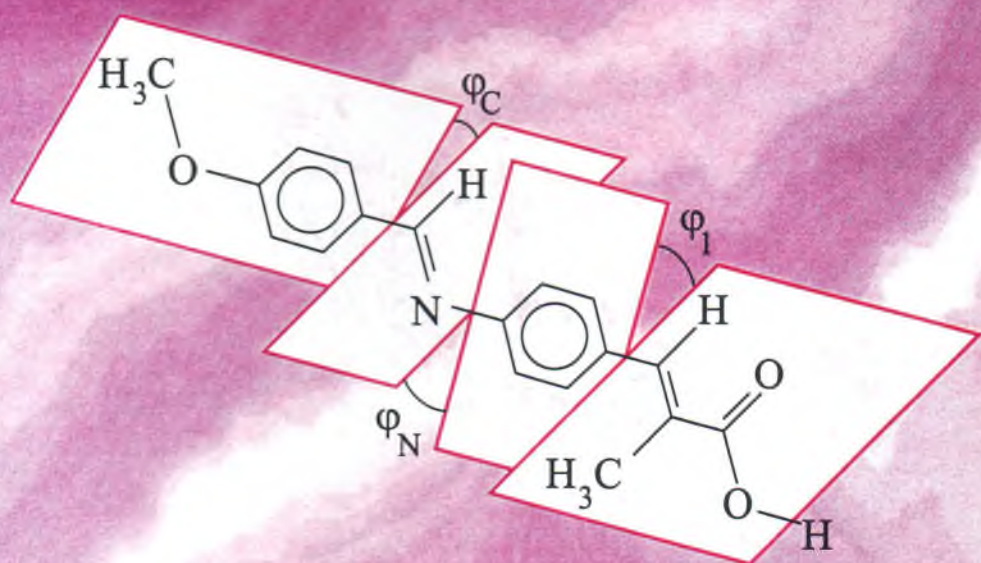


Е. М. Аверьянов

Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В. КИРЕНСКОГО

Е.М. Аверьянов

СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ
И МЕЗОМОРФИЗМ

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук
А.Н. Втюрин



НОВОСИБИРСК
Издательство СО РАН
2004

УДК: 532.783

ББК 22.27

A19

Аверьянов Е.М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. – 470 с.
ISBN 5-7692-0388-9

Монография посвящена анализу экспериментальных и теоретических аспектов проблемы стерического эффекта заместителей в мезогенных молекулах, образующих жидкие кристаллы (ЖК). Рассмотрено влияние заместителей на форму и конформацию молекул, их полярные и электронные свойства, молекулярную упорядоченность и межмолекулярные взаимодействия, термодинамические и физические свойства жидкокристаллических фаз. В основу теоретического описания стерического эффекта положен предложенный автором принцип взаимосогласованности молекулярных и структурных превращений в ЖК. Систематически изложены новые методы анализа эффектов корреляции между конформационными, ориентационными и позиционными степенями свободы молекул в мезофазе, позволяющие в рамках единого подхода решить комплекс вопросов, связанных с проявлением стерического эффекта в разнообразных свойствах ЖК, и дать взаимосогласованное объяснение результатов различных экспериментов. Обсуждается практическое применение стерического эффекта заместителей для управления положением и интервалами мезофаз на температурной шкале, при оптимизации технологических параметров жидкокристаллических материалов.

Книга адресуется научным работникам, преподавателям, аспирантам и студентам, интересующимся проблемами самоорганизации анизотропных молекулярных ансамблей, синтезом физических и химических представлений о природе ЖК, а также разработчикам жидкокристаллических материалов для практического использования.

Табл. 48. Ил. 78. Библиогр. 723 назв.

Рецензенты

доктор физико-математических наук *В.В. Слабко*

доктор химических наук *Е.П. Соколова*

доктор химических наук *Н.В. Усольцева*

Утверждено к печати ученым советом
Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН

*Издание осуществлено за счет автора
и при финансовой поддержке Сибирского отделения РАН,
Красноярского краевого фонда науки (проект 12F0004F)*

ISBN 5-7692-0388-9

© Е.М. Аверьянов, 2004

© Сибирское отделение РАН, 2004

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|-------------------|---|
| ПРЕДИСЛОВИЕ | 7 |
|-------------------|---|

Глава 1

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

| | |
|---|----|
| ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ | 13 |
| 1.1. Нематики | 14 |
| 1.2. Холестерики и хиральные нематики | 20 |
| 1.3. Смектики А | 23 |
| 1.4. Смектики С и С* | 29 |
| 1.5. Высокоупорядоченные смектики и жидкокристаллический полиморфизм | 33 |
| 1.6. Дискотики Col _{h(o,d)} | 39 |

Глава 2

ВЛИЯНИЕ ЛАТЕРАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ОДНООСНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

| | |
|---|----|
| 2.1. Одиночное замещение | 42 |
| 2.2. Экранирование заместителя | 53 |
| 2.3. Относительное влияние заместителей на термостабильность нематической фазы | 57 |
| 2.4. Многократное замещение | 59 |
| 2.5. Латеральное замещение и температурный интервал нематической фазы | 62 |
| 2.6. Дискотические жидкие кристаллы | 65 |

Глава 3

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИНАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ОДНООСНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

| | |
|---|-----|
| 3.1. Заместители малых размеров | 68 |
| 3.2. Мезомерный эффект заместителей и термостабильность мезофазы | 76 |
| 3.2.1. Мезомерный эффект заместителей и электронная структура молекул | 77 |
| 3.2.2. Мезомерный эффект заместителей и полярность молекул | 81 |
| 3.2.3. Мезомерный момент заместителей и конформация молекул | 85 |
| 3.3. Изменение термостабильности нематической фазы в гомологических рядах | 88 |
| 3.3.1. Общая форма зависимости $T_{NI}(n)$ | 89 |
| 3.3.2. Соединения с монотонным изменением $T_{NI}(n)$ | 92 |
| 3.3.3. Соединения с немонотонным изменением $T_{NI}(n)$ | 98 |
| 3.3.4. Каламитные мезогенные молекулы N-меры | 103 |
| 3.3.5. Дискотидные нематики | 105 |
| 3.3.6. Соединения с двойными терминальными или латеральными гибкими цепями | 106 |
| 3.4. Аддитивная схема расчета T_{NI} | 114 |

Глава 4

| | |
|--|-----|
| ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ, СТРУКТУРНЫХ, ОПТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЗОФАЗЫ | 117 |
| 4.1. Ван-дер-ваальсов радиус и стерический эффект заместителя | 117 |
| 4.2. Конформационная статистика мезогенных молекул | 124 |
| 4.2.1. Изотропная фаза | 130 |
| 4.2.2. Нематическая фаза с одноосными молекулами | 137 |
| 4.2.3. Функция конформационного распределения молекул в нематической фазе | 142 |
| 4.2.4. Функция ориентационного распределения молекул в нематической фазе | 146 |
| 4.3. Поляризуемость молекул с внутренним вращением и стерический эффект заместителей | 148 |
| 4.4. Эффекты корреляции конформационных и ориентационных степеней свободы молекул | 156 |
| 4.4.1. Силы осцилляторов молекулярных переходов | 160 |
| 4.4.2. Дихроизм полос поглощения и измеряемые параметры порядка | 168 |
| 4.4.3. Поляризуемость сопряженных молекул в нематической фазе | 173 |
| 4.5. Эффекты молекулярной двуосности в нематических ЖК | 179 |
| 4.5.1. Эффективная двуосность молекул в мезофазе | 181 |
| 4.5.2. Ориентационная упорядоченность двуосных молекул и характер перехода N-I | 185 |
| 4.5.3. Конформация двуосных молекул и температура перехода N-I ... | 192 |
| 4.5.4. Структурные эффекты самоорганизации двуосных молекул с внутренним вращением в нематической фазе | 193 |
| 4.5.5. Функция конформационного распределения двуосных молекул | 200 |
| 4.5.6. Спектральные проявления двуосности молекул с внутренним вращением в нематическом ЖК | 202 |
| 4.6. Взаимосвязь молекулярных и структурных превращений в каламитных ЖК. Феноменологический подход. | 206 |
| 4.6.1. Влияние ориентационной и трансляционной упорядоченности молекул на их конформацию и свойства | 208 |
| 4.6.2. Влияние конформационных изменений молекул на характер переходов I-N(Ch)-SmA | 218 |
| 4.7. Структурная упорядоченность, конформация и поляризуемость молекул в дискотических ЖК | 231 |
| 4.7.1. Нематическая фаза и переход N _D -I | 235 |
| 4.7.2. Возвратная нематическая фаза и зависимость поляризуемости молекул от длины концевых цепей | 246 |
| 4.7.3. Дискотическая фаза и переходы N _D (N _{Dre})-Col _{hd} | 248 |

Глава 5

| | |
|---|-----|
| СТЕРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЛАТЕРАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В НЕПОЛЯРНЫХ МЕЗОГЕНАХ И ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ I-N(Ch)-SmA | 253 |
| 5.1. Основные классы исследованных соединений и их структурно-химические особенности | — |
| 5.2. Выделение вклада стерического эффекта заместителей в изменение термостабильности мезофазы | 260 |
| 5.3. Производные фенантрена, флуорена и бифенила | 263 |

| | |
|---|-----|
| 5.4. Производные терфенила | 270 |
| 5.5. Производные стильбена | 281 |
| 5.6. Коричные кислоты и их эфиры, циннаматы холестерина | 283 |
| 5.7. Обсуждение | 285 |

Глава 6

| | |
|---|-----|
| ОСОБЕННОСТИ СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ЛАТЕРАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ПОЛЯРНЫХ МЕЗОГЕНАХ | 288 |
| 6.1. Димеризация полярных молекул в мезофазе | — |
| 6.2. Геометрический эффект заместителей в полярных мезогенах | 290 |
| 6.3. Стерический эффект заместителей в полярных производных бифенила, терфенила, стильбена и эфиров коричных кислот | 296 |

Глава 7

| | |
|---|-----|
| СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АЗОМЕТИНАХ | 307 |
| 7.1. Конформация и электронная структура производных азометиннов | — |
| 7.1.1. Орто-замещение анилинового кольца | 309 |
| 7.1.2. α -замещение азометинового мостика | 311 |
| 7.1.3. Влияние электронных свойств терминальных заместителей на конформацию бензилиденанилинового фрагмента | 312 |
| 7.1.4. Взаимодействие конформационных степеней свободы в азометинах | 313 |
| 7.2. Конформация азометиннов в конденсированном состоянии | 315 |
| 7.3. Влияние латеральных заместителей на термостабильность нематической фазы азометиннов | 322 |
| 7.3.1. Геометрический эффект латеральных и α -заместителей | 323 |
| 7.3.2. Стерический эффект орто- и α -заместителей | 328 |
| 7.4. Стерический эффект терминальных заместителей в азометинах | 332 |
| 7.5. Прямой и косвенный стерические эффекты латеральных заместителей в терминальном мостиковом фрагменте | 346 |

Глава 8

| | |
|---|-----|
| СТЕРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЛАТЕРАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ | 350 |
| 8.1. Потенциальная мезогенность молекулярных остовов | — |
| 8.2. Относительное изменение термостабильности нематической и смектической А фаз и ширина нематического интервала | 351 |
| 8.3. Влияние латеральных заместителей на термостабильность высокоупорядоченных смектиков | 358 |
| 8.4. Стерический эффект заместителей и возвратный полиморфизм | 362 |
| 8.4.1. Неполярные мезогены | 363 |
| 8.4.2. Полярные мезогены | 369 |
| 8.4.3. Изменение ориентационной упорядоченности молекулярных фрагментов при фазовых переходах N-SmA-N _{re} | 372 |

Глава 9

| | |
|---|-----|
| ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ | 380 |
| 9.1. Оптимизация свойств нематических смесей за счет стерического эффекта заместителей в компонентах смесей | — |
| 9.2. Компоненты жидкокристаллических смесей для технического использования со стерическим эффектом латеральных заместителей | 386 |
| 9.2.1. Соединения с бифенильным фрагментом | — |
| 9.2.2. Соединения с пиримидиновым кольцом | 395 |

| | |
|--|-----|
| 9.2.3. Соединения с терфенильным и полифенильными Фрагментами | 396 |
| 9.2.4. Соединения с нафталиновым фрагментом | 401 |
| 9.2.5. Соединения со стильбеновым и стирольным фрагментами | 404 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 406 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ. Размерность мезогенных молекул | 408 |
| П1. Объекты исследования и их модели | 409 |
| П2. Размерность молекул в области остовов | 413 |
| П3. Размерность молекул в области периферийных цепей | 418 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 429 |

*Надеюсь, что позднее будут претендовать на меньшее,
а достигнут большего.*

Хосе Ортега-и-Гассет

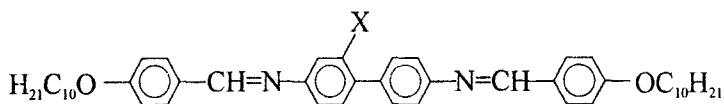
ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние десятилетия жидкие кристаллы (ЖК) стали не только объектом исследования в различных областях знания от физики и химии до биологии и медицины, или практического использования от микро- и оптоэлектроники до бытовой техники и мира моды, но и необходимым элементом представлений образованного человека об окружающей природе. Век минувший принес осознание важности пятого – жидкокристаллического – агрегатного состояния вещества как первоосновы всего живого, наряду с твердым, жидким, газообразным и плазмой, известными со времен Платона (земля, вода, воздух и огонь – как первоосновы всего сущего). Идеи самоорганизации, проросшие в современном естествознании, нашли питательную почву в поразительном многообразии жидкокристаллических молекулярных структур, сочетающих разные типы молекулярного порядка (конформационного, ориентационного, позиционного) с различной размерностью (от одномерной до трехмерной) и на разных уровнях структурной организации ЖК (от молекулярного до макроскопического). Век наступивший поставил ЖК в особое положение модельных систем, исследование которых поможет понять основные принципы взаимосвязи свойств молекул со структурными особенностями и функциональными свойствами самоорганизующихся молекулярных ансамблей.

Тонкий баланс межмолекулярных сил, определяющих стабильность отдельных жидкокристаллических фаз в доступных интервалах изменения термодинамических параметров, позволяет управлять структурными и анизотропными свойствами ЖК посредством изменения этого баланса при замещении отдельных атомов или атомных групп в молекулах. Взаимная корреляция молекул в ЖК на больших расстояниях, обусловленная их самоорганизацией, является причиной больших откликов ЖК на слабые внешние воздействия, что лежит в основе практических применений этих объектов. Таким образом, взаимосвязь эффектов замещения и самоорганизации молекул присуща самой природе ЖК и представляет интерес для выяснения молекулярной природы мезоморфизма и в практическом отношении.

Связь молекулярного строения с термодинамическими (типы мезофаз, их положение на температурной шкале и интервалы существо-

вания, характер фазовых переходов), структурными и физическими свойствами ЖК всегда была в центре исследований этих объектов [1-23]. Однако *стерический эффект заместителей в сопряженных мезогенах – изменение конформации π -сопряженных молекулярных фрагментов путем замены одного или нескольких атомов в этих фрагментах* – представляет особый интерес. Влияние стерического эффекта на мезоморфные свойства отдельных молекул поражает воображение. Действительно, замена одного из 110 атомов в молекуле 1 [3]



1

| X | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ | $\Delta T_{NA}(H-X)$ |
|---|----|-------|----|-------|----------------------|----------------------|
| H | • | 220.5 | • | 311.5 | • | 324.0 |
| I | • | 102.0 | (• | 91.0) | • | 208.5 |
| | | | | | 115.5 | 220.5 |

приводит к снижению температур T_{NI} и T_{NA} фазовых переходов нематик – изотропная жидкость (N–I) и нематик – смектик А (N–SmA) на сотни градусов и расширению температурного интервала нематической фазы на порядок: от 12.5 до 117.5°. Здесь и ниже точками указано наличие соответствующих энантиотропных (получаемых при нагревании и охлаждении) или монотропных (получаемых при охлаждении) фаз, а цифрами – температуры переходов (°C). Большая величина эффекта и возможность дискретного изменения конформационных параметров замещаемого фрагмента путем варьирования заместителей позволяют управлять температурами фазовых переходов и шириной интервалов существования мезофаз. Это реализуется, например, при синтезе низкоплавких однокомпонентных нематических ЖК [24-26] и в низкотемпературных нематических смесях [27,28] с рабочим интервалом мезофазы от –50 до +100 °C, малой вязкостью, приемлемыми временами переключения при отрицательных температурах и хорошими эксплуатационными параметрами жидкокристаллических дисплеев.

Близкодействующий характер межмолекулярных сил, определяющих устойчивость жидкокристаллического состояния, является причиной аддитивности вкладов отдельных фрагментов молекул в некоторые свойства мезофазы, например, температуру T_{NI} [29,30]. Это показывает возможность анализа и аналитического описания роли отдельных внутримолекулярных степеней свободы в термодинамических и физических свойствах ЖК. Количественный анализ влияния стерического эффекта на изменение фазовой диаграммы, термодинамические и структурные характеристики мезофаз позволяет выяснить роль отдельных конформационных степеней свободы молекул в мезоморфизме, или характер взаимосвязи этих молекулярных степеней свободы с ориентационными и позиционными. С другой стороны, изменение кон-

формации и π -сопряжения молекулярных фрагментов сопровождается сильным изменением целого комплекса молекулярных свойств – электронных, спектральных, полярных и поляризационных, что позволяет исследовать проявления стерического эффекта различными физическими методами. Таким образом, стерический эффект заместителей находится в фокусе физических и химических представлений о природе и свойствах ЖК, различных методов исследования и разнообразных проявлений молекулярной самоорганизации, требуя синтетического подхода к его изучению и интерпретации.

Интерес к стерическому эффекту заместителей в мезогенах был стимулирован работами Виеганда [31-33] и особенно Грея [3], собравшего и проанализировавшего большой фактический материал. На качественном уровне, в числе других молекулярных свойств стерический эффект заместителей обсуждался в ряде последующих обзоров и монографий [3-14], а его количественная интерпретация и аналитическое описание даны в работах [34-36]. К тому времени было экспериментально установлено, что не только изменение конформации фрагментов мезогенных молекул существенно влияет на температуры фазовых переходов и полиморфизм ЖК [1-13], но и переходы между различными фазами ЖК вместе с изменением характера и степени упорядоченности молекул в пределах отдельных мезофаз сопровождаются изменением конформации тех же фрагментов [37-40]. Таким образом, стала очевидной необходимость взаимосогласованного описания молекулярных и структурных превращений в ЖК при фазовых переходах, что было реализовано в рамках нового представления о взаимодействии параметров порядка ЖК с внутримолекулярными конформационными степенями свободы [34-36].

Теоретическая зависимость температур T_{NI} и T_{NA} от параметра конформационного состояния молекул была подтверждена в работах [34, 41, 42] для всех известных к тому времени мезогенных соединений со стерическим эффектом латеральных заместителей. Позднее были решены [43] давно стоящие принципиальные вопросы [1-5, 10, 31-33], связанные с влиянием электронных свойств терминальных заместителей в мезогенных производных азометинов на конформацию молекул и термостабильность образуемых ими мезофаз. Введено представление о прямом и косвенном стерических эффектах латеральных заместителей в азометинах [42, 43] и дано количественное объяснение аномального изменения T_{NI} и T_{NA} в этих объектах при латеральном замещении.

В последующие годы интерес к стерическому эффекту латеральных и терминальных заместителей в мезогенах значительно возрос, что проявилось в синтезе большого числа новых соединений, частично отраженных в обзорах [18-23], и широком использовании этих эф-

фектов при оптимизации технологических параметров ЖК-материалов для различных практических применений.

Однако до настоящего времени в отечественной и зарубежной литературе нет работ, обобщающих мировой опыт исследования и практического использования стерического эффекта заместителей в мезогенах. Настоящая книга заполняет этот пробел. В ней рассмотрено влияние заместителей на конформацию и форму молекул, их физико-химические свойства, молекулярную упорядоченность и межмолекулярные взаимодействия, термодинамические и физические свойства жидкокристаллических фаз. В основу теоретического описания стерического эффекта положен принцип взаимосогласованности молекулярных и структурных превращений в ЖК, позволяющий подойти к интерпретации многообразных проявлений стерического эффекта «с числом и мерой», и в рамках единого подхода решить комплекс вопросов, связанных с проявлением этого эффекта в различных свойствах ЖК.

Стремление к установлению корреляций между молекулярными и термодинамическими параметрами ЖК, наиболее чувствительными к стерическому эффекту заместителей, и выяснению их качественного и количественного соответствия с предсказаниями существующих теорий мезофазы привело меня к двум естественным ограничениям. Во-первых, из количественного анализа выпали соединения, для которых отсутствует надежная информация о конформационных параметрах для представляющих интерес молекулярных фрагментов. Не обсуждаются и стерические эффекты заместителей, способных к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей или комплексов с переносом заряда, а также приводящих к существенному изменению электронной структуры замещаемых фрагментов. В таких случаях корректное разделение различных проявлений замещения затруднительно даже на качественном уровне. Поэтому, например, не рассматриваются стерические эффекты заместителей в гетероциклических соединениях. Эти объекты обсуждаются в обзорах [11,12,44-47]. Во-вторых, недостаточное развитие современной молекулярно-статистической теории ЖК ограничило количественное сравнение теоретических и экспериментальных термодинамических параметров в основном температурами фазовых переходов $I-N(N^*,Ch)-SmA$ и $I-N_D(N_{Dre})-Col_{h(o,d)}$ соответственно в термотропных каламитных и дискотических ЖК.

Синтетический характер проявлений стерического эффекта в молекулярных и мезоморфных свойствах, а также синергетическая связь стерического эффекта с другими эффектами замещения определили следующую структуру книги. Первая глава дает краткое представление об основных молекулярных и структурных особенностях термотропных жидкокристаллических фаз, обсуждаемых в книге. Вторая глава посвящена систематическому анализу влияния латеральных заместите-

лей в отсутствие стерического эффекта на термостабильность одноосных жидкокристаллических фаз с целью установления количественных параметров такого влияния, необходимых для выделения вклада стерического эффекта заместителей в изменение T_{NI} для сопряженных мезогенов, рассматриваемых в последующих главах.

Предметом третьей главы являются общие свойства и специфические особенности влияния электронных, полярных и поляризационных свойств малых терминальных заместителей на значение T_{NI} , а также закономерности изменения $T_{NI}(n)$ в гомологических рядах каламитных и дискоидных нематиков. Здесь же рассмотрена аддитивная схема расчета T_{NI} по температурным инкрементам.

В четвертой главе в рамках молекулярно-статистической и феноменологической теорий исследуется взаимосвязь молекулярных, структурных, оптических, поляризационных, спектральных и термодинамических свойств одноосных ЖК, которая следует из наличия корреляции между конформационными, ориентационными и позиционными степенями свободы одноосных и двуосных π -сопряженных молекул в мезофазе. Эта взаимосвязь отражает самоорганизацию молекул и взаимосогласованный характер молекулярных и структурных превращений в ЖК. Теоретические выводы иллюстрируются экспериментальными данными. Здесь же установлена функциональная зависимость температур T_{NI} и T_{NA} от параметров конформационного состояния молекул, варьируемых при стерическом эффекте заместителей.

Эти результаты используются в пятой главе при количественном анализе изменений температур переходов I-N(Ch)-SmA за счет стерического эффекта латеральных заместителей в неполярных соединениях различных химических классов. Установлен ряд универсальных проявлений стерического эффекта, зависящих (или не зависящих) от особенностей строения и физико-химических свойств молекул.

В шестой главе рассмотрено влияние стерического эффекта латеральных заместителей на температуры T_{NI} для слабо- и сильно-полярных мезогенов различных химических классов. Обсуждаются особенности влияния таких заместителей на стабильность димеров полярных мезогенов в нематической фазе.

В седьмой главе обсуждается взаимосвязь электронной структуры и конформации азометиннов, зависимость последней от фазового состояния ЖК, дан количественный анализ влияния латеральных и терминальных заместителей на значения T_{NI} в мезогенных производных азометиннов. Подробно рассмотрено взаимодействие конформационных степеней свободы в азометинах, индуцированное стерическим эффектом латеральных заместителей (прямой и косвенный стерические эффекты), и их влияние на T_{NI} . Показана возможность использования значений T_{NI} для сравнительной оценки силы донорно-акцепторных свойств

терминальных или мостиковых фрагментов по отношению к бензилиденанилиновому фрагменту.

В восьмой главе обсуждается влияние стерического эффекта заместителей на фазовую диаграмму ЖК, включая потенциальную мезогенность молекул, относительную стабильность нематической и смектических фаз, возвратный полиморфизм в неполярных и полярных соединениях и смесях. Показано существенное влияние конформационной подвижности гибких цепей молекул на устойчивость смектической фазы А по отношению к ее переходу в возвратные нематическую или смектическую С фазы.

Девятая глава посвящена краткому обзору применений стерического эффекта латеральных заместителей для оптимизации свойств нематических смесей, используемых в электрооптических устройствах, а также рассмотрению соединений различных химических классов со стерическим эффектом заместителей, предложенных в патентной литературе последнего десятилетия в качестве компонентов жидкокристаллических смесей для разнообразных практических применений.

В Приложении поставлен и решен (в рамках компьютерного моделирования и аналитически) вопрос о массовой размерности D мезогенных молекул как атомных кластеров. Для широкого круга соединений показано, что остовы дискогенных молекул лакунарной (планкообразной) формы, образующих дискотические (каламитные) жидкокристаллические фазы, имеют дробную размерность $1 < D_c < 2$ ($D_c \approx 1$). Установлена зависимость значения D_c от симметрии, конформации и структурно-химических особенностей молекулярного остова. В области периферийных гибких цепей обоих типов молекул размерность D_{ch} может быть меньше или больше единицы в зависимости от конформации цепей. Получено аналитическое выражение для D_{ch} , объясняющее результаты численного эксперимента.

При отборе библиографического материала я старался отразить результаты известных мне работ, имеющих непосредственное отношение к обсуждаемой проблеме в рассматриваемых здесь аспектах. Однако перед грандиозной сложностью мезоморфизма я чувствую себя членом скульптурной группы аборигенов, стоящих недалеко от Университета Мак-Гилл в Монреале и взирающих со смешанным чувством изумления, восхищения и смущения на уносящуюся ввысь зеркальную громаду небоскреба. Поэтому, несмотря на объем книги, я предпочел бы определить ее жанр как научное эссе, по природе своей не претендующее на исчерпывающее изложение предмета.

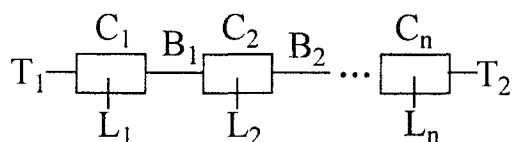
Я выражаю глубокую благодарность А.Н.Примаку (США) за помощь в информационном обеспечении на протяжении ряда лет.

Г л а в а 1

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Среди большого разнообразия известных типов термотропных и лиотропных ЖК [48-57] мы будем рассматривать только простейшие низкомолекулярные термотропные ЖК каламитного и дискоидного типов (от греческого $\kappa\alpha\lambda\alpha\mu\omicron\varsigma$ – тростинка и $\delta\iota\sigma\chi\omicron\varsigma$ – диск), структура которых схематично показана на рис. 1.1. Выбор этих объектов обусловлен тем, что их структура относительно проста и достаточно хорошо изучена различными физическими методами. Они обладают ярко выраженной анизотропией оптических и спектральных свойств. Параметры ориентационного порядка молекул, характеризующие структурную и оптическую анизотропию этих ЖК, доступны экспериментальному определению. Наряду с широким практическим использованием ряда этих объектов (нематиков N, холестериков Ch и хиральных смектиков SmC^*) рассматриваемые типы ЖК являются примерами анизотропных, статистически упорядоченных, самоорганизованных молекулярных ансамблей, которым сейчас уделяется большое внимание.

Каламитные ЖК состоят из стержнеобразных или планкообразных молекул, структурная формула которых имеет вид



где C_n – циклические, B_n – мостиковые (bridging), L_n – боковые (lateral) и T_n – концевые (terminal) фрагменты. Примеры наиболее распространенных из этих фрагментов представлены в табл. 1.1, составленной на основе данных [16,17,58].

Боковые фрагменты L_n могут выступать в качестве заместителей атомов водорода, входящих в циклические или мостиковые фрагменты. Различные сочетания связанных между собой простых мостиковых фрагментов могут образовывать сложные мостиковые фрагменты. Дискоидные ЖК состоят из молекул дискообразной формы, в которых центральный фрагмент окружен достаточно длинными периферийными алкильными цепями.

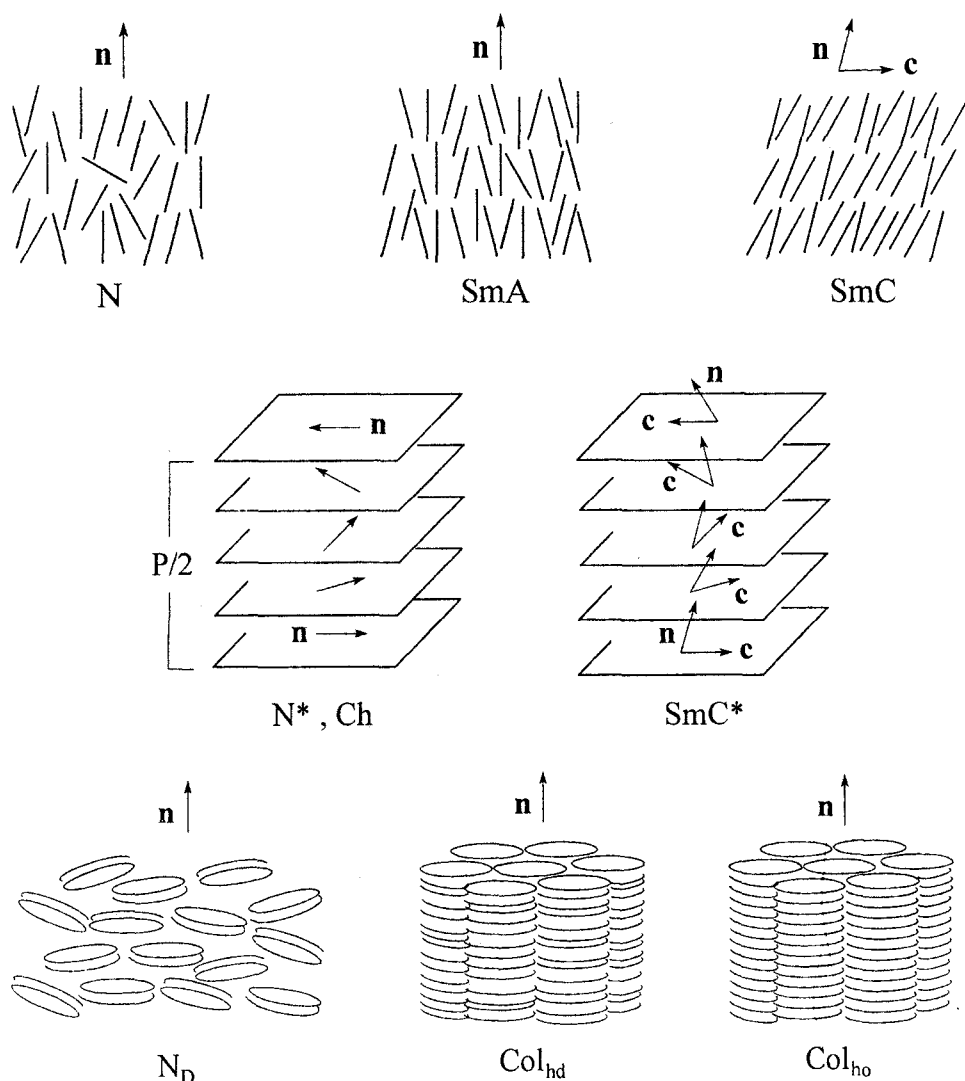









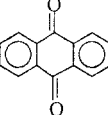
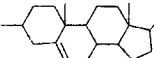
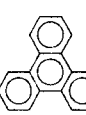
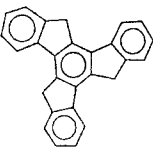





Рис. 1.1. Схематичное представление структуры ЖК.

1.1. Нематики

Каламитные (дискоидные) нематики N (N_D) являются одноосными оптически положительными (отрицательными) средами, в которых имеется дальний ориентационный порядок длинных осей молекул (нормалей к плоскости дисков) относительно оси, называемой директором и задаваемой единичным вектором \mathbf{n} . В расположении центров тяжести молекул имеется только ближний порядок как в макроскопически изотропной жидкости. Неполярность нематиков соответствует эквивалентности направлений \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$, или равному числу молекул с продо-

Таблица 1.1

Примеры фрагментов мезогенных молекул в термотропных ЖК

| T | C | B | L |
|-----------------------|---|-----------------|---|
| $R : -C_nH_{2n+1}$ |  | $-(CH=CH)_n-$ | $-CH_3$ |
| $-OR$ |  | $-CH=N-$ | $-OCH_3$ |
| $-SR$ |  | $-C(O)O-$ | $-R$ |
| $-C(O)R$ |  | $-C(O)S-$ | $-OR$ |
| $-C(O)OH$ |  | $-N=N-$ | $-SR$ |
| $-C(O)O-R$ |  | $-N(O)=N-$ | $-F, Cl, Br, I$ |
| $-O(O)C-R$ |  | $-CH=N(O)-$ | $-C\equiv N$ |
| $-O(O)C-OR$ |  | $-C(O)-NH-$ | $-NO_2$ |
| $-CH=CH-C(O)OR$ |  | $-(CH_2)_n-$ | $-C(O)O-R$ |
| $-C\equiv N$ |  | $-(CH_2)_n-NH-$ | $-C(O)CH_3$ |
| $-(CH_2)_n-C\equiv N$ |  | $-C\equiv C-$ |  |
| $-NH_2$ | | $-CH_2O-$ |  |
| $-N(R_1)R_2$ | | $-O(CH_2)_nO-$ | $-C(O)O-$  |
| $-NO_2$ | | $-Hg-$ | $-C(O)O-(CH_2)_n-$  |
| $-F, Cl, Br, I$ | | $-N=C=N-$ | $-NC(H)-$  |
| $-C_nF_{2n+1}$ | | | |
| $-OCF_3$ | | | |

льным дипольным моментом, ориентированных вдоль \mathbf{n} и в противоположном направлении. Однородное вращение \mathbf{n} во всем образце не изменяет его энергию. Поэтому поперечные длинноволновые тепловые флуктуации локальных направлений $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ аномально сильны, что обуславливает локальные флуктуации оптической анизотропии среды, сильное рассеяние света на них и мутность нематиков. Нематики N и N_D образуются нехиральными (оптически неактивными) молекулами чистых компонентов или рацемической смесью оптически активных молекул.

Нематики N и N_D имеют одинаковую макроскопическую симметрию, которой соответствует точечная группа симметрии D_{∞h}. Это проявляется в тождественности их оптических текстур [49] и одинаковом

характере критического поведения в области фазового перехода $N(N_D) \rightarrow I$ в изотропную жидкость [59,60]. Однако локальная симметрия фаз N и N_D различна. Локальная симметрия нематика характеризуется анизотропией поверхности $F(\mathbf{R})$, соответствующей условию $g_2(\mathbf{R}) = \text{Const}$ для парной корреляционной функции $g_2(\mathbf{R})$, усредненной по ориентациям молекул. Здесь \mathbf{R} – радиус-вектор между центрами масс двух молекул. В одноосном нематике на мезоскопических масштабах $R_m < R \ll R_M$, промежуточных между молекулярным R_m и макроскопическим R_M , поверхность $F(\mathbf{R})$ имеет форму сфероида, вытянутого (сплюснутого) вдоль \mathbf{n} для фазы N (N_D). При возрастании R анизотропия поверхности $F(\mathbf{R})$ уменьшается, а при $R \gg R_m$ она обращается в сферу, и различие локальной симметрии фаз N и N_D исчезает. Различие локальной симметрии фаз N и N_D проявляется, например, в различном характере диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий, выделяющем нематики N_D в отношении возможности реализации в них сегнетоэлектрического состояния [61,62] и качественном различии наблюдаемых спектральных особенностей поляризованного поглощения света в каламитных и дискоидных ЖК [63-65].

Одним из необходимых условий образования нематической фазы является достаточно сильная анизотропия молекулярной формы, обеспечивающая анизотропию стерических межмолекулярных взаимодействий. При достаточно плотной упаковке молекул за счет короткодействующих сил межмолекулярного притяжения стерическое взаимодействие молекул обуславливает преимущественную ориентацию их длинных осей (нормалей к плоскости дисков) и формирование локального выделенного направления $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Примеры молекул, дающих каламитную нематическую фазу, представлены в табл. 1.2, где цифрами указаны температуры ($^{\circ}\text{C}$) фазовых переходов кристалл – нематик – изотропная жидкость (Cr–N–I).

Как видно из таблицы на примере соединений 1–5, при достаточной анизотропии молекулярной формы наличие концевых фрагментов не является обязательным для формирования каламитной нематической фазы. Соединение 2 дает нематическую фазу для мостиковых фрагментов как обеспечивающих, так и разрывающих π -электронное сопряжение двух частей молекулы. Поэтому высокая анизотропия молекулярной поляризуемости $\Delta\gamma$ не является обязательным условием существования нематической фазы, хотя наличие π -сопряжения молекулярных фрагментов повышает среднее значение $\bar{\gamma}$ тензора молекулярной поляризуемости, его анизотропию $\Delta\gamma$ и температуру T_{NI} перехода N–I.

На примере соединения 5 видно, что нематическую фазу могут давать и короткие молекулы, связанные водородными связями между ко-

Таблица 1.2

Примеры молекул, образующих каламитную нематическую фазу [16,17,58]

| | | |
|---|--|---|
| 1 | | Cr 380 N 431 I |
| 2 | B: CH=CH, C≡C, COO, N=N(O), C(O)-NH, NH-C(O)-NH, Hg | Cr ---- N ---- I |
| 3 | | Cr 234 N 260 I |
| 4 | | Cr 249 N 360 I |
| 5 | | Cr 133 (N 90) I |
| 6 | $\left[\text{H}_9\text{C}_4 - (\text{CH}=\text{CH})_2 - \text{COOH} \right]_2$ | Cr 23 N 49 I |
| 7 | $\text{H}_9\text{C}_4 - (\text{CH}=\text{CH})_2 - \text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH} - (\text{CH}=\text{CH})_2 - \text{C}_4\text{H}_9$ | Cr 103 N 112 I |
| 8 | $\text{H}_{2n+1}\text{C}_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}\equiv\text{N}$ | $n = 3, 4$ Cr ---- (N ----) I $n = 5 - 7$ Cr ---- N ---- I |
| 9 | $\text{H}_{2n+1}\text{C}_n\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ | $n = 1 - 12$ Cr ---- N ---- I |

нцевыми фрагментами COOH, которые образуют достаточно устойчивый циклический фрагмент. В соединениях 5, 6 такой циклический фрагмент выступает в качестве центрального фрагмента молекулярных ассоциатов, которые являются структурными единицами нематической фазы. Соединение 7 показывает, что нематическую фазу могут давать молекулы без циклических фрагментов при наличии достаточно жесткого линейного остова, состоящего из одних мостиковых фрагментов. Симметричные молекулы 1–7 не имеют продольного дипольного момента, наличие которого, таким образом, не является необходимым условием нематического мезоморфизма.

Вместе с тем, дальнедействующие диполь-дипольные взаимодействия существенно влияют на характер межмолекулярных корреляций, приводя к образованию относительно устойчивых молекулярных ассоциатов различной длины и формы. Такие ассоциаты, наряду с отдельными молекулами, являются структурными единицами мезофазы, при-

мером которых служат димеры молекул гомологического ряда алкил-цианобифенилов **8** (nCB) с антипараллельными перекрытыми ароматическими остовами.

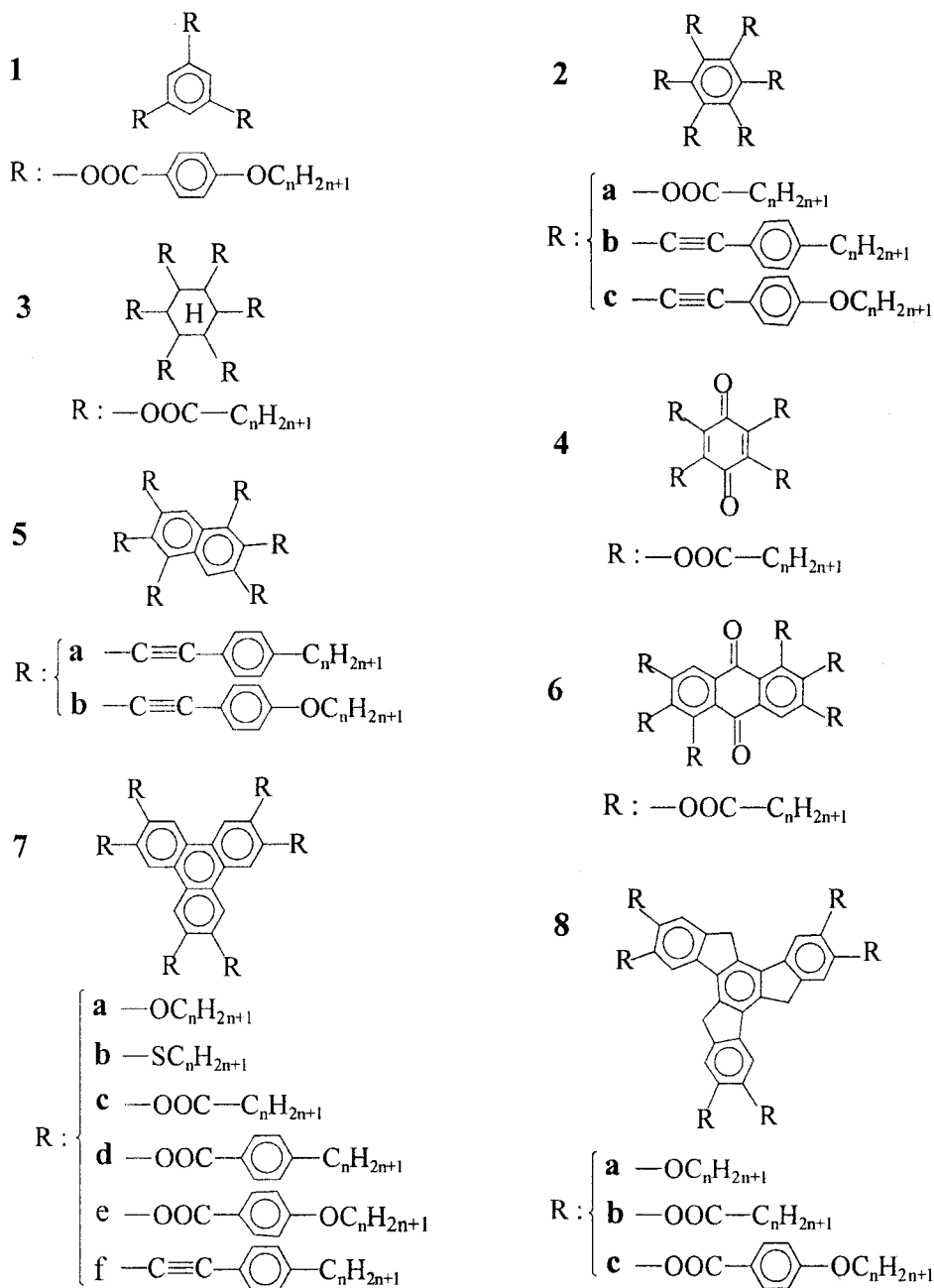
Концевые алкильные цепи обычно стабилизируют нематическую фазу, что видно на примере ряда **8**, где по мере удлинения цепей нематическая фаза из монокотропной (получаемой при охлаждении) становится энантиотропной (получаемой при нагревании и охлаждении). Наличие ароматического остова и алифатических цепей приводит к неоднородности распределения электронной плотности по молекулярному объему. В случае одной цепи это соответствует дополнительной асимметрии молекулы. С ростом длины цепей усиливается тенденция к микрорасслаиванию системы с сегрегацией ароматических и алифатических фрагментов. Особенности полярных свойств остова могут способствовать или препятствовать такой сегрегации. Первый случай соответствует молекулам **8**, а второй – молекулам **9** в табл. 1.2. В ароматическом остове молекулы **9** два разнесенных дипольных момента (параллельных продольной молекулярной оси), обусловленных пиримидиновым кольцом и электронодонорной алкоксильной цепью, направлены навстречу друг другу, что препятствует как параллельной, так и антипараллельной ассоциации остовов соседних молекул. В результате при удлинении цепей микрорасслаивания нематической фазы не происходит и все гомологи данного ряда образуют только нематическую фазу.

В отличие от каламитных нематиков, наличие у дискообразных молекул достаточно длинных периферийных цепей является одним из обязательных условий образования дискоидной нематической фазы. При этом диаметр жесткого остова дискообразной молекулы должен быть достаточно большим. Так, например, фазу N_D имеют представленные в табл. 1.3 соединения **1** ($n = 8$), **2b** ($n = 8$), **2c** ($n = 7$), **5b** ($n = 5$), **7d** ($n = 8,9$), **7e** ($n = 4-11$) и **7f** ($n = 7$) с большим диаметром ароматического остова. В соединениях **5a** ($n = 9$), **8b** ($n = 6-11, 15$) возвратная (reentrant) фаза N_{Dre} заключена между кристаллической и дискотической колончатой фазой Col_{rd} , в которой колонки образуют прямоугольную двумерную решетку в плоскости, нормальной их продольным осям. В соединении **8b** ($n = 12-14$) фаза N_{Dre} находится между двумя фазами Col_{rd} . В соединении **8c** ($n = 11,12$) наблюдается последовательность переходов $Cr-Col_{rd}-N_{Dre}-Col_{rd}-N_D-I$ [58], а в соединении **8b** ($n = 17$) имеет место последовательность переходов $Cr-Col_{hd}-N_{Dre}-I_{re}-Col_{hd}-I$ с изотропной и дискоидной нематической возвратными фазами [66].

Представленные в табл. 1.3 дискогенные молекулы имеют статистические поворотные оси симметрии шестого (**2**), третьего (**1**, **3**, **7**, **8**) и второго порядка (**4-6**). Последнее свидетельствует об относительно

Таблица 1.3

Примеры молекул, образующих дискоидные фазы ЖК [17,49,67-69]

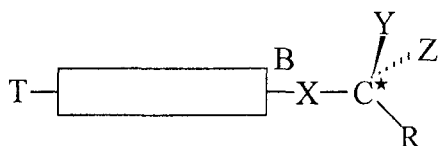


свободном вращении молекул вокруг нормали к плоскости остова в фазе N_D . Наличие больших пустот между периферийными радиально-расходящимися фрагментами допускает взаимное проникновение молекул в нематической фазе N_D . Кроме того, эти фрагменты выходят из

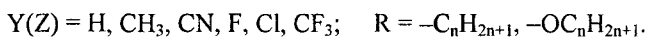
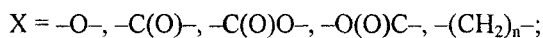
плоскости остова. Всё это затрудняет свободное скольжение молекул друг относительно друга в плоскости, нормальной директору, и обуславливает большую вязкость дискоидных нематиков, на один-два порядка превышающую ту же для каламитных нематиков [68,70].

1.2. Холестерики и хиральные нематики

Данный тип ЖК образуется хиральными (от греческого $\chi\epsilon\iota\rho$ – рука), оптически активными мезогенными молекулами, либо при добавлении хиральных примесных молекул в нематики N и N_D. Хиральные молекулы не имеют плоскостей симметрии и центра инверсии и несовместимы со своим зеркальным отражением. Хиральные молекулы относятся к одной из точечных групп симметрии C_n, D_n, T, O, I. Оптическая активность больших многофрагментных молекул может обеспечиваться наличием отдельных фрагментов, содержащих один из таких элементов хиральности, как хиральный центр, хиральную ось, хиральную плоскость или спиральность [71]. Для мезогенных молекул термотропных ЖК актуален только хиральный центр, в качестве которого могут выступать асимметрические атомы углерода или кремния с четырьмя неэквивалентными заместителями, а также атомы фосфора или серы с тремя неэквивалентными заместителями и неподеленной электронной парой в качестве четвертого заместителя. Наиболее распространенным хиральным центром является асимметрический атом углерода. Его схематичное представление в концевом фрагменте молекулы с наиболее часто встречающимися заместителями показано ниже.



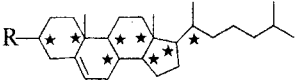
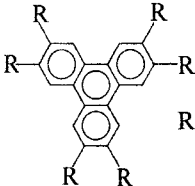
2



Примеры таких молекул представлены в табл. 1.4. Их особенностью является наличие помеченных звездочкой асимметрических атомов углерода. В качестве структурных элементов хиральных нематических фаз могут выступать как отдельные молекулы (1,2,5-7), так и их ассоциаты (3) и димеры (4). Соединение 5 показывает, что появление фазы N* может индуцироваться неэквивалентностью атомов H и D. Хиральные центры могут находиться в молекулярном остове (1), одном (2,4,5,6) или каждом (3,7) из концевых фрагментов молекулы.

Т а б л и ц а 1.4

Примеры молекул, образующих хиральные нематические фазы [19,58]

| | | | |
|---|---|--|---|
| 1 |  | $R: \begin{cases} \mathbf{a} & -\text{Cl} \\ \mathbf{b} & -\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \mathbf{c} & -\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \end{cases}$ $n = 0, 1$ $n = 2-5$ $n = 6-17$ | Cr 97 (Ch 67) I Cr 146 Ch 178 I Cr --- (Ch ---) I Cr --- Ch --- I Cr - SmA- Ch -- I |
| 2 | $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\overset{\star}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{C}_2\text{H}_5$ | | Cr 21.5 N* 24 I |
| 3 | $\left[\text{H}_5\text{C}_2-\overset{\star}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} \right]_2$ | | Cr 224 N* 247 I |
| 4 | $\text{H}_5\text{C}_2-\overset{\star}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{N}$ | | Cr 4 (SmA -54 N* -30) I |
| 5 | $\text{H}_7\text{C}_3-\overset{\star}{\underset{\text{D}}{\text{CH}}}-\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{N}$ | | Cr 108 N* 133 I |
| 6 | $\begin{matrix} R_1 & R_1 \\ & \diagup \quad \diagdown \\ R_1 & \text{C}_6\text{H}_2 & R_2 \\ & \diagdown \quad \diagup \\ R_1 & R_1 \end{matrix}$ $R_1: -\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}$ $R_2: -\text{O}(\text{CH}_2)_2-\overset{\star}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | | Cr 77.8 N _D * 98.4 I |
| 7 |  | $R: -\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_3-\overset{\star}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{C}_2\text{H}_5$ | Cr 192.5 N _D * 246.5 I |

Как молекулярный остов (1), так и концевой фрагмент могут содержать несколько разных хиральных центров, расположенных рядом или разделенных мостиковыми фрагментами.

Структурные формулы типичных мезогенных молекул, представленных на рис. 1.2, показывают, что как целое эти молекулы не имеют элементов симметрии и относятся к хиральной группе симметрии C_1 . Хиральной осью в молекуле 8CB (MBVA) является продольная ось цианобифенильного (бензилиденанилинового) остова, вдоль которой при

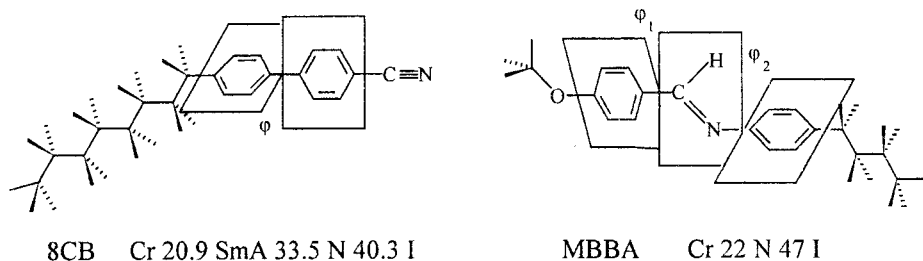


Рис. 1.2. Структурные формулы типичных мезогенных молекул.

фиксированном остром двугранном угле φ между плоскостями фенильных колец (углах $\varphi_{1,2}$ между фенильными кольцами и мостиковым фрагментом) плоскости этих колец закручены по правому (левому) винту. Однако низкая величина энергетического барьера, препятствующего переходу между стереоизомерами, соответствующими углам φ и $-\varphi$ для nCB [71] ($\varphi_{1,2}$ и $-\varphi_{1,2}$ для MBBA), приводит к тому, что при температурах, соответствующих мезофазам этих ЖК, последние являются рацемической смесью равного числа стереоизомеров с разными знаками φ ($\varphi_{1,2}$). Добавление хиральной примеси к нематической фазе таких соединений может приводить к повышению концентрации стереоизомеров определенного знака. Появление хирального центра в концевых цепях MBBA и гомологов nCB индуцирует образование хиральной нематической фазы соединений **2**, **4** в табл. 1.4.

Жидкокристаллические фазы, образованные стероидными (типа **1**) и нестероидными производными (**2-7**) получили соответственно название холестериков (Ch) и хиральных нематиков (N , N_D^*). На масштабе порядка поперечника планкообразной молекулы a (диаметра дискообразной молекулы) локальная упорядоченность структуры фаз Ch, N (N_D^*) подобна квазинематическому слою с директором \mathbf{n} . От слоя к слою направление \mathbf{n} поворачивается, образуя макроскопическую спираль с волновым вектором $\mathbf{q}_0 \parallel X_1$ и шагом $P = 2\pi/|\mathbf{q}_0|$. Из-за эквивалентности направлений \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$ пространственный период структуры равен $P/2$. Знак \mathbf{q}_0 связан со знаком спирали – левым или правым. Для однокомпонентных фаз Ch, N^* , N_D^* пространственное изменение директора имеет вид [50]

$$n_{x1} = 0, \quad n_{y1} = \cos(q_0 X_1 + \phi), \quad n_{z1} = \sin(q_0 X_1 + \phi)$$

с произвольным направлением оси спирали X_1 и произвольной фазой ϕ , которые в ограниченных образцах фиксируются граничными условиями. Для нематиков N^* , получаемых добавлением оптически активных примесных молекул к нематикам N , имеет место дополнительная периодическая модуляция n_{x1} вдоль оси спирали X_1 с волновым вектором

$q_1 < q_0$ [72]. Степень оптической активности молекул, структура мезофазы, шаг спирали и знак q_0 существенно зависят от числа и положения хиральных центров в молекуле, размера и физико-химических свойств заместителей Y и Z в хиральном центре, формы и конформации хирального центра, а также его положения относительно молекулярного остова [73].

Для каламитных ЖК при $P \approx 1$ мкм и $a \approx 5 \cdot 10^{-4}$ мкм поворот \mathbf{n} от слоя к слою составляет 0.18° и возмущение локального нематического упорядочения слабое. Однако наличие двух физически выделенных ортогональных направлений \mathbf{q}_0 и \mathbf{n} и плоскости $\mathbf{q}_0\mathbf{n}$ обуславливают локальную двуосность холестерической фазы, которая проявляется, в частности, в различии показателей преломления n_x ($X||\mathbf{q}_0$) и n_y ($Y||[\mathbf{n} \times \mathbf{q}_0]$), подтверждаемом коноскопическими исследованиями [74]. Вместе с тем, локальное двулучепреломление $n_y - n_x$ термотропных холестерических ЖК пока не измерено и, вероятно, по порядку величины не превышает 10^{-3} . Это оправдывает использование одноосного приближения $n_x = n_y$ в рефрактометрии [75] и дифракционной оптике [76] холестерических ЖК. Локальная симметрия фаз Ch, N, N_D^* в пределах квазинематического слоя соответствует точечной группе симметрии D_2 с тремя осями симметрии C_2 вдоль X, Y и Z $||\mathbf{n}$. На масштабах $R \gg P$ макроскопическая симметрия каламитных фаз Ch и N^* (N_D^*) соответствует одноосной оптически отрицательной (положительной) среде с усредненной по шагу спирали компонентой $\epsilon_{\perp}(\text{Ch}) = (\epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})/2$ тензора диэлектрической проницаемости в оптической области спектра.

1.3. Сметтики А

Сметтики А представляют собой оптически одноосные слоистые ЖК с дальним ориентационным порядком длинных осей молекул. Направление оптической оси Z однородно ориентированного образца совпадает с директором \mathbf{n} и нормально к плоскости слоев. Отсутствие дальнего позиционного порядка молекул в слое обеспечивает их текучесть в пределах слоя. Корреляция относительного смещения слоев в направлении параллельно слоям отсутствует и слои свободно скользят друг относительно друга, что свидетельствует об отсутствии модуляции толщины слоев и взаимопроникновения слоев, а также о затрудненной межслоевой диффузии молекул. Однако в направлении нормали к слоям корреляция относительных смещений слоев сильная, а среднеквадратичное тепловое смещение $\langle u_z^2 \rangle^{1/2}$ слоя вдоль оси Z значительно меньше толщины слоя даже на макроскопических расстояниях между рассматриваемыми слоями [50,77].

Таблица 1.5

**Примеры молекул, образующих нематическую и смектические фазы
типа А [58,78-82]**

| | | | | | | | | | |
|----|----------------|--------------|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|---|---|
| 1 | | | | | | | | | Cr 435 SmA ₁ 465 N 565 I |
| 2 | | | | | | | | | Cr ---- SmA ₁ ---- N ---- I |
| | B: N=N, N(O)=N | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | Cr 302 SmA ₁ 315 N 360 I |
| 4 | | | | | | | | | |
| | $H_{2n+1}C_n$ | $n = 8, 9$ | | | | | | | Cr ---- SmA _d ---- N ---- I |
| | | $n = 10-12$ | | | | | | | Cr ---- SmA _d ---- I |
| 5 | | | | | | | | | |
| | $H_{2n+1}C_nO$ | $n = 2 - 10$ | | | | | | | Cr ---- SmA _d ---- I |
| 6 | | | | | | | | | |
| | $H_{2n+1}C_n$ | $n = 3 - 5$ | | | | | | | Cr ---- SmA ₁ ---- N ---- I |
| | | $n = 6, 7$ | | | | | | | Cr ---- SmA _d ---- N ---- I |
| 7 | | | | | | | | | |
| | $H_{2n+1}C_n$ | n | Cr | SmA ₂ | SmA _d | N | | I | |
| | | 5 | • 125 | • 139 | - | | • 256 | • | |
| | | 7 | • 150 | • 168 | • 172 | • 233 | • | | |
| 8 | | | | | | | | | |
| | $H_{2m+1}C_m$ | m | n | Cr | SmB ₂ | SmA ₂ | SmA ₁ | N | I |
| | | 8 | 4 | • 79.5 | (• 59.3) | • 85.3 | - | - | • |
| | | 8 | 6 | • 66.3 | (• 42.7 • 64) | • 72.9 | - | | • |
| | | 4 | 6 | • 63.7 | - | - | (• 58 • 61.4) | • | |
| 9 | | | | | | | | | |
| | $H_{15}C_7$ | | | | | | | | Cr 67.5 SmA ₁ 77 SmA ₁ 86 I |
| 10 | | | | | | | | | |
| | $H_{17}C_8$ | | | | | | | | Cr 53 SmA ₁ 64.2 I |

Это обеспечивает стабильность одномерной периодической структуры смектиков А на макроскопических масштабах. Вместе с тем, модуляция плотности вдоль оси *Z* близка к синусоидальной и амплитуда изменения плотности в пределах слоя мала в сравнении с средней плотностью.

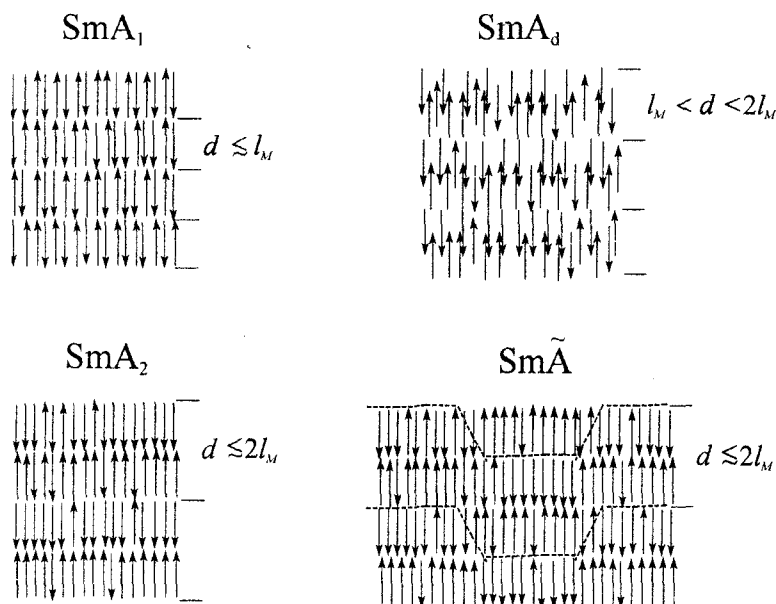


Рис. 1.3. Схематичное представление структуры смектиков типа A_1 , A_d , A_2 и \tilde{A} .

Сметтики А могут состоять из нехиральных или хиральных молекул, примеры которых представлены в табл. 1.5. В качестве структурных единиц смектической А фазы могут выступать отдельные молекулы и их ассоциаты различных размеров и формы. В отличие от нематической фазы, позиционная корреляция молекул в пределах смектического слоя при их высокой ориентационной упорядоченности и тенденция к плотной упаковке существенно усиливают роль тонких особенностей химической структуры молекул в стабилизации этих надмолекулярных структурных единиц. Появление последних сопровождается возникновением в системе новых характерных параметров взаимодействия и соответствующих им масштабов. Конкуренция взаимодействий различных структурных единиц при их близкодействующем характере обуславливает богатое разнообразие смектических фаз в узком интервале изменения термодинамических параметров системы. По соотношению между слоевым периодом d и молекулярной длиной l_M смектики А делятся на три типа: SmA_1 , SmA_d и SmA_2 . Структура этих фаз схематично представлена на рис. 1.3.

В смектиках A_1 период d на несколько процентов меньше, чем l_M из-за несовершенства ориентационной упорядоченности продольных осей молекул и статистического разброса их углов наклона относительно нормали к слою, а также вследствие ориентационной разупорядоченности гибких концевых цепей молекул. Как видно из табл. 1.5 на примере соединений 1–3, фазу A_1 могут образовывать линейные молекулы достаточно анизотропной формы без гибких концевых алифати-

ческих цепей. В этом случае смектогенность молекул чрезвычайно чувствительна к тонким особенностям их химической и электронной структуры. Так, например, последовательное однородное удлинение молекул **1**, **3** (табл. 1.2) и **3** (табл. 1.5) приводит к появлению фазы A_1 у соединений **1**, **3** (табл. 1.5) и исчезновению этой фазы у соединения **4** (табл. 1.2). Сравнение соединений **2** в этих таблицах показывает, что при мостиковом фрагменте $N(O)=N$ замена ориентации мостиков $CH=N$ на противоположную индуцирует появление фазы A_1 . Симметричные молекулы **1**, **2** (В: $N=N$) и **3** из табл. 1.5 не имеют продольного дипольного момента, наличие которого, таким образом, не является необходимым условием образования фазы A_1 .

Вместе с тем, наличие концевых алифатических цепей и особенности полярности ароматического молекулярного остова существенно влияют на стабильность смектических фаз, взаимно усиливая или ослабляя друг друга. Удлинение одной или двух концевых цепей усиливает тенденцию к микрорасслаиванию изотропной или нематической фаз с образованием смектической фазы. Эту общую для ЖК тенденцию видно на примере соединений **1c** ($n = 6-17$) и **4** из табл. 1.4, а также соединений **4–7** из табл. 1.5. Свободное относительное скольжение смектических слоев свидетельствует об ориентационно-расплавленном состоянии концевых фрагментов цепей. Это также обеспечивает относительно плотное заполнение свободного объема, приходящегося на цепи, и отсутствие взаимопроникновения соседних слоев. При фиксированной толщине слоя d статистический разброс конформаций цепей для разных молекул в слое (длин проекций цепей на нормаль к плоскости слоя) приводит к разбросу центров тяжести молекулярных остовов относительно центра слоя. Следствием этого является близкий к синусоидальному характер модуляции плотности с малой амплитудой. При наличии в молекуле двух концевых цепей разной длины неравенство $d < l_M$ усиливается по мере увеличения разности длин цепей.

При наличии одного или нескольких параллельных дипольных моментов в молекулярном остове возможно образование ассоциатов с частично перекрытыми остовами. Димеризация основной части молекул ведет к образованию фазы SmA_d , для которой $l_M < d < 2l_M$. Удлинение концевых цепей стабилизирует образование таких димеров, так как оба эти фактора способствуют расслаиванию мезофазы. Это видно на примере гомологических рядов **4–7** табл. 1.5. В молекулах **5**, в отличие от молекул **9** из табл. 1.2, два продольных дипольных момента, обусловленные мезомерным эффектом донорной алкокси-цепи и пиримидиновым кольцом, параллельны друг другу, что способствует образованию димеров с антипараллельными остовами и стабилизации фазы SmA_d для всех гомологов данного ряда. В молекулах **6** электро-

статическое отталкивание между неподеленной электронной парой азота в пиридиновом кольце и акцепторным фрагментом $C\equiv N$ (с избытком электронной плотности) соседней молекулы оказывает дестабилизирующее влияние на образование димеров с антипараллельными частично перекрытыми остовами. При короткой концевой цепи это приводит к образованию фазы SmA_1 . Удлинение цепей усиливает тенденцию к расслаиванию фазы SmA_1 и приводит к ее замене на фазу SmA_d [78]. В молекулах **7** продольные компоненты дипольных моментов акцепторных мостиковых фрагментов $O(O)C$ и дипольный момент акцепторного концевого фрагмента $C\equiv N$ противоположны друг другу, что затрудняет образование димеров с перекрытыми остовами, которое оказывается возможным только при достаточной длине концевой цепи.

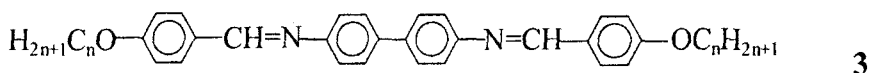
При наличии в молекуле полярного концевого фрагмента ($C\equiv N$, NO_2) и причин (особенностей полярности, как в молекуле **7**, или стерических затруднений), препятствующих частичному перекрытию молекул при образовании димеров, при достаточной длине цепей и сильной тенденции к микросегрегации остовов и цепей возможно образование максимально длинных димеров, обусловленных взаимодействием полярных концевых фрагментов соседних молекул. Причем полярный концевой фрагмент может быть связан с остовом или отделен от него насыщенным мостиковым фрагментом, не допускающим π -электронное сопряжение полярного фрагмента с остовом. Наличие таких димеров ведет к образованию фазы SmA_2 , для которой слоевой период d на несколько процентов меньше удвоенной молекулярной длины. Примерами таких соединений являются молекулы **7**, **8** из табл. 1.5. Дипольный момент d фрагмента CN в молекуле **8** равен $3.5D$. При параллельной ориентации моментов d соседних молекул и расстоянии между ними $r = 3.5 \text{ \AA}$, равном ван-дер-ваальсову диаметру связи $C\equiv N$, верхняя оценка $U = d^2/r^3$ энергии диполь-дипольного взаимодействия фрагментов CN в димере молекул **8** эквивалентна температуре $T = 2077 \text{ K}$. Из-за ориентационной разупорядоченности концевых фрагментов CN в молекулах типа **8**, **9** [83] реальное значение U в несколько раз меньше и составляет величину порядка $k_B T$ при температуре существования мезофазы.

Укорочение цепи-развязки между концевым фрагментом CN и остовом со снижением подвижности концевых фрагментов CN , а также удлинение концевой алкильной цепи способствуют стабилизации димеров и бислойных смектических фаз SmA_2 и SmB_2 . Удлинение цепи-развязки и повышение подвижности концевых фрагментов CN ведет к ослаблению взаимодействия этих фрагментов, разрушению димеров и появлению смектической A_1 и нематической фаз. Увеличение различия в длинах концевых цепей молекул **8** ведет к усилению неравенства

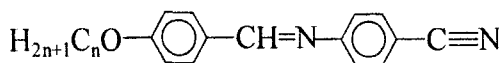
$d < 2l_M$, как и для фазы SmA_1 . Так, при $m = 8$ и $n = 6, 4$ и 3 различие d и $2l_M$ составляет соответственно 3, 6 и 8 % [80].

Незначительное изменение молекулярной структуры при переходе от 8 к 9 приводит к образованию бислойной фазы $Sm \tilde{A}$ с дополнительной модуляцией плотности в направлении нормальном директору \mathbf{n} с волновым вектором \mathbf{q}_x . Амплитуда этой модуляции равна $d_x = d/2$, а период в данном ЖК составляет несколько десятков межмолекулярных расстояний [78]. Для полифильных соединений типа 10 с алкильной и перфторированной цепями система расслаивается с микросегрегацией алкильных цепей, ароматических остовов и перфторированных цепей. В отличие от алкильных цепей, гибкость которых позволяет им эффективно заполнять приходящийся на них свободный объем, перфторированные цепи являются жесткими и имеют приходящуюся на них большую площадь поперечного сечения. При монослойной структуре мезофазы это приводит к стерическим затруднениям плотной упаковки молекул в области перфторированных цепей. Эти затруднения частично снимаются при модуляции плотности в направлении нормально оси Z и возникновении структуры типа $Sm \tilde{A}_1$ [78, 81]. Здесь, в отличие от структуры $Sm \tilde{A}$, амплитуда модуляции в слое равна $d_x \approx l_M/2$, а период составляет всего около десятка межмолекулярных расстояний [81,82]. Последнее соответствует сильно дефектной модулированной структуре. Из-за наличия двух направлений \mathbf{n} и \mathbf{q}_x модуляции плотности в плоскости ZX , структуры $Sm \tilde{A}$ и $Sm \tilde{A}_1$ не являются одноосными и обладают текучестью только вдоль оси Y .

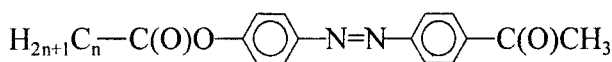
Важным структурным параметром, характеризующим плотность упаковки молекул в смектическом слое, является площадь σ , приходящаяся на молекулу в сечении, нормальном директору \mathbf{n} . Для смектиков A с $\mathbf{n} \parallel Z$ имеем $\sigma = V/(N_A d)$ [84], где $V = M/\rho$ – молярный объем, M – молекулярный вес, ρ – плотность ЖК, N_A – число Авогадро. Для смектиков A_1 ряда



при $n = 4-8$ значения $\sigma_M \approx 22-24 \text{ \AA}^2$ [84] близки к величине $\sigma_M \approx 24 \text{ \AA}^2$ [80] для смектической фазы A_1 соединения 8 ($m = 5, n = 4$) из табл. 1.5 и типичны для монослойных структур. Для бислойных смектиков типа A_d параметр σ_d заключен в интервале $\sigma_M < \sigma_d < 2\sigma_M$ и является статистической характеристикой как поперечного размера димеров, так и плотности их упаковки в центре бислоя. В смектической фазе A_d гомологов ряда



параметр $\sigma_d = 32 - 33 \text{ \AA}^2$ [85] для димеров с перекрытыми антипараллельными остовами в 1.5 раза больше величины $\sigma_M \approx 21.5 \text{ \AA}^2$, приходящейся на молекулу в кристаллической фазе тех же гомологов. Для фазы SmA_d гомологов ряда



5

параметр $\sigma_d \approx 45 \text{ \AA}^2$ [86] для ароматических остовов димеров почти вдвое превышает значения σ_M для мономеров. При гексагональной упаковке алкильных цепей, находящихся в *транс*-конформации и свободно вращающихся вокруг их продольных осей, приходящаяся на цепь площадь $\sigma_p = 19-20 \text{ \AA}^2$ близка к σ_M в сметтике A₁. Большое различие $\sigma_p < \sigma_d$ ведет к большому свободному объему, приходящемуся на цепи в сметтиках A_d. При достаточно высоких температурах и достаточной длине цепей возможно эффективное заполнение этого объема за счет конформационной разупорядоченности цепей, что проявляется в снижении ориентационной упорядоченности концевых фрагментов цепей при фазовом переходе N-SmA [83].

1.4. Сметтики С и С*

В сметтиках С каждый молекулярный слой является двумерной жидкостью с дальним ориентационным порядком длинных осей молекул относительно директора **n**, который составляет угол ϑ с нормалью Z_1 к плоскости слоя. В однородно ориентированном образце с последовательностью плоских слоев направление **n** одинаково для всех слоев и эквивалентно направлению **-n**. Единичный вектор **c**, совпадающий по направлению с проекцией вектора **n** на плоскость слоя, называется **c**-директором. Направление **c** характеризует направление наклона **n** и не эквивалентно направлению **-c**. Поле векторов **c** в образце обладает дальним порядком. Свободное относительное скольжение слоев сметтика С свидетельствует об отсутствии корреляции между ними в направлении параллельно слоям и фиксированной толщине слоя $d \approx l \cos \vartheta$, где параметр l близок к эффективной длине структурных единиц (молекул, ассоциатов, димеров), образующих сметтическую фазу. Постоянство d и фиксированное значение ϑ при заданной температуре образца ограничивают флуктуации направлений **n** флуктуациями ориентации вектора **c**. Поскольку однородное вращение **c** во всем образце не изменяет энергии системы, то тепловые поперечные длинноволновые флуктуации вектора **c** аномально сильны. Это обуславливает локальные флуктуации оптической анизотропии, сильное рассеяние света на них и мутность сметтиков С, как и нематиков.

Таблица 1.6

Примеры молекул, образующих фазы SmC и SmC* [58]

- 1 $\text{H}_{2n+1}\text{C}_n\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ $n = 7-12$ Cr -- SmC -- N -- I
- 2 $\text{H}_{2n+1}\text{C}_n\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\cdots\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ $n = 7-12$ Cr -- SmC -- N -- I
 $n = 14-16$ Cr -- SmC -- I
- 3 $\text{H}_{2m+1}\text{C}_m-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$
- | m | n | Cr | SmC | SmA | N | I |
|---|---|---------|---------|-------|---------|---|
| 1 | 7 | • 230 | • 238.2 | - | • 250.5 | • |
| 3 | 5 | • 231.5 | • 244 | • 261 | - | • |
| 4 | 4 | • 257 | • 271 | - | - | • |
- 4 $\text{H}_{11}\text{C}_5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})(\text{Y})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Z})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}$
- | x | y | z | Cr | SmC | N | I |
|---|---|---|--------|------|-------|---|
| H | F | F | • 60 | - | • 120 | • |
| F | H | H | • 72.5 | • 80 | • 136 | • |
- 5 $\left[\text{H}_{17}\text{C}_8\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_3-\text{COOH} \right]_2$ X: H Cr 161.5 N 190 I
X: Cl, Br, I Cr -- SmC -- N -- I
- 6 $\text{H}_{2m+1}\text{C}_m-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$
 $m = 10$ $n = 7-10$ Cr -- SmB -- SmC -- SmA -- N -- I
- 7 $\text{H}_{19}\text{C}_9\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$ Cr 50 SmC 61.1 SmA 73 N 87 I
- 8 $\text{H}_5\text{C}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_7\text{H}_{15}$
Cr 91.5 SmC* 93 SmA 112 N* 131 I

Смектическую фазу С образуют нехиральные молекулы, примеры которых представлены в табл. 1.6. В отличие от смектиков A_1 , одним из необходимых условий образования фазы SmC является наличие дипольного момента, расположенного в молекуле асимметрично центру молекулы и направленного под углом к ее продольной оси. Чаще всего в качестве такого дипольного момента выступает момент неподеленной электронной пары кислорода в концевой алкоксицепи. Примером являются соединения 1, 2, 6 и 7 из табл. 1.6, для которых алкил-

производные аналоги не имеют фазы SmC. Асимметричный дипольный момент, индуцирующий появление фазы SmC, может быть также обусловлен концевым мостиковым фрагментом (C=O в 3), *орто*- или *мета*-заместителем одного (4) или двух (5) периферийных фенильных колец в молекулярном остове, а также заместителем асимметрического атома углерода, расположенного в концевой цепи (8). Последний пример показывает, что величина дипольного момента, необходимого для индуцирования фазы SmC, может быть мала и сравнима с моментом связи C—CH₃. При наличии в молекуле только одного асимметричного дипольного момента образование фазы SmC затруднено. Так, для гомологов ряда 6 с одной алкокси-цепью фаза SmC появляется только при $m \geq 9$, а соединение 7 является единственным представителем данного ряда, имеющим фазу SmC. Как видно на примере соединения 4, наличие большого поперечного дипольного момента в центре остова симметричной молекулы ($x = H, y = z = F$) не достаточно для образования фазы SmC. В качестве структурных единиц сметтика С могут выступать молекулы (1, 3, 4, 6-8) и их ассоциаты (2, 5) с симметричными (1-5) и асимметричными (3, 6-8) по длине концевыми цепями.

В отношении характера изменения угла наклона ϑ с температурой сметтики С делятся на два типа. К первому из них относятся объекты типа 1, 2, 4, 5 с последовательностью переходов SmC—N—I и SmC—I. Для них угол $\vartheta \approx 30-50^\circ$ слабо зависит от температуры. Для объектов второго типа (3, 6-8) с переходом SmC—SmA угол ϑ снижается с ростом температуры и обращается в нуль при $T = T_{CA}$. При этом межслоевые расстояния в обеих фазах связаны соотношением $d_C < d_A$ и d_C растет с ростом температуры, достигая значения d_A при $T = T_{CA}$.

Симметрия сметтиков С соответствует точечной группе C_{2h} с осью поворотной симметрии $C_2 || Y_1 || [c \times n]$ и плоскостью симметрии $X_1 Z_1$. Наличие двух выделенных направлений Z_1 и n и плоскости $Z_1 n$ приводит к оптической двуосности сметтиков С, причем ось Y_1 совпадает с одной из осей (Y) оптической индикатрисы, а две другие ее оси X и Z лежат в плоскости $X_1 Z_1$. Ось Z близка к направлению n и при переходе SmA—SmC показатель преломления $n_{||}$ (для электрического вектора световой волны $E || n$) непрерывно переходит в n_z [87]. Сильные флуктуации направления директора c и слабые флуктуации n в плоскости $X_1 Z_1$ приводят к малой двуосности $n_x < n_y$. Ось Z является биссектрисой острого угла между оптическими осями, который зависит от $\vartheta(T)$ и вдали от T_{CA} может составлять $5-15^\circ$ [75]. При переходе SmA—SmC показатель преломления n_{\perp} ($E \perp n$) фазы SmA непрерывно переходит в n_y , и зависимость $n_y(T)$ в фазе С является продолжением зависимости $n_{\perp}(T)$ в фазе А [87].

Смектическая фаза C^* может быть образована хиральными молекулами, либо добавлением хиральных примесных молекул в смектик C . В смектике C^* вектор \mathbf{c} поворачивается от слоя к слою, образуя пространственную спираль с шагом P . В отличие от холестериков и хиральных нематиков, из-за неэквивалентности направлений \mathbf{c} и $-\mathbf{c}$ пространственный период структуры смектика C^* совпадает с P . Знак волнового вектора \mathbf{q}_c спирали связан со знаком спирали – левым или правым. Смектики C^* имеют точечную группу симметрии слоя C_2 с полярной осью симметрии $C_2 \parallel Y_1 \parallel Y$. Каждый слой смектика C^* является полярным со спонтанной поляризацией $\mathbf{P} \parallel C_2$, направление которой изменяется на противоположное при изменении направления \mathbf{c} на $-\mathbf{c}$. Раскрутка геликоида в электрическом поле $\mathbf{E} \perp Z_1$ приводит к монодоменизации сегнетоэлектрического смектика C^* . Как и в смектиках C , оптическая двуосность смектиков C^* составляет величину $n_Y - n_X \approx (1-2) \cdot 10^{-3}$ [88-90] и на два порядка меньше разности $n_Z - n_{X,Y}$.

По определению [50], модуль параметра порядка смектических фаз C и C^* равен $\sin \vartheta$. Главные оси X, Z тензоров действительной ϵ_{Re} и мнимой ϵ_{Im} частей диэлектрической проницаемости также не совпадают между собой и это различие зависит от длины световой волны и коэффициента поглощения. Следствием двуосности смектиков C, C^* может быть то, что угол ϑ_l , определяемый из рентгеновских измерений слоевого периода $d \approx l \cos \vartheta_l$ и продольного размера молекул l , отличается от угла ϑ_{opt} наклона оси Z_ϵ тензора диэлектрической проницаемости ϵ в оптической области, определяемого из коноскопических измерений [91,92]. Причем в эксперименте наблюдаются оба типа соотношений $\vartheta_l > \vartheta_{opt}$ и $\vartheta_l < \vartheta_{opt}$. Интерпретация этих фактов основана на предположении [93] о различном наклоне продольных осей молекулярных остовов и углеродных скелетов концевых цепей молекул относительно оси Z_1 при зигзагообразной конформации молекул, показанной на рис. 1.4.

