

## ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ ЖИДКИИ КРИСТАЛЛ+НИТРОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ

А. Э. ДИНГЧЯН, А. Ц. САРКИСЯН, Т. С. КУРТИКЯН и А. Л. МАНУКЯН  
Горисское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Методами ПМР и ИК спектроскопии исследована система жидкий кристалл+нитроксильный радикал. Показано, что между молекулами жидкого кристалла и радикала образуются комплексы, которыми и обусловлены изменения диэлектрических и вязкоупругих свойств жидкого кристалла при легировании его нитроксильным радикалом.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Электрооптические эффекты в нематических жидких кристаллах (НЖК) на сегодняшний день нашли широкое практическое применение в устройствах отображения и воспроизведения информации, в модуляторах света и других оптоэлектронных устройствах [1]. Известно [2], что основные характеристики этих эффектов определяются анизотропией и величиной электропроводности, диэлектрической проницаемости, вязкости и упругости жидких кристаллов.

В работах [3—5] получено, что легирование нематических жидких кристаллов нитроксильными радикалами приводит к существенному изменению величин параллельной  $\epsilon_{\parallel}$  и перпендикулярной  $\epsilon_{\perp}$  составляющих диэлектрической проницаемости, коэффициентов упругости  $K_{11}$  и вращательной вязкости  $\gamma_1$  НЖК, что, в свою очередь, соответственно меняет характеристики электрооптических эффектов. В работе [4] показано, что экспериментально обнаруженные изменения величин  $\epsilon$ ,  $K_{11}$  и  $\gamma_1$  трудно объяснить в рамках существующих теорий. Было сделано предположение, что эти изменения обусловлены комплексами, которые образуются между молекулами НЖК и радикала.

С целью экспериментального подтверждения этого предположения проведены исследования смеси *n*-метоксибензильден *n'*-*n*-бутиланилин + 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил (МББА + радикал) методами протоного магнитного резонанса (ПМР) и инфракрасной спектроскопии (ИК).

### Экспериментальная часть

Исследование ПМР высокого разрешения проводилось на спектрометре 60 МГц фирмы «Tesla». Для исключения возможного сольватирующего влияния растворителем для исследуемых объектов выбран четыреххлористый углерод. В качестве внутреннего стандарта использовался тетраметилсилан (ТМС).

ИК спектры образцов были измерены на спектрофотометре UR-20 в области 400—3800  $\text{см}^{-1}$ . Спектры радикала получены от образцов в виде таблеток с KBr и в растворе  $\text{CCl}_4$ , жидкого кристалла и смесей МББА+радикал с различным соотношением компонентов в тонком слое и растворе  $\text{CCl}_4$ .

Спектры ПМР жидкого кристалла МББА и смеси МББА+радикал в растворе  $CCl_4$  представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, при добавлении нитроксильного радикала происходит уширение и смещение резонансных линий протонов жидкого кристалла в сторону сильного поля. Зависимости парамагнитного сдвига  $\delta$  для резонансных линий 1, 2, 3 и 1', 2', 3' (рис. 1) от концентрации радикала приведены в таблице, из которой следует, что с увеличением концентрации радикала величина сдвига увеличивается.

