.В., Уманский Б.А., Крючкова Л.В., Иващенко А.В., Титов В.В., Элашвили З.М. - № 3690523/23-04; Заявлено 13.01.84.