Для типичных мезогенных молекул (табл.1.6) их остов, включающий ненасыщенные циклические фрагменты, вносит определяющий вклад в анизотропию молекулярной поляризуемости и двулучепреломление ЖК в сравнении с вкладами гибких концевых цепей [94], и угол ϑ_{opt} близок к среднему углу наклона молекулярных остовов. Эта модель явно предполагает однородную ориентацию молекул во всем образце с совершенным ориентационным порядком, преимущественное расположение молекул в плоскости $X_1 Z_1$, отсутствие вращения молекул вокруг их продольных осей и жесткость концевых цепей. Строго говоря, ни одно из этих предположений не соответствует действительности, а расположение молекул в плоскости $X_1 Z_1$ противоречит наблю-

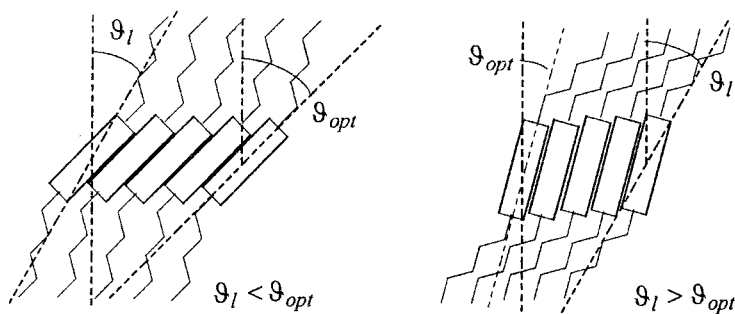


Рис. 1.4. Два типа ориентации зигзагообразных молекул в слое SmC (SmC*).

даемому соотношению $n_y > n_x$ [87-91]. Для ряда объектов эта модель дает удовлетворительную интерпретацию различия значений ϑ_l и ϑ_{opt} [95,96], однако результаты поляризационных спектральных исследований [96] показывают наличие зигзагообразной конформации цепей только для ближайших к остову метиленовых фрагментов. Заторможенность вращения молекул вокруг их продольных осей и различие ориентационной упорядоченности поперечных молекулярных осей x , y относительно плоскости zn , образованной продольной осью молекулы z и директором n , важны для развития микроскопической теории смектиков С и С*, объяснения особенностей температурного поведения шага спирали и спонтанной поляризации смектиков С* в области фазового перехода SmC*–SmA [91,97].

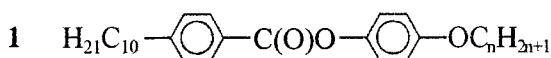
Если в качестве структурных единиц смектической фазы С выступают ассоциаты или димеры полярных молекул, то наряду с рассмотренной монослойной фазой SmC₁ могут образовываться бислойные фазы SmC_d, SmC₂ и модулированная фаза SmC̃, отличающиеся от показанных на рис. 1.3 соответствующих смектиков А наклоном директора n в слое.

1.5. Высокоупорядоченные смектики и жидкокристаллический полиморфизм

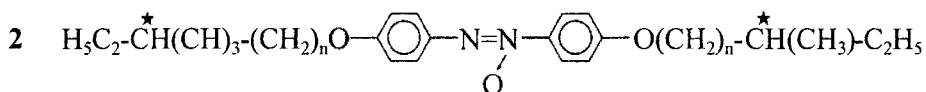
Высокоупорядоченные смектики представляют собой слоистые системы, различающиеся типом и степенью молекулярной упорядоченности в слое, а также характером корреляции между слоями. Они делятся на истинные жидкокристаллические смектики SmB, SmI, SmF и мягкие, или пластические кристаллы (soft, plastic crystals) B, E, G, H, J, K [51,98]. В табл. 1.7 приведены типичные молекулы, образующие высокоупорядоченные смектические фазы.

Таблица 1.7

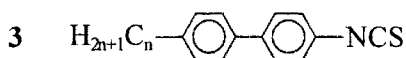
**Примеры жидкокристаллического полиморфизма
с высокоупорядоченными смектическими фазами [58]**



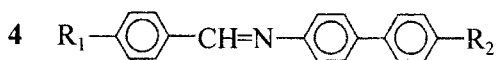
| n | Cr | B | C | A | N | I |
|----|--------|----------|---------|---------|--------|---|
| 6 | • 47.1 | (• 33.5 | - | • 44.1) | • 59.0 | • |
| 7 | • 52.8 | (• 38.2 | • 40.3 | • 51.7) | • 58.7 | • |
| 12 | • 64.5 | (• 51.0 | • 64.1) | • 67.5 | - | • |
| 14 | • 65.2 | (• 58.0) | • 66.5 | - | - | • |



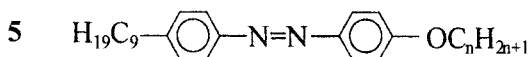
| n | Cr | B | C* | N* | I |
|---|--------|----------|--------|--------|---|
| 3 | • 92.5 | (• 91.5) | - | - | • |
| 4 | • 24.0 | • 66.0 | • 79.5 | • 84.2 | • |
| 5 | • 51.0 | • 64.5 | • 100 | - | • |



| n | Cr | E | B | I |
|---|--------|--------|--------|---|
| 5 | • 53.5 | • 74.5 | - | • |
| 7 | • 60.0 | • 72.5 | • 73.5 | • |

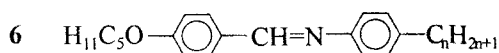


| R ₁ | R ₂ | Cr | E | B | A | N | I |
|-----------------------------------|----------------------------------|-------|--------|--------|-------|-------|---|
| H ₁₁ C ₅ O- | -CN | • 119 | (• 76) | - | - | • 289 | • |
| H ₁₃ C ₆ O- | -CN | • 92 | - | • | - | • 280 | • |
| H ₁₇ C ₈ O- | -CN | • 68 | • 100 | - | • 243 | • 287 | • |
| NC- | -OC ₈ H ₁₇ | • 124 | (• 105 | • 107) | • 139 | • 263 | • |
| F- | -OC ₈ H ₁₇ | • 128 | • 164 | • 194 | • 228 | - | • |

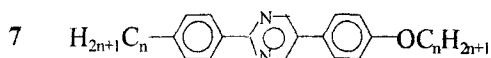


| n | Cr | G | I | C | A | N | Iso |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----|
| 9 | • 51.0 | - | • 51.5 | • 22.5 | • 80.5 | • 84.7 | • |
| 10 | • 42.5 | - | • 62.3 | • 77.2 | • 87.3 | - | • |
| 12 | • 41.5 | • 52.0 | • 72.2 | • 83.0 | • 88.3 | - | • |
| 14 | • 51.0 | • 68.0 | • 81.1 | • 88.2 | - | - | • |
| 18 | • 63.0 | • 81.8 | • 89.0 | - | - | - | • |

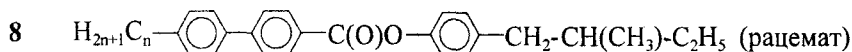
Т а б л и ц а 1.7 (окончание)



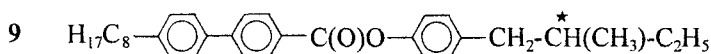
| n | Cr | G | F | B | C | A | N | I |
|---|--------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|---|
| 2 | • 54.2 | - | - | - | - | - | • 59.0 | • |
| 4 | • 34.0 | • 51.9 | - | - | - | • 52.4 | • 69.2 | • |
| 5 | • 28.0 | • 46.1 | - | • 48.0 | • 52.0 | • 53.0 | • 77.5 | • |
| 6 | • 32.5 | • 40.2 | • 43.0 | • 51.3 | • 52.8 | • 61.2 | • 73.0 | • |
| 8 | • 43.2 | (• 28.2) | - | • 53.7 | - | • 67.8 | • 75.1 | • |



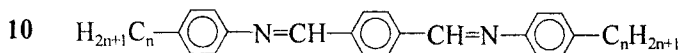
| n | Cr | H | G | F | C | A | N | I |
|---|---------|----------|-----------|---------|---------|-------|-------|---|
| 3 | • 132.2 | - | (• 124.2) | - | - | • 205 | • 217 | • |
| 4 | • 90.3 | (• 73.0) | • 113.7 | - | • 120.7 | • 215 | - | • |
| 5 | • 79.5 | (• 60.5) | • 102.4 | • 113.2 | • 144.8 | • 210 | - | • |
| 6 | • 76.5 | - | • 80.0 | • 116.5 | • 153.2 | • 206 | - | • |



| n | Cr | E | B | H | G | F | C | A | N | I |
|---|------|-------|--------|-------|--------|--------|------|-------|-------|---|
| 6 | • 74 | - | (• 73) | - | - | - | - | • 133 | • 148 | • |
| 7 | • 74 | (• 55 | • 70) | - | - | - | - | • 135 | • 146 | • |
| 8 | • 66 | - | - | - | (• 64) | • 69.5 | • 84 | • 135 | • 141 | • |
| 9 | • 67 | - | - | (• 55 | • 62) | • 69.0 | • 83 | • 134 | • 138 | • |



Cr 48 G* 61 J* 67 I* 70 C* 87 A 135 N* 140 Iso



| n | Cr | H | G | F | I | C | A | N | Iso |
|---|---------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----|
| 3 | • 109.2 | • 114.5 | • 143.0 | - | - | • 150.7 | • 180.6 | • 255.0 | • |
| 7 | • 61.8 | (• 48.0) | • 143.0 | • 156.9 | - | • 191.4 | • 210.0 | • 211.5 | • |
| 8 | • 63.4 | (• 46.0) | • 137.0 | • 158.8 | - | • 192.5 | • 202.5 | - | • |
| 9 | • 57.3 | - | • 132.5 | • 155.5 | • 157.5 | • 192.7 | • 199.0 | - | • |

Особенностью этих молекул является наличие одной или двух концевых алифатических цепей, длина которых определяет жидкокристаллический полиморфизм – наличие тех или иных фаз, промежуточных между кристаллической и изотропно-жидкой. Как видно на примере этих соединений, стабильность рассматриваемых фаз весьма чувствительна к тонким особенностям химической структуры молекулярного остова, определяющим межмолекулярные взаимодействия внутри слоев, и существенно зависит от длины концевых цепей, изменяясь нерегулярно в гомологических рядах. Это указывает на сильную связь

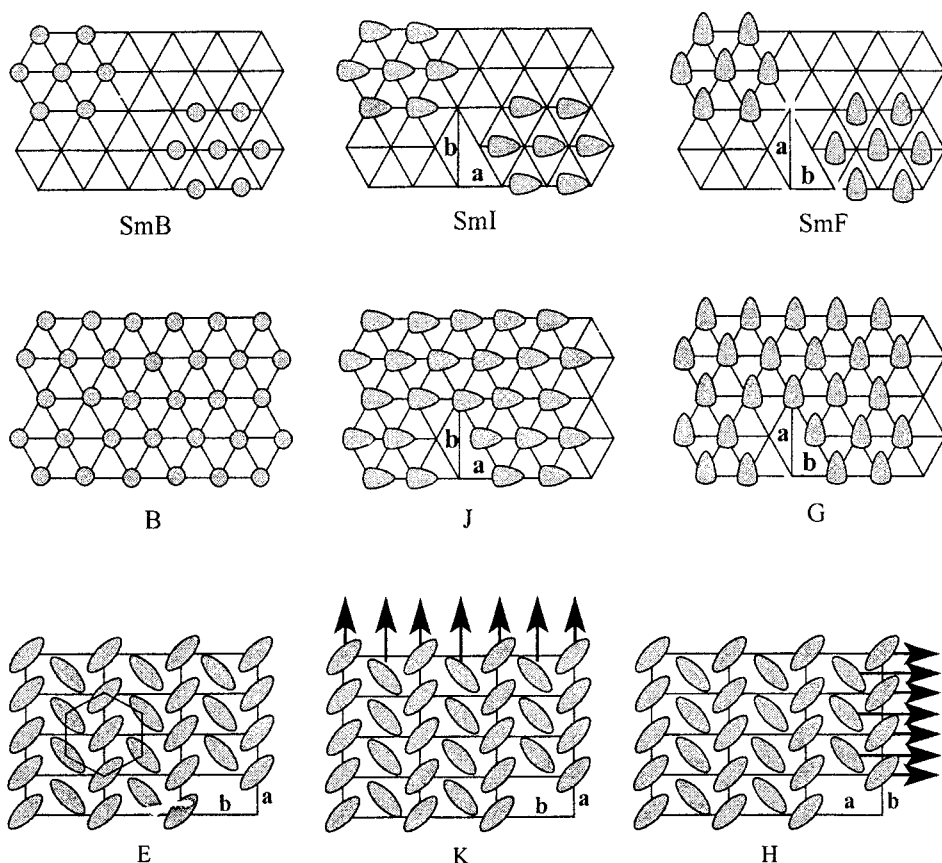


Рис. 1.5. Упаковка молекул в плоскости слоев высокоупорядоченных смектиков.

Острые концы треугольных овалов и стрелки показывают направление наклона длинных молекулярных осей.

межслоевой корреляции, определяемой межцепными контактами молекул в соседних слоях, с характером упорядоченности молекул в слое.

На рис. 1.5 схематично показано расположение молекул в плоскости слоев высокоупорядоченных смектиков. Фазы SmB, SmI, SmF характеризуются наличием ближнего порядка молекулярных центров тяжести в слоях, текучестью в виде свободного относительного скольжения слоев (модуль упругой деформации сдвига слоев равен нулю) при сохранении дальнего (гексатического) порядка межмолекулярных связей (соответственных сторон элементарных ячеек) в слое и между слоями. В фазе SmB, или $B_{\text{гек}}$ (гексатик B), молекулы относительно свободно вращаются вокруг своих продольных осей, ортогональных слою и образующих гексагональную упаковку, простирающуюся на расстояния 150-600 Å. Текучесть слоев рассматриваемых смектиков означает отсутствие позиционной корреляции молекул в соседних слоях, и является следствием динамической конформационной подвижности и ори-

ентационной разупорядоченности метиленовых фрагментов у концевых алифатических цепей молекул [99,100].

Фаза SmI (SmF) отличается от фазы SmB согласованным наклоном продольных осей молекул относительно нормали к плоскости слоя в направлении вершины (стороны) гексагона и имеет моноклинную элементарную ячейку со стороной $a < b$ ($a > b$). В сечении, нормальном длинным осям молекул в слое, фазы SmI и SmF имеют псевдогексагональную упаковку молекул. Этот ближний позиционный порядок молекул в слоях экспоненциально спадает с характерной корреляционной длиной $\xi \approx 100$ Å. Трехмерный гексатический ориентационный порядок проекций длинных осей молекул на плоскость слоев в SmI и SmF эквивалентен дальнему ориентационному порядку поля *c*-директоров в смектиках C. Фазы SmI* и SmF*, образованные хиральными молекулами, имеют геликоидальную структуру, подобную смектикам C*, с дальним гексатическим порядком внутри слоев.

В пластических кристаллах B, E, G, H, J, K нет относительного свободного скольжения слоев, а в пределах слоя и между слоями имеется дальний трехмерный позиционный порядок молекулярных центров тяжести. В кристалле B длинные оси молекул ортогональны плоскости слоя и образуют гексагональную решетку при наличии ориентационного беспорядка в проекциях поперечных молекулярных осей на плоскость слоя, что эквивалентно свободному вращению молекул вокруг их продольных осей. Фаза J (G) получается из фазы B согласованным наклоном продольных осей молекул относительно нормали к плоскости слоя в направлении вершины (стороны) гексагона и имеет моноклинную элементарную ячейку со стороной $a < b$ ($a > b$). В фазе E молекулы, ортогональные плоскости слоев, образуют орторомбическую решетку с отсутствием свободного вращения молекул вокруг их продольных осей. При этом центры молекулярных проекций на плоскость слоя для молекул, ближайших к узлам двумерной прямоугольной ячейки, образуют эффективную ячейку, близкую к искаженной гексагональной. Это обеспечивает относительно плотную гексагональную упаковку концевых цепей, углеродный остов которых в *транс*-конформации нормален плоскости слоя. Фаза K (H) получается из фазы E согласованным наклоном продольных осей молекул относительно нормали к плоскости слоя в направлении вершины (стороны) этого эффективного гексагона и имеет моноклинную элементарную ячейку со стороной $a < b$ ($a > b$). Для фаз J*, G*, K* и H*, состоящих из хиральных молекул, геликоидальная структура не образуется.

Таким образом, в отношении неравенства $a < b$ ($a > b$) и направления наклона молекул относительно вершины (стороны) гексагона (эффективного гексагона) фазы SmI, J, K (SmF, G, H) подобны.

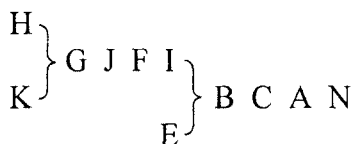
Таблица 1.8

Варианты жидкокристаллического полиморфизма. Цифрами указано число фаз между кристаллической (слева) и изотропной (справа).

| 1 | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | 6 |
|---|-----|----|-------------------|-------------------|------|------|-------|---|
| N | AN | IC | CAN | JCA | BCAN | GFCA | GBCAN | GFBCAN |
| A | CN | GC | BAN ⁺ | GCA | ICAN | HGCA | JICAN | GJICAN |
| C | BN | EC | GAN | ECA | GCAN | | GICAN | G*J ⁺ I ⁺ C*AN ⁺ |
| B | GN | EB | EAN | GBA | JBAN | | GFCAN | KJICAN |
| I | EN | GI | BC*N [*] | HBA | GBAN | | HGCAN | K*J ⁺ I ⁺ C*AN ⁺ |
| E | CA | GF | ICN | EBA ⁺⁺ | EBAN | | KJICN | HGFCAN |
| | BA | | ECN | GFA | HGCN | | HGICN | |
| | HA | | GBN | GBC | GBCA | | GFICA | |
| | EA | | BCA | FIC | EBCA | | GJICA | |
| | BC | | ICA | GIC | JICA | | KJICA | |
| | BC* | | FCA | GFB | GICA | | HGICA | |

Примечание. ⁺ Существует вариант B_{Cr}B_{hex}AN; ⁺⁺ существует вариант EB_{Cr}B_{hex}A.

Появление жидкокристаллических фаз слева направо между кристаллической и изотропно-жидкой по мере роста температуры в вариантах полиморфизма для всех известных соединений подчиняется следующей последовательности [98],



6

в которой порядок следования фаз Н и К для известных объектов не определен. Однако отмеченное подобие фаз SmI, J, K (SmF, G, H) и наличие переходов G–J и SmF–SmI (соединения 9 и 10, табл. 1.7) с ростом температуры позволяет предполагать возможность перехода Н–К. Отметим выделенное положение фазы Е, не встречающейся в сочетаниях с другими высокоупорядоченными смектиками или пластическими кристаллами за исключением фаз SmB и В (соединения 3, 4, 8, табл. 1.7). Анализ полиморфизма известных соединений из справочной литературы [19,51,58] дает возможные варианты сочетаний жидкокристаллических фаз, отраженные в табл. 1.8, которая существенно дополняет аналогичную таблицу работы [98]. Многие варианты полиморфизма для соединений, представленных в табл. 1.8, соответствуют данным табл. 1.7.

Интересной особенностью табл. 1.8 является отсутствие фазы Е в известных вариантах пентаморфизма, тогда как последовательность 6 исключает ее появление в вариантах гексаморфизма. Подобие фаз К, J,

SmI (H, G, SmF) проявляется в часто наблюдаемых сочетаниях KJI , JI (HGF , HG , GF), предшествующих фазе SmC . Причем фазе J (G) всегда предшествует фаза K (H). Это свидетельствует о размораживании вращений молекул вокруг их продольных осей, нарушении дальнего трехмерного позиционного порядка, исчезновении дальнего гексатического порядка и нарушении ближнего позиционного порядка молекул как последовательных этапов перехода от пластических кристаллов K и H к смектику C с ростом температуры. То же наблюдается для известных последовательностей $B-SmB-SmA-N$ и $E-B-SmB-A$ [51] в ортогональных смектиках. Сопоставление структуры молекул с соответствующими им вариантами полиморфизма дает ключ к пониманию роли отдельных молекулярных степеней свободы в устойчивости жидкокристаллических фаз.

1.6. Дискотики $Col_{h(o,d)}$

Колончатые дискотики Col_h представляют собой оптически одноосные ЖК с двумерной гексагональной решеткой молекулярных колонок. Оси колонок совпадают с направлением директора \mathbf{n} для нормалей к плоскости остовов дискообразных молекул в колонках. Направления \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$ эквивалентны. Макроскопическая симметрия дискотиков Col_h соответствует точечной группе симметрии D_{6h} . Корреляция между продольными смещениями колонок отсутствует и они свободно скользят друг относительно друга. Это свидетельствует об отсутствии взаимного проникновения соседних колонок и ориентационно-разупорядоченном состоянии концевых фрагментов гибких периферийных цепей дискогенных молекул, представленных в табл. 1.3. Расстояние d между центрами колонок в гексагональной решетке меньше молекулярного диаметра $d_M^{(i)}$, соответствующего распрямленной *транс*-конформации концевых цепей, а также статистически-равновесного диаметра $d_M^{(f)}$ изолированной свободной молекулы. Так для гомолога $n = 5$ ряда **7a** (табл. 1.3) в фазе Col_{ho} экспериментальное значение $d = 18.94 \text{ \AA}$ [101] заметно меньше теоретических значений $d_M^{(i)} = 24.43$ и $d_M^{(f)} = 22.65 \text{ \AA}$ [102]. Это указывает на существенную конформационную разупорядоченность гибких цепей и эффективное заполнение ими свободного объема, приходящегося на цепи, что препятствует взаимному проникновению соседних колонок.

В дискотиках Col_{ho} (ordered) имеется дальний позиционный порядок в расположении центров тяжести молекулярных остовов в каждой

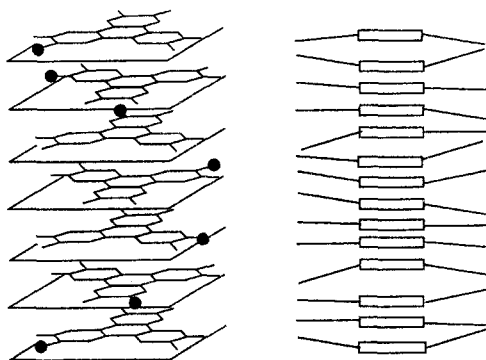


Рис. 1.6. Геликоидальная структура и модуляция плотности в дискотиках Col_{ho}.

колонке. Дальний ориентационный порядок молекулярных осей, лежащих в плоскости остова, в колонках отсутствует.

При плотной упаковке ароматических остовов в колонке расстояние d_c между остовами, представляющими собой плоские системы конденсированных фенильных колец, близко к ван-дер-ваальсовой толщине 3.6 Å фенильного кольца [101]. В то же время конформационно-разупорядоченному состоянию концевых парафиновых цепей соответствует межчастичное расстояние $d_p \approx 4.5$ Å [101]. Кроме этого, наиболее устойчивой конформации ближайших к остову фрагментов гибких цепей в соединениях типа **4** [67], **7a–7c** [103,104] и **8a,b** [105] соответствует расположение углеродного скелета цепи в плоскости, которая нормальна плоскости остова. Причем соседние цепи отклоняются в противоположных направлениях от плоскости остова. Выход цепей из плоскости остова, наряду с их конформационной разупорядоченностью и соотношением $d_p > d_c$, препятствует эквидистантному расположению остовов вдоль оси колонки дискотика Col_{ho}. Поэтому фазу Col_{ho} образуют молекулы с относительно короткими цепями [106].

Для рыхлых молекул с осями симметрии C_n ($n = 2 \div 4$) и большим свободным объемом, приходящимся на цепи в колонках, стерические затруднения плотной упаковки остовов могут частично сниматься относительными поворотами молекул с возникновением геликоидальной структуры внутри колонок (рис. 1.6). Период геликоида P может быть несоразмерен параметру d_c . Например, для фазы Col_{ho} соединений **6** ($R = OC_8H_{17}$) и **7a** ($n = 5$) период P составляет соответственно 7 [107] и 13 Å [101]. При этом корреляция направлений вращения в разных колонках отсутствует.

Для молекул, у которых число периферийных цепей равно 6–8, различие d_c и d_p может приводить к модуляции плотности молекул

вдоль оси колонки, показанной на рис.1.6 [108], причем для отдельных объектов эта модуляция может сочетаться с наличием геликоидальной структуры [107]. Дополнительным фактором, препятствующим эквидистантному расположению молекулярных центров тяжести вдоль оси колонки и влияющим на период геликоида P , может быть неплоская форма молекулярного ароматического остова дискогенных молекул. Например, для молекул трифениленов **7** в табл. 1.3 из-за стерических эффектов атомов Н в *орто*-положениях внешних фенильных колец (как и в молекуле фенантрена) плоскости этих колец не копланарны между собой и с плоскостью центрального кольца.

Дискотики Col_{hd} (**disordered**) отличаются от дискотиков Col_{ho} отсутствием дальнего позиционного порядка центров тяжести молекулярных остовов в колонках, которые представляют собой одномерную жидкость. Эту фазу могут образовывать молекулы с достаточно длинными цепями типа **7c** и **8b,c** (табл. 1.3) с $n > 10$ [106]. В отличие от смектиков А с одномерным позиционным упорядочением молекул вдоль директора \mathbf{n} , в дискотиках $Col_{h(o,d)}$ имеет место гораздо более сильная связь ориентационного упорядочения молекулярных остовов с их одномерным позиционным упорядочением внутри колонок и двумерным позиционным упорядочением самих колонок. Это проявляется в сильном повышении степени ориентационной упорядоченности молекулярных остовов при переходе от фазы Col_{hd} к фазе Col_{ho} [49,109] и при фазовом переходе N_D-Col_{hd} [60].

Г л а в а 2

ВЛИЯНИЕ ЛАТЕРАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ОДНООСНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

Замещение атомов в молекуле приводит к изменению целого комплекса ее свойств, которые можно условно разделить на три группы – геометрические, дисперсионные и полярные. Все они оказывают влияние на мезоморфные свойства молекул и дают вклад в стерический эффект заместителей. Однако их относительная важность зависит от особенностей химической, электронной и пространственной структуры молекул. Поэтому последовательный анализ каждой из этих групп свойств на примере соответствующих классов ЖК позволяет количественно оценить типичные значения вкладов той или иной группы свойств в наблюдаемый суммарный эффект изменения термостабильности мезофазы в результате замещения. Ниже будет рассмотрено влияние каждой из отмеченных групп свойств на термостабильность нематиков и смектиков А лишь в той мере, насколько это необходимо для понимания стерического эффекта заместителей.

Изменение конформации несопряженных фрагментов, вызванное стерическими затруднениями объемных заместителей, может сопровождаться изменением формы молекул и их геометрической анизотропии в результате нарушения копланарности фрагментов, увеличения поперечного размера молекулы при фиксированном продольном, либо при одновременном изменении продольного и поперечного размеров. Проявление этих факторов в мезоморфных свойствах молекул и термостабильности мезофаз зависит от особенностей молекулярной структуры и места введения заместителя.

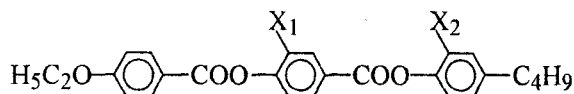
2.1. Одиночное замещение

При фиксированной длине молекулы изменение термостабильности мезофазы, характеризуемое разностью

$$\Delta T_{NI}(H-X) = T_{NI}(H) - T_{NI}(X), \quad (2.1.1)$$

зависит от места введения заместителя. В отсутствие экранирования заместителя снижение термостабильности больше при замещении цен-

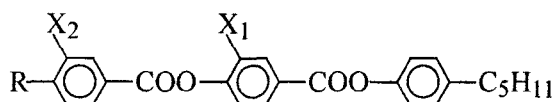
трального фрагмента молекулы. Это видно на примере соединения 7 [58],



7

| X ₁ | X ₂ | Cr | N | I | $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ |
|-----------------|-----------------|----|-----|---|------------------------------------|
| H | H | • | 124 | • | 231 |
| CH ₃ | H | • | 91 | • | 179 |
| H | CH ₃ | • | 113 | • | 188 |
| | | | | | 43 |

для которого даже при X = H плоскость COO составляет с замещаемым фенильным кольцом двугранный угол $\phi_1 = 65 \div 90^\circ$ [110,111]. Из-за слабого π -электронного сопряжения мостика COO с замещаемым кольцом введение заместителя приводит к уширению молекулы и увеличению угла ϕ_1 , несущественно изменяя анизотропию молекулярной поляризуемости. Аналогичный эффект наблюдается и для соединений 8 [58]



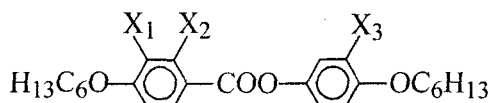
8

| R | X ₁ | X ₂ | Cr | SmC | SmA | N | I | $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ |
|---------------------------------|----------------|----------------|-------|-----------|-------|---------|---|------------------------------------|
| C ₆ H ₁₃ | H | H | • 74 | — | • 78 | • 169 | • | |
| | Br | H | • 50 | — | — | • 108.5 | • | 60.5 |
| | H | Br | • 57 | (• 48) | — | • 117 | • | 52 |
| OC ₈ H ₁₇ | H | H | • 85 | • 102 | • 152 | • 186 | • | |
| | Br | H | • 70 | — | — | • 133 | • | 53 |
| | H | Br | • 125 | (• 100.5) | — | • 150 | • | 36 |

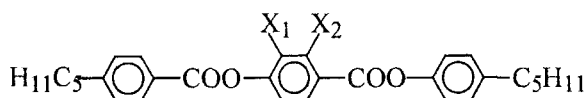
в которых заместители X₁ и X₂ увеличивают ширину молекулы в двух взаимно-перпендикулярных направлениях. Из-за вращения молекул вокруг их продольных осей в нематической и смектической А фазах это различие не проявляется в различном влиянии заместителей на нематогенные и смектогенные свойства: в обоих случаях центральное положение заместителя приводит к исчезновению фазы SmA.

Однако при заторможенном вращении молекул в фазе SmC ее стабильность весьма чувствительна к таким факторам, как положение заместителя в молекуле, ориентация связи C—X по отношению к плоскости наклона молекул в слое и ориентация дипольного момента связи C—X относительно молекулярного остова. При X₂-замещении 8 монокристаллическая фаза SmC сохраняется, а при X₁-замещении она исчезает из-за сильного увеличения межмолекулярных расстояний в направлении, перпендикулярном плоскости наклона молекул в смектическом слое.

Слабая асимметрия эффекта наблюдается и при замещении терминальных или центрального фенильных колец в приведенных ниже соединениях **9** и **10** [58] с симметричными молекулами.

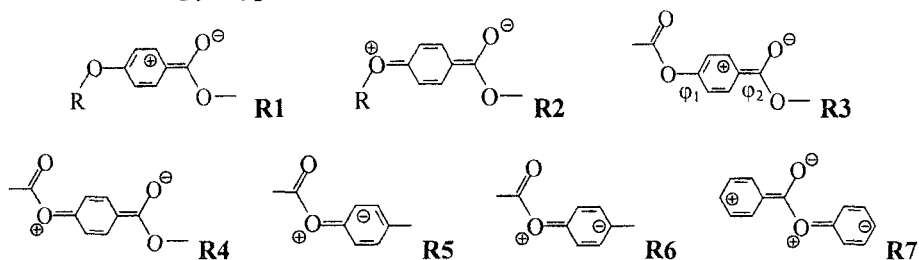
**9**

| X ₁ | X ₂ | X ₃ | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|----------------|-----------------|----------------|--------|------|--------|---|----------------------|
| H | H | H | • 64.5 | — | • 90 | • | |
| F | H | H | • 65.5 | — | • 70 | • | 20 |
| H | F | H | • 39 | — | • 68 | • | 22 |
| H | H | F | • 42 | • 66 | • 72 | • | 18 |
| H | CH ₃ | H | • 28 | — | (• 26) | • | 64 |

**10**

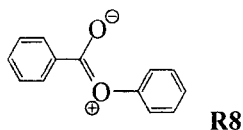
| X ₁ | X ₂ | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|----------------|----------------|------|-------|---|----------------------|
| H | H | • 78 | • 180 | • | |
| Cl | H | • 67 | • 130 | • | 50 |
| H | Cl | • 40 | • 122 | • | 58 |

Отметим различие значений ΔT_{NI} для X₁- и X₂-заместителей в каждом из соединений **9** и **10**, возрастающее при переходе от **9** к **10** с ростом объема заместителя. Это может быть обусловлено влиянием заместителя X₂ на степень π -электронного сопряжения фрагмента COO с замещаемым фенильным кольцом. Для незамещенных молекул **9**, **10** резонансные структуры

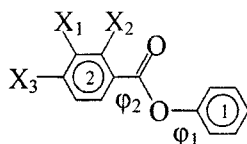


приводят к делокализации π -электронной плотности по сопряженным фрагментам и способствуют уменьшению углов внутреннего вращения ϕ_2 (**R1–R4**, **R7**) и ϕ_1 (**R2**, **R4–R7**). Сопряжение кислорода O⁺ с фенильным кольцом в структурах **R4–R7** эффективно только при малом угле ϕ_1 и существенно ослаблено при больших значениях ϕ_1 , обусловленных стерическим отталкиванием атома O группы COO и атома H в *орто*-положении O-фенильного кольца. Поэтому влияние структуры **R4** на угол ϕ_2 можно считать слабым по сравнению со структурой **R3**. В структуре **R7** дипольные моменты π -системы для двух фрагментов

молекулы взаимно параллельны и расположены так, что усиливают друг друга, в результате чего можно ожидать некоторой корреляции в изменении углов $\varphi_{1,2}$. Как видно из структур **R1–R7**, мостик COO не передает сопряжение между фенильными кольцами. Резонансная структура

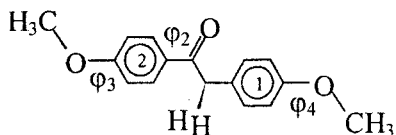


только затрудняет вращение молекулярных фрагментов вокруг связи C–O и способствует расположению связей $C_{ar}-C-O-C_{ar}$ в одной плоскости. Эти заключения соответствуют данным рентгеноструктурного анализа производных **11** в кристаллической фазе [112,113].

**11**

| X_1 | X_2 | X_3 | φ_1 | φ_2 | φ_{12} |
|-------|-------|-------|-------------|-------------|----------------|
| H | H | H | 65.1 | 9.8 | 55.7 |
| H | H | H | 67.5 | 9.1 | 56.2 |
| F | H | H | 72.9 | 8.1 | 66.0 |
| H | F | H | 76.0 | 17.0 | 57.5 |
| H | H | F | 62.5 | 2.2 | 56.7 |

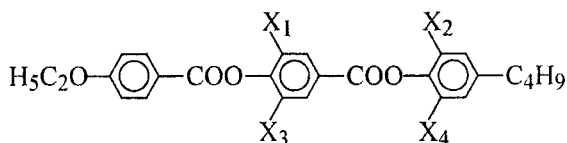
Здесь приведены значения углов $\varphi_{1(2)}$ (в градусах) между плоскостями первого (второго) фенильного кольца и мостика COO, а также угла φ_{12} между плоскостями фенильных колец. Для всех объектов связи $C_{ar}-C-O-C_{ar}$ лежат в одной плоскости. Для незамещенной молекулы угол φ_2 мал. Для всех соединений плоскости фенильных колец отклонены в одну сторону от плоскости COO и $\varphi_{12} < \varphi_1$, что отражает корреляцию в изменении углов $\varphi_{1,2}$. Стерический эффект атома F в позиции X_2 проявляется в повышении φ_2 . Полярное сопряжение π -донорного заместителя F в X_3 -положении с акцепторной группой COO через фенильное кольцо приводит к снижению φ_2 по сравнению с незамещенной молекулой. Вследствие отсутствия сопряжения фенильных колец между собой через мостик COO угол φ_1 непосредственно не зависит от положения или электронных свойств заместителей во втором фенильном кольце и определяется эффектами молекулярной упаковки в кристалле, которые чувствительны к положению заместителя во втором кольце. Полярное сопряжение более сильного терминального донора OSN_3 через фенильное кольцо с акцепторной группой COO молекулы **12** в кристаллической фазе приводит к снижению φ_2 и $\varphi_{3,4}$ до нуля при $\varphi_{12} = 62^\circ$ [114]. Это объясняет слабое проявление стерического эффекта



12

X_2 -заместителя (увеличения угла ϕ_2) и малое различие значений ΔT_{NI} при X_1 - и X_2 -замещении соединения **9**, а также более заметное изменение ϕ_2 при X_2 -замещении соединения **10** и различие значений ΔT_{NI} для более объемных X_1 - и X_2 -заместителей этого соединения.

Асимметрия эффекта замещения центрального и периферийных фенильных колец усиливается при замещении нескольких атомов, если это ведет к усилению асимметрии молекулярной формы. Для соединения **13** [58]

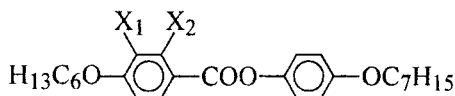


13

| X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|--------|--------|--------|--------|-------|-------|---|----------------------|
| CH_3 | H | CH_3 | H | • 122 | • 129 | • | 102 |
| H | CH_3 | H | CH_3 | • 143 | • 145 | • | 86 |

сравнение с **7** показывает аддитивное влияние заместителей на T_{NI} при замещении одного и того же кольца, а также более высокую термостабильность нематической фазы асимметрично-замещенных молекул.

Повышение значений T_{NI} для нематиков с полярными молекулами асимметричной формы по сравнению с симметричными мезогенами является следствием молекулярно-статистической теории [115], качественно согласующимся с рассмотренными примерами. В теории полярная асимметрия молекул учитывается в приближении двухчастичных кластеров дополнительным слагаемым в энергии межчастичного ориентационного взаимодействия без конкретизации связи соответствующего параметра с молекулярными свойствами: полярностью, асимметрией молекулярной формы или поляризуемости. Латеральное замещение терминальных фенильных колец приводит к появлению стерического диполя, характеризующего асимметрию распределения массы или поляризуемости. В нематической фазе вследствие ее пространственной однородности тенденция к антипараллельному спариванию стерических диполей понижает энергию мезофазы и повышает T_{NI} . Но более сильного проявления этого спаривания следует ожидать в повышении устойчивости фазы SmA для асимметрично-замещенных молекул по сравнению с симметрично-замещенными. Это видно на примере соединения **9** и изомерного ему соединения **14** [27].

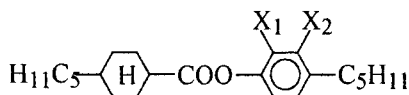


14

| X_1 | X_2 | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-------|-------|------|----------|--------|---|----------------------|
| H | H | • 55 | – | • 87.0 | • | |
| F | H | • 63 | (• 56.5) | • 71.5 | • | 15.5 |
| H | F | • 44 | – | • 70.9 | • | 16.1 |

Незначительное удлинение терминальной цепи незамещенного фенильного кольца увеличивает стерический диполь молекулы **14** настолько, что X_1 -замещение приводит к появлению монотропной фазы SmA, в отличие от **9** с симметричной незамещенной молекулой. В то же время значения T_{NI} для заместителей $X_{1,2}$ в **9** (**14**) близки между собой.

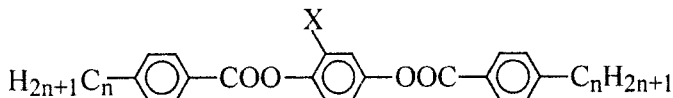
Направление стерического диполя симметричной незамещенной молекулы **9** зависит от направления связи C=O в мостике COO. Так, X_1 -замещение **9** ведет к уменьшению, а X_3 -замещение – к увеличению стерического диполя незамещенной молекулы. Последнее и объясняет появление фазы SmA при X_3 -замещении. Замена фенильного кольца на циклогексановое при переходе от **9** к **15** [27] усиливает асимметрию распределения поляризуемости по длине молекулы и приводит к появлению фазы SmA даже в отсутствии заместителя и при меньшей длине цепей.



15

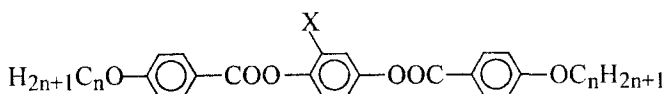
| X_1 | X_2 | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-------|-------|--------|----------|--------|---|----------------------|
| H | H | • 36.8 | (• 28.3) | • 47.1 | • | |
| F | H | • 17.5 | – | • 36.5 | • | 10.6 |
| H | F | • 27.5 | (• 18.7) | • 26.3 | • | 20.8 |

Отличие значения $\Delta T_{NI}(H-F)$ для X_1 -замещения в сравнении с **9** обусловлено частичным экранированием заместителя большой шириной циклогексанового кольца по сравнению с фенильным (п. 2.2).



16

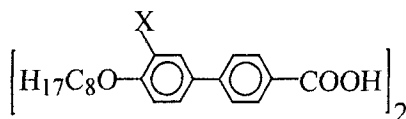
| n | X | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-----|-----------------|---------|---------|---|----------------------|
| 6 | H | • 126.8 | • 169.3 | • | |
| | CH ₃ | • 85 | • 122.7 | • | 46.3 |
| 7 | H | • 115 | • 164 | • | |
| | Cl | • 79 | • 124 | • | 40 |
| | CH ₃ | • 79 | • 122 | • | 42 |
| | Br | • 82 | • 113 | • | 51 |



17

| n | X | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ |
|----|-----------------|---------|-----------|---------|---|------------------------------------|
| 1 | H | • 217.0 | (• 178.0) | • 301.0 | • | |
| | CH ₃ | • 165.9 | (• 123.0) | • 252.1 | • | 48.9 |
| | F | • 173.0 | (• 140.0) | • 278.5 | • | 22.5 |
| | Cl | • 162.0 | — | • 252.4 | • | 48.6 |
| | Br | • 161.4 | — | • 241.4 | • | 59.9 |
| | I | • 173.4 | — | • 222.9 | • | 78.1 |
| 12 | H | • 109.1 | • 155.7 | • 171.5 | • | |
| | CH ₃ | • 80.2 | • 87.8 | • 136.1 | • | 35.4 |

К аналогичному эффекту приводит удлинение молекулярного остова, что видно при сравнении соединений **9** с **16** и **18** [3,58]. Для соединений **18** структурными единицами мезофазы являются ассоциаты пар молекул, образованные водородными связями между фрагментами COOH, так что их ароматический остов включает 5 циклических фрагментов.



18

| X | Cr | SmC | N | I | $\Delta T_{\text{NC}}(\text{H-X})$ | $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ |
|-----------------|---------|----------|---------|---|------------------------------------|------------------------------------|
| H | • 183 | • 255 | • 264.5 | • | | |
| F | • 119.5 | • 254.5 | • 255.5 | • | 0.5 | 9 |
| Cl | • 146 | • 225 | • 233 | • | 30 | 31.5 |
| CH ₃ | • 150 | • 213 | • 237 | • | 42 | 27.5 |
| Br | • 160 | • 214 | • 224 | • | 41 | 40.5 |
| I | • 180.5 | • 192.5 | • 214 | • | 62.5 | 50.5 |
| NO ₂ | • 173.5 | • 179.5* | • 214** | • | 41 | 50.5 |

* $T(\text{SmC-SmA})$, ** $T(\text{SmA-I})$

Отметим, что, как и в соединении **8**, замещение терминального фенильного кольца в **18** не приводит к исчезновению фазы SmC даже для объемных заместителей. Из-за симметричной формы димеров **18** замещение не изменяет стерического диполя молекулы.

При неизменной длине молекулы увеличение объема вводимого заместителя приводит к понижению термостабильности нематической и смектической фаз [3,6,116,117]. В качестве примера рассмотрим соединения **16** ($n = 7$), **17** ($n = 1$) [58,118], **18** и **19** [14] с разной длиной остова и концевых цепей.

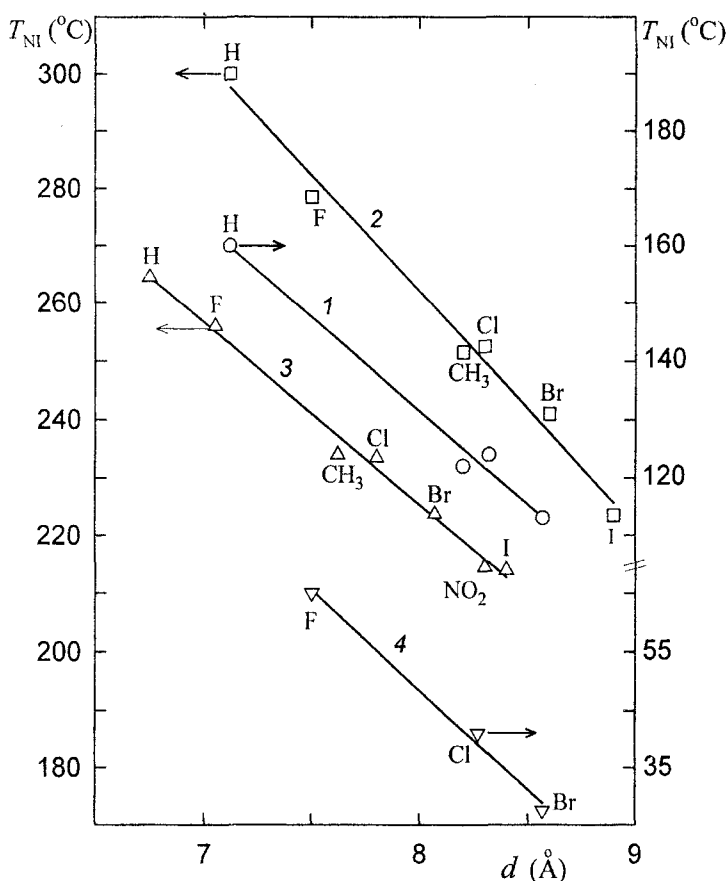
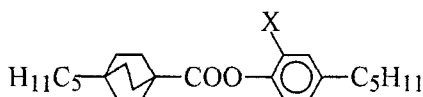


Рис. 2.1. Зависимости температур фазовых переходов N–I для соединений 16 ($n = 7$) (1), 17 ($n = 1$) (2), 18 (3) и 19 (4) от диаметра d замещенной молекулы.



19

| X | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|----|----|------|---|----------------------|
| H | • | 31 | • | 64.5 |
| F | • | 26 | • | 65 |
| Cl | • | 35.5 | • | 41 |
| Br | • | 14.5 | • | 27 |
| CN | • | 27.5 | • | 29.5 |

На рис. 2.1 представлены зависимости температур T_{NI} для соединений 16–19 от диаметра d замещенной молекулы, определяемого как минимальный диаметр цилиндра, в котором помещается остов молекулы без учета влияния концевых фрагментов. В отсутствие экранирования заместителя учет различия диаметров d_0 незамещенных молекул 16–18 приводит к сдвигу графиков рис. 2.1 как целого параллельно оси абсцисс, не изменяя их формы. Для перехода N–I зависимости

$\Delta T_{NI}(H-X)$ от d имеют линейный характер, причем с ростом длины молекулы l в ряду **17–16–18** отношение $\kappa = |\Delta T|/\Delta d$ уменьшается от 40 до 32 и 31 град./Å. Отметим также отсутствие корреляции параметра κ с абсолютным значением $T_{NI}(X = H)$. В ряду **17–16–18** первый изменяется как 1.29:1.03:1, а второе – как 1.14:0.6:1.

Для соединений **16**, **17** и **19** увеличение ван-дер-ваальсова радиуса заместителя r_X наряду с ростом $d \sim r_X$ сопровождается увеличением двугранного угла $\varphi(r_X)$ между плоскостями мостикового фрагмента СОО и замещенного фенильного кольца. В результате для молекул со свободным вращением вокруг их продольных осей имеет место зависимость $T_{NI}[r_X, \varphi(r_X)]$ и можно записать

$$\frac{dT_{NI}}{dr_X} = \left(\frac{\partial T_{NI}}{\partial r_X} \right)_{\varphi} + \left(\frac{\partial T_{NI}}{\partial \varphi} \right)_{r_X} \frac{d\varphi}{dr_X}. \quad (2.1.2)$$

Первое слагаемое в правой части характеризует чистый эффект влияния уширения молекулы на T_{NI} , тогда как второе слагаемое представляет собой вклад стерического эффекта заместителя в изменение T_{NI} . Для соединения **18** присутствует только первое слагаемое в (2.1.2). Близость параметров κ для соединений **16**, **19** и **18** означает, что для первых двух из них с отсутствием π -электронного сопряжения фрагмента СОО и фенильного кольца второе слагаемое в (2.1.2) пренебрежимо мало по сравнению с первым. Таким образом, для мезогенов с отсутствием сопряжения актуальных фрагментов можно принять $(\partial T_{NI} / \partial \varphi)_{r_X} = 0$. При заторможенном вращении молекул вокруг их продольных осей двусность их формы, зависящая от φ , будет давать вклад в оба слагаемые в правой части (2.1.2) и $(\partial T_{NI} / \partial \varphi)_{r_X} \neq 0$.

Регулярность изменения $T_{NI}(d)$ свидетельствует об определяющей роли геометрической анизотропии замещенных молекул в термостабильности нематической фазы и малой роли полярности молекул. Для замещенных бензола дипольные моменты заметно различаются [119] и изменяются нерегулярно в следующем ряду:

| | | | | | | | |
|-----------|---------|---------|---------|---------|-----------------|-----------------|---------|
| X | F | Cl | Br | I | CH ₃ | NO ₂ | CN |
| μ (D) | 1.4÷1.7 | 1.2÷1.7 | 1.4÷1.7 | 1.0÷1.7 | 0.1÷0.6 | 2.0÷4.3 | 3.6÷4.4 |

(2.1.3)

Орто- и *мета*-замещение фенильных колец в большей степени увеличивают поперечную составляющую дипольного момента молекулы и способствует усилению корреляций поперечных молекулярных осей.

Изменение $T_{NA}(d)$ имеет нерегулярный характер. Для заместителей–галогенов с близкими значениями μ наблюдается довольно регулярное изменение T_{NA} , однако для H- и CH₃-производных **18** термостабильность фазы SmA ниже, а для NO₂ – выше ожидаемой. Эти особен-

ности можно связать с важной ролью диполь-дипольных взаимодействий в относительной стабильности смектических фаз [3,6]. Увеличение дипольного момента связи C–NO₂ и энергии диполь-дипольного взаимодействия молекул частично компенсирует эффект увеличения межмолекулярного расстояния за счет уширения молекул. Замена H на CH₃ (F) сопровождается заметным (малым) уширением молекулы при малом (заметном) изменении μ , что объясняет понижение (неизменность) температуры $T_{NI}(X)$.

Для интерпретации отмеченных особенностей изменения $T_{NI}(d)$ в зависимости от молекулярной структуры в рамках молекулярно-статистической теории ЖК необходим учет дисперсионного притяжения и стерического отталкивания анизотропных молекул. В работе [120] предложен вариант интерполяции между теориями Майера–Заупе и Онзагера, в рамках которых ориентационная упорядоченность молекул в нематической фазе обусловлена соответственно только анизотропным дисперсионным притяжением молекул и их стерическим отталкиванием. Молекулы моделировались сфероцилиндрами (цилиндр длиной l и диаметром D , ограниченный концевыми полусферами того же диаметра) с полной длиной $L = l + D$ и диаметром D . Учет эффекта исключенного объема для таких частиц в нематической фазе приводит к выражению [120]

$$T_{NI} = \frac{A}{k_B v_m^2} \left(4.54 - \frac{5\pi\Delta v}{32v_m} \right)^{-1}, \quad (2.1.4)$$

где A – константа, не зависящая от формы молекулы; $v_m = (\pi/4)D^2L(1 - D/3L)$ – объем молекулы, приближенно принимаемый равным объему v , приходящемуся на молекулу в среде; $\Delta v = 2DL^2(1 - D/L)^2$. Слагаемое $\sim \Delta v$ в скобках обусловлено исключенным объемом анизотропных молекул и обращается в нуль при $L = D$ для сферически симметричных молекул, как в теории Майера–Заупе.

С использованием переменной $x = D/L$ формулу (2.1.4) можно привести к виду

$$T_{NI}(x) = \frac{64A}{5k_B\pi^2 L^6} \left[x^3(1 - x/3)(5.207x - 1)(1 - 0.426x) \right]^{-1}. \quad (2.1.5)$$

Отсюда видно, что при удлинении молекулы и снижении x величина $T_{NI}(x)$ неограниченно возрастает при $x \rightarrow x_0 = 1/5.207 = 0.192$. Для более длинных молекул нематическая фаза стабильна при всех температурах, чего не наблюдается в действительности. При фиксированном L для сравнения с экспериментом удобно использовать нормированную зависимость, приведенную на рис. 2.2.

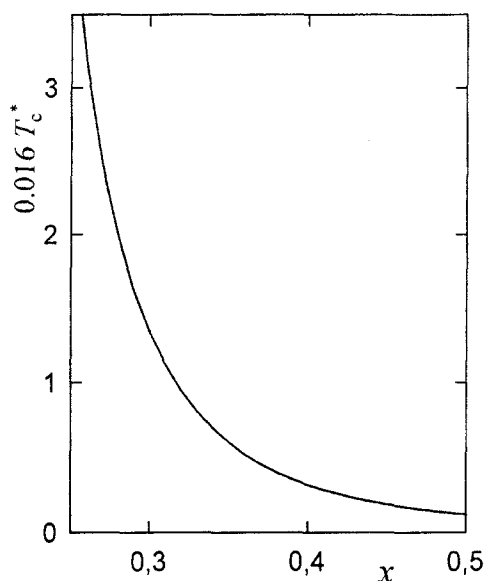


Рис. 2.2. Зависимость T_c^* (2.1.6) от $x = D/L$.

$$T_c^*(x) = [x^3(1 - x/3)(5.207x - 1)(1 - 0.426x)]^{-1}, \quad (2.1.6)$$

При $x > x_0$ снижение $T_{NI}(x)$ с ростом x качественно соответствует данным рис. 2.1 и другим объектам [121]. Однако в теории с ростом L и снижением x производная $|dT_{NI}(x)/dx|$ и параметр $\kappa = |\Delta T_{NI}|/\Delta D$ возрастают, тогда как в эксперименте последний уменьшается. Далее, теория предсказывает увеличение κ с ростом абсолютной величины T_{NI} для незамещенной молекулы, что также противоречит рассмотренным выше примерам.

При фиксированном D переход в (2.1.5) к переменной $y = L/D$ дает нормированную зависимость

$$T_c^*(y) = \frac{5k_B\pi^2 D^6}{64A} T_{NI}(y) = [(y - 1/3)(5.207 - y)(y - 0.426)]^{-1}, \quad (2.1.7)$$

показанную на рис. 2.3. Здесь предсказываемый рост T_{NI} с ростом L и $y > 3.5$ может качественно соответствовать изменению T_{NI} с удлинением молекулярного остова для отдельных жестких молекул. Однако интерпретация немонотонного изменения $T_{NI}(n)$ в некоторых гомологических рядах известных ЖК с ростом номера гомолога n (удлинения молекул за счет их концевых цепей) на основании немонотонной зависимости $T_{NI}(y)$ (2.1.7) [120] противоречит наблюдаемому для реальных соединений стремлению $T_{NI}(n) \rightarrow T_l$ к предельному значению T_l (п. 3.3) вместо неограниченного возрастания $T_{NI}(n)$.

При анализе зависимостей $T_{NI}(L/D)$ в теории не учитывается изменение констант дисперсионного взаимодействия с изменением параметра

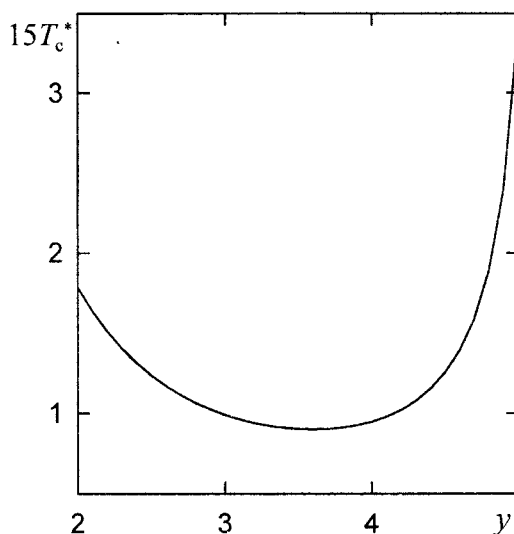
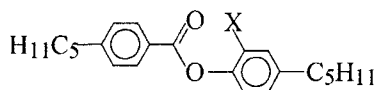


Рис. 2.3. Зависимость T_c^* (2.1.7) от $y = L/D$.

тров L и D , что важно при анализе зависимости T_{NI} от изменения молекулярных параметров [122]. Успех теоретических предсказаний существенно зависит от степени соответствия молекулярной модели реальной форме молекул и от корректного учета их исключенного объема. Известные выражения для последнего получены пока только для идеализированных моделей типа стержней, дисков, эллипсоидов и ряда других симметричных полностью выпуклых тел, тогда как введение заместителя приводит к локальному асимметричному изменению формы молекул, определяющему характер относительно плотной упаковки молекул при близкодействующем характере их взаимодействия в мезофазе.

2.2. Экранирование заместителя

Если латеральный заместитель полностью или частично экранируется особенностями молекулярной формы и замещение приводит к менее сильному уширению молекулы, то изменение термостабильности мезофаз определяется комплексом геометрических, полярных и электронных свойств замещенной молекулы. В соединении **19** атом F экранируется полностью, а более объемные заместители – только частично. Отметим, что здесь зависимость $\Delta T_{\text{NI}}(d)$ также имеет линейный характер (рис. 2.1) с параметром $|\Delta T/\Delta d| = 34$ град./Å, несколько заниженным из-за экранирования атома F. Сравнение F-замещенных соединений **15**, **19** и **20** [58] показывает, что замена фенильного кольца на циклогексановое и бициклооктановое

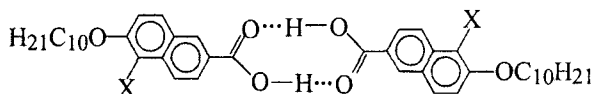


20

| X | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|---|--------|----------|---|----------------------|
| H | • 34.8 | (• 25.9) | • | |
| F | • 1.5 | • 4.7 | • | 21.2 |

снижает ΔT_{NI} в каждом случае на 11° за счет усиления экранирования заместителя. Во всех этих соединениях при $X=H$ плоскость σ_{COO} мостикового фрагмента COO составляет двугранный угол $\varphi \approx 60 \div 90^\circ$ с плоскостью σ_X замещаемого фенильного кольца, а для соединения **20** совпадает с плоскостью σ_{Ph} второго фенильного кольца [110,111,123, 124]. Эффект замещения сводится к увеличению φ и уширению молекулы в плоскости σ_X . Для фенильного кольца с шириной $d_1 = 6.7 \text{ \AA}$ и толщиной $d_2 = 3.4 \text{ \AA}$ относительное уширение замещенной молекулы больше, чем для циклогексанового с $d_1 = 6.7 \text{ \AA}$, $d_2 = 5.3 \text{ \AA}$ или бициклооктанового с $d_1 = d_2 = 6.3 \text{ \AA}$. Увеличение площади поперечного сечения незамещенной молекулы в ряду **20–15–19** приводит к экранированию эффекта замещения и снижению $\Delta T_{NI}(H-F)$.

В качестве примера более сильного экранирования заместителей можно привести соединение **21** [3], для которого все циклические фрагменты лежат в одной плоскости.



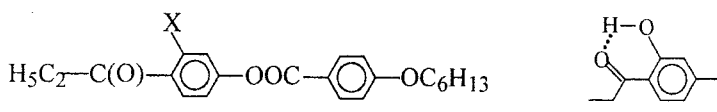
21

| X | Cr | SmC | N | I | $\Delta T_{NC}(H-X)$ | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-----------------|---------|-----------|---------|---|----------------------|----------------------|
| H | • 139.8 | • 147 | • 181 | • | | |
| Cl | • 167 | • 186.5 | • 192.5 | • | -39.5 | -11.5 |
| Br | • 167 | • 182.5 | • 189.5 | • | -35.5 | -8.5 |
| I | • 165 | (• 164.5) | • 178.5 | • | -17.5 | 2.5 |
| NO ₂ | • 175 | (• 166.5) | - | • | -19.5 | - |

Экранирование заместителей Cl и Br приводит к отсутствию уширения молекулы и повышению термостабильности нематической фазы за счет увеличения поляризуемости замещенной молекулы, в то время как I снижает T_{NI} всего на 2.5° . Изменение полярности и поляризуемости молекулы при замещении способствует повышению термостабильности смектической фазы С.

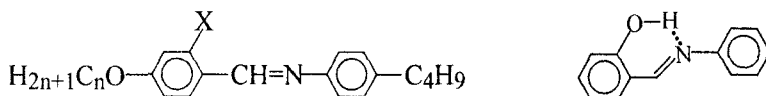
Образование водородной связи между группой OH, вводимой в *орто*- или *мета*-положения фенильных колец, и атомами O, N в концевых или центральных фрагментах может привести к экранированию влияния заместителя на геометрию молекулы и повышению термостабильности мезофазы. Это является результатом увеличения анизотро-

пии поляризуемости и жесткости молекулы за счет ограничения свободы внутренних вращений или других возможных изменений конформации молекулы. В соединении **22** [30]

**22**

| X | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NA}(H-X)$ | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|----|------|---------|-------|---|----------------------|----------------------|
| H | • 88 | • 116.5 | • 120 | • | | |
| OH | • 46 | • 58.5 | • 88 | • | 58 | 32 |

возможное образование водородной связи $O \cdots H-O$ незначительно влияет на электронную структуру и конформацию молекулы. Эффект замещения сводится к уширению молекулы в плоскости фенильного кольца, снижению геометрической анизотропии молекулы и термостабильности кристаллической и жидкокристаллических фаз. В соединениях **23** [58,122]

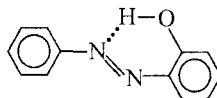
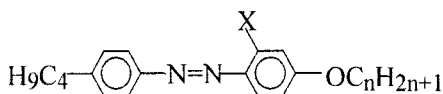
**23**

| X = H | | | | | X = OH | | | | | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-------|------|------|------|---|--------|------|------|---|-----|----------------------|
| n | Cr | SmC | N | I | Cr | SmC | N | I | | |
| 1 | • 22 | — | • 47 | • | • 43 | — | • 65 | • | −18 | |
| 2 | • 36 | — | • 80 | • | • 69 | • 70 | • 84 | • | −4 | |
| 3 | • 41 | — | • 59 | • | • 52 | — | • 62 | • | −3 | |
| 4 | • 46 | • 59 | • 75 | • | • 37 | • 77 | • 80 | • | −5 | |
| 5 | • 50 | • 58 | • 70 | • | • 21 | — | • 75 | • | −5 | |

плоскость σ_X замещаемого кольца совпадает с плоскостью σ_{HCN} мостикового фрагмента [125,126] и уширение молекулы незначительное. Водородная связь $O-H \cdots N$ стабилизирует азометиновую группировку за счет образования устойчивого шестичленного цикла. Участие неподеленной пары электронов азота в водородной связи исключает ее сопряжение с N-фенильным кольцом, что должно приводить к снижению угла φ_N между плоскостями этого кольца и σ_{HCN} . Все эти факторы усиливают сопряжение фрагментов молекулярного остова, повышая анизотропию его поляризуемости и термостабильность нематической фаз.

Аналогичное проявление внутримолекулярной водородной связи имеет место в гидроокси-замещенных азо- и азокси-соединениях **24**, **25** [5,127,128]. Для молекулы *транс*-азобензола, представляющей остов соединений **24**, в газовой фазе углы между фенильными кольцами и плоскостью $\sigma(-N=N-)$ равны $\varphi \approx 30^\circ$ [129] и образование водородной

связи снижает один из них, усиливая сопряжение замещенного кольца с мостиковым фрагментом.

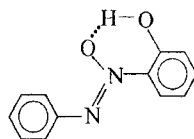
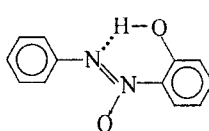
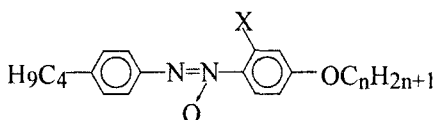


24

X = H

X = OH

| n | Cr | N | I | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|---|------|------|---|------|--------|---|----------------------|
| 1 | • 32 | • 47 | • | • 68 | (• 60) | • | -13 |
| 2 | • 48 | • 83 | • | • 57 | • 85 | • | -2 |
| 3 | • 67 | • 68 | • | • 54 | • 62.5 | • | 5.5 |
| 4 | • 65 | • 75 | • | • 40 | • 83 | • | -8 |
| 5 | • 43 | • 66 | • | • 36 | • 74 | • | -8 |



25

X = H

X = OH

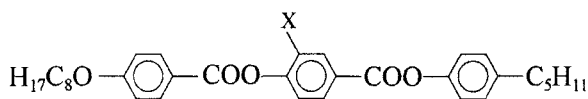
| n | Cr | N | I | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|---|------|------|---|------|--------|---|----------------------|
| 1 | • 42 | • 77 | • | • 83 | (• 80) | • | -3 |
| 2 | • 56 | • 99 | • | • 79 | • 102 | • | -2.5 |
| 3 | • 39 | • 78 | • | • 68 | • 82 | • | -4 |
| 4 | • 37 | • 91 | • | • 66 | • 92.5 | • | -1.5 |
| 5 | • 38 | • 85 | • | • 60 | • 88 | • | -3 |

Подобие соединений **23** и **24** проявляется в значениях $|\Delta T_{NI}|$ для соответствующих гомологов, а также характере изменения $|\Delta T_{NI}|$ и температур плавления T_{CrM} (кристалл-мезофаза) в гомологическом ряду. Для обоих объектов соотношение $\Delta T_{CrM}(H-X) < 0$ при $n = 1, 2$ изменяется на обратное при $n = 4, 5$. Это свидетельствует о существенном влиянии длины концевых цепей на плотность упаковки молекул в кристалле.

В отличие от **23** и **24**, для всех членов гомологического ряда **25** наблюдается возрастание температур плавления при замещении. Для молекул *транс*-азоксибензола [130] и параазоксианизола [131] в газовой фазе углы ϕ между фенильными кольцами и плоскостью мостикового фрагмента близки к нулю и слабо зависят от 4,4'-заместителей, так что конформация и сопряжение фрагментов молекулярного остова **25** в результате водородной связи существенно не изменяются. Это объясняет более сильное изменение конформации, электронной структуры и анизотропии поляризуемости замещенных молекул **23** и **24**, что коррелирует с более низкими значениями $|\Delta T_{NI}|$ для соединений **25**, имеющих и более широкий остов у замещенной молекулы.

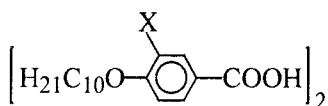
2.3. Относительное влияние заместителей на термостабильность нематической фазы

Относительное изменение $\Delta T_{NI}(X_1-X_2)$ зависит от особенностей молекулярного строения и анизотропии формы молекулы в меньшей степени, чем абсолютные величины $\Delta T_{NI}(H-X_{1,2})$. Это видно на примере группы соединений **8**, **16–19** и **26–28** [3,58].



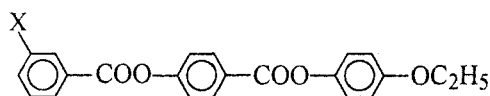
26

| X | Cr | SmC | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|----|------|-------|-------|-------|---|----------------------|
| H | • 85 | • 102 | • 152 | • 186 | • | |
| Cl | • 75 | – | – | • 142 | • | 44 |



27

| X | SmA | N | I | $\Delta T_{NA}(H-X)$ | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|----|-------|---------|------|----------------------|----------------------|
| H | • 122 | • 142 | • | | |
| F | • 112 | • 116 | • 10 | | 26 |
| Cl | (– 86 | • 90.5) | • 36 | | 51.5 |



28

| X | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|----|-------|---------|------|----------------------|
| H | • 153 | • 167 | • | |
| F | • 146 | • 153 | • 14 | |
| Cl | • 154 | (• 120) | • 47 | |

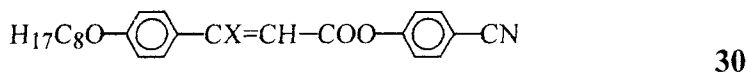
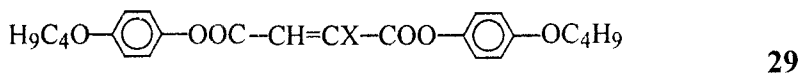
В табл. 2.1 приведены значения $\langle \Delta T_{NI}(H-X) \rangle$ и $\langle \Delta T_{NI}(X_1-X_2) \rangle$ абсолютных и относительных величин ΔT_{NI} для типичных заместителей, усредненные по рассматриваемой группе соединений. Данные по $\Delta T_{NI}(H-X)$ для соединения **19** с экранированием заместителя не принимались во внимание при определении $\langle \Delta T_{NI}(H-X) \rangle$, но значения $\Delta T_{NI}(X_1-X_2)$ для этого соединения учитывались при определении $\langle \Delta T_{NI}(X_1-X_2) \rangle$. Для выбранных соединений изменение $\Delta T_{NI}(H-X)$ обусловлено увеличением молекулярной ширины и межмолекулярных расстояний в мезофазе, что приводит к снижению анизотропии молекулярной формы, а также анизотропных стерических и дисперсионных межмолекулярных взаимодействий. Поэтому рассматриваемое изменение T_{NI} , не сопровождаемое изменением π -электронного сопряжения молекулярных фрагментов, можно назвать *геометрическим эффектом* латеральных заместителей.

Таблица 2.1

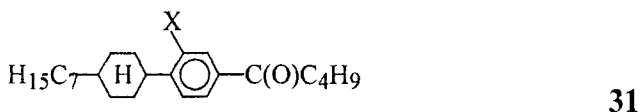
Средние значения $\langle \Delta T_{NI}(H-X) \rangle$ и $\langle \Delta T_{NI}(X_1-X_2) \rangle$ абсолютных и относительных величин ΔT_{NI} ($^{\circ}C$) [41,42]

| X | F | Cl | Br | I | CH ₃ |
|--|------|-------|------|--------------------|-----------------|
| $\langle \Delta T_{NI}(H-X) \rangle$ | 18 | 43 | 50 | 64.3 | 43.5 |
| X_1-X_2 | F-Cl | Cl-Br | Br-I | Cl-CH ₃ | — |
| $\langle \Delta T_{NI}(X_1-X_2) \rangle$ | 26.2 | 11 | 14 | 1.2 | — |

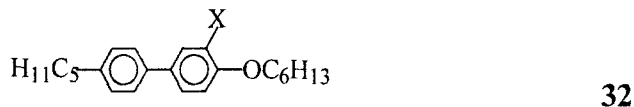
Вследствие димеризации, молекулы соединений **27** и **18** имеют в мезофазе эффективную двух- и четырехкольчатую структуру. Поскольку соединения рассматриваемой группы существенно отличаются геометрической анизотропией остова и длиной концевых цепей, наличием одной или двух цепей и положением заместителя, то приведенные значения $\langle \Delta T_{NI}(H-X) \rangle$ и $\langle \Delta T_{NI}(X_1-X_2) \rangle$ можно считать усредненной характеристикой влияния соответствующих заместителей на термостабильность каламитных нематических и холестерических ЖК, состоящих из молекул с двумя – четырьмя циклическими фрагментами в остове. Например, для соединений **29** и **30** [58]



с близкими продольными размерами соответствующие значения $\Delta T_{NI}(H-X)$ для $X = \text{CH}_3$ равны 43 и 45.6° в хорошем согласии с приведенной выше средней величиной 43.5° . Двухкольчатые соединения **31** и **32** [117]



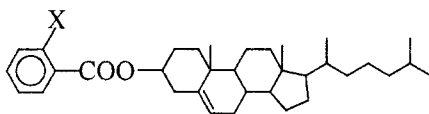
| X | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|---|----|---------------|---|------|----------------------|
| H | • | 53.6 (• 50.9) | • | 63.5 | • |
| F | • | 41.4 | — | • | 44.5 |



| X | Cr | SmA | N | I |
|----|----|---------------|---|----|
| H | • | 82 | • | 84 |
| F | • | 37.9 (• 35.8) | • | 36 |
| Cl | • | 1.7 | — | • |

отличаются от **29** отсутствием мостикового фрагмента и длиной молекул, однако характеризуются значениями $\Delta T_{NI}(H-F) = 19^{\circ}$ и $\Delta T_{NI}(F-Cl)$

= 24.9°, близкими к приведенным выше средним параметрам. Для производных холестерина **33**

**33**

с заместителями $X = \text{CH}_3$, Br и I соответствующие значения $\Delta T_{\text{chl}}(\text{H}-X) = 44.2$ [3,132], 53 [132] и 65.5° [3,58] также хорошо согласуются со средними значениями этих величин для рассмотренной выше группы нематических ЖК.

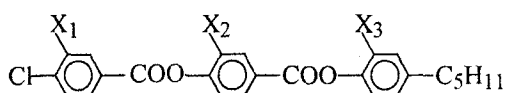
На примере соединений **18**, **22** и **27** видно, что для фиксированного объекта геометрический эффект заместителя не приводит к регулярному изменению $\Delta T_{\text{SN}}(\text{H}-X)$ при увеличении объема заместителя. Для разных соединений при фиксированном заместителе значения $\Delta T_{\text{SN}}(\text{H}-X)$ могут быть сравнимы с $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H}-X)$ (**18**), а также значительно меньше (**27**) или больше последних (**22**). Это не позволяет установить типичные средние значения $\langle \Delta T_{\text{SN}}(\text{H}-X) \rangle$ и $\langle \Delta T_{\text{SN}}(X_1-X_2) \rangle$ и затрудняет количественное разделение вкладов различных проявлений эффекта замещения в изменение ΔT_{SN} .

2.4. Многократное замещение

При симметричном относительно продольной оси остова двукратном замещении центрального или терминального фенильных колец одинаковыми заместителями наблюдается их аддитивное влияние на изменение T_{NI} (соединение **13**). Это правило аддитивности приближенно выполняется при однократном замещении двух фенильных колец, разделенных мостиковым фрагментом, что видно на примере соединения **7**, в котором введение двух заместителей $X_{1,2} = \text{CH}_3$ при $X_{3,4} = \text{H}$ сопровождается двукратным изменением $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H}-X_{1,2}) = 88^\circ$, а также на примере асимметричной и симметричной молекул **34** и **35** [58].

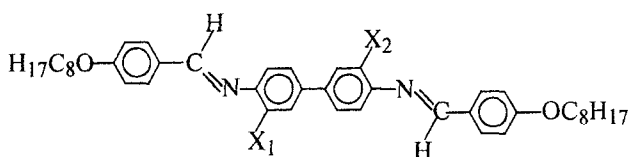
Отметим, что двукратное замещение усиливает асимметрию молекулы **34**, но аддитивное влияние заместителей выполняется, причем в последнем случае (**35**) и для ΔT_{AN} . Близость величин $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H}-X)$, приходящихся на один заместитель в **35**, к среднему значению $\langle \Delta T_{\text{NI}}(\text{H}-X) \rangle$ для несопряженных молекул свидетельствует о показанной выше конформации остова замещенной молекулы с отсутствием стерического взаимодействия между заместителями и атомами Н в мостиковых азометиновых фрагментах. В молекуле **34** плоскости терминальных фенильных колец почти перпендикулярны плоскости центрального кольца. Поэтому введение заместителей $X_2(X_1)$ и X_3 в **34** приводит к одновре-

менному уширению молекулы в двух взаимно-перпендикулярных направлениях, с чем и связано их аддитивное влияние на ΔT_{NI} .



34

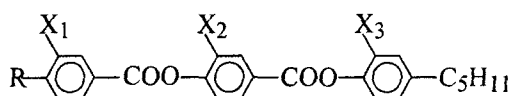
| X ₁ | X ₂ | X ₃ | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ | $\Sigma \Delta T(H-X)$ |
|----------------|----------------|----------------|-------|-------|---------|---|----------------------|------------------------|
| H | H | H | • 113 | • 139 | • 212 | • | | |
| H | H | Cl | • 112 | — | • 155 | • | 55 | |
| H | Cl | H | • 87 | — | • 153.5 | • | 58.5 | |
| Cl | H | H | • 111 | • 129 | • 149.5 | • | 62.5 | |
| H | Cl | Cl | • 82 | — | • 89 | • | 123 | 115.5 |
| Cl | H | Cl | • 109 | — | • 112 | • | 100 | 119.5 |



35

| X ₁ | X ₂ | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{AN}(H-X)$ | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|----------------|----------------|---------|---------|---------|---|----------------------|----------------------|
| H | H | • 202.5 | • 314 | • 353 | • | | |
| Cl | H | • 77 | • 212.5 | • 302.5 | • | 101.5 | 50.5 |
| Cl | Cl | • 88.5 | • 103 | • 256.5 | • | 211 | 96.5 |

Те же закономерности выполняются и при однократном замещении двух фенильных колец разными заместителями, примером чего может служить соединение **36** [58].



36

| R | X ₁ | X ₂ | X ₃ | Cr | SmC | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ | $\Sigma \Delta T(H-X)$ |
|---------------------------------|----------------|----------------|-----------------|--------|-----------|---------|-------|---|----------------------|------------------------|
| C ₈ H ₁₇ | H | H | H | • 79 | — | • 117 | • 161 | • | | |
| | Br | H | H | • 57 | (• 48) | — | • 104 | • | 57 | |
| | H | H | CH ₃ | • 92.5 | — | — | • 120 | • | 41 | |
| | Br | H | CH ₃ | • 61.5 | — | — | • 168 | • | 93 | 98 |
| | CN | H | H | • 87 | — | • 120.5 | — | • | 40.5 | |
| OC ₈ H ₁₇ | CN | H | CH ₃ | • 84.5 | — | (• 62 | • 64) | • | 97 | 81.5 |
| | H | H | H | • 85 | • 102 | • 152 | • 186 | • | | |
| | Br | H | H | • 125 | (• 105.5) | — | • 150 | • | 36 | |
| | H | CN | H | • 99 | — | — | • 136 | • | 50 | |
| | Br | CN | H | • 89 | • 93.5 | — | • 113 | • | 73 | 86 |

Отсюда видно, что заметные отклонения от аддитивности в ту или иную сторону возможны, когда одним из заместителей является сильно полярная группа CN.

При многократном замещении молекулы полярными заместителями их влияние на T_{SN} и T_{NI} может не только не подчиняться правилу

аддитивности, но и приводить к противоположным эффектам. Это хорошо иллюстрируется соединениями **37–40** [117].

| | | | | | | | | 37–40 |
|----|----|----------------|----------------|---------|------------------|-----------|---|-------|
| A | B | X ₁ | X ₂ | Cr | SmA | N | I | |
| Ph | Ph | H | H | • 95 | • 152 | • 176 | • | 37 |
| | | CN | H | • 85 | — | • 105 | • | |
| | | CN | CN | • 99 | — | — 112.5 | • | |
| CH | Ph | H | H | • 99 | • 135 | • 172 | • | 38 |
| | | CN | H | • 69.5 | — | • 123 | • | |
| | | CN | CN | • 106.1 | — | (• 101.6) | • | |
| Ph | CH | H | H | • 77 | • 133.2 | • 127.7 | • | 39 |
| | | CN | H | • 60.8 | — | • 64.5 | • | |
| | | CN | CN | • 110.5 | (• 87.5 • 87.7) | • | • | |
| CH | CH | H | H | • 38 | • 176.8 | • 190.1 | • | 40 |
| | | CN | H | • 61.5 | — | • 159.6 | • | |
| | | CN | CN | • 87.7 | • 154.2 • 168.7) | • | • | |

Здесь буквами А и В обозначены фенильное (Ph) или циклогексановое (CH) кольца. В этих соединениях введение одного заместителя $\text{X}_1 = \text{CN}$ приводит к снижению температур плавления (исключая **40**) и T_{NI} и исчезновению фазы SmA. Введение второго заместителя повышает температуры плавления даже по сравнению с незамещенными соединениями, и температуры T_{NI} (кроме **38**) по сравнению с однократным замещением. Причем для соединений **38** и **40** при введении второго заместителя вновь появляется менее термостабильная смектическая фаза.

При полизамещении, не приводящем к дополнительному уширению молекулы, изменение T_{NI} не подчиняется правилу аддитивности. Так, в соединении **13** (7) трехкратное и четырехкратное замещения приводят к следующим температурам фазовых переходов,

| X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Cr | N | I | $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H}-\text{X})$ | $\Sigma \Delta T_{\text{NI}}$ |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|---------|---|---|-------------------------------|
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | • 138 | (• 103) | • | 128 | 147 |
| CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | • 195 | (• 104) | • | 127 | 138 |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | • 137 | (• 79) | • | 152 | 188 |

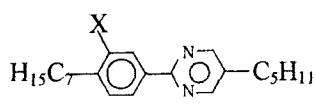
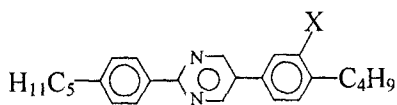
где суммарное изменение $\Sigma \Delta T_{\text{NI}}$ найдено по правилу аддитивности. Введение дополнительного заместителя в положение X_2 (X_1) при наличии заместителей $\text{X}_{1,3}$ ($\text{X}_{2,4}$) не увеличивает диаметр эффективного цилиндра, в котором помещается молекулярный остов, но увеличивает меньший поперечник молекулы в направлении, перпендикулярном линии X_1-X_3 (X_2-X_4). Это приводит к дополнительному снижению T_{NI} , но несколько меньшему, чем следовало бы ожидать из правила аддитивности. Заметим, что при таком трехкратном замещении влияние асимметрии замещенной молекулы на T_{NI} не проявляется. Понижение

T_{NI} для $X_{1,4}$ -замещения соединения **13** по отношению к $X_{1,3}$ - или $X_{1,2,4}$ -замещенному такое же, как последнего к $X_{1,3}$ -замещенному соединению **13**. Это указывает на аддитивный вклад различных фрагментов молекулы в энергию межмолекулярного взаимодействия и термостабильность нематической фазы.