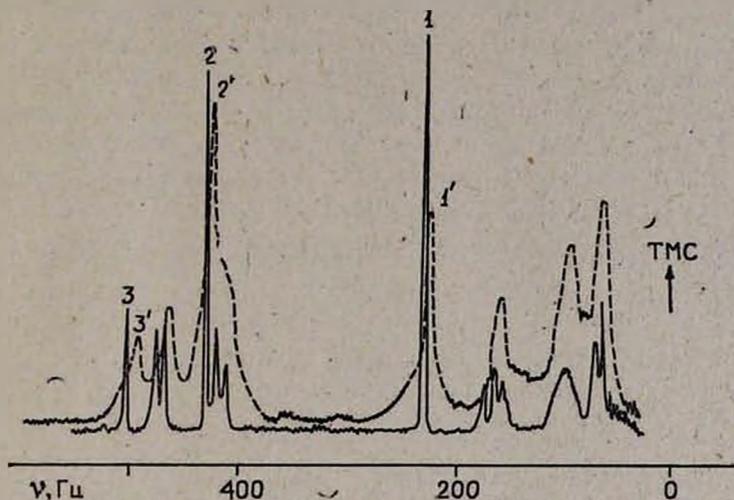


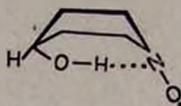
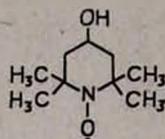
Рис. 1. ПМР спектры: — МББА в  $CCl_4$ , ---- системы МББА+радикал в  $CCl_4$  (при концентрации радикала 5 вес. %).

Аналогичные результаты получены при исследовании смесей нитроксильных радикалов и ряда органических веществ (амины, гидроксил- и галогенсодержащие соединения, соединения с кратными связями) в [6—8]. В этих работах строго показано, что уширение и смещение резонансных линий протонов лигандов обусловлено образованием короткоживущих комплексов (типа комплексов с водородной связью,  $\pi$ -комплексов и других донорно-акцепторных комплексов).

Следовательно, можно сделать вывод, что уширение и сдвиг линий ПМР МББА при легировании радикалом обусловлено образованием комплексов. Причем в нашем случае можно предположить, что происходит делокализация неспаренного электрона радикала на молекулярную орбиталь диамагнитного жидкого кристалла.

Исследование ИК спектров радикала в растворе  $CCl_4$  показало, что с разбавлением раствора интенсивность полосы  $\nu$  (ОН) свободной гидроксильной группы по отношению к интенсивности полосы  $\nu$  (ОН) водородно-связанной гидроксильной группы увеличивается (рис. 2а, б). Такую картину следовало ожидать, если водородная связь, реализующаяся в свободном радикале, носит межмолекулярный характер. Полученные данные свидетельствуют о неправомерности выводов, сделанных в [9], согласно которым, молекула радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила находится в основном в конформации «ванна» с вну-

тримолекулярной водородной связью между нитроксильным азотом и протоном гидроксила.



Исследование системы МББА+радикал ИК спектральным методом показало, что за исключением области валентных колебаний  $\nu$  (ОН) спектр указанной смеси представляет собой суммарный спектр отдельных компонентов. Такая картина наблюдается как в их механической смеси, так и в растворах  $\text{CCl}_4$  с различным соотношением компонентов. Полоса гидроксильной группы при  $3450 \text{ см}^{-1}$  в свободном радикале в спектре смеси МББА+радикал уширяется с появлением плеча полосы со стороны длинных волн. Эксперименты в  $\text{CCl}_4$  доказывают появление новой полосы, максимум которой расположен в области  $3380 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2 в).

Таблица  
Зависимость парамагнитного сдвига ПМР  
линий МББА от концентрации радикала

$\delta$ , Гц	С, %			
	0	2,5	5,0	7,5
$\delta_1$	0	3,0	7,0	14,0
$\delta_2$	0	8,0	12,0	14,0
$\delta_3$	0	2,0	7,0	17,0

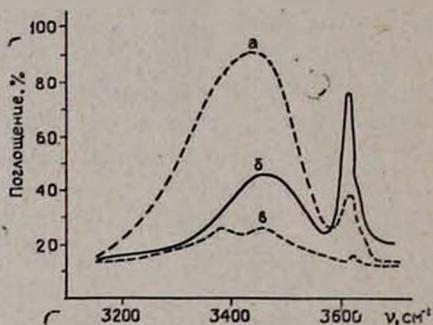


Рис. 2. ИК спектры: а, б — нитроксильного радикала в  $\text{CCl}_4$  при концентрации 0,5 и 0,05 моль/л, соответственно, в — системы МББА + радикал в  $\text{CCl}_4$  (соотношение ЖК:радикал, 5:1).