При полизамещении смектогенных соединений в результате сильной конкуренции отмеченных выше факторов электронной структуры, полярности и анизотропии молекулы поведение $T_{SN}(H-X)$ неоднозначно.

2.5. Латеральное замещение и температурный интервал нематической фазы

Изменение ширины интервалов смектической и нематической фаз зависит от объема и полярности заместителя, его влияния на мезоморфные свойства молекулы и относительное изменение термостабильности этих фаз. При наличии в незамещенном соединении только смектической фазы введение заместителя может сопровождаться исчезновением мезогенных свойств, как это имеет место для низкотемпературного мезогена **41** [117], или исчезновением смектической фазы и появлением монотропной или энантиотропной нематической фаз, как для соединений **32** и **42** [117].

**41****42**

| X | Cr | SmA | N | I |
|----|---------------|-----|---|---|
| H | • 30.6 • 47.7 | – | • | |
| Cl | • 35.5 – | – | – | • |

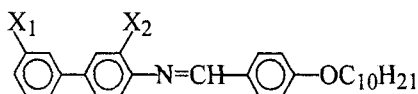
| X | Cr | SmA | N | I |
|----|-----------------|-----|-----------|---|
| H | • 106.4 • 185.2 | – | | • |
| Cl | • 111.3 – | | (• 102.7) | • |

Причем для **32** с ростом объема заместителя наблюдается постепенное исчезновение энантиотропной смектической фазы и появление энантиотропной нематической фазы через стадию монотропного состояния этих фаз.

При наличии в незамещенном соединении смектической и нематической фаз изменение их термостабильности при замещении существенно зависит от места введения заместителя. Если замещение усиливает присущую молекуле асимметрию распределения поляризуемости, это может усилить тенденцию к микрорасслаиванию мезофазы и продольной корреляции молекул, характерной для слоистой смектической структуры. Так, при асимметричном X_1 -замещении соединения **34** смектическая фаза сохраняется в отличие от более симметричных

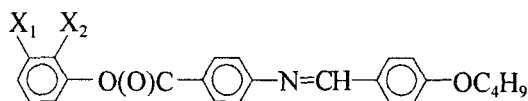
$X_{2(3)}$ -замещений той же молекулы. Усиление асимметрии молекулы при латеральном замещении может сопровождаться исчезновением ее нематогенных свойств.

С другой стороны, замещение, ослабляющее эту асимметрию и приводящее к выравниванию электронной плотности вдоль молекулярной длины, дестабилизирует смектическую фазу и стабилизирует нематическую. Это хорошо видно на примере соединений **43** [58] и **44** [133].



43

| X ₁ | X ₂ | Cr | SmA | N | I |
|-----------------|-----------------|---------|---------|---------|---|
| H | H | • 139.8 | • 157.5 | • 159.5 | • |
| Cl | H | • 114 | • 139.5 | – | • |
| Br | H | • 124.5 | • 139.5 | – | • |
| CH ₃ | H | • 112.5 | • 122 | – | • |
| H | Cl | • 72 | – | • 93 | • |
| H | Br | • 63 | – | • 85 | • |
| H | CH ₃ | • 85 | – | • 99.5 | • |



44

| X ₁ | X ₂ | Cr | SmA | N | I |
|-----------------|-----------------|-------|--------|-------|---|
| H | H | • 115 | • 135 | • 168 | • |
| F | H | • 99 | • 157 | — | • |
| Cl | H | • 79 | • 133 | — | • |
| Br | H | • 91 | • 121 | — | • |
| CH ₃ | H | • 78 | • 114 | — | • |
| H | F | • 102 | (• 95) | • 150 | • |
| H | Cl | • 96 | — | • 128 | • |
| H | Br | • 95 | — | • 112 | • |
| H | CH ₃ | • 91 | — | • 128 | • |

В обоих случаях асимметричное X_1 -замещение (более симметричное X_2 -замещение) упраздняет нематическую (смектическую) фазу. Причем для незамещенных (X_1 -замещенных) производных **44** с концевой цепью OC_nH_{2n+1} смектическая фаза существует уже при $n \geq 3$ [133], что указывает на сильную тенденцию к микрорасслаиванию нематической фазы даже при короткой цепи, и объясняет упразднение данной фазы при X_1 -замещении для гомологов с $n \geq 3$ [133]. Сильная неоднородность распределения электронной плотности и поляризуемости в гомологах **44** обусловлена наличием в ароматическом остове мостиковых фрагментов $O(O)C$ и $N=CH$ с неподеленными электронными парами у атомов азота и кислорода и сопряжением электронно-акцепторного фрагмента $O(O)C$ с анилиновым фенильным кольцом, что удли-

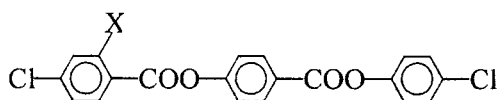
няет плоский центральный фрагмент $O(O)C$ -фенил остова. Для незамещенных гомологов **44** переход к их изомерам [133], отличающимся заменой мостика $-O(O)C-$ мостиком $-C(O)O-$ с разрывом сопряжения между ним и анилиновым кольцом, укорочением плоского центрального фрагмента молекулы и пространственным разнесением центров с избытком электронной плотности, сопровождается упразднением смектогенных свойств этих гомологов при $n = 1-10$.

В случае производных **43** для X_2 -замещения более высокие значения $\Delta T_{Ni}(H-X)$ по сравнению с приведенными в табл. 2.1 средними значениями $\langle \Delta T_{Ni}(H-X) \rangle$ могут быть связаны со стерическим эффектом заместителя – увеличением двугранного угла φ_N между плоскостями X_2 -замещенного фенильного кольца и мостикового фрагмента $N=CH$. Это приводит к ослаблению π -электронного сопряжения фрагментов молекулярного остова и снижению среднего значения и анизотропии его поляризуемости. Для производных **44** значения $\Delta T_{Ni}(H-X_2)$ хорошо согласуются со средними $\langle \Delta T_{Ni}(H-X) \rangle$ из-за отсутствия влияния двугранного угла между X_2 -замещенным фенильным кольцом и мостиком $O(O)C$ на сопряжение этих фрагментов.

Сильное влияние заместителей на распределение электронной плотности в молекулярном остове приводит к тому, что ширина нематической фазы для производных **43**, **44** изменяется нерегулярно с ростом ван-дер-ваальсова радиуса заместителя, возрастая при переходе от незамещенного к X_2 -замещенным гомологам и оставаясь далее постоянной или снижаясь с ростом объема заместителя.

Если введение заместителя не изменяет мезогенных свойств молекулы, то ширина интервала нематической фазы зависит от относительного смещения T_{SN} и T_{Ni} под влиянием замещения и может уменьшаться (**15**, **27**, **34**), изменяться нерегулярно в зависимости от объема заместителя (**18**) или увеличиваться (**1**, **22**, **35**). Экранирование заместителя при наличии или отсутствии смектической фазы приводит к нерегулярному изменению ширины нематического интервала в зависимости от объема заместителя (**19**, **21**). Появление индуцированной замещением смектической фазы при сохранении нематической может приводить как к сужению (**9**, **14**), так и к расширению (**17**) интервала нематической фазы.

Для чисто нематогенных соединений изменение нематического интервала определяется влиянием положения заместителя на относительное изменение температур плавления T_{CIN} и T_{Ni} . При асимметричном замещении молекулярного остова путем введения заместителя в терминальное фенильное кольцо наблюдается сужение нематического интервала или его исчезновение, как для молекул **7**, **9**, **19** и **28** с различной длиной концевых цепей, а также для соединения **45** [58]



45

| | | | |
|----|-------|---------|---|
| X | Cr | N | I |
| H | • 141 | • 237 | • |
| Cl | • 141 | • 176.5 | • |

без концевых цепей. У всех этих соединений с ростом объема заместителя нематический интервал сужается в основном за счет уменьшения T_{NI} , а T_{CH} изменяется незначительно, т.е. продольно-поперечная взаимная корреляция молекул при их плотной упаковке в кристалле экранирует эффект локального изменения формы и свойств замещаемого фрагмента.

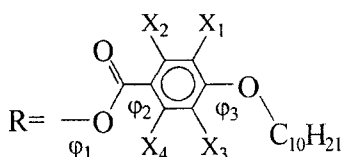
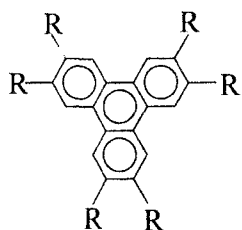
Двукратное замещение центрального или терминального фенильных колец симметрично относительно продольной оси молекулы приводит к сильному сужению нематического интервала (7, 13). Одновременное замещение терминального и центрального фенильных колец сопровождается дополнительным сужением нематического интервала и исчезновением смектогенных свойств, присущих молекуле с одним сильно полярным заместителем в терминальном фенильном кольце (36), т.е. наблюдается аддитивное влияние заместителей на мезогенность молекулы. При сохранении смектогенных свойств многократное симметричное замещение молекулярного остова может приводить к расширению нематического интервала (35) за счет более сильного снижения T_{SN} , чем T_{NI} .

2.6. Дискотические жидкие кристаллы

В одноосных каламитных ЖК с относительно свободным вращением молекул вокруг их продольных осей влияние латеральных заместителей на стабильность мезофаз не зависит от того, в каком направлении уширяется молекула перпендикулярно ее продольной оси. В нематической и колончатых фазах дискотических ЖК, напротив, степень влияния латеральных заместителей в молекулярных фрагментах, радиально расходящихся от молекулярного остова, на стабильность этих фаз существенно зависит от того, в каком направлении происходит уширение данных фрагментов – в плоскости молекулы, или перпендикулярно этой плоскости. Если рассматривать заместители, не приводящие к образованию комплексов типа внутри- и межмолекулярных водородных связей, то в первом случае замещение способствует заполнению свободного пространства внутри рыхлой дискоидной молекулы, повышению плотности приходящихся на молекулу силовых

центров, увеличению анизотропии ее поляризуемости и усилению анизотропных межмолекулярных взаимодействий. Во втором случае, наряду со снижением анизотропии молекулярной поляризуемости возрастает среднее межмолекулярное расстояние вдоль директора, что существенно снижает устойчивость и термостабильность нематической и особенно колончатых дискотических фаз. Если латеральное замещение молекулярных фрагментов сопровождается дополнительным изменением их конформации, влияющим на анизотропию молекулярной формы и физико-химические свойства замещаемых фрагментов, это приводит к интерференции отмеченных факторов влияния на устойчивость дискотических фаз.

В качестве примера такой интерференции рассмотрим производные **46** [134].

**46**

| X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Cr | Col _{rd} | Col _{hd} | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------------------|-------------------|-------|---|----------------------|
| H | H | H | H | • 142 | • 191 | — | • 212 | • | |
| CH ₃ | H | H | H | • 102 | — | • 127 | • 192 | • | 20 |
| H | CH ₃ | H | H | • 107 | — | — | • 162 | • | 50 |
| CH ₃ | H | CH ₃ | H | • 157 | — | • 167 | • 182 | • | 30 |
| H | CH ₃ | H | CH ₃ | • 108 | — | — | • 134 | • | 78 |

Здесь, как и в **11**, угол ϕ_1 между плоскостью трифениленового фрагмента и плоскостями мостиковых групп O(O)C слабо зависит от замещения и изменяется в интервале 61–81° [134], так что заместители X_{1,4} приводят к преимущественному увеличению толщины молекулярного остова, включающего замещаемые фенильные кольца, и росту межмолекулярных расстояний вдоль осей колонок в дискотических фазах или вдоль директора в нематической фазе. Это сопровождается потерей устойчивости фазы Col_{rd}. При заместителях X₁ и X_{1,3} сохраняется колончатая фаза Col_{hd}, а при X₂- и X_{2,4}-замещении – только нематическая. Значения $\Delta T_{NI}(H-X)$, приходящиеся на один заместитель X₂₍₄₎, значительно больше тех же для заместителей X₁₍₃₎. Завышенные значения ΔT_{NI} для X₂ связаны с дополнительным (к утолщению молекулы) стерическим эффектом заместителя X₂, приводящим к увеличению угла ϕ_2 от 0 (X₂ = H) до 32° (X₂ = CH₃) [134], что сопровождается ослаблением сопряжения электроно-акцепторного мостика O(O)C с фенильным кольцом и электронно-донорной алкоксильной цепью и уменьшением анизотропии молекулярной поляризуемости. Введение заместителя X₄

при наличии X_2 дополнительно увеличивает толщину молекулы без изменения φ_2 и приводит к меньшему приращению ΔT_{NI} , что объясняет неаддитивность влияния заместителей $X_{2,4}$ на величину ΔT_{NI} . Следующее отсюда значение $\Delta T_{NI}(H-CH_3) = 28^\circ$ меньше того же для латерального замещения в каламитных молекулах (табл. 2.1).

При $X_{1(3)} = H$ максимум функции распределения $f(\varphi_3)$ соответствует значению $\varphi_3 = 0$. Поэтому углеродный скелет ближайших к остову метиленовых фрагментов алкоксильной цепи, имеющих преимущественную *транс*-конформацию, лежит в плоскости, составляющей угол $\varphi_4 = 61-81^\circ$ с плоскостью трифениленового остова. X_1 - и $X_{1,3}$ -замещение повышает φ_3 и снижает φ_4 , что частично компенсирует увеличение толщины молекулы заместителями. Этим можно объяснить заниженное значение $\Delta T_{NI}(H-X)$ при X_1 -замещении и неаддитивность влияния заместителей $X_{1,3}$ на величину ΔT_{NI} .

*Ибо труднее всего отделить от вещей очевидных
Недостоверную вещь, привнесенную умственно нами.
Тут Лукреций Кар*

Г л а в а 3

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИНАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ОДНООСНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

Терминальное замещение молекулы может сопровождаться изменением целого комплекса ее свойств — размеров, формы, конформации, электронной структуры, полярности, поляризуемости и других. В ряде случаев относительный вклад каждого из этих факторов в изменение T_{SN} и T_{NI} можно выделить и оценить отдельно. Как и для латеральных заместителей, здесь рассматриваются те эффекты терминальных заместителей, которые позднее будут обсуждаться в связи со стерическими эффектами латеральных и терминальных заместителей в сопряженных мезогенах.

3.1. Заместители малых размеров

Такие заместители не приводят к уширению молекулы, заметному изменению ее длины, формы и объема. Поэтому результирующее изменение термостабильности мезофаз можно отнести к изменению межмолекулярного взаимодействия, связанного с изменением электронной структуры, полярности и поляризуемости молекулярного остова. Проведенный в работах [6,7,11,12] анализ большого эмпирического материала показывает, что значения T_{NI} (T_{CHI}) для нематической (холестерической) фазы убывают слева направо в следующей последовательности терминальных заместителей:

$$\text{Ph} > \text{NHCOCH}_3 > \text{CN} > \text{OCH}_3 > \text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{Br} > \text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3 > \text{F} > \text{H}, \quad (3.1.1)$$

где Ph — фенил. Этот порядок заместителей не является универсальным, поскольку зависит от особенностей влияния заместителя на электронную систему замещаемой молекулы. Порядок следования заместителей для смектической фазы А несколько отличается:

$$\text{NHCOCH}_3 > \text{Ph} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F} > \text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3 > \text{H} > \text{NO}_2 > \text{OCH}_3 > \text{CN}. \quad (3.1.2)$$

Для него также возможны исключения для отдельных соединений. Расположение полярных групп NO_2 и CN в конце смектической после-

довательности и в начале нематической наряду с отмеченным выше более сильным влиянием полярности молекул на термостабильность смектической фазы, чем нематической, свидетельствует о преимущественном влиянии поляризуемости и электронной структуры терминальных заместителей на термостабильность нематической фазы.

Интерпретация этих данных для нематической фазы обычно основывается на теории Майера-Заупе [135], согласно которой за возникновение ориентационной упорядоченности и устойчивости нематической фазы ответственно дисперсионное притяжение анизотропно-поляризуемых молекул или их агрегатов. Температура T_{NI} определяется соотношением

$$T_{NI} = 0.22 A / (k_B V^2), \quad (3.1.3)$$

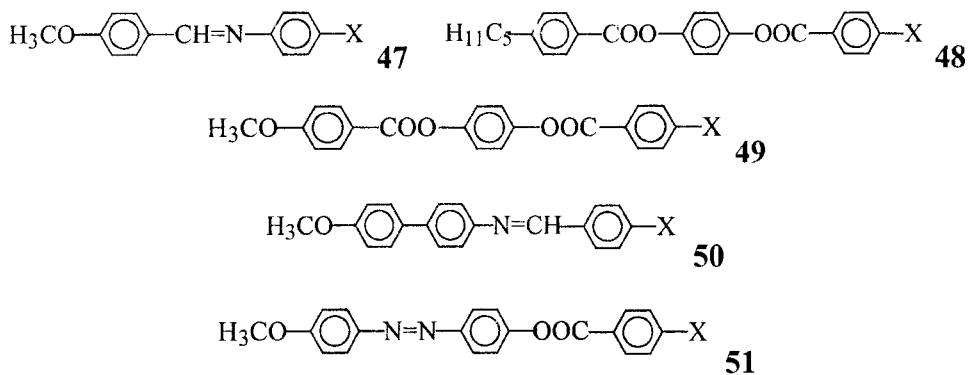
где V – молярный объем при $T = T_{NI}$, A – молекулярная константа, приближенно связанная выражением [121,136]

$$A = \frac{4\pi^2}{135} J(\Delta\gamma)^2 \quad (3.1.4)$$

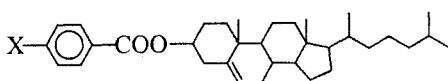
с анизотропией молекулярной поляризуемости $\Delta\gamma$ и средней энергией электронных возбуждений молекулы J , часто отождествляемой с потенциалом ионизации. В приближении аддитивности анизотропия поляризуемости замещенной молекулы $\Delta\gamma$ равна сумме вкладов замещаемой части молекулы ($\Delta\gamma_0$) и связи C–X ($\Delta\gamma_X$). Вкладом малых заместителей в изменение V можно пренебречь. Тогда из (3.1.3) и (3.1.4) следует зависимость

$$T_{NI} \approx (\Delta\gamma_0)^2 + 2\Delta\gamma_0\Delta\gamma_X, \quad (3.1.5)$$

которая проверялась экспериментально в работах [8,121,137-143]. На рис. 3.1 представлены зависимости $T_{NI}(\Delta\gamma_X)$ для соединений **47** [137], **48** [144], **49** [145], **50** и **51** [58].



Для этих объектов действительно наблюдается линейная зависимость $T_{NI}(\Delta\gamma_X)$, которая была подтверждена в работе [140] и для холестерической фазы соединений



52

с заместителями $X = F, CH_3, Cl, OCH_3, Br, NO_2$.

Факторы, влияющие на значения T_{NI} или $\Delta\gamma$, и не учитываемые соотношением (3.1.5), определяют характер отклонения величин T_{NI} для отдельных заместителей от средней зависимости $T_{NI}(\Delta\gamma_X)$ для каждой молекулы. Прежде всего, для всех соединений параметры $T_{NI}(CN)$ завышены, что связано с антипараллельной ассоциацией CN-замещенных полярных молекул в нематической фазе и образованием относительно устойчивых димеров с более высокой анизотропией молекулярной формы. Для соединения **47** электронно-донорные заместители OCH_3 и OC_2H_5 в анилиновом кольце помимо увеличения $\Delta\gamma$ за счет $\Delta\gamma_X$ приводят к уменьшению двугранного угла φ_N между плоскостью мостиковой группы и анилиновым кольцом, что сопровождается усилением сопряжения молекулярных фрагментов и дополнительным возрастанием $\Delta\gamma$ и T_{NI} . Электронно-акцепторная группа NO_2 в **47** вызывает возрастание φ_N и ослабление π -сопряжения фрагментов остова и величин $\Delta\gamma$, T_{NI} . Влияние электронных свойств терминальных заместителей бензилиденанилинового фрагмента на значения φ_N и T_{NI} для азометиннов будет подробно обсуждаться ниже в разделах 7.1 и 7.4. Отметим также завышенные значения T_{NI} для соединений **48**, **49**, **51** с заместителями OCH_3 и OC_2H_5 , что обусловлено полярным сопряжением этих заместителей с электронно-акцепторным мостиком OOC . Влияние этого сопряжения на анизотропию $\Delta\gamma$ будет рассмотрено ниже в разделе 3.2.1. В целом, из рис. 3.1 видно, что относительное изменение T_{NI} за счет электронных свойств отдельных заместителей для определенных молекул может быть больше, чем изменение $T_{NI}(\Delta\gamma_X)$ для тех же молекул при замене одного заместителя другим.

Другой формой проверки (3.1.5) является следующая процедура [143]. В случае 4,4'-замещения молекулы двумя заместителями X или (и) Y , электронные свойства которых не приводят к заметному отклонению от аддитивности поляризуемости, следствием (3.1.5) будут следующие соотношения

$$T_{NI}(X-X) \approx (\Delta\gamma_0)^2 + 4\Delta\gamma_0\Delta\gamma_X,$$

$$T_{NI}(Y-Y) \approx (\Delta\gamma_0)^2 + 4\Delta\gamma_0\Delta\gamma_Y, \quad (3.1.6)$$

$$T_{NI}(X-Y) \approx (\Delta\gamma_0)^2 + 2\Delta\gamma_0(\Delta\gamma_X + \Delta\gamma_Y).$$

Отсюда получаем связь

$$T_{NI}(X-Y) \approx [T_{NI}(X-X) + T_{NI}(Y-Y)]/2, \quad (3.1.7)$$

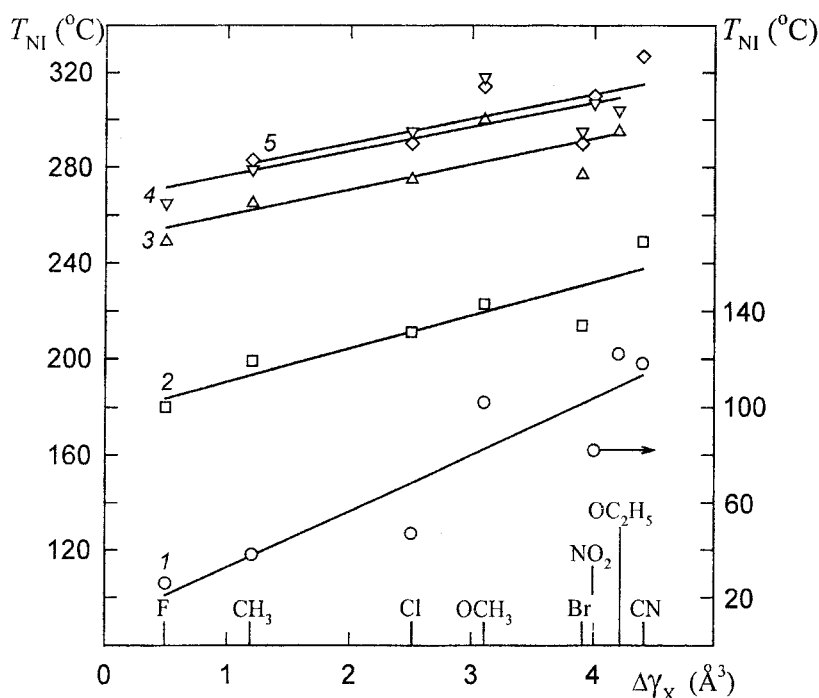
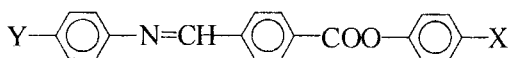
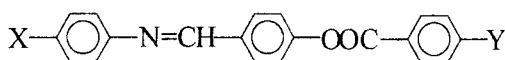


Рис. 3.1. Зависимости температуры перехода N-I от анизотропии поляризуемости $\Delta\gamma_X$ связи C-X для терминально-замещенных соединений **47** (1), **48** (2), **49** (3), **50** (4) и **51** (5).

которая проверялась в работе [143] для соединений



с заместителями $X(Y) = \text{CN}, \text{OCH}_3, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{Br}, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_3, \text{F}, \text{CF}_3$. Для обоих соединений значения $T_{\text{NI}}(X-X)$ снижаются в том же порядке

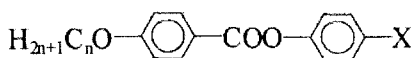
$$\text{CN} > \text{OCH}_3 > \text{NO}_2 > \text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{F}, \quad (3.1.8)$$

как в ряду (3.1.1) и в последовательности значений $T_{\text{NI}}(\Delta\gamma_X)$ для соединения **47** на рис. 3.1, что объясняется замещением одного и того же бензилиденанилинового фрагмента в этих трех объектах. Для молекул **53**, **54** соотношение (3.1.7) выполняется с точностью порядка нескольких градусов за исключением пар X-Y заместителей NO_2-OCH_3 и NO_2-CH_3 , для которых различие рассчитанных и экспериментальных значений $T_{\text{NI}}(X-Y)$ максимально и составляет соответственно 21 и 17° для **53**, или 15 и 19° для **54** [143].

Несмотря на отмеченное согласие соотношения (3.1.5) с экспериментом, имеется ряд принципиальных несоответствий между (3.1.5) и

наблюдаемыми зависимостями $T_{NI}(\Delta\gamma_X)$ на рис. 3.1. Во-первых, экстраполированные к $\Delta\gamma_X = 0$ значения T_{NI} лежат гораздо выше, чем $T_{NI}(H)$. Например, для **49** имеем $T_{NI}(H) = 171.4$ °C, тогда как $T_{NI}(\Delta\gamma_X = 0) = 245$ °C. Для **50** соответственно $T_{NI}(H) = 175.5$ °C, а $T_{NI}(0) = 265$ °C. Во-вторых, с ростом длины молекулы и $\Delta\gamma_0$ на основании (3.1.5) следует ожидать увеличения производной $dT_{NI}/d\Delta\gamma_X = 2\Delta\gamma_0$, а из рисунка видно, что она уменьшается. Наконец, из (3.1.4) и (3.1.5) следует увеличение этой производной с ростом $T_{NI}(0)$, но при переходе от **47** к **50**, **51** наряду с ростом $T_{NI}(0)$ в 1.9 раз производная $dT_{NI}/d\Delta\gamma_X$ во столько же раз уменьшается.

С другой стороны, анализ приведенных ниже производных **55** [146] показывает,

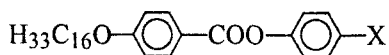
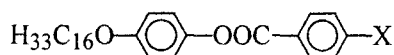
**55**

| n | X | Cr | SmA | N | I |
|---|-----|------|--------|--------|---|
| 4 | CN | • 92 | — | • 104 | • |
| 4 | NCS | • 82 | (• 52) | • 88 | • |
| 5 | CN | • 87 | — | (• 77) | • |
| 5 | NCS | • 66 | • 67 | • 85.5 | • |

что замена заместителя $-C\equiv N$ ($\Delta\gamma_X = 4.4$ Å³) на $-N=C=S$ ($\Delta\gamma_X = 12.3$ Å³) сопровождается снижением или незначительным повышением T_{NI} вместо существенного роста T_{NI} , ожидаемого на основании большого различия величин $\Delta\gamma_X$ для этих заместителей с учетом отклонения значений $T_{NI}(CN)$ от зависимостей $T_{NI}(\Delta\gamma_X)$ для соединений **47**, **48**, **51**.

Все это говорит о несоответствии обсуждаемых теоретических представлений экспериментальным данным. В действительности линейная зависимость $T_{NI}(\Delta\gamma_X)$ обусловлена относительно малым изменением анизотропии $\Delta\gamma$ как одного из молекулярных параметров, определяющих энергию межмолекулярных взаимодействий и температуры фазовых переходов. Постоянство или некоторое уменьшение производных $dT_{NI}/d\Delta\gamma_X$ при сильном увеличении абсолютной величины T_{NI} свидетельствует об аддитивности вкладов различных молекулярных фрагментов в изменение T_{NI} и насыщении зависимости $T_{NI}(\Delta\gamma_X)$ при больших значениях $\Delta\gamma_0$.

Подтверждением этого может служить установленная в работе [142] линейная корреляция между значениями $(T_{Sml})^{1/2}$ и $\Delta\gamma_X$ для соединений

**56****57**

с заместителями $X = Cl, NO_2, CN$. В обоих соединениях при $X = NO_2, CN$ имеется энантиотропная смектическая фаза, а при $X = Cl, OCH_3$

только монотропная (56) или отсутствие мезоморфных свойств (57). В последнем случае использовались виртуальные значения $[T_{\text{SmI}}]$, полученные экстраполяцией линий фазовых переходов на фазовых диаграммах бинарных смесей этих соединений. Как и для рассмотренных выше соединений, для 56, 57 значения $T_{\text{NI}}(\text{OCH}_3)$ заметно выше ожидаемых на основе формулы (3.1.5).

Если заместитель $X\{x_1, \dots, x_N\}$ характеризуется совокупностью параметров x_k (объем, поляризуемость, дипольный момент и т.п.), влияющих на температуру перехода, то температура $T_{\text{NI}}(X) = f(x_1, \dots, x_N)$ является функцией этих параметров и может быть представлена в виде

$$f(x_1, \dots, x_N) = \sum_{n_1, \dots, n_N=0}^{\infty} \frac{1}{n_1! \dots n_N!} \left[\frac{\partial^{n_1 + \dots + n_N} f}{\partial x^{n_1} \dots \partial x^{n_N}} \right]_{x_1 = \dots = x_N = 0} x_1^{n_1} \dots x_N^{n_N}. \quad (3.1.9)$$

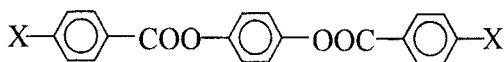
При малости параметров x_k по сравнению с соответствующими параметрами незамещенной молекулы можно ограничиться учетом первых членов этого разложения. В линейном приближении для параметров $\Delta T_i(X) \equiv T_{\text{NI}}^{(i)}(X) - T_{\text{NI}}^{(i)}(0)$ имеем

$$\Delta T_i(X) = \sum_{k=1}^N A_{ik} x_k, \quad (3.1.10)$$

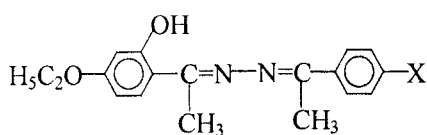
где индекс i характеризует замещаемую молекулу. Если определяющим параметром является один $x_k = x$, то выражение

$$T_{\text{NI}}^{(i)}(X) = A_i x + B_i \quad (3.1.11)$$

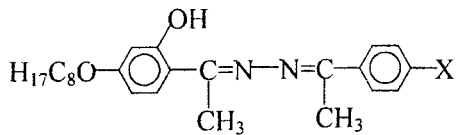
при $x = \Delta\gamma_X$ соответствует линейным зависимостям $T_{\text{NI}}^{(i)}(\Delta\gamma_X)$ на рис. 3.1. В работах [139,141] зависимость (3.1.11) проверялась для соединений 47, 48, 58÷60



58



59



60

с широким набором донорных и акцепторных заместителей. В качестве x использовались молекулярные рефракции $\text{MR}_X \sim \bar{\gamma}_X$, дипольные моменты μ_X заместителей и большое число параметров, характеризующих электронное взаимодействие заместителей с фенильным кольцом. Было установлено, что для всех соединений значения $T_{\text{NI}}(X)$ плохо коррелируют с параметрами μ_X и значительно лучше с параметрами MR_X за исключением сильных донорных заместителей, связанных с за-

мещаемым кольцом π -сопряжением. Последнее согласуется с рис. 3.1. Высокие коэффициенты корреляции $r \approx 0.93 \div 0.98$ наблюдаются между $T_{NI}(X)$ и резонансным параметром $\mathfrak{R}(X)$, характеризующим меру π -электронного сопряжения заместителя с фенильным кольцом, за исключением сильных донорных заместителей, приводящих к завышенным значениям $T_{NI}(X)$ в сравнении со средними, даваемыми формулой (3.1.11). В работе [141] для тех же объектов проверялась корреляция (3.1.10) с двумя параметрами $x_1 = MR_X$ и $x_2 = \mu_X$. Добавление второй переменной μ_X улучшает корреляцию, но значительные расхождения для сильных донорно-акцепторных заместителей остаются. Все это указывает на многопараметрический характер функции $T_{NI}^{(j)}(X)$, важность особенностей электронной структуры ароматического молекулярного остова и нелокальность взаимодействия заместителя со всеми фрагментами остова.

Рассмотрим взаимосвязь зависимостей $T_{NI}^{(i)}(X)$ для разных соединений, не конкретизируя физико-химическую природу параметров x_k . При произвольном виде функций $f_j(X)$ (3.1.9) и выполнении пропорциональности

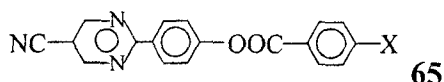
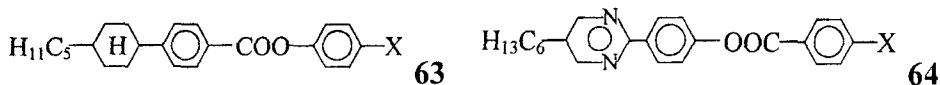
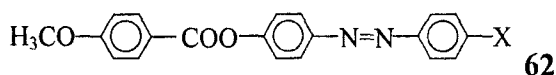
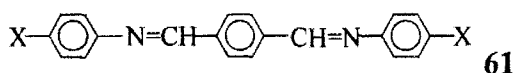
$$\Delta T_i(X) \sim \Delta T_j(X) \quad (3.1.12)$$

в случае варьирования заместителей X в пределах определенного ряда будет выполняться связь

$$T_{NI}^{(i)}(X) = A_{ij} T_{NI}^{(j)}(X) + B_{ij}. \quad (3.1.13)$$

Коэффициенты зависимости (3.1.11), которая является частным случаем (3.1.12), связаны с коэффициентами (3.1.13) соотношениями $B_{ij} = B_i - A_{ij}B_j$ и $A_{ij} = A_i/A_j$. Для проверки корреляции (3.1.13) требуются только данные по температурам переходов для ряда заместителей.

На рис. 3.2 показаны зависимости (3.1.13) для указанных выше и приведенных ниже соединений **61**, **62** [58], **63** [147] и **64**, **65** [58].



Из рисунка видно, что соотношения (3.1.12), (3.1.13) выполняются, причем последовательность заместителей в ряду (3.1.1) существенно

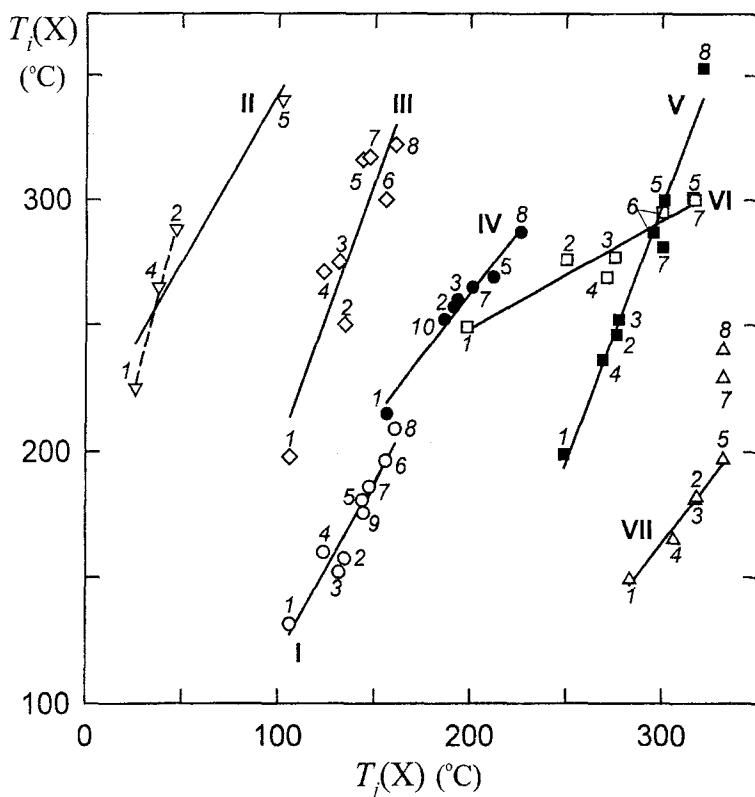


Рис. 3.2. Зависимости $T_i(T_j)$ (3.1.13) температур переходов $T_{Ni}(X)$ для пар $i-j$ соединений 59–60 (I), 61–47 (II), 62–60 (III), 52–63 (IV), 58–49 (V), 49–62 (VI), 64–65 (VII) с заместителями F (1), Cl (2), Br (3), CH_3 (4), OCH_3 (5), OC_2H_5 (6), NO_2 (7), CN (8), $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (9), I (10).

зависит от степени близости химической структуры остовов сравниваемых соединений, соотношения длин концевых цепей у этих объектов, влияния заместителей на конформацию остова, способность молекул к образованию ассоциатов и проявлению смектогенных свойств. Наиболее точно зависимость (3.1.13) выполняется для пар молекул I (59–60), V (58–49) и VI (49–62) с одинаковым или близким остовом, а также для пары IV (52–63) нематогенной и холестерогенной молекул с различным остовом. В отличие от зависимости (3.1.11), для этих пар соединений сильные донорные и акцепторные заместители лежат на одной прямой (3.1.11). Это связано с тем, что для одного и того же заместителя X_n отклонения значений $T_{Ni}^{(i,j)}(X_n)$ в одну сторону от средней зависимости (3.1.11) проявляется на зависимости (3.1.13) в меньшей степени, повышая коэффициент корреляции последней.

Для пары молекул II (47–61) отклонение $T_{Ni}(\text{OCH}_3)$ у соединения 47 на 38° от зависимости (3.1.13), соответствующей штриховой линии, совпадает с таким же отклонением $T_{Ni}(\text{OCH}_3)$ от зависимости (3.1.11) на рис. 3.1 и обусловлено указанными выше причинами. Отметим оди-

наковую последовательность заместителей в ряду (3.1.8) возрастающих значений T_{NI} для молекул **53**, **54** и для пары **II**. Учет значений $T_{\text{NI}}(\text{OCH}_3)$ значительно ухудшает корреляцию (3.1.13), соответствующую сплошной линии **II**. Это свидетельствует о важности влияния заместителей в молекулах **47**, **61** на π -электронное сопряжение всех фрагментов остова и нелокальности взаимодействия заместителя с замещаемой молекулой. Линейность графиков **II** (штриховая линия) и **V** показывает аддитивность влияния двух одинаковых терминальных заместителей в симметричных молекулах **61** и **58** на изменение $T_{\text{NI}}(\text{X})$. Для молекул **58** это связано с разрывом сопряжения фенильных колец фрагментами COO и отсутствием взаимодействия заместителей, а для молекул **61** – со слабостью π -донорно-акцепторных свойств галогенов и CH_3 по сравнению с OCH_3 .

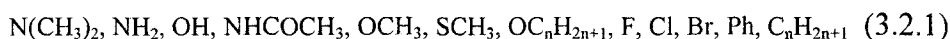
Наибольшие отклонения от (3.1.13) характерны для пары молекул **III** (**62–60**) с существенно разной химической структурой остова и длиной концевых цепей. Переход от пары **III** к паре молекул **VI** с близкими остовами и отсутствием концевых цепей существенно улучшает корреляцию (3.1.13). Для пары **VII** (**64–65**) молекул, отличающихся наличием концевой цепи, большие отклонения от (3.1.13) наблюдаются для заместителей NO_2 и CN благодаря завышенным значениям $T_{\text{NI}}(\text{X})$ для соединения **64** с данными заместителями, приводящими к образованию молекулярных ассоциатов и наличию смектической фазы А, отсутствующей у соединения **65** с этими же заместителями.

3.2. Мезомерный эффект заместителей и термостабильность мезофазы

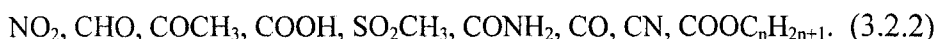
На примере рассмотренных выше соединений с π -сопряженной системой фрагментов молекулярного остова видна необходимость учета изменений электронной структуры молекул при их замещении. Большинство мостиковых и концевых фрагментов мезогенных молекул имеют π -электронные орбитали молекулярного типа (например, фрагменты $\text{CH}=\text{CH}$, COO , NO_2), атомного типа (галогены; группы, содержащие гетероатомы N, O, S с неподеленной парой электронов) или комбинации тех и других (CH_3). Такие фрагменты способны к π -электронному сопряжению между собой или с ненасыщенными циклическими фрагментами остова, в результате чего степень делокализации π -электронов увеличивается и волновая функция молекулы является комбинацией волновых функций канонических резонансных валентных структур. При сопряжении фрагментов, обладающих электронно-донорными или акцепторными свойствами, основное состояние сопряженной системы становится поляризованным. Полярное сопря-

жение почти всегда выступает вместе с индукционным взаимодействием фрагментов, которое быстро ослабевает при удалении от заместителя и ниже рассматриваться не будет.

Донорные фрагменты занимают π -орбитали относительно высокой энергии с малым потенциалом ионизации. Сила донора возрастает с уменьшением потенциала ионизации. Акцепторные фрагменты имеют вакантные π -орбитали с относительно большим сродством к электрону. Как правило, акцепторы имеют ненасыщенные связи. Один и тот же фрагмент может проявлять донорные или акцепторные свойства в зависимости от того, с каким фрагментом он связан. Поскольку в подавляющем большинстве мезогенных молекул в качестве замещаемого циклического фрагмента выступает бензольное кольцо, то по отношению к нему удобно определить сравнительную силу донорных и акцепторных свойств типичных латеральных и терминальных заместителей. На основании спектральных оптических, химических и радиоспектроскопических данных [148-150] можно составить две последовательности, приближенно отражающие тенденцию убывания слева направо донорных



и акцепторных свойств заместителей:

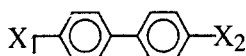


Последовательность (3.2.1) хорошо коррелирует с влиянием этих заместителей на термостабильность нематической фазы в ряду (3.1.1). В частности, алкокси-производные всегда имеют температуру T_{NI} на 20÷40° выше, чем соответствующие алкил-производные [11]. Относительно низкое положение фрагмента $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ в ряду (3.1.1) может быть обусловлено его неплоским строением [151] и возможным разворотом относительно плоскости фенильного кольца из-за стерических межмолекулярных взаимодействий, что приводит к ослаблению π -сопряжения фрагментов и уширению молекулы.

3.2.1. Мезомерный эффект заместителей и электронная структура молекул

В мезогенах, содержащих ненасыщенные химические фрагменты, длинноволновые полосы спектра электронного поглощения обусловлены π - π^* переходами (n - π^* , n - σ переходами при наличии галогенов или гетероатомов) и лежат в видимой или ближней УФ областях спектра. π -сопряжение фрагментов сопровождается длинноволновым сме-

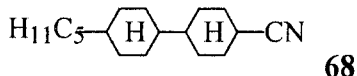
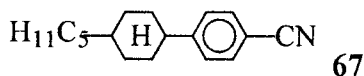
щением и увеличением интенсивности полос π - π^* переходов, поляризованных вдоль цепи сопряжения. К тем же эффектам приводит удлинение цепи сопряжения при 4,4'-замещении остова донорным и акцепторным заместителями. Смещение максимума длинноволновой полосы электронного поглощения пропорционально удлинению цепи сопряжения, что хорошо видно на примере производных бифенила **66** [152].

**66**

| X ₁ | X ₂ | Cr | N | I | <i>l</i> , Å | λ _{max} , nm |
|---------------------------------|---------------------------------------|----|------|--------|--------------|-----------------------|
| C ₅ H ₁₁ | H | • | 11.5 | — | • | 16.3 250 |
| C ₅ H ₁₁ | CN | • | 22 | • 35 | • | 19.0 274 |
| OC ₅ H ₁₁ | CN | • | 53 | • 67.5 | • | 20.3 290 |
| C ₅ H ₁₁ | -CH=CH-CN | • | 53 | • 112 | • | 21.7 307 |
| C ₅ H ₁₁ | -CH ₂ -CH ₂ -CN | • | 66.5 | — | • | 21.5 257 |

Здесь нитрильный фрагмент является акцептором электронов, а алкильный (алкоксильный) — донором. При наличии сопряжения заместителя с остовом наблюдается линейная корреляция между изменением T_{NI} и длиной молекулы l , а также между T_{NI} и λ_{\max} [152]. Это может быть связано как с ростом анизотропии молекулярной формы, так и с ростом анизотропии поляризуемости. Для трех первых производных **66** изменение T_{NI} обусловлено суммарным действием этих факторов. Различие мезоморфных свойств двух последних производных обусловлено их электронной структурой. Отметим также близкие значения λ_{\max} для немезогенных первого и последнего производных **66**.

Если в молекуле два ненасыщенных фрагмента разделены переходным мостиком, разрывающим сопряжение, ее спектр электронного поглощения близок к суперпозиции спектров этих фрагментов. При отсутствии в молекуле ненасыщенных фрагментов или гетероатомов полосы электронного спектра обусловлены σ - σ^* переходами и лежат в области $\lambda < 200 \text{ нм}$, примером чего могут служить спектральные данные для соединений **66**, **67** и **68** [153,154].



| Cr | N | I | $\lambda_{max, \text{HM}}$ | Cr | N | I | $\lambda_{max, \text{HM}}$ |
|------|------|-------|----------------------------|------|------|---------|----------------------------|
| • 30 | • 55 | • 235 | | • 62 | • 85 | • < 200 | |

Трансформация электронной структуры молекул в результате замены ненасыщенных циклических фрагментов насыщенными или в результате мезомерного влияния заместителей проявляется в изменении компонент молекулярной поляризуемости

$$\gamma_{ij}(\omega) = \frac{e^2}{m} \sum_k \frac{F_k d_i^{(k)} d_j^{(k)}}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad (3.2.3)$$

связанных с частотами ω_k и силами осцилляторов F_k электронных переходов из основного в k -тое возбужденное состояние, а также с ориентацией ортов \mathbf{d}_k дипольных моментов этих переходов относительно осей i, j молекулярной системы координат. В собственной системе координат тензор молекулярной поляризуемости имеет диагональную форму и характеризуется средним значением ($\bar{\gamma}$), продольной ($\Delta\gamma$) и поперечной анизотропией ($\Delta\gamma'$):

$$\bar{\gamma} = (\gamma_{xx} + \gamma_{yy} + \gamma_{zz})/3, \quad \Delta\gamma = \gamma_{zz} - (\gamma_{xx} + \gamma_{yy})/2, \quad \Delta\gamma' = \gamma_{xx} - \gamma_{yy}. \quad (3.2.4)$$

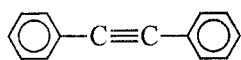
При переходе от 5CB (66) к молекуле 5BCO (69),



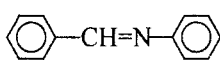
69

близкой по химической и электронной структуре к молекуле 67, значение $\bar{\gamma}$ несколько возрастает [155], а отношение $\Delta\gamma / \bar{\gamma}$ при $\lambda = 589$ нм в изотропной фазе уменьшается от 0.82 до 0.44 [156].

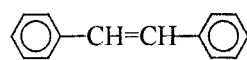
В табл. 3.1 приведены значения параметров (3.2.4), полученных из экспериментальных данных по светорассеянию в изотропном растворе при $\lambda = 633$ нм [157, 158] для представленных ниже молекул,



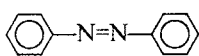
70



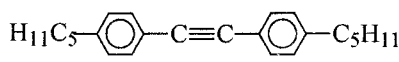
71



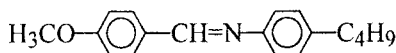
72



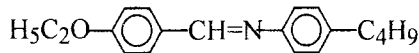
73



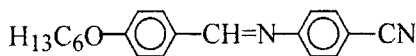
74



75



76



77

в которых оси собственной системы координат (x, y, z) тензора $\hat{\gamma}$ в общем случае не совпадают с осями молекулярной системы координат. Ось z близка к продольной оси молекулярного остова, проходящей через центры фенильных колец, а ориентация осей x и y зависит от конформации молекулярных фрагментов (см. ниже).

Сравнение данных для молекул 70–73 показывает, что неполярный резонанс фенильных колец через мостиковые фрагменты, в разной степени передающие сопряжение, практически не обнаруживает этого различия в компонентах поляризуемости. Сопряжение фенильных колец с донорными или акцепторными заместителями приводит к

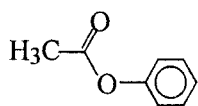
Таблица 3.1

Компоненты поляризуемости (\AA^3) для ряда немезогенных и мезогенных молекул

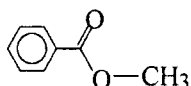
| N | $\bar{\gamma}$ | γ_{zz} | γ_{xx} | γ_{yy} | $\Delta\gamma$ | $\Delta\gamma'$ |
|-----|----------------|---------------|---------------|---------------|----------------|-----------------|
| 70 | 25.15 | 36.96 | 24.97 | 13.52 | 13.52 | 11.45 |
| 71 | 25.10 | 37.56 | 24.94 | 12.83 | 18.63 | 12.11 |
| 72 | 25.83 | 38.30 | 25.90 | 13.29 | 18.71 | 12.61 |
| 73 | 25.05 | 38.00 | 24.70 | 12.45 | 19.43 | 12.25 |
| 74 | 45.36 | 64.60 | 43.50 | 28.00 | 28.85 | 15.50 |
| 75 | 35.50 | 52.40 | 34.30 | 19.80 | 25.35 | 14.39 |
| 76 | 37.50 | 56.10 | 35.30 | 21.10 | 27.90 | 14.20 |
| 77 | 40.20 | 63.00 | 36.00 | 21.60 | 34.20 | 14.40 |

заметному различию компонент γ_{ii} в молекулах с разными мостиковыми фрагментами. Полярное сопряжение акцептора CN с донором OSnH_{2n+1} при переходе от **76** к **77** значительно повышает продольную компоненту поляризуемости γ_{zz} , а обе поперечные компоненты изменяются незначительно. Поэтому мезомерный эффект заместителей приводит к более сильному увеличению анизотропии поляризуемости $\Delta\gamma$, чем среднего значения $\bar{\gamma}$. Как видно из (3.2.3), этот эффект усиливается по мере приближения к длинноволновому электронному переходу, обычно поляризованному вдоль цепи сопряжения фрагментов.

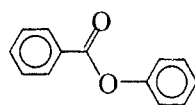
При полярном сопряжении терминального заместителя с фенильным кольцом полное приращение $\delta(\Delta\gamma)$ величины $\Delta\gamma(\text{Ph-X})$ относится к обоим фрагментам. В ряде случаев это приращение целесообразно отнести к одному из сопряженных фрагментов. При использовании аддитивной схемы расчета тензора поляризуемости молекулы удобно принять $\Delta\gamma_{\text{Ph}}^* = \Delta\gamma_{\text{Ph}} + \delta(\Delta\gamma)$ [159]. В рамках такого подхода, при фиксированном значении $\Delta\gamma_{\text{E}} = 1.5 \text{ \AA}^3$ для эфирной группы $\text{C}(\text{O})\text{O}$, величины $\Delta\gamma_{\text{Ph}}^* = 3.5$ и 5.4 \AA^3 , полученные для соединений **78** и **79** из данных по анизотропному светорассеянию в растворах, позволили объяснить аналогичные результаты для молекул **80** [159].



78

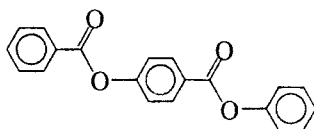


79



80

Для этих соединений ось z в (3.2.4) принимается параллельной связи Ph-X . Для центрального фенильного кольца в молекуле



аналогичным образом найдено $\Delta\gamma_{\text{ph}}^* = 6.9 \text{ \AA}^3$. Эффективное увеличение параметров $\Delta\gamma_{\text{ph}}^*$ в ряду **78–79–81** по сравнению с бензолом ($\Delta\gamma_{\text{B}} = 1.8 \text{ \AA}^3$) обусловлено усилением сопряжения фрагментов О и С(О)О с кольцом и между собой. Близость значений $\Delta\gamma_{\text{ph}}^*(\mathbf{81}) - \Delta\gamma_{\text{ph}}^*(\mathbf{79}) = 1.5 \text{ \AA}^3$ и $\Delta\gamma_{\text{ph}}^*(\mathbf{78}) - \Delta\gamma_{\text{B}} = 1.7 \text{ \AA}^3$ свидетельствует об аддитивном влиянии заместителей на величину $\Delta\gamma_{\text{ph}}^*$.

Для проверки формулы (3.1.5) целесообразно принять $\Delta\gamma_{\text{X}}^* = \Delta\gamma_{\text{X}} + \delta(\Delta\gamma)$. Сравнение приращения $\Delta\gamma_{\text{ph}}^*(\mathbf{81})$ со значениями $\Delta\gamma_{\text{X}}$ для донорных заместителей OCH_3 и OC_2H_5 на рис. 3.1, не учитывающими сопряжение этих заместителей с акцепторным мостиковым фрагментом $\text{O}(\text{O})\text{C}$ в соединениях **48**, **49** и **51**, объясняет систематическое завышение экспериментальных значений T_{NI} на рис. 3.1 относительно предсказываемых формулой (3.1.5). С другой стороны, для всех заместителей X в 4-позиции соединений **48** и **49** более сильному донору OCH_3 в 4'-позиции для **48** соответствуют значения T_{NI} , превышающие на 60° значения T_{NI} для **49** с более слабым донором C_3H_{11} . Это различие примерно вдвое выше типичной разности значений T_{NI} для алкил- и алкокси-производных мезогенов с одинаковым остовом и обусловлено сопряжением донора OCH_3 с акцептором $\text{C}(\text{O})\text{O}$.

3.2.2. Мезомерный эффект заместителей и полярность молекул

Порядок следования донорных заместителей в смектической последовательности (3.1.2) противоположен ряду (3.2.1) (фенил, галогены, алкоксигруппа). Для акцепторных заместителей NO_2 и CN наблюдается антикорреляция между рядами (3.1.1) и (3.2.2) и корреляция – между рядами (3.1.2) и (3.2.2). Эти факты находят объяснение при учете различного влияния мезомерного эффекта донорных и акцепторных заместителей на распределение электронной плотности и полярность молекул. π -сопряжение приводит в выравниванию электронной плотности по системе сопряженных фрагментов за счет резонанса различных канонических валентных структур. Кроме того, наряду с дипольным моментом заместителя μ_{σ} , обусловленным локализованными электронами σ -связей, возникает дипольный момент π -системы сопряженных фрагментов μ_{π} [160,161], представляющий разность дипольных моментов замещенной ароматической молекулы и соответствующей ей алифатической молекулы. При этом за мезомерный момент заместителя μ_{M} принимается проекция μ_{π} на линию связи заместителя X с сопряженным фрагментом. Для π -донорных и акцепторных заместителей знаки моментов μ_{M} различаются. Мезомерный момент доноров

Таблица 3.2

Мезомерные дипольные моменты μ_M (D) для 4-X-замещенных соединений

| X | N(CH ₃) ₂ | NH ₂ | NO ₂ | CN | Br | Cl | OCH ₃ | OH | CH ₃ |
|----------|----------------------------------|-----------------|-----------------|-------|------|------|------------------|------|-----------------|
| Бензол | 1.66 | 1.02 | -0.76 | -0.45 | 0.43 | 0.41 | 0.80 | 0.60 | 0.35 |
| Бифенил | 2.17 | 1.32 | -1.16 | -0.73 | 0.35 | 0.35 | — | — | — |
| Стильбен | 2.57 | 1.65 | -1.31 | -0.82 | 0.33 | — | 0.91 | — | 0.34 |

направлен от заместителя к сопряженному с ним фрагменту, а для акцепторов – в противоположном направлении. Поэтому, например, для заместителей F, Cl, Br, OH, SH момент μ_M направлен противоположно моменту μ_σ и мезомерная поляризация π -системы снижает полярность замещенной молекулы [162]. Для заместителей NO₂, CN, CHO направления μ_M и μ_σ совпадают и полярность сопряженной молекулы возрастает. То же относится к донорным заместителям N(CH₃)₂, NH₂, SCH₃, OCH₃, CH₃.

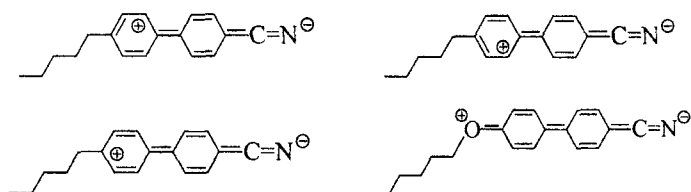
Величина μ_M линейно зависит от длины цепи сопряжения [161]. В табл. 3.2 приведены значения мезомерных моментов для ряда 4-X-замещенных соединений [160,161,163]. С удлинением цепи сопряжения момент μ_M возрастает (для галогенов – убывает) и может достигать заметной величины. Табличные значения μ_M свидетельствуют о более слабых мезомерных эффектах акцепторных заместителей в сравнении с донорными. Моменты μ_M правильно отражают относительную силу донорно-акцепторных свойств заместителей, однако абсолютные значения μ_M существенно зависят от методов их определения (выбора подходящего алифатического аналога замещенной ароматической молекулы, полноты учета и способов разделения вкладов различных электронных эффектов заместителя в дипольный момент ароматической молекулы) и остаются дискуссионными [164].

Поскольку знаки моментов μ_M для донорных и акцепторных заместителей различаются, то 4,4'-замещение молекулярного остова донорами или акцепторами приводит к частичной взаимной компенсации их влияния на π -систему остова и снижению результирующего дипольного момента молекулы. Полярное сопряжение донора (D) и акцептора (A) в 4- и 4'-положениях усиливает поляризацию π -системы молекулы [163,164], причем результирующий мезомерный момент дается выражением

$$\mu_M = \mu_{MD} + \mu_{MA} + \mu_{int}, \quad (3.2.5)$$

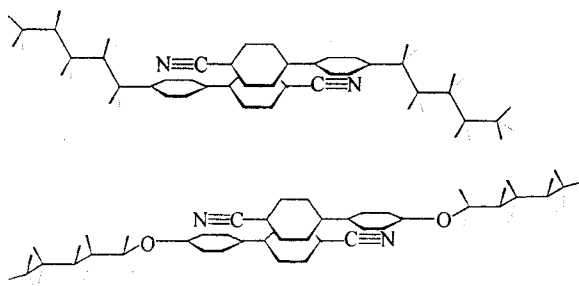
где момент μ_{int} совпадает по направлению с векторами $\mu_{M(D,A)}$ и характеризует степень взаимодействия заместителей через систему сопря-

женных молекулярных фрагментов. Для сильных доноров и акцепторов величина μ_{int} может быть сравнима со значениями $\mu_{\text{M(D,A)}}$. При фиксированном доноре (акцепторе) момент μ_{int} возрастает по мере усиления акцепторных (донорных) свойств сопряженного с ним заместителя. С удлинением цепи сопряженных фрагментов между донором и акцептором увеличение μ_{M} обусловлено ростом всех слагаемых в правой части (3.2.5) при определяющем вкладе $\mu_{\text{M(D,A)}}$ за счет увеличения расстояния между положительными и отрицательными зарядами, локализованными соответственно на донорном и акцепторном фрагментах [163,164]. Такое пространственное разделение центров с избытком и недостатком электронной плотности способствует взаимному притяжению молекул, установлению корреляции молекулярных центров тяжести вдоль директора и образованию димеров мезогенных молекул с антипараллельным перекрытием частей ароматического остова, участвующих в мезомерной поляризации [39,40,165-167]. В случае 4-*n*-алкил- и 4-*n*-алкокси-4'-цианобифенилов (пСВ и пОСВ) наличие показанных ниже резонансных валентных структур,



82

стабилизированных слабыми донорными алкильными или более сильными – согласно последовательности (3.2.1) – алкоксильными заместителями, приводит к образованию показанных ниже относительно устойчивых димеров с перекрытыми остовами [168-170].



83

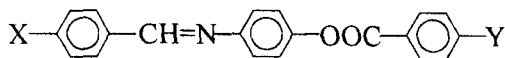
Вследствие полярного сопряжения более сильной донорной алкоксицепи с акцепторным заместителем $\text{C}\equiv\text{N}$ в случае гомологов пОСВ следует ожидать для них более высокой стабильности димеров. Действительно, по оценкам [171], основанным на данных рентгенографии, в мезофазе гомологов пОСВ около 95 % молекул димеризовано и концентрация димеров очень слабо зависит от температуры и фазового состояния ЖК.

Сопряжение алкильной и алкоксильной цепей с фенильным кольцом определяет двугранный угол φ между плоскостью кольца и плоскостью, к которой расположен углеродный скелет алкильной или алкоксильной цепи в *транс*-конформации. Для алкильных цепей мезогенных молекул в нематической фазе функция распределения $f(\varphi)$ имеет максимум при $\varphi = 90^\circ$ (270°) [172]. Для большого числа мезогенных молекул различных химических классов, включая гомологи nCB, в кристаллической фазе этот угол изменяется в интервале $60\text{--}90^\circ$ [173–175] вследствие эффектов плотной упаковки. Для алкокси-цепей большого числа мезогенных молекул в кристаллической фазе, включая гомологи nOCB [176–178], их аналоги с заменой концевой метильной группы на фрагмент OH [179] и другие соединения [175], угол φ изменяется в интервале $0\text{--}13^\circ$. Для примесных молекул 4'-X-4-этоксibenзола ($X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) в нематической фазе функция распределения $f(\varphi)$ имеет глобальный максимум при $\varphi = 0^\circ$ [180]. Таким образом, ориентации плоскости углеродного скелета алкильной и алкоксильной цепей относительно плоскости связанного с ними фенильного кольца существенно различны, что отражено на приведенных выше рисунках димеров молекул 5CB и 5OCB.

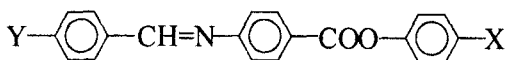
Одним из необходимых условий проявления мезоморфных (особенно смектических) свойств большинства мезогенных молекул является наличие у них достаточно длинных концевых алкильных или алкоксильных цепей в 4-позиции остова. 4'-замещение такого остова π -донорными (акцепторными) фрагментами снижает (повышает) термостабильность смектической фазы. Это объясняет отмеченную выше антикорреляцию рядов (3.1.2) и (3.2.1) для донорных заместителей, а также корреляцию рядов (3.1.2) и (3.2.2) для акцепторных заместителей. Антикорреляция рядов (3.1.1) и (3.2.2) для акцепторов NO_2 и CN объясняется разветвленным строением фрагмента NO_2 , затрудняющим образование молекулярных ассоциатов и связанное с этим повышение T_{NI} в сравнении с соединениями, замещенными линейным фрагментом CN . Кроме того, на термостабильность нематической фазы в большей степени влияет изменение электронной структуры и анизотропии поляризуемости молекул под действием одиночных донорных или акцепторных терминальных заместителей, чем изменение полярности молекулы (рис. 3.1). Это связано с равновероятной ориентацией продольного дипольного момента молекулы, обусловленного заместителем, относительно директора \mathbf{n} нематической фазы.

Ситуация изменяется при замещении молекулы в положениях 4 и 4' двумя не связанными сопряжением терминальными заместителями. При сочетании D-остов–A (A-остов–D) донора с акцептором их дипольные моменты, параллельные продольной молекулярной оси, склады-

ваются, а при сочетании D₁–остов–D₂ (A₁–остов–A₂) двух доноров или акцепторов их дипольные моменты частично взаимно компенсируются. В результате в первом случае влияние диполь-дипольного взаимодействия молекул на термостабильность нематической фазы может быть более существенным, чем во втором. Это было подтверждено на примере соединений **53**, **54** [143] и **84**, **85** [181,182] для большого числа заместителей X, Y различной электронной природы.



84

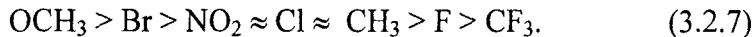


85

Для каждого из этих объектов анализировались так называемые R-серии, соответствующие замещенным [R,Y] и [X,R] с фиксированным заместителем R и варьируемыми X, Y. Оказалось, что независимо от различной ориентации мостиков CH=N и COO в молекулярном остове, для H₃CO- и H₃C-серий всех рассматриваемых соединений значения T_{NI} убывают в следующей последовательности заместителей X(Y):



Для NO₂-серии аналогично имеем



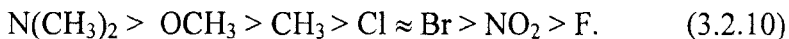
Для Cl-серии характерна последовательность



Для F-серии получено



Для CF₃-серии значения T_{NI} убывают в ряду



Из приведенных последовательностей видно, что сочетание терминальных донора и акцептора приводит к повышенным значениям T_{NI} по сравнению с рядом (3.1.1) для молекул с одним заместителем, тогда как сочетание двух доноров или акцепторов снижает T_{NI}.

3.2.3. Мезомерный момент заместителей и конформация молекул

При замещении фенильного кольца нелинейными, плоскими или объемными заместителями типа OCH₃, NO₂ или NH₂, степень π-электронного сопряжения кольца с заместителем и момент μ_M(φ) зависят от

угла φ относительного вращения этих фрагментов вокруг связи $C_{Ph}-X$ [160,183]:

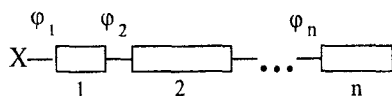
$$\mu_M(\varphi) = \mu_M(0)\cos^2\varphi. \quad (3.2.11)$$

Здесь значение $\varphi = 0$ отвечает максимальному сопряжению фрагментов. При наличии распределения молекул по углу φ измеряемые для молекулярного ансамбля и представленные в табл. 3.2 значения

$$\mu_M = \mu_M(0)Q_2 \quad (3.2.12)$$

для замещенных бензола зависят от среднего по ансамблю значения $Q_2 = \langle \cos^2\varphi \rangle$.

Рассмотрим линейную систему n сопряженных фрагментов длины l_m ($m = 1, \dots, n$), связанных попарно одинарными связями, каждой из которых соответствует угол вращения φ_m .



86

При выполнении (3.2.11) для каждой из n связей мезомерный момент μ_M системы зависит от сопряжения между всеми ее фрагментами, причем в случае $\varphi_m = 90^\circ$ фрагменты с $k \geq m$ не дают вклада в значение μ_M , определяемое сопряжением предыдущих $(m-1)$ фрагментов. С учетом этого и линейной зависимости $\mu_M(l_m)$, мезомерный момент рассматриваемой системы дается выражением [42]

$$\mu_M = q_2^{(1)}\mu_1 + q_2^{(1)}q_2^{(2)}\mu_2 + \dots + q_2^{(1)}\dots q_2^{(n)}\mu_n = \sum_{m=1}^n \left(\prod_{k=1}^m q_2^{(k)} \right) \mu_m, \quad (3.2.13)$$

где $q_2^{(k)} = \cos^2\varphi_k$, $\mu_m = l_m(d\mu_M/dl_m)$, а величина $(d\mu_M/dl_m)$ является характеристикой заместителя [161,162] и зависит от проводимости π -сопряжения m -ым фрагментом. Отсюда видно, что линейная зависимость $\mu_M(l)$ в рассматриваемой системе возможна при $q_2^{(1)} = \dots = q_2^{(n)} = 1$ и одинаковой проводимости фрагментов. Для системы одинаковых фрагментов типа 4-X-замещенных полифенилов с $\mu_m = \mu$ и $q_2^{(k)} = q_2$ имеем

$$\mu_M = \mu q_2^{(1)}(1 - q_2^n)/(1 - q_2). \quad (3.2.14)$$

При $\varphi = 30^\circ$, $q_2 = 0.75$ и типичных для мезогенов значениях $n = 2 \div 4$ зависимость $\mu_M(n)$ близка к линейной и выходит на насыщение при $n \approx 20$ с предельным значением $\mu_M = \mu q_2^{(1)}/(1 - q_2)$.

Для ансамбля рассматриваемых молекул измеряемый момент μ_M дается выражением

$$\mu_M = \sum_{m=1}^n \left\langle \prod_{k=1}^m q_2^{(k)} \right\rangle \mu_m, \quad (3.2.15)$$

где скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение с функцией конформационного распределения молекул $f(\varphi_1, \dots, \varphi_n)$, учитывающей корреляцию в изменении углов φ_m . Наличие этой корреляции можно было бы ожидать для углов φ_m и $\varphi_{m\pm 1}$. При отсутствии такой корреляции $f(\varphi_1, \dots, \varphi_n) = \prod_k f(\varphi_k)$ и получаем

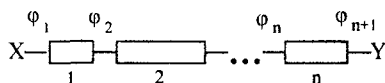
$$\left\langle \prod_{k=1}^m q_2^{(k)} \right\rangle = \prod_{k=1}^m Q_2^{(k)}. \quad (3.2.16)$$

Для системы одинаковых фрагментов с $\mu_m = \mu$ и $Q_2^{(k)} = Q_2$ теперь вместо (3.2.14) имеем

$$\mu_M = \mu Q_2^{(1)} (1 - Q_2^n) / (1 - Q_2) \quad (3.2.17)$$

При значениях $Q_2 > 0.75$, типичных для бифенила и стильбена в изотропных растворителях, отсюда следует линейная зависимость $\mu_M(n)$ при $n = 2 \div 4$. Это объясняет установленные в работе [161] линейные зависимости $\mu_M(l)$ для ряда указанных в табл. 3.2 заместителей в последовательности 4-X-замещенных соединений бензол – бифенил – стильбен – бифенил-бутadiен и показывает реальную слабость корреляции в изменении углов φ_m и $\varphi_{m\pm 1}$ для отмеченных объектов. Данное обстоятельство позволяет в первом приближении пренебречь взаимодействием конформационных степеней свободы внутреннего вращения производных терфенила, полифенилов и стильбена, что будет использовано ниже при анализе стерических эффектов латеральных *орто*-заместителей, приводящих к изменению углов φ_m и $\varphi_{m\pm 1}$ для этих объектов.

При полярном сопряжении донорного (X) и акцепторного (Y) заместителей в линейной молекуле



87

направления всех моментов в правой части (3.2.5) совпадают. В рамках рассмотренной выше модели момент μ_{MX} дается формулой (3.2.11), а другие слагаемые имеют вид

$$\begin{aligned} \mu_{MY} &= q_2^{(2)} \dots q_2^{(n+1)} \mu_1 + q_2^{(3)} \dots q_2^{(n+1)} \mu_2 + \dots + q_2^{(n+1)} \mu_n = \\ &= \sum_{m=1}^n \left(\prod_{k=m+1}^{n+1} q_2^{(k)} \right) \mu_m, \end{aligned} \quad (3.2.18)$$

$$\mu_{\text{int}} = \kappa(l) \prod_{k=1}^{n+1} q_2^{(k)}, \quad (3.2.19)$$

где значение $\kappa(l)$ зависит от силы донорно-акцепторных свойств заместителей и полной длины l цепи сопряжения. При отсутствии сопряжения между парой любых соседних фрагментов цепи момент μ_{int} обращается в нуль.

Изменение любого из параметров $q_2^{(k)}$ в результате стерического эффекта боковых заместителей в моделях молекул **86** и **87** сопровождается снижением величины μ_{M} и перераспределением электронной плотности вдоль молекулы. Это влияет на характер и степень димеризации ароматических остовов молекул, что необходимо учитывать при интерпретации стерического эффекта латеральных заместителей в мезогенах с терминальными полярными фрагментами.

3.3. Изменение термостабильности нематической фазы в гомологических рядах

Большинство мезогенных молекул имеют относительно жесткий анизотропный ароматический остов и гибкие концевые алифатические цепи определенной длины. Длина цепей существенно влияет на объем и форму молекулы, анизотропию стерических и дисперсионных межмолекулярных взаимодействий. Степень изменения T_{NI} в результате латерального или терминального замещения молекулярного остова определяется зависимостью $T_{\text{NI}}(n)$ от числа n метиленовых фрагментов в цепи. Наличие аналитической зависимости $T_{\text{NI}}(n)$ позволяет также предсказывать значения T_{NI} для новых гомологов исследуемого ряда, минуя стадию синтеза. Зависимости $T_{\text{NI}}(n)$ отличаются большим разнообразием [1-13,21,22], и их основные особенности можно классифицировать следующим образом.

1. Для каждого гомологического ряда имеются две ветви зависимостей $T_{\text{NI}}(n_p)$, отвечающие четным (n_e , even) и нечетным (n_o , odd) гомологам. Выбор n_e (n_o) связан с направлением связей $C_{n-1}-C_n$ под большим (меньшим) углом к продольной молекулярной оси. Зависимость $T_{\text{NI}}(n)$ характеризуется пилообразной четно-нечетной альтернативой.

2. Для гомологов одной четности зависимость $T_{\text{NI}}(n_p)$ плавная и при возрастании n_p асимптотически приближается к предельному значению $T_l^{(p)} = T_{\text{NI}}(n_p \rightarrow \infty)$.

3. Для монотонных зависимостей $T_{\text{NI}}(n_p)$ ветвь $T_{\text{NI}}(n_o)$ лежит выше ветви $T_{\text{NI}}(n_e)$. При $T_{\text{NI}}(n_p) > T_l^{(p)}$ [$T_{\text{NI}}(n_p) < T_l^{(p)}$] функция $T_{\text{NI}}(n_p)$ монотонно убывает (возрастает) с ростом n_p , а в области низких значений n_p зависимость $T_{\text{NI}}(n_p)$ может иметь точку перегиба.

4. Немонотонная зависимость $T_{\text{NI}}(n_p)$ может иметь один максимум или минимум.

5. Для небольшого числа ЖК [7,22] со значениями $T_{\text{NI}}(n_p) \approx T_l^{(p)}$ функции $T_{\text{NI}}(n_p)$ имеют несколько точек перегиба или несколько чередующихся локальных максимумов и минимумов.

Существующие теории изменения $T_{\text{NI}}(n)$ [120,184-188] различаются моделями гибких цепей и способами учета вкладов цепей в энергию стерического и дисперсионного межмолекулярных взаимодействий. Теории [184-186] не предсказывают наличия $T_l^{(p)}$ или точек перегиба на зависимости $T_{\text{NI}}(n)$, и дают только монотонное снижение $T_{\text{NI}}(n)$ с ростом n . Теория [120] дает немонотонное изменение $T_{\text{NI}}(n)$ с минимумом и неограниченный рост $T_{\text{NI}}(n)$ (рис. 2.3) при типичных для каламитных ЖК значениях $L/D > 5.2$ (L и D – продольный и поперечный размеры модельной молекулы цилиндрической формы) вместо наблюдаемого стремления $T_{\text{NI}}(n_p) \rightarrow T_l^{(p)}$. Молекулярно-статистический подход [187,188] хорошо объясняет четно-нечетную альтернацию $T_{\text{NI}}(n)$ для монотонных зависимостей $T_{\text{NI}}(n_p)$, но не описывает немонотонные зависимости $T_{\text{NI}}(n_p)$ и не обеспечивает достаточно хорошего согласия рассчитываемых значений $T_{\text{NI}}(n)$ с наблюдаемыми. Простая формула, описывающая монотонные зависимости $T_{\text{NI}}(n_p)$ без точек перегиба, была получена и подтверждена в работе [189].

Таким образом, до недавнего времени оставалось неясно, существует ли достаточно простая аналитическая зависимость $T_{\text{NI}}(n_p)$, описывающая все наблюдаемые типы изменения $T_{\text{NI}}(n_p)$ с точностью экспериментального определения T_{NI} , и существует ли связь между зависимостями $T_{\text{NI}}(n_p)$ для разных соединений с монотонным (немонотонным) изменением $T_{\text{NI}}(n_p)$. Положительные ответы на эти вопросы были даны в работах [190-192], которым мы будем следовать в дальнейшем изложении.

3.3.1. Общая форма зависимости $T_{\text{NI}}(n)$

Учет особенностей формы мезогенных молекул и межмолекулярных взаимодействий в рамках модельных представлений осложнен конформационной подвижностью молекулярных остовов и алифатических цепей, которая зависит от температуры, характера и степени упорядоченности молекул в ЖК. Поэтому для установления зависимости $T_{\text{NI}}(n)$ естественно использовать феноменологический подход, не ограниченный модельными представлениями. В рамках такого подхода была получена дробно-линейная функция [189]

$$T_{\text{NI}}(n_p) = T_l^{(p)} \frac{a_p + n_p}{b_p + n_p}, \quad (p = e, o) \quad (3.3.1)$$

хорошо описывающая монотонные зависимости $T_{\text{NI}}(n_p)$. Более общую зависимость $T_{\text{NI}}(n_p)$ следует искать среди нелинейных дробно-рациональных функций, соответствующих минимальному числу варьируемых параметров. Вид такой функции можно установить, заметив, что в нашем случае естественным малым параметром является $\epsilon = 1/n_p$ с интервалом изменения от 0 до 0.5 ($n = n_e$) или 1 ($n = n_o$). Тогда разложение функции $T_{\text{NI}}(\epsilon)$ в степенной ряд по ϵ дает

$$T_{\text{NI}}(n_p) = T_l^{(p)} + \frac{c_p}{n_p} + \frac{d_p}{n_p^2} + \dots \quad (3.3.2)$$

Ограничение здесь квадратичным приближением позволяет описать все отмеченные в пунктах 1-4 особенности изменения $T_{\text{NI}}(n_p)$. Поскольку значение $T_l^{(p)}$ не должно зависеть от вида функции $T_{\text{NI}}(n_p)$, функция $T_{\text{NI}}(\epsilon)$ (3.3.1) является аппроксимацией Падэ для функции $T_{\text{NI}}(\epsilon)$ (3.3.2) при условиях

$$c_p = T_l^{(p)}(a_p - b_p), \quad d_p = -c_p b_p. \quad (3.3.3)$$

Функция (3.3.2) монотонно убывает (возрастает) при $c_p, d_p > 0$ ($c_p, d_p < 0$) и имеет максимум (минимум) при $c_p > 0, d_p < 0$ ($c_p < 0, d_p > 0$). Из (3.3.3) видно, что монотонному убыванию функции (3.3.1) при $a_p > 0, b_p < 0$ и $b_p < a_p < 0$ соответствует монотонное убывание функции (3.3.2), тогда как при $a_p > b_p > 0$ функция (3.3.1) монотонно убывает, а функция (3.3.2) при малых n_p имеет максимум, который может быть недостижим в пределах исследуемого ряда и проявляться в наличии точки перегиба на зависимости $T_{\text{NI}}(n_p)$. Монотонному возрастанию функции (3.3.1) при $a_p < b_p < 0$ отвечает монотонное возрастание функции (3.3.2), тогда как при $b_p > a_p > 0$ и $a_p < 0, b_p > 0$ функция (3.3.1) монотонно возрастает, а функция (3.3.2) при малых n_p имеет минимум, который может быть недостижим и проявляться в наличии точки перегиба на зависимости $T_{\text{NI}}(n_p)$.

Исходя из формул (3.3.1) и (3.3.2), можно установить связь между зависимостями $T_i(n_p) = T_{\text{NI}}^{(i)}(n_p)$ для гомологических рядов разных соединений, нумеруемых индексами $i(j, k, \dots)$ и отличающихся значениями $T_{li}^{(p)}, a_{pi}, b_{pi}, c_{pi}$ и d_{pi} . Опуская для краткости индекс p , получаем из (3.3.1) для двух разных соединений следующее выражение

$$T_i(n_p) - T_{li} = A_{ij} [T_j(n_p) - T_{lj}] (1 - \kappa_1)^{-1}, \quad (3.3.4)$$

с параметрами

$$A_{ij} = \frac{b_j(a_i - b_i)T_{li}}{b_i(a_j - b_j)T_{lj}}, \quad \kappa_1 = \frac{b_j(b_i - b_j)}{b_i(a_j - b_j)T_{lj}} [T_j(0) - T_j(n_p)]. \quad (3.3.5)$$

При условии $\kappa_1 \ll 1$, которое должно лучше выполняться для первых гомологов с $T_j(n_p) \approx T_j(0)$ и пар соединений с $b_i \approx b_j$, из (3.3.4) следует связь

$$T_i(n_p) = A_{ij}T_j(n_p) + B_{ij}, \quad (3.3.6)$$

где $B_{ij} = T_{li} - A_{ij}T_{lj}$. С другой стороны, из (3.3.1) можно получить выражение

$$T_i(n_p) - T_i(0) = A_{ij} [T_j(n_p) - T_j(0)] (1 + \kappa_2)^{-1} \quad (3.3.7)$$

с параметром

$$\kappa_2 = \frac{b_i - b_j}{(a_j - b_j)T_{lj}} [T_j(n_p) - T_{lj}]. \quad (3.3.8)$$

При условии $\kappa_2 \ll 1$, которое должно лучше выполняться для высших гомологов с $T_j(n_p) \approx T_{lj}$ или пар соединений с $b_i \approx b_j$, из (3.3.7) следует формула (3.3.6). Таким образом, связь (3.3.6) с неизменными коэффициентами выполняется для первых и высших гомологов двух рядов и можно ожидать ее выполнения для всех гомологов этих рядов. Для соединений с $a_j \approx b_j$ и слабой зависимостью $T_j(n_p) \approx T_{lj}$ условия применимости формулы (3.3.6) не выполняются.

Для вывода соотношения между немонотонными зависимостями $T_i(n_p)$ для разных соединений перейдем в формуле (3.3.2) к функциям $\Delta_i(n_p) = T_i(n_p) - T_{li}$. Выражая функции $1/n_p$ и $1/n_p^2$ через функции $\Delta_{j,k}(n_p)$ и подставляя их в (3.3.2), получаем связь

$$\Delta_i(n_p)\alpha_{jk} + \Delta_j(n_p)\alpha_{ki} + \Delta_k(n_p)\alpha_{ij} = 0 \quad (3.3.9)$$

с коэффициентами $\alpha_{ij} = d_i c_j - c_i d_j$, $\alpha_{jk} = d_j c_k - c_j d_k$, $\alpha_{ki} = d_k c_i - c_k d_i$. Соотношение (3.3.9) допускает наглядную геометрическую интерпретацию. Полагая $T_i(n_p) = x$, $T_j(n_p) = y$, $T_k(n_p) = z$, $T_{li} = x_0$, $T_{lj} = y_0$, $T_{lk} = z_0$, $\alpha_{jk} = A$, $\alpha_{ki} = B$, $\alpha_{ij} = C$, представим (3.3.9) в виде

$$A(x - x_0) + B(y - y_0) + C(z - z_0) = 0. \quad (3.3.10)$$

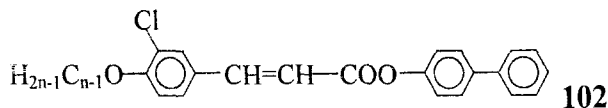
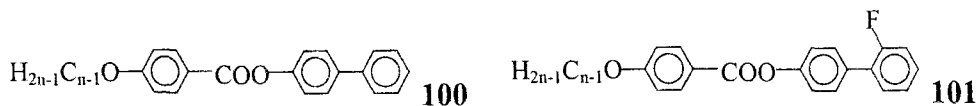
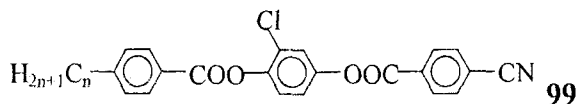
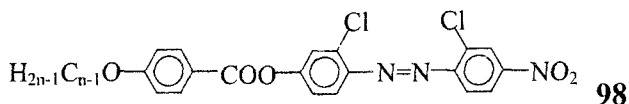
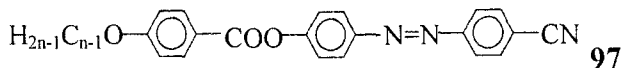
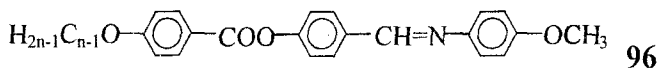
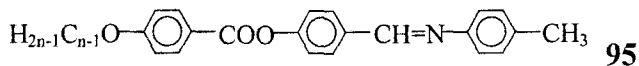
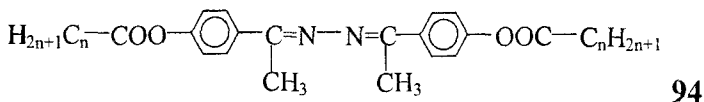
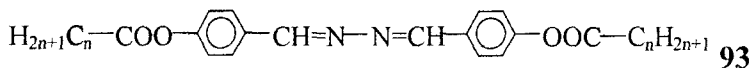
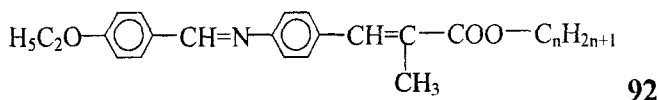
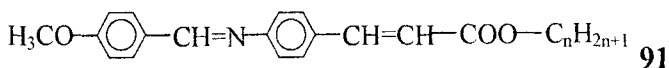
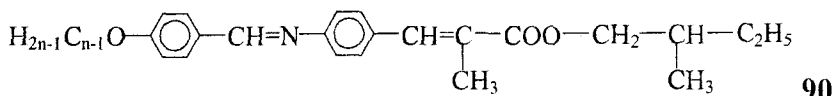
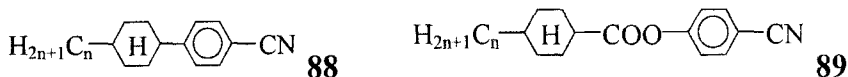
В ортогональной системе координат XYZ это есть уравнение плоскости P_{ijk} , проходящей через точку $M_0(x_0, y_0, z_0)$ и перпендикулярной вектору $\mathbf{N}\{A, B, C\}$ с проекциями A , B и C на оси X , Y и Z . В векторной форме уравнение (3.3.10) имеет вид $\mathbf{NR} = 0$. Вектор $\mathbf{R}\{x - x_0, y - y_0, z - z_0\}$ с началом в точке M_0 лежит в плоскости P_{ijk} , а при изменении n_p его конец описывает в этой плоскости сложную траекторию. Для экспериментальной проверки удобна следующая из (3.3.9) линейная зависимость

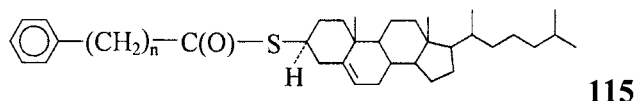
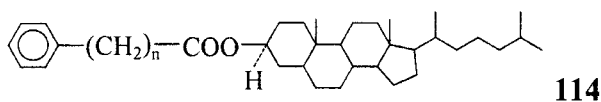
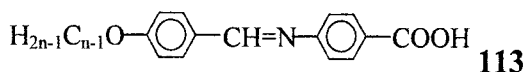
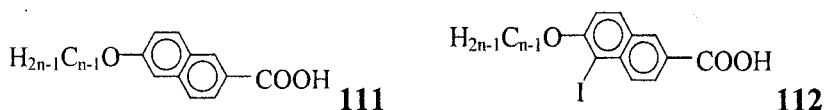
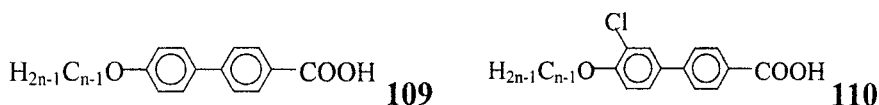
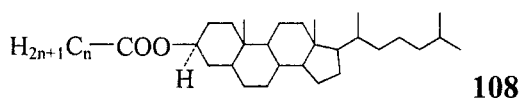
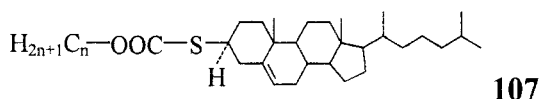
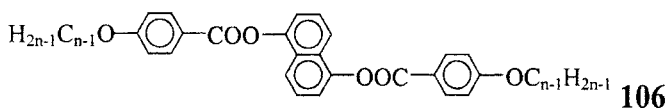
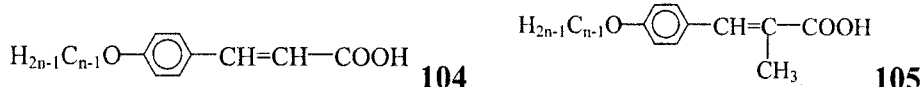
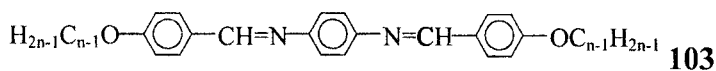
$$\frac{\Delta_i(n_p)}{\Delta_k(n_p)} = C_{ijk} \frac{\Delta_j(n_p)}{\Delta_k(n_p)} + D_{ijk} \quad (3.3.11)$$

с коэффициентами $C_{ijk} = -\alpha_{ki} / \alpha_{jk}$, $D_{ijk} = -\alpha_{ij} / \alpha_{jk}$.

3.3.2. Соединения с монотонным изменением $T_{NI}(n)$

Для проверки зависимостей (3.3.1), (3.3.2) и (3.3.6) были выбраны приведенные ниже 28 соединений [58], которые отражают все существенные особенности молекул, образующих каламитные нематическую или холестерическую фазы с монотонным изменением $T_{NI}(n_p)$.





Принятый здесь способ нумерации гомологов в алкоксильных цепях позволяет сравнивать четные ($n_e \geq 2$) или нечетные ($n_o \geq 3$) гомологи в алкильных и алкоксильных цепях. Среди отобранных объектов присутствуют молекулы, остов которых содержит два (88–94), три (95–105), четыре (106–108) и пять (109–115) циклических фрагментов с учетом того, что в мезофазе молекулы 104, 105, 109–113 существуют в виде димеров за счет водородных связей между их концевыми группами COOH, образующими относительно устойчивый циклический фрагмент. Здесь присутствуют симметричные молекулы с двумя концевыми цепями (93, 94, 103–106, 109–113) и асимметричные молекулы с одной концевой цепью, причем для одних соединений цепи связаны с молекулярным остовом непосредственно, а для других – через переходные мостиковые фрагменты (91–94, 107, 108, 114, 115). Рассматри-

Таблица 3.3

Экспериментальные [58] и рассчитанные по формулам (3.3.1) – (1), (3.3.2) – (2) значения $t_{\text{NI}}(n)$ (°C) в гомологических рядах указанных ЖК

| <i>N</i> | 88 | | | 89 | | | 91 | | | 92 | | |
|----------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>n</i> | опыт | (1) | (2) | опыт | (1) | (2) | опыт | (1) | (2) | опыт | (1) | (2) |
| 1 | –25.0 | –25.0 | –25.0 | – | – | – | 181.7 | 181.8 | 181.7 | 146.3 | – | 146.3 |
| 2 | 4.0 | 4.1 | 4.2 | 33.0 | 33.0 | 33.0 | 138.5 | 138.5 | 138.4 | 123.0 | 123.0 | 123.0 |
| 3 | 46.0 | 46.5 | 46.5 | 69.5 | 69.5 | 69.5 | 134.0 | 133.4 | 133.8 | 121.8 | 121.8 | 121.5 |
| 4 | 41.0 | 39.4 | 39.2 | 67.9 | 68.2 | 68.3 | 109.0 | 109.6 | 109.9 | 100.6 | 100.7 | 100.7 |
| 5 | 55.0 | 54.3 | 54.5 | 79.2 | 79.2 | 79.2 | 115.0 | 116.0 | 115.6 | 100.5 | 100.3 | 101.0 |
| 6 | 47.0 | 49.5 | 49.5 | 77.0 | 76.1 | 76.2 | 105.5 | 104.1 | 104.0 | 91.2 | 91.0 | 90.9 |
| 7 | 59.0 | 57.3 | 57.3 | 82.5 | 82.5 | 82.5 | 107.0 | 107.0 | 106.9 | 90.2 | 90.5 | 90.6 |
| 8 | 54.0 | 54.3 | 54.4 | 79.0 | 79.6 | 79.5 | 101.5 | 101.8 | 101.7 | 85.3 | 85.5 | 85.5 |
| 9 | 57.0 | 58.9 | 58.7 | – | – | – | 102.0 | 101.5 | 101.8 | 85.1 | 84.9 | 84.5 |
| 10 | 57.5 | 57.2 | 57.2 | – | – | – | 100.0 | 100.5 | 100.6 | 82.1 | 82.0 | 81.1 |
| 12 | 60.0 | 59.0 | 59.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | – |

| <i>N</i> | 93 | | | 94 | | | 100 | | | 101 | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| <i>n</i> | опыт | (1) | (2) | опыт | (1) | (2) | опыт | (1) | (2) | опыт | (1) | (2) |
| 1 | 187.4 | – | 187.4 | 151.4 | – | 151.4 | – | – | – | – | – | – |
| 2 | 194.9 | 194.9 | 194.9 | 164.9 | 164.9 | 164.9 | 145.3 | 145.1 | 145.2 | – | – | – |
| 3 | 184.7 | 184.7 | 184.4 | 155.9 | 156.0 | 156.8 | 157.5 | 157.3 | 157.4 | – | – | – |
| 4 | 158.4 | 158.5 | 158.8 | 135.9 | 135.8 | 136.0 | 136.2 | 136.8 | 136.8 | – | – | – |
| 5 | 158.6 | 158.5 | 159.1 | 135.9 | 135.4 | 134.9 | 142.4 | 143.1 | 143.2 | 97.0 | 96.9 | 96.9 |
| 6 | 145.4 | 145.6 | 145.6 | 121.6 | 121.7 | 121.5 | 132.3 | 132.2 | 131.9 | 86.0 | 86.0 | 86.0 |
| 7 | 145.4 | 145.7 | 145.7 | 121.4 | 121.2 | 121.7 | 135.3 | 135.2 | 135.0 | 95.5 | 95.8 | 95.8 |
| 8 | 139.7 | 138.9 | 138.9 | 113.5 | 113.4 | 113.3 | 130.0 | 129.2 | 129.1 | 90.0 | 90.0 | 90.0 |
| 9 | 138.2 | 138.1 | 137.7 | 113.4 | 113.0 | 114.2 | 130.8 | 130.1 | 130.0 | 95.0 | 94.8 | 94.7 |
| 10 | 134.4 | 134.9 | 134.9 | 107.9 | 107.9 | 108.1 | 127.5 | 127.2 | 127.3 | 92.0 | 92.0 | 92.0 |
| 11 | – | – | – | – | – | – | 127.0 | 126.6 | 126.6 | 94.0 | 94.0 | 93.9 |
| 12 | – | – | – | – | – | – | 125.0 | 125.7 | 125.6 | – | – | – |
| 13 | – | – | – | – | – | – | 124.0 | 124.0 | 124.1 | – | – | – |
| 15 | – | – | – | – | – | – | 121.5 | 122.1 | 122.3 | 92.5 | 92.5 | 92.6 |

ваемые соединения включают сильнополярные (88, 89, 97–99) и слабополярные молекулы; объекты с фенильными, нафталиновым (106, 111, 112) и ненасыщенными кольцами (88, 89, 107, 108, 114, 115); молекулы, содержащие в ароматическом остове различные простые и сложные мостиковые группы, передающие и разрывающие π -электронное сопряжение фрагментов остова. Для большинства представленных молекул форма их ароматического остова близка к линейной, однако для соединения 106 она включает один, а для димеров молекул 111, 112 – два зигзагообразных фрагмента. Ряд молекул имеют объемные латеральные заместители в фенильных кольцах (98, 99, 101, 102, 110, 112), в переходных концевых (90, 92) или центральных (94, 105) мостиковых

Т а б л и ц а 3.3 (окончание)

| <i>N</i> | 105 | | | 108 | | | 114 | | | 115 | | |
|----------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| <i>n</i> | опыт | (1) | (2) | опыт | (1) | (2) | опыт | (1) | (2) | опыт | (1) | (2) |
| 2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 145.6 | 145.6 | 145.6 |
| 3 | — | — | — | 83.0 | 82.9 | 82.9 | 90.0 | 90.0 | 89.9 | — | — | — |
| 4 | 138.8 | — | 138.8 | — | — | — | — | — | — | 109.3 | 109.5 | 109.8 |
| 5 | 143.0 | 143.1 | 143.0 | 73.0 | 73.4 | 73.5 | 67.9 | 68.3 | 68.5 | — | — | — |
| 6 | 132.1 | 132.1 | 132.0 | — | — | — | — | — | — | 92.4 | 92.6 | 92.3 |
| 7 | 132.0 | 131.6 | 131.8 | 69.0 | 70.0 | 70.0 | 61.7 | 61.2 | 61.2 | 36.3 | 36.2 | 36.2 |
| 8 | 123.6 | 123.7 | 123.8 | — | — | — | 32.5 | 32.5 | 32.5 | 83.6 | 82.8 | 82.5 |
| 9 | 123.0 | 123.2 | 123.1 | 71.0 | 68.2 | 68.2 | 58.4 | 57.7 | 57.6 | 42.7 | 43.0 | 43.0 |
| 10 | 117.5 | 117.4 | 117.4 | — | — | — | 37.9 | 37.8 | 37.8 | 76.3 | 76.5 | 76.4 |
| 11 | 116.5 | 116.8 | 116.7 | 67.0 | 67.1 | 67.1 | 55.1 | 55.6 | 55.5 | 48.3 | 48.2 | 48.2 |
| 12 | 112.5 | 112.5 | 112.5 | — | — | — | 42.3 | 42.3 | 42.4 | 71.6 | 72.0 | 72.1 |
| 13 | 112.1 | 111.8 | 111.9 | 65.0 | 66.4 | 66.3 | 53.2 | 54.2 | 54.2 | 52.8 | 52.4 | 52.3 |
| 14 | — | — | — | — | — | — | 46.2 | 46.2 | 46.3 | 68.8 | 68.7 | 68.9 |
| 15 | — | — | — | — | — | — | 53.8 | 53.2 | 53.2 | 55.3 | 55.6 | 55.6 |

группах. В молекулах **114**, **115** алкильная цепь расположена между циклическими фрагментами. В табл. 3.3 дано сопоставление результатов аппроксимации зависимостей $T_{\text{Н}}(n_p)$ формулами (3.3.1) и (3.3.2). Полученные параметры приведены в табл. 3.4. В формуле (3.3.1) используется абсолютная шкала температур, а коэффициенты формулы (2.3.2) не зависят от использования шкал Кельвина или Цельсия.

Для этих соединений наблюдаются возрастающие (**88**, **89**) и убывающие (**91–94**, **100**, **101**, **108**) зависимости $T_{\text{Н}}(n_p)$ для четных и нечетных гомологов одного ряда, в том числе с точкой перегиба (**92**, **93**, **105**) и максимумом (**94**) функции $T_{\text{Н}}(n_p)$, а также разные типы зависимостей $T_{\text{Н}}(n_p)$ для четных и нечетных гомологов одного ряда (**101**, **114**, **115**). Как видно из табл. 3.3, обе формулы (3.3.1) и (3.3.2) дают близкие значения $T_i^{(p)}$ для гомологов одной четности и высокоточную аппроксимацию изменения $T_{\text{Н}}(n_p)$ в интервале от нескольких градусов (**101**) до 80–90° (**88**, **91**, **115**). Причем формула (3.3.2) хорошо описывает зависимости $T_{\text{Н}}(n_p)$ с точкой перегиба (**92**, **93**, **95**) и максимумом (**94**). Значения $T_i^{(e)}$ и $T_i^{(o)}$, даваемые каждой из формул (3.3.1) и (3.3.2) для отдельного ряда, несколько различаются для зависимостей $T_{\text{Н}}(n_p)$ с точкой перегиба (**93**) или максимумом (**94**) при малых n_p , а также для соединений с малым числом интерполируемых значений $T_{\text{Н}}(n_p)$ (**101**) и соединений **114**, **115** с фенильным кольцом вместо метильной группы на конце алкильной цепи. Причем для формулы (3.3.2) значения $T_i^{(e)}$ и $T_i^{(o)}$ различаются меньше, чем для формулы (3.3.1).

Из табл. 3.4 видно, что для каждого соединения характерно свое значение $T_i^{(p)}$, которое зависит от структуры и физико-химических

Таблица 3.4

Параметры интерполяционных формул (3.3.1), (3.3.2) для четных (*e*) и нечетных (*o*) гомологов указанных соединений

| <i>N</i> | 88 | 89 | 91 | 92 | 93 | 94 |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $T_l^{(e)}$ (3.3.1) | 341.1 | 361.7 | 369.3 | 339.4 | 391.6 | 354.3 |
| $T_l^{(o)}$ | 337.2 | 362.4 | 352.2 | 337.7 | 381.7 | 335.5 |
| a_e | -0.6847 | -1.0260 | -0.9544 | 1.6130 | 0.6357 | 2.6572 |
| a_o | -0.6408 | -1.0500 | 1.9050 | 0.9203 | 1.5703 | 6.0551 |
| b_e | -0.3824 | -0.8498 | -1.0620 | 1.0950 | 0.2049 | 1.7662 |
| b_o | -0.5120 | -0.9375 | 1.2490 | 0.3497 | 0.8087 | 4.0791 |
| $T_l^{(e)}$ (3.3.2) | 341.0 | 359.6 | 370.8 | 340.7 | 391.7 | 358.3 |
| $T_l^{(o)}$ | 335.7 | 361.7 | 356.2 | 333.8 | 378.9 | 357.8 |
| c_e | -101.42 | -38.36 | 16.32 | 155.20 | 167.30 | 247.82 |
| c_o | -28.17 | -30.75 | 179.70 | 231.20 | 313.30 | 291.31 |
| d_e | -51.82 | -137.02 | 130.60 | -88.24 | -29.03 | -176.52 |
| d_o | -59.39 | -78.75 | -80.80 | -145.50 | -231.60 | -224.61 |
| <i>N</i> | 100 | 101 | 105 | 108 | 114 | 115 |
| $T_l^{(e)}$ (3.3.1) | 389.0 | 371.2 | 347.4 | — | 370.5 | 319.4 |
| $T_l^{(o)}$ | 380.3 | 354.1 | 343.3 | 335.8 | 320.4 | 359.1 |
| a_e | 3.4431 | -2.129 | 7.7172 | — | 10.4582 | 2.5911 |
| a_o | 2.7662 | 23.0502 | 7.9341 | -0.5833 | -0.7812 | 3.7562 |
| b_e | 3.0621 | -2.0004 | 5.7591 | — | 14.3682 | 1.5023 |
| b_o | 2.0942 | 21.8303 | 5.6662 | -0.7211 | -1.0432 | 5.4862 |
| $T_l^{(e)}$ (3.3.2) | 392.2 | 370.2 | 353.6 | — | 352.7 | 322.3 |
| $T_l^{(o)}$ | 382.5 | 361.5 | 352.5 | 335.8 | 321.1 | 354.8 |
| c_e | 90.32 | -26.00 | 461.33 | — | -585.03 | 292.42 |
| c_o | 207.73 | 76.65 | 489.43 | 45.44 | 68.11 | -453.71 |
| d_e | -75.66 | -240.00 | -910.13 | — | 1671.63 | -199.03 |
| d_o | -190.32 | -161.02 | -853.28 | 46.33 | 173.78 | 950.92 |

свойств молекулярного остова и для обсуждаемых объектов изменяется от 50 до 120 °С. Вопреки распространенному мнению, не существует «магического» значения T_l [21,22], разделяющего возрастающие и убывающие зависимости $T_{NI}(n_p)$, хотя совершенно разные объекты могут иметь близкие значения $T_l^{(p)}$, а близкие по структуре молекулы характеризоваться различной величиной $T_l^{(p)}$. Так, для разных соединений 88, 92, 108 (93, 100) наблюдается одинаковое значение $T_l^{(p)}$, тогда как незначительное различие молекул 114 и 115 проявляется в противоположных соотношениях между $T_l^{(e)}$ и $T_l^{(o)}$.

Введение латерального объемного заместителя, приводящего к уширению молекулы (геометрический эффект заместителя для пар 93–94, 109–110, 111–112) или одновременному изменению двугранного угла ϕ внутреннего вращения и π -электронного сопряжения между за-

мещаемым фрагментом и связанным с ним молекулярным фрагментом (стерический эффект заместителя для пар **91–92**, **100–101**, **104–105**), сопровождается снижением $T_i^{(p)}$ на 20–30°. Это значительно меньше суммарного снижения $T_{\text{NI}}(n_p)$ за счет геометрического и стерического эффектов заместителей F, Cl и CH₃ в типичных мезогенах [41], что объясняет установленное ранее [41] снижение производной $dT_{\text{NI}}(n)/dQ_i$ с ростом n при изменении средней по молекулярному ансамблю величины $Q_i = \langle \cos^2 \varphi \rangle_i$ в изотропной фазе ЖК за счет стерического эффекта латеральных заместителей. Соответственно, с ростом n уменьшается и величина $\lambda(n) \sim dT_{\text{NI}}(n)/dQ_i$, характеризующая взаимодействие параметра ориентационного порядка нематического ЖК с параметром конформационного порядка молекул Q в рамках феноменологической теории [35,36], или корреляцию между ориентационной и конформационной степенями свободы молекул в рамках молекулярно-статистической теории [193].

Для всех обсуждаемых соединений полученные параметры a_p и b_p в формуле (3.3.1) имеют одинаковый знак, причем для **88**, **89**, **101– n_e** (**91– n_e** , **108**, **114– n_o**) соотношения $a_p < b_p < 0$ ($b_p < a_p < 0$) отвечают неравенствам $c_p, d_p < 0$ ($c_p, d_p > 0$) и монотонному возрастанию (убыванию) функции $T_{\text{NI}}(n_p)$ в (3.3.2) с ростом n_p . Для соединений **91– n_o** , **92–94**, **100**, **101**, **105**, **115– n_e** (**114– n_e** , **115– n_o**) соотношения $a_p > b_p > 0$ ($b_p > a_p > 0$) соответствуют неравенствам $c_p > 0, d_p < 0$ ($c_p < 0, d_p > 0$) и наличию максимума (минимума) на зависимости $T_c(n_p)$ в (3.3.2), который наблюдается для нечетных гомологов ряда **94** или недостижим в интервале изменения n_p и проявляется в виде точки перегиба на зависимости $T_{\text{NI}}(n_p)$ при малых n_o для ряда **93** и малых n_e для ряда **105**. Таким образом, наличие точек перегиба при низких n_p на монотонных зависимостях $T_{\text{NI}}(n_p)$, хорошо описываемых формулами (3.3.1) и (3.3.2) при больших n_p , является более общей чертой изменения $T_{\text{NI}}(n_p)$, учитываемой формулой (3.3.2), и показывающей взаимосогласованность значений $T_{\text{NI}}(n_p)$ во всей области изменения n_p .

На рис. 3.3 представлены зависимости $t_i(n_p)$ от $t_j(n_p)$ для пар соединений $i-j$, включающих близкие (**95–96**, **89–97**, **114–108**) и разные по структуре молекулы (**93–92**, **96–109**, **103–102**, **111–97**, **115–100**) с существенно разными значениями t_{NI} (**90–96**, **96–107**, **115–106**), симметричные ассоциаты (**104–113**, **105–112**) с разной структурной молекулярного остова, пары близких молекул с отсутствием и наличием латерального заместителя (**93–94**, **97–98**, **109–110**), нематические и холестерические ЖК (**96–107**, **115–100**, **115–106**). Как видно из рисунка, несмотря на все эти особенности, линейная связь (3.3.6) между $t_i(n_p)$ и $t_j(n_p)$ хорошо выполняется в пределах всего интервала изменения n_p .

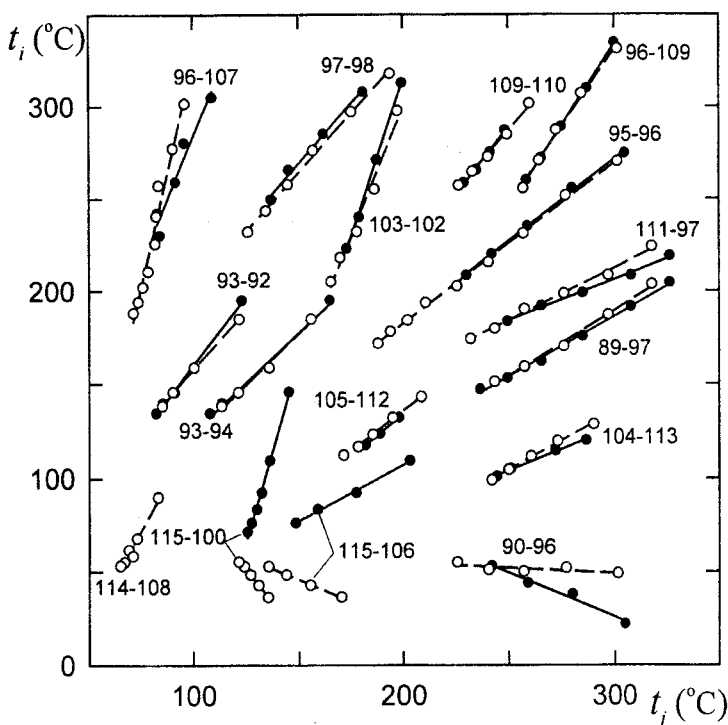
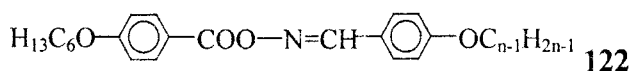
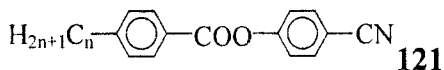
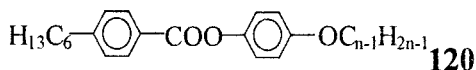
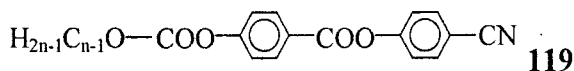
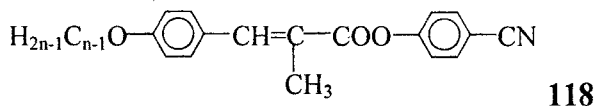
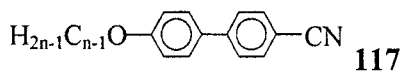
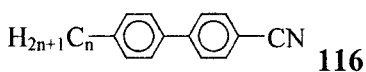
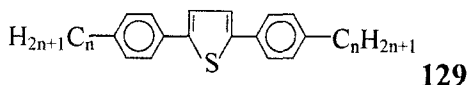
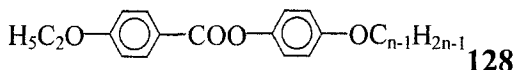
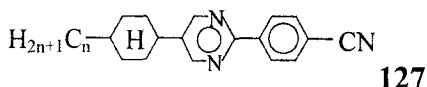
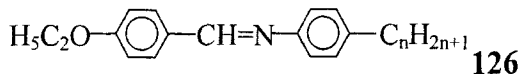
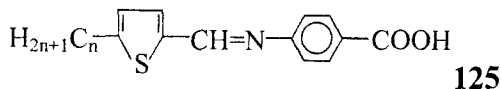
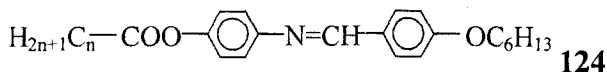
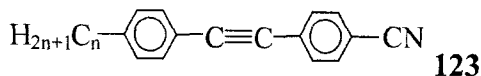


Рис. 3.3. Связь между зависимостями $t_i(n_p)$ и $t_j(n_p)$ для четных (•) и нечетных (○) гомологов в указанных цифрами $i-j$ парах соединений. Для соединений 90 (96), 104 в парах 90–96 (96–109), 104–113 на рисунке приведены соответственно значения $t_{NI}(n_p) - 50$ ($t_{NI} + 30$), $t_{NI}(n_p) - 70^\circ$. Сплошные и штриховые прямые – интерполяции формулой типа (3.3.6) для четных и нечетных гомологов.

3.3.3. Соединения с немонотонным изменением $T_{NI}(n)$

Для проверки зависимостей (3.3.2), (3.3.11) были выбраны приведенные ниже 14 соединений [19,58], для которых зависимости $T_{NI}(n_p)$ имеют один экстремум.





Ароматический остов этих молекул включает два (116–124, 126, 128), три (127, 129) и пять циклических фрагментов (125) с учетом образования ассоциатов молекулами 125. Здесь присутствуют симметричные молекулы с двумя концевыми цепями (122, 124, 125, 127) и несимметричные молекулы с одной цепью, в том числе сильно полярные молекулы (116–119, 121, 123, 127), способные к образованию димеров с антипараллельными перекрытыми остовами. Форма молекулярного остова для большинства соединений близка к стержнеобразной, а для соединения 129 – к изогнутой бананообразной [21]. В остов рассматриваемых молекул наряду с фенильными кольцами входят циклогексанный и другие циклические фрагменты с гетероатомами (125, 127, 129), а также различные простые и сложные мостиковые группы, передающие и разрывающие π -сопряжение молекулярных фрагментов.

Результаты аппроксимации зависимостей $T_{NI}(n_p)$ для выбранных объектов формулой (3.3.2) приведены в табл. 3.5, 3.6. В целях компактного представления табл. 3.5 в ней не указаны значения $t_{NI} = 58.3$ (120, $n = 13$), 66.7 и 66.0 (123, $n = 11$ и 12) и 87.2°C (128, $n = 13$), использованные при нахождении приведенных в табл. 3.6 параметров формулы (3.3.2). Распределение наблюдаемых и недостижимых экстремумов на зависимостях $T_{NI}(n_p)$ указано в табл. 3.7. Как видно из табл. 3.5, формула (3.3.2) с высокой точностью описывает зависимости $T_{NI}(n_p)$ для всех соединений, несмотря на различное сочетание максимумов и минимумов функций $T_{NI}(n_p)$ для четных и нечетных гомологов этих соединений. При этом значения $T_i^{(e)}$ и $T_i^{(o)}$ для каждого объекта хорошо

Таблица 3.5

Экспериментальные и рассчитанные по формуле (3.3.2) значения $T_{NI}(n)$ (°C) в гомологических рядах указанных ЖК

| N | 116 | | 117 | | 119 | | 120 | | 121 | | 122 | |
|----|------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|
| n | [19] | расч. | [58] | расч. | [58] | расч. | [58] | расч. | [58] | расч. | [58] | расч. |
| 1 | 45.0 | 45.0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2 | 22.0 | 22.0 | 85.5 | 85.6 | — | — | 38.0 | 38.0 | 59.8 | 59.8 | 116.0 | 116.0 |
| 3 | 25.5 | 24.5 | 90.5 | 90.6 | 115.8 | 115.9 | 53.0 | 52.9 | 51.4 | 51.5 | 128.0 | 128.0 |
| 4 | 16.5 | 16.1 | 64.0 | 63.1 | 89.8 | 89.8 | 36.0 | 36.1 | 41.1 | 40.8 | 116.0 | 116.0 |
| 5 | 35.0 | 36.8 | 75.5 | 74.8 | 82.8 | 82.2 | 49.4 | 50.1 | 55.4 | 54.8 | 122.0 | 122.2 |
| 6 | 29.0 | 29.9 | 67.5 | 69.1 | 78.6 | 78.5 | 45.0 | 44.9 | 48.6 | 48.8 | 117.0 | 117.0 |
| 7 | 43.0 | 43.7 | 76.5 | 77.1 | 77.6 | 78.2 | 53.0 | 52.9 | 56.5 | 57.7 | 120.0 | 120.1 |
| 8 | 40.5 | 39.9 | 75.0 | 74.8 | 77.4 | 77.6 | 51.5 | 51.1 | 55.0 | 55.6 | 118.0 | 117.7 |
| 9 | 49.5 | 48.0 | 80.0 | 80.6 | 78.3 | 78.7 | 56.7 | 55.4 | 60.5 | 59.8 | 120.0 | 119.2 |
| 10 | — | — | 79.5 | 78.9 | 78.6 | 78.5 | 55.0 | 55.4 | 61.0 | 60.4 | 118.0 | 118.2 |
| 11 | — | — | 84.5 | 83.8 | 80.6 | 80.0 | 57.3 | 57.4 | — | — | 118.0 | 118.6 |

| N | 123 | | 124 | | 125 | | 126 | | 127 | | 128 | |
|----|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n | [58] | расч. | [58] | расч. | [58] | расч. | [58] | расч. | [58] | расч. | [58] | расч. |
| 1 | 65.0 | 65.0 | 127.0 | 127.0 | 190.0 | 189.9 | 80.0 | 80.0 | 213.5 | 213.5 | — | — |
| 2 | 62.0 | 62.1 | 128.0 | 128.0 | 208.0 | 207.9 | 70.0 | 70.0 | 225.0 | 225.0 | 89.0 | 89.1 |
| 3 | 78.0 | 77.1 | 129.0 | 128.4 | 203.0 | 204.9 | 97.0 | 97.0 | 243.5 | 244.2 | 119.5 | 119.5 |
| 4 | 57.0 | 55.8 | 121.0 | 121.0 | 198.0 | 199.1 | 80.0 | 79.8 | 234.0 | 234.0 | 100.0 | 99.3 |
| 5 | 70.5 | 71.7 | 123.0 | 123.9 | 198.0 | 194.5 | 90.4 | 90.4 | 231.0 | 229.0 | 104.8 | 105.1 |
| 6 | 57.9 | 58.9 | 120.0 | 120.1 | 195.0 | 192.5 | 80.2 | 80.5 | 224.5 | 224.5 | 94.0 | 95.1 |
| 7 | 67.5 | 68.5 | 121.0 | 121.5 | 190.0 | 188.6 | 86.2 | 86.5 | 219.0 | 220.3 | 97.5 | 97.4 |
| 8 | 60.0 | 61.5 | 120.0 | 119.9 | 187.0 | 188.5 | 80.6 | 80.4 | — | — | 91.5 | 91.5 |
| 9 | 66.5 | 66.6 | 121.0 | 120.1 | 182.0 | 185.0 | — | — | — | — | 93.2 | 92.8 |
| 10 | 63.6 | 63.4 | — | — | — | — | — | — | — | — | 89.5 | 89.0 |

согласуются между собой, что свидетельствует о взаимосогласованном изменения $T_{NI}(n_p)$ для всех значений n_p каждого ряда. Исключения составляют соединение **116** с большими разбросом экспериментальных значений $T_{NI}(n_p)$ [19,58], **121** с пересечением кривых $T_{NI}(n_e)$ и $T_{NI}(n_o)$, а также **123** с существенно разным типом зависимостей $T_{NI}(n_p)$. Отметим, что среди представленных объектов значения $T_l^{(p)}$ занимают широкий интервал от 60 (**116**, **123**) до 150 (**129**), 170 (**125**) и 190 °C (**127**), подтверждая отсутствие «магического» значения T_l .

С другой стороны, переход от молекулы **116** к **121** (**123**) путем введения мостика COO ($\text{C}\equiv\text{C}$), разрывающего (передающего) сопряжение между фенильными кольцами, слабо влияет на $T_l^{(p)}$, как и перенесение мостика COO из центра остова молекулы **122** на периферию остова молекулы **124**, или различие между мостиками $\text{CH}=\text{N}$ и COO в молекулах **126** и **128**. Как видно из табл. 3.7, эти трансформации молекул сопро-

Таблица 3.6

Параметры $T_l^{(p)}$ (К), c_p и d_p интерполяционной формулы (3.3.2) для четных (e) и нечетных (o) гомологов указанных соединений

| N | 116 | 117 | 119 | 120 | 121 | 122 |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $T_l^{(e)}$ | 354.9 | 374.9 | 366.8 | 349.8 | 359.7 | 393.7 |
| $T_l^{(o)}$ | 338.6 | 379.3 | 368.8 | 343.4 | 342.5 | 389.6 |
| c_e | -405.56 | -276.86 | -241.52 | -246.61 | -312.03 | -26.72 |
| c_o | -173.67 | -320.34 | -258.20 | -174.02 | -101.82 | 20.15 |
| d_e | 572.60 | 489.18 | 905.31 | 338.60 | 517.02 | 35.36 |
| d_o | 153.33 | 821.43 | 957.25 | 365.61 | 144.61 | 43.88 |
| N | 123 | 124 | 125 | 126 | 127 | 128 |
| $T_l^{(e)}$ | 346.4 | 393.8 | 446.9 | 351.2 | 460.0 | 348.3 |
| $T_l^{(o)}$ | 331.8 | 387.4 | 443.2 | 347.4 | 466.0 | 347.6 |
| c_e | -117.21 | -11.96 | 134.91 | 30.55 | 301.52 | 165.73 |
| c_o | 79.77 | 57.73 | 145.61 | 99.87 | 220.91 | 180.31 |
| d_e | 190.41 | 53.52 | -133.02 | -93.20 | -450.02 | -275.77 |
| d_o | -73.37 | -44.90 | -126.11 | -94.04 | -200.31 | -135.66 |

Таблица 3.7

Наличие наблюдаемых (+) и недостижимых ([+]) экстремумов на зависимостях $T_{\text{NI}}(n_p)$ для четных (n_e) и нечетных (n_o) гомологов указанных соединений

| N | | 116–120 | 121 | 122 | 123 | 124 | 125, 126 | 127 | 128 | 129 |
|-------|-----|---------|-----|-----|-----|-----|----------|-----|-----|-----|
| n_e | min | + | + | + | + | [+] | | | | |
| | max | | | | | | [+] | + | + | |
| n_o | min | + | [+] | | | | | | | |
| | max | | | | + | + | + | + | [+] | [+] |

вождаются изменениями характера зависимостей $T_{\text{NI}}(n_p)$. Замена алкильной цепи на алкоксильную при переходе от **116** к **117**, как и увеличение числа циклических фрагментов в остоле при последовательном переходе от **129** к **125** и **127**, сопровождаются повышением $T_l^{(p)}$. Замена заместителя CH_3 на H в молекуле **118** устраняет минимумы на зависимостях $T_{\text{NI}}(n_p)$, приводит к возрастанию значений $T_{\text{NI}}(n_p)$, монотонному снижению функции $T_{\text{NI}}(n_p)$ с ростом n_p и повышению значений $T_l^{(p)}$ на 25° , что согласуется с аналогичным изменением $T_l^{(p)}$ для рассмотренных выше соединений с монотонными зависимостями $T_{\text{NI}}(n_p)$.

На рис. 3.4 представлены зависимости (3.3.11) для указанных троек $i-j-k$ соединений с одинаковыми (**120–117–118**) и разными типами немонотонных зависимостей $T_{\text{NI}}(n_p)$, относящихся к разным столбцам табл. 3.7. Как видно из рисунка, с учетом разброса экспериментальных значений $T_{\text{NI}}(n_p)$, для всех приведенных троек $i-j-k$ линейная связь

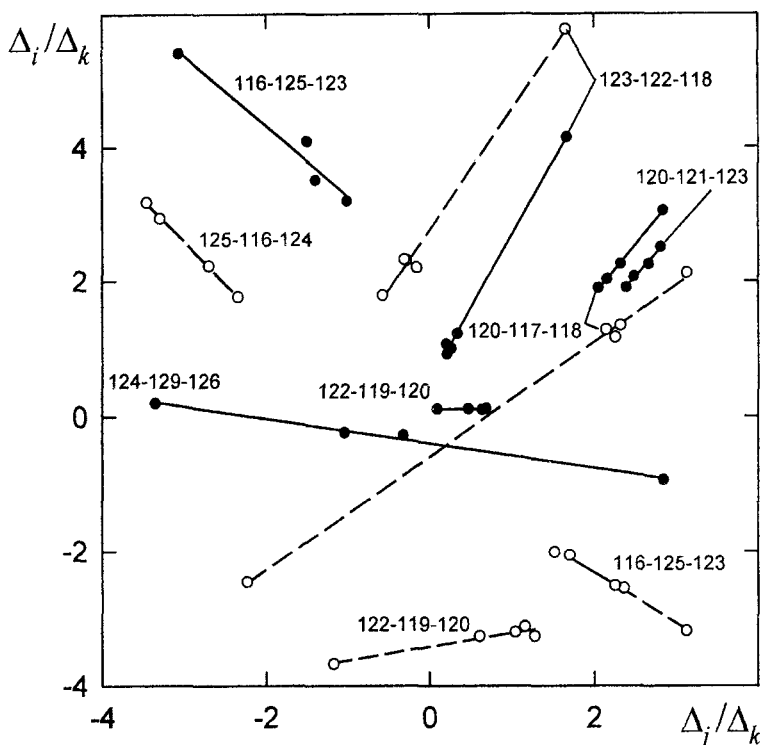
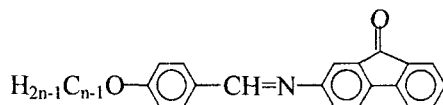


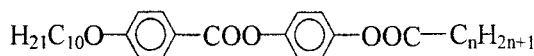
Рис. 3.4. Связь (3.3.11) между зависимостями $\Delta_i(n_p)/\Delta_k(n_p)$ и $\Delta_j(n_p)/\Delta_k(n_p)$ для четных (●) и нечетных (○) гомологов в указанных цифрами $i-j-k$ тройках соединений. Для нечетных гомологов соединений **123–122–118** (**122–119–120**) на рисунке графики смещены на 3 единицы вверх (вниз). Сплошные и штриховые прямые – линейные интерполяции для четных и нечетных гомологов.

(3.3.11) хорошо выполняется, в том числе для объектов **116–125–123**, **125–116–124**, **124–129–126** с существенно разными значениями $T_{NI}(n_p)$ и $T_l^{(p)}$, а также для соединений **120–121–123** с несовпадающими значениями $T_l^{(e)}$ и $T_l^{(o)}$.

Увеличение числа учитываемых членов разложения (3.3.2) позволяет точно аппроксимировать зависимости $T_{NI}(n_p)$ с несколькими чередующимися экстремумами. Для иллюстрации этого были выбраны два классических соединения [7,22]



130



131

с наиболее сложными типами изменения $T_{NI}(n_p)$. Результаты аппроксимации зависимостей $t_{NI}(n_p)$ формулой (3.3.12) представлены в табл. 3.8. Для соединения **130** (**131**) по мере удлинения цепи убывающая

Таблица 3.8

Экспериментальные значения $t_{NI}(n)$ (°C) для ЖК 130, 131 и рассчитанные по формуле (3.3.12) с указанными параметрами

| N | 130 | | 131 | | N | 130 | 131 |
|-----|--------|-------|----------|-------|-------------|----------|----------|
| n | [7,58] | расч. | [22,194] | расч. | $t_l^{(e)}$ | 124.9 | 126.7 |
| 1 | — | — | 89.50 | 89.50 | $t_l^{(o)}$ | 106.8 | 86.9 |
| 2 | 141.0 | 141.0 | 94.15 | 94.15 | c_e | 254.98 | -436.05 |
| 3 | 155.0 | 155.0 | 97.35 | 97.35 | c_o | 562.92 | 203.62 |
| 4 | 132.5 | 132.5 | 93.90 | 93.90 | d_e | -1351.58 | 1698.07 |
| 5 | 146.5 | 146.5 | 93.80 | 93.71 | d_o | -2675.70 | -1509.21 |
| 6 | 138.0 | 138.2 | 92.30 | 92.30 | f_e | 1812.30 | -1912.02 |
| 7 | 145.0 | 145.1 | 94.85 | 95.23 | f_o | 4262.02 | 3813.28 |
| 8 | 139.5 | 139.2 | 94.95 | 94.95 | g_e | — | — |
| 9 | 142.0 | 142.2 | 96.40 | 95.71 | g_o | — | -2505.06 |
| 10 | 138.5 | 138.7 | — | — | | | |
| 11 | 139.5 | 139.1 | 95.05 | 95.60 | | | |
| 13 | 136.0 | 136.2 | 95.40 | 95.25 | | | |

$$t_{NI}(n_p) = t_l^{(p)} + \frac{c_p}{n_p} + \frac{d_p}{n_p^2} + \frac{f_p}{n_p^3} + \frac{g_p}{n_p^4} \quad (3.3.12)$$

(возрастающая) функция $t_{NI}(n_e)$ последовательно проходит через локальные минимум и максимум (максимум и минимум), тогда как монотонно убывающая (осциллирующая) функция $t_{NI}(n_o)$ имеет две точки перегиба (последовательно проходит через локальные максимум, минимум и максимум). Как видно из таблицы, для обоих объектов зависимости $t_{NI}(n_p)$ с высокой точностью описываются функцией (3.3.12), показывая ее универсальный характер.

В качестве обобщения формулы (3.3.9) отметим, что для совокупности соединений $i\{1,2,\dots\}$, у которых зависимости $t_i(n_p)$ описываются функцией (3.3.12) с m отличными от нуля коэффициентами при степенях $1/n_p$, выполняется связь

$$\sum_{i=1}^{m+1} \Delta_i(n_p) \alpha_i = 0 \quad (3.3.13)$$

с постоянными значениями α_i . Линейные зависимости $t_i(t_j)$, приведенные на рис. 3.3 для соединений с монотонным изменением $t_{ij}(n_p)$, являются частным случаем соотношения (3.3.13) при $m = 1$.

3.3.4. Каламитные мезогенные молекулы N -меры

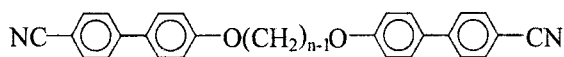
В каламитных мезогенных молекулах N -мерах алкильные цепи служат переходными мостиками между мезогенными фрагментами.

Таблица 3.9

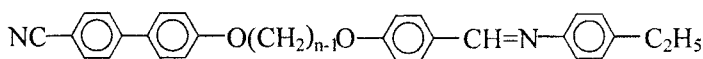
Экспериментальные значения $t_{NI}(n)$ (°C) для ЖК 132–134 [195]
и рассчитанные по формуле (3.3.12) с указанными параметрами

| <i>N</i> | 132 | | 133 | | 134 | |
|-------------|--------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| <i>n</i> | t_{NI} (опыт) | t_{NI} (расч.) | t_{NI} (опыт) | t_{NI} (расч.) | t_{NI} (опыт) | t_{NI} (расч.) |
| 2 | 124.0 | 124.0 | — | — | — | — |
| 3 | 265.0 | 265.0 | — | — | — | — |
| 4 | 170.0 | 170.0 | 130.0 | 130.0 | 202.0 | 202.0 |
| 5 | 250.0 | 249.6 | 236.0 | 236.7 | 297.0 | 297.0 |
| 6 | 186.0 | 185.9 | 165.0 | 164.9 | 215.0 | 214.8 |
| 7 | 221.0 | 222.3 | 206.0 | 201.5 | 262.0 | 261.5 |
| 8 | 181.0 | 181.0 | 165.0 | 165.2 | 206.0 | 206.6 |
| 9 | 201.0 | 200.1 | 177.0 | 184.4 | 231.0 | 232.6 |
| 10 | 172.0 | 172.3 | 162.0 | 161.7 | 196.0 | 195.2 |
| 11 | 184.0 | 183.1 | 177.0 | 174.1 | 213.0 | 211.1 |
| 12 | 164.0 | 163.8 | 158.0 | 158.1 | 184.0 | 184.4 |
| 13 | 169.0 | 169.9 | 168.0 | 167.3 | 194.0 | 194.8 |
| $t_l^{(e)}$ | 80.9 | | 133.7 | | 84.4 | |
| $t_l^{(o)}$ | 74.5 | | 131.9 | | 87.4 | |
| c_e | 1451.16 | | 303.49 | | 1721.15 | |
| c_o | 1507.96 | | 449.6 | | 1577.35 | |
| d_e | -6026.33 | | 458.46 | | -6890.42 | |
| d_o | -3693.10 | | -2.4×10^{-5} | | -2172.54 | |
| f_e | 6592.97 | | -6924.27 | | 7549.90 | |
| f_o | 2651.22 | | 1862.02 | | -2365.09 | |

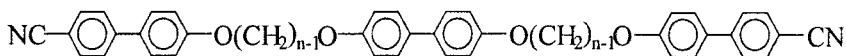
В табл. 3.9 представлены результаты аппроксимации зависимостей $t_{NI}(n_p)$ формулой (3.3.12) для приведенных ниже линейных димеров с одинаковыми (132) и разными (133) мезогенными фрагментами, а также тримера 134 с двумя гибкими цепями в качестве мостиков.



132



133



134

Как видно из таблицы, формула (3.3.12) с высокой точностью описывает зависимости $t_{NI}(n_p)$, особенно для четных гомологов с немонотонным изменением $t_{NI}(n_p)$. Для каждого ЖК значения $t_l^{(e)}$ и $t_l^{(o)}$ хорошо согласуются между собой. Интересно отметить, что переход от димера 132 с одинаковыми концевыми ароматическими фрагментами к димеру 133 с разными фрагментами сопровождается изменением t_l , тогда как для димера 132 и тримера 134 с одинаковыми ароматическими

Таблица 3.10

Экспериментальные значения $t_{NI}(n)$ (°C) для ЖК 135 [58,70,197], 136 [196] и рассчитанные по формуле (3.3.2) с указанными параметрами

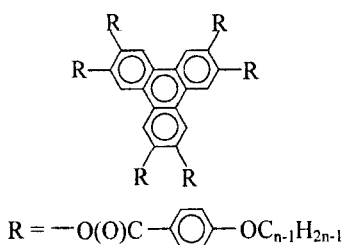
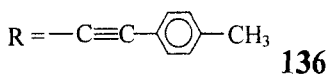
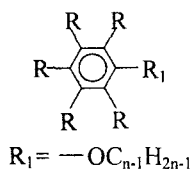
| N | 135 | | 136 | |
|-------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| n | t_{NI} (опыт) | t_{NI} (расч.) | t_{NI} (опыт) | t_{NI} (расч.) |
| 6 | 298.0 | 297.6 | 283.0 | 283.0 |
| 7 | 274.0 | 274.0 | — | — |
| 8 | 253.0 | 255.1 | — | — |
| 9 | 238.0 | 238.0 | — | — |
| 10 | 227.0 | 223.8 | 259.0 | 259.0 |
| 11 | 212.0 | 212.0 | — | — |
| 12 | 199.0 | 200.5 | — | — |
| 14 | — | — | 222.0 | 222.0 |
| $t_i^{(e)}$ | 55.7 | | 59.4 | |
| $t_i^{(o)}$ | 62.3 | | — | |
| c_e | 2025.6 | | 2978.0 | |
| c_o | 1882.0 | | — | |
| d_e | -3443.0 | | -9817.5 | |
| d_o | -2945.3 | | — | |

фрагментами величины t_i близки между собой и с аналогичными параметрами для гомологов пСВ (116) и пОСВ (117) в табл. 3.6. Высокое значение t_i для молекул **133** может быть связано с возможностью образования ими ассоциатов с антипараллельными перекрытыми цианобифенильными фрагментами. Интересно отметить близость коэффициентов разложения (3.3.12) для гомологов одной четности в рядах **132** и **134**, несмотря на заметное различие $t_{NI}(n_p)$.

3.3.5. Дискоидные нематики

В отличие от каламитных нематических и холестерических ЖК, данные по изменению $t_{NI}(n_p)$ в гомологических рядах дискоидных нематиков N_D весьма ограничены [196]. Для низкотемпературных N_D -фаз со значениями $t_{NI}(n_p)$ близкими к $t_i^{(p)}$ и сложным характером изменения $t_{NI}(n_p)$ для получения надежных величин $t_i^{(p)}$ по формуле (3.3.12) необходимы параметры $t_{NI}(n_p)$ для достаточно большого числа гомологов одной четности p , тогда как для известных гомологических рядов дискоидных нематиков значения $t_{NI}(n_p)$ обычно ограничиваются тремя — четырьмя гомологами одной четности [196]. В этих условиях достаточно надежная оценка $t_i^{(p)}$ возможна при использовании формулы (3.3.2) для высокотемпературных N_D -фаз с монотонным изменением $t_{NI}(n_p)$. В табл. 3.10 приведены результаты аппроксимации зависимос-

тей $t_{NI}(n_p)$ формулой (3.3.2) для производных **135** [58,70,197] и **136** [196] с высокотемпературными нематическими фазами.

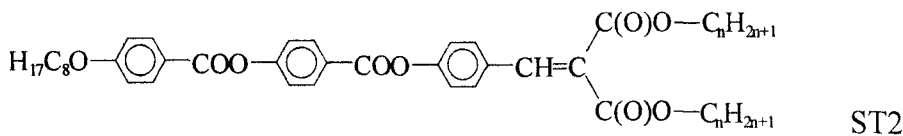
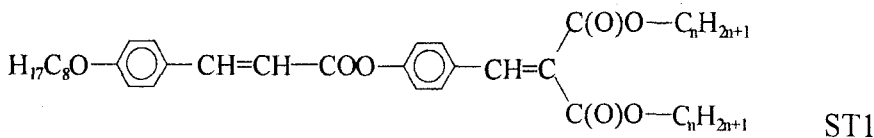
**135****136**

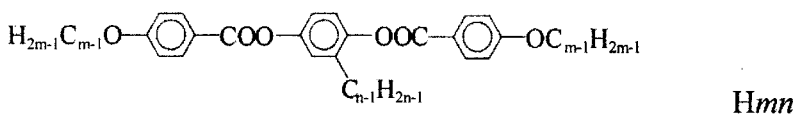
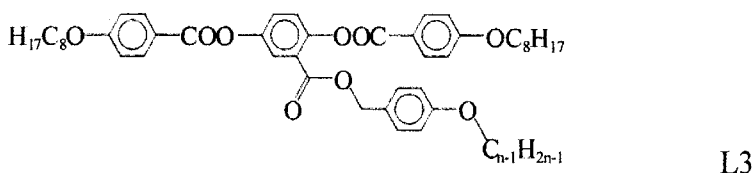
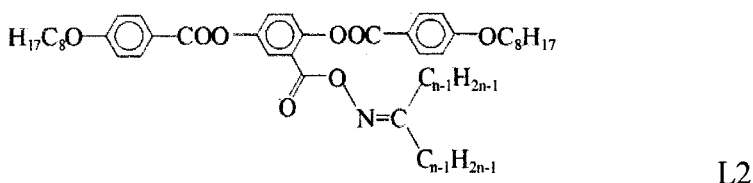
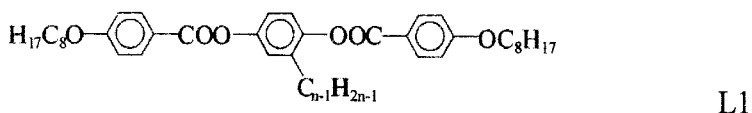
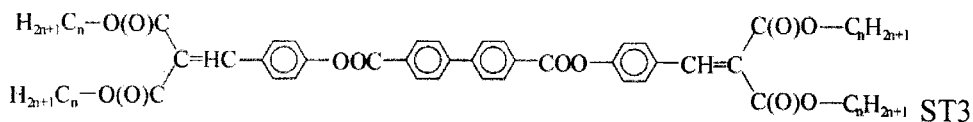
С изменением n в гомологах **135** одновременно изменяется длина всех цепей, а в гомологах **136** – только одной цепи. Несмотря на эти различия, значения $t_i^{(p)}$ для четных и нечетных гомологов ряда **135** согласуются между собой и близки к значению $t_i^{(e)}$ для четных гомологов ряда **136**, а также к значениям $t_i^{(p)}$ для каламитных нематиков.

3.3.6. Соединения с двойными терминальными или латеральными гибкими цепями

Перейдем к рассмотрению линейных молекул с одной или двумя двойными терминальными цепями типа ласточкина хвоста (swallow-tailed, bi-swallow-tailed compounds [21]), а также линейных молекул с длинной одиночной или двойной латеральными гибкими цепями, которые занимают промежуточное положение между рассмотренными выше молекулами, образующими каламитную и дискоидную нематические фазы. Анализ зависимостей $t_{NI}(n_p)$ для нематиков, состоящих из таких молекул, и их сравнение с зависимостями $t_{NI}(n_p)$ для каламитных и дискоидных нематиков позволяет понять причины немонотонного изменения $t_{NI}(n_p)$ с максимумом или минимумом.

Для проверки формулы (3.3.12) были выбраны приведенные ниже соединения ST1–ST3 [697], L1 [698], L2 [699], L3 [700], Hmn [698,701] с наиболее широкими интервалами изменения n , m и наиболее характерными из известных типов (монотонных и немонотонных) зависимостей $t_{NI}(n)$.





Выбранные объекты включают молекулы с одной (ST1, ST2) и двумя (ST3) двойными терминальными цепями; молекулы с одинаковыми терминальными цепями и разными остовами (ST1, ST2); одинаковые молекулы с разными одиночными (L1, L3) и двойной (L2) латеральными цепями; молекулы с одинаковым остовом и варьируемой длиной латеральной и терминальных цепей (Hmn). Для всех гомологов соединений ST2, ST3, L1, L3, Hm1–Hm4 (ST1, L2, Hm12) высокотемпературная (низкотемпературная) нематическая фаза является энантиотропной (монотропной).

Для соединений Hmn возможно изменение m (n) при фиксированном n (m). Поскольку для рядов Hm6–Hm11, Hm13 известны только значения $t_{NI}(m_e)$ с $m_e = 2, 8, 10$ [698, 701], то в целях корректного сравнения результатов аппроксимации зависимостей $t_{NI}(m_p)$ для этих рядов с данными для рядов Hm1–Hm5, Hm12 использовалась формула

$$t_{NI}(m_p, n) = t_l^{(p)}(n) + c_p(n)/m_p + d_p(n)/m_p^2 \quad (3.3.14)$$

при фиксированных n , а для рядов H2n, H7n–H10n [701] – формула

$$t_{NI}(n_p, m) = t_l^{(p)}(m) + c_p(m)/n_p + d_p(m)/n_p^2 \quad (3.3.15)$$

при фиксированных m . В табл. 3.11 дано сопоставление результатов аппроксимации зависимостей $t_{NI}(n_p)$ и $t_{NI}(m_p)$ формулами (3.3.12) и

Таблица 3.11

Экспериментальные (I) и рассчитанные (II) по формулам (3.3.12) и (3.3.14) значения $t_{NI}(n)$ и $t_{NI}(m)$, °C, в гомологических рядах указанных ЖК

| n | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | ST1 | | ST2 | | ST3 | | L1 | | L2 | | L3 | |
| 1 | 69.0 | 69.0 | 162.0 | 162.0 | 297.5 | 297.5 | — | — | — | — | — | — |
| 2 | 56.5 | 56.5 | 144.0 | 144.0 | 232.0 | 232.0 | 156.5 | 156.5 | 69.5 | 69.5 | 120.0 | 120.0 |
| 3 | 50.0 | 50.1 | 130.0 | 130.0 | 201.0 | 201.1 | 119.0 | 119.0 | 56.5 | 56.5 | 117.0 | 117.0 |
| 4 | 39.5 | 39.4 | 115.0 | 115.0 | 165.0 | 164.9 | 98.6 | 98.4 | 46.5 | 46.8 | 111.0 | 110.9 |
| 5 | 37.5 | 37.2 | 107.0 | 106.8 | 150.5 | 149.9 | 90.6 | 90.6 | 44.5 | 44.8 | 109.0 | 109.0 |
| 6 | 35.0 | 35.4 | 101.0 | 100.9 | — | — | 84.1 | 84.7 | 42.0 | 40.7 | 105.0 | 105.5 |
| 7 | 38.0 | 38.5 | 97.0 | 97.7 | 121.0 | 122.1 | 80.5 | 81.0 | 40.0 | 40.1 | 105.0 | 104.9 |
| 8 | 39.0 | 38.8 | 94.0 | 94.4 | 109.5 | 110.8 | 78.3 | 78.3 | 39.0 | 40.8 | 105.0 | 104.2 |
| 9 | 41.5 | 41.5 | 94.0 | 93.1 | 105.5 | 104.9 | 77.5 | 76.1 | 41.0 | 40.9 | 104.0 | 104.1 |
| 10 | 43.5 | 43.2 | 91.0 | 90.9 | 100.5 | 98.1 | 75.8 | 74.6 | 42.2 | 42.0 | 104.0 | 104.3 |
| 11 | 44.5 | 44.3 | 90.0 | 90.4 | — | — | 73.3 | 73.1 | 43.0 | 43.1 | 104.5 | 104.4 |
| 12 | 47.0 | 47.3 | 89.0 | 88.7 | 88.0 | 89.3 | 71.3 | 72.1 | 44.0 | 43.6 | — | — |
| 13 | — | — | — | — | — | — | 69.2 | 71.1 | — | — | — | — |
| 16 | — | — | 86.0 | 86.2 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 17 | — | — | — | — | — | — | 69.5 | 68.6 | — | — | — | — |
| m | Hm1 | | Hm2 | | Hm3 | | Hm4 | | Hm5 | | Hm12 | |
| | | | | | | | | | | | | |
| 2 | 302.0 | 302.0 | 254.0 | 254.0 | 189.0 | 189.0 | 135.5 | 135.5 | 105.5 | 105.4 | 58.0 | 58.0 |
| 3 | 294.0 | 294.1 | 248.0 | 248.1 | 199.5 | 199.6 | 156.0 | 156.1 | 131.0 | 131.1 | 81.0 | 81.1 |
| 4 | 256.0 | 256.3 | 209.0 | 209.1 | 158.0 | 157.7 | 121.5 | 121.4 | 100.0 | 100.6 | 56.0 | 56.3 |
| 5 | 245.0 | 244.4 | 203.0 | 201.8 | 158.0 | 157.0 | 126.0 | 125.0 | 110.0 | 109.5 | 71.0 | 70.5 |
| 6 | 222.0 | 221.4 | 178.5 | 178.3 | 133.5 | 134.4 | 106.5 | 107.0 | 94.0 | 93.4 | 62.0 | 62.1 |
| 7 | 213.0 | 214.0 | 171.8 | 173.7 | 132.0 | 133.5 | 107.5 | 108.5 | 96.5 | 97.4 | 69.0 | 70.0 |
| 8 | 200.0 | 200.3 | 159.6 | 159.9 | 121.0 | 120.3 | 99.0 | 98.0 | 90.0 | 88.8 | 67.5 | 66.2 |
| 9 | 194.9 | 194.7 | 156.5 | 156.0 | 119.0 | 119.0 | 98.6 | 98.6 | 90.6 | 90.0 | 71.3 | 70.8 |
| 10 | 186.4 | 186.4 | 148.0 | 147.9 | 111.0 | 111.1 | 91.5 | 92.0 | 84.5 | 85.7 | 68.0 | 69.0 |
| 11 | 181.7 | 181.5 | 144.3 | 143.9 | 110.0 | 109.4 | 92.5 | 91.9 | 85.0 | 85.0 | — | — |

(3.3.14). Полученные параметры приведены в табл. 3.12. Для этих соединений наблюдаются монотонно убывающие (ST2, ST3, L1, Hm1–Hm5) и немонотонные зависимости $t_{NI}(n_p)$, $t_{NI}(m_p)$ с минимумом (ST1, L2, L3, Hm12). Как видно из табл. 3.11, обе формулы (3.3.12) и (3.3.14) дают высокоточную аппроксимацию изменения t_{NI} от 10 (Hm12) до 200° (ST3), причем различие рассчитанных и экспериментальных значений $t_{NI}(n_p)$ для высших гомологов ряда ST3 не превышает ошибки эксперимента [697]. Для каждого гомологического ряда с энантиотропной нематической фазой значения $t_l^{(e)}$ и $t_l^{(o)}$ согласуются между собой, причем в большинстве случаев и для всех гомологов Hmn с фиксированными m или n выполняется соотношение $t_l^{(e)} > t_l^{(o)}$, характерное для ка ламитных ЖК (см. табл. 3.4, 3.6, 3.8, 3.9). Из табл. (3.12) видно, что для каждого гомологического ряда характерно свое значение $t_l^{(p)}$, которое

Таблица 3.12

Параметры интерполяционных формул (3.3.12), (3.3.14) для четных (е) и нечетных (о) гомологов указанных соединений

| N | $t_l^{(e)}$ | $t_l^{(o)}$ | c_e | c_o | d_e | d_o | f_e | f_o |
|------|-------------|-------------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|
| ST1 | 84.4 | 67.5 | -632.56 | -356.15 | 2467.43 | 1188.0 | -2726.7 | -830.43 |
| ST2 | 80.8 | 80.2 | 58.19 | 89.20 | 491.81 | 274.94 | -710.95 | -282.33 |
| ST3 | 40.8 | 34.4 | 626.39 | 712.74 | -551.59 | -732.00 | 127.26 | 282.37 |
| L1 | 59.8 | 60.7 | 150.52 | 131.18 | -52.07 | 35.00 | 276.08 | 288.70 |
| L2 | 60.5 | 76.5 | -306.62 | -627.50 | 1366.40 | 3287.2 | -1434.03 | -4757.2 |
| L3 | 112.4 | 117.9 | -156.74 | -282.13 | 861.11 | 1713.91 | -1034.78 | -2627.0 |
| Hm1 | 122.2 | 113.7 | 712.96 | 822.32 | -706.88 | -843.61 | — | — |
| Hm2 | 92.9 | 81.8 | 607.51 | 751.95 | -570.44 | -758.70 | — | — |
| Hm3 | 68.6 | 60.9 | 471.79 | 576.58 | -461.72 | -481.32 | — | — |
| Hm4 | 63.7 | 59.1 | 318.36 | 381.61 | -349.44 | -286.82 | — | — |
| Hm5 | 70.7 | 59.9 | 169.91 | 300.03 | -200.92 | -259.71 | — | — |
| Hm12 | 83.2 | 79.3 | -164.84 | -117.95 | 228.74 | 369.75 | — | — |

зависит от структуры и физико-химических свойств молекулярного остова, числа и типа (одиночных или двойных) цепей. Переход от ST1 к ST2 с удлинением остова сопровождается повышением значений $t_{NI}(n_p)$ и изменением зависимости $t_{NI}(n_p)$ от немонотонной с минимумом к монотонно убывающей при неизменных $t_l^{(p)}$. Переход от ST2 к более рыхлой молекуле ST3 с дополнительным удлинением остова и двух терминальных двойных цепей приводит к дальнейшему росту $t_{NI}(n_p)$ и более сильной зависимости $t_{NI}(n_p)$, отражением чего служит возрастание коэффициентов c_p на порядок. При этом снижение $t_l^{(p)}$ коррелирует с аналогичной закономерностью, следующей из сравнения табл. 3.4, 3.6, 3.8 с табл. 3.10, при переходе от каламиных к дискоидным нематикам, молекулы которых имеют рыхлую структуру с большими пустотами между радиально расходящимися периферийными цепями. Подтверждением данной аналогии служит то, что симметричные молекулы, отличающиеся от гомологов ST3 только более длинным остовом, образуют каламитные и колоночные фазы, соседствующие на температурной шкале [21].

Сравнение данных для ЖК L1–L3 и рассмотренных выше соединений позволяет пролить свет на природу немонотонного изменения $t_{NI}(n_p)$. Переход от молекулы L1 с одинарной латеральной цепью к более широкой молекуле L2 (L3) с более объемной двойной (одиночной) латеральной цепью сопровождается снижением значений $t_{NI}(n_p)$ и сменной монотонно убывающей зависимости $t_{NI}(n_p)$ на немонотонную с глубоким (мелким) минимумом при неизменных (возрастающих) значениях $t_l^{(p)}$. То же самое происходит при уширении молекул в резуль-

тате латерального замещения атомов Н в фенильных кольцах или мостиковых фрагментах молекулярного остова объемными заместителями типа CH_3 (например, для соединения **118**). Таким образом, уширение молекулы сопровождается снижением $t_{\text{NI}}(n_p)$. Поэтому для относительно низкотемпературных ЖК смена зависимости $t_{\text{NI}}(n_p)$ в точке минимума $n_p^{(\min)}$ от убывающей к возрастающей отвечает изменению конформации молекулярных цепей по мере их удлинения и состоит в преимущественной ориентации участка цепи, включающего метиленовые фрагменты с $n_p > n_p^{(\min)}$, вдоль длинной оси молекулярного остова. При удлинении этого участка цепи молекула не уширяется, а анизотропия ее поляризуемости возрастает, что сопровождается ростом $t_{\text{NI}}(n_p)$. Очевидно, изгиб цепей у разных молекул имеет статистический характер и охватывает несколько метиленовых фрагментов. Поэтому значение $n_p^{(\min)}$ отвечает участку цепи, для которого снижение t_{NI} за счет уширения молекулы компенсируется ростом t_{NI} за счет анизотропии поляризуемости.

Для высокотемпературных ЖК преимущественная ориентация концевой участка цепи вдоль молекулярного остова будет сопровождаться некоторым уширением молекулы из-за сильной тепловой конформационной подвижности метиленовых фрагментов, что может проявиться в замедлении снижения $t_{\text{NI}}(n_p)$ с ростом n_p . Близкая к этому ситуация имеет место для четных гомологов высокотемпературного ЖК L1 с $d_e < 0$. Исследования методом ЯМР показывают, что для соединений с одной [702] и двумя [703] длинными латеральными цепями (двойной латеральной цепью $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ [704]) в центральном фенильном кольце молекулярного остова, или с длинной латеральной цепью в концевом фенильном кольце остова [705], в нематической фазе продольные оси концевых участков этих цепей ориентируются вдоль молекулярного остова. Это согласуется с выводами, следующими из анализа зависимостей $t_{\text{NI}}(n_p)$.

Данные представления можно перенести и на латерально-незамещенные молекулы, имеющие одинарные или двойные терминальные цепи. Из-за конечного угла между продольной осью молекулярного остова и осью углеродного скелета терминальной цепи в *транс*-конформации удлинение цепей, сопровождаемое уширением молекулы, приводит к снижению $t_{\text{NI}}(n_p)$, наиболее выраженному для четных гомологов. Это объясняет более частое наличие минимума на зависимостях $t_{\text{NI}}(n_e)$, чем на зависимостях $t_{\text{NI}}(n_o)$, для известных относительно низкотемпературных ЖК с одинарными терминальными цепями (табл. 3.7). Для четных и нечетных гомологов исследуемого здесь низкотемпературного ряда ST1 с удлиняемой двойной цепью зависимости $t_{\text{NI}}(n_p)$

имеют минимум, что указывает на преимущественную ориентацию концевых фрагментов цепей с $n_p > n_p^{(min)}$ вдоль молекулярного остова. С этим согласуется и отсутствие четно-нечетной альтернации в изменении $t_{NI}(n_p)$ для гомологов с $n_p > n_p^{(min)}$ [697].

Интересно отметить, что для мезогенных молекул с одной терминальной цепью вывод о невозможности существования всех метиленовых фрагментов цепи в *транс*-конформации в нематической фазе был сделан ранее [94] (см. ниже раздел 4.6.1) на основании количественной интерпретации спектральных данных для ряда соединений с учетом взаимосвязи ориентационной упорядоченности молекул и конформационного состояния их терминальных цепей. Для таких молекул *транс*-конформация цепи приводила бы к банано-подобной форме молекулы и препятствовала вращению молекул вокруг продольной оси в нематической фазе.

Если в силу структурно-химических особенностей молекулярного остова (его большой ширины, продольного изгиба и других) удлинение терминальной цепи (цепей) для первых гомологов ряда не приводит к уширению молекулы, то функция $t_{NI}(n_p)$ возрастает в результате увеличения анизотропии молекулярной поляризуемости. При дальнейшем росте n_p , сопровождаемом все более сильным уширением молекулы, функция $t_{NI}(n_p)$ проходит через максимум и убывает. Поскольку экранирование коротких цепей в большей степени характерно для нечетных гомологов, это объясняет более частое наличие максимума на зависимостях $t_{NI}(n_o)$, чем на зависимостях $t_{NI}(n_e)$, для известных низко- и высокотемпературных ЖК (табл. 3.7). В рамках этих представлений становится также понятным наличие (отсутствие) среди известных ЖК гомологических рядов с сочетанием минимума (максимума) на зависимости $t_{NI}(n_e)$ и максимума (минимума) на зависимости $t_{NI}(n_o)$ (табл. 3.7).

Перейдем к обсуждению особенностей изменения $t_l^{(p)}(n)$ и $t_l^{(p)}(m)$ для гомологов *Hmn*. Следующая из табл. 3.11 высокая точность описания зависимостей $t_{NI}(m_p)$ для гомологов *Hm1–Hm5*, *Hm12* формулой (3.3.14) свидетельствует о взаимосогласованном изменении $t_{NI}(m_p)$ при малых и больших значениях m_p . Поэтому представляют интерес зависимости $t_l^{(p)}(n)$, показанные на рис. 3.5. Латеральное замещение атома Н в центральном фенильном кольце группой CH_3 при переходе от *Hm1* к *Hm2* сопровождается изменением $\Delta t_{NI}(CH_3) = t_{NI}(H) - t_{NI}(CH_3)$, закономерно убывающим с ростом m и молекулярной длины. Величина $\langle \Delta t_{NI}(CH_3) \rangle = 42.9^\circ$, усредненная по гомологам $m = 2-11$, согласуется со средним значением $\langle \Delta t_{NI}(CH_3) \rangle = 43.5^\circ$ (табл. 2.1) для мезогенных молекул, остов которых включает два – четыре фенильных кольца, связанных мостиковыми фрагментами. Соответствующие изменения

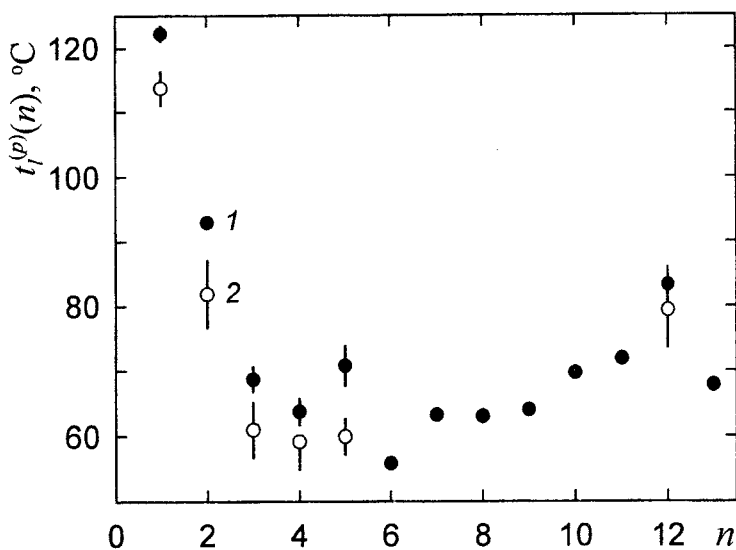


Рис. 3.5. Зависимости $t_l^{(p)}(n)$ в формуле (3.3.14) для гомологов Nm1–Nm13 с четными (1) и нечетными (2) значениями m_p .

$\Delta t_l^{(e)}(\text{CH}_3) = 29.3$ и $\Delta t_l^{(o)}(\text{CH}_3) = 31.9^\circ$ меньше, но того же порядка, что и $\langle \Delta t_{\text{NL}}(\text{CH}_3) \rangle$. Таким образом, быстрое снижение $t_l^{(p)}(n)$ с ростом n до $n_{\min} = 4-5$ связано с уширением молекулы при удлинении короткой латеральной цепи. Рост $t_l^{(p)}(n)$ при $n > n_{\min}$ отвечает отсутствию уширения молекулы при удлинении латеральной цепи и преимущественной ориентации концевой участка этой цепи с $n > n_{\min}$ вдоль длинной оси молекулы.

Согласно рентгеноструктурным данным [706], нематическая фаза гомологов ряда L1 состоит из сиботактических молекулярных кластеров смектического типа C, для которых нормаль к плоскости смектического слоя составляет угол α с директором нематической фазы. Интересно отметить точную корреляцию между зависимостью $t_l^{(p)}(n)$ и зависимостью $\alpha(n)$ [706]: быстрый линейный рост $\alpha(n)$ в интервале $46-70^\circ$ с ростом n в интервале $n = 1-5$ сменяется более медленным линейным снижением $\alpha(n)$ по мере роста $n > 5$ до $\alpha(17) = 52^\circ$. Таким образом, изменение конформации латеральной цепи по мере ее удлинения сопровождается изменением зависимости $t_l^{(p)}(n)$, отражающим изменение локальной структуры нематической фазы.

Зависимости $t_l^{(p)}(m)$ в формуле (3.3.15) представлены на рис. 3.6. Сравнение данных этого рисунка и табл. 3.12 для гомолога L1 $\equiv \text{H9n}$ показывает близость значений $t_l^{(p)}$, найденных с использованием формул (3.3.12) и (3.3.15). Линейный рост $t_l^{(p)}(m)$ с ростом m свидетельствует о повышении анизотропии молекулы и возможен только при ори-

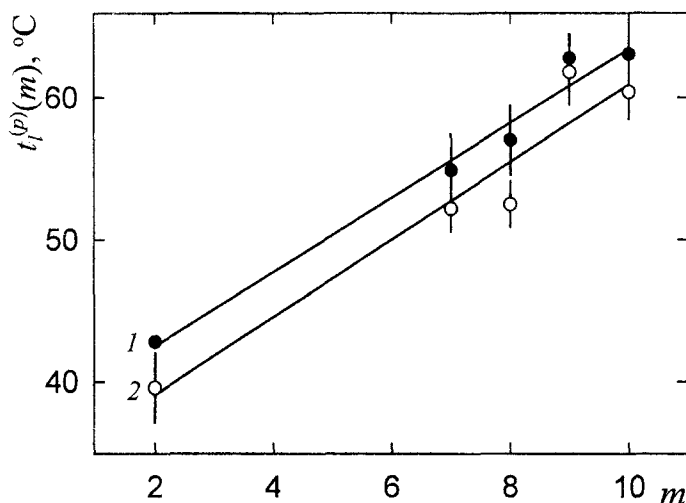


Рис. 3.6. Зависимости $t_l^{(p)}(m)$ в формуле (3.3.15) для гомологов H_{2n} , $H_{7n}-H_{10n}$ с четными (1) и нечетными (2) значениями n_p .

ентации длинной латеральной цепи и терминальных цепей параллельно друг другу независимо от длины последних.

Таким образом, все многообразие известных зависимостей $t_{NI}(n_p)$ для каламитных и дискоидных нематических (холестерических) ЖК при удлинении терминальных, латеральных (одинарных и двойных) или мостиковых цепей описывается функцией (3.3.12) с небольшим числом слагаемых. В рамках теории функциональных рядов [198], разложение (3.3.12) имеет форму асимптотического ряда для функции $t_{NI}(n_p)$, определенной при $n_p \geq 1$ и рассматриваемой при больших значениях n_p . Однако замечательно то, что ряды (3.3.12) с определенным (малым) числом слагаемых для каждой конкретной гомологической серии являются хорошими приближениями к функциям $t_{NI}(n_p)$ вплоть до предельно малых значений $n_o = 1$ и $n_e = 2$. Это свидетельствует о взаимосогласованном изменении $t_{NI}(n_p)$ при малых и больших значениях n_p независимо от типа функций $t_{NI}(n_p)$ и решает задачу прогнозирования значений t_{NI} для отдельных членов нового гомологического ряда при наличии данных по $t_{NI}(n_p)$ для нескольких синтезированных гомологов данного ряда.