Полученные спектральные данные дают основание предположить, что между молекулами МББА и радикала имеет место взаимодействие, имеющее характер водородной связи между гидроксильной группой радикала и какой-либо протоно-акцепторной группой молекулы МББА. Энергия этого взаимодействия, по-видимому, превосходит энергию межмолекулярной водородной связи, реализуемой в самом радикале, если в качестве критерия прочности водородной связи брать величины сдвигов частот  $\Delta\nu$  (ОН) =  $\nu$  (ОН)<sub>своб.</sub> -  $\nu$  (ОН)<sub>связ.</sub>, равные 240 и 170  $\text{см}^{-1}$  для смеси МББА + радикал и радикала, соответственно (в радикале  $\nu$  (ОН)<sub>своб.</sub> = 3620  $\text{см}^{-1}$ ).

Таким образом, исследования ПМР и ИК спектров показали, что между молекулами жидкого кристалла и нитроксильного радикала в системе МББА+радикал образуются различного рода комплексы, которыми и обусловлены изменения диэлектрических и вязко-упругих свойств системы.

ՀԵՂՈՒԿ-ՐՅՈՒՐԵՂ + ՆԻՏՐՈՔՍԻԼ ՌԱԴԻԿԱԼ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ  
ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԳՈՅԱՑՈՒՄԸ

Ա. Է. ԴԻՆԳՉԻԱՆ, Ա. Յ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻՅԱՆ և Ա. Լ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

ՊՄՌ և ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով ուսումնասիրված է հեղուկ բյուրեղ + նիտրոքսիլ ազդիկալ սիստեմը: Ցույց է տրված, որ հեղուկ բյուրեղի և ազդիկալի մոլեկուլների միջև գոյանում են կոմպլեքսներ, որոնցով էլ պայմանավորված է հեղուկ բյուրեղի դիէլեկտրիկական, առաձգական և մածուցիկ հատկութունների փոփոխությունը, Էրբ նրան սովելացվում է նիտրոքսիլ ազդիկալ:

THE FORMATION OF COMPLEXES IN THE  
"LIQUID CRYSTAL + NITROXYL RADICAL" SYSTEMS

A. E. DINGCHIAN, A. Ts. SARKISSIAN, T. S. KURTIKIAN  
and A. L. MANUKIAN

"Liquid crystal (LC) + nitroxyl radical" systems have been investigated by the methods of NMR and IR spectroscopy. It has been shown that complexes are formed between LC and radical molecules, on which the changes in LC dielectric, viscosity and elastic properties depend when nitroxyl radicals are added.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Капустин, Экспериментальные исследования жидких кристаллов, Изд. «Наука», М., 1978.
2. Л. М. Блинов, Электро- и магнитооптика жидких кристаллов, Изд. «Наука», М., 1978.
3. А. Ц. Саркисян, А. Э. Дингчян, В. С. Галстян, ЖФХ, 52, 2030 (1978).
4. А. Ц. Саркисян, С. С. Аракелян, В. К. Мирзоян, А. Э. Дингчян, Жидкие кристаллы, Межвузовский сб., Иваново, 1977, 94.
5. А. Э. Дингчян, Кристаллогр., 23, 1090 (1978).
6. Н. А. Сысоева, А. Ц. Степанянц, А. Л. Бучаченко, ЖСХ, 9, 311 (1968).
7. Н. А. Сысоева, А. Л. Бучаченко, ЖСХ, 13, 42 (1972).
8. Н. А. Сысоева, А. Л. Бучаченко, ЖСХ, 13, 221 (1972).
9. Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 12, 2187 (1964).

УДК 536.7+541.10

АТЕРМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕМАТИЧЕСКОГО  
ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

Н. П. ТУМАНЯН и А. Г. ШАХАТУНИ

Горисское физико-техническое отделение АФ ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 15 V 1981

Обобщением вероятностного метода Флори—Дж Марцио получено выражение для числа способов размещения частиц с дискретным распределением по ориентациям в кубической решетке. Показано, что результаты находятся в согласии с полученными по приближению полных звезд вириального разложения Рн и Гувера.