Применение формулы (3.3.12) к большому числу соединений позволило установить корреляцию предельных значений $t_l^{(p)}$ со структурно-химическими свойствами молекул и выяснить причины немонотонного изменения $t_{NI}(n_p)$. Это расширяет возможности использования зависимостей $t_{NI}(n_p)$ для исследования конформационных изменений молекул в процессе их самоорганизации в нематической фазе. Связь (3.3.13), подтвержденная для большого числа ЖК с монотонным и немонотонным поведением $t_{NI}(n_p)$, показывает наличие простых законо-

мерностей в многообразии зависимостей $t_{\text{NI}}(n_p)$ и отражает одну из универсальных черт фазового перехода нематик – изотропная жидкость.

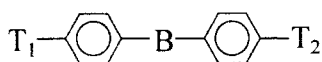
3.4. Аддитивная схема расчета T_{NI}

Для прогностических целей расчета температур T_{NI} предложены аддитивные схемы [29,30], разработанные для определенных типов молекулярных структур, включающих фиксированный набор варьируемых молекулярных фрагментов x_k . Предполагается, что каждый из этих фрагментов вносит в значение T_{NI} определенный вклад $\delta(x_k)$ (температурный инкремент), не зависящий от наличия других фрагментов, положения рассматриваемого фрагмента в молекуле и типа его связи с этими фрагментами. Значение T_{NI} для ЖК, состоящего из молекул рассматриваемого типа, дается выражением

$$T_{\text{NI}} = \sum_k \delta(x_k). \quad (3.4.1)$$

Значения $\delta(x_k)$ определяются из массива экспериментальных значений T_{NI} для большого числа соединений рассматриваемого типа с использованием этого выражения. Очевидно, что получаемые таким образом усредненные инкременты $\delta(x_k)$ не учитывают особенностей формы и конформации молекул, эффектов сопряжения между молекулярными фрагментами, распределения дипольных моментов и других синергетических факторов, влияющих на T_{NI} .

Рассмотрим характерные следствия обсуждаемого подхода на примере наиболее подробно изученных двухкольчатых соединений,



137

для которых в качестве фрагментов x_k рассматриваются терминальные и мостиковые группы [29,30]. В табл. 3.13 приведены значения $\delta(x_k)$ для ряда таких групп, полученные обработкой данных для более чем 1400 соединений. Из этих данных видно, что при варьировании одного или двух одинаковых терминальных заместителей ожидаемые значения T_{NI} убывают в последовательности

$$\text{CN} > \text{OCH}_3 > \text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{CH}_3, \quad (3.4.2)$$

совпадающей с эмпирическими последовательностями (3.1.1) и (3.1.8). При варьировании мостикового фрагмента можно ожидать снижения T_{NI} в следующей последовательности

$$\text{CH}=\text{CH} > \text{N}=\text{N}(\text{O}) > \text{CH}=\text{N}(\text{O}) > \text{N}=\text{N} > \text{CH}=\text{N} > \text{C}\equiv\text{C} > \text{COO} > \text{«—»}. \quad (3.4.3)$$

Таблица 3.13

Температурные инкременты δ (°C) терминальных и мостиковых фрагментов для расчета T_{NI} по (3.4.1) в молекулярных структурах типа 137 [30]

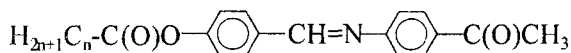
| $T \setminus n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------------------|------|------------------|--------|---------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------|-------|
| $R = C_nH_{2n+1}$ | 17.0 | 5.8 | 22.1 | 11.0 | 25.1 | 15.9 | 27.6 | — |
| RO— | 50.8 | 72.6 | 54.7 | 63.1 | 55.1 | 61.0 | 56.2 | 61.1 |
| R-C(O)O— | 60.3 | 66.1 | 64.9 | 55.9 | 58.7 | 53.4 | — | — |
| RO-C(O)O— | 69.6 | 64.1 | 49.6 | 48.3 | 45.3 | 43.6 | — | — |
| R-C(O)— | 59.0 | 90.9 | 61.3 | 71.1 | — | — | — | — |
| R-O(O)C— | 66.5 | 46.7 | 19.9 | 23.8 | — | — | — | — |
| T | —CN | —NO ₂ | —Cl | —NCS | OC ₃ H ₁₁ * | COOC ₃ H ₁₁ * | — | — |
| $\delta(T)$ | 72 | 31.6 | 30.3 | 54.3 | 13.9 | —0.7 | — | — |
| B | N=N | CH=N | N=N(O) | CH=N(O) | COO | CH=CH | C \equiv C | *—* |
| $\delta(B)$ | —3.5 | —9.0 | 13.9 | 8.7 | —30.5 | 27.6 | —14.4 | —56.6 |

Примечание. *C₃H₁₁ = 2-метилбутил; * —* прямая связь, как в бифениле.

Она также выполняется для некоторых производных 137 с определенными группами $T_{1,2}$ [1-13,21,22], но не является универсальной, поскольку T_{NI} зависит от ориентации несимметричных мостиковых фрагментов и донорно-акцепторных свойств терминальных фрагментов, связанных с ними сопряжением.

Наряду с абсолютными значениями параметров $\delta(T_k)$ для терминальных групп T_k , включающих алкильные цепи, представляет интерес характер изменения $\delta(T_k, n)$ в гомологических рядах. Как видно из табл. 3.13, при $T = R = C_nH_{2n+1}$ для четных и нечетных гомологов характерно возрастание $\delta(R, n)$ с ростом n , что отвечает возрастающим зависимостям $T_{NI}(n)$ и не соответствует известным соединениям с убывающими или немонотонными зависимостями $T_{NI}(n)$. Для всех остальных фрагментов T_k с ростом четных значений n_e инкременты $\delta(T_k, n_e)$ убывают, тогда как для нечетных n_o при $T = OR$ и $-(O)C-R$ параметры $\delta(T_k, n_o)$ возрастают, при $T = -O(O)C-OR$ и $-C(O)O-R$ убывают, а при $T = -O(O)C-R$ изменяются немонотонно. При использовании (3.4.1) эти особенности изменения $\delta(T_k, n)$ переносятся на предсказываемые зависимости $T_{NI}(n)$.

В табл. 3.14 дано сравнение экспериментальных и рассчитанных по (3.4.1) значений $T_{NI}(n)$ для гомологических рядов с немонотонным изменением $T_{NI}(n_p)$ из п.3.3.3, а также соединений 24, 25 и производных 138 [30],



138

охватывающих все типы обсуждаемых фрагментов T_k с алкильными цепями. При этом для алкоксильных цепей использована такая же ну-

Таблица 3.14

Экспериментальные и рассчитанные по формуле (3.4.1) значения $t_{\text{NI}}(n)$ (°C) в гомологических рядах указанных ЖК

| <i>N</i> | 116 | | 117 | | 119 | | 120 | | 121 | | 123 | |
|----------|------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| <i>n</i> | [19] | расч. | [58] | расч. | [58] | расч. | [58] | расч. | [58] | расч. | [58] | расч. |
| 1 | 45.0 | 32.4 | — | — | — | — | — | — | — | — | 65.0 | 74.6 |
| 2 | 22.0 | 21.2 | 85.5 | 66.2 | — | — | 38.0 | 36.2 | 59.8 | 47.3 | 62.0 | 63.4 |
| 3 | 25.5 | 37.5 | 90.5 | 88.0 | 115.8 | 105.6 | 53.0 | 58.0 | 51.4 | 63.6 | 78.0 | 79.7 |
| 4 | 16.5 | 26.4 | 64.0 | 70.1 | 89.8 | 91.1 | 36.0 | 40.1 | 41.1 | 52.5 | 57.0 | 68.6 |
| 5 | 35.0 | 40.5 | 75.5 | 78.5 | 82.8 | 89.8 | 49.4 | 48.5 | 55.4 | 66.6 | 70.5 | 82.7 |
| 6 | 29.0 | 31.3 | 67.5 | 70.5 | 78.6 | 86.8 | 45.0 | 40.5 | 48.6 | 57.4 | 57.9 | 73.5 |
| 7 | 43.0 | 42.0 | 76.5 | 76.4 | 77.6 | 85.1 | 53.0 | 46.4 | 56.5 | 68.1 | 67.5 | 84.2 |
| 8 | 40.5 | — | 75.0 | 71.6 | 77.4 | — | 51.5 | 41.6 | 55.0 | — | 60.0 | — |
| 9 | 49.5 | — | 80.0 | 76.5 | 78.3 | — | 56.7 | 46.5 | 60.5 | — | 66.5 | — |

| <i>N</i> | 124 | | 126 | | 128 | | 24 | | 25 | | 138 | |
|----------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|
| <i>n</i> | [58] | расч. | [58] | расч. | [58] | расч. | [58] | расч. | [5] | расч. | [30] | расч. |
| 1 | 127.0 | 112.3 | 80.0 | 80.6 | — | — | — | — | — | — | 105.0 | 110.3 |
| 2 | 128.0 | 118.1 | 70.0 | 69.4 | 89.0 | 92.9 | 47.0 | 47.4 | 76.0 | 75.7 | 113.0 | 116.1 |
| 3 | 129.0 | 116.9 | 97.0 | 85.7 | 119.5 | 114.7 | 83.0 | 69.2 | 99.0 | 97.5 | 115.5 | 114.9 |
| 4 | 121.0 | 107.9 | 80.0 | 74.6 | 100.0 | 96.8 | 68.0 | 51.3 | 78.0 | 79.6 | 105.5 | 105.9 |
| 5 | 123.0 | 110.7 | 90.4 | 88.7 | 104.8 | 105.2 | 75.0 | 59.7 | 91.0 | 88.0 | 110.5 | 108.7 |
| 6 | 120.0 | 105.4 | 80.2 | 79.5 | 94.0 | 97.2 | 66.0 | 51.7 | 85.0 | 80.0 | 107.0 | 103.4 |
| 7 | 121.0 | — | 86.2 | 90.2 | 97.5 | 103.1 | 74.0 | 57.6 | 92.0 | 85.9 | — | — |
| 8 | 120.0 | — | 80.6 | — | 91.5 | 98.3 | 72.0 | 52.8 | — | — | — | — |
| 9 | 121.0 | — | — | — | 93.2 | 103.2 | 77.0 | 57.7 | — | — | — | — |

мерация гомологов, как в разделе 3.3. Из таблицы видно, что для отдельных соединений (24, 117, 120, 126, 128, 138) наблюдаемые и рассчитанные значения $T_{\text{NI}}(n)$ близки при всех значениях n . В каждом ряду (кроме 124) имеются гомологи, для которых экспериментальные и рассчитанные значения $T_{\text{NI}}(n)$ практически совпадают или различаются минимально (подчеркнуты) и максимально (выделены курсивом).

Характер рассчитанных зависимостей $T_{\text{NI}}(n_p)$ для гомологов одной четности определяется изменением $T_k(n_p)$ в табл. 3.13 и одинаков для группы соединений 116, 121, 123, 126 (24, 25, 117, 119, 120, 128,) с алкильной (алкоксильной) цепью, отличаясь от того же для соединений 119 и 124, 138. В целом, для большинства представленных рядов рассчитанные зависимости $T_{\text{NI}}(n_p)$ отличаются от экспериментальных за исключением нечетных гомологов соединений 121, 124, 128, 138 и четных гомологов соединений 124, 126. Таким образом, для отдельных соединений аддитивная схема расчета T_{NI} [29,30] дает удовлетворительное согласие с наблюдаемыми величинами T_{NI} , их зависимостью от мостиковых групп и терминальных заместителей малых размеров, но не описывает особенностей изменения $T_{\text{NI}}(n)$ в гомологических рядах.

Пониманию как нельзя лучше способствует хорошее описание и изучение следствий из него.

Бенуа Мандельброт

Г л а в а 4

ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ, СТРУКТУРНЫХ, ОПТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЗОФАЗЫ

Проблема стерического эффекта заместителей в сопряженных мезогенах включает установление аналитической связи конформационных параметров замещенных молекул как непосредственно с температурами переходов $I - N(Ch) - SmA$, так и с физическими свойствами молекул, определяющими изменение этих температур.

На рис. 4.1 показана зависимость температур T_{NI} и T_{NA} для соединения **1** от диаметра d замещенной молекулы. Для этого соединения увеличение размера заместителя помимо уширения молекулы, как в соединениях **18** и **35**, приводит к увеличению двугранного угла φ между плоскостями π -сопряженных фенильных колец и ослаблению сопряжения фрагментов остова. Несмотря на близкие продольные размеры этих молекул, для одного и того же заместителя значения $\Delta T(H-X)$ для обоих переходов в **1** значительно больше, чем в **18**, **35**. Это указывает на существенный вклад второго слагаемого в правой части (2.1.2) в изменение T_{NI} и T_{NA} . Для соединения **1** обе зависимости $T_{NI}(d)$ и $T_{NA}(d)$ имеют регулярный характер, а интервал нематической фазы увеличивается с ростом d за счет более быстрого снижения $T_{NA}(d)$. Поскольку влияние заместителя на форму молекул **1** и **35** подобно, то отмеченные особенности изменения температур переходов в **1** связаны с проявлением изменения молекулярных свойств в результате стерического эффекта заместителя.

4.1. Ван-дер-ваальсов радиус и стерический эффект заместителя

При относительном вращении фрагментов на угол φ вокруг соединяющей их связи в результате стерического эффекта объемного заместителя X в одном из фрагментов можно установить зависимость φ от ван-дер-ваальсова радиуса заместителя r_X . Для этого рассмотрим показанную на рис. 4.2 систему двух плоских фрагментов с углом внутреннего вращения φ вокруг оси l . Расстояние r между точками 1 и 2 дается формулой [199]

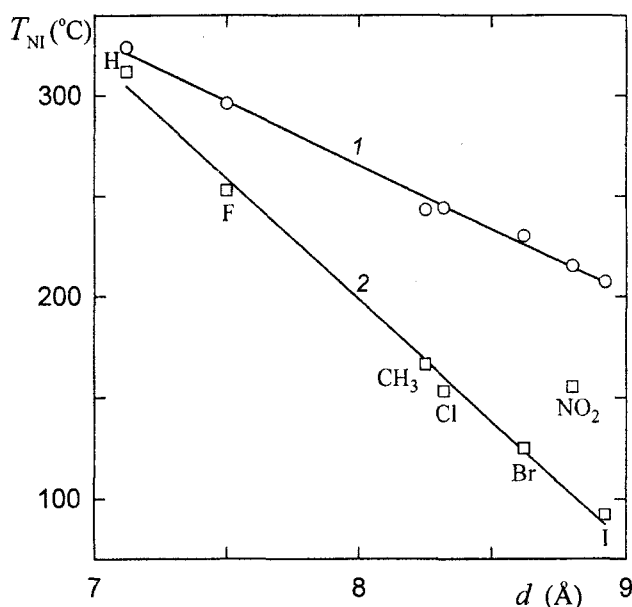


Рис. 4.1. Зависимости температур фазовых переходов N-I (1) и SmA-N (2) для соединения 1 [58] от диаметра d замещенной молекулы.

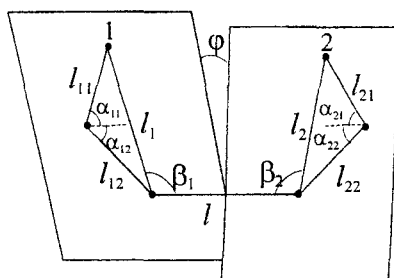


Рис. 4.2. Система двух плоских фрагментов с внутренним вращением. Штриховые линии параллельны оси l .

$$r^2 = a - b \cos \varphi \quad (4.1.1)$$

с коэффициентами

$$a = (l - l_1 \cos \beta_1 - l_2 \cos \beta_2)^2 + l_1^2 \sin^2 \beta_1 + l_2^2 \sin^2 \beta_2, \\ b = 2l_1 l_2 \sin \beta_1 \sin \beta_2. \quad (4.1.2)$$

В молекулах с внутренним вращением часто отрезок l_1 (l_2) соединяет концы двух валентных связей l_{11} и l_{12} (l_{21} и l_{22}), так что можно записать

$$l_1 \sin \beta_1 = l_{11} \sin \alpha_{11} + l_{12} \sin \alpha_{12}, \quad l_2 \sin \beta_2 = l_{21} \sin \alpha_{21} + l_{22} \sin \alpha_{22}, \\ l_1 \cos \beta_1 = l_{11} \cos \alpha_{11} - l_{12} \cos \alpha_{12}, \quad l_2 \cos \beta_2 = l_{21} \cos \alpha_{21} - l_{22} \cos \alpha_{22}. \quad (4.1.3)$$

В реальных молекулах параметры $l_{11(21)}$, l и валентные углы зависят от электронных свойств заместителя X в позиции 1 (2). Приведенные

Таблица 4.1

Длины l_{CX} одинарных связей $C_{ar}-X$ и межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) радиусы r_X атомов X (Å)

| X | H | F | O | N | Cl | Br | I | Литер. |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| l_{CX} | 1.08 | 1.36 | 1.43 | 1.47* | 1.74 | 1.90 | 2.10 | [200] |
| r_X | 1.20 | 1.35 | 1.40 | 1.50 | 1.80 | 1.95 | 2.15 | [201] ⁺ |
| « | 1.17 | — | 1.36 | 1.57 | 1.78 | 1.95 | 2.10 | [202] |
| « | 1.20 | 1.47 | 1.52 | 1.55 | 1.75 | 1.85 | 1.98 | [203] |
| « | 1.17 | 1.30 | 1.40 | 1.55 | 1.77 | 1.95 | 2.10 | [204] |
| « | 1.18 | 1.30 | 1.36 | 1.45 | 1.65 | 1.80 | 2.05 | [205] |
| « | 1.17 | 1.38 | 1.54 | 1.60 | 1.78 | 1.84 | 2.13 | [206,207] |
| « | 1.15 | 1.40 | 1.29 | 1.50 | 1.90 | 1.97 | 2.14 | [208] |
| $\{r_X\}$ | 1.15– | 1.30– | 1.29– | 1.45– | 1.65– | 1.80– | 1.98– | — |
| | 1.20 | 1.47 | 1.54 | 1.60 | 1.90 | 1.97 | 2.15 | |

Примечание. * связь $C-NO_2$, ⁺ ионные радиусы r_X

выражения позволяют преобразовать функции $f(r)$ расстояний между точками, принадлежащими двум связанным фрагментам, в функции $f(\cos\varphi)$. Если изменение φ обусловлено только стерическим взаимодействием атомов в позициях 1 и 2 с ван-дер-ваальсовыми радиусами r_1 и r_2 , то для оценки φ в (4.1.1) можно положить $r = r_1 + r_2$. Такой подход хорошо обоснован при отсутствии электронного сопряжения рассматриваемых фрагментов, вносящего вклад в потенциал $U(\varphi)$ внутреннего вращения наряду со стерическим отталкиванием атомов 1 и 2. Тем не менее, представляет интерес его применение к анализу зависимостей $\varphi(r_X)$ и $T_M(\varphi)_{r_X}$ для конформационно-однородного ансамбля молекул с фиксированным значением угла φ .

В табл. 4.1 приведены значения межмолекулярных ван-дер-ваальсовых радиусов r_X и длин l_{CX} одинарных связей $C_{ar}-X$ между атомом углерода C_{ar} в фенильном кольце и заместителем X. В отличие от достаточно определенных значений l_{CX} , параметры r_X являются статистическими величинами, существенно зависящими от репрезентативного круга соединений, выбираемых для определения r_X ; методики их определения; специфики взаимодействия контактирующих атомов X и X' (Y) разных молекул; учета анизотропии распределения межатомных направлений $X \cdots X'$ ($X \cdots Y$) относительно направлений связей $C-X$ и $C'-X'$ ($C'-Y$); способов учета несферичности электронных оболочек атомов; температуры и других факторов [201-208]. Вследствие этого в литературе существует нескольких систем параметров r_X , ни одну из которых нельзя рассматривать как универсальную. Ряд наиболее известных систем приведен в табл. 4.1. Интервалы $\{r_X\}$ разброса значений r_X для разных систем на порядок превышают интервалы $\{l_{CX}\}$ изменения l_{CX} для разных молекул. Рисунок 4.3 показывает, что между l_{CX} и

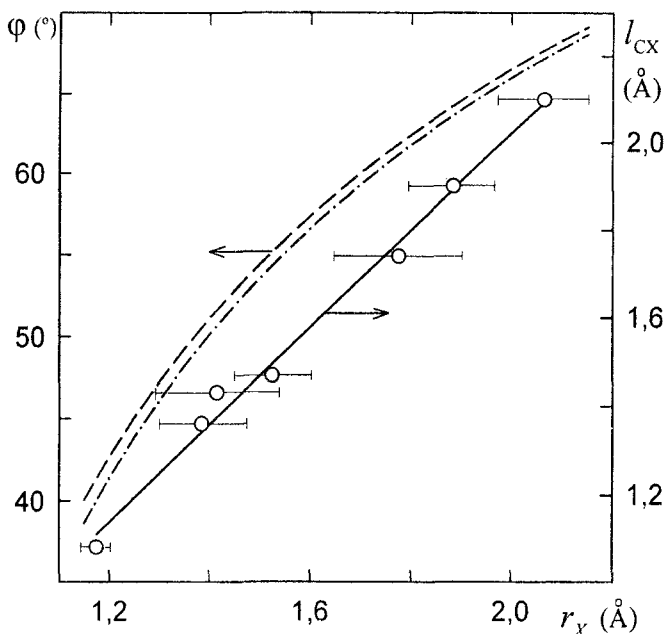


Рис. 4.3. Зависимость $l_{CX}(r_X)$ для приведенных в табл. 4.1 атомов (сплошная линия) и зависимости $\varphi(r_X)$ для 2-Х-замещенного бифенила, рассчитанные по формулам (4.1.4) – (4.1.6) при $l = 1.48$ (штриховая линия) и 1.52 Å (штрих-пунктирная).

значениями r_X , соответствующими серединам интервалов $\{r_X\}$, существует линейная корреляция

$$l_{CX} = Ar_X - B \quad (4.1.4)$$

с параметрами $A = 1.104 \pm 0.045$, $B = 0.188 \pm 0.074$ Å. Из рисунка также видно, что аналогичные корреляции можно установить между l_{CX} и значениями r_X , соответствующими нижним (верхним) границам интервалов $\{r_X\}$.

При наличии электронного сопряжения фрагментов, как в 2,2'-замещенном бифениле, длина связи l между фенильными кольцами зависит от степени этого сопряжения [209], что обуславливает изменение $l(\varphi)$ и $l(r_X)$. Найдем зависимость $\varphi(r_{X(2)}, r_{X(2')})$ для 2,2'-замещенного бифенила, пренебрегая слабой зависимостью $l(\varphi)$ [209] и полагая $\alpha_{11} = \alpha_{12} = \alpha_{21} = \alpha_{22} = 60^\circ$, $l_{12} = l_{22} = l_{CC}$. Из приведенных выше выражений получаем

$$\varphi = \arccos \left\{ \frac{1}{b} \left[a - (r_{X(2)} + r_{X(2')})^2 \right] \right\}, \quad (4.1.5)$$

$$a = [l + l_{CC} - (l_{CX(2)} + l_{CX(2')})/2]^2 + (3/4)[(l_{CC} + l_{CX(2)})^2 + (l_{CC} + l_{CX(2')})^2],$$

$$b = (3/2)(l_{CC} + l_{CX(2)})(l_{CC} + l_{CX(2')}). \quad (4.1.6)$$

Т а б л и ц а 4.2

Экспериментальные и рассчитанные по формулам (4.1.5), (4.1.6) значения угла φ_X (°) между фенильными кольцами в 2(X)- и 2,2'(X)-замещенных бифенила

| X | F | Cl | Br | I |
|---------------------------|---|---|--|---|
| $\varphi_{X(2)}$ расч. | 50 ± 3 | 61.5 ± 3.0 | 64 ± 2 | 67.5 ± 1.5 |
| опыт | 48^* [210], $49 \pm 5^+$ [211], 50.5 [212], $51^{\#}$ [213], 52 [214], 53 [215] | $58 \div 59$ [216,217], $62 \pm 2^{++}$ [218], 63^* [210], $66 \pm 2^{++}$ [219], $68 \pm 1^{\#}$ [220] | $71 \pm 1^{\#}$ [220] | $78 \pm 2^{\#}$ [220], $82 \pm 4^{++}$ [219] |
| $\varphi_{X(2,2')}$ расч. | 58 ± 5 | 75.5 ± 4.5 | 79.0 ± 2.5 | 84 ± 2 |
| опыт | 55^* [221], $58 \div 60$ [222-224], 62 [225], $60 \pm 5^+$ [211], 66^* [210] | 68 ± 1 [226], $69 \pm 3^{++}$ [218], 72 [227], 73.5^+ [226], $74 \pm 5^+$ [211], 79^* [221] | $75 \pm 5^+$ [211], 80 [228], 83 [229], 83^* [221] | $79 \pm 5^+$ [211], 83^{**} [230, 231] |

П р и м е ч а н и е. $^+$ Газ, дифракция электронов; $^{++}$ газ, фотоэлектронная спектроскопия; * изотропный раствор, интенсивность полос электронного поглощения и экзальтация молекулярной рефракции; ** изотропный раствор, данные по дипольным моментам; $^{\#}$ ЯМР 2,6-дизамещенных бифенилов в матрице нематического ЖК.

На рис. 4.3 показаны зависимости $\varphi(r_X)$ для 2-X-замещенного бифенила, рассчитанные по формулам (4.1.4) – (4.1.6) при $r_{X(2')} = r_H = 1.175 \text{ \AA}$, $l_{CC} = 1.4 \text{ \AA}$, $l_{CX(2')} = l_{CH}$ и значениях l , соответствующих $\varphi = 0$ и 90° . Как видно из рисунка, изменение $l(\varphi)$ более заметно проявляется при низких значениях r_X , однако его влияние на зависимость $\varphi(r_X)$ не существенно. При учете зависимости $l(\varphi)$ реальные значения $\varphi(r_X)$ лежат в узком интервале между приведенными зависимостями $\varphi(r_X)$. В табл. 4.2 представлены значения φ_X для 2(X)- и 2,2'(X)-замещенных бифенила, рассчитанные по (4.1.4) – (4.1.6) при фиксированном значении $l(\varphi) = 1.49 \text{ \AA}$ [209] и изменении r_X в интервалах $\{r_X\}$. Можно отметить удовлетворительное соответствие между рассчитанными и экспериментальными значениями φ_X с учетом принятых упрощающих предположений, а также разброса экспериментальных значений φ_X для разных объектов, зависимости φ_X от фазового состояния среды, межмолекулярных взаимодействий и методов исследования. Такое соответствие можно объяснить тем, что приведенные в табл. 4.2 соединения характеризуются высокими значениями φ_X , при которых влияние π -электронного сопряжения между фенильными кольцами на конформацию бифенила существенно ослаблено. В ряде экспериментальных методов исследования конформации молекул в газовой фазе, изотропных и жидкокристаллических растворах определяются значения $\varphi_n = \arccos\langle \cos^n \varphi \rangle^{1/n}$, зависящие от конформационной статистики молекул и

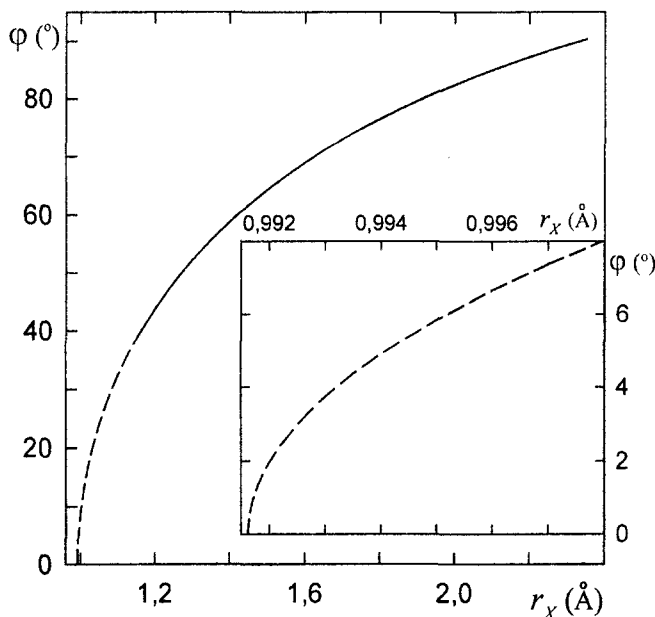


Рис. 4.4. Зависимости $\varphi(r_X)$ для 2,2'(X)-дизамещенного бифенила (сплошная линия) и для 2,2',6,6'(X)-тетразамещенного бифенила (штриховая) рассчитанные по (4.1.7) с приведенными в тексте параметрами.

фазового состояния среды. Соотношения между параметрами φ_n и значением φ_m , отвечающим максимуму функции ориентационного распределения молекул, будут рассмотрены в следующем разделе.

С точки зрения зависимости конформации замещенных бифенила от фазового состояния и межмолекулярных взаимодействий интересно отметить ряд особенностей функции $\varphi(r_X)$ для 2,2'(X)-дизамещенного бифенила, которая с учетом (4.1.4) – (4.1.6) дается выражением

$$\varphi(r_X) = \arccos \left[1 + \frac{2(l + l_{CC} + B - Ar_X)^2 - 8r_X^2}{3(Ar_X - B + l_{CC})^2} \right] \quad (4.1.7)$$

и представлена на рис. 4.4 сплошной линией. Ее продолжение в область $r_X < r_H$ соответствует гипотетическому 2,2',6,6'(X)-тетразамещенному бифенилу, для которого $\varphi(r_X^{(0)}) = 0$ при значении

$$r_X^{(0)} = (l + l_{CC} + B)/(A + 2), \quad (4.1.8)$$

а при $r_X \geq r_X^{(0)}$ параболическая зависимость $r_X(\varphi)$ имеет большую производную $d\varphi/dr_X$. Это означает, что незначительная деформация электронных оболочек *орто*-атомов Н в незамещенном бифениле вследствие эффектов плотной упаковки молекул в конденсированном состоянии может привести к значительному снижению угла φ , что и наблюдается в действительности. При $l = 1.49$ Å приведенным выше параметрам и рисунку соответствует значение $r_X^{(0)} = 0.9916$ Å. Величина $r_X^{(0)}$

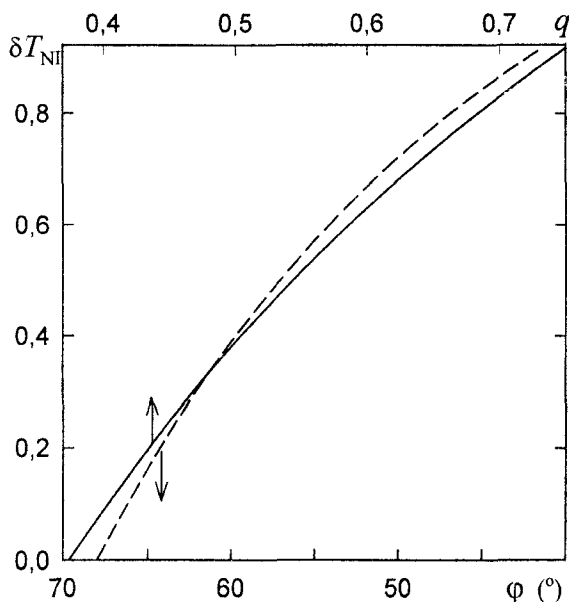


Рис. 4.5. Зависимости $\delta T_{NI}(q)$ (сплошная линия) и $\delta T_{NI}(\varphi)$ (штриховая) для 2(X)-замещенного бифенила, рассчитанные по (4.1.10) с приведенными в тексте параметрами.

слабо зависит от вариаций коэффициентов A и B при использовании в (4.1.4) нижних (верхних) границ интервалов $\{r_X\}$. С ростом r_X и φ производная $d\varphi/dr_X$ монотонно снижается.

Поскольку представленные в табл. 4.2 заместители широко используются в химии ЖК, рассматриваемая модель может служить отправной точкой при анализе зависимостей $T_{NI}(\varphi)_{r_X}$ и $T_{NA}(\varphi)_{r_X}$ для мезогенов. С учетом формулы (2.1.2), линейность функций $T_{NI}(r_X)$ при отсутствии (рис. 2.1) и наличии (рис. 4.1) стерического эффекта заместителя означает справедливость соотношений

$$\left(\frac{\partial T_{NI}}{\partial r_X} \right)_{\varphi} = \text{Const} \equiv C_g, \quad \left(\frac{\partial T_{NI}}{\partial \varphi} \right)_{r_X} \frac{d\varphi}{dr_X} = \text{Const} \equiv C_s, \quad (4.1.9)$$

причем $C_{g,s} < 0$. Как видно из (4.1.1), в качестве конформационного параметра удобно выбрать $q = \cos \varphi$, с учетом чего из второго соотношения (4.1.9) следует зависимость

$$\delta T_{NI}(q) \equiv [T_{NI}(q) - T_{NI}(q_1)] / |C_s| = r_X(q_1) - r_X(q), \quad (4.1.10)$$

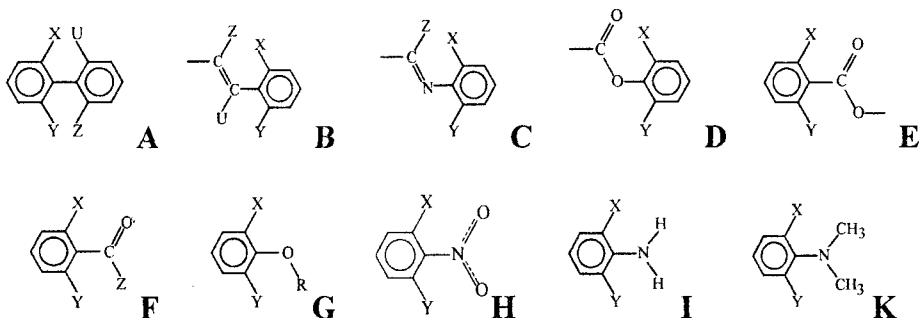
где q_1 – некоторое реперное значение. Использование (4.1.4) для $l_{CX(2)}$ при $l_{CX(2)} = l_{CH}$ в формулах (4.1.6) и подстановка последних в (4.1.1) дают квадратное уравнение относительно r_X , решение которого определяет зависимость $r_X(q)$. На рис. 4.5 представлена зависимость (4.1.10) для 2(X)-замещенного бифенила при $\varphi_1 = 68^\circ$, $r_H = 1.175 \text{ \AA}$ и $l = 1.49 \text{ \AA}$.

Во всем интервале изменения r_X из табл. 4.1 обе зависимости $\delta T_{NI}(q)$ и $\delta T_{NI}(\varphi)$ нелинейные, причем в большей степени – вторая. Последнее объясняет отсутствие линейной корреляции между значениями $\Delta T_{NI}(H-X)$ или $\Delta T_{NA}(H-X)$ и φ_X [3].

В отличие от рассмотренной идеализированной модели конформационно-однородного молекулярного ансамбля, в мезофазе распределение молекул по конформациям неоднородно и характеризуется функцией распределения $f(\varphi, X)$, зависящей от заместителя X , типа мезофазы и термодинамических параметров в пределах мезофазы определенного типа. В этом случае выделенным параметром становится положение максимума (максимумов) φ_m функции $f(\varphi, X)$, а конформационное состояние молекулярного ансамбля характеризуется средними значениями $Q_n = \langle \cos^n \varphi \rangle$, функцией которых являются изменения $\Delta T_{NI}(H-X)$ и $\Delta T_{NA}(H-X)$.

4.2. Конформационная статистика мезогенных молекул

Конформация отдельной молекулы характеризуется конформационными параметрами, к которым относятся углы внутреннего вращения, валентные углы между связями и длины валентных связей. В общем случае для N -атомной молекулы имеется $3N-6$ конформационных параметров, включая $n \leq (N-3)$ углов внутреннего вращения. При стерическом эффекте заместителей обычно представляет интерес одна актуальная степень свободы, связанная с изменением угла φ относительно поворота двух фрагментов R_1-R_2 вокруг соединяющей их связи в результате замещения атомов в одном или обоих этих фрагментах. Ниже представлены типичные для мезогенных молекул системы двух фрагментов с внутренним вращением вокруг соединяющей их одинарной химической связи.



Для систем А – Н каждый из фрагментов $R_{1,2}$ плоский и угол $\varphi = 0$ соответствует совпадению этих плоскостей. В системах I (K) связи N–H (N–CH₃) и неподеленная электронная пара азота образуют пирамиду, а угол φ характеризует отклонение нормали к плоскости фенильного ко-

лица от плоскости, образуемой связью $C_{ar}-N$ и осью симметрии неподеленной электронной пары атома азота. При $X = Y = H$ молекула **H** плоская, тогда как для более объемных заместителей X (Y) при $\varphi \neq 0$ связь $C_{ar}-N^{(+)}$ и резонирующие связи $N^{(+)}-O^{(-)}$ и $N^{(+)}=O$ образуют пирамиду.

При варьировании заместителей наряду с изменением φ в результате сопутствующего ему изменения π -сопряжения фрагментов $R_{1,2}$ в последних возможны слабые изменения валентных углов и длин валентных связей. Например, угол α между связями $C_{ar}-N$ и $N-H$ ($N-CH_3$) в системах **I** (**K**) отличается от тетраэдрического и увеличивается с уменьшением φ и усилением сопряжения неподеленной электронной пары азота с фенильным кольцом, что сопровождается уменьшением двугранного угла между плоскостью фенильного кольца и плоскостью $H-N-H$ ($C_{Me}-N-C_{Me}$) [151]. Далее будем считать, что зависимость $A(\varphi)$ для определенного молекулярного свойства A включает совокупную зависимость A от всех структурных изменений молекулы, сопровождающих изменение φ . В качестве таких свойств могут выступать электронные свойства мезогенных молекул (положение энергетических уровней, ориентация дипольных моментов электронных и колебательных переходов, силы осцилляторов этих переходов) [209,232-235], молекулярная поляризуемость [34,35,42,236], гиперполяризуемость [237,238] и полярность [40,42,239-241].

Для молекулярного свойства, характеризуемого параметром $A(\varphi)$, периодическую функцию $A(\varphi)$ можно разложить в ряд Фурье

$$A(\varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(1 + \delta_{n0})} (A_n \cos n\varphi + A'_n \sin n\varphi) \quad (4.2.1)$$

с коэффициентами

$$A_n = (1/\pi) \int_0^{2\pi} A(\varphi) \cos n\varphi d\varphi, \quad A'_n = (1/\pi) \int_0^{2\pi} A(\varphi) \sin n\varphi d\varphi. \quad (4.2.2)$$

Отличные от нуля коэффициенты определяются физической природой параметра $A(\varphi)$ и свойствами симметрии замещенных фрагментов $R_{1,2}$ [242-244]. В конденсированной молекулярной среде из-за близкого действующего характера межмолекулярных сил и статистической природы упорядочения молекул их конформация флуктуирует вместе с положением, ориентацией и координационным окружением этих молекул. Вместе с конформацией и формой молекул флуктуируют π -сопряжение молекулярных фрагментов и зависящие от него электронные, электрооптические и полярные свойства молекул, определяющие анизотропию межмолекулярных взаимодействий.

Распределение молекул по конформациям описывается функцией конформационного распределения $f(\varphi)$ с нормировкой

$$\int_{-\pi}^{\pi} f(\varphi) d\varphi = 1. \quad (4.2.3)$$

Периодическая функция $f(\varphi)$ представима в виде ряда

$$f(\varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\pi(1 + \delta_{n0})} (f_n \cos n\varphi + f'_n \sin n\varphi), \quad (4.2.4)$$

коэффициенты которого

$$f_n = \langle \cos n\varphi \rangle = \int \cos n\varphi f(\varphi) d\varphi, \quad f'_n = \langle \sin n\varphi \rangle \quad (4.2.5)$$

являются количественной характеристикой статистического конформационного распределения молекул в ансамбле, или параметрами конформационного порядка ансамбля [40,245]. Они обращаются в нуль при полном конформационном беспорядке или свободном относительном вращении фрагментов, а при заторможенном вращении фрагментов могут принимать значения в интервале от -1 до 1 . Неоднородность конформационного распределения молекул по ансамблю характеризуется дисперсиями

$$D_{nq} = \langle \cos n\varphi \cos q\varphi \rangle - \langle \cos n\varphi \rangle \langle \cos q\varphi \rangle. \quad (4.2.6)$$

При полном конформационном беспорядке $D_{nq} = \delta_{nq}/2$, а при полном конформационном порядке угол $\varphi = \varphi_0$ одинаков для всех молекул и все дисперсии (4.2.6) обращаются в нуль.

Макроскопические физические параметры среды, определяемые одночастичными молекулярными свойствами и зависящие от конформационного состояния молекул, являются средними величинами типа

$$A = \int A(\varphi) f(\varphi) d\varphi. \quad (4.2.7)$$

После подстановки сюда формулы (4.2.1) они выражаются в виде ряда

$$A = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(1 + \delta_{n0})} (A_n f_n + A'_n f'_n) \quad (4.2.8)$$

по параметрам (4.2.5). При известных значениях коэффициентов (4.2.2) совокупность выражений типа (4.2.8) для разных физических параметров среды позволяет определить ограниченный набор величин f_n и f'_n ($n \leq N$), которые можно использовать для восстановления функции распределения $f(\varphi)$ (4.2.4) с соответствующей точностью. К недостаткам такого представления относятся: медленная сходимость ряда (4.2.4), появление областей $\varphi_1 < \varphi < \varphi_2$ с нефизическим поведением $f(\varphi) < 0$, невозможность расчета параметров f_n при $n > N$ и неполное использование информации о системе, заключенной в экспериментальных значениях f_n и f'_n .

При заданном наборе параметров f_n и f'_n ($n \leq N$) и условии (4.2.3) наилучшей аппроксимацией реальной функции распределения $f(\varphi)$ является функция

$$f(\varphi) = \frac{1}{Z} \exp \left[\sum_{n=0}^N (\kappa_n \cos n\varphi + \kappa'_n \sin n\varphi) \right], \quad (4.2.9)$$

$$Z = \int d\varphi \exp \left[\sum_{n=0}^N (\kappa_n \cos n\varphi + \kappa'_n \sin n\varphi) \right], \quad (4.2.10)$$

которая максимизирует функционал информационной энтропии [246]

$$\Xi [f(\varphi)] = - \int d\varphi f(\varphi) \ln f(\varphi). \quad (4.2.11)$$

Множители Лагранжа κ_n и κ'_n находятся из решения системы уравнений

$$f_n = \frac{\partial \ln Z}{\partial \kappa_n}, \quad f'_n = \frac{\partial \ln Z}{\partial \kappa'_n}, \quad (n = 1, \dots, N), \quad (4.2.12)$$

а дисперсии (4.2.6) выражаются в виде

$$D_{nq} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \kappa_n \partial \kappa_q}. \quad (4.2.13)$$

Преимуществом представления (4.2.9) перед (4.2.4) является положительность $f(\varphi)$ при любых наборах параметров f_n, f'_n и возможность расчета параметров f_n, f'_n с $n > N$. Формальная замена

$$\kappa_n = \frac{-U_n}{RT(1 + \delta_{n0})}, \quad \kappa'_n = \frac{-U'_n}{RT} \quad (4.2.14)$$

сводит $f(\varphi)$ (4.2.9) к обычной форме

$$f(\varphi) = \frac{1}{Z} \exp[-U(\varphi)/RT], \quad Z = \int d\varphi \exp[-U(\varphi)/RT], \quad (4.2.15)$$

где функция

$$U(\varphi) = \sum_{n=0}^N \frac{1}{(1 + \delta_{n0})} (U_n \cos n\varphi + U'_n \sin n\varphi) \quad (4.2.16)$$

имеет смысл эффективной потенциальной энергии внутреннего вращения, зависящей через коэффициенты U_n и U'_n от фазового состояния среды. Полученный в рамках данной процедуры эффективный потенциал $U(\varphi)$ автоматически учитывает все внутри- и межмолекулярные взаимодействия, влияющие на конформационное состояние молекул и измеряемые параметры f_n, f'_n . Для конденсированных изотропных сред значения U_n и U'_n неявно зависят от параметров ближнего координа-

ционного порядка молекул, а для жидкокристаллических фаз – также и от параметров дальнего ориентационного и трансляционного порядка молекул.

Симметрия фрагментов налагает ограничения на вид ненулевых параметров (4.2.5), (4.2.14) и значения n . Полные выражения типа (4.2.4), (4.2.9) и (4.2.16) характерны для систем типа **I** и **K** с функцией $f(\varphi) \neq f(-\varphi)$. Для систем типа **A** – **H**, в которых плоскость замещенного фенильного кольца является плоскостью симметрии, имеем $f(\varphi) = f(-\varphi)$ и все $f'_n = \kappa'_n = 0$, так что вместо функций $\cos n\varphi$ и параметров f_n можно использовать эквивалентный набор функций $\cos^n \varphi$ и параметров $Q_n = \langle \cos^n \varphi \rangle$ [34–36, 40], а мерой неоднородности конформационного распределения молекул по ансамблю будут дисперсии

$$\Delta_{nq} = Q_{n+q} - Q_n Q_q. \quad (4.2.17)$$

При одинаковых заместителях $X = Y$ в системах типа **A** – **K** замещенное фенильное кольцо имеет точечную симметрию C_{2v} и $f(\varphi) = f(-\varphi) = f(\pi \pm \varphi)$, в результате чего отличны от нуля только параметры f_{2n} и Q_{2n} . Предпочтительность использования величин Q_{2n} вместо f_{2n} обусловлена более узким интервалом $0 \leq Q_{2n} \leq 1$ возможного изменения параметров Q_{2n} , предельные значения которых соответствуют максимальному π -электронному сопряжению фрагментов или отсутствия этого сопряжения.

Следствием статистического распределения молекулярных конформаций являются неравенства [247, 248]

$$Q_{n+q}^2 \leq Q_{2n} Q_{2q}, \quad Q_{2n} Q_2 \leq Q_{2n+2} \leq Q_{2n}. \quad (4.2.18)$$

Отсюда можно вывести соотношения

$$Q_{2n} \geq Q_{2n-2} Q_2 \geq Q_{2n-4} Q_4 \geq Q_{2n-6} Q_6 \dots, \\ 0 \leq \Delta_{2,2n-2} \leq \Delta_{4,2n-4} \leq \Delta_{6,2n-6} \leq \dots. \quad (4.2.19)$$

Часто функции $A(\varphi)$, чувствительные к π -сопряжению фрагментов, зависят от переменных типа $|\cos^n \varphi|$, симметричных относительно $\varphi = 0$ и $\pi/2$. В таких случаях при функции $f(\varphi) = f(-\varphi) = f(\pi \pm \varphi)$, вместо формул (4.2.1), (4.2.8) удобно использовать выражения (4.2.7), (4.2.15) с интервалом интегрирования $0 \div \pi/2$. Это не влияет на значения Q_{2n} и позволяет включить в рассмотрение параметры Q_n с нечетными значениями n , которые при усреднении по интервалу $0 \div \pi$ обращаются в нуль. Параметры Q_n удовлетворяют соотношениям [193]

$$Q_1 \leq Q_2^{1/2} \leq \dots \leq Q_n^{1/n} \leq \dots, \quad \varphi_1 \geq \varphi_2 \geq \dots \geq \varphi_n \geq \dots, \quad (4.2.20)$$

где введены величины $\varphi_n = \arccos Q_n^{1/n}$ [40]. Следствием первой цепочки неравенств (4.2.20) является соотношение $\Delta_{nq} \geq 0$ [249].

Параметры $Q_{2,4}$ составляют минимальный набор величин, характеризующих степень и неоднородность конформационной упорядоченности молекулярного ансамбля. Из (4.2.18) вытекают более узкие области допустимого изменения параметров Q_4 и Δ_{22} при варьировании Q_2 , чем изменения параметров f_4 и D_{22} при варьировании f_2 :

$$\begin{aligned} (2f_2^2 - 1) \leq f_4 \leq 1, \quad Q_2^2 \leq Q_4 \leq Q_2, \\ 0 \leq D_{22} \leq (1 - f_2^2), \quad 0 \leq \Delta_{22} \leq Q_2(1 - Q_2). \end{aligned} \quad (4.2.21)$$

В качестве примера рассмотрим гипотетический ансамбль молекул, в котором доля C молекул имеет угол φ_1 , а другая доля $(1-C)$ молекул имеет угол φ_2 . Параметры Q_n и дисперсии (4.2.17) даются выражениями

$$\begin{aligned} Q_n &= C \cos^n \varphi_1 + (1 - C) \cos^n \varphi_2, \\ \Delta_{nq} &= C(1 - C) [\cos^n \varphi_1 - \cos^n \varphi_2] \cdot [\cos^q \varphi_1 - \cos^q \varphi_2]. \end{aligned} \quad (4.2.22)$$

Верхним пределам в (4.2.21) отвечает доля молекул $C = Q_2$ с углом $\varphi_1 = 0$ и оставшаяся доля молекул $(1 - Q_2)$ с углом $\varphi_2 = 90^\circ$. Максимальная величина $\Delta_{22}^{(\max)} = 1/4$ соответствует значению $Q_2 = 1/2$, которое совпадает с тем же при полном конформационном беспорядке молекулярного ансамбля, когда $Q_4 = 3/8$ и $\Delta_{22} = 1/8$.

Исследования конформации замещенных бензола, бифенила, стиблена, бензилиден-анилина и других сопряженных молекул основаны на зависимости молекулярных свойств от φ . Для таких молекул положение полос фотоэлектронных спектров [218,219,250-254] и интенсивность отдельных полос ИК поглощения [255] зависят от $\cos\varphi$. Интенсивность полос электронного поглощения [151,209,221,232,233,248,254,256-273], экзальтация молекулярной рефракции [210,274], химические сдвиги ЯМР на ^1H и ^{13}C [275-281] определяются величиной $\cos^2\varphi$. Интенсивность отдельных полос комбинационного рассеяния света [282-286] и ИК поглощения [39,40] зависит от $\cos^4\varphi$. Из-за неоднородности конформационного распределения молекул в образце отмеченными методами определяются параметры Q_n и величины φ_n .

С другой стороны, в качестве параметра, характеризующего конформационное состояние молекулярного ансамбля, часто выбирается максимум φ_i функции $f(\varphi)$ [211,255,287-291]. В зависимости от вида и параметров функции $f(\varphi)$ могут реализоваться различные соотношения между φ_n и φ_i . Для функций $f(\varphi) = f(-\varphi) = f(\pi \pm \varphi)$ с одним максимумом в интервале $\varphi = 0 \div \pi/2$ широко используемой аппроксимацией является форма (4.2.9) с отличными от нуля коэффициентами $\kappa_{0,2,4}$ [211, 279,287-291]. При этом угол $\varphi_i = (1/2)\arccos(-\kappa_2/4\kappa_4)$ отвечает миниму-

му эффективного потенциала $U(\varphi)$ (4.2.16) и максимуму $f(\varphi)$. С точки зрения влияния межмолекулярных взаимодействий и упорядоченности молекул на их конформационное состояние выбор этого параметра не вполне удачный, так как пропорциональное изменение обеих величин $\kappa_{2,4}$ не влияет на φ_i , но может изменять соотношения между φ_n и φ_i , а также отражать существенное изменение параметров f_n , Q_n и функции $f(\varphi)$ [292,293]. Величины $f_{2,4}$ и $Q_{2,4}$ являются более чувствительными индикаторами конформационного состояния молекулярной среды. Кроме того, значение φ_i и сама функция $f(\varphi)$ могут различаться в рамках различных подходов к интерпретации одних и тех же экспериментальных данных [294,295]. Рассмотрим особенности конформационной статистики молекул в изотропной и нематической фазах, следуя работам [193,296].

4.2.1. Изотропная фаза

Экспериментальных значений $Q_{2,4}$ достаточно для восстановления функции распределения $f_i(\varphi)$ изотропной фазы в виде

$$f_i(\varphi) = \frac{1}{Z_i} \exp(\lambda_2 \cos^2 \varphi + \lambda_4 \cos^4 \varphi),$$

$$Z_i = \int_0^{\pi/2} \exp(\lambda_2 \cos^2 \varphi + \lambda_4 \cos^4 \varphi) d\varphi. \quad (4.2.23)$$

Коэффициенты λ_n находятся из системы уравнений

$$Q_n = \frac{\partial \ln Z_i}{\partial \lambda_n} \quad (n = 2, 4) \quad (4.2.24)$$

и связаны с параметрами κ_n соотношениями $\lambda_2 = 2(\kappa_2 - 4\kappa_4)$, $\lambda_4 = 8\kappa_4$. При $(-\lambda_2/2\lambda_4) = q \leq 1$ максимуму $f_i(\varphi)$ отвечает значение $\varphi = \varphi_i$, для которого $\cos^2 \varphi_i = q$, а при $q > 1$ максимуму $f_i(\varphi)$ соответствует $\varphi = 0$. Если подэкспоненциальное выражение в (4.2.23) записать в виде $U_i(\varphi)/RT$, то параметры $\lambda_{2,4}$ можно связать с барьерами вращения $\Delta U_i^{(0)} = U_i(0^\circ) - U_i(\varphi_i)$ и $\Delta U_i^{(90)} = U_i(90^\circ) - U_i(\varphi_i)$ следующими выражениями

$$\lambda_2 = \frac{2\Delta U_i^{(90)}}{RT \cos^2 \varphi_i}, \quad \lambda_4 = -\frac{\Delta U_i^{(0)}}{RT \sin^4 \varphi_i} = -\frac{\Delta U_i^{(90)}}{RT \cos^4 \varphi_i}. \quad (4.2.25)$$

Отсюда следуют соотношения $\lambda_2 > 0$, $\lambda_4 < 0$ и $\operatorname{tg}^4 \varphi_i = \Delta U_i^{(0)} / \Delta U_i^{(90)}$. Пропорциональное изменение $\Delta U_i^{(0)}$ и $\Delta U_i^{(90)}$ не влияет на значение φ_i . При стерическом эффекте объемного заместителя возрастание φ_i в

основном обусловлено увеличением барьера $\Delta U_i^{(0)}$ при незначительном изменении величины $\Delta U_i^{(90)}$ [211,288].

Для функции (4.2.23) при целых $n \geq 0$ параметры Q_n связаны рекуррентным соотношением

$$4\lambda_4 Q_{n+6} = (n+1)Q_n + (2\lambda_2 - n - 2)Q_{n+2} + 2(2\lambda_4 - \lambda_2)Q_{n+4}. \quad (4.2.26)$$

Случай $\lambda_{2,4} = 0$ соответствует полному конформационному беспорядку, при котором $f_i(\varphi) = 2/\pi$ и параметры $Q_n^{(d)}$ даются рекуррентным соотношением

$$Q_{n+2}^{(d)} = Q_n^{(d)} (n+1)/(n+2), \quad (n \geq 0) \quad (4.2.27)$$

с $Q_1^{(d)} = 2/\pi$, а дисперсии (4.2.17) приводятся к следующему виду

$$\Delta_{n2}^{(d)} = Q_n^{(d)} \frac{n}{2(n+2)}, \quad \Delta_{n4}^{(d)} = Q_n^{(d)} \frac{n(5n+14)}{8(n+2)(n+4)}. \quad (4.2.28)$$

Преобразование (4.2.23) к форме

$$f_i(\varphi) = \frac{1}{Z_i} \exp[-r(\cos^2 \varphi - q)^2] \quad (4.2.29)$$

с параметрами $r = |\lambda_4|$ и $q = \cos^2 \varphi_i$ показывает, что при $q = \text{Const}$ величина r характеризует конформационную жесткость молекул и определяет меру неоднородности их конформационного распределения. Условие $q = \text{Const}$ отвечает пропорциональному изменению параметров $\lambda_{2,4}$. Из (4.2.26) следует, что при $r \ll (n+2)/4$ выполняется соотношение $Q_n \approx Q_n^{(d)}$. При $r \gg (n+2)/4q$ в области $\varphi \approx \varphi_i$ функция $f_i(\varphi)$ близка к δ -образной гауссовой, а конформационное состояние молекулярного ансамбля близко к однородному, для которого из (4.2.26) следует соотношение

$$Q_{n+6} = Q_{n+4} + q(Q_{n+4} - Q_{n+2}). \quad (4.2.30)$$

При $q \ll 1$ это состояние с $Q_{n+6} \approx Q_{n+4}$ соответствует очень высоким значениям r .

Характер изменения $Q_n(r)$ существенно зависит от параметров n и q . При $q = \text{Const}$ экстремумы функции $Q_n(r)$ определяются уравнением

$$\partial Q_n / \partial r = 2q\Delta_{n2} - \Delta_{n4} = 0. \quad (4.2.31)$$

При $r \rightarrow \infty$ и $\Delta_{nq} \rightarrow 0$ решение этого уравнения существует при всех q и соответствует асимптотическому приближению Q_n к предельному значению $Q_n^{(i)} = q^{n/2}$. При $r = 0$ с учетом (4.2.28) решение уравнения (4.2.31) имеет вид

$$q_n^{(d)} = (5n+14)/8(n+4). \quad (4.2.32)$$

При $r \neq 0$ решения уравнения (4.2.31) представляют собой линии $q_n(r)$ на карте (r, q) . На рис. 4.6 приведены линии экстремумов $q_n(r)$ для фун-

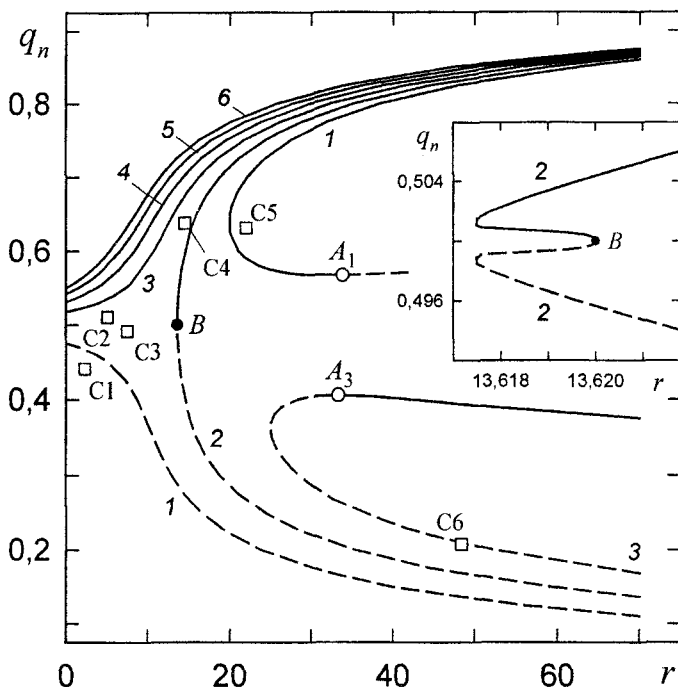


Рис. 4.6. Решения $q_n(r)$ уравнения (4.2.31), соответствующие максимумам (сплошные линии) и минимумам (штриховые) зависимостей $Q_n(r)$, рассчитанных с функцией распределения (4.2.29) при $q = \text{Const}$ [193]. Числа $1 \div 6$ отвечают значениям n , точки A_n точкам перегиба зависимостей $Q_n(r)$. Точки $C1 \div C6$ соответствуют значениям (r, q) для указанных в тексте соединений при $T = 300$ К.

кий $Q_n(r)$ ($n = 1 \div 6$), полученные численным решением уравнения (4.2.31). Зависимости $Q_1(r)$ и $Q_3(r)$ при различных значениях q представлены на рис. 4.7 и 4.8.

При $q = q_n^{(d)}$ и $Q_n^{(d)} < [q_n^{(d)}]^{n/2}$, что реализуется для $n = 1$, с ростом r функция $Q_n(r)$ монотонно возрастает. В случае $Q_n^{(d)} > [q_n^{(d)}]^{n/2}$, что выполняется для $n \geq 3$, рост r сопровождается монотонным снижением $Q_n(r)$ подобно кривой 2 на рис. 4.8.

Для $q < q_n^{(d)}$ производная $(\partial Q_n / \partial r)_{r=0} \sim (q - q_n^{(d)})$ отрицательна, и при $Q_n^{(d)} < Q_n^{(l)}$ это обуславливает появление минимума на зависимости $Q_n(r)$ аналогично линии 1 на рис. 4.6 и кривой 1 на рис. 4.7. При $Q_n^{(d)} > Q_n^{(l)}$ возможно появление точки перегиба A_n и экстремумов на зависимости $Q_n(r)$ подобно точке A_3 с петлей экстремумов 3 на рис. 4.6 и кривой 1 на рис. 4.8.

При $q > q_n^{(d)}$ и $Q_n^{(d)} < Q_n^{(l)}$ положительная производная $(\partial Q_n / \partial r)_{r=0}$ приводит к появлению точки перегиба A_n и экстремумов на зависимости $Q_n(r)$ аналогично точке A_1 с петлей экстремумов 1 на рис. 4.6 и кривой 2 на рис. 4.7. В случае $Q_n^{(d)} > Q_n^{(l)}$ на зависимости $Q_n(r)$ появляется максимум подобно кривым 3 на рис. 4.7 и 4.8. В интервале $q = q_n^{(d)} \div q(A_n)$ зависимости $Q_n(r)$ имеют монотонный характер.

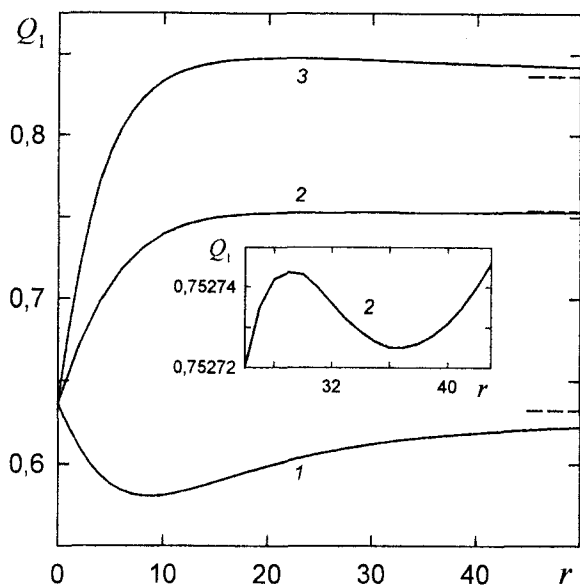


Рис. 4.7. Зависимости $Q_1(r)$, рассчитанные с функцией распределения (4.2.29) при $q = 0.4$ (1), 0.568 (2) и 0.7 (3). Штриховые линии – предельные значения $Q_1^{(l)} = q^{1/2}$ [193].

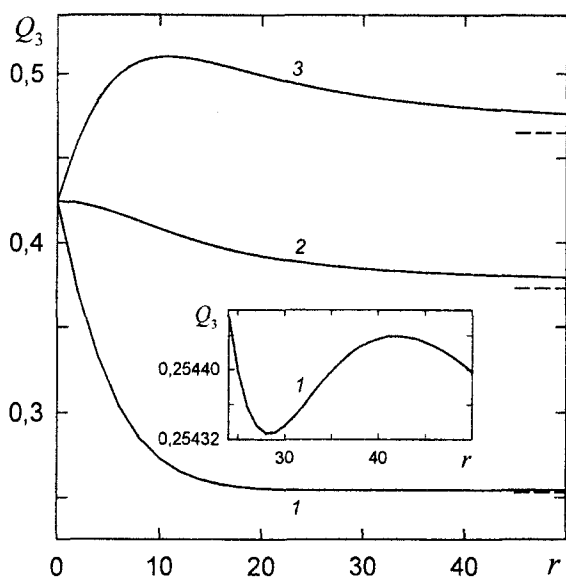


Рис. 4.8. Зависимости $Q_3(r)$, рассчитанные с функцией распределения (4.2.29) при $q = 0.4$ (1), $q = q_3^{(d)} = 29/56$ (2) и 0.6 (3). Штриховые линии – предельные значения $Q_3^{(l)} = q^{3/2}$ [193].

При $q = q_2^{(d)} = 0.5$ функция $f_i(\varphi)$ (4.2.29) симметрична относительно $\varphi_i = 45^\circ$, и для всех r имеем $Q_2 = 0.5$. При $q > 0.5$ ($q < 0.5$) зависимость $Q_2(r)$ имеет максимум (минимум) при значении $r(q_2)$. В интервале изменения $|q_2 - 0.5| = (1 \div 5) \cdot 10^{-4}$ положение $r(q_2) = 13.62$ остается неизменным и соответствует положению точки B на рис. 4.6. Линии

Таблица 4.3

Параметр r (4.2.29) и углы φ_i , $\varphi_n = \arccos Q_n^{1/n}$ (град.)
для указанных в тексте соединений C1÷C6

| N | r | φ_i | φ_1 | φ_2 | φ_3 | φ_4 |
|-----|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| C1 | 2.27 | 48.4 | 51.4 | 46.7 | 43.3 | 40.8 |
| C2 | 5.10 | 44.4 | 48.0 | 44.5 | 41.9 | 39.9 |
| C3 | 7.51 | 45.5 | 48.5 | 45.6 | 43.4 | 41.6 |
| C4 | 14.50 | 37.0 | 36.5 | 35.6 | 34.7 | 33.8 |
| C5 | 21.97 | 37.4 | 36.8 | 36.2 | 35.6 | 35.0 |
| C6 | 48.41 | 62.9 | 66.1 | 64.6 | 63.5 | 62.6 |

$q_2(r)$ экстремумов зависимости $Q_2(r)$ симметричны относительно линии $q = 0.5$.

На рис. 4.6 точками C1÷C6 указаны пары значений (r, q) для 2,2'-бипиридина (C1) [297], бифенила (C2) и пердегтерированного бифенила (C3) в газовой фазе [211], бифенила в растворе CS₂ (C4) [255], бифенила в изотропной фазе ЖК (C5) [294] и перфторбифенила в газовой фазе (C6) [288]. В табл. 4.3 приведены углы φ_i для этих соединений, полученные с функцией распределения (4.2.23) из данных по электронной дифракции в газовой фазе (C1÷C3, C6), по ЯМР-релаксации и ИК спектроскопии (C4) и ЯМР (C5). Табличные параметры r соответствуют температуре $T = 300$ К. Из таблицы видно, что для бифенила переход от газовой фазы к раствору (C2÷C4) или к изотропной фазе ЖК (C2–C5) характеризуется снижением φ_i и ростом r за счет эффекта упаковки молекул, поскольку снижение φ сопровождается снижением объема и площади поверхности молекулы бифенила [298].

Для соединений C4 и C5 в рассматриваемом фазовом состоянии все зависимости $Q_n(r)$ имеют глобальный максимум подобно кривым 3 на рис. 4.7 и 4.8, причем для C4 величина Q_2 близка к максимуму зависимости $Q_2(r)$ при заданном значении $q = 0.6378$. Для C2 (C3) только зависимость $Q_2(r)$ имеет глобальный максимум (минимум) на сплошной (штриховой) линии 2. Для C1 зависимости $Q_{1,2}(r)$ имеют глобальный минимум подобно кривой 1 на рис. 4.7. Для C6 величина Q_3 соответствует минимуму зависимости $Q_3(r)$ при заданном значении $q = 0.2075$. Сравнение соединений C2, C3 и C6 показывает, что стерический эффект заместителей в 2,2'-позициях бифенила приводит к снижению q и росту r за счет повышения барьера вращения $\Delta U_i^{(0)}$. Для более объемных заместителей следует ожидать более высоких значений r . Таким образом, в рассмотренном интервале типичных значений r измеряемые параметры Q_n могут заметно отличаться от предельных $Q_n^{(i)} = q^{n/2} = \cos^n \varphi_i$, что свидетельствует о необходимости учета конформационной статистики молекул. Представленную на рис. 4.6 карту экстремумов $q_n(r)$ можно использовать для объектов с известными па-

рами значений (r, q) при анализе зависимостей $Q_n(r)$ в газе и изотропных конденсированных средах.

Особый интерес представляют соотношения между параметрами φ_n и φ_i при выполнении неравенств (4.2.20), не зависящих от вида функции распределения $f(\varphi)$. Как видно из табл. 4.3, в зависимости от значений r и φ_i могут реализоваться различные соотношения между φ_n и φ_i . При низких значениях r (C1), различие между φ_i и отдельными значениями φ_n может быть существенным. С ростом r различие между φ_i и φ_n , а также между значениями φ_n уменьшается. Для соединений типа бифенила в газовой или конденсированной фазах (C2÷C5), а также при наличии стерического эффекта заместителей в 2,2'-позициях (C6), различие параметров φ_n и φ_i лежит в пределах точности их экспериментального определения.

Соотношения между φ_n и φ_i подчиняются интересным закономерностям, выявляемым при графическом представлении результатов численного анализа [299]. При $q = \text{Const}$ решения уравнения

$$Q_n(r, q) = q^{n/2} \quad (4.2.33)$$

соответствуют равенству $\varphi_n = \varphi_i$ и определяют линии $q(r_n)$ на карте (r, q) , показанные на рис. 4.9. Сплошные (штриховые) линии отвечают значениям r_n , для которых при $r > r_n$ выполняются неравенства $Q_n > q^{n/2}$, $\varphi_i > \varphi_n$ ($Q_n < q^{n/2}$, $\varphi_i < \varphi_n$). При $r = 0$ линии $q(r_n)$ начинаются значениями $q_{dn} = [Q_n^{(d)}]^{2/n}$. На штрих-пунктирной линии $q = 0.5$ при всех r имеем $\varphi_2 = \varphi_i$. Точка E с $|q - 0.5| = 10^{-4}$ соответствует значению $r_E = 6.3186$. При фиксированном r и изменении q переход через точку $q = 0.5$ сопровождается изменением неравенства между φ_2 и φ_i на противоположное.

Наличие петель 1 и 3 на рис. 4.9 обусловлено немонотонной зависимостью $Q_n(r)$ при $q = \text{Const}$. Точка D_1 соответствует равенству $Q_1^{(\max)}(r, q) = q^{1/2}$, где значение $Q_1^{(\max)}(r, q)$ отвечает глобальному максимуму функции $Q_1(r)$ при заданном q . Точка D_3 соответствует равенству $Q_3^{(\min)}(r, q) = q^{3/2}$, где значение $Q_3^{(\min)}(r, q)$ отвечает глобальному минимуму функции $Q_3(r)$ при фиксированном q . Поэтому точка D_1 (D_3) лежит на сплошной (штриховой) линии экстремумов для петли 1 (3) рис. 4.6 и справедливы соотношения $r_n(D_n) < r(A_n)$, $q(D_1) > q_n(A_1)$, $q(D_3) < q_n(A_3)$. В интервале $q_{d1} < q < q(D_1)$ и при более высоких значениях q вне петли 1 на рис. 4.9 выполняется $\varphi_1 > \varphi_i$. Это видно из табл. 4.3 для соединений C1÷C3. В интервале $q_{d3} > q > q(D_3)$ и при меньших значениях q вне петли 3 имеем $\varphi_i > \varphi_3$, что следует из табл. 4.3 для тех же соединений. В области низких значений φ_i выше кривой 6 выполняется неравенство $\varphi_6 > \varphi_i$, причем в случае малых φ_i и r значения φ_i и φ_n могут существенно различаться. Так, при $\varphi_i = 10^\circ$ и $r = 5$ получаем $\varphi_1 = 26.8$, $\varphi_6 = 22.5^\circ$. Внутри петли 1 и для соединений C4, C5 имеет место

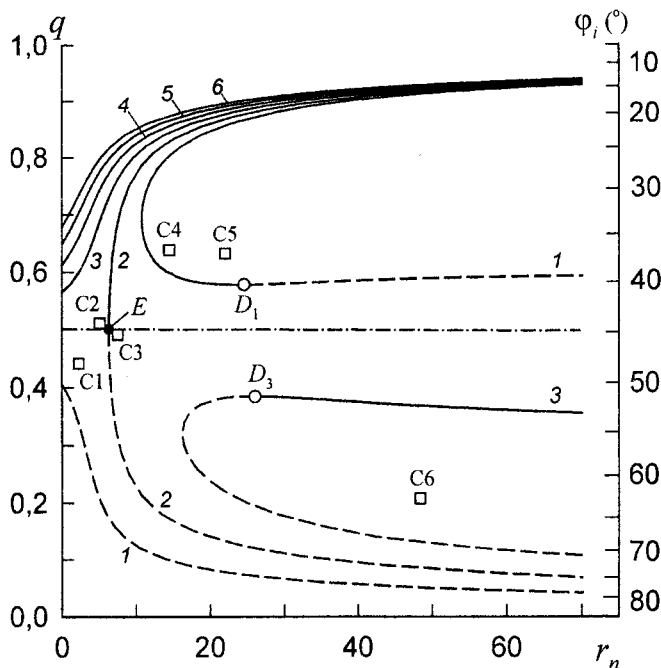


Рис. 4.9. Решения $r_n(q)$ уравнения (4.2.33) для функции распределения (4.2.29) при $q = \text{Const}$ [299]. Числа $1 \div 6$ отвечают значениям n , точки D_1 и D_2 – равенствам $Q_1^{(\max)}(r, q) = q^{1/2}$ и $Q_3^{(\min)}(r, q) = q^{3/2}$. Точки C_k соответствуют обозначениям рис. 4.6. Дальнейшие пояснения в тексте.

неравенство $\phi_i > \phi_1$. Следует отметить резкое изменение соотношений между ϕ_n и ϕ_i в результате незначительного изменения ϕ_i при переходе между этими областями при фиксированном значении $r > 20$.

Интересной особенностью рис. 4.9 является то, что в областях с существенно разными значениями r и ϕ_i реализуются одинаковые соотношения между ϕ_n и ϕ_i . Так, неравенство $\phi_i > \phi_1$ выполняется внутри петли 1 и в области значений ϕ_i ниже штриховой линии 1. Причем в последней при высоких ϕ_i и низких r значения ϕ_n и ϕ_i существенно различаются. При $\phi_i = 80^\circ$ и $r = 5$ имеем $\phi_1 = 68.5$, $\phi_6 = 54.5^\circ$. Далее, для области, ограниченной штриховыми линиями 1, 2 и штрих-пунктирной линией при $0 < r < r_E$, справедливы те же соотношения $\phi_1 > \phi_i > \phi_2$, что и вне петли 1 для области, ограниченной сплошной линией 2 и штрих-пунктирной линией при $r > r_E$. В области между сплошными линиями 2, 3 и штрих-пунктирной линией при $0 < r < r_E$ имеют место те же соотношения $\phi_2 > \phi_i > \phi_3$, что и вне петли 3 в области, ограниченной штриховой линией 2 и штрих-пунктирной линией при $r > r_E$. Это следует из сравнения табличных данных для соединений C2 и C3. Наконец, в узкой области между сплошными линиями 3 и 4 справедливы те же соотношения $\phi_3 > \phi_i > \phi_4$, что внутри петли 3 и для соединения C6.

4.2.2. Нематическая фаза с одноосными молекулами

Рассмотрим линейные молекулы, два фрагмента которых связаны π -электронным сопряжением вдоль длинной молекулярной оси \mathbf{l} . Относительный поворот фрагментов вокруг соединяющей их связи характеризуется торсионным углом φ . В типичных мезогенных молекулах кроме π -сопряженных фрагментов ароматический остов содержит и другие фрагменты. Поэтому при большом отношении l/d продольного (l) и поперечного (d) молекулярных размеров изменение угла φ слабо влияет на форму молекулы и ее вращение вокруг оси \mathbf{l} , так что можно считать молекулы в нематической фазе эффективно одноосными.

Для таких молекул функция распределения $f(\varphi, \theta)$ дается выражением

$$f(\varphi, \theta) = \frac{1}{Z} \exp[-U(\varphi, \theta)/RT], \quad (4.2.34)$$

где θ – угол между осью \mathbf{l} и директором \mathbf{n} , $U(\varphi, \theta)$ – эффективный потенциал молекулярного поля, усредненный по положениям, ориентациям и конформациям соседних молекул. Для рассматриваемых молекул с $f(\pm\varphi, \theta) = f(\pi \pm \varphi, \theta) = f(\varphi, \pi \pm \theta)$ функцию $U(\varphi, \theta)$ можно представить в виде

$$U(\varphi, \theta) = \sum_{n,k \geq 0} U_{nk} \cos(k\varphi) P_n(\cos\theta), \quad (4.2.35)$$

с четными n, k . $P_n(\cos\theta)$ – полиномы Лежандра. Для молекул с одним максимумом функции $f(\varphi, \theta)$ в интервале $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$ ограничимся значениями $k \leq 4$ в изотропных слагаемых с $n = 0$, а также значениями $k = 0, 2$ и $n = 2$ в анизотропных слагаемых (4.2.35). В результате получаем

$$f(\varphi, \theta) = \frac{1}{Z} \exp \left[\lambda_P P_2(\cos\theta) + \lambda_2 \cos^2 \varphi + \lambda_4 \cos^4 \varphi + \lambda_M P_2(\cos\theta) \cos^2 \varphi \right], \quad (4.2.36)$$

$$Z = \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_0^1 d\cos\theta \exp \left[\lambda_P P_2(\cos\theta) + \lambda_2 \cos^2 \varphi + \lambda_4 \cos^4 \varphi + \lambda_M P_2(\cos\theta) \cos^2 \varphi \right],$$

где $\lambda_2 = 2(4U_{04} - U_{02})/RT$, $\lambda_4 = -8U_{04}/RT$. Эту форму функции $f(\varphi, \theta)$ с коэффициентами λ_k , определяемыми из системы уравнений

$$S = \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_P}, \quad Q_n = \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_n} \quad (n = 2, 4), \quad M = \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_M}, \quad (4.2.37)$$

можно также получить на основе принципа максимума информационной энтропии [246,300] по экспериментальным значениям величин $Q_{2(4)}$, параметра ориентационного порядка $S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle$ и смешанного

параметра порядка $M = \langle P_2(\cos\theta)\cos^2\varphi \rangle$ молекул в ЖК. Слагаемое, пропорциональное λ_M , обусловлено зависимостью молекулярных свойств (положения энергетических уровней, сил осцилляторов электронных переходов, поляризуемости, полярности и других), межмолекулярных взаимодействий и характера упаковки молекул в мезофазе (молярного объема) от конформации и π -электронного сопряжения молекулярных фрагментов. Параметры λ_P , λ_M зависят от S и в первом приближении можно принять $\lambda_M = m\lambda_P$, где коэффициент m может быть положительным или отрицательным.

Наличие перекрестного по переменным θ и φ слагаемого в подэкспоненциальном выражении (4.2.36) обуславливает корреляцию ориентационной и конформационной степеней свободы молекул и наличие смешанных параметров порядка

$$M_{k,n} = \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_0^1 d(\cos\theta) f(\varphi, \theta) P_k(\cos\theta) \cos^n \varphi, \quad (4.2.38)$$

не равных произведению $\langle P_k \rangle Q_n$. Для функции распределения (4.2.36) параметры Q_n и $M_{k,n}$ связаны рекуррентным соотношением [193]

$$4\lambda_4 Q_{n+6} = (n+1)Q_n + (2\lambda_2 - n - 2)Q_{n+2} + 2(2\lambda_4 - \lambda_2)Q_{n+4} + 2\lambda_M(M_{2,n+2} - M_{2,n+4}) \quad (4.2.39)$$

при целых $n \geq 0$. Оно не зависит от конкретного вида слагаемого $U(\theta)$ в подэкспоненциальном выражении (4.2.36). При $\lambda_{2,4} = 0$ и $\lambda_M \neq 0$ отсюда следует

$$Q_{n+2}^{(0)} = \frac{n+1}{n+2} Q_n^{(0)} + \frac{2\lambda_M}{n+2} (M_{2,n+2}^{(0)} - M_{2,n+4}^{(0)}). \quad (4.2.40)$$

При $\lambda_M > 0$ выполняется $Q_n^{(0)} > Q_n^{(d)}$, и в нематической фазе полный конформационный беспорядок невозможен. Преобразование (4.2.36) к форме

$$f(\varphi, \theta) = \frac{1}{Z} \exp \left[\lambda_P P_2(\cos\theta) - r(\cos^2 \varphi - q)^2 + m\lambda_P P_2(\cos\theta) \cos^2 \varphi \right] \quad (4.2.41)$$

с параметрами r , q из (4.2.29) показывает, что при фиксированном q характер изменения $Q_n(r)$ существенно зависит от значений n , q , λ_P и m . На рис. 4.10(а,б) приведены линии экстремумов $q_n(r)$ для функций $Q_n(r)$ ($n = 1 \div 6$), полученные численным решением уравнения (4.2.31) при различных значениях m и параметре $\lambda_P = 3.8647$, соответствующем решению первого из уравнений (4.2.37) при $S_0 = S(\lambda_M = 0) = 0.7$. Из рисунков видно, что при $m > 0$ для значений $q_n^{(0)} = q_n(r=0)$ выполняется неравенство $q_n^{(0)} > q_n^{(d)}$, а при $m < 0$ имеем $q_n^{(0)} < q_n^{(d)}$, и в обоих случаях при изменении n справедливо соотношение $q_n^{(0)} - q_n^{(d)} \approx \text{Const}$.

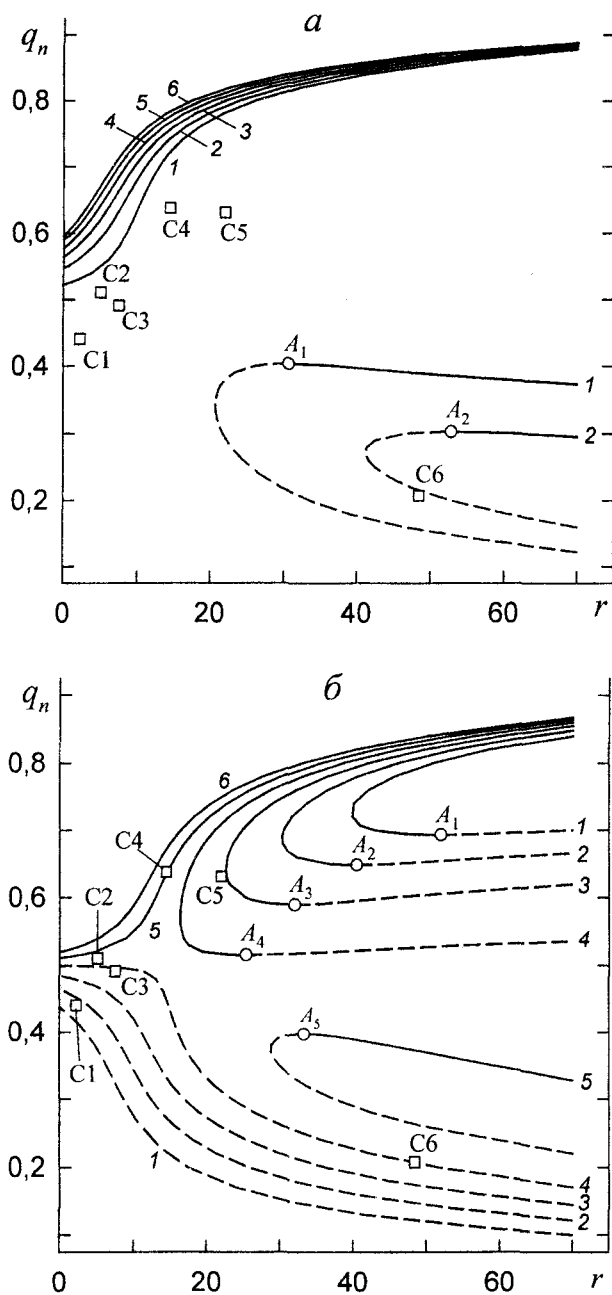


Рис. 4.10. Решения $q_n(r)$ уравнения (4.2.31), соответствующие максимумам (сплошные линии) и минимумам (штриховые) зависимостей $Q_n(r)$, рассчитанных с функцией распределения (4.2.41) при $q = \text{Const}$, $\lambda_p = 3.8647$, $m = 0.5$ (а) и -0.5 (б) [193]. Остальные обозначения рис. 4.6.

Для выяснения особенностей изменения $Q_n(r)$ в нематической фазе можно использовать приведенный выше анализ для изотропной фазы, заменив $q_n^{(d)}$ и $Q_n^{(d)}$ соответственно на $q_n^{(0)}$ и $Q_n^{(0)}$. Сравнение рисунков 4.6 и 4.10а,б показывает, что при фиксированном n и снижении $q_n^{(0)}$ переход через точку $q = 0.5$ сопровождается замыканием линии $q_n(r)$

максимумов зависимости $Q_n(r)$ в петлю экстремумов при $q > 0.5$ и появлением линии $q_n(r)$ минимумов зависимости $Q_n(r)$ при $q \leq q_n^{(0)}$. Это хорошо видно на рис. 4.10б при значениях $q_4^{(0)} = 0.4994$ и $q(A_4) = 0.5152$. При повышении $q_n^{(0)}$ переход через точку $q = 0.5$ приводит к замыканию линии $q_n(r)$ минимумов зависимости $Q_n(r)$ в петлю экстремумов при $q < 0.5$ и появлению линии $q_n(r)$ максимумов зависимости $Q_n(r)$ при $q \geq q_n^{(0)}$. В целом, для изотропной и нематической фаз функции $Q_n(r)$ с монотонным ростом (снижением) при $q = q_n^{(0)}$ имеют на карте экстремумов $q_n(r)$ линию минимумов при $q \leq q_n^{(0)}$ (линию максимумов при $q \geq q_n^{(0)}$) с обязательной (возможной) петлей экстремумов при $q > q_n^{(0)}$ ($q < q_n^{(0)}$).

Переход из изотропной в нематическую фазу и изменение параметров λ_P и λ_M с температурой в пределах мезофазы сопровождаются перестройкой карты экстремумов $q_n(r)$. Это влияет на характер зависимостей $Q_n(r)$, а также на соотношение величин Q_n и $Q_n^{(l)}$ для фиксированного объекта. Как видно из рис. 4.10а, при $m = 0.5$ для соединения С6 параметр Q_2 близок к своему минимальному значению $Q_2^{(\min)}(r)$. При $m = -0.5$ для соединений С4 и С5 к своим максимальным значениям близки соответственно параметры Q_5 и Q_3 , а для соединений С3 и С6 имеем $Q_4 = Q_4^{(\min)}(r, q)$ (рис. 4.10б).

При фиксированных значениях r , q и $\lambda_M \neq 0$ параметры Q_n зависят от ориентационной упорядоченности молекул. С феноменологической точки зрения, скалярные величины $Q_n(I_1, I_2)$ являются функциями инвариантов $I_1 = \text{Sp}(\mathbf{S}^2) \sim S^2$ и $I_2 = \text{Sp}(\mathbf{S}^3) \sim S^3$ тензорного параметра порядка $\mathbf{S} = S(3n_i n_k - \delta_{ik})/2$, где $n_{i,k}$ – компоненты директора \mathbf{n} в произвольной системе координат. В результате функции $Q_n(I_1, I_2)$ можно записать в виде ряда

$$Q_n = a_n + b_n S^2 + c_n S^3 + \dots, \quad (4.2.42)$$

где $a_n = Q_{ni}$. Это разложение подтверждается компьютерным моделированием с функцией распределения (4.2.36) [193,249].

При заданных r и q зависимость $Q_n(S)$ обуславливает зависимость $\varphi_n(S)$ и изменение соотношений между параметрами φ_n и φ_i . На рис. 4.11 приведены решения уравнения (4.2.33) для функции распределения (4.2.41) при $\lambda_P = 3.8647$, $m = 0.5$ и -0.5 . Сплошные (штриховые) линии $q(r_n)$ отвечают значениям r_n , для которых при $r > r_n$ и заданном q выполняется неравенство $\varphi_i > \varphi_n$ ($\varphi_n > \varphi_i$). При $r = 0$ линии $q(r_n)$ начинаются значениями $q_{0n} = [Q_n^{(0)}]^{2/n}$. Сравнение рисунков 4.9 и 4.11 показывает, что при фиксированном n и снижении q_{0n} переход через точку $q_{0n} = 0.5$ сопровождаются замыканием сплошной линии $q(r_n)$ в петлю, лежащую в области $q > 0.5$, и появлением штриховой линии $q(r_n)$ при $q \leq q_{0n}$. Это хорошо видно на рис. 4.11б при значениях $q_{04} = 0.494$ и $q(D_4) = 0.523$. С ростом q_{0n} переход через точку $q_{0n} = 0.5$ приводит

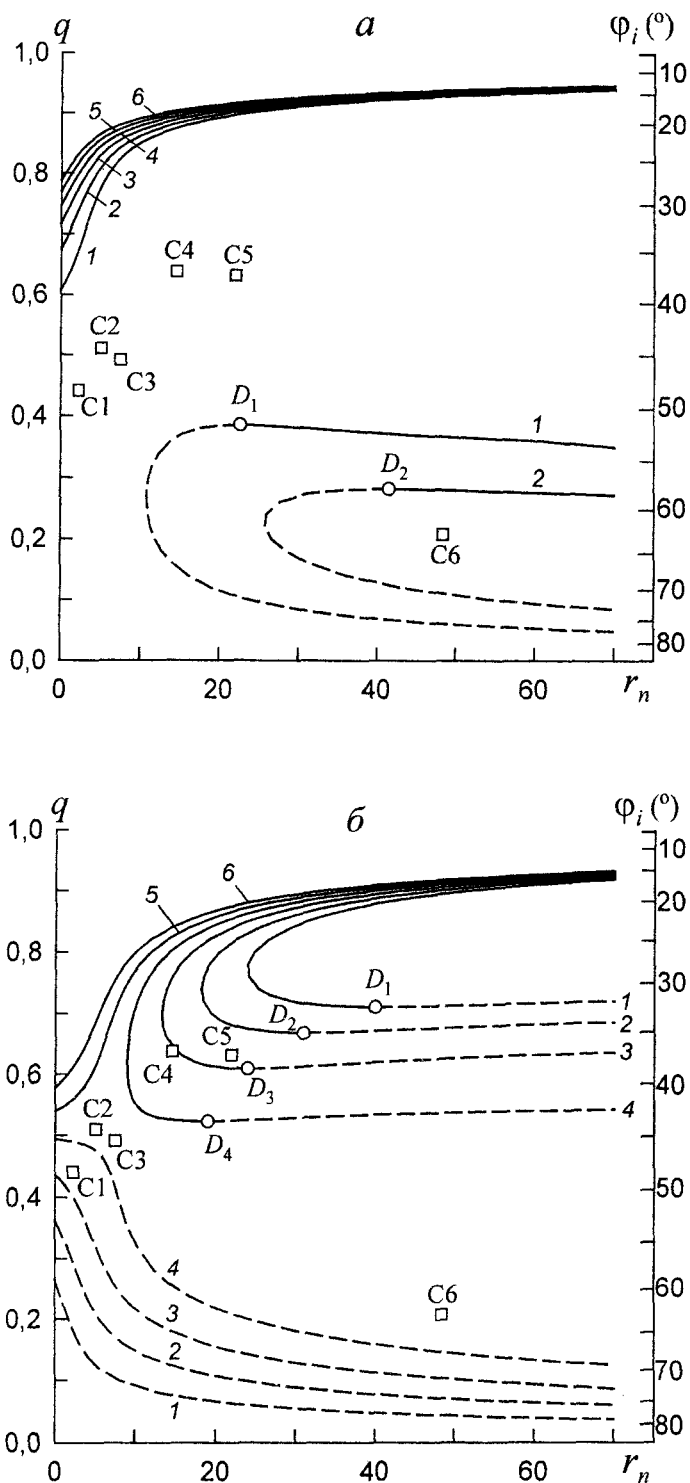


Рис. 4.11. Решения $r_n(q)$ уравнения (4.2.33) для функции распределения (4.2.41) при $q = \text{Const}$, $m = 0.5$ (а) и -0.5 (б) [301]. Числа $1 \div 6$ отвечают значениям n , точки D_n соответствуют равенствам $Q_n^{(\min)}(r, q) = q^{n/2}$ при $m = 0.5$ и $Q_n^{(\max)}(r, q) = q^{n/2}$ при $m = -0.5$. Обозначения точек C_k соответствуют рис. 4.6.

к появлению сплошной линии $q(r_n)$ при $q \geq q_{0n}$ и может сопровождаться замыканием штриховой линии $q(r_n)$ в петлю, лежащую в области $q < 0.5$. Сравнение рисунков 4.10б и 4.11б показывает, что при фиксированном значении m наличие петли экстремумов при $q < 0.5$ на карте $q_n(r)$ не всегда соответствует наличию аналогичной петли на карте $q(r_n)$. Так, при $m = -0.5$ и $q < 0.5$ уравнение $Q_5^{(\min)}(r, q) = q^{5/2}$ не имеет решения и петля 5 на рис. 4.11б отсутствует.

На рис. 4.11а для соединений C1÷C5 и во всей области ниже сплошной кривой 1 вне петли 1 выполняется $\varphi_i > \varphi_1$. В узкой области, ограниченной сплошными линиями 1 и 2 (2 и 3) имеем те же соотношения $\varphi_1 > \varphi_i > \varphi_2$ ($\varphi_2 > \varphi_i > \varphi_3$), что и в области между петлями 1 и 2 (внутри петли 2 и для соединения C6). Смена знака m сопровождается существенным изменением соотношений между φ_n и φ_i . На рис. 4.11б для соединений C4 и C5 справедливы соответственно неравенства $\varphi_3 \approx \varphi_i > \varphi_4$ и $\varphi_2 > \varphi_i > \varphi_3$, а для соединений C2, C3, C6 имеем $\varphi_4 > \varphi_i > \varphi_5$.

На основе рис. 4.9 и 4.11 все соединения с функцией распределения (4.2.29) в изотропной среде можно разделить на два класса по отношению к зависимости соотношений между φ_n , φ_i от межмолекулярных взаимодействий. Для подавляющего большинства мезогенных молекул, удовлетворяющих условию $20^\circ < \varphi_i < 80^\circ$, соотношения между параметрами φ_n и φ_i существенно зависят от фазового состояния среды и межмолекулярных взаимодействий. Для молекул со значениями $\varphi_i < 15^\circ$ ($\varphi_i < \varphi_n$, $\Delta U_0 \ll \Delta U_{90}$) и $\varphi_i > 80^\circ$ ($\varphi_i > \varphi_n$, $\Delta U_0 \gg \Delta U_{90}$) соотношения между φ_n и φ_i не чувствительны к фазовому состоянию среды и межмолекулярным взаимодействиям при всех значениях параметра r .

4.2.3. Функция конформационного распределения молекул в нематической фазе

Функция конформационного распределения молекул $f(\varphi)$ связана с функцией $f(\varphi, \theta)$ (4.2.41) выражением

$$f(\varphi) = \int f(\varphi, \theta) d \cos \theta, \quad (4.2.43)$$

и не представима в аналитической форме. Использование соотношения (4.2.39) позволяет получить аналитическую аппроксимацию $f_a(\varphi)$ функции (4.2.43) [193]. Приближение $M_{2,n+k} \approx S Q_{n+k}$ дает соотношение

$$4\lambda_4 Q_{n+6} = (n+1)Q_n + (2\lambda_2^* - n - 2)Q_{n+2} + 2(2\lambda_4 - \lambda_2^*)Q_{n+4}, \quad (4.2.44)$$

где $\lambda_2^* = \lambda_2 + \lambda_M S$. Это выражение отличается от (4.2.26) заменой λ_2 на λ_2^* и отвечает функции распределения

Таблица 4.4

Параметры Q_n и $Q_n^{(a)}$ рассчитанные соответственно с функциями распределения (4.2.41) и (4.2.45) при $r = 5.3239$, $q = 0.6137$ [193]

| λ_p | m | q_a | Q_2 | $Q_2^{(a)}$ | Q_4 | $Q_4^{(a)}$ | Q_6 | $Q_6^{(a)}$ |
|-------------|------|--------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|
| 1.3471 | 0.5 | 0.6384 | 0.6216 | 0.6220 | 0.4642 | 0.4644 | 0.3753 | 0.3753 |
| | 0 | q | 0.6013 | 0.6013 | 0.4416 | 0.4416 | 0.3530 | 0.3530 |
| | -0.5 | 0.6005 | 0.5895 | 0.5900 | 0.4291 | 0.4292 | 0.3412 | 0.3412 |
| 3.8647 | 0.5 | 0.7563 | 0.7092 | 0.7103 | 0.5660 | 0.5669 | 0.4776 | 0.4782 |
| | -0.5 | 0.5086 | 0.5070 | 0.5078 | 0.3444 | 0.3434 | 0.2625 | 0.2605 |

$$f_a(\varphi) = \frac{1}{Z(r, q_a)} \exp[-r(\cos^2 \varphi - q_a)^2], \quad (4.2.45)$$

с параметром

$$q_a = q + m\lambda_p S/2r \equiv \cos^2 \varphi_N. \quad (4.2.46)$$

Здесь угол φ_N соответствует максимуму функции $f_a(\varphi)$. Представление (4.2.46) возможно при ограничениях $0 \leq q_a \leq 1$, эквивалентных условиям

$$r \geq m\lambda_p S/2(1-q), \quad r \geq |m|\lambda_p S/2q \quad (m < 0). \quad (4.2.47)$$

Отметим, что функцию $f_a(\varphi)$ вида (4.2.45), или (4.2.23), можно восстановить с использованием экспериментальных значений $Q_{2,4}$ в нематической фазе и определением параметров $\lambda_{2,4}(q_a, r)$ из системы уравнений (4.2.24), однако в рамках такой процедуры зависимость $q_a(S)$ остается неизвестной. Из (4.2.46) видно, что φ_N изменяется с температурой мезофазы. Представление подэкспоненциального выражения (4.2.45) в форме $-U(\varphi)/RT$ позволяет использовать формулы (4.2.25) с заменой λ_2 на λ_2^* и φ_i на φ_N . Из них следует, что при $m > 0$ снижение φ_N в ЖК происходит за счет эффективного роста $\Delta U^{(90)}$ и снижения $\Delta U^{(0)}$, а при $m < 0$ увеличение φ_N обусловлено эффективным снижением $\Delta U^{(90)}$ и ростом $\Delta U^{(0)}$.

Для иллюстрации эффективности аппроксимации (4.2.45) используем величины $r = 5.3239$, $q = 0.6137$ для 5CB при $T = 300$ К [289], а также параметры $\lambda_p = 1.3471$ и 3.8647 , соответствующие значениям $S_0(m=0) = 0.3$ и 0.7 . Представленные в табл. 4.4 параметры $Q_n^{(a)}$, рассчитанные с функцией распределения $f_a(\varphi)$ (4.2.45), пренебрежимо слабо отличаются от точных значений Q_n , рассчитанных с функцией распределения (4.2.43). Как видно из рис. 4.12, функция $f_a(\varphi)$ (4.2.45) несущественно отличается от функции $f(\varphi)$ (4.2.43), для которой значение φ_N совпадает с тем же, следующим из (4.2.46).

В табл. 4.5 приведены величины φ_n и φ_N (4.2.46), соотношения между которыми зависят от значений λ_p , m и знака параметра m . Отметим близость значений φ_2 и φ_N во всем возможном для нематических

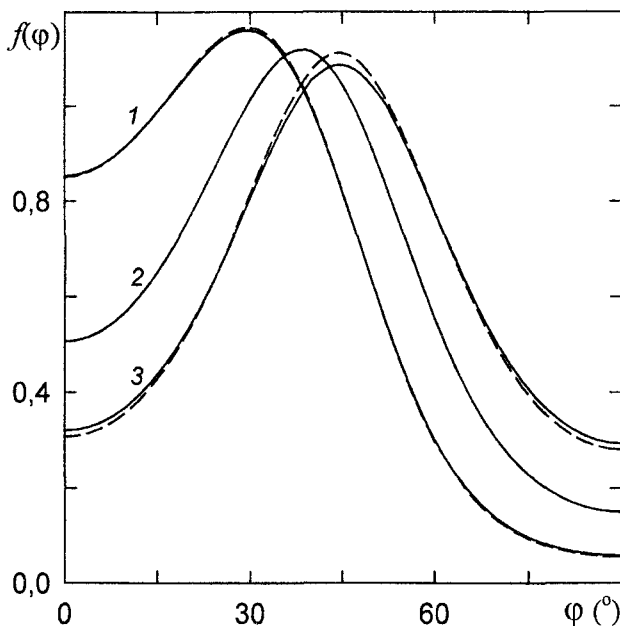


Рис. 4.12. Функции $f(\varphi)$, рассчитанные по (4.2.41), (4.2.43) (сплошные линии) и $f_a(\varphi)$ (4.2.45) (штриховые линии), при $\lambda_P = 3.8647$, $q = 0.6137$ и значениях $m = 0.5$ (1), 0 (2), -0.5 (3).

Таблица 4.5

Параметры φ_N (4.2.46) и φ_n (град.), рассчитанные по данным табл. 4.4 со значениями S , рассчитанными с функцией распределения (4.2.41) [193]

| λ_P | m | φ_N | φ_2 | φ_4 | φ_6 |
|-------------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1.3471 | 0.5 | 37.0 | 38.0 | 34.4 | 31.9 |
| | 0 | 38.4 | 39.2 | 35.4 | 32.8 |
| | -0.5 | 39.2 | 39.8 | 36.0 | 33.3 |
| 3.8647 | 0.5 | 29.6 | 32.6 | 29.9 | 27.9 |
| | -0.5 | 44.5 | 44.6 | 40.0 | 36.9 |

ЖК интервале изменения параметров λ_P и m .

На рис. 4.13 представлены зависимости $\varphi_2(S)$ и $\varphi_N(S)$, рассчитанные соответственно из значений $Q_2(S)$ и по формуле (4.2.46). Зависимости $Q_2(S)$ рассчитывались с функцией распределения (4.2.41) при значениях $r = 5.3239$, $q = 0.6137$ для молекулы 5CB при $T = 300$ К [289] и дискретном изменении параметра λ_P , который находился решением первого из уравнений (4.2.37) при изменении $S_0 = S(\lambda_M = 0)$ в интервале $0.3 \div 0.7$ с шагом 0.02. При фиксированном λ_P увеличение параметра $\lambda_M > 0$ ($\lambda_M < 0$) сопровождается ростом (снижением) величины S относительно S_0 и параметра Q_2 относительно Q_{2i} в изотропной фазе. Рассчитанные зависимости $Q_2(S)$ хорошо интерполируются функцией (4.2.42), а значения подгоночного параметра a_2 хорошо согласуются с

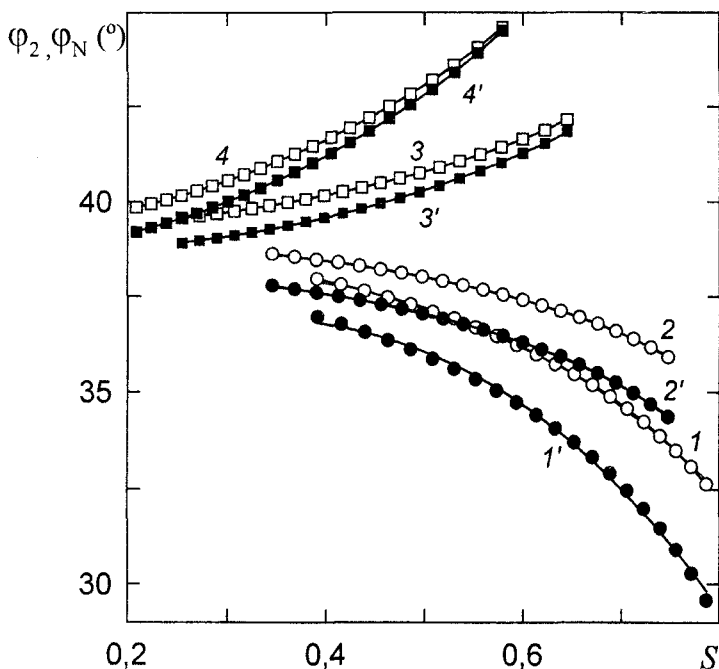


Рис. 4.13. Зависимости $\varphi_2(S)$ ($1 \div 4$) и $\varphi_N(S)$ ($1' \div 4'$), рассчитанные соответственно из значений $Q_2(S)$ и по формуле (4.2.46) при $m = 0.5$ ($1, 1'$), 0.25 ($2, 2'$), -0.25 ($3, 3'$) и -0.5 ($4, 4'$) [193]. Сплошные линии – интерполяции функциями типа (4.2.42).

величиной Q_{2i} .

Как видно из рисунка, зависимости $\varphi_2(S)$ и $\varphi_N(S)$ хорошо интерполируются трехчленными функциями типа (4.2.42). С ростом S разность $\varphi_2 - \varphi_N$ может возрастать ($m = 0.5$), оставаться приблизительно постоянной ($m = 0.25$) или уменьшаться ($m < 0$). С использованием (4.2.46) можно получить выражение

$$\sin \Delta\varphi = \frac{m\lambda_p S}{r \sin 2\varphi_i} \left[\left(1 + \frac{m\lambda_p S}{2rq} \right)^{1/2} + \left(1 - \frac{m\lambda_p S}{2r(1-q)} \right)^{1/2} \right]^{-1}, \quad (4.2.48)$$

где $\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_N$. При $r \gg m\lambda_p S / 2(1-q)$ или $r \gg |m|\lambda_p S / 2q$ ($m < 0$) и $\sin \Delta\varphi \approx \Delta\varphi$, что выполняется для представленных на рис. 4.13 данных, из (4.2.48) следует соотношение

$$\varphi_N \approx \varphi_i - \frac{m\lambda_p S}{2r \sin 2\varphi_i}. \quad (4.2.49)$$

Поскольку $S(m > 0) > S(m < 0)$, то для фиксированных значений $|m|$ и λ_p изменение $|\Delta\varphi|$ больше при $m > 0$, чем при $m < 0$. Это хорошо видно на рис. 4.13. Величина $|\Delta\varphi|$ возрастает при снижении $\varphi_i < \pi/4$, или увеличении $\varphi_i > \pi/4$.

4.2.4. Функция ориентационного распределения молекул в нематической фазе

Функция ориентационного распределения $f(\theta)$ связана с $f(\varphi, \theta)$ выражением

$$f(\theta) = \int f(\varphi, \theta) d\varphi \quad (4.2.50)$$

и в общем случае не представима в аналитической форме. Можно получить ее аналитическую аппроксимацию $f_a(\theta)$, используя рекуррентное соотношение между моментами $\langle P_n \rangle$ функции $f(\varphi, \theta)$ [193, 296]. Для конкретной формы (4.2.41) функции $f(\varphi, \theta)$ и четных $n \geq 2$ это соотношение имеет вид

$$\begin{aligned} \langle P_{n+2} \rangle (n+2)(2n-1) = & \langle P_n \rangle (2n+1) [1 - (2n-1)(2n+3)/3\lambda_p] + \\ & + \langle P_{n-2} \rangle (n-1)(2n+3) + \\ & + m[M_{n-2,2}(n-1)(2n+3) + M_{n,2}(2n+1) - M_{n+2,2}(n+2)(2n-1)] \end{aligned} \quad (4.2.51)$$

и не зависит от вида потенциала $U_i(\varphi)$. Расщепление $M_{n+k,2} \approx \langle P_{n+k} \rangle Q_2$ дает соотношение

$$\begin{aligned} \langle P_{n+2} \rangle (n+2)(2n-1) = \\ \langle P_n \rangle (2n+1) [1 - (2n-1)(2n+3)/3\lambda_p^{(a)}] + \langle P_{n-2} \rangle (n-1)(2n+3), \end{aligned} \quad (4.2.52)$$

с параметром

$$\lambda_p^{(a)} = \lambda_p (1 + mQ_2). \quad (4.2.53)$$

Формула (4.2.52) отличается от (4.2.51) при $m = 0$ заменой λ_p на $\lambda_p^{(a)}$ и соответствует функции распределения

$$f_a(\theta) = \frac{1}{Z(\lambda_p^{(a)})} \exp[\lambda_p^{(a)} P_2(\cos\theta)]. \quad (4.2.54)$$

Эту форму $f_a(\theta)$ можно было бы восстановить по известному значению S при определении $\lambda_p^{(a)}$ из уравнения $S = \partial \ln Z(\lambda_p^{(a)}) / \partial \lambda_p^{(a)}$, однако в рамках данной процедуры зависимость $\lambda_p^{(a)}(Q_n)$ осталась бы неизвестной.

Рисунок 4.14 показывает практически полное совпадение функций (4.2.50) и (4.2.54). Как видно из табл. 4.6, параметры $\langle P_n \rangle_a$, рассчитанные с функцией распределения (4.2.54), пренебрежимо мало отличаются от точных значений $\langle P_n \rangle$, рассчитанных с функцией распределения (4.2.50). С учетом этого, идентичность формул (4.2.51) при $m = 0$ и (4.2.52) означает, что в рамках модели (4.2.41) корреляция конформационной и ориентационной степеней свободы молекул в нематической

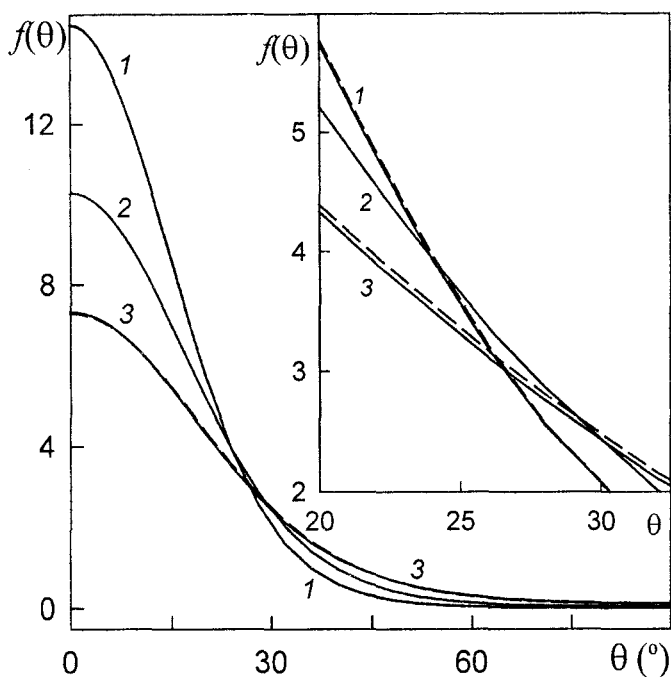


Рис. 4.14. Функции $f(\theta)$, рассчитанные по (4.2.41), (4.2.50) (сплошные линии) и $f_a(\theta)$ (4.2.54) (штриховые линии), при $\lambda_p = 3.8647$, $q = 0.6137$ и значениях $m = 0.5$ (1), 0 (2), -0.5 (3).

Таблица 4.6

Параметры $\langle P_n \rangle$ и $\langle P_n \rangle_a$, рассчитанные соответственно с функциями распределения (4.2.41) и (4.2.54) при $r = 5.3239$, $q = 0.6137$ и параметрах $\lambda_p^{(a)}$, найденных с использованием значений Q_2 из табл. 4.4 [193]

| λ_p | m | $\lambda_p^{(a)}$ | S | S_a | $\langle P_4 \rangle$ | $\langle P_4 \rangle_a$ | $\langle P_6 \rangle$ | $\langle P_6 \rangle_a$ |
|-------------|------|-------------------|--------|--------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| 1.3471 | 0.5 | 1.7658 | 0.3907 | 0.3916 | 0.1004 | 0.0997 | 0.0190 | 0.0185 |
| | 0 | λ_p | 0.3000 | 0.3000 | 0.0588 | 0.0588 | 0.0084 | 0.0084 |
| | -0.5 | 0.9500 | 0.2089 | 0.2089 | 0.0301 | 0.0289 | 0.0033 | 0.0029 |
| 3.8647 | 0.5 | 5.2351 | 0.7860 | 0.7886 | 0.4702 | 0.4726 | 0.2240 | 0.2244 |
| | 0 | λ_p | 0.7000 | 0.7000 | 0.3467 | 0.3467 | 0.1309 | 0.1309 |
| | -0.5 | 2.8850 | 0.5792 | 0.5893 | 0.2322 | 0.2331 | 0.0713 | 0.0685 |

фазе слабо влияет на характер зависимости $\langle P_4 \rangle$ от S и соотношения между параметрами порядка $\langle P_n \rangle$ при фиксированном S . Это решает давно стоящий вопрос о наличии и степени влияния конформационной степени свободы внутреннего вращения в мезогенных молекулах типа гомологов пСВ на зависимость $\langle P_4 \rangle$ от S в нематической фазе [302, 303].

4.3. Поляризуемость молекул с внутренним вращением и стерический эффект заместителей

Аналогия влияния сильно полярной группы NO_2 и менее полярных заместителей на T_{NI} в соединениях **18** и **1** на рис. 2.1 и 4.1 свидетельствует о важности изменения конформации и дисперсионных, а не полярных свойств молекулы, при стерическом эффекте заместителей в неполярных мезогенах. На необходимость анализа связи стерического эффекта заместителей и анизотропии поляризуемости замещенных молекул указывает и регулярный характер изменения $T_{\text{NI}}(\Delta\gamma_X)$ на рис. 3.1. Рассмотрим влияние конформационной степени свободы внутреннего вращения на свойства молекулярной поляризуемости, следуя работам [41,249].

Для типичных мезогенных молекул π -сопряжение плоских фрагментов молекулярного остова (фенильных колец, мостиковых групп) электронная структура и поляризуемость зависят от одной-двух актуальных степеней свободы внутреннего вращения. Поэтому влияние конформации молекулы на ее поляризуемость рассмотрим на модели молекулы в виде двух плоских фрагментов, развернутых на угол φ вокруг соединяющей их связи, параллельной продольной молекулярной оси z (рис. 4.15). Предположим, что тензоры поляризуемости $\hat{\gamma}_{1(2)}$ фрагментов диагональны в системах координат $(xyz)_{1(2)}$ и $z_1||z_2||z$. Тензор молекулярной поляризуемости $\hat{\gamma}$ диагонален в системе xuz , для которой ориентация оси x зависит от φ . Рассмотрим случаи отсутствия и наличия π -сопряжения фрагментов.

1. Сопряжение фрагментов отсутствует. В системе xuz тензор $\hat{\gamma}$ характеризуется параметрами (3.2.4). В системах $(xyz)_{1(2)}$ тензоры $\hat{\gamma}_{1(2)}$ характеризуются аналогичными параметрами. Связь $\Delta\gamma'$ с величинами $\Delta\gamma'_{1,2}$ имеет вид

$$\Delta\gamma' = \Delta\gamma'_1 \cos 2\delta + \Delta\gamma'_2 \cos 2(\varphi - \delta). \quad (4.3.1)$$

Условие $\gamma_{xy} = 0$ эквивалентно следующему

$$\Delta\gamma'_1 \sin 2\delta = \Delta\gamma'_2 \sin 2(\varphi - \delta). \quad (4.3.2)$$

Отсюда получаем

$$\delta = \frac{1}{2} \arctg \left[\frac{\sin 2\varphi}{a + \cos 2\varphi} \right], \quad (4.3.3)$$

где $a = \Delta\gamma'_1 / \Delta\gamma'_2$. Ось x расположена ближе к оси x_k фрагмента с большим значением $\Delta\gamma'_k$ и $\delta = \varphi/2$ при $a = 1$. Подстановка δ в (4.3.1) дает

$$\Delta\gamma' = \left[(\Delta\gamma'_1 - \Delta\gamma'_2)^2 + 4\Delta\gamma'_1\Delta\gamma'_2 \cos^2 \varphi \right]^{1/2}. \quad (4.3.4)$$

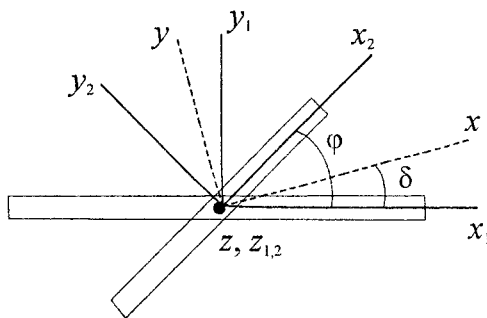


Рис. 4.15. Ориентация осей координат в системах $(xyz)_{1,2}$ двух фрагментов и в системе (xyz) молекулы.

В случае равенства $\Delta\gamma'_1 = \Delta\gamma'_2 = \Delta\gamma'_F$ имеем

$$\Delta\gamma' = 2\Delta\gamma'_F \cos\varphi. \quad (4.3.5)$$

Отсюда видно, что мерой двуосности тензора поляризуемости системы двух разных (одинаковых) фрагментов является параметр $q_2 = \cos^2\varphi$ ($q_1 = \cos\varphi$). То же относится и к любому другому аддитивному молекулярному свойству, описываемому симметричным тензором второго ранга.

Для несопряженных фрагментов параметры

$$\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_1 + \bar{\gamma}_2, \quad \Delta\gamma = \Delta\gamma_1 + \Delta\gamma_2 \quad (4.3.6)$$

не зависят от φ . Величина $\bar{\gamma}$ — это инвариант тензора $\hat{\gamma}$, не зависящий от системы координат. Другим инвариантом тензора $\hat{\gamma}$ является параметр анизотропии

$$\Gamma^2 = \frac{1}{2}[(\gamma_{ii} - \gamma_{jj})^2 + (\gamma_{jj} - \gamma_{kk})^2 + (\gamma_{kk} - \gamma_{ii})^2 + 6(\gamma_{ij}^2 + \gamma_{ik}^2 + \gamma_{jk}^2)], \quad (4.3.7)$$

связанный выражением $\Gamma^2 = (3/2)\text{Sp}(\hat{\gamma}_a \hat{\gamma}_a)$ с анизотропной частью $\gamma_{ij}^a = \gamma_{ij} - \bar{\gamma}\delta_{ij}$ тензора $\hat{\gamma}$ (δ_{ij} — символ Кронекера). В системе xuz формула (4.3.7) приводится к виду

$$\Gamma^2 = (\Delta\gamma)^2 + \frac{3}{4}(\Delta\gamma')^2. \quad (4.3.8)$$

Подстановка сюда выражения (4.3.4) дает для отдельной молекулы

$$\Gamma^2 = (\Delta\gamma)^2 + \frac{3}{4}(\Delta\gamma'_1 - \Delta\gamma'_2)^2 + 3\Delta\gamma'_1\Delta\gamma'_2 \cos^2\varphi. \quad (4.3.9)$$

В изотропной фазе ЖК или изотропном растворе параметр Γ^2 , приходящийся на молекулу и измеряемый по анизотропному светорассеянию, зависит от величины $Q_{2i} = \langle \cos^2\varphi \rangle_i$, усредненной с функцией конформационного распределения $f_i(\varphi)$ для данной среды.

2. Сопряжение фрагментов присутствует. В данном случае в области прозрачности ЖК тензор молекулярной поляризуемости имеет компоненты (3.2.3). Изменение угла φ , сопровождаемое изменением π -сопряжения фрагментов, приводит к зависимостям $F_k(\varphi)$, $\omega_k(\varphi)$ [209, 232,233], $\mathbf{d}_k(\varphi)$ [234,235] и $\gamma_{ij}(\omega, \varphi)$. Поскольку относительное изменение интенсивностей полос поглощения и сил осцилляторов F_k соответствующих переходов гораздо более чувствительно к изменению φ , чем положение максимумов этих полос и поляризация переходов [209, 232,233], то при анализе молекулярной поляризуемости можно пренебречь зависимостями $\omega_k(\varphi)$, $\mathbf{d}_k(\varphi)$. В молекулярной системе хуз зададим ориентацию \mathbf{d}_k полярным углом β_k^m между \mathbf{d}_k и осью z и азимутальным углом α_k^m между осью x и проекцией \mathbf{d}_k на плоскость xy . Тогда из (3.2.3) и (3.2.4) получаем

$$\bar{\gamma} = \frac{C}{3} \sum_k \frac{F_k(\varphi)}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad \Delta\gamma = C \sum_k \frac{F_k(\varphi) S_{\beta}^{km}}{\omega_k^2 - \omega^2},$$

$$\Delta\gamma' = \frac{2C}{3} \sum_k \frac{F_k(\varphi) G_{\beta\alpha}^{km}}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad (4.3.10)$$

где $C = e^2/m$ и использованы обозначения $d_{jj}^k = d_j^k d_j^k$,

$$S_{\beta}^{km} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta_k^m - 1) = d_{zz}^k - [d_{xx}^k + d_{yy}^k] / 2,$$

$$G_{\beta\alpha}^{km} = \frac{3}{2} \sin^2 \beta_k^m \cos 2\alpha_k^m = \frac{3}{2} [d_{xx}^k - d_{yy}^k]. \quad (4.3.11)$$

В формулах (4.3.10) набор $k\{k_1, k_2, k_3\}$ включает три группы индексов для переходов, локализованных на первом $\{k_1\}$, втором $\{k_2\}$ фрагментах и переходов, относящихся ко всей молекуле $\{k_3\}$, которые обусловлены сопряжением этих фрагментов. При $z_1 \| z_2 \| z$ углы β_k одинаковы в системах координат фрагментов и всей молекулы. Углы α_k^m связаны с углами $\alpha_k^{f_{1,2}}$ в системах $(xyz)_{1,2}$ фрагментов $f_{1,2}$ соотношениями

$$\alpha_{k_1}^m = \alpha_{k_1}^{f_1} - \delta, \quad \alpha_{k_2}^m = \alpha_{k_2}^{f_2} + \varphi - \delta, \quad (4.3.12)$$

с использованием которых из (4.3.11) получаем

$$G_{\beta\alpha}^{k_1 m} = G_{\beta\alpha}^{k_1 f_1} \cos 2\delta + H_{\beta\alpha}^{k_1 f_1} \sin 2\delta,$$

$$G_{\beta\alpha}^{k_2 m} = G_{\beta\alpha}^{k_2 f_2} \cos 2(\varphi - \delta) - H_{\beta\alpha}^{k_2 f_2} \sin 2(\varphi - \delta), \quad (4.3.13)$$

$$H_{\beta\alpha}^{k_3 s} = \frac{3}{2} \sin^2 \beta_k^s \sin 2\alpha_k^s. \quad (s = f_{1,2}, m)$$

Подстановка этих выражений в (4.3.10) дает

$$\Delta\gamma'(\varphi) = 2\gamma_{x_1y_1}^{(1)} \sin 2\delta - 2\gamma_{x_2y_2}^{(2)} \sin 2(\varphi - \delta) + \\ + \Delta\gamma'_1(\varphi) \cos 2\delta + \Delta\gamma'_2(\varphi) \cos 2(\varphi - \delta) + \frac{2C}{3} \sum_{k_3} \frac{F_{k_3}(\varphi) G_{\beta\alpha}^{k_3m}}{\omega_{k_3}^2 - \omega^2}, \quad (4.3.14)$$

где использованы обозначения

$$\gamma_{x_1y_1}^{(1)} = \frac{C}{3} \sum_{k_1} \frac{F_{k_1}(\varphi) H_{\beta\alpha}^{k_1f_1}}{\omega_{k_1}^2 - \omega^2}, \quad \Delta\gamma'_1(\varphi) = \frac{2C}{3} \sum_{k_1} \frac{F_{k_1}(\varphi) G_{\beta\alpha}^{k_1f_1}}{\omega_{k_1}^2 - \omega^2} \quad (4.3.15)$$

для первого фрагмента и аналогичные выражения для второго фрагмента. Поскольку в системах $(xyz)_{1,2}$ тензоры $\hat{\gamma}_{1,2}$ диагональны, то первые два слагаемых в правой части (4.3.14) равны нулю. Переходы, обусловленные сопряжением фрагментов вдоль оси z , характеризуются малыми углами $\beta_{k_3}^m$ [209,232,233] и значениями $G_{\beta\alpha}^{k_3m}$ (4.3.11), так что последним слагаемым в (4.3.14) можно пренебречь. Формула (4.3.14) принимает вид

$$\Delta\gamma'(\varphi) \approx \Delta\gamma'_1(\varphi) \cos 2\delta + \Delta\gamma'_2(\varphi) \cos 2(\varphi - \delta), \quad (4.3.16)$$

аналогичный (4.3.1). Зависимости $\Delta\gamma'_{1,2}(\varphi)$ обусловлены зависимостями $F_{k_{1,2}}(\varphi)$ в результате возмущения, вносимого сопряжением фрагментов в их электронные и колебательные системы. В наибольшей степени такому возмущению подвержены переходы с малыми углами $\beta_{k_{1,2}}$ и значениями $G_{\beta\alpha}^{k_{1,2}f_1}$, $G_{\beta\alpha}^{k_{2,2}f_2}$ (4.3.11). Поэтому относительным вкладом таких переходов в $\Delta\gamma'_{1,2}(\varphi)$ можно пренебречь. Это подтверждается данными табл. 3.1, показывающими слабую зависимость значений $\Delta\gamma'$ от степени сопряжения фрагментов молекулярного остова.

Далее, с использованием (4.3.12) из (4.3.13) можно получить следующие выражения

$$H_{\beta\alpha}^{k_1m} = H_{\beta\alpha}^{k_1f_1} \cos 2\delta - G_{\beta\alpha}^{k_1f_1} \sin 2\delta, \\ H_{\beta\alpha}^{k_2m} = H_{\beta\alpha}^{k_2f_2} \cos 2(\varphi - \delta) + G_{\beta\alpha}^{k_2f_2} \sin 2(\varphi - \delta), \quad (4.3.17)$$

использование которых в (3.2.3) с учетом $d_x^{(k)} d_y^{(k)} = H_{\beta\alpha}^{km}/3$ дает

$$\gamma_{xy} = \gamma_{x_1y_1}^{(1)} \cos 2\delta + \gamma_{x_2y_2}^{(2)} \cos 2(\varphi - \delta) - \\ - \frac{1}{2} \Delta\gamma'_1(\varphi) \sin 2\delta + \frac{1}{2} \Delta\gamma'_2(\varphi) \sin 2(\varphi - \delta) + \frac{C}{3} \sum_{k_3} \frac{F_{k_3}(\varphi) H_{\beta\alpha}^{k_3m}}{\omega_{k_3}^2 - \omega^2}. \quad (4.3.18)$$

По указанным выше причинам здесь, как и в (4.3.14), два первые слагаемые в правой части тождественно равны нулю, а последним слагаемым можно пренебречь. В результате требование $\gamma_{xy} = 0$ сводится к

соотношению (4.3.2), из которого следует аналог формулы (4.3.3) с параметром $a(\varphi)$, слабо зависящим от φ . Из-за отмеченной выше пренебрежимо слабой зависимости $\Delta\gamma'_{1,2}(\varphi)$ в рассматриваемом случае сопряженных фрагментов остаются справедливыми выражения (4.3.4) и (4.3.5).

Однако аддитивные свойства молекулярной поляризуемости в (4.3.6) теперь не выполняются и можно записать

$$\bar{\gamma}(\varphi) = \bar{\gamma}_1 + \bar{\gamma}_2 + \frac{C}{3} \sum_q \frac{F_q(\varphi)}{\omega_q^2 - \omega^2},$$

$$\Delta\gamma(\varphi) = \Delta\gamma_1 + \Delta\gamma_2 + C \sum_q \frac{F_q(\varphi) S_\beta^q}{\omega_q^2 - \omega^2}, \quad (4.3.19)$$

где в обоих выражениях последние слагаемые представляют экзальтации среднего значения и анизотропии молекулярной поляризуемости, обусловленные сопряжением фрагментов. При выполнении условий $F_q(\varphi) = F_q(-\varphi) = F_q(\pi \pm \varphi)$ [209,232,233] для большинства электронных переходов молекул и их фрагментов (типа бифенила, стильбена, бензилденанилина и других) с хорошим приближением можно использовать зависимость [272]

$$F_q(\varphi) = F_{0q} + F_{2q} \cos^2 \varphi. \quad (4.3.20)$$

Ее подстановка в (4.3.19) показывает, что для молекул с сопряженными фрагментами величины $\bar{\gamma}(\varphi)$ и $\Delta\gamma(\varphi)$ зависят от $\cos^2 \varphi$. Измеряемое значение $\bar{\gamma} = \langle \bar{\gamma}(\varphi) \rangle$ для молекулярного ансамбля дается выражением

$$\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_0 + Q_2 \frac{C}{3} \sum_q \frac{F_{2q}}{\omega_q^2 - \omega^2}, \quad (4.3.21)$$

где $\bar{\gamma}_0 = \bar{\gamma}_0(\varphi = 90^\circ)$ соответствует отсутствию сопряжения фрагментов. Величина $\bar{\gamma}$ в нематической фазе зависит от параметра $\langle \cos^2 \varphi \rangle = Q_2$ и отличается от значения $\bar{\gamma}_i$ в изотропной фазе из-за различия значений $Q_2(S)$ (4.2.42) и Q_{2i} в этих фазах.

Формула (4.3.21) дает обоснование известному методу [210,274] исследования конформационного состояния молекул типа замещенных бифенила, стильбена, стирола по экзальтации молекулярной рефракции $R_i \sim \bar{\gamma}_i(Q_{2i})$ для изотропных сред (расплавов, растворов). При этом вместо $\cos^2 \varphi$ и φ [210,274] фактически определяются параметры Q_{2i} и $\varphi_2 = \arccos Q_{2i}^{1/2}$, причем последний отличается от максимума φ_i функции $f_i(\varphi)$.

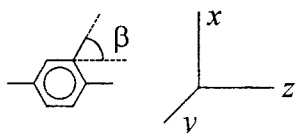
В отсутствие сопряжения молекулярных фрагментов и выполнении (4.3.6) величина $\bar{\gamma}$ в нематической фазе не зависит от ориентационной упорядоченности молекул и совпадает со значением $\langle \bar{\gamma}(\varphi) \rangle_i =$

$\bar{\gamma}_i$ в изотропной фазе ЖК с функцией конформационного распределения молекул $f_i(\varphi)$. Слабое различие $\bar{\gamma}$ и $\bar{\gamma}_i$ может быть связано с изменением межмолекулярного взаимодействия ближнего порядка при изменении фазового состояния среды.

Подстановка (4.3.19), (4.3.20) в (4.3.8) показывает зависимость параметра $\Gamma^2(\varphi)$ для отдельной молекулы от $\cos^2\varphi$ и $\cos^4\varphi$. Измеряемый параметр Γ^2 , приходящийся на молекулу в изотропной среде, определяется величинами $Q_{2i} = \langle \cos^2\varphi \rangle_i$ и $Q_{4i} = \langle \cos^4\varphi \rangle_i$.

Латеральное замещение фенильного кольца или мостиковой группы приводит к изменению компонент $\gamma_{ii}^{(F)}$ тензора поляризуемости замещаемого фрагмента и изменению ориентации осей его собственной системы координат относительно осей молекулы. Особенности этих изменений зависят от наличия или отсутствия изменения конформации молекулы при замещении, а также π -сопряжения замещаемого фрагмента с другими фрагментами молекулы.

Сначала рассмотрим случай, когда сопряжение замещаемого фрагмента с другими молекулярными фрагментами отсутствует. При *орто*- или *мета*-замещении фенильного кольца в показанной ниже системе координат



в случае аксиальной симметрии тензора поляризуемости связи С–Х замена атома Н на Х приводит к изменению продольной (поперечной) компоненты аксиального тензора поляризуемости $\hat{\alpha}$ связи С–Н на величину $d\alpha_{\parallel}$ ($d\alpha_{\perp}$). В результате анизотропные параметры (3.2.4) тензора поляризуемости замещаемого фрагмента получают добавки

$$d\bar{\gamma}_F = d\bar{\alpha}, \quad d(\Delta\gamma_F) = (d\alpha_{\parallel} - d\alpha_{\perp})S_{\beta},$$

$$d(\Delta\gamma'_F) = (d\alpha_{\parallel} - d\alpha_{\perp})\sin^2\beta, \quad (4.3.22)$$

где $d\bar{\alpha} = (d\alpha_{\parallel} + 2d\alpha_{\perp})/3$, $S_{\beta} = (3\cos^2\beta - 1)/2$. При типичном для мезогенов малом угле между продольной осью молекулы и осями z рассматриваемых фрагментов угол β для латеральных заместителей близок к «магическому» $\beta_M = 54.7^\circ$, при котором $S_{\beta} = 0$ и влияние заместителей на анизотропию $\Delta\gamma$ молекулярной поляризуемости несущественно.

Если оси собственной системы тензора поляризуемости замещаемого фрагмента не совпадают с собственными осями тензора молекулярной поляризуемости, то введение заместителя приводит к повороту последних относительно осей тензора поляризуемости незамещенной молекулы. Из (4.4.3) следует изменение δ при замещении одного или

обоих фрагментов, сопровождаемом изменением параметров a и (или) φ . При изменении φ за счет стерического эффекта латерального заместителя, влияние которого сводится к изменению только молярного объема V в (3.1.3), из (3.1.4) следует независимость T_{NI} от φ , что эквивалентно соотношению $(\partial T_{NI} / \partial \varphi)_{r_x} = 0$ в (2.1.2) и качественно соответствует зависимости $T_{NI}(r_x)$ для соединений **16**, **19** на рис. 2.1.

При замещении фрагмента, сопряженного с другими фрагментами молекулы, изменение поляризуемости $\hat{\gamma}$ при стерическом эффекте заместителя является в основном результатом изменения $F_q(\varphi)$ в (4.3.10), (4.3.19) наряду с более слабыми изменениями (4.3.22). В приближении (4.3.20) для $F_q(\varphi)$ молекулярные параметры $\bar{\gamma}$ и $\Delta\gamma$ можно представить в виде

$$\bar{\gamma}(\varphi) = \bar{\gamma}_0 + \mathcal{G} \cos^2 \varphi, \quad \Delta\gamma(\varphi) = \Delta\gamma_0 + \eta \cos^2 \varphi, \quad (4.3.23)$$

где $\bar{\gamma}_0$ и $\Delta\gamma_0$ соответствуют отсутствию сопряжения замещаемого фрагмента с другими фрагментами. Экспериментальное подтверждение зависимостей (4.3.23) для незамещенных гомологов nCB и других соединений [236,300] позволяет использовать (4.3.23) при интерпретации изменений $\bar{\gamma}$ и $\Delta\gamma$ в случае стерического эффекта заместителей.

В рамках теории Майера-Заупе для одноосных молекул [135], не учитывающей конформационных степеней свободы, функция распределения $f(\theta)$ имеет вид

$$f(\theta) = \frac{1}{Z} \exp[uSP_2(\cos \theta)/(k_BTV^2)], \quad (4.3.24)$$

где $u \sim (\Delta\gamma)^2$ и значение $\Delta\gamma$ усреднено по всему спектральному интервалу. Для сопряженных молекул с внутренним вращением вклад в зависящие от φ слагаемые в (4.3.23) дают только молекулярные переходы, чувствительные к сопряжению. Поэтому для усредненного по всему спектральному интервалу значения $\Delta\gamma$ (4.3.23) отношение $2\eta/\Delta\gamma_0 = m$ является малым параметром и в (4.3.24) можно принять

$$u \sim (\Delta\gamma_0)^2 + m(\Delta\gamma_0)^2 \cos^2 \varphi. \quad (4.3.25)$$

С учетом этого зависящее от θ и перекрестное по θ и φ слагаемые в (4.3.24) эквивалентны тем же в формулах (4.2.36) и (4.2.41), причем $\lambda_M = m\lambda_P$ и $\lambda_P \sim S$. Стерический эффект заместителя существенно проявляется в изменении параметров r , q в (4.2.41) и более слабо влияет на параметры λ_P и m .

Как показано выше, для одноосных молекул в внутреннем вращением частная функция распределения (4.2.50) хорошо аппроксимируется функцией (4.2.54), которая по форме совпадает с (4.3.24). Для функции (4.2.54) можно записать

$$\lambda_p^{(a)} = u_a S / (k_B T V^2), \quad u_a = u_0 (1 + m Q_2). \quad (4.3.26)$$

Если пренебречь слабым изменением молярного объема V за счет стерического эффекта заместителя и при переходе N-I, то значение T_{NI} дается выражением

$$T_{NI} = 0.2202 u_a (T_{NI}) / (k_B V^2). \quad (4.3.27)$$

С учетом малости относительного изменения $Q_2(S)$ (4.2.42) при $T = T_{NI}$ можно в (4.3.26) ограничиться линейным приближением по m , чему соответствует зависимость

$$T_{NI} = T_{NI}^{(0)} [1 + m Q_{2i}], \quad (4.3.28)$$

где $Q_{2i} = Q_2(m = 0)$ и $T_{NI}^{(0)} = T_{NI}(m = 0) = T_{NI}(Q_{2i} = 0)$. Отсюда следует, что при отсутствии π -сопряжения фрагментов внутреннего вращения и $m = 0$ отсутствует зависимость $T_{NI}(Q_{2i})$, обусловленная стерическим эффектом заместителей. Это объясняет близость значений параметра $\kappa = |\Delta T_{NI}| / \Delta d$ на рис. 2.1 для соединений с наличием (16, 17, 19) и отсутствием (18) стерического эффекта заместителей. Для мезогенов определенного химического класса параметр

$$m = (dT_{NI} / dQ_{2i}) / T_{NI}^{(0)} \quad (4.3.29)$$

можно определить по экспериментальной линейной зависимости $T_{NI}(Q_{2i})$ [41-43], используя значение $T_{NI}^{(0)}$, экстраполированное к $Q_{2i} = 0$. Для ряда мезогенных соединений, содержащих бифенильный фрагмент [41, 42], значения $dT_{NI} / dQ_{2i} \approx 100$ К и $T_{NI}^{(0)} \approx 200-400$ К дают $m = 0.25-0.5$ [193].

На основе проведенного анализа можно сделать определенные заключения об изменении производной dT_{NI} / dQ_{2i} для гомологов одного ряда. Поскольку $T_{NI}^{(0)} \sim (\Delta \gamma_0 / V)^2$ и $m \sim 1 / \Delta \gamma_0$, то из (4.3.28) следует пропорциональность $dT_{NI} / dQ_{2i} = m T_{NI}^{(0)} \sim (T_{NI}^{(0)})^{1/2} / V$. Зависимость производной dT_{NI} / dQ_{2i} от номера гомолога n дается выражением

$$dT_{NI}(n) / dQ_{2i} \sim \frac{1}{V(n)} [T_{NI}^{(0)}(n)]^{1/2} \quad (4.3.30)$$

и определяется двумя факторами. Функция $T_{NI}^{(0)}(n)$, хорошо аппроксимируемая формулой (3.3.1), может возрастать при $T_{NI}(n) < T_l$, убывать при $T_{NI}(n) > T_l$ или оставаться постоянной при $T_{NI}(n) \approx T_l$. Рост молярного объема $V(n)$ с удлинением концевых цепей уменьшает производную $dT_{NI}(n) / dQ_{2i}$ и может ослаблять или усиливать изменение значения $dT_{NI}(n) / dQ_{2i}$ за счет изменения $T_{NI}^{(0)}(n)$.

Для молекул с относительно короткими ароматическим остовом и концевыми цепями латеральное замещение его плоских фрагментов (фенильных колец, мостиковых групп) наряду с изменением молекуля-

рного параметра $\Delta\gamma'$ оказывает влияние на анизотропию формы молекулы в ее поперечном сечении и степень заторможенности вращения молекул вокруг их продольных осей. Заторможенность этого вращения обуславливает вклад молекулярной двусосности в полную энергию анизотропных стерических и дисперсионных межмолекулярных взаимодействий, определяющих величину T_{NI} .

4.4. Эффекты корреляции конформационных и ориентационных степеней свободы молекул

При рассмотрении эффектов корреляции между конформационной степенью свободы внутреннего вращения и ориентацией молекулы относительно директора будем использовать методы, развитые в работах [193,296]. Степень корреляции между углами φ и θ для молекул с функцией распределения (4.2.36) в нематической фазе характеризуется величиной параметра λ_M . Зависимость среднего значения $\langle A \rangle$ произвольной функции $A(\varphi, \theta)$ от корреляции в изменении φ и θ дается разложением $\langle A \rangle$ в степенной ряд по λ_M . Для параметров $\langle A \rangle$, отличных от (4.2.37), можно формально записать

$$\langle A \rangle = \left(\partial \ln Z_A / \partial \lambda_A \right)_{\lambda_A=0}, \quad (4.4.1)$$

где Z_A отличается от Z (4.2.36) дополнительным слагаемым $\lambda_A A(\varphi, \theta)$ в подэкспоненциальном выражении. Искомое разложение $\langle A \rangle$ имеет вид

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda_M^n}{n!} \left(\frac{\partial^{n+1} \ln Z_A}{\partial \lambda_A \partial \lambda_M^n} \right)_{\lambda_A=\lambda_M=0} \equiv \\ &\equiv \sum_n \frac{\lambda_M^n}{n!} \langle A | \overbrace{P_2 \cos^2 \varphi \dots P_2 \cos^2 \varphi}^n \rangle_0, \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

где использованы следующие обозначения для кумулянтов [304]

$$\begin{aligned} \langle a_1 | a_2 \rangle &= \langle a_1 a_2 \rangle - \langle a_1 \rangle \langle a_2 \rangle, \\ \langle a_1 | a_2 | a_3 \rangle &= \langle a_1 a_2 a_3 \rangle - \langle a_1 \rangle \langle a_2 a_3 \rangle - \\ &- \langle a_2 \rangle \langle a_3 a_1 \rangle - \langle a_3 \rangle \langle a_1 a_2 \rangle + 2 \langle a_1 \rangle \langle a_2 \rangle \langle a_3 \rangle, \dots \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

В (4.4.2) скобки $\langle \dots \rangle_0$ означают усреднение с функцией распределения $f_0(\theta, \varphi) = f_0(\theta) f_i(\varphi)$, где

$$f_0(\theta) = \frac{1}{Z(\lambda_p)} \exp[\lambda_p P_2(\cos \theta)], \quad (4.4.4)$$

$f_i(\varphi)$ дается формулой (4.2.23), причем $\langle A(\theta) B(\varphi) \rangle_0 = \langle A(\theta) \rangle_0 \langle B(\varphi) \rangle_i$. Для

параметров порядка (4.2.37) в формуле (4.4.2) значения производных от логарифма Z (4.2.36) берутся только при $\lambda_M = 0$. Дисперсии

$$\Delta_P = \langle P_2 | P_2 \rangle = \langle P_2^2 \rangle - S^2, \\ \Delta_{nq} = \langle \cos^n \varphi | \cos^q \varphi \rangle = Q_{n+q} - Q_n Q_q \quad (4.4.5)$$

характеризуют неоднородность ориентационного и конформационного распределений молекул в ансамбле. Для кумулянтов второго порядка аналог формулы (4.4.2) имеет вид

$$\langle A | B \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda_M^n}{n!} \langle A | B | \overbrace{P_2 \cos^2 \varphi | \dots | P_2 \cos^2 \varphi}^n \rangle_0. \quad (4.4.6)$$

Ограничиваясь линейным приближением по λ_M , с учетом (4.4.1) – (4.4.6) получаем [193]

$$S = S_0 + \lambda_M Q_{2i} \Delta_P^{(0)}, \quad (4.4.7)$$

$$\Delta_P = \Delta_P^{(0)} + \lambda_M Q_{2i} [\langle P_2^3 \rangle_0 - S_0^3 - 3S_0 \Delta_P^{(0)}], \quad (4.4.8)$$

$$Q_2 = Q_{2i} + \lambda_M S_0 \Delta_{22}^{(i)}, \quad (4.4.9)$$

$$\Delta_{22} = \Delta_{22}^{(i)} + \lambda_M S_0 [\Delta_{24}^{(i)} - 2Q_{2i} \Delta_{22}^{(i)}], \quad (4.4.10)$$

$$M = S_0 Q_{2i} + \lambda_M [S_0^2 \Delta_{22}^{(i)} + Q_{4i} \Delta_P^{(0)}], \quad (4.4.11)$$

$$K = M / S Q_2 = 1 + \lambda_M \frac{\Delta_P^{(0)} \Delta_{22}^{(i)}}{S_0 Q_{2i}}. \quad (4.4.12)$$

Эти выражения показывают взаимосогласованный характер изменения молекулярных и структурных параметров в ЖК. Вид формул (4.4.7)–(4.4.12) определяется слагаемым $\lambda_M P_2(\cos\theta)\cos^2\varphi$ в подэкспоненциальном выражении (4.2.36) и не зависит от конкретного вида других слагаемых, зависящих только от θ или φ . Для проверки приведенных выражений используем в (4.2.36) величины $\lambda_2 = 6.5346$ и $\lambda_4 = -5.3239$ для 5СВ при $T = 300$ К [289], а также значения $S_0 = 0.5$ и $\lambda_P(S_0) = 2.324$. Из рис. 4.16 видно, что при этих параметрах формулы (4.4.7)–(4.4.12) хорошо описывают зависимости соответствующих величин от λ_M при фиксированном S_0 .

Знак изменения величин S , Q_2 , M , K совпадает со знаком λ_M . Изменение $\Delta S = S - S_0$ больше в области низких значений S_0 (более высоких значений $\Delta_P^{(0)}$) и для молекул с более высокими значениями Q_{2i} . Изменение дисперсии Δ_P зависит от значения S_0 , поскольку выражение в квадратных скобках (4.4.8) немонотонно зависит от S_0 и положительно (отрицательно) при $S_0 < 0.22$ ($S_0 > 0.22$). Точный расчет показывает,

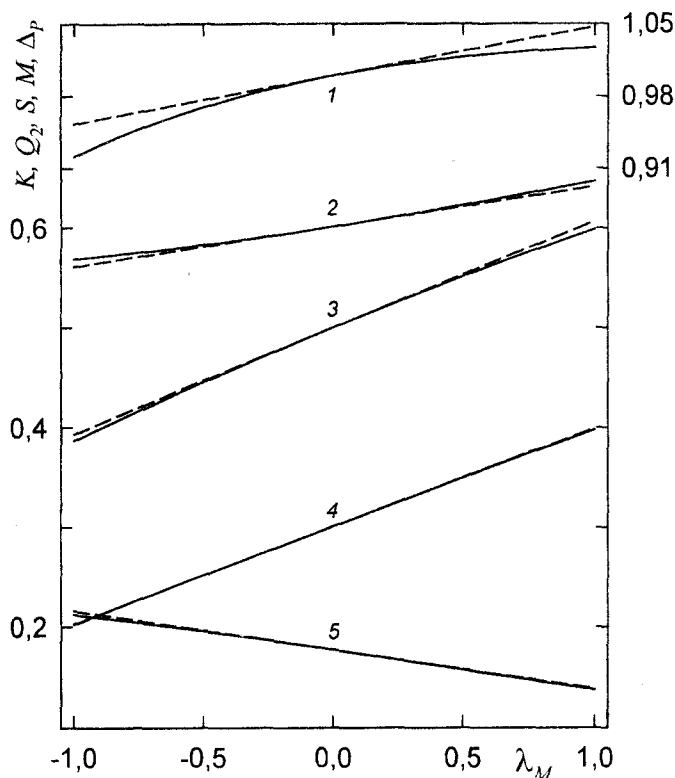


Рис. 4.16. Зависимости параметров K (1), Q_2 (2), S (3), M (4) и Δ_P (5) от λ_M , рассчитанные с функцией распределения (4.2.36) (сплошные линии) и по формулам (4.4.7)–(4.4.12) (штриховые линии) с приведенными в тексте величинами $\lambda_p, \lambda_{2,4}$ [193].

что при $\lambda_M = m\lambda_p(S_0)$, $S_0 = 0.3 \div 0.7$ и максимальных по абсолютной величине значениях $m = (-0.5) \div 0.5$ (п. 4.3) зависимость $\Delta_P(S)$ пренебрежимо слабо отличается от зависимости $\Delta_P^{(0)}(S_0)$.

Изменение дисперсии Δ_{22} определяется величиной и знаком квадратной скобки в (4.4.10), которая обращается в нуль при полном конформационном беспорядке молекулярного ансамбля в изотропной фазе. Для принятых значений $\lambda_{2,4}$ имеем $\Delta_{22} = 0.08 - 0.0044\lambda_M$, и ориентационное упорядочение молекул слабо влияет на неоднородность их конформационного распределения.

Как видно из рис. 4.16, зависимость $M(\lambda_M)$ практически точно описывается формулой линейного приближения (4.4.11). Параметр K более сильно зависит от λ_M в области низких значений S_0 (высоких $\Delta_P^{(0)}$) для молекул с низким значением Q_{2i} и высокими $\Delta_{22}^{(i)}$. Для принятых значений $\lambda_{2,4}$ (5CB) и $\lambda_M > 0$ выполняется $K \approx 1$, что обосновывает расщепление $M_{2,n} \approx SQ_n$, использованное при выводе формулы (4.2.44), а также приближения $M \approx SQ_2$ и $M_{2,4} \approx SQ_4$, принятые в работах [39, 40, 234, 305] для гомологов пСВ, 8ОСВ и красителей – производных бифенила.

В рамках рассматриваемого молекулярно-статистического подхода наибольший интерес представляют зависимости $\lambda_P(S)$ и $Q_n(S)$. Зависимость $\lambda_P(S)$ отражает процесс самоорганизации молекул, и в функции распределения (4.2.36) величина λ_P является главным управляющим параметром, тогда как зависимость $\lambda_M(S)$ с хорошими приближением определяется выражением $\lambda_M = m\lambda_P(S)$, в котором слабым изменением m в ограниченном интервале значений S для нематической фазы можно пренебречь. Функции $Q_n(S)$ определяют зависимость измеряемых молекулярных свойств от ориентационной упорядоченности молекул. Разложение S в ряд по λ_P при $\lambda_M = m\lambda_P$ имеет вид [306]

$$S = \frac{1}{5} \lambda_P (1 + mQ_{2i}) + \frac{1}{35} \lambda_P^2 (1 + 2mQ_{2i} + m^2 Q_{4i}) - \dots \quad (4.4.13)$$

Обращение этого ряда дает

$$\lambda_P = \frac{5S}{1 + mQ_{2i}} - \frac{25S^2}{7(1 + mQ_{2i})^3} (1 + 2mQ_{2i} + m^2 Q_{4i}) + \dots \quad (4.4.14)$$

Разложение Q_n в ряд по λ_P дает в низшем по λ_P приближении следующую зависимость

$$Q_n = Q_{ni} + \frac{1}{10} \lambda_P^2 m (2\Delta_{n2}^{(i)} + m\Delta_{n4}^{(i)}) + \dots \quad (4.4.15)$$

Подставляя сюда (4.4.14), получаем в низшем по S приближении выражения

$$Q_n = Q_{ni} + b_n S^2 + \dots, \quad b_n \equiv \frac{5m[2\Delta_{n2}^{(i)} + m\Delta_{n4}^{(i)}]}{2(1 + mQ_{2i})^2}, \quad (4.4.16)$$

из которых первое согласуется с разложением (4.2.42). Как следует из (4.4.2) и (4.4.14), в приближении $\lambda_M = m\lambda_P \sim S$ для любой функции $A(\varphi)$ зависимость $\langle A \rangle$ от S начинается с квадратичного по S слагаемого. Знак коэффициента b_n совпадает со знаком m . Величина b_n определяется балансом слагаемых в числителе (4.4.16) и при $m > 0$ снижается за счет знаменателя, тогда как при $m < 0$ значение $|b_n|$ возрастает за счет знаменателя.

Для примесных молекул в нематической матрице в приближении среднего поля выполняется соотношение $\lambda_P \sim S_m$ [307], и можно принять $\lambda_M \sim S_m$, где S_m – параметр ориентационной упорядоченности молекул матрицы. С учетом известной для примесных нематиков и холестериков зависимости [308,309]

$$S = AS_m + B \quad (4.4.17)$$

и соотношения $B \ll S_m$, в низшем по S_m приближении справедлива фо-

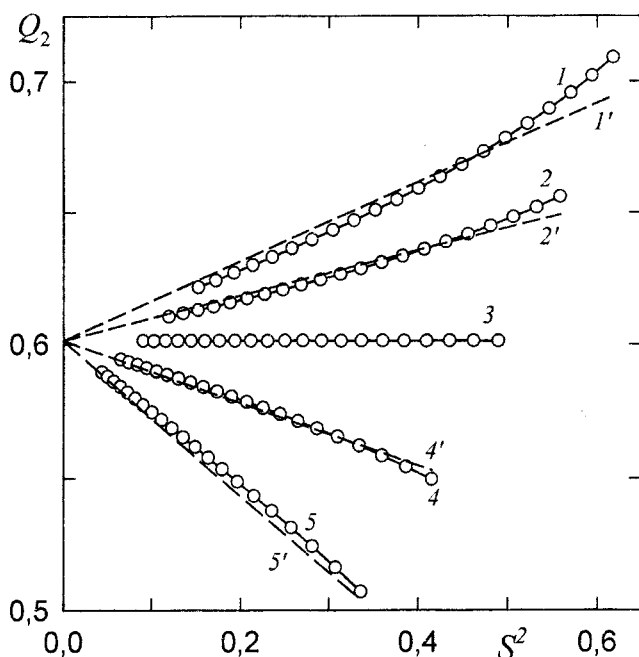


Рис. 4.17. Зависимости $Q_2(S^2)$, рассчитанные с функцией распределения (4.2.36) (1–5) и по формуле (4.4.16) (1'–5') при $m = \lambda_M/\lambda_P = 0.5$ (1, 1'), 0.25 (2, 2'), 0 (3), -0.25 (4, 4') и -0.5 (5, 5').

рмула (4.4.16) с заменой S на S_m . Это соответствует результатам феноменологической теории и эксперимента [234, 235, 300, 305].

Для проверки соотношений (4.4.16) при компьютерном моделировании в (4.2.36) использовались параметры $\lambda_2 = 6.5346$ и $\lambda_4 = -5.3239$ для молекулы 5CB при $T = 300$ К [289]. Варьируемый параметр $\lambda_P(S_0)$ находился из первого уравнения в (4.2.37) при изменении $S_0 = S(\lambda_M = 0)$ в интервале $0.3 \div 0.7$. Результаты расчета зависимостей $Q_2(S)$ представлены на рис. 4.17. В обычном для нематической фазы интервале $S^2 = 0.1 \div 0.4$ точные зависимости $Q_2(S^2)$ близки к линейным. В этой области формула (4.4.16) хорошо аппроксимирует точные зависимости $Q_2(S^2)$ при положительных и отрицательных значениях m . Таким образом, ее можно использовать для интерпретации экспериментальных зависимостей $Q_2(S^2)$ во всем интервале возможных значений m для каламитных нематических фаз. При высоких S , недостижимых для нематических ЖК, становится заметным вклад слагаемых $\sim S^n$ с $n \geq 3$ в изменение $Q_2(S)$.

4.4.1. Силы осцилляторов молекулярных переходов

Изменение конформации π -сопряженных молекул в ЖК, отражающее их адаптацию к анизотропным межмолекулярным взаимодействиям

ям и эффектам локальной упаковки, существенно влияет на электронные свойства молекул, приводя к спектральной неоднородности молекулярного ансамбля. Анизотропные спектральные свойства ансамбля становятся индикаторами изменения молекулярных и структурных параметров среды [248,273,300]. Рассмотрим линейные молекулы, у которых два плоских фрагмента связаны π -электронным сопряжением вдоль оси, совпадающей с продольной осью молекулы **l**. Будем считать, что в мезофазе имеет место свободное вращение молекул вокруг осей **l**, которое соответствует эффективной цилиндрической симметрии молекул. Угол внутреннего вращения φ определяет конформационное состояние молекулы и степень сопряжения фрагментов, а вместе с ними частоты $\omega_k(\varphi)$, силы осцилляторов $F_k(\varphi)$ и направления дипольных моментов $\mathbf{d}_k(\varphi)$ молекулярных переходов [209,232,233]. Далее будем полагать, что исследуемая полоса поглощения соответствует изолированному невырожденному электронному или колебательному переходу, чувствительному к изменению угла φ , а момент перехода \mathbf{d} составляет угол $\beta(\varphi)$ с осью **l**.

Измеряемое значение F силы осциллятора перехода в нематической фазе связано с интегральными (по рассматриваемой полосе поглощения) значениями компонент α_j коэффициента поглощения для световой волны, поляризованной параллельно ($j = \parallel$) или перпендикулярно ($j = \perp$) директору **n**, следующим выражением [300]

$$F \equiv \langle F(\varphi) \rangle = \frac{2c}{\pi\omega_p^2} \left(\frac{n_{b\parallel}}{f_{b\parallel}^2} \alpha_{\parallel} + \frac{2n_{b\perp}}{f_{b\perp}^2} \alpha_{\perp} \right). \quad (4.4.18)$$

Здесь c – скорость света в вакууме, $\omega_p = (4\pi N_A \rho e^2 / Mm)^{1/2}$ – плазменная частота, N_A – число Авогадро, ρ – плотность ЖК, M – молекулярный вес, e и m – заряд и масса электрона, n_{bj} – фоновые значения показателей преломления в пределах рассматриваемой полосы поглощения, обусловленные всеми другими молекулярными переходами. Фоновые значения компонент

$$f_{bj} = 1 + L_j(n_{bj}^2 - 1) \quad (4.4.19)$$

тензора локального поля связаны с экспериментально определяемыми компонентами L_j эффективного тензора Лорентца [300]. Для полос примесного поглощения в (4.4.18) следует $(\omega_p)^2$ заменить на $x(\omega_p)^2$, где x – концентрация примеси. В (4.4.18) скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение с функцией распределения $f(\varphi, \theta)$, учитывающей корреляцию конформационных и ориентационных степеней свободы молекул, или с функцией распределения $f(\varphi)$ (4.2.43) для нематической фазы. Формула (4.4.18) справедлива и для одноосных смектиков А, в которых усреднение $\langle \dots \rangle$ с функцией распределения $f(\varphi, \theta, Z)$ учитывает наличие кор-

реляции в изменении конформационной, ориентационной и позиционной (вдоль нормали Z к смектическим слоям) степеней свободы молекул.

В изотропной фазе измеряемое значение F_i дается формулой

$$F_i \equiv \langle F(\varphi) \rangle_i = \frac{6cn_{bi}}{\pi\omega_{pi}^2 f_{bi}^2} \alpha_i, \quad (4.4.20)$$

где $\omega_{pi} = (4\pi N_A \rho_i e^2 / Mm)^{1/2}$, ρ_i – плотность изотропной фазы, α_i – интегральный коэффициент поглощения исследуемой полосы, $f_{bi} = [(n_{bi})^2 + 2]/3$. Усреднение $\langle \dots \rangle_i$ проводится с функцией распределения $f_i(\varphi)$ для изотропной фазы. Различие функций $f(\varphi)$ и $f_i(\varphi)$ вследствие корреляции в изменении углов φ и θ для отдельных молекул является причиной зависимости F от фазового состояния среды.

Наиболее чувствительны к сопряжению электронные переходы типа π – π^* и n – π^* , лежащие в видимой и ближней УФ области спектра. Для большинства электронных переходов мезогенных молекул и их фрагментов (типа бифенила, стильбена, бензилиденанилина, а также нитро-, amino-, диалкиламино- и других замещенных фенильного кольца) выполняются условия $F(\varphi) = F(-\varphi) = F(\pi \pm \varphi)$ [209,232,233], и можно принять [272]

$$F(\varphi) = F_0 + F_2 \cos^2 \varphi \equiv F_2(b + \cos^2 \varphi), \quad (4.4.21)$$

где величина $F_0 = F(\varphi = \pi/2) \geq 0$ соответствует отсутствию сопряжения фрагментов. Параметр F_2 может быть положительным или отрицательным. В последнем случае вместо (4.4.21) имеем

$$F(\varphi) = |F_2|(|b| - \cos^2 \varphi) \quad (4.4.22)$$

с физически допустимыми значениями $|b| \geq 1$. Квантовохимический расчет электронных спектров бензилиденанилина и 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилина (МВВА) показывает [256], что для наиболее длинноволнового электронного π – π^* -перехода и близкого к нему более коротковолнового n – π^* -перехода, поляризованных вдоль длинной оси молекулярного остова ($\beta = 0$) выполняются соответственно зависимости (4.4.21) с $b = 0$ и (4.4.22) с $|b| = 1$, причем $\varphi = \varphi_N$ – угол между плоскостью мостикового фрагмента $-\text{CH}=\text{N}-$ и плоскостью N-фенильного кольца.

Подстановка (4.4.21) в (4.4.18) дает линейную зависимость $F(Q_2)$, из которой можно определить параметр [272]

$$Q_2 = (F - F_0)/F_2 \quad (4.4.23)$$

при известных реперных значениях $F_0 = F(\pi/2)$ и $F_2 = F(0) - F(\pi/2)$. При $F_0 = 0$ эта формула переходит в известную формулу Брауде [151,

209,232,233]. Они обе широко используются с величиной $\cos^2\varphi$ вместо Q_2 для определения значения φ в молекулярных изотропных средах без учета конформационной статистики молекул. При этом фактически определяется параметр φ_2 .

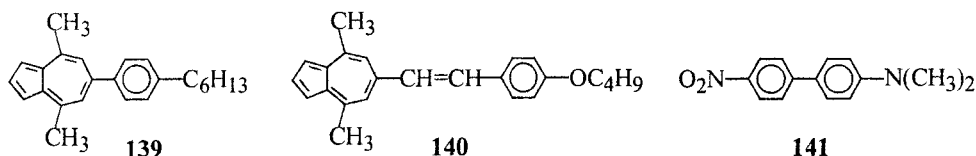
Зависимости $F(Q_2)$ и $Q_2(S)$ в (4.2.42), (4.4.16) обуславливают изменение $F(S)$, исследование которого наиболее удобно для полос примесного электронного поглощения красителей в области прозрачности ЖК матриц. С учетом (4.4.16), линейная зависимость $F(Q_2)$ соответствует универсальной зависимости [234]

$$F = F_i(1 + \kappa S_m^2 + \dots), \quad (4.4.24)$$

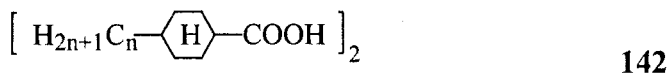
подтвержденной на большом числе примесных нематических ЖК [234, 235,300]. В качестве иллюстрации на рис. 4.18 показаны зависимости $F(S_m^2)$ для нормированных сил осцилляторов

$$F = \frac{C}{\rho} \left(\frac{n_{b\parallel}}{f_{b\parallel}^2} D_{\parallel} + \frac{2n_{b\perp}}{f_{b\perp}^2} D_{\perp} \right). \quad (4.4.25)$$

электронных переходов красителей



в нематической смеси гомологов *trans*-алкил-циклогексан-карбоновых кислот **142**.



В формуле (4.4.25) $C = \text{Const}$, D_j – интегральные компоненты оптической плотности образцов в пределах исследованных полос поглощения. В ароматическом остоле этих красителей имеется соответственно 1, 2 и 3 одинарных связи, вокруг каждой из которых вращение фрагментов остола изменяет их π -электронное сопряжение, а также частоты, поляризацию и силы осцилляторов электронных переходов. Спектральные характеристики электронных полос поглощения этих красителей в матрице **142** представлены в табл. 4.7.

Длинноволновая полоса электронного поглощения молекул **139** и **140** в видимой области спектра представляет собой плавную огибающую серии неразрешенных вибронных полос, относящихся к первому электронному переходу 4,6,8- CH_3 -замещенного азулена **143** [234], значительно возмущенному заместителями.

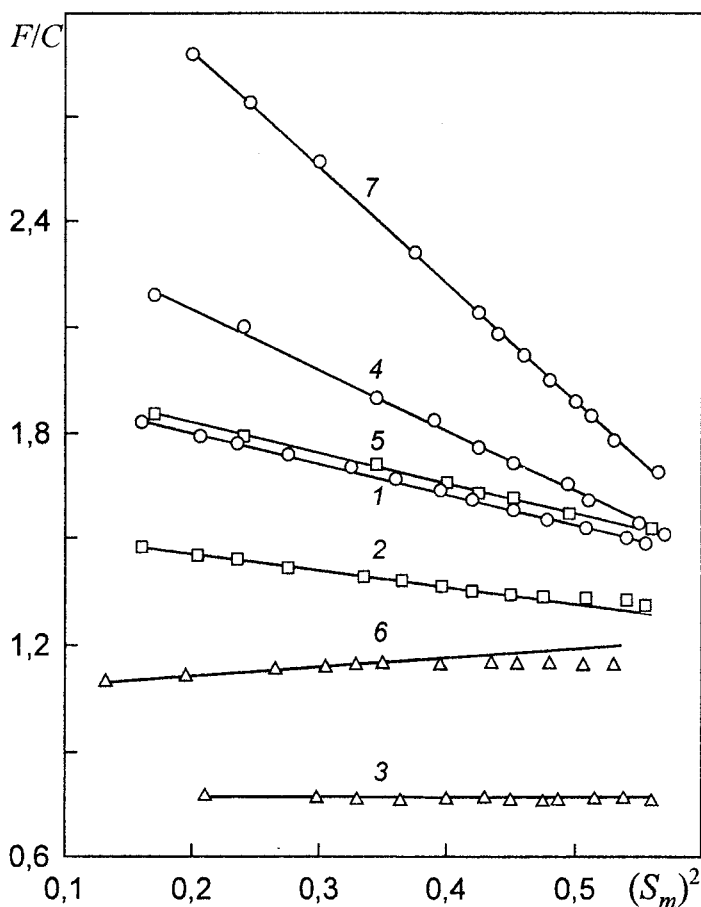
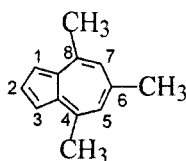


Рис. 4.18. Зависимости $F(S_m^2)$ для полос $\lambda_{max} = 355$ (1), 373 (2) и 565 нм (3) красителя **139**; $\lambda_{max} = 340$ (4), 404 (5) и 590 нм (6) красителя **140** и $\lambda_{max} = 395$ нм (7) красителя **141** в нематической матрице **142** [234].



143

При переходе от **143** к **139** и **140** эта полоса смещается bathochромно соответственно на 17 и 42 нм. Её интенсивность при переходе от **143** к **139** изменяется меньше, чем при переходе от **139** к **140**. Существенно, что в ряду **143–139–140** по мере усиления π -сопряжения азуленового кольца с другими фрагментами молекулярного остова изменяется и ориентация момента вибронного перехода, соответствующего максимуму длинноволновой полосы (угол β уменьшается). Изменение степени сопряжения азуленового кольца с фенильным кольцом (**140**) или мостиком $-\text{CH}=\text{CH}-$ (**141**) в результате изменения двугранного угла φ

Таблица 4.7

Толщины образцов d , концентрации (c) примесных молекул красителей 139-141 в нематических матрицах 142 и 5CB, положения максимумов λ_{max} , коэффициент экстинкции $\varepsilon_i(\lambda_{max})$, угол β ($\lambda = \lambda_{max}$) наклона момента перехода к продольной оси молекулярного остова, экстраполированные к $S_m = 0$ значения F_{extr}/C , экспериментальные значения F_i и параметры κ в (4.4.24) для электронных переходов этих красителей [234].

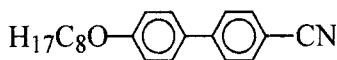
| Краситель | ЖК | d , мкм | c , моль/л | λ_{max} , нм | $\varepsilon_i(\lambda_{max})$, 10^3 л/(моль·см) | β , град. | F_{extr}/C | F_i/C | κ |
|-----------|-----|--------------|-----------------|-------------------------|--|--------------------|--------------|---------|----------|
| 139 | 142 | 43 | 0.029 | 355 | 6.09 | 17 | 1.98 | 1.91 | -0.454 |
| | | 43 | 0.029 | 373 | 4.71 | 0 | 1.54 | 1.48 | -0.291 |
| | | 68 | 0.137 | 565 | 0.34 | 54 | 0.76 | 0.76 | 0 |
| 140 | 142 | 18 | 0.020 | 340 | 26.37 | 12 | 2.49 | 2.45 | -0.689 |
| | | 18 | 0.020 | 404 | 21.98 | 0 | 2.00 | 2.04 | -0.425 |
| | | 68 | 0.140 | 590 | 0.44 | 35 | 1.07 | 1.07 | 0.216 |
| | 5CB | 28 | 0.021 | 407 | — | 0 | 3.81 | 3.68 | -0.367 |
| | | 28 | 0.134 | 580 | — | 40 | 0.49 | 0.48 | 0.248 |
| 141 | 142 | 70 | 0.010 | 395 | 20.71 | 0 | 3.56 | 3.67 | -0.886 |

между ними должно сопровождаться изменением $\beta(\varphi)$ для данного вибронного перехода. Удлинение цепи сопряжения в ряду 143–139–140 приводит к сильному возрастанию коэффициентов экстинкции $\varepsilon_i(\lambda_{max})$ более коротковолновых полос, для которых моменты переходов направлены вдоль длинной оси молекулярного остова (цепи сопряжения его фрагментов) и не зависят от φ . Поэтому обе пары коротковолновых полос в 139, 140 относятся к возбуждениям π -электронной системы всего ароматического остова. Длинноволновая полоса красителя 141 в нематической матрице 142 по положению и интенсивности согласуется с литературными данными [151] для этого объекта в изотропных растворителях и идентифицируется как электронное возбуждение π -сопряженной системы всей молекулы, поляризованное вдоль ее длинной оси.

Как видно из рис. 4.18, для всех примесных систем во всем интервале нематической фазы зависимость $F(S_m^2)$ (4.4.24) выполняется независимо от природы электронных переходов, (связанных с возбуждением отдельного молекулярного фрагмента или системы всех охваченных сопряжением фрагментов) и числа степеней свободы внутреннего вращения. Значения $F(S_m = 0)$, полученные экстраполяцией зависимостей (4.4.24), хорошо согласуются с экспериментальными значениями F_i в изотропной фазе. Для разных переходов одной примеси параметры κ различаются величиной и знаком, причем корреляция между величинами $|\kappa|$ и F_i отсутствует. Для полос одного типа в разных молекулах с ростом числа степеней свободы внутреннего вращения фрагментов, охваченных сопряжением, наблюдается монотонное возрастание $|\kappa|$.

Параметры κ для одних и тех же переходов зависят от ЖК матрицы. Переход от матрицы **142** к 5СВ сопровождается снижением $|\kappa|$ для полосы красителя **140** с $\lambda_{\max} = 404$ нм, но возрастанием κ для полосы $\lambda_{\max} = 590$ нм того же красителя.

Для длинноволнового электронного перехода ($\lambda_{\max} = 299$ нм), поляризованного вдоль длинной оси остова молекулы **8ОСВ**,



144

зависимость (4.4.24) с $\kappa = 0.6$ выполняется во всем интервале нематической фазы [305], а значение $F(S=0)$, полученное экстраполяцией линейной зависимости $F(S^2)$, совпадает с F_i . Максимальные значения $|\kappa| = 0.6 \div 0.9$ для электронных переходов красителей **139**–**141** и **8ОСВ** с $\beta = 0$ свидетельствуют о существенном возмущении электронной структуры примесных молекул с внутренним вращением в ЖК матрицах и изменении ближних межмолекулярных корреляций при возникновении в системе дальнего ориентационного порядка.

С учетом (4.4.16) коэффициент κ в (4.4.24) дается выражением

$$\kappa = \frac{5m[2\Delta_{22}^{(i)} + m\Delta_{24}^{(i)}]}{2(b + Q_{2i})(1 + mQ_{2i})^2} \quad (4.4.26)$$

и характеризует степень возмущения электронной структуры сопряженных мезогенных или примесных молекул с внутренним вращением за счет их ориентационного упорядочения в ЖК. Для конформационно-жестких молекул с $\Delta_{nq}^{(i)} = 0$ или для переходов с параметрами b , $|b| \gg 1$ имеем $\kappa = 0$. Это отвечает полосе $\lambda_{\max} = 565$ нм красителя **139**. В соответствии с отмеченными выше экспериментальными данными, величина κ не зависит от значения F_i . Для примесных молекул смена ЖК матрицы сопровождается изменением всех (кроме b) величин, входящих в κ . Это должно вести к изменению параметров κ для всех молекулярных переходов, что также соответствует эксперименту.

При $b > 0$ ($b < 0$, $|b| \geq 1$) знак κ совпадает (противоположен) со знаком m , а значение κ определяется величиной и знаком m . По характеру изменения $F(S)$ можно судить о знаке m и типе зависимостей $F(\varphi)$. Так, для азуленового красителя **140** в матрицах **142** и 5СВ значения $\kappa_1 < 0$ и $\kappa_2 > 0$ для полос с максимумами $\lambda_1^{(i)} = 404$ и $\lambda_2^{(i)} = 590$ нм в изотропной фазе отвечают значениям $m < 0$ и соответственно функциям $F(\varphi)$ типа (4.4.21) с $b > 0$ и (4.4.22) с $b < 0$. Для отмеченных полос красителя **140** при переходе от матрицы **142** к 5СВ отношение $|\kappa_1/\kappa_2| = (|b_2| - Q_2^{(i)})/(b_1 + Q_2^{(i)})$ снижается от 1.97 до 1.48, что соответствует возрастанию $Q_2^{(i)}$ и коррелирует с увеличением $\lambda_1^{(i)}$ [272]. При этом коротковолновый сдвиг азуленовой полосы $\lambda_2^{(i)}$ обусловлен увеличением полярности матрицы 5СВ по сравнению с матрицей **142** и согласуется

с аналогичными данными для азулена и его замещенных в изотропных растворителях [310].

Для разных переходов молекулы, чувствительных к изменению одного угла φ , различие параметров κ обусловлено различием знаков и величин параметров b для этих переходов. Причем при $b > 0$ более высокие значения κ отвечают меньшим значениям b . Максимальные значения κ отвечают переходам с $b = 0$ ($b \geq 0$) и $|b| = 1$ ($b < 0$) при $m < 0$. Для длинноволновых электронных π - π^* переходов бифенила, стильбена, бензилиденанилина и полученных при их 4,4'-замещении мезогенных молекул или красителей выполняется $b = 0$ [209,232,256], что объясняет наблюдение для молекул **139**, **140** зависимости (4.4.24) с высокими значениями κ и соотношением $|\kappa(m < 0)| > \kappa(m > 0)$ для разных переходов одной молекулы (табл. 4.7). При $b = 0$, $m = (-0.25) \div (-0.5)$ и приведенных выше значениях $\lambda_{2,4}$ для 5CB из (4.4.26) получаем величины $\kappa = (-0.199) \div (-0.494)$, которые перекрывают интервал экспериментальных значений $\kappa < 0$ для азуленовых красителей в разных нематических матрицах (табл. 4.7). Для $b = -1$ и $m = -0.25$ получаем величину $\kappa = 0.3$ того же порядка, что и κ_2 для полосы $\lambda_2^{(i)} = 590$ нм красителя **140** в матрицах **142** и 5CB.

Соответствие теоретической зависимости (4.4.24) и следствий (4.4.26) наблюдаемым экспериментальным фактам для большого числа рассмотренных выше и других соединений [300] показывает, что слагаемое $\lambda_M P_2(\cos\theta) \cos^2\varphi$ в (4.2.36) может служить хорошим первым приближением при учете корреляции конформационной и ориентационной степеней свободы молекул в чистых и примесных нематиках.

Сопоставление параметров $A = 0.655$, 0.476 и 0.520 в формуле (4.4.17) для красителей **139**, **140** и **141** в матрице **142** [308,309] с параметрами κ для электронных переходов одного типа в этих объектах показывает отсутствие прямой корреляции между A и κ , или m в (4.4.26). Величина и знак коэффициента m определяются балансом вкладов анизотропных стерических и дисперсионных межмолекулярных взаимодействий. Значение $m < 0$ отвечает уменьшению углов φ_k между сопряженными фрагментами остова и усилению этого сопряжения с ростом угла θ отклонения продольной оси молекулы **1** от директора **n**.

Для красителей **139**÷**141** это легко понять, исходя из пространственной структуры фрагментов их остова. При отличном от нуля значении φ между азуленовым и фенильным (мостиковым $-\text{CH}=\text{CH}-$) фрагментами остова **139** (**140**) отклонение оси **1** от **n** сопровождается увеличением поперечника остова в направлении нормали к плоскости **ln**, что соответствует сильному возмущению структуры матрицы. Минимизации этих стерических взаимодействий примесь–матрица отвечает

снижение φ и уплощение молекулярного остова примеси, сопровождаемое ростом сопряжения фрагментов и, соответственно, величины F . В предельном случае $\varphi = 0$ и совпадении плоскости остова с плоскостью zn поперечник молекулы примеси в направлении нормали к этой плоскости минимален и не зависит от угла отклонения оси z остова от директора. В отношении изменения копланарности фрагментов молекулярного остова красители **139**, **140** являются очень «мягкими» объектами. Как и в случае 6-фенилазулена [310], для красителя **139** стерическое отталкивание между атомами водорода в 5,7-позициях азуленового кольца и 2,6-позициях фенильного кольца существенно слабее, чем для атомов водорода в 2,6- и 2',6'-позициях бифенила и 8ОСВ. То же самое можно ожидать в отношении отталкивания между атомами водорода в 5(7)-позициях азуленового кольца и в мостиковом фрагменте $-\text{CH}=\text{CH}-$ красителя **140**. Это ведет к снижению угла φ_i между этими фрагментами и барьера вращения $\Delta U_i^{(0)}$ в (4.2.25), росту параметра r в (4.2.29) и значений Q_{2i} , $\Delta_{22}^{(i)}$ в (4.4.26).

В молекуле **141** концевой донорный фрагмент $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ неплоский и минимизация энергии стерических взаимодействий примесь–матрица может достигаться в результате поворота этого фрагмента вокруг связи, соединяющей его с фенильным кольцом. Такой поворот, как известно [151,209,232,233], приводит к тем же спектральным изменениям, что и обнаруженные для этой молекулы в матрице **142**.

Наряду со стерическими взаимодействиями, ориентационная упорядоченность и конформация молекулы зависят от анизотропных дисперсионных межмолекулярных взаимодействий. Снижение φ сопровождается ростом продольной компоненты γ_{zz} и анизотропии молекулярной поляризуемости $\Delta\gamma$, усилением анизотропного притяжения молекул и снижением энергии мезофазы. Если изменение углов φ_k слабо влияет на форму молекулы и энергию стерических межмолекулярных взаимодействий, то с ростом S следует ожидать снижения φ_k , усиления сопряжения молекулярных фрагментов и увеличения F для $\pi-\pi^*$ -переходов, как это имеет место для длинноволновой полосы собственного поглощения 8ОСВ и других объектов [300].

4.4.2. Дихроизм полос поглощения и измеряемые параметры порядка

Для одноосных ЖК измеряемыми параметрами являются дихроичные отношения

$$N_1 = \alpha_{\parallel} / \alpha_{\perp}, \quad N_2 = \alpha_{\perp} / \alpha_i. \quad (4.4.27)$$

интегральных компонент α_j коэффициента поглощения образца в пределах исследуемой полосы поглощения или компонент интегральной оптической плотности $D_j \sim \alpha_j$. Сравнение выражений (4.4.18) и (4.4.20) дает

$$\frac{F}{F_i} = \frac{N_2 g_2}{3} (N_1 g_1 + 2), \quad (4.4.28)$$

где поправочные факторы имеют вид

$$g_1 = \frac{n_{b\parallel} f_{b\perp}^2}{n_{b\perp} f_{b\parallel}^2}, \quad g_2 = \frac{\rho_i n_{b\perp} f_{bi}^2}{\rho n_{bi} f_{b\perp}^2}. \quad (4.4.29)$$

Формула (4.4.28), эквивалентная формуле (4.4.25), не зависит от изменения $\beta(\varphi)$ и особенностей ориентационного упорядочения одноосных или двуосных молекул в одноосном ЖК. Для полос поглощения с $F = F_i$ формула (4.4.28) дает уравнение, которое вместе с условием $L_{\parallel} + 2L_{\perp} = 1$ позволяет определить компоненты L_j в (4.4.19). В этом состоит один из методов определения компонент L_j в одноосных молекулярных средах из экспериментальных данных [300].

Для собственных и примесных молекул с эффективной цилиндрической симметрией в одноосной молекулярной среде справедливы следующие выражения [248,273]

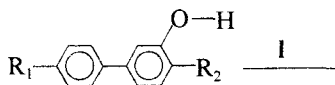
$$\sigma = \frac{N_1 g_1 - 1}{N_1 g_1 + 2}, \quad N_2 g_2 = \frac{F}{F_i} (1 - \sigma). \quad (4.4.30)$$

Здесь введен параметр

$$\sigma = \langle F(\varphi) S_{\beta}(\varphi) P_2(\cos \theta) \rangle / F, \quad (4.4.31)$$

и использовано обозначение $S_{\beta}(\varphi) = [3\cos^2\beta(\varphi) - 1]/2$. Первая из формул (4.4.30) показывает ошибочность распространенного в литературе убеждения, что использование дихроизма N_1 позволяет исключить зависимость сил осцилляторов молекулярных переходов от температуры и фазового состояния ЖК. Введение эффективного параметра S_{β}^* соотношениям $\sigma = SS_{\beta}^*$ показывает, что даже при отсутствии корреляции в изменении углов φ и θ величина $S_{\beta}^* = \langle F(\varphi) S_{\beta}(\varphi) \rangle / F$ зависит от вида функций $F(\varphi)$ и $S_{\beta}(\varphi)$. Если ось внутреннего вращения фрагментов не параллельна продольной оси молекулы \mathbf{l} , то для отдельных переходов с фиксированным значением $F = F_i$, локализованных на фрагментах, связанных внутренним вращением, зависимость $S_{\beta}(\varphi)$ будет иметь место. Примером такого перехода может служить валентное колебание связи О–Н в приведенной ниже линейной молекуле.

В зависимости от угла φ между плоскостью $C_{\text{PH}}\text{--O--H}$ и фенильным кольцом угол β между связью О–Н и \mathbf{l} может изменяться от 0 до 120°.



Для таких переходов измеряется параметр $\sigma = \langle S_\beta(\varphi)P_2(\cos\theta) \rangle$, а при отсутствии корреляции в изменении углов φ и θ будет $S_\beta^* = \langle S_\beta(\varphi) \rangle$. Для переходов с фиксированными значениями $F = F_i$ и S_β формулы (4.4.30) переходят в обычно используемые выражения с $\sigma = SS_\beta$.

Параметры σ и N_1 могут различаться также для переходов с одинаковыми значениями $\beta = \text{Const}$, но различной зависимостью $F(\varphi)$. В дополнение к смешиванию молекулярных возбуждений за счет эффектов локального поля [300,311], это показывает еще одну причину того, что в ИК спектрах нематических ЖК часто наблюдается различие дихроизма N_1 для полос с одинаковой поляризацией $\mathbf{d}_k \parallel \mathbf{l}$ [312-317]. Такое различие N_1 обычно связывают с различием углов β_k для соответствующих переходов, а значение $\beta = 0$ приписывают полосе с максимальным значением N_1 [312-317]. Как следует из (4.4.31), при этом за величину S фактически принимают максимальное значение измеряемого параметра

$$S^* = \langle F(\varphi)P_2(\cos\theta) \rangle / F, \quad (4.4.32)$$

который в действительности сводится к S только при отсутствии корреляции в изменении углов φ и θ . Поэтому дихроизм N_1 полос с $\beta = 0$ является пока единственным известным измеряемым параметром, непосредственно связанным с корреляцией между конформационной и ориентационной степенями свободы сопряженных молекул. Это можно использовать для установления наличия обсуждаемой корреляции [248,273].

В работе [318] наблюдалось различие дихроизма N_1 полос электронного поглощения примесных молекул MBVA с максимумами $\lambda_1 = 325$ и $\lambda_2 = 285$ нм в области прозрачности нематической матрицы **142** при малой концентрации примеси, когда отсутствует смешивание молекулярных возбуждений за счет резонансных диполь-дипольных взаимодействий примесь-примесь и примесь-матрица [311]. Эти полосы относятся соответственно к переходам типа $\pi-\pi^*$ и $n-\pi^*$ с одинаковым значением $\beta = 0$ и функциями $F_1(\varphi) = a_1 \cos^2 \varphi$ и $F_2(\varphi) = a_2 \sin^2 \varphi$ [256, 300], где φ – угол между плоскостью мостикового фрагмента $-N=CH-$ и плоскостью N -фенильного кольца молекулы MBVA. Для этих полос из (4.4.32) следуют соотношения

$$S_1^* = M/Q_2, \quad S_2^* = (S - M)/(1 - Q_2), \quad (4.4.33)$$

где $M = \langle P_2(\cos\theta)\cos^2\varphi \rangle$ – смешанный параметр ориентационно-конформационного порядка примесных молекул MBVA. С учетом значений $S_1^* = 0.71$ и $S_2^* = 0.66$ [318] из (4.4.33) получаем

$$S = S_2^* + Q_2[S_1^* - S_2^*], \quad S_2^* < S < S_1^*. \quad (4.4.34)$$

Различие значений S и $S_{1,2}^*$ соответствует неравенству $M > SQ_2$ и однозначно свидетельствует о наличии корреляции в изменении углов φ и θ , независимо от каких-либо предположений о функции распределения $f(\varphi, \theta)$ примесных молекул MBBA в матрице **142**. Незначительное различие параметров S_1^* и S_2^* соответствует заметному различию отвечающих им значений $N_{\text{lg}1} = 8.3$ и 6.8 , что показывает высокую чувствительность дихроизма как индикатора корреляции между конформационной и ориентационной степенями свободы молекул. В рамках модели (4.2.36) с учетом (4.4.12) и $S_1^* \equiv KS$ соотношения (4.4.34) означают $\lambda_M > 0$. Переход от красителей **139÷141** к MBBA в одной и той же матрице **142** сопровождается сменой знака λ_M , связанной с изменением баланса вкладов анизотропных стерических и дисперсионных взаимодействий примесь–матрица.

Рассмотрим влияние корреляции конформационной и ориентационной степеней свободы на измеряемые значения $\sigma = S^*$ для переходов с углом $\beta = 0$, не зависящим от φ . В линейном по λ_M приближении из (4.4.21), (4.4.22), (4.4.32) следуют выражения [273]

$$S^* = S_0 + \lambda_M Q_2^{(i)} \Delta_P^{(0)} \left[1 + \frac{\Delta_{22}^{(i)}}{Q_2^{(i)} [b + Q_2^{(i)}]} \right], \quad (b \geq 0) \quad (4.4.35)$$

$$S^* = S_0 + \lambda_M Q_2^{(i)} \Delta_P^{(0)} \left\{ 1 - \frac{\Delta_{22}^{(i)}}{Q_2^{(i)} [|b| - Q_2^{(i)}]} \right\}. \quad (b < 0, |b| \geq 1) \quad (4.4.36)$$

Их сравнение с формулой (4.4.7) и учет неравенств (4.2.21) показывает, что при $\lambda_M > 0$ для величин $S_1^* = S^*(b = 0)$ и $S_2^* = S^*(b < 0, |b| = 1)$ выполняются соотношения

$$S_2^* < S_{(b>1)}^* < S < S_{(b>0)}^* < S_1^*. \quad (4.4.37)$$

Для полос поглощения с $b, |b| \gg 1$ имеем $S^* \approx S$. При $\lambda_M < 0$ значения $\kappa < 0$ для полос с $b \geq 0$ соответствуют неравенству $S^* < S$, что коррелирует с относительно низкими значениями S^* (Σ в обозначениях [234]) для подобных полос поглощения красителей **139÷141** в матрицах **142** и 5CB [234,235]. При $\lambda_2 = 6.5346$, $\lambda_4 = -5.3239$, $S_0 = 0.5$ и $\lambda_P(S_0) = 2.324$ из приведенных выше формул получаем: $\Delta S = S - S_0 = \Delta S^* = 0.1066\lambda_M$ при $b, |b| \gg 1$; $\Delta S_1^* = 0.1302\lambda_M$ при $b = 0$ в (4.4.35); $\Delta S_2^* = 0.0709\lambda_M$ при $|b| = 1$ в (4.4.36). Это показывает более слабое влияние величин b и $|b|$ на зависимость $S^*(\lambda_M)$ в (4.4.35) и (4.4.36), чем на значения параметров κ (4.4.26), что также соответствует эксперименту [234]. На рис. 4.19 представлены зависимости параметров $K_{2n} = \langle P_2(\cos\theta)\cos^n\varphi \rangle / SQ_n$, $S_{1,2}^*$ и

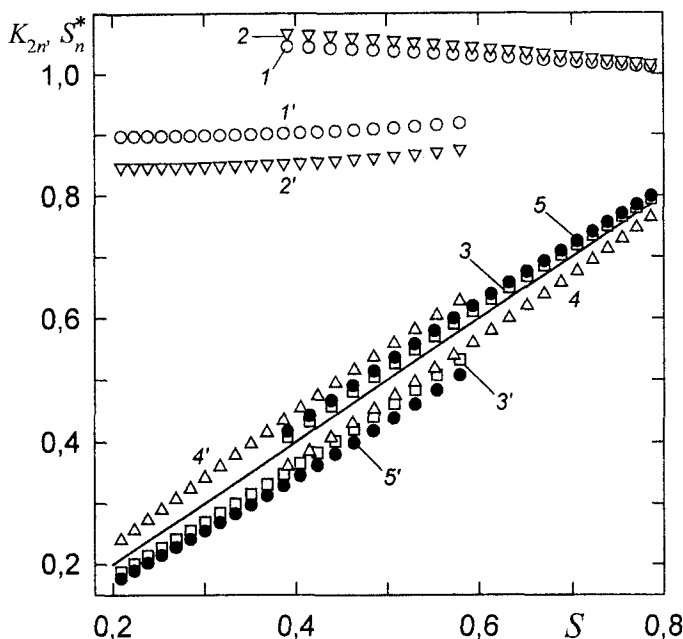


Рис. 4.19. Зависимости параметров K_{22} ($1, 1'$), K_{24} ($2, 2'$), S_1^* ($3, 3'$), S_2^* ($4, 4'$) и S_3^* ($5, 5'$) от параметра порядка S , рассчитанные с функцией распределения (4.2.36) при указанных в тексте значениях $\lambda_{2,4}$ для $\lambda_M/\lambda_P = 0.5$ ($1 \div 5$) и -0.5 ($1' \div 5'$) [248]. Сплошная линия соответствует равенству $S^* = S$.

S_3^* (4.4.39) от S , рассчитанные с функцией распределения (4.2.36) при указанных выше значениях $\lambda_{2,4}$ и дискретном изменении параметра $\lambda_P(S_0)$ при варьировании $S_0 = S(\lambda_M = 0)$ в интервале $0.3 \div 0.7$ с шагом 0.02. Как видно из рисунка, при значениях $m = \lambda_M/\lambda_P$, соответствующих реальным объектам [41,193], различие $S < S_1^*$ ($m > 0$) несущественное, что согласуется с данными эксперимента [318] для МВВА.

Для полосы ИК поглощения, соответствующей валентному колебанию связи С—С между фенильными кольцами в несимметричных 4,4'-замещенных бифенила можно принять [39,40]

$$F(\varphi) = F_4 \cos^4 \varphi, \quad (4.4.38)$$

чему в (4.4.32) отвечает значение

$$S_3^* = \langle P_2(\cos \theta) \cos^4 \varphi \rangle / Q_4. \quad (4.4.39)$$

В линейном по λ_M приближении отсюда следует

$$S_3^* = S_0 + \lambda_M Q_6^{(i)} \Delta_P^{(0)} / Q_4^{(i)}. \quad (4.4.40)$$

Сравнение этого выражения с формулой (4.4.35) при $b = 0$ и учет неравенства $Q_6^{(i)} Q_2^{(i)} \geq [Q_4^{(i)}]^2$, следующего из первого неравенства (4.2.18) при $n = 3$ и $q = 1$, показывают, что при $\lambda_M > 0$ выполняется $S_3^* > S_1^*$. С

учетом выражений $S_1^* = K_{22}S$ и $S_3^* = K_{24}S$ это эквивалентно соотношению $K_{24} > K_{22}$. Из рисунка 4.19 видно, что при $m > 0$ это различие пренебрежимо мало. Для интерпретации спектральных данных представляет интерес связь дихроизма N_2 с параметрами S^* и F

$$N_2 g_2 = F(1 - S^*)/F_i, \quad (4.4.41)$$

которая следует из (4.4.30). Проведенный анализ показывает, что для молекулярных переходов с функциями $F(\varphi)$ типа (4.4.21) при $b > 0$ и типа (4.4.38) можно в (4.4.41) положить $S^* = S$ и использовать отношение $N_2 g_2/(1-S)$ для исследования зависимости $F(S)$, как в работах [39,40,305]. При $\lambda_M < 0$ различие параметров $S_2^* > S > S_1^* > S_3^*$ более существенное и приближение $S^* = S$ в (4.4.41) менее обоснованно.

Изложенное выше показывает, что учет спектральной неоднородности молекул, связанной с неоднородностью их конформационного распределения и электронных свойств, существенно расширяет возможности поляризационных спектральных исследований одноосных статистически упорядоченных молекулярных сред различной природы. Дихроизм полос поглощения, чувствительных к π -сопряжению и внутреннему вращению молекулярных фрагментов, непосредственно связан с наличием корреляции между конформационной и ориентационной степенями свободы сопряженных молекул и является чувствительным индикатором такой корреляции. Кроме дихроизма и сил осцилляторов полос поглощения, индикаторами корреляции между конформационным и ориентационным распределениями молекул могут быть и другие измеряемые параметры, такие как степени деполяризации полос комбинационного рассеяния света и флуоресценции молекул с π -сопряженными фрагментами. Для их использования необходимо установить взаимосвязь интенсивностей поляризованных полос комбинационного рассеяния и флуоресценции с конформационными, ориентационными и смешанными параметрами порядка молекул.

4.4.3. Поляризуемость сопряженных молекул в нематической фазе

Тензор поляризуемости $\hat{\alpha}$ изолированной молекулы непосредственно связан с ее конформацией, структурой электронного и колебательного спектров. В конденсированной среде и, в частности, в ЖК изменение конформации и спектральных свойств молекул за счет межмолекулярных взаимодействий различной природы сопровождается изменением тензора $\hat{\gamma}$ эффективной молекулярной поляризуемости. При корректном учете поправок на анизотропию локального поля световой волны экспериментально определяемые параметры (3.2.4) этого тензо-

ра могут служить чувствительными индикаторами взаимосогласованного характера молекулярных и структурных превращений в пределах мезофазы и при фазовых переходах. Для типичных мезогенных молекул ароматический остов, включающий систему π -сопряженных фрагментов, вносит определяющий вклад в параметры $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$. Поэтому наиболее сильной зависимости параметров $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$ от упорядоченности и фазового состояния ЖК следует ожидать для молекул с внутренним вращением фрагментов, влияющим на их сопряжение.

Рассмотрим изменение параметров $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$ для молекул с эффективной цилиндрической симметрией и одной актуальной степенью свободы внутреннего вращения вокруг связи, параллельной продольной молекулярной оси **1**. В области прозрачности ЖК компоненты $\gamma_j(\omega)$ в системе директора можно представить в виде

$$\gamma_j(\omega) = C \sum_k \left\langle \frac{F_k(\varphi) d_j[\theta, \beta_k(\varphi)]}{\omega_k^2(\varphi, \theta) - \omega^2 + i\omega\Gamma_k(\varphi, \theta)} \right\rangle. \quad (4.4.42)$$

Здесь $C = (\omega_p)^2/4\pi N$, N – число молекул в единице объема, суммирование ведется по всем молекулярным переходам, параметры $d_j[\theta, \beta_k(\varphi)]$ даются формулами

$$\begin{aligned} d_{\parallel}[\theta, \beta_k(\varphi)] &= \frac{1}{3} \left[1 + 2S_{\beta k}(\varphi) P_2(\cos \theta) \right], \\ d_{\perp}[\theta, \beta_k(\varphi)] &= \frac{1}{3} \left[1 - S_{\beta k}(\varphi) P_2(\cos \theta) \right], \end{aligned} \quad (4.4.43)$$

где $S_{\beta k} = [3\cos^2\beta_k(\varphi) - 1]/3$. Усреднение $\langle \dots \rangle$ в (4.4.42) проводится с функцией распределения $f(\varphi, \theta)$. Компоненты $\gamma_j(\omega)$ определяются из показателей преломления $n_j(\omega)$ ЖК в области прозрачности, когда выполняются соотношения $(\omega_k - \omega) \gg \Gamma_k/2$, $(\omega_k - \omega) \gg (\omega_k - \langle \omega_k \rangle)$ и можно пренебречь зависимостью величин ω_k и Γ_k от φ, θ . В этой области дисперсия $\gamma_j(\omega)$ определяется длинноволновыми электронными переходами с малыми углами $\beta(\varphi)$. Данные табл. 4.7 для родственных полос $\lambda_{max} = 355$ и 340 нм красителей **139** и **140** показывают слабую зависимость β от длины цепи сопряжения фрагментов молекулярного остова и степени этого сопряжения. Поэтому можно предполагать слабую зависимость $\beta(\varphi)$ для таких переходов и пренебречь ею в (4.4.42) для компонент $\gamma_j(\omega)$ в области прозрачности ЖК.

Зависимость $F_k(\varphi)$ выберем в виде (4.3.20), где все F_{0k} положительны, а F_{2k} могут быть положительны и отрицательны. В (4.4.42) выделим группу переходов, для которых параметры $F_n = F_{0n}$ не зависят от конформации молекулы, и представим $\gamma_j(\omega)$ суммой слагаемых

$$\gamma_j(\omega) = \gamma_{0j}(\omega) + \gamma_{Qj}(\omega), \quad (4.4.44)$$

которые даются выражениями

$$\gamma_{0j}(\omega) = C \sum_n \frac{F_n \langle d_j(\theta, \beta_n) \rangle}{\omega_n^2 - \omega^2}, \quad \gamma_{Qj}(\omega) = C \sum_q \frac{\langle F_q(\varphi) d_j(\theta, \beta_q) \rangle}{\omega_q^2 - \omega^2}. \quad (4.4.45)$$

Среднее значение поляризуемости $\bar{\gamma}(\omega)$ является аналогичной (4.4.44) суммой слагаемых

$$\bar{\gamma}_0(\omega) = \frac{C}{3} \sum_k \frac{F_{0k}}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad \bar{\gamma}_Q(\omega) = Q_2 \frac{C}{3} \sum_q \frac{F_{2q}}{\omega_q^2 - \omega^2}. \quad (4.4.46)$$

Для молекул, у которых дисперсия $\hat{\gamma}(\omega)$ в видимой области определяется одним длинноволновым электронным переходом, чувствительным к сопряжению и зависящим от изменения Q_2 , из (4.4.23) и (4.4.46) следует установленная ранее эмпирическим путем пропорциональность между коэффициентом экстинкции для этого электронного перехода с $F_0 = 0$ и экзальтацией молекулярной рефракции $R_i \sim \bar{\gamma}_Q(\omega)$ [151]. Относительный вклад $\bar{\gamma}_Q(\omega)$ в значение $\bar{\gamma}(\omega)$ определяется спектральным положением переходов и знаками параметров F_{2q} . При взаимной компенсации слагаемых в $\bar{\gamma}_Q(\omega)$ и фиксированном значении ω зависимость величины $\bar{\gamma}(\omega) = \bar{\gamma}_0(\omega)$ от температуры и фазового состояния ЖК будет следствием изменения межмолекулярных взаимодействий. В общем случае величина $\bar{\gamma}_Q(\omega)$ определяется изменением параметра Q_2 и, согласно (4.2.42), для $\bar{\gamma}(\omega)$ можно ожидать зависимость

$$\bar{\gamma} = \bar{\gamma}(0)(1 + \kappa_1 S^2 + \dots). \quad (4.4.47)$$

Экстраполированное к $S = 0$ значение $\bar{\gamma}(0)$ может несколько отличаться от величины $\bar{\gamma}_i$ для изотропной фазы из-за изменений межмолекулярных взаимодействий ближнего порядка при переходе N-I.

Анизотропия поляризуемости $\Delta\gamma = (\gamma_{||} - \gamma_{\perp})/S$ состоит из слагаемых

$$\Delta\gamma_0(\omega) = C \sum_k \frac{F_{0k} S_{\beta k}}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad \Delta\gamma_Q(\omega) = C Q_2 K(\Delta T) \sum_q \frac{F_{2q} S_{\beta q}}{\omega_q^2 - \omega^2}, \quad (4.4.48)$$

где $K(\Delta T)$ дается формулой (4.4.12). При слабом изменении $K(\Delta T)$ в пределах мезофазы, что следует из рис. 4.19, для $\Delta\gamma$ следует ожидать выполнения зависимости

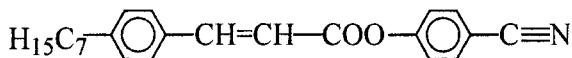
$$\Delta\gamma = \Delta\gamma(0)(1 + \kappa_2 S^2 + \dots). \quad (4.4.49)$$

Продольная $\gamma_l = \bar{\gamma} + 2\Delta\gamma/3$ и поперечная $\gamma_t = \bar{\gamma} - \Delta\gamma/3$ компоненты поляризуемости даются выражениями

$$\gamma_l = \frac{C}{3} \left\{ \sum_k \frac{F_{0k}(1 + 2S_{\beta k})}{\omega_k^2 - \omega^2} + Q_2 \sum_q \frac{F_{2q}[1 + 2K(\Delta T)S_{\beta q}]}{\omega_q^2 - \omega^2} \right\}, \quad (4.4.50)$$

$$\gamma_t = \frac{C}{3} \left\{ \sum_k \frac{F_{0k}(1 - S_{\beta k})}{\omega_k^2 - \omega^2} + Q_2 \sum_q \frac{F_{2q}[1 - K(\Delta T)S_{\beta q}]}{\omega_q^2 - \omega^2} \right\}. \quad (4.4.51)$$

Поскольку $S_{\beta q} \leq 1$, то в общем случае $\Delta\gamma_Q/\bar{\gamma}_Q \leq 3K(\Delta T)$. Если дисперсия $\hat{\gamma}(\omega)$ в видимой области определяется одним длинноволновым электронным переходом с $\beta = 0$, то $\Delta\gamma_Q/\bar{\gamma}_Q = 3K(\Delta T)$ и при $K(\Delta T) \approx 1$ компонента γ_l не зависит от Q_2 , а при $\beta = 90^\circ$ компонента γ_t не зависит от Q_2 . Все эти особенности изменения параметров $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$ и $\gamma_{l,t}$ были исследованы для гомологов ряда nCB [236] и ЖК 145 [319]



145

с использованием рефрактометрических данных и экспериментальных значений L_j и S .

В молекулах nCB длинноволновый электронный переход поляризован вдоль длинной оси молекулярного остова [305] и не дает вклад в компоненту поляризуемости γ_t , в соответствии с чем наблюдается независимость γ_t от фазового состояния ЖК вблизи данного перехода при $\lambda = 420$ нм и слабое снижение γ_t с ростом S при $\lambda = 589$ нм [236]. На рис. 4.20 приведены экспериментальные зависимости $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$ от S^2 для 5CB и 7CB. Параметры их аппроксимации зависимостями (4.4.47) и (4.4.49) представлены в табл. 4.8.

Как видно из рисунка, экспериментальные зависимости хорошо аппроксимируются теоретическими с коэффициентом корреляции не ниже 0.946. Табличные значения $\bar{\gamma}(0)$ согласуются с измеренными значениями γ_l в изотропной фазе. При $\lambda = 589$ нм инкремент $\delta[\bar{\gamma}(0)]$ на CH_2 – группу составляет 1.71 \AA^3 и близок к экспериментальному 1.76 \AA^3 для γ_l . Инкремент $\delta[\Delta\gamma(0)] = 0.20 \text{ \AA}^3$ на CH_2 – группу для рассматриваемых гомологов ниже значения 0.35 \AA^3 для алкильной цепи в *транс*-конформации [300], что связано с конформационной подвижностью концевых метиленовых фрагментов цепей. При $\lambda = 420$ нм отношение

$$\frac{\Delta\gamma_Q}{\bar{\gamma}_Q} = \frac{\Delta\gamma_S}{\bar{\gamma}_S} = \frac{\kappa_2 \Delta\gamma(0)}{\kappa_1 \bar{\gamma}(0)} \quad (4.4.52)$$

равно 3.12. С учетом значения $\beta_2 \leq 54.7^\circ$ для второго электронного перехода 5CB [305,320] это свидетельствует о значении $K(\Delta T) > 1$.

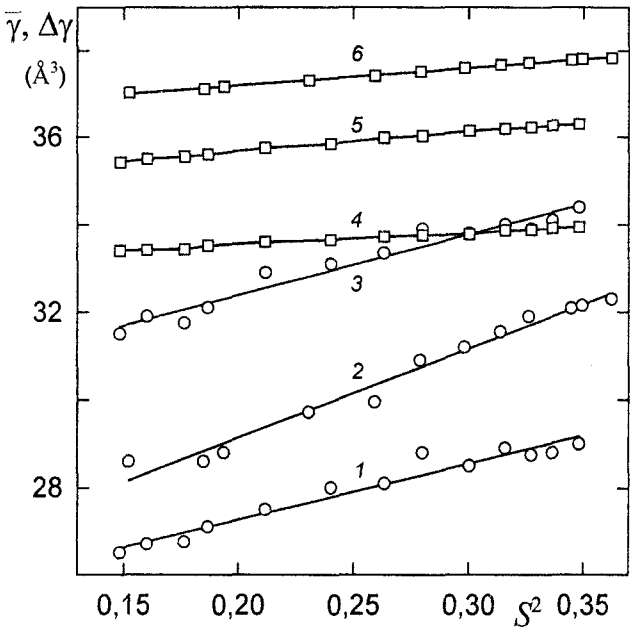


Рис. 4.20. Зависимости параметров $\Delta\gamma$ (1÷3) и $\bar{\gamma}$ (4÷6) в нематической фазе ЖК 5CB (1, 3÷5) и 7CB (2, 6) от параметра порядка S при $\lambda = 589$ (1, 2, 4, 6) и 420 нм (3, 5).

Таблица 4.8

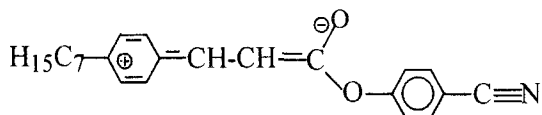
Экспериментальные значения γ_i (\AA^3) в изотропной фазе и параметры аппроксимации $\bar{\gamma}(0)$, $\Delta\gamma(0)$ (\AA^3) и $\kappa_{1,2}$ зависимостей $\bar{\gamma}(S)$, $\Delta\gamma(S)$ формулами (4.4.47), (4.4.49) в нематической фазе ЖК 5CB и 7CB при различных длинах световой волны λ

| ЖК | λ , нм | γ_i | $\bar{\gamma}(0)$ | κ_1 | $\Delta\gamma(0)$ | κ_2 |
|-----|----------------|------------|-------------------|------------|-------------------|------------|
| 5CB | 589 | 33.10 | 32.98 | 0.084 | 24.70 | 0.520 |
| 7CB | 589 | 36.62 | 36.39 | 0.111 | 25.09 | 0.807 |
| 5CB | 420 | 34.98 | 34.78 | 0.128 | 29.61 | 0.469 |

В нематической фазе ЖК 145 в пределах ошибки эксперимента величина $\bar{\gamma}(\omega)$ не зависит от температуры. Это соответствует взаимной компенсации слагаемых в $\bar{\gamma}_Q(\omega)$ (4.4.46). С ростом ориентационного порядка компонента γ_l увеличивается, а γ_t уменьшается, что приводит к быстрому росту анизотропии $\Delta\gamma$. Дисперсии компонент $\gamma_{l,t}$ заметно различаются. При $\Delta T = 10^\circ$ изменение λ от 589 до 420 нм сопровождается ростом γ_l на 1.3 \AA^3 , в то время как $\delta\gamma_l = 8.4 \text{ \AA}^3$. Это говорит о том, что в данной области спектра в дисперсию γ_l основной вклад дает длинноволновый электронный переход, поляризованный вдоль цепи сопряжения остова. Величина γ_t определяется более коротковолновым переходом, поляризованным перпендикулярно оси остова.

Из-за разрыва цепи сопряжения остова фрагментом СОО следует ожидать, что длинноволновые электронные переходы молекулы **145** определяются π -сопряжением акцепторного фрагмента СОО с мостиковым фрагментом $\text{CH}=\text{CH}$ и фенильным кольцом, а длинноволновая структура спектра **145** подобна той же для стильбена. С ростом ориентационного порядка мезофазы оптимальная конформация остова **145** может изменяться за счет поворота фенильного кольца относительно мостикового фрагмента $\text{CH}=\text{CH}$ вокруг соединяющей их одинарной связи. Известно, что уменьшение угла ϕ между этими фрагментами в стильбене сопровождается ростом силы осциллятора длинноволнового электронного перехода ($q = 1$), поляризованного вдоль оси сопряжения, и снижением силы осциллятора второго перехода ($q = 2$), поляризованного перпендикулярно оси сопряжения [232]. Для молекулы **145** это означает, что $F_{21} > 0$ и $F_{22} < 0$, и объясняет температурное поведение и дисперсию компонент γ_{lt} . Отсюда следует также, что для обоих рассматриваемых переходов произведения $F_{2q}S_{\beta q}$ положительны и увеличивают значение $\Delta\gamma_O(\omega)$ (4.4.48).

Приведенные на рис. 4.21 данные, полученные с использованием экспериментальных значений L_j , подтверждают ожидаемую зависимость (4.4.49). Эффект влияния упорядоченности молекул на $\Delta\gamma$ не мал и $\kappa_2 = 0.7$, а полное изменение $\Delta\gamma$ в нематической фазе составляет около 30%. Усиление сопряжения акцепторного фрагмента СОО и фенильного кольца с ростом ориентационной упорядоченности нематической фазы подтверждается приведенной на рис. 4.21 зависимостью $F(S^2)$ (4.4.24) для силы осциллятора (4.4.25) полосы ИК поглощения $\nu = 1740 \text{ см}^{-1}$, относящейся к валентному колебанию $\text{C}=\text{O}$ фрагмента СОО. Наличие резонансной структуры



усиливает полярный характер связи $\text{C}=\text{O}$ и повышает интенсивность соответствующей ей полосы ИК поглощения. Уменьшение угла ϕ между фенильным кольцом и мостиковым фрагментом усиливает их сопряжение и стабилизирует рассматриваемую резонансную структуру. Рост отношения F/F_i для обсуждаемой полосы поглощения непосредственно следует из (4.4.30) при экспериментально наблюдаемом постоянстве дихроизма $N_1 = D_{\parallel}/D_{\perp} \approx 1$ и возрастании дихроизма $N_2 = D_{\perp}/D_i$ с ростом ΔT . Параметр $\kappa = 0.63$ в (4.4.24) для данной полосы близок к параметру κ_2 в (4.4.49).

Из представленных данных для типичных ЖК следует, что изменения структурной упорядоченности, конформационного состояния, эле-

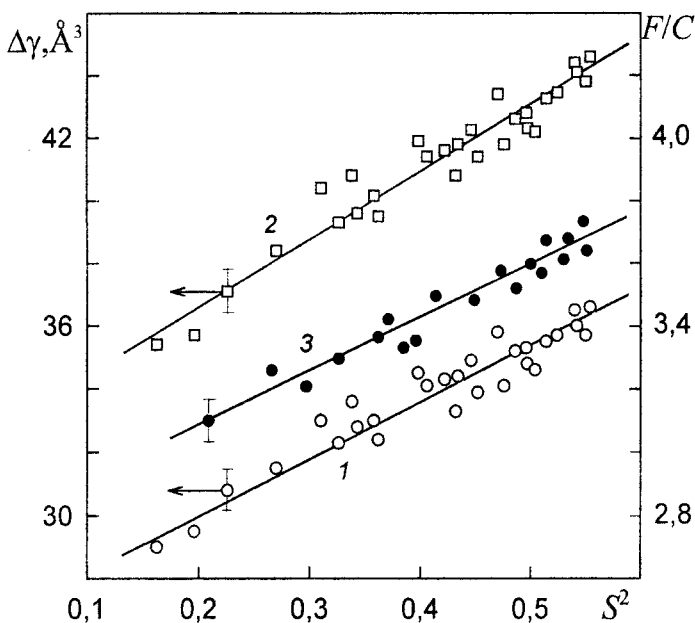


Рис. 4.21. Зависимости анизотропии поляризуемости $\Delta\gamma$ при $\lambda = 589$ (1) и 420 нм (2) [319], а также нормированной силы осциллятора F/C (3) (4.4.25) валентного колебания $C=O$ молекул **145** от параметра порядка S в нематической фазе.

ктронной структуры и электрооптических свойств (поляризуемости) мезогенных молекул в ЖК носят взаимосогласованный характер. Эти эффекты присущи всем мезогенным молекулам, а степень их проявления определяется конкретными физико-химическими свойствами этих молекул. Результатом такой взаимосогласованности молекулярных и структурных превращений должна быть зависимость термодинамических параметров мезофазы от конформационного состояния молекул.

4.5. Эффекты молекулярной двуосности в нематических ЖК

Термин «молекулярная двуосность» отражает анизотропию молекулярных свойств в плоскости, перпендикулярной продольной молекулярной оси z . В общем случае молекулярные свойства, влияющие на анизотропию межмолекулярных взаимодействий в ЖК, характеризуются тензорами определенного ранга, среди которых для нематиков и смектиков А важную роль играют симметричные тензоры второго ранга $\hat{\gamma}_q$, такие как тензоры молекулярной формы, поляризуемости, квадрупольного распределения массы, моментов инерции и другие. Каждый из этих тензоров диагонализуеться в собственной системе координат $(xyz)_q$, которые для низкосимметричных мезогенных молекул в общем случае не совпадают между собой. При большом отношении l/d

продольного (l) и поперечного (d) размеров молекулы продольные оси z_q тензоров $\hat{\gamma}_q$ близки между собой, а ориентация поперечных осей $(x,y)_q$ для этих тензоров может существенно различаться, что приводит к снижению эффективной двуосности молекулы. Это вносит неоднозначность в определение молекулярной двуосности при выборе собственной системы $(xyz)_q$ какого-либо тензора $\hat{\gamma}_q$ в качестве молекулярной системы координат.

Для исключения этой неоднозначности при выборе молекулярной системы координат следует обратиться к параметрам ориентационной упорядоченности двуосных молекул в одноосном ЖК, которые зависят от анизотропии всех тензоров $\hat{\gamma}_q$. Различие молекулярных свойств вдоль осей xuz молекулярной системы приводит к различной степени ориентационной упорядоченности этих осей относительно директора \mathbf{n} одноосного ЖК, которая характеризуется симметричной матрицей Заупе [50]

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos \theta_{in} \cos \theta_{jn} - \delta_{ij} \rangle. \quad (4.5.1)$$

Здесь θ_{in} – угол между осью i системы xuz и \mathbf{n} , скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по молекулярному ансамблю. Независимо от симметрии молекул при выборе собственной системы матрицы S_{ij} в качестве молекулярной системы координат ориентационная упорядоченность молекул характеризуется двумя параметрами порядка

$$S = S_{zz} = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle / 2, \quad G = S_{xx} - S_{yy} = 3 \langle \sin^2 \theta \cos 2 \psi_n \rangle / 2, \quad (4.5.2)$$

где θ – угол между продольной осью молекулы z и \mathbf{n} , а ψ_n – угол между молекулярной осью x и проекцией \mathbf{n} на плоскость xu . Параметр G характеризует степень заторможенности вращения молекул в мезофазе вокруг их продольных осей и обращается в нуль при свободном вращении, которое эквивалентно эффективной цилиндрической симметрии молекул. Это возможно при большом разбросе в ориентации осей $(x,y)_q$. Величина G является интегральной мерой проявления двуосности всех молекулярных свойств в ориентационной упорядоченности молекул. С другой стороны, для конкретного молекулярного свойства $\hat{\gamma}_q$ значение G определяет относительный вклад молекулярной двуосности $\Delta\gamma'_q$ в анизотропию данного свойства ЖК [300]

$$\Delta\gamma_q^* = \Delta\gamma_q S + \Delta\gamma'_q G / 2, \quad (4.5.3)$$

приходящуюся на молекулу в системе директора, если это свойство ЖК зависит от прямой суммы молекулярных вкладов. Различие отношений $\Delta\gamma'_q / \Delta\gamma_q$ для разных молекулярных тензоров $\hat{\gamma}_q$ при фиксированных значениях S и G показывает важность использования парамет-

ра G , доступного экспериментальному измерению, для определения меры эффективной молекулярной двуосности.

4.5.1. Эффективная двуосность молекул в мезофазе

В одноосном нематике ориентация молекулярной системы координат xuz относительно системы XYZ директора $\mathbf{n} \parallel Z$ характеризуется углами Эйлера $\Omega(\phi, \theta, \psi)$, где ϕ – угол между осью X и проекцией молекулярной оси z на плоскость XY , а $\psi = \pi - \psi_n$. Для определения параметра G формулой (3.5.2) различие углов ψ и ψ_n несущественно. Ориентационное распределение конформационно-жестких молекул характеризуется одночастичной функцией распределения $f(\Omega)$, использование которой позволяет записать

$$S \equiv \langle P_2 \rangle = \int P_2(\cos \theta) f(\Omega) d\Omega,$$

$$G \equiv \langle D(\theta, \psi) \rangle = \int (1 - P_2) \cos 2\psi f(\Omega) d\Omega, \quad (4.5.4)$$

где $P_2(\cos \theta)$ – полином Лежандра, $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi d\psi$. При наличии экспериментальных значений S и G на основе принципа максимума информационной энтропии можно восстановить нормированную функцию распределения в следующей форме [307]

$$f(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2 Z} \exp(\lambda_p P_2 + \lambda_D D), \quad Z = \frac{1}{8\pi^2} \int \exp(\lambda_p P_2 + \lambda_D D) d\Omega, \quad (4.5.5)$$

где $Z = Z(\lambda_p, \lambda_D)$. Параметры S, G можно представить выражениями

$$S = \partial \ln Z / \partial \lambda_p, \quad G = \partial \ln Z / \partial \lambda_D, \quad (4.5.6)$$

которые дают систему уравнений для определения функций $\lambda_p(S, G)$ и $\lambda_D(S, G)$. Знак G совпадает со знаком λ_D , а величина S не зависит от знака λ_D .

Мерой эффективной молекулярной двуосности в мезофазе является параметр

$$\lambda_1 = \lambda_D(S, G) / \lambda_p(S, G), \quad (4.5.7)$$

зависящий от соотношения между S и G . Интервал изменения λ_1 определяется областью изменения величин S и G . На плоскости $(S; G)$ с $S, G > 0$ физически допустимые значения G лежат внутри ориентационного треугольника [307] с координатами вершин $(0; 0)$, $(0.25; 0.75)$ и $(1; 0)$. Сторона треугольника $G = 3S$ в интервале $0 \leq S \leq 0.25$ отвечает эффективной дискообразной форме молекул с $S_{xx} = S_{zz}$, а сторона $G = 1 - S$ в интервале $0.25 \leq S \leq 1$ соответствует в (4.5.2) значению $\psi_n = 0$ для всех

молекул и $S_{yy} = -1/2$. При фиксированном значении λ_1 из (4.5.7) следует зависимость $G(S, \lambda_1)$, которая при малых S имеет вид [307]

$$G = 3\lambda_1 S, \quad (4.5.8)$$

а при больших S дается выражением

$$G = \lambda_1(1 - S). \quad (4.5.9)$$

Отсюда видно, что сторонам $G = 3S$ и $G = 1 - S$ ориентационного треугольника отвечает асимптотическое значение $\lambda_1 = 1$, так что $0 \leq \lambda_1 \leq 1$. Следует отметить, что определение (4.5.7) допускает изменение параметра λ_1 в мезофазе с изменением S , что соответствует отклонению экспериментальных зависимостей $G(S)$ от рассчитанных при фиксированном λ_1 [290,321]. Однако это не влияет на максимально возможное значение λ_1 . Для примесных молекул в каламитном нематике при фиксированном значении температуры параметр λ_1 может изменяться во всем интервале $0 \leq \lambda_1 \leq 1$ при варьировании формы молекул от стержнеобразной до дискообразной. Для собственных молекул ЖК значение $\lambda_1 = 1/3$, отвечающее условиям $S = G$ и $S_{xx} = 0$, разделяет молекулы с вытянутой ($\lambda_1 < 1/3$) и сплюснутой ($\lambda_1 > 1/3$) вдоль оси z формой, которые образуют соответственно каламитную (N) и дискоидную (N_D) одноосные нематические фазы с фазовыми переходами N-I, N_D -I первого рода. Изолированная точка $\lambda_1 = 1/3$ соответствует переходу I- N_b второго рода из изотропной фазы в двuosную нематическую фазу.

В рамках известных молекулярно-статистических теорий одноосных нематиков с жесткими молекулами симметрии C_{2v} , D_2 или D_{2h} функция распределения $f(\Omega)$ сводится к виду (4.5.5), а конкретный вид параметров $\lambda_{P,D}$ и их связь с молекулярными свойствами определяются конкретным типом принимаемых во внимание межмолекулярных взаимодействий и соответствующих этому параметров ориентационного псевдопотенциала. В данном отношении можно выделить три типа теорий. К первому относятся подходы, учитывающие двuosность формы молекул типа параллелепипедов [322,323], сферопластинок [324] или эллипсоидов [325,326], а также двuosность квадрупольных тензоров однородного распределения силовых центров [327] или массы [328] по объему молекулы эллипсоидальной формы. В этих случаях параметры псевдопотенциала, характеризующие молекулярную двuosность, зависят от геометрических размеров молекулы. В моделях [322-326] границе между фазами N и N_D отвечает соотношение

$$a^2 = bc \quad (4.5.10)$$

между осями $b < a < c$ молекул в форме параллелепипедов или эллипсоидов. В теории [327] для эллипсоидальных молекул параметр λ_1 приводится к виду

$$\lambda_1 = \frac{a^2 - b^2}{2c^2 - a^2 - b^2}, \quad (4.5.11)$$

и значению $\lambda_1 = 1/3$ соответствует условие

$$2a^2 = b^2 + c^2, \quad (4.5.12)$$

как и в модели [328].

В теориях второго типа [329,330] анизотропия взаимодействия молекулы с окружением в одноосном нематике определяется формой ее поверхности, а ориентационный псевдопотенциал выбирается в следующей форме поверхностного интеграла

$$U(\theta, \psi) / kT = \varepsilon \int_{\sigma} d\sigma P_2(\cos \alpha_{\mathbf{m}_{\sigma}, \mathbf{n}}), \quad (4.5.13)$$

где \mathbf{m}_{σ} – единичный вектор нормали к поверхности молекулы, $\alpha_{\mathbf{m}_{\sigma}, \mathbf{n}}$ – угол между \mathbf{m}_{σ} и директором \mathbf{n} , ε – положительный (отрицательный) для каламитных (дискоидных) нематиков параметр, зависящий от ориентационной упорядоченности молекул. При переходе к углам $(\theta, \psi_{\mathbf{n}})$ и (ϑ, ϕ) , фиксирующим соответственно ориентацию векторов \mathbf{n} и \mathbf{m}_{σ} в молекулярной системе координат, выражение (4.5.13) преобразуется к виду

$$U(\theta, \psi) / kT = -\varepsilon \sum_n T_{2,n}^* C_{2,n}(\theta, \psi_{\mathbf{n}}), \quad T_{2,n} = - \int_{\sigma} d\sigma C_{2,n}(\vartheta, \phi), \quad (4.5.14)$$

где $C_{2,n}(\vartheta, \phi)$ – модифицированные сферические гармоники. Для молекул симметрии C_{2v} , D_2 или D_{2h} функция распределения с потенциалом (4.5.14) сводится к (4.5.5). В случае параллелепипедов со сторонами a, b, c вдоль осей x, y, z параметр λ_1 дается выражением

$$\lambda_1 = \frac{c(a-b)}{c(a+b) - 2ab}, \quad (4.5.15)$$

и равенство $\lambda_1 = 1/3$ выполняется при

$$2bc = a(b+c), \quad (4.5.16)$$

чему отвечает соотношение

$$2A_{xx} = A_{yy} + A_{zz} \quad (4.5.17)$$

между площадями A_{ii} поверхностей параллелепипеда, перпендикулярных его осям i .

В теориях третьего типа [307,321,331], учитывающих в общем виде анизотропию парных межмолекулярных взаимодействий, параметры ориентационного псевдопотенциала выражаются через компоненты η_{ii} молекулярного тензора взаимодействия и для функции распределения вида (4.5.5) параметр λ_1 дается формулой

$$\lambda_1 = \frac{\eta_{xx} - \eta_{yy}}{2\eta_{zz} - \eta_{xx} - \eta_{yy}}. \quad (4.5.18)$$

В этом случае равенство $\lambda_1 = 1/3$ выполняется при условии

$$2\eta_{xx} = \eta_{yy} + \eta_{zz}. \quad (4.5.19)$$

Компоненты η_{ii} зависят от вкладов анизотропных межмолекулярных взаимодействий различного типа. Реальные значения λ_1 для мезогенных молекул в каламитных нематиках, получаемые подгонкой теоретических значений параметра порядка G к экспериментальным при фиксированном S , не превышают значения 0.2 [290,321,332].

Предсказываемые теорией вид фазовой диаграммы, значение T_{NI} и характер перехода N–I существенно зависят от соотношения молекулярных осей. Однако сравнение формул (4.5.10) и (4.5.16) показывает, что для молекул одинаковой формы разные подходы дают различные соотношения между размерами молекул, соответствующими значению $\lambda_1 = 1/3$. Оценка параметров псевдопотенциала исходя из размеров мезогенных молекул, форма которых близка к цилиндрической, дает заниженные значения λ_1 . Так, значения λ_1 (4.5.11), отвечающие реальным размерам молекул 74÷77, пренебрежимо малы в сравнении с экспериментальными.

С другой стороны, стерический эффект заместителей, приводя к развороту плоских фрагментов в коротких молекулах типа замещенных стильбена, снижает двуосность поперечного сечения молекул и двуосность тензора распределения молекулярной массы. Согласно [328], это должно приводить к некоторому повышению T_{NI} и расширению интервала существования одноосной нематической фазы за счет снижения температуры перехода N–N_b. Однако на опыте наблюдается снижение T_{NI} . Локальный разворот фенильных колец в больших мезогенных молекулах типа 1 за счет стерического эффекта заместителей слабо влияет на изменение формы всей молекулы, хотя индуцированное стерическим эффектом снижение T_{NI} и T_{NA} столь же сильное, как и для коротких молекул. Это указывает на отсутствие прямой связи между влиянием стерического эффекта заместителя на термостабильность мезофаз и изменением двуосности молекулярной формы.

При определяющей роли анизотропного дисперсионного притяжения молекул в устойчивости нематической фазы компоненты η_{ii} в (4.5.18) равны усредненным по спектру компонентам γ_{ii} молекулярной поляризуемости [321,331,333]. Параметры $\lambda_1 = 0.29$ (MBVA), 0.27 (74, 76) и 0.21 (77), полученные из приведенных в табл. 3.1 значений γ_{ii} , завышены в сравнении с отмеченными экспериментальными, но являются величинами одного с ними порядка. Это указывает на важность учета изменения двуосности молекулярной поляризуемости при анали-

зе влияния стерического эффекта заместителей на термостабильность ЖК фаз.

4.5.2. Ориентационная упорядоченность двуосных молекул и характер перехода N–I

Рассмотрим влияние эффективной двуосности молекул на молекулярную упорядоченность и характер перехода N–I, следуя работе [334], без конкретизации молекулярных свойств, определяющих величину λ_1 . Для молекул симметрии C_{2v} , D_2 или D_{2h} в одноосном нематике ориентационный псевдопотенциал приводится к виду [307,321,331]

$$U(\theta, \psi) = -u(S + \lambda_1 G) \left[P_2(\cos \theta) + \lambda_1 D(\theta, \psi) \right], \quad (4.5.20)$$

где коэффициент u соответствует отношению A/V'' в (3.1.3). Будем пренебрегать слабым изменением молярного объема V при переходе N–I и в пределах мезофазы. Из (4.5.20) получаем анизотропную часть внутренней энергии, приходящейся на молекулу в нематической фазе

$$E(S, G) = -\frac{u}{2} (S + \lambda_1 G)^2. \quad (4.5.21)$$

Разность приходящихся на молекулу свободных энергий нематической и изотропной фаз дается выражением

$$\Delta F = E(S, G) + kT \int \ln[8\pi^2 f(\Omega)] f(\Omega) d\Omega. \quad (4.5.22)$$

Подстановка сюда (4.5.5) дает функционал неравновесной свободной энергии

$$\Delta F = -\frac{u}{2} (S + \lambda_1 G)^2 + kT \left[\lambda_p S + \lambda_D G - \ln Z(\lambda_p, \lambda_D) \right], \quad (4.5.23)$$

где $\lambda_p(S, G)$ и $\lambda_D(S, G)$. Отсюда с учетом (4.5.6) получаем

$$\begin{aligned} (\partial F / \partial S)_T &= -u(S + \lambda_1 G) + kT \lambda_p, \\ (\partial F / \partial G)_T &= -u \lambda_1 (S + \lambda_1 G) + kT \lambda_D. \end{aligned} \quad (4.5.24)$$

Условия термодинамического равновесия $(\partial F / \partial S)_T = (\partial F / \partial G)_T = 0$ эквивалентны соотношениям

$$\lambda_p(S, G) = \frac{u}{kT} (S + \lambda_1 G), \quad \lambda_D(S, G) = \frac{u \lambda_1}{kT} (S + \lambda_1 G), \quad (4.5.25)$$

представляющим систему уравнений состояния нематика для определения зависимостей $S(T)$ и $G(T)$, отвечающих экстремумам функционала (4.5.23). С другой стороны, из (4.5.25) следует соотношение (4.5.7),

определяющее зависимость $G(S, \lambda_1)$. Подстановка выражений (4.5.25) в (4.5.5) дает равновесную функцию распределения

$$f_e(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2 Z_e} \exp \left[\frac{u}{kT} (S + \lambda_1 G)(P_2 + \lambda_1 D) \right], \quad (4.5.26)$$

$$Z_e = \frac{1}{8\pi^2} \int \exp \left[\frac{u}{kT} (S + \lambda_1 G)(P_2 + \lambda_1 D) \right] d\Omega,$$

при которой функционал (4.5.22) имеет экстремум. Использование (4.5.25) в (4.5.23) дает равновесное значение свободной энергии

$$\Delta F_e = \frac{u}{2} (S + \lambda_1 G)^2 - kT \ln Z_e \quad (4.5.27)$$

в точках экстремумов функционала (4.5.23).

Анализ влияния λ_1 на переход N-I начнем с разложения функционала ΔF (4.5.23) в ряд Ландау по степеням S , G до слагаемых четвертого порядка. Разложение функции $Z = Z(\lambda_P, \lambda_D)$ (4.5.5) в ряд по степеням $\lambda_{P,D}$ и его подстановка в (4.5.6) дают ряды $S = S(\lambda_P, \lambda_D)$ и $G = G(\lambda_P, \lambda_D)$, обращение которых приводит к зависимостям $\lambda_P(S, G)$ и $\lambda_D(S, G)$. С требуемой точностью до слагаемых третьего порядка эти зависимости имеют вид

$$\begin{aligned} \lambda_P &= 5S - \frac{25}{7} S^2 + \frac{25}{21} G^2 + \frac{425}{49} S^3 + \frac{425}{147} SG^2, \\ \lambda_D &= \frac{5}{3} G \left(1 + \frac{10}{7} S + \frac{85}{49} S^2 \right) + \frac{425}{441} G^3. \end{aligned} \quad (4.5.28)$$

Функции $\lambda_P(S, G)$ и $\lambda_D(S, G)$ являются соответственно четной и нечетной функциями параметра G . Использование этих выражений в (4.5.7) дает зависимость

$$G = 3\lambda_1 S - \frac{45}{7} \lambda_1 (1 - \lambda_1^2) S^2 + \dots, \quad (4.5.29)$$

из которой в первом приближении следует формула (4.5.8). Подстановка (4.5.28) в ряд $\ln Z(\lambda_P, \lambda_D)$ дает

$$\ln Z = \frac{5}{6} (3S^2 + G^2) - \frac{50}{21} (S^3 - SG^2) + \frac{425}{588} (3S^2 + G^2)^2. \quad (4.5.30)$$

Это разложение представляет собой ряд по степеням инвариантов $I_2 = \text{Tr}(\mathbf{S}^2) = (3S^2 + G^2)/2$ и $I_3 = \text{Tr}(\mathbf{S}^3) = 3(S^3 - SG^2)/4$ матрицы \mathbf{S} (4.5.1), которая в диагональной форме имеет элементы $S_{xx} = -(S - G)/2$, $S_{yy} = -(S + G)/2$, $S_{zz} = S$. Подстановка (4.5.28), (4.5.30) в (4.5.23) приводит к искомого разложению

$$\begin{aligned} \Delta F &= -\frac{u}{2} (S + \lambda_1 G)^2 + \frac{5}{6} kT (3S^2 + G^2) - \frac{25}{21} kT (S^3 - SG^2) + \\ &\quad + \frac{425}{1764} kT (3S^2 + G^2)^2. \end{aligned} \quad (4.5.31)$$

При $G < S$ слагаемое третьего порядка отрицательно и переход N–I является переходом первого рода. Рассмотрим ситуацию при $G \leq S$, когда переход N–I близок к непрерывному и в его окрестности параметры S , G малы. Тогда в (4.5.29) можно ограничиться первым слагаемым, подстановка которого в (3.5.31) дает однопараметрический потенциал

$$\Delta F(S) = \frac{1}{2} a(T - T^*) S^2 - \frac{1}{3} b S^3 + \frac{1}{4} c S^4, \quad (4.5.32)$$

с коэффициентами

$$a(\lambda_1) = 5k(1 + 3\lambda_1^2), \quad b(\lambda_1, T) = \frac{25}{7} kT(1 - 9\lambda_1^2), \\ c(\lambda_1, T) = \frac{425}{49} kT(1 + 3\lambda_1^2)^2. \quad (4.5.33)$$

Коэффициент $b(\lambda_1, T)$ обращается в нуль при $\lambda_1 = 1/3$, что согласуется с формой (4.5.18). Следует отметить, что при учете ориентационного распределения молекул по углу ϕ с ростом λ_1 происходит сужение температурного интервала каламитной нематической фазы, которая при $\lambda_1 = 1/3$ исчезает. Предельная температура устойчивости изотропной фазы $t^* = kT^*/u$ и значение $S^* = S(t^*)$ даются выражениями

$$t^*(\lambda_1) = \frac{1}{5}(1 + 3\lambda_1^2), \quad S^* = \frac{7(1 - 9\lambda_1^2)}{17(1 + 3\lambda_1^2)^2}. \quad (4.5.34)$$

Для температуры t_{NI} перехода N–I и значения S_{NI} получаем

$$t_{NI} = \frac{153(1 + 3\lambda_1^2)^3 t^*}{153(1 + 3\lambda_1^2)^3 - 10(1 - 9\lambda_1^2)^2}, \quad S_{NI} = 2S^*/3. \quad (4.5.35)$$

Предельная температура устойчивости нематической фазы t_1 и $S_1 = S(t_1)$ связаны с параметрами (4.5.34) выражениями

$$t_1 = \frac{68(1 + 3\lambda_1^2)^3 t^*}{68(1 + 3\lambda_1^2)^3 - 5(1 - 9\lambda_1^2)^2}, \quad S_1 = S^*/2. \quad (4.5.36)$$

Отметим две особенности влияния λ_1 на характер перехода N–I. Во-первых, соотношения между S^* , S_{NI} и S_1 не зависят от λ_1 . Во-вторых, с ростом λ_1 ширина двухфазной области $(t_1 - t^*)$ уменьшается, однако отношение $(t_{NI} - t^*)/(t_1 - t_{NI})$ изменяется от 7.4 при $\lambda_1 = 0$ до 8 при $\lambda_1 \approx 1/3$. Последнее свидетельствует о выделенном положении точки $\lambda_1 = 1/3$ на фазовой диаграмме.

При произвольных $0 \leq \lambda_1 \leq 1/3$ особенности перехода N–I можно выяснить лишь в рамках численного расчета. Соотношения

$$S = \int P_2(\cos \theta) f_c(\Omega) d\Omega, \quad G = \int D(\theta, \psi) f_c(\Omega) d\Omega, \quad (4.5.37)$$

представляют систему самосогласованных уравнений, эквивалентных системе (4.5.25). Система (4.5.37) имеет несколько решений, из которых минимуму ΔF отвечают зависимости $S_e(T)$ и $G_e(T)$, удовлетворяющие следующим требованиям

$$(F_{SS})_{T,e} > 0, \quad (F_{GG})_{T,e} > 0, \quad (F_{SS})_{T,e}(F_{GG})_{T,e} - (F_{SG})_{T,e}^2 \geq 0. \quad (4.5.38)$$

Здесь индекс «e» указывает на значения производных $F_{SS} = \partial^2 F / \partial S^2$, ... при термодинамическом равновесии. Для дальнейшего анализа удобно ввести дисперсии

$$\Delta_P = \langle P_2^2 \rangle - S^2, \quad \Delta_{PD} = \langle P_2 D \rangle - SG, \quad \Delta_D = \langle D^2 \rangle - G^2, \quad (4.5.39)$$

которые характеризуют неоднородность ориентационного распределения молекул в образце. Эти параметры можно записать в форме

$$\Delta_P = \partial S / \partial \lambda_P, \quad \Delta_{PD} = \partial S / \partial \lambda_G = \partial G / \partial \lambda_P, \quad \Delta_D = \partial G / \partial \lambda_D. \quad (4.5.40)$$

С использованием этих выражений получаем якобиан

$$J = \partial(S, G) / \partial(\lambda_P, \lambda_D) = \Delta_P \Delta_D - \Delta_{PD}^2. \quad (4.5.41)$$

Можно показать, что во всей области существования каламитной нематической фазы $J > 0$, поэтому с учетом (4.5.40), (4.5.41) справедливы следующие соотношения

$$\partial \lambda_P / \partial S = \Delta_D / J, \quad \partial \lambda_D / \partial G = \Delta_P / J, \quad \partial \lambda_P / \partial G = \partial \lambda_D / \partial S = -\Delta_{PD} / J. \quad (4.5.42)$$

Повторное дифференцирование выражений (4.5.24) и использование (4.5.42) дает

$$(F_{SS})_{T,e} = kT(\Delta_D / J - 1/t), \quad (F_{GG})_{T,e} = kT(\Delta_P / J - \lambda_1^2 / t),$$

$$(F_{SG})_{T,e} = -kT(\Delta_{PD} / J + \lambda_1 / t). \quad (4.5.43)$$

Здесь $t = kT/u$ и дисперсии (4.5.39) рассчитываются с функцией распределения (4.5.26) при $S = S_e$, $G = G_e$. Температуры t^* , t_1 соответствуют обращению в нуль левой части последнего неравенства в (3.5.38) и, с учетом (4.5.43), удовлетворяют уравнению

$$t = \Delta_P + 2\lambda_1 \Delta_{PD} + \lambda_1^2 \Delta_D \equiv \Delta_A, \quad (4.5.44)$$

где использованы обозначения

$$\Delta_A = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2, \quad A = P_2 + \lambda_1 D. \quad (4.5.45)$$

В изотропной фазе $\Delta_P = 1/5$, $\Delta_D = 3/5$, $\Delta_{PD} = 0$ и отсюда следует формула (4.5.34) для $t^*(\lambda_1)$. Ее использование в (4.5.26), (4.5.37) при фикси-

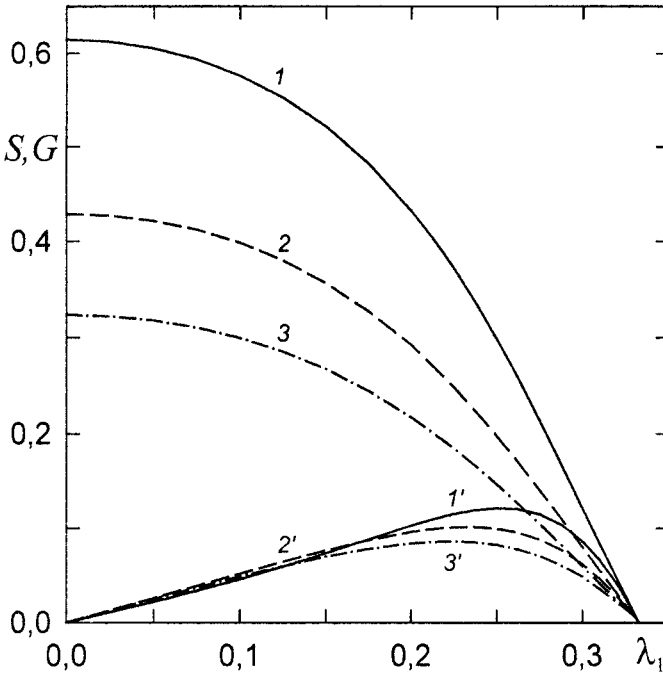


Рис. 4.22. Зависимости значений S ($1 \div 3$) и G ($1' \div 3'$) от λ_1 при $t = t^*$ ($1, 1'$), t_{NI} ($2, 2'$), t_1 ($3, 3'$).

рованном λ_1 дает значения $S^* = S_e(t^*, \lambda_1)$ и $G^* = G_e(t^*, \lambda_1)$. Совместное решение системы трех уравнений (4.5.37), (4.5.44) при заданном λ_1 определяет параметры $t_1(\lambda_1)$, $S_1 = S_e(t_1, \lambda_1)$ и $G_1 = G_e(t_1, \lambda_1)$. Решение системы уравнений (4.5.37) совместно с уравнением $\Delta F_e = 0$ в (4.5.27) при фиксированном λ_1 дает значения $t_{NI}(\lambda_1)$, $S_{NI} = S_e(t_{NI}, \lambda_1)$ и $G_{NI} = G_e(t_{NI}, \lambda_1)$. Зависимости этих параметров от λ_1 представлены на рис. 4.22 и 4.23.

Как видно из рис. 4.22, с ростом λ_1 отношение $(S^* - S_{NI})/(S_{NI} - S_1)$ возрастает от 1.762 при $\lambda_1 = 0$ до 2 в области линейных зависимостей S^* , S_{NI} , S_1 от λ_1 , для которой справедливы соотношения (4.5.35), (4.5.36). Зависимости S_{NI} и G_{NI} от λ_1 качественно подобны тем же, полученным в работах [323, 325, 335, 336] в рамках других вариантов молекулярно-статистической теории для различных моделей двусосных молекул. С уменьшением ширины двухфазной области $(t_1 - t^*)$ по мере роста λ_1 отношение $(t_{NI} - t^*)/(t_1 - t_{NI})$ слабо изменяется от 7.65 при $\lambda_1 = 0$ до 8 при $\lambda_1 \approx 1/3$, что согласуется со следствиями формул (4.5.34) – (4.5.36).

Зависимости G^* , G_{NI} , G_1 от λ_1 немонотонны, причем в области $\lambda_1 < 0.125$ выполняется $G^* < G_1$, при $0.125 < \lambda_1 < 0.174$ имеем $G_1 < G^*$, а при $0.174 < \lambda_1 < 1/3$ справедливы неравенства $G_1 < G_{NI} < G^*$. Изменение соотношений между G^* и G_{NI} , G_1 в зависимости от λ_1 обусловлено немонотонным изменением $G(T)$ в нематической фазе.

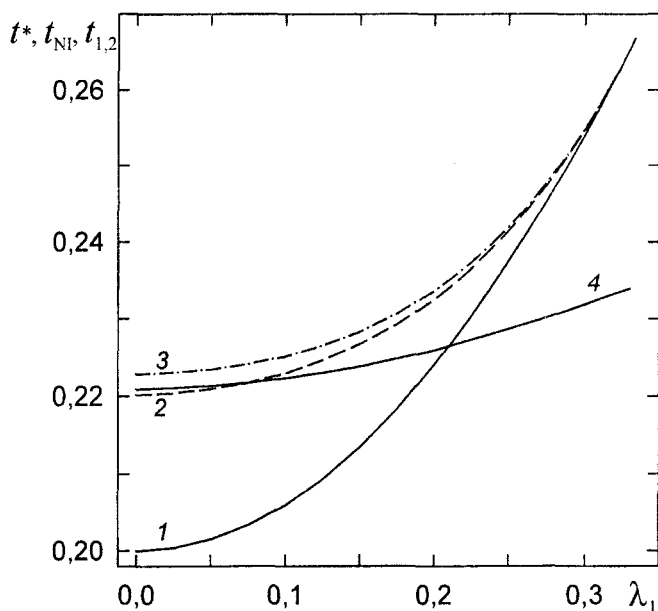


Рис. 4.23. Зависимости температур t^* (1), t_{NI} (2), t_1 (3), t_2 (4) от λ_1 .

Дифференцирование выражений (4.5.37) по температуре (при постоянном объеме) и решение получающейся системы уравнений относительно производных $\partial S/\partial T$ и $\partial G/\partial T$ дает

$$\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{\langle A \rangle (\Delta_P + \lambda_1 \Delta_{PD})}{T(t - \Delta_A)}, \quad \frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{\langle A \rangle (\Delta_{PD} + \lambda_1 \Delta_D)}{T(t - \Delta_A)}. \quad (4.5.46)$$

Сравнение этих выражений с формулой (4.5.44) показывает, что производные $\partial S/\partial T$ и $\partial G/\partial T$ расходятся при $t = t_1$. Производная $\partial G/\partial T$ равна нулю при условии

$$\Delta_{PD} = -\lambda_1 \Delta_D. \quad (4.5.47)$$

Поскольку $\Delta_D \geq 0$ независимо от знака λ_1 , отсюда следует, что знак Δ_{PD} противоположен знаку λ_1 . Совместное решение системы уравнений (4.5.37) и (4.5.47) при фиксированном λ_1 дает значения $t_2(\lambda_1)$, $S_2 = S_e(t_2, \lambda_1)$ и $G_2 = G_e(t_2, \lambda_1)$, соответствующие максимуму зависимости $G(t)$ при данном λ_1 . Эти значения приведены на рис. 4.23 и 4.24. Из рис. 4.23 видно, что при $\lambda_1 \leq 0.075$ выполняется $t_{NI}(\lambda_1) \leq t_2(\lambda_1)$ и функция $G(t)$ монотонно возрастает с ростом t во всем интервале $t \leq t_{NI}$. Для молекул с $\lambda_1 > 0.075$ имеем $t_{NI}(\lambda_1) > t_2(\lambda_1)$ и с ростом t функция $G(t)$ изменяется немонотонно: в области $t \leq t_2$ она возрастает от нуля при $t = 0$ до максимального значения G_2 при $t = t_2$, а затем убывает в области $t_2 < t \leq t_{NI}$. При $\lambda_1 < 0.212$ выполняется $t^* < t_2$, а при $0.212 < \lambda_1 < 1/3$ имеем $t_2 < t^*$. Значение S_2 слабо зависит от λ_1 и изменяется в интервале 0.413–0.402, который соответствует экспериментальным данным для чистых

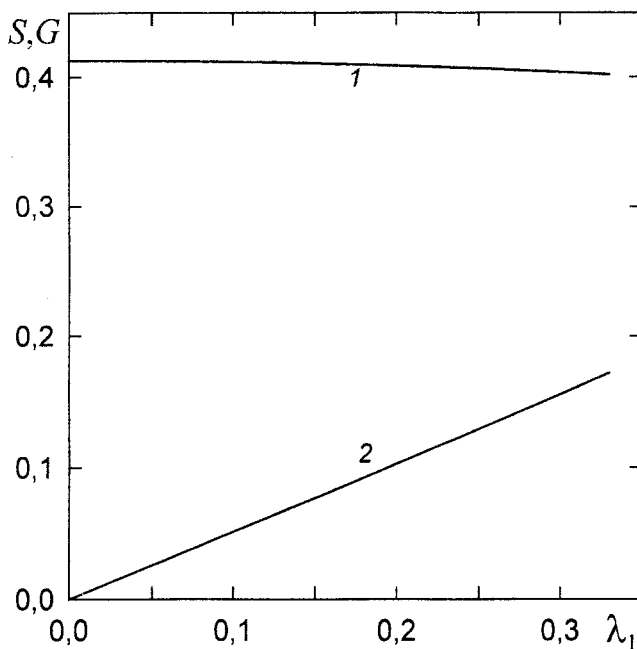


Рис. 4.24. Зависимости значений S (1) и G (2) при $t = t_2$ от λ_1 .

нематиков в отсутствии низкотемпературных смектических фаз [290, 321, 332].

Зависимость $G_2(\lambda_1)$ практически линейна во всем интервале изменения λ_1 . Это можно объяснить с учетом (4.5.6), используя разложение функции $G(\lambda_D)$ в аналогичный (4.4.2) ряд

$$G = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda_D^n}{n!} \left(\frac{\partial^{n+1} \ln Z}{\partial \lambda_D^{n+1}} \right)_{\lambda_D=0} \equiv \sum_n \frac{\lambda_D^n}{n!} \langle \overbrace{D|\dots|D}^{n+1} \rangle_0. \quad (4.5.48)$$

Здесь кумулянты $(n+1)$ -го порядка пропорциональны средним значениям $\langle (\cos 2\psi)^{n+1} \rangle_0$ и равны нулю при четных $n \geq 0$. В линейном по λ_D приближении с учетом того, что $\langle D|D \rangle = \Delta_D$, имеем

$$G = \lambda_D(S, G) \Delta_D^{(0)}(S). \quad (4.5.49)$$

При $\lambda_D = 0$ справедливо соотношение [334]

$$\Delta_D^{(0)}(S) = \frac{3}{4\lambda_p(S)} [\lambda_p(S)(1-S) - S], \quad (4.5.50)$$

где функция $\lambda_p(S)$ является решением первого из уравнений (4.5.6) при $\lambda_D = 0$ и дается рядом (4.5.28) при $G = 0$. Подстановка (4.5.7) и (4.5.50) в (4.5.49) дает

$$G = \lambda_1 \frac{3\lambda_p(S, G)}{4\lambda_p(S)} [\lambda_p(S)(1-S) - S]. \quad (4.5.51)$$

Как видно из (4.5.28), функция $\lambda_P(S, G)$ отличается от $\lambda_P(S)$ малыми слагаемыми второго и более высокого порядка по G . Поэтому в линейном по λ_1 приближении из (4.5.51) получаем

$$G = \lambda_1 \left[\frac{3}{4} [\lambda_P(S)(1 - S) - S] \right]. \quad (4.5.52)$$

При использовании представленных на рис. 4.24 значений $S = S_2$ эта формула хорошо аппроксимирует точную зависимость $G_2(\lambda_1)$ во всем интервале изменения λ_1 с максимальным отклонением порядка $2 \cdot 10^{-3}$ при $\lambda_1 \leq 1.3$. Она также объясняет близкие к линейным зависимости G^* , G_{NI} и G_1 от λ_1 на рис. 4.22 в области слабого изменения значений S^* , S_{NI} и S_1 при $\lambda_1 < 0.2$. Линейную зависимость $G_2(\lambda_1)$ можно использовать при оценке параметра λ_1 по экспериментальному значению G_2 для конкретных соединений.

4.5.3. Конформация двuosных молекул и температура перехода N–I

Изменение угла ϕ между плоскостями двух молекулярных фрагментов в результате относительного вращения этих фрагментов вокруг соединяющей их оси, параллельной молекулярной оси z , сопровождается изменением компонент η_{ii} в (4.5.18) и эффективной молекулярной двuosности. При отсутствии сопряжения фрагментов продольная анизотропия $\Delta\eta = \eta_{zz} - (\eta_{xx} + \eta_{yy})/2$ молекулярного тензора взаимодействия $\hat{\eta}$ не зависит от ϕ , а зависимость поперечной анизотропии $\Delta\eta' = \eta_{xx} - \eta_{yy}$ от ϕ определяется формулой (4.3.4). Для конформационно-жестких молекул ($\phi = \phi_0$), состоящих из одинаковых фрагментов, из (4.3.5) имеем $\lambda_1 \sim \Delta\eta' \sim \cos\phi_0$ и с учетом (4.5.52) получаем $G \sim \cos\phi_0$, что согласуется с результатами компьютерного моделирования [289] для 5CB и постулировалось в работе [337] при исследовании конформации бифенила в жидкокристаллической матрице.

Для конформационно-жестких молекул приведенная на рис. 4.23 зависимость $t_{NI}(\lambda_1)$ во всем интервале изменения λ_1 аппроксимируется выражением

$$t_{NI}(\lambda_1) = 0.2202 + 0.2441\lambda_1^2 + 1.5578\lambda_1^4 \quad (4.5.53)$$

с точностью $2 \cdot 10^{-4}$, и при характерных для мезогенных молекул значениях $\lambda_1 < 0.2$ вклад квадратичного слагаемого является определяющим. Подстановка сюда $\lambda_1 \sim \Delta\eta'$ и формулы (4.3.4) дает зависимость

$$T_{NI} = T_{NI}^{(0)} + A_2 \cos^2\phi_0 + A_4 \cos^4\phi_0 + \dots, \quad (4.5.54)$$

где $A_2 > 0$ и $T_{NI}^{(0)} = T_{NI}(\phi_0 = \pi/2)$. Для конформационно-жестких молекул эта зависимость аналогична изменению T_{NI} (4.3.28) за счет изменения

сопряжения молекулярных фрагментов при стерическом эффекте заместителя, однако коэффициент A_2 не зависит от $T_{NI}^{(0)}$. При изменении φ за счет стерического эффекта объемных заместителей вследствие высоких барьеров внутреннего вращения ΔU_0 конформационная статистика молекул проявляется слабо и, в первом приближении, температура T_{NI} снижается с ростом φ_0 пропорционально $\cos^2 \varphi_0$.

Таким образом, при отсутствии сопряжения замещаемых фрагментов различие между полным изменением $\Delta T_{NI}(H-X)$ и изменением $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-X)$ вследствие уширения молекулы можно отнести за счет изменения молекулярной двуосности, вызванного замещением. Близость значений $\kappa = |\Delta T_{NI}|/\Delta d$ на рис. 2.1 для соединений **16**, **17**, **19** со стерическим эффектом заместителей в системе слабо сопряженных фрагментов и параметра $\kappa = |\Delta T_{NI}^{(g)}|/\Delta d$ для соединения **18** показывает, что вклад изменения молекулярной двуосности в изменение T_{NI} мал, и для молекул с несопряженными фрагментами им можно пренебречь.

4.5.4. Структурные эффекты самоорганизации двуосных молекул с внутренним вращением в нематической фазе

Рассмотрим нематический ЖК, состоящий из двуосных молекул с точечной группой симметрии D_2 и одной степенью свободы внутреннего вращения вокруг связи, совпадающей с продольной осью молекулы z . Для молекул данной симметрии все симметричные тензоры второго ранга (поляризуемость, диамагнитная восприимчивость и др.), характеризующие молекулярные свойства, диагональны в одной молекулярной системе координат xuz . Ось x является биссектрисой острого двугранного угла φ между плоскостями двух одинаковых фрагментов (рис. 4.15) независимо от величины φ . Корреляция между конформационной и ориентационными степенями свободы молекул отражается в одночастичной функции распределения $f(\varphi, \theta, \psi)$. Измеряемые параметры даются выражением

$$\langle A(\varphi, \theta, \psi) \rangle = \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_0^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\psi A(\varphi, \theta, \psi) f(\varphi, \theta, \psi). \quad (4.5.55)$$

Анизотропия молекулярной поляризуемости в системе директора $\Delta\gamma^* = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ выражается в виде [249]

$$\Delta\gamma^* = \langle \Delta\gamma(\varphi) P_2(\cos \theta) \rangle + \langle \Delta\gamma'(\varphi) D(\theta, \psi) \rangle / 2, \quad (4.5.56)$$

где $P_2(\cos \theta)$ – полином Лежандра, $D(\theta, \psi) = 3(\sin^2 \theta \cos 2\psi)/2$. Для жестких молекул с фиксированными значениями $\Delta\gamma$ и $\Delta\gamma'$ формула (4.5.56) сводится к (4.5.3). При отсутствии сопряжения молекулярных фрагментов с учетом (4.3.5) и (4.3.6) из (4.5.56) имеем

$$\Delta\gamma^* = \Delta\gamma S + \Delta\gamma'_F V. \quad (4.5.57)$$

Для сопряженных фрагментов с учетом (4.3.5) и (4.4.48) получаем

$$\Delta\gamma^* = \Delta\gamma_0 S + MC \sum_q \frac{F_{2q} S_\beta^q}{\omega_q^2 - \omega^2} + \Delta\gamma'_F V. \quad (4.5.58)$$

Здесь введены смешанные параметры конформационно-ориентационного порядка молекул

$$M = \langle P_2(\cos\theta)\cos^2\varphi \rangle, \quad V = \langle D(\theta, \psi)\cos\varphi \rangle, \quad (4.5.59)$$

с использованием которых можно привести (4.5.58) к виду

$$\Delta\gamma^* = \Delta\gamma_{eff} S + G \Delta\gamma'_{eff} / 2, \quad (4.5.60)$$

аналогичному (4.5.3), но с эффективными значениями

$$\Delta\gamma_{eff} = \Delta\gamma_0 + \frac{MC}{S} \sum_q \frac{F_{2q} S_\beta^q}{\omega_q^2 - \omega^2}, \quad \Delta\gamma'_{eff} = 2\Delta\gamma'_F V / G, \quad (4.5.61)$$

измеряемыми экспериментально. Параметры $Q_n = \langle \cos^n\varphi \rangle$, S и M рассматривались выше для одноосных молекул в нематической фазе. Параметры порядка G , V отличны от нуля для двуосных молекул с заторможенным вращением вокруг их осей z . Выясним влияние корреляции в изменении углов φ, θ, ψ на параметры Q_n, S, G, M, V и зависимость величин (4.5.61) от характера и степени упорядоченности молекул, следуя работе [338].

При наличии параметров $Q_{2,4}, S, M, V$ на основании принципа максимума информационной энтропии можно восстановить функцию распределения $f(\varphi, \theta, \psi)$ в виде

$$\begin{aligned} f(\varphi, \theta, \psi) = & (1/Z) \exp \{ \lambda_2 \cos^2\varphi + \lambda_4 \cos^4\varphi + \lambda_P P_2(\cos\theta) + \\ & + \lambda_M \cos^2\varphi P_2(\cos\theta) + \lambda_V \cos\varphi [(1 - P_2(\cos\theta)) \cos 2\psi] \}, \quad (4.5.62) \\ Z = & \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_0^1 d\cos\theta \int_0^{2\pi} d\psi \exp \{ \lambda_2 \cos^2\varphi + \lambda_4 \cos^4\varphi + \lambda_P P_2(\cos\theta) + \\ & + \lambda_M \cos^2\varphi P_2(\cos\theta) + \lambda_V \cos\varphi [1 - P_2(\cos\theta)] \cos 2\psi \}, \end{aligned}$$

где коэффициенты $\lambda_{2,4}, \lambda_P, \lambda_M, \lambda_V$ находятся из системы уравнений

$$Q_{2(4)} = \partial \ln Z / \partial \lambda_{2(4)}, \quad S = \partial \ln Z / \partial \lambda_P, \quad M = \partial \ln Z / \partial \lambda_M, \quad V = \partial \ln Z / \partial \lambda_V. \quad (4.5.63)$$

Функция (4.5.62) отвечает требованиям симметрии $f(\pm\varphi, \theta, \psi) = f[\pm(\pi - \varphi), \theta, \pi/2 \pm \psi] = f(\varphi, \pm\theta, \psi) = f(\varphi, \pi \pm \theta, \psi)$ для нематического ЖК и рассмат-

риваемых молекул с одним максимумом функции $f_i(\varphi)$ в интервале $0 < \varphi < \pi/2$. Для жестких молекул с $\varphi = \varphi_0$ функция (4.5.62) сводится к функции $f(\theta, \psi)$ для двуосных молекул (4.5.5) с параметрами $\lambda_p^* = \lambda_p + \lambda_M \cos^2 \varphi_0$ и $\lambda_D = \lambda_V \cos \varphi_0$. При $\lambda_V = 0$ функция (4.5.62) совпадает с функцией (4.2.36) для одноосных молекул с внутренним вращением.

Зависимость среднего значения $\langle A \rangle$ для произвольной функции $A(\varphi, \theta, \psi)$ от корреляции переменных φ, θ, ψ дается разложением $\langle A \rangle$ в степенной ряд по λ_M, λ_V . Для параметров $\langle A \rangle$, отличных от (4.5.63), искомого разложение $\langle A \rangle$ имеет вид

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{n,k=0}^{\infty} \frac{\lambda_M^n \lambda_V^k}{n!k!} \left(\frac{\partial^{n+k+1} \ln Z_A}{\partial \lambda_A \partial \lambda_M^n \partial \lambda_V^k} \right)_{\lambda_A=\lambda_M=\lambda_V=0} \equiv \\ &\equiv \sum_{n,k} \frac{\lambda_M^n \lambda_V^k}{n!k!} \langle A | \overbrace{P_2 \cos^2 \varphi | \dots | P_2 \cos^2 \varphi}^n \overbrace{D \cos \varphi | \dots | D \cos \varphi}^k \rangle_0, \end{aligned} \quad (4.5.64)$$

где $P_2 = P_2(\cos \theta)$, $D = (1 - P_2) \cos 2\psi$ и Z_A отличается от Z (4.5.62) дополнительным слагаемым $\lambda_A A(\varphi, \theta, \psi)$ в подэкспоненциальном выражении. Для параметров (4.5.63) в формуле (4.5.64) значения производных от $\ln Z$ (4.5.62) берутся только при $\lambda_M = \lambda_V = 0$. В (4.5.64) скобки $\langle \dots \rangle_0$ означают усреднение с функцией распределения $f_0(\varphi, \theta, \psi) = f_i(\varphi) f_0(\theta) f_0(\psi)$, где

$$f_i(\varphi) = (1/Z_i) \exp[-r(\cos^2 \varphi - q)^2],$$

$$f_0(\theta) = (1/Z_0) \exp[\lambda_p P_2(\cos \theta)], \quad f_0(\psi) = 1/2\pi. \quad (4.5.65)$$

Поскольку $\langle A(\varphi) B(\theta) C(\psi) \rangle_0 = \langle A(\varphi) \rangle_0 \langle B(\theta) \rangle_0 \langle C(\psi) \rangle_0$ и при нечетных k выполняется $\langle \cos^k 2\psi \rangle_0 \equiv 0$, то для параметров Q_n, S, M ряд (4.5.64) содержит только слагаемые с четными $k \geq 0$. Аддитивное влияние λ_M и λ_V на значения Q_n, S, M в низшем порядке определяется линейным по λ_M и квадратичным по λ_V слагаемыми, откуда следует слабая зависимость Q_n, S, M от λ_V . Для параметров G, V в (4.5.64) все кумулянты с четными $k \geq 0$ равны нулю. Влияние λ_M и λ_V на значения G, V имеет неаддитивный характер и определяется слагаемыми (4.5.64) с нечетными k . Ограничиваясь в (4.5.64) учетом поправок низшей степени по λ_M и λ_V , получаем

$$Q_n = Q_{ni} + \lambda_M S_0 \Delta_{n2}^{(i)} + \frac{1}{4} \lambda_V^2 \Delta_{n2}^{(i)} \langle (1 - P_2)^2 \rangle_0, \quad (4.5.65)$$

$$S = S_0 + \lambda_M Q_{2i} \Delta_P^{(0)} - \frac{1}{4} \lambda_V^2 Q_{2i} [S_0 \langle (1 - P_2)^2 \rangle_0 - \langle P_2 (1 - P_2)^2 \rangle_0], \quad (4.5.66)$$

$$\begin{aligned} M &= S_0 Q_{2i} + \lambda_M (S_0^2 \Delta_{22}^{(i)} + Q_{4i} \Delta_P^{(0)}) - \\ &- \frac{1}{4} \lambda_V^2 [Q_{2i}^2 S_0 \langle (1 - P_2)^2 \rangle_0 - Q_{4i} \langle P_2 (1 - P_2)^2 \rangle_0], \end{aligned} \quad (4.5.67)$$

$$G = \frac{1}{2} \lambda_V Q_{1i} \langle (1 - P_2)^2 \rangle_0 - \frac{1}{2} \lambda_M \lambda_V [Q_{1i} Q_{2i} S_0 \langle (1 - P_2)^2 \rangle_0 - Q_{3i} \langle P_2 (1 - P_2)^2 \rangle_0], \quad (4.5.68)$$

$$V = \frac{1}{2} \lambda_V Q_{2i} \langle (1 - P_2)^2 \rangle_0 - \frac{1}{2} \lambda_M \lambda_V [Q_{2i}^2 S_0 \langle (1 - P_2)^2 \rangle_0 - Q_{4i} \langle P_2 (1 - P_2)^2 \rangle_0]. \quad (4.5.69)$$

Форма этих выражений не зависит от конкретного вида функций $U(\varphi)$ и $U(\theta)$ под экспонентой в выражении (4.5.62). Неравенства $\Delta_p^{(0)} \geq 0$ и $\Delta_{nq} \geq 0$ означают положительность поправок на $\lambda_M > 0$ к параметрам Q_n , S , M и поправки на λ_V к параметру Q_n . Квадратная скобка в (4.5.66) приводится к виду $\langle (2 - S_0 - P_2)(P_2 - S_0)^2 \rangle_0$ и при любой функции распределения $f_0(\theta)$ положительна, а поправка на λ_V к параметру S отрицательна.

Знак поправки на λ_V к параметру M и поправок на λ_M к параметрам G , V определяется соотношением слагаемых в квадратных скобках формул (4.5.67)-(4.5.69) и зависит от конкретного вида функций распределения $f_i(\varphi)$ и $f_0(\theta)$. Поскольку для молекул типа производных бифенила выполняются соотношения $\Delta_{nq} \ll Q_n Q_q$ [193], в формулах (4.5.67)-(4.5.69) можно принять $Q_{4i} \approx Q_{2i}^2$, $Q_{3i} \approx Q_{1i} Q_{2i}$ и вынести эти параметры за скобки. Тогда выражения в квадратных скобках формул (4.5.66)-(4.5.69) совпадают, так что поправка на λ_V к параметру M и поправки на $\lambda_M > 0$ к параметрам G , V отрицательны.

При компьютерном моделировании использовались значения $\lambda_2 = 6.5346$ и $\lambda_4 = -5.3239$ для 5CB при $T = 300$ К [289]. Параметр λ_V зависит от ориентационной упорядоченности молекул и характеризует силу молекулярного поля, ориентирующего плоскость молекулы xz параллельно плоскости nz . В первом приближении можно принять $\lambda_V = v \lambda_p$. Для мезогенных производных бифенила термодинамическим экспериментальным данным соответствуют значения $m = 0.25 \div 0.5$ (п. 4.3). При $\varphi = 0$ изменение v для каламитных нематиков ограничено интервалом $0 \leq v < 1/3$, и для выяснения максимального проявления молекулярной двусности при наличии конформационной статистики молекул используем $v = 0.3$. В проведенных расчетах варьируемый параметр $\lambda_p(S_0)$ находился из второго уравнения в (4.5.63) при изменении $S_0 = S(\lambda_M = \lambda_V = 0)$ в интервале $0.3 \div 0.7$.

Зависимости $Q_{1,2}(S^2)$ приведены на рис. 4.25. При одинаковом наборе параметров $\{m, v\}$ они качественно подобны, что также следует из (4.5.65). Величина и знак изменения $Q_{1,2}$ относительно значений $Q_{1i} = 0.7429$ и $Q_{2i} = 0.6013$ в изотропной фазе в основном определяются величиной и знаком m . При $m = 0$, $v = 0.3$ повышение $Q_{1,2}$ с ростом S пренебрежимо мало. При $|m| = 0.25 \div 0.5$ относительный вклад парамет-

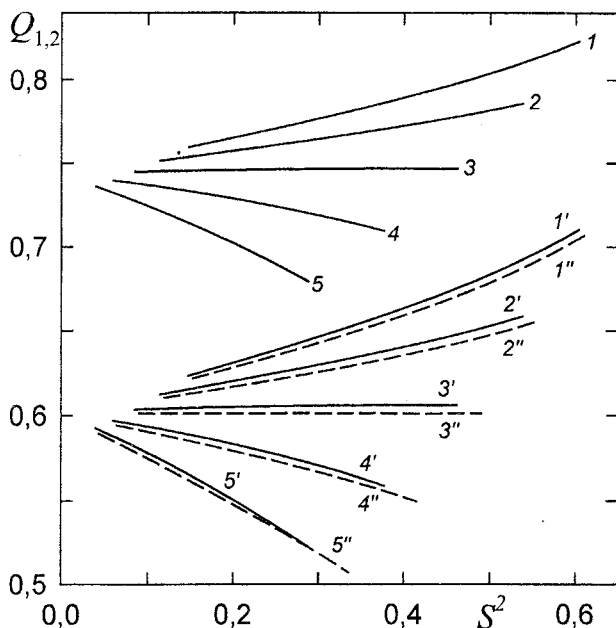


Рис. 4.25. Зависимости параметров Q_1 (1–5) и Q_2 (1'–5', 1''–5'') от S^2 , рассчитанные с функцией распределения (4.5.62) при $v = \lambda_V/\lambda_P = 0.3$ (1–5, 1'–5') и 0 (1''–5'') для $m = \lambda_M/\lambda_P = 0.5$ (1–1'), 0.25 (2–2''), 0 (3–3''), –0.25 (4–4'') и –0.5 (5–5'') [338].

ра v в изменение Q_n также мал и не влияет на характер зависимостей $Q_n(S^2)$. В обычном для нематической фазы интервале $S^2 = 0.1 \div 0.4$ зависимости $Q_n(S^2)$ линейны, что соответствует экспериментальным линейным зависимостям средней поляризуемости $\bar{\gamma}$ (4.4.47) молекул nCB от S^2 в нематической фазе (рис. 4.20). При высоких значениях S , недостижимых для нематических ЖК, становится заметным вклад слагаемых $\sim S^n$ с $n \geq 3$ в изменение $Q_n(S)$. Из рис. 4.25 видно, что при $m < 0$ и наличии молекулярной двуосности снижение S более сильное, что объясняет низкие значения S_p для двуосных сопряженных молекул красителей **139**, **140** с внутренним вращением в нематических матрицах [234, 235]. При $m = 0$ снижение S за счет параметра v незначительное.

Приведенные на рис. 4.26 зависимости параметров M , G и V от S показывают, что при $m \geq 0$ влияние v на величину M пренебрежимо мало и становится заметным только при больших отрицательных m , причем для $m \geq 0$, в согласии с (4.5.67), одновременное снижение M и S за счет v приводит к совпадению зависимостей $M(S)$ при $v = 0$ и $v = 0.3$. Переход от отрицательных к положительным значениям m сопровождается существенным снижением параметров G и V , что также соответствует следствиям формул (4.5.68), (4.5.69) и может объяснить низкие значения G [289, 290] для гомологов nCB и nOCB с $m > 0$ [193]. С ростом $|m|$ максимумы зависимостей $V(S)$ и $G(S)$ смещаются в сторону меньших значений S , причем более сильно для $m < 0$. Эффективные

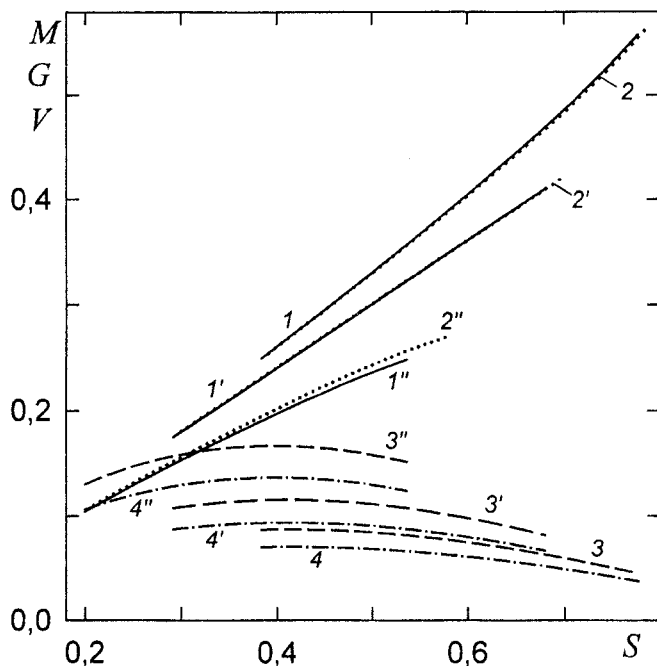


Рис. 4.26. Зависимости параметров M ($1 - 1''$, $2 - 2''$), G ($3 - 3''$) и V ($4 - 4''$) от S , рассчитанные с функцией распределения (4.5.62) при $\nu = \lambda_V/\lambda_P = 0.3$ ($1 - 1''$, $3 - 3''$, $4 - 4''$) и 0 ($2 - 2''$) для $m = \lambda_M/\lambda_P = 0.5$ ($1 - 4$), 0 ($1' - 4'$) и -0.5 ($1'' - 4''$) [338].

значения $\Delta\gamma_{eff}$ и $\Delta\gamma'_{eff}$ (4.5.61) зависят от параметров M/S и V/G , представленных на рис. 4.27.

Независимо от знака m при типичных для нематиков значений S отношение M/S и, соответственно, $\Delta\gamma_{eff}$ линейно зависят от S^2 , что и наблюдается в эксперименте для гомологов пСВ и других соединений (рис. 4.20, 4.21). При $m > 0$ в области больших значений S , недостижимых для гомологов пСВ, становится заметным вклад слагаемых $\sim S^n$ с $n \geq 3$ в зависимость M/S от S . Сравнение с рис. 4.25 показывает, что при $m = -0.5$ неравенство $M/S < Q_2$ более сильное, чем неравенство $M/S > Q_2$ при $m = 0.5$. В последнем случае при высоких S выполняется $M/S \approx Q_2$. Существенно, что при $m \neq 0$ учет молекулярной двуосности слабо влияет на зависимость $\Delta\gamma_{eff}(S)$, а при $m = 0$ эта зависимость практически отсутствует.

Как видно из рис. 4.27, отношение V/G , определяющее величину $\Delta\gamma'_{eff}$, практически не зависит от S или m и хорошо согласуется с выражением

$$V = GQ_{2i}/Q_{1i}, \quad (4.5.70)$$

следующим из (4.5.68), (4.5.69) в линейном по λ_V приближении. Для приведенных на рис. 4.26 зависимостей $V(S)$ и $G(S)$ с одинаковым значением m связь (4.5.70) выполняется с точностью 1%. Сравнение

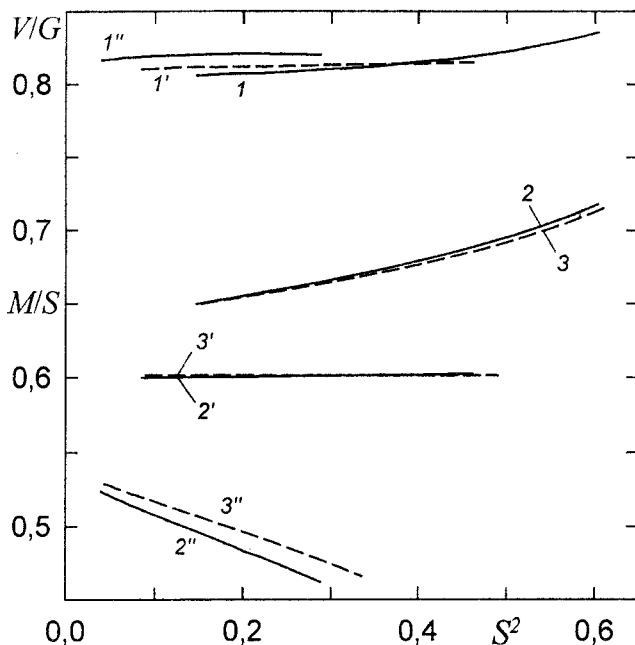


Рис. 4.27. Зависимости параметров V/G ($1 - 1''$) и M/S ($2 - 2''$, $3 - 3''$) от S^2 , рассчитанные с функцией распределения (4.5.62) при $\nu = \lambda_V/\lambda_P = 0.3$ ($1 - 1''$, $2 - 2''$) и 0 ($3 - 3''$) для $m = \lambda_M/\lambda_P = 0.5$ ($1 - 3$), 0 ($1' - 3'$) и -0.5 ($1'' - 3''$) [338].

с рис. 4.25 показывает, что величина V/G существенно отличается от $Q_1(S)$ и приближение $V \approx GQ_1$ в (4.5.57) и (4.5.58) неприменимо, особенно при $m < 0$. Сравнение (4.5.70) с выражением $V = G \cos \varphi$, предложенным ранее для гомологов пСВ и пОСВ [339], проясняет смысл параметра $\cos \varphi$, и показывает, что он не связан с конформационным состоянием молекул в нематической фазе, причем независимо от вида функции $f_i(\varphi)$ выполняются соотношения $V \geq GQ_{1i}$ и $\cos \varphi > Q_{1i}$.

Для типичных сопряженных мезогенных молекул в красной области видимого диапазона спектра имеем $\Delta\gamma_{eff} \approx 30 \text{ \AA}^3$ при максимальном значении $\Delta\gamma'_{eff} \approx 15 \text{ \AA}^3$ (табл. 3.1). Максимальное значение $G/S \approx 0.15$ [289,290] достигается при $S \approx 0.4$ (рис. 4.24), поэтому максимальная поправка к произведению $S\Delta\gamma_{eff}$ в (4.5.60) составляет $\approx 4\%$ и снижается как с ростом S , так и в более коротковолновой области спектра за счет снижения отношения $\Delta\gamma'_{eff} / \Delta\gamma_{eff}$. Двулучепреломление нематика, состоящего из двусосных молекул с внутренним вращением, определяется анизотропией $\Delta\gamma_{eff}$ и параметрами порядка S , M .

Таким образом, линейные зависимости $\bar{\gamma}$ и $\Delta\gamma_{eff}$ от S^2 , наряду с другими экспериментальными данными [193], свидетельствуют об определяющей роли слагаемого $\lambda_M P_2(\cos \theta) \cos^2 \varphi$ в функции $f(\varphi, \theta, \psi)$ для сопряженных двусосных мезогенных и примесных молекул с внутренним вращением.

4.5.5. Функция конформационного распределения двуосных молекул

Функция $f(\varphi)$ для нематической фазы связана с $f(\varphi, \theta, \psi)$ (4.5.62) выражением

$$f(\varphi) = \int f(\varphi, \theta, \psi) d \cos \theta d \psi, \quad (4.5.71)$$

и не представима в аналитической форме подобной $f_i(\varphi)$ (4.2.29). Использование метода рекуррентных соотношений [193, 338] позволяет получить аналитическую аппроксимацию $f_a(\varphi)$, с высокой точностью совпадающую с $f(\varphi)$ (4.5.71). Следуя методу [193], находим соотношение

$$4\lambda_4 Q_{n+6} = (n+1)Q_n + (2\lambda_2 - n - 2)Q_{n+2} + 2(2\lambda_4 - \lambda_2)Q_{n+4} + 2\lambda_M(M_{2,n+2} - M_{2,n+4}) + \lambda_V(V_{n+1} - V_{n+3}) \quad (4.5.72)$$

для параметров Q_n ($n \geq 0$), усредненных с функцией распределения (4.5.62). Оно не зависит от вида слагаемого $U(\theta)$ в подэкспоненциальном выражении (4.5.62). Здесь использованы обозначения

$$M_{k,n} = \langle P_k(\cos \theta) \cos^n \varphi \rangle, \quad V_n = \langle \cos^n \varphi [1 - P_2(\cos \theta)] \cos 2\psi \rangle. \quad (4.5.73)$$

При $\lambda_M = \lambda_V = 0$ выражение (4.5.72) сводится к рекуррентному соотношению (4.2.26) для параметров Q_{ni} , усредненных с функцией распределения $f_i(\varphi)$ (4.2.23).

Для дальнейшего анализа (4.5.72) используем следующее тождество [338]

$$\langle g(\varphi, \theta) \cos 2\psi \rangle = \lambda_V \langle g(\varphi, \theta) \cos \varphi [1 - P_2(\cos \theta)] \sin^2 \psi \rangle \quad (4.5.74)$$

для произвольной функции $g(\varphi, \theta)$, где скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение с функцией распределения (4.5.62). Форма правой части этого выражения определяется слагаемым $\lambda_V \cos \varphi [1 - P_2(\cos \theta)] \cos 2\psi$ в подэкспоненциальном выражении (4.5.62) и не зависит от вида функций $U(\varphi)$, $U(\theta)$ и $U(\varphi, \theta)$. Разложение параметра $\langle \dots \rangle$ в правой части (4.5.74) в ряд по λ_V дает в линейном по λ_V приближении

$$\langle g(\varphi, \theta) \cos 2\psi \rangle = (1/2) \lambda_V \langle g(\varphi, \theta) \cos \varphi [1 - P_2(\cos \theta)] \rangle_{(0)}, \quad (4.5.75)$$

где скобки $\langle \dots \rangle_{(0)}$ означают усреднение с функцией $f(\varphi, \theta)$ (4.5.62) при $\lambda_V = 0$, или с функцией (4.2.36). Подстановка $g(\varphi, \theta) = \cos^n \varphi [1 - P_2(\cos \theta)]$ в (4.5.75) дает высокоточную аппроксимацию

$$V_n = (1/2) \lambda_V \langle \cos^{n+1} \varphi [1 - P_2(\cos \theta)]^2 \rangle_{(0)}. \quad (4.5.76)$$

Подставим это выражение в (4.5.72) и используем там расщепления

Т а б л и ц а 4.9

Параметры Q_n и $Q_n^{(a)}$, рассчитанные соответственно с функциями распределения (4.5.62) и (4.5.80) при $\lambda_M = m\lambda_p$, $v = \lambda_V/\lambda_p = 0.3$, $\lambda_2 = 6.5346$ и $r = -\lambda_4 = 5.3239$ [338].

| λ_p | m | q_a | Q_1 | $Q_1^{(a)}$ | Q_2 | $Q_2^{(a)}$ | Q_4 | $Q_4^{(a)}$ |
|-------------|------|--------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|
| 1.3471 | 0.5 | 0.6402 | 0.7593 | 0.7598 | 0.6231 | 0.6235 | 0.4659 | 0.4661 |
| | 0 | 0.6164 | 0.7447 | 0.7446 | 0.6036 | 0.6036 | 0.4441 | 0.4441 |
| | -0.5 | 0.6044 | 0.7361 | 0.7367 | 0.5928 | 0.5933 | 0.4327 | 0.4329 |
| 3.8647 | 0.5 | 0.7577 | 0.8231 | 0.8239 | 0.7103 | 0.7112 | 0.5674 | 0.5680 |
| | 0 | 0.6193 | 0.7467 | 0.7465 | 0.6063 | 0.6060 | 0.4471 | 0.4468 |
| | -0.5 | 0.5267 | 0.6793 | 0.6822 | 0.5227 | 0.5243 | 0.3613 | 0.3601 |

$$M_{2,n+k} \approx SQ_{n+k}, \quad V_{n+m} \approx (1/2)\lambda_V Q_{n+m+1} \langle (1 - P_2)^2 \rangle_{(0)} \quad (4.5.77)$$

справедливость которых следует из рис. 4.25 при сравнении величин Q_2 (сплошные линии) и $Q_2^{(0)}$ (штриховые), и из рис. 4.27 при сравнении M (сплошные линии) и $M_{(0)}$ (пунктирные). В результате из (26) следует соотношение

$$4\lambda_4 Q_{n+6} = (n+1)Q_n + (2\lambda_2^* - n - 2)Q_{n+2} + 2(2\lambda_4 - \lambda_2^*)Q_{n+4} \quad (4.5.78)$$

с параметром

$$\lambda_2^* = \lambda_2 + \lambda_M S + (1/4)\lambda_V^2 \langle (1 - P_2)^2 \rangle_{(0)}. \quad (4.5.79)$$

Выражение (4.5.78) отличается от (4.2.26) при $\lambda_M = \lambda_V = 0$ заменой λ_2 на λ_2^* и отвечает функции распределения

$$f_a(\varphi) = (1/Z_a) \exp[-r(\cos^2 \varphi - q_a)^2], \quad (4.5.80)$$

с параметром

$$q_a = q + (\lambda_p/8r)[4mS + \lambda_p v^2 \langle (1 - P_2)^2 \rangle_{(0)}] = \cos^2 \varphi_N. \quad (4.5.81)$$

Представление (4.5.81) для максимума φ_N функции $f_a(\varphi)$ возможно при $0 \leq q_a \leq 1$. При $q_a > 1$ максимуму $f_a(\varphi)$ отвечает $\varphi_a = 0$. При условиях $(q_a - q) \ll q$, $(1 - q)$ и $\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_N \approx \sin \Delta\varphi$, которые выполняются для приведенных на рис. 4.25-4.27 данных, из (4.5.81) получаем

$$\varphi_N \approx \varphi_i - \frac{\lambda_p}{8r \sin 2\varphi_i} \left[4mS + \lambda_p v^2 \langle (1 - P_2)^2 \rangle_{(0)} \right]. \quad (4.5.82)$$

Сравнение этого выражения с (4.2.49) показывает, что поправка на v к φ_N отрицательна, пропорциональна v^2 и мала по сравнению с линейной поправкой на $|m| = 0.25-0.5$. С ростом r и конформационной жесткости молекул различие между φ_N и φ_i уменьшается.

Для проверки аппроксимации (4.5.81) использовались значения $r = 5.3239$ и $q = 0.6137$ для молекулы 5CB при $T = 300$ К [289], а также

Таблица 4.10

Параметры φ_N (4.5.81) и $\varphi_n = \arccos Q_n^{1/n}$ (град.), полученные из данных табл. 4.9 и значений Q_n , рассчитанных с функцией распределения (4.5.62) при указанных в табл. 4.9 параметрах $\lambda_{2,4}$, ν [338].

| λ_p | m | S | φ_N | φ_1 | φ_2 | φ_4 |
|-------------|------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1.3471 | 0.5 | 0.3835 | 36.9 | 40.6 | 37.9 | 34.3 |
| | 0 | 0.2916 | 38.3 | 41.9 | 39.0 | 35.3 |
| | -0.5 | 0.1997 | 39.0 | 42.6 | 39.7 | 35.8 |
| 3.8647 | 0.5 | 0.7770 | 29.5 | 34.6 | 32.6 | 29.8 |
| | 0 | 0.6796 | 38.1 | 41.7 | 38.9 | 35.1 |
| | -0.5 | 0.5364 | 43.5 | 47.2 | 43.7 | 39.2 |

параметры $\lambda_p = 1.3471$ и 3.8647 , соответствующие граничным значениям $S_0(\lambda_M = \lambda_\nu = 0) = 0.3$ и 0.7 для нематических ЖК. Представленные в табл. 4.9 значения $Q_n^{(a)}$, рассчитанные с функцией распределения $f_a(\varphi)$ (4.5.80), пренебрежимо мало отличаются от точных значений Q_n , рассчитанных с функцией (4.5.62). Расчет показывает, что при табличных параметрах функция $f_a(\varphi)$ (4.5.80) неотличима от точной $f(\varphi)$ (4.5.71), а приведенные в табл. 4.10 значения φ_N для $f(\varphi)$ совпадают с даваемыми формулой (4.5.82).

При $m = 0$ функция $f_a(\varphi)$ несущественно отличается от $f_i(\varphi)$, а приведенные в табл. 4.10 значения φ_N практически совпадают с $\varphi_i = 38.4^\circ$. Это объясняет слабое отличие функций $f_i(\varphi)$ от $f(\varphi)$ для бифенила и его производных при использовании в (4.5.71) функции $f(\varphi, \theta, \psi)$, полученной в рамках так называемой «модели аддитивного потенциала» [289-291], не учитывающей влияния φ на степень сопряжения молекулярных фрагментов и свойства молекулы. Для этой модели в функции $f(\varphi, \theta, \psi)$ слагаемое $\lambda_M P_2(\cos\theta) \cos^2\varphi$ отсутствует. Как видно из табл. 4.10, параметры $\varphi_n = \arccos Q_n^{1/n}$, определяемые разными физическими методами (п. 4.2), отличаются от φ_N и φ_i , причем величина φ_N близка к $\varphi_{2,4}$ для всех значений S и m , а соотношения между φ_n и φ_i существенно зависят от S , величины и знака m .

4.5.6. Спектральные проявления двуосности молекул с внутренним вращением в нематическом ЖК

При обсуждении спектральных эффектов корреляции между конформационной и ориентационными степенями свободы двуосных молекул мы будем следовать работе [306]. Слабое влияние молекулярной двуосности на значение Q_2 при $\lambda_M \neq 0$ (рис. 4.25) обуславливает ее слабое влияние на измеряемые значения сил осцилляторов F (4.4.18) молекулярных переходов, чувствительных к сопряжению молекулярных

фрагментов. Универсальная зависимость $F(S)$ (4.4.24) остается справедливой, однако теперь коэффициент κ дается выражением [306]

$$\kappa = \frac{5[(2m + 3v^2)\Delta_{22}^{(i)} + m^2\Delta_{24}^{(i)}]}{2(b + Q_{2i})(1 + mQ_{2i})^2}. \quad (4.5.83)$$

При $2m \gg 3v^2$ и $b > 0$ ($b < 0$, $|b| \geq 1$) знак κ совпадает (противоположен) со знаком m , а значение κ определяется величиной и знаком m и слабо зависит от v .

Для молекул симметрии D_2 с углом φ между двумя одинаковыми фрагментами ориентация орта \mathbf{d} дипольного момента электронного или колебательного перехода в молекулярной системе координат xuz фиксируется углом $\beta(\varphi)$ между z и \mathbf{d} , а также углом ξ между осью x и проекцией \mathbf{d} на плоскость xu . В дальнейшем удобно использовать параметры

$$S_\beta(\varphi) = [3\cos^2\beta(\varphi) - 1]/2, \quad G_{\beta\xi}(\varphi) = (3/2)\sin^2\beta(\varphi)\cos 2\xi(\varphi). \quad (4.5.84)$$

Зависимости $\beta(\varphi)$ и $\xi(\varphi)$ учитывают влияние сопряжения фрагментов и угла φ на ориентацию \mathbf{d} (табл. 4.7). Дихроизм N_1 (4.4.27) полосы поглощения, отвечающей рассматриваемому переходу, позволяет определить параметр

$$\mu \equiv \sigma + \eta/3 = \frac{N_1 g_1 - 1}{N_1 g_1 + 2}, \quad (4.5.85)$$

где использованы обозначения

$$\sigma = \frac{1}{F} \langle F(\varphi) S_\beta(\varphi) P_2(\cos\theta) \rangle, \quad \eta = \frac{1}{F} \langle F(\varphi) G_{\beta\xi}(\varphi) D(\theta, \psi) \rangle. \quad (4.5.86)$$

Из (4.5.85) видно, параметры σ , η и N_1 могут различаться для переходов с одинаковыми значениями β , $\xi = \text{Const}$, но разной зависимостью $F(\varphi)$. Для переходов с $\beta \approx \pi/2$ часто наблюдается различие дихроизма полос ИК поглощения [313,314,340-343], относимых к внеплоскостным деформационным колебаниям связей C—H в 4,4'-замещенных фенильных кольцах мезогенных молекул. Положение и интенсивность полос этого типа чувствительны к сопряжению фенильных колец с донорно-акцепторными заместителями в 4,4'-положениях [344] и, соответственно, к углу φ между фенильным кольцом и заместителем или мостиковым фрагментом. Различие функций $F(\varphi)$ для рассматриваемых полос может быть причиной различных значений N_1 в дополнение к смешиванию молекулярных возбуждений в ЖК за счет эффектов локального поля, которое существенно влияет на дихроизм спектрально близких полос поглощения ЖК [300,311].

Для систем координат $(xyz)_{(12)}$ молекулярных фрагментов имеем $z_1 \parallel z_2 \parallel z \parallel C_2$ и ось x_k лежит в плоскости k -го фрагмента. Ось x молекуляр-

ной системы составляет $\varphi/2$ с осями x_1 и x_2 . Для перехода, локализованного на k -ом фрагменте, ориентация вектора \mathbf{d} в системе $(xyz)_k$ характеризуется параметрами $S_\beta(\varphi)$ и $G_{\beta\xi}^{(k)}(\varphi) = (3/2)\sin^2\beta(\varphi)\cos 2\xi_k(\varphi)$, где ξ_k – угол между осью x_k и проекцией \mathbf{d} на плоскость $x_k y_k$. При закрутке молекулярных фрагментов вокруг оси z по левому винту имеем $\xi(\varphi) = \xi_1(\varphi) - \varphi/2 = \xi_2(\varphi) + \varphi/2$. При закрутке по правому винту выполняется $\xi(\varphi) = \xi_1(\varphi) + \varphi/2 = \xi_2(\varphi) - \varphi/2$. Нематическая фаза представляет рацемическую эквимольную смесь левых и правых молекул, и значения $\pm\varphi$ эквивалентны. С учетом этого из (4.5.84) следует связь

$$G_{\beta\xi}(\varphi) = \cos\varphi G_{\beta\xi}^{(k)}(\varphi). \quad (4.5.87)$$

Ввиду гораздо более сильной зависимости $F(\varphi)$ по сравнению с зависимостями $S_\beta(\varphi)$ и $G_{\beta\xi}^{(k)}(\varphi)$ для рассматриваемых молекул с $z_1||z_2||z$ (табл. 4.7) можно считать величины S_β и $G_{\beta\xi}^{(k)}$ постоянными. Тогда с учетом (4.3.20), (4.5.86) и (4.5.87) получаем выражение

$$\mu = \frac{1}{b + Q_2} \left[S_\beta(bS + M_2) + \frac{1}{3} G_{\beta\xi}^{(k)}(bV_1 + V_3) \right] \quad (4.5.88)$$

со смешанными параметрами конформационно-ориентационного порядка

$$M_n = \langle \cos^n \varphi P_2(\cos\theta) \rangle, \quad V_n = \langle \cos^n \varphi D(\theta, \psi) \rangle, \quad (4.5.89)$$

зависящими от корреляции в изменении углов φ , θ , ψ .

При b , $|b| \gg 1$ в (4.5.86) имеем $F = F_i$, и из формулы (4.5.88) по дихроизму двух полос поглощения с $F = \text{Const}$ и известными значениями S_β , $G_{\beta\xi}^{(k)}$ можно определить параметры S , V_1 . В частности, при $\mathbf{d}_1||x_k$ ($\beta = \pi/2$, $\xi_k = 0$) и $\mathbf{d}_2||y_k$ ($\beta = \xi_k = \pi/2$) имеем

$$\mu(x_k) = -(S - V_1)/2, \quad \mu(y_k) = -(S + V_1)/2, \quad (4.5.90)$$

где $\mu(x_k) = \langle P_2(\cos \vartheta_{x_k n}) \rangle$, $\vartheta_{x_k n}$ – угол между осью x_k и \mathbf{n} . В приближении $V_1 = \cos\varphi G$, не учитывающем корреляцию между конформационной и ориентационными степенями свободы молекул, формулы (4.5.90) сводятся к использованным ранее [345] при нахождении параметра G для нематических ЖК nCB. В результате попытка авторов [345] согласовать значения G_{IR} и G_{NMR} (S_{IR} и S_{NMR}) для 5CB, полученные соответственно из ИК дихроизма и методом ЯМР [332], при варьировании параметров локального поля световой волны в ЖК привела к расхождению в значениях S_{IR} и S_{NMR} (G_{IR} и G_{NMR}). Как следует из (4.5.70), параметр $\cos\varphi$ в формуле $V_1 = \cos\varphi G$ не имеет отношения к конкретному значению φ или конформационному состоянию молекул в нематической фазе.

Приближение $V_1 = \cos\phi G$ фактически использовалось и в работе [346] при определении угла ϕ для примесных молекул бифенила и 4,4'-дибромбифенила в анизотропных (растянутых) полимерных пленках, что противоречит предполагаемой (и обнаруженной для бифенила [346]) зависимости конформационного состояния примесных молекул от их взаимодействия с анизотропной полимерной матрицей. Кроме того, различие дихроизма N_1 для различных полос ИК поглощения ($\nu = 673, 1073$ и 1080 см^{-1} для недеитерированного 4,4'-дибромбифенила- d_0 ; $\nu = 660$ и 993 см^{-1} для 4,4'-дибромбифенила- d_4 с одним дейтерированным фенильным кольцом [346]) с одинаковым значением $\beta = 0$ указывает на различие параметров S^* (4.4.32) для этих полос, что может быть обусловлено только зависимостью $F(\phi)$ и наличием корреляции между изменениями углов ϕ , θ и ψ , поскольку при малой концентрации примеси отсутствует резонансное диполь-дипольное взаимодействие между примесными молекулами и обусловленное им смешивание молекулярных возбуждений [311].

Обычно при интерпретации дихроизма полос с $\beta \neq 0$ используется приближение $\mu = SS_\beta$ [313-317, 340-343]. Сравнение с (4.5.88) устанавливает смысл получаемых таким образом величин S или S_β . Из (4.5.90) следует, что для наиболее часто используемых полос с $\beta = \xi_k = \pi/2$ и $F = \text{Const}$ при этом вместо S фактически определяется параметр $S_{\text{eff}} = S(1 + V_1/S)$, завышенный (при $V_1 > 0$) по сравнению со значением S , полученным из дихроизма полос с $\beta = 0$ и $F = \text{Const}$. Это объясняет известное неравенство $S_{\text{eff}}(\beta = \xi_k = \pi/2) > S(\beta = 0)$ [314, 340-343, 345], которое усиливается при использовании в (4.5.85) приближения изотропного локального поля ($f_{b\parallel} = f_{b\perp}$) или приближения ориентированного молекулярного газа ($g_1 = 1$).

Использование формулы (4.5.76) дает в квадратичном по параметрам $\lambda_{M,V}$ приближении следующее выражение

$$V_n = \frac{1}{2} \lambda_V Q_{n+1}^{(i)} \langle (1 - P_2)^2 \rangle_0 - \frac{1}{2} \lambda_M \lambda_V [Q_{n+1}^{(i)} Q_{2i} S_0 \langle (1 - P_2)^2 \rangle_0 - Q_{n+3}^{(i)} \langle P_2 (1 - P_2)^2 \rangle_0], \quad (4.5.91)$$

сравнение которого с (4.5.68) дает в первом приближении связь

$$V_n = G Q_{n+1}^{(i)} / Q_{1i}. \quad (4.5.92)$$

При указанных выше значениях $\lambda_{2,4}$, $\nu = 0.3$, $S_0 = 0.3 \div 0.7$ и изменении m от -0.5 до 0.5 для параметров $V_{1,3}$ и G эта связь выполняется с точностью 1%. Подстановка V_n в (4.5.90) показывает, что для корректного определения параметра G необходим учет корреляции между конформационной и ориентационными степенями свободы молекул даже при использовании дихроизма полос поглощения с b , $|b| \gg 1$.

Таким образом, для двuosных π -сопряженных молекул с внутренним вращением корреляция между конформационной и ориентационными степенями свободы проявляется в зависимости среднего значения $\bar{\gamma}$ и анизотропии молекулярной поляризуемости ($\Delta\gamma_{eff}$, $\Delta\gamma'_{eff}$) от параметров конформационного (Q_2), ориентационного (S, G) и смешанного конформационно-ориентационного порядка молекул (M, V) в нематической фазе, а также в зависимости $F(S)$ измеряемых сил осцилляторов электронных и колебательных переходов.

Вид параметров порядка S , M и V позволяет установить форму функции распределения $f(\varphi, \theta, \psi)$ и ее слагаемых $\lambda_M P_2(\cos\theta)\cos^2\varphi$ и $\lambda_V \sin^2\theta(\cos 2\psi)\cos\varphi$, ответственных за корреляцию в изменении углов φ, θ, ψ . Сравнение теоретических и экспериментальными зависимостей $\bar{\gamma}(S)$, $\Delta\gamma_{eff}(S)$ и $F(S)$ наряду с другими термодинамическими и спектральными данными для сопряженных мезогенных молекул с внутренним вращением свидетельствует об определяющей роли слагаемого $\sim\lambda_M$ и слабом влиянии слагаемого $\sim\lambda_V$, связанного с молекулярной двuosностью.

4.6. Взаимосвязь молекулярных и структурных превращений в каламитных ЖК. Феноменологический подход

Взаимосогласованный характер изменения молекулярных свойств (конформации, электронной структуры, поляризуемости и других) и структурной упорядоченности молекул является одновременно предпосылкой и следствием самоорганизации молекул в жидкокристаллический ансамбль. Близкодействующий характер межмолекулярных сил в ЖК фазах и большие размеры молекул, значительно превышающие межмолекулярные расстояния, существенно затрудняют выделение доминирующего вклада какого-либо определенного типа межмолекулярных взаимодействий в устойчивость ЖК в рамках молекулярно-статистической теории. В этих условиях взаимно-дополнительным к молекулярно-статистическому подходу является феноменологический подход, позволяющий установить функциональную связь параметров конформационного состояния молекул с макроскопическими параметрами их ориентационного и трансляционного порядка, исходя из свойств симметрии мезофаз и размерности соответствующих им параметров порядка без конкретизации механизмов влияния отдельных межмолекулярных взаимодействий на молекулярные свойства.

Ниже, следуя работам [34-36], будут рассматриваться простейшие ЖК фазы – одноосные неполярные нематики и смектики А с точечной группой симметрии $D_{\infty h}$. Макроскопический тензорный параметр порядка одноосной нематической фазы, учитывающий неоднородные прос-

транслационные изменения $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, имеет вид [50]

$$S_{ik}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} S(\mathbf{r}) [3n_i(\mathbf{r})n_k(\mathbf{r}) - \delta_{ik}] , \quad (4.6.1)$$

где $n_{i,k}(\mathbf{r})$ – компоненты вектора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ в лабораторной системе координат. Мерой локальной ориентационной упорядоченности молекул служит параметр порядка [347]

$$S(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_{zn} - 1 \rangle_{V(\mathbf{r})} . \quad (4.6.2)$$

Здесь θ_{zn} – угол между продольной осью молекулы z и $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, а скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по молекулам, заключенным в объеме $V(\mathbf{r}) \approx 4\pi\xi^3/3$, где ξ – радиус корреляции равновесных флуктуаций параметра S . В нематической и изотропной фазах величина ξ зависит от степени близости к температуре T_{NI} перехода N–I, но остается конечной при всех температурах. В нематической фазе MBBA $\xi(T_{NI}) \approx 15\xi_0$ и $\xi(T_{NI} - 30^\circ) \approx 2\xi_0$ [348], где $\xi_0 = \xi(T = 0) \approx 6 \text{ \AA}$ [349]. При температурах $T = T_{NI}$ и $T_{NI} - 30^\circ$ корреляционный объем $V(\mathbf{r})$ содержит соответственно 7300 и 20 молекул, а среднеквадратичная длинноволновая флуктуация $\langle (\delta S)^2 \rangle_V$ в обоих случаях пренебрежимо мала в сравнении с S^2 [348]. Поэтому тепловые флуктуации ориентации $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ можно считать независимыми от молекулярных флуктуаций относительно $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, а величину $S(\mathbf{r})$ постоянной в пределах корреляционного объема $V(\mathbf{r})$.

Макроскопический параметр порядка смектика A [50]

$$\hat{\psi} = \psi \exp(i\phi) \quad (4.6.3)$$

характеризуется амплитудой ψ и фазой $\phi = (2\pi/d)\delta Z$ волны плотности смектических слоев, где d – средний межслоевой период, Z – координата вдоль нормали $\mathbf{z} \parallel \mathbf{n}$ к плоскости слоя. Величина ψ зависит от степени позиционной упорядоченности молекул в слое. В направлении \mathbf{z} имеет место сильная корреляция относительных смещений слоев u_z , так что среднеквадратичное тепловое смещение $\langle u_z^2 \rangle^{1/2}$ значительно меньше величины d даже на макроскопических расстояниях между рассматриваемыми слоями [50, 77]. Поэтому неоднородностью одномерного трансляционного упорядочения смектических слоев можно пренебречь по сравнению с неоднородностью распределения молекулярных центров тяжести в смектическом слое по оси Z относительно центра этого слоя.

Мезогенные молекулы обычно имеют большое число степеней свободы внутреннего вращения, которые определяют конформацию, а вместе с ней форму и физические свойства молекул. Однако число актуальных степеней свободы внутреннего вращения, существенно влияющих на π -электронное сопряжение молекулярных фрагментов, элект-

ронную структуру молекул, анизотропию молекулярной поляризуемости и полярности, обычно невелико и сводится к одной–двум. Для рассматриваемых ниже молекул с одной актуальной степенью свободы внутреннего вращения в нематическом ЖК значению $S(\mathbf{r})$ (4.6.2) соответствует функция конформационного распределения $f_N(\varphi)$, которая при $f(\varphi) = f(-\varphi) = f(\pi \pm \varphi)$ характеризуется набором параметров конформационного состояния $Q_{2n}(S) = \langle \cos^{2n} \varphi \rangle_{V(\mathbf{r})}$.

В смектике А функция распределения $f_A(\varphi)$ зависит от степени ориентационной и позиционной упорядоченности молекул в слое, а также от степени трансляционной упорядоченности самих слоев. В результате для смектика А имеет место зависимость $Q_{2n} = Q_{2n}(S, \psi)$. Среди величин Q_{2n} наиболее важен параметр $Q_2 = Q$, от которого зависят двуосность молекулярной формы, степень сопряжения фрагментов, силы осцилляторов электронных переходов, поляризуемость и другие молекулярные свойства, определяющие анизотропию межмолекулярных взаимодействий в ЖК.

4.6.1. Влияние ориентационной и трансляционной упорядоченности молекул на их конформацию и свойства

В рамках феноменологического подхода взаимосвязь конформационного состояния молекул с их макроскопической упорядоченностью можно интерпретировать как взаимодействие скалярного параметра конформационного состояния ЖК Q с макроскопическими параметрами ориентационной и трансляционной упорядоченности ЖК [34–36]. Инвариантные члены взаимодействия в низшем порядке пропорциональны произведениям $Q \text{Sp}(S^2)$ и $Q \psi^2$, а соответствующие добавки к плотности свободной энергии ЖК даются выражением [36]

$$\Delta \Phi_{SQ} + \Delta \Phi_{\psi Q} = -\Delta Q (\lambda_1 S^2 + \lambda_2 \psi^2), \quad (4.6.4)$$

где $\Delta Q = Q - Q_i$, $\lambda_{1,2}$ – константы взаимодействия. Молекулярный вклад в энергию мезофазы, связанный с изменением ΔQ , имеет вид

$$\Delta \Phi_Q = (\Delta Q)^2 / 2\chi_Q, \quad (4.6.5)$$

где χ_Q – восприимчивость молекулярного ансамбля к изменению Q . Неучет в (4.6.4) слагаемых более высокого порядка связан с тем, что для рассматриваемых структурных превращений ЖК конформационная степень свободы является некритической, причем, в соответствии с рис. 4.16 и 4.17, относительное изменение $\Delta Q/Q_i$ в нематической фазе мало. Минимизация суммы слагаемых (4.6.4) и (4.6.5) относительно ΔQ дает

$$Q = Q_i + \chi_Q (\lambda_1 S^2 + \lambda_2 \psi^2). \quad (4.6.6)$$

В нематической фазе эта зависимость $Q_2(S)$ соответствует формуле (4.4.16) молекулярно-статистического анализа. Формула (4.6.6) описывает зависимость $Q_2(S)$ и $Q_4(S)$ в нематической фазе MBVA [35,37] и nCB [35,39,40], а также качественно соответствует изменению конформационного состояния молекул 8CB [40] и TBVA [38] при переходе N–SmA. Значения $\lambda_1 \chi_Q$, полученные согласованием теоретических зависимостей $Q(S)$ с экспериментальными, зависят от выбора параметра Q_i и равны соответственно 0.51 (5CB), 0.47 (7CB), 0.38 (8CB) и 0.79 (MBVA) [35].

Квадратичная зависимость ΔQ от S и ψ следует также из зависимости $\Delta Q(\rho)$ от плотности среды ρ для молекул типа бифенила [350] и квадратичной зависимости $\Delta\rho = \rho - \rho_i$ от S [351,352] и ψ [353], что является дополнительным аргументом в пользу обсуждаемого феноменологического подхода.

Для молекулярных переходов, у которых зависимость $F(\varphi)$ силы осциллятора характеризуется формулами (4.4.21) или (4.4.22), измеряемое среднее значение F линейно зависит от параметра Q и из (4.6.6) следует универсальная зависимость [305]

$$F = F_i (1 + \kappa_1 S^2 + \kappa_2 \psi^2 + \dots), \quad (4.6.7)$$

которая является обобщением зависимости (4.4.24) на случай смектика А. Эта зависимость не связана с конкретным типом межмолекулярных взаимодействий или конкретными причинами изменения конформационного состояния молекул при их структурном упорядочении. Для разных переходов коэффициенты $\kappa_{1,2}$ могут быть как положительны, так и отрицательны.

Проверка зависимости (4.6.7) проводилась для длинноволновой полосы электронного поглощения ($\lambda_{\max} = 299$ нм) ЖК 144 (8OCB) [305]. Дипольный момент данного перехода направлен вдоль длинной оси молекулярного остова ($S_\beta = 1$) и совпадает с ориентацией связи $C \equiv N$. В соответствии с рис. 4.19, для электронных переходов данного типа в формуле (4.4.41) можно положить $S^* = S$ и с учетом формул (4.4.20), (4.4.29) записать нормированные значения силы осциллятора в виде

$$\frac{F}{K} = \frac{3n_{b\perp} D_\perp}{\rho f_{b\perp}^2 (1-S)}, \quad \frac{F_i}{K} = \frac{3n_{bi} D_i}{\rho_i f_{bi}^2}, \quad (4.6.8)$$

где $K = \text{Const}$, D_\perp и D_i интегральные оптические плотности гомеотропно-ориентированного и изотропного образцов одинаковой толщины в исследуемой полосе поглощения. Отсюда видно, что определяемое значение F существенно зависит от оптической анизотропии ЖК и

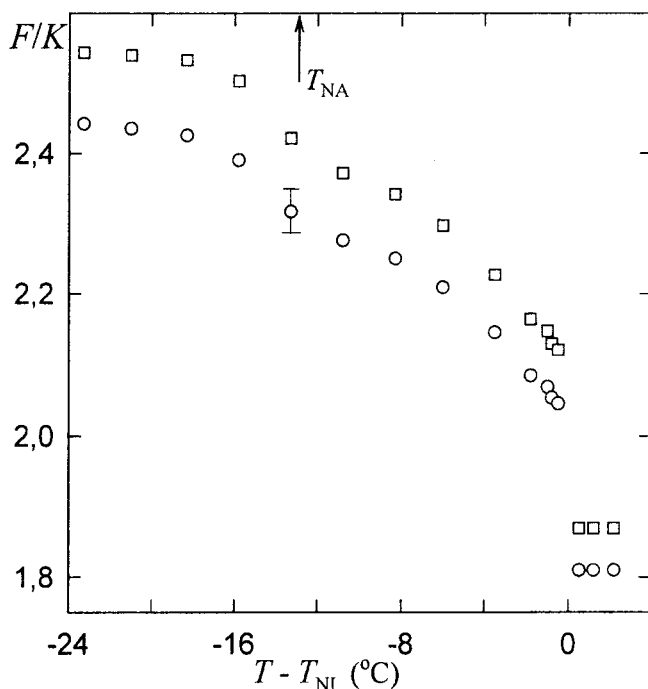


Рис. 4.28. Температурные зависимости нормированной силы осциллятора F/K длинноволнового электронного перехода ЖК 8OCB [305], найденные по (4.6.8) при двух способах определения фоновых значений $n_{b\perp,i}$.

анизотропии локального поля. При определении компонент $f_{b\perp}$ (4.4.19) использовались экспериментальные значения компонент L_{\perp} , полученные при каждой температуре ЖК взаимосогласованно со значениями S из дихроичных отношений (4.4.27) полосы ИК поглощения ($\nu = 2224 \text{ см}^{-1}$), соответствующей валентному колебанию связи $\text{C}\equiv\text{N}$ [354]. На рис. 4.28 приведены температурные зависимости F в жидкокристаллических и изотропной фазах, полученные при двух способах определения фоновых значений $n_{b\perp,i}$.

Как видно из рисунка, качественное поведение $F(\Delta T)$ в обоих случаях совпадает. В изотропной фазе температурное изменение F за счет изменения плотности пренебрежимо мало. Переход первого рода I–N сопровождается скачкообразным возрастанием F за счет ориентационного упорядочения молекул, а переход N–SmA при $T_{\text{NI}} - T = 13^\circ$, близкий к переходу второго рода, характеризуется незначительным изменением F в точке прехода и дополнительным ростом F в смектической фазе в результате ориентационного и трансляционного упорядочения молекул в смектических слоях в направлении нормали к слою. Это свидетельствует об изменении ближних межмолекулярных корреляций при возникновении в системе дальнего ориентационного и одномерного трансляционного упорядочения молекул.

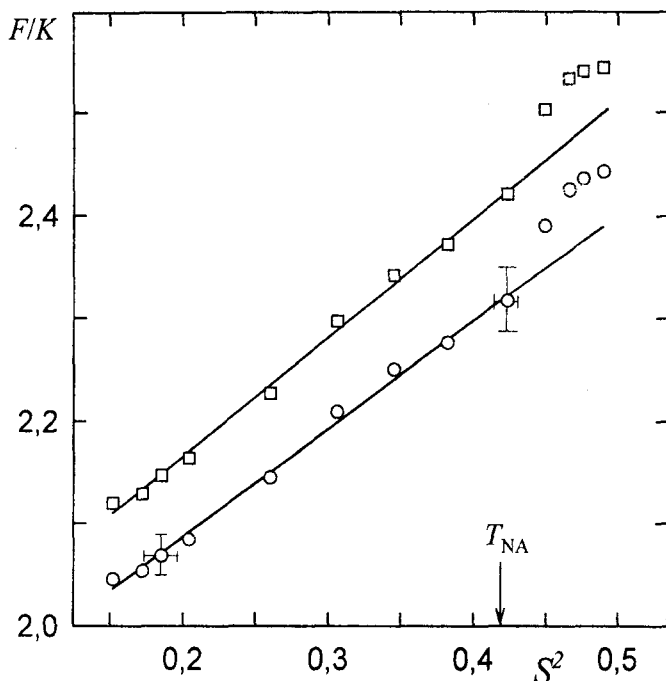


Рис. 4.29. Зависимости нормированной силы осциллятора F/K длинноволнового электронного перехода ЖК 8OCB [305] от квадрата параметра ориентационного порядка S молекул в нематической и смектической А фазах. Обозначения рис. 4.28.

Преимущественный вклад ориентационного упорядочения молекул в изменение F виден из рис. 4.29 и связан с малой амплитудой волны плотности смектических слоев для данного ЖК. Зависимость (4.6.7) с $\kappa_1 = 0.564$ и 0.598 выполняется во всем интервале нематической фазы, а значения $F/K = 1.875$ и 1.935 , полученное экстраполяцией линейных зависимостей $F(S^2)$ к $S = 0$, согласуются со значениями $F_i/K = 1.810$ и 1.870 , найденными из (4.6.8). Некоторое превышение экстраполированных величин F/K над F_i/K может быть связано с изменением анизотропии локального координационного окружения молекул при переходе I–N, отражающим увеличение плотности упаковки молекул и вносящим дополнительный вклад в изменение их конформационного состояния.

Значения κ_1 для 8OCB коррелируют с абсолютными значениями этого параметра для электронных переходов в π -сопряженной системе красителей **139–141** в ЖК-матрицах (табл. 4.7). В смектической А фазе 8OCB систематическое отклонение F от значений $F(S^2)$, экстраполированных из нематической фазы, соответствует величине $\kappa_2 > 0$, а непрерывное изменение F в точке перехода N–SmA отражает непрерывный характер этого перехода и малую величину ψ в смектической А фазе [349]. С учетом (4.4.21), для 8OCB наблюдаемые значения $\kappa_{1,2} > 0$ сви-

детельствуют о росте параметра Q с ростом ориентационной и трансляционной упорядоченности молекул.

Изменение конформации π -сопряженных молекулярных остовов, индуцированное их ориентационным и трансляционным упорядочением, сопровождается изменением мезомерного дипольного момента μ_M молекул, линейной и нелинейных поляризуемостей и других молекулярных свойств, прямо или косвенно влияющих на анизотропию межмолекулярных взаимодействий в ЖК. Так, из формул (3.2.11), (4.4.46) и (4.4.48) с учетом (4.6.6) следуют аналогичные (4.6.7) зависимости приходящихся на молекулу значений μ_M , $\bar{\gamma}$ и $\Delta\gamma$ от параметров порядка S и ψ . Увеличение μ_M с ростом S усиливает способность молекул к образованию ассоциатов или димеров с антипараллельными перекрытыми остовами (как в случае гомологов nCB и $nOCB$), что способствует возникновению локальной квазисмектической упаковки молекул в нематической фазе и повышению стабильности смектической фазы типа A_d . Возрастание $\bar{\gamma}$ и $\Delta\gamma$ за счет роста Q при увеличении S и ψ сопровождается усилением взаимного притяжения молекулярных остовов и повышением стабильности нематической и смектической фаз. Таким образом, изменение конформационного состояния молекулярных остовов в результате их ориентационной и трансляционной упорядоченности приводит к взаимосвязи этих типов упорядочения с их взаимным усилением.

Иная ситуация наблюдается в случае влияния нематического и смектического упорядочения молекул на конформационное состояние их концевых алифатических цепей. Конформационное состояние цепей в мезофазе зависит от температуры и приходящегося на них свободного объема, а поэтому – от характера и степени упорядоченности молекул, фазового состояния ЖК. Тепловая подвижность метиленовых фрагментов цепи возрастает по мере их удаления от молекулярного остова. Это приводит к различию параметров ориентационного порядка метиленовых фрагментов $\langle P_n(\cos\theta_k) \rangle$, где P_n – полином Лежандра, а θ_k – угол между директором ЖК и выделенной осью k -го фрагмента, которую удобно определить как нормаль к плоскости C_kH_2 данного фрагмента. Для интерпретации экспериментов по двулучепреломлению, дихроизму поглощения и расщеплению линий ЯМР необходимы только параметры порядка $S_k = \langle 3\cos^2\theta_k - 1 \rangle / 2$.

В полностью вытянутой *транс*(t)-конформации угол между осями соседних метиленовых фрагментов $\phi_l = 0$. При *транс-гош*(g^\pm)-переходе за счет поворота связи $C-C$ k -го фрагмента вокруг связи $C-C$ ($k-1$)-го угол между осями этих фрагментов становится равным $\phi_g = 60^\circ$. Отношение априорных вероятностей g^\pm и t -состояний k -го фрагмента относительно предыдущего равно $P_g/P_t = \exp(-\epsilon_k)$, где $\epsilon_k = E_{gt}(k)/RT$, E_{gt} – эффективная разность энергий g^\pm и t -состояний, $P_t + 2P_g = 1$. В мезофа-

зе эффективная величина ϵ_k является характеристикой внутри- и межмолекулярных взаимодействий, зависит от характера молекулярной упаковки и отличается от значения ϵ_{ki} в изотропной жидкости. Однако в обычном нематическом ЖК из-за отсутствия корреляции молекулярных центров тяжести вдоль директора при фиксированном значении ΔT можно в первом приближении считать величину ϵ_k не зависящей от номера k .

Следуя работе [94], будем описывать степень ориентационной упорядоченности оси заданного метиленового фрагмента относительно оси предыдущего параметром

$$q = [3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1]/2, \quad \langle \cos^2 \phi \rangle = P_r \cos^2 \phi_i + 2P_g \cos^2 \phi_g. \quad (4.6.9)$$

При фиксированной ориентации оси первого фрагмента цепи относительно молекулярного остова и учете только корреляции в относительной ориентации соседних фрагментов, параметр ориентационного порядка k -ых фрагментов цепей молекул относительно директора ЖК равен $S_k = S_c S_\beta q^{k-1}$, где S_c – параметр порядка молекулярных остовов, $S_\beta = (3\cos^2 \beta - 1)/2$, β – угол между продольными осями остова и цепи в t -конформации.

В рамках поворотно-изомерной схемы Волькенштейна-Флори можно учесть корреляцию ориентации данного фрагмента цепи с ориентацией более удаленных соседей. Однако при типичных для нематических ЖК значениях $\epsilon_k = 2 \div 3$ [355, 356], относительно коротких цепях и стерических ограничениях, препятствующих свертыванию цепей, такая корреляция незначительна. Например, для полиметиленовой цепи при $\epsilon = 2.58$ принятая здесь модель дает $q = 0.853$, что практически совпадает со значениями $q(2) = 0.861$ и $q(4) = 0.860$ [356], рассчитанными в рамках поворотно-изомерной схемы при учете корреляции ориентаций соответственно двух и четырех ближайших фрагментов цепи в обоих направлениях от рассматриваемого фрагмента.

В рамках рассматриваемой модели можно удовлетворительно аппроксимировать изменение вдоль цепи относительных значений $S_k^* = S_k/S_1$, зависящих от конформационной подвижности цепи в мезофазе (рис. 4.30). Для 5CB значение $\epsilon_N = 2.0$, соответствующее минимальному среднеквадратичному отклонению экспериментальных и рассчитанных величин S_k^* при $T_{NI} - T = 0.5^\circ$, дает $\langle \sin^2 \phi \rangle = 0.16$ в хорошем согласии с данными независимых измерений [357]. Как видно из рисунка, даже при независимых от k значениях ϵ_N наблюдается накопление ориентационной разупорядоченности метиленовых фрагментов при их удалении от молекулярного остова, что соответствует повышению конформационной подвижности этих фрагментов.

В нематической фазе с ростом q_N цепи становятся жестче, увеличивается анизотропия молекул и их взаимодействия, понижающего

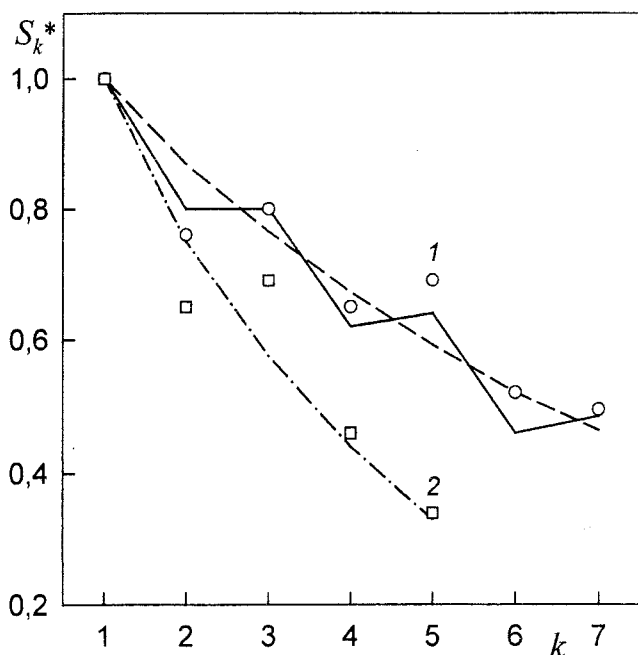


Рис. 4.30. Измеренные методом ЯМР [332,355] и теоретические зависимости $S_k^* = S_k/S_1$ для гибких цепей молекул в нематической фазе 8CB (1, $T_{NI} - T = 6^\circ\text{C}$) [355] и 5CB (2, $\Delta T = 0.5^\circ$) [332]. Ломаная линия – расчет в рамках поворотно-изомерной схемы при $\epsilon_N = 2.8$ [355], штриховая и штрихпунктирная – расчет по приведенным в тексте формулам соответственно при $\epsilon_N = 2.8$ и 2.0.

энергию мезофазы. Поэтому имеется взаимодействие параметра порядка S с q_N и оптимальное значение последнего в нематической фазе больше равновесного значения q_i в изотропной жидкости. В первом приближении, в нематической фазе зависимость $q(S)$ одинакова для всех метиленовых фрагментов цепи.

Переход в смектическую фазу сопровождается микрорасслаиванием нематика в каждом смектическом слое на подсистемы молекулярных остовов и концевых цепей. Окружение цепей в слое существенно отличается от их окружения в нематической фазе, что отражается в изменении энергии анизотропного взаимодействия цепей с окружением наряду с изменением свободного объема, приходящегося на цепи, при переходе от нематической структуры к смектической. Это обуславливает зависимость параметра q в смектической фазе от S и ψ . Наличие градиента величины S_k^* вдоль цепи (рис. 4.30) означает ослабление ориентирующего потенциала молекулярного поля за счет окружения для метиленовых фрагментов цепи по мере их удаления от остова, или наличие градиента этого потенциала вдоль нормали к смектическому слою. В результате зависимость $q(S, \psi)$ для разных фрагментов цепи будет различной. В наибольшей степени это относится к концевым ме-

тильным группам, находящимся в зоне контакта между смектическими слоями. Ориентационная разупорядоченность метильных групп является одновременно предпосылкой и следствием свободного относительного скольжения слоев в направлениях, параллельных плоскости этих слоев.

Для параметра q , относящегося к заданному фрагменту C_kH_2 , можно аналогично (4.6.4) записать

$$\Delta\Phi_{Sq} + \Delta\Phi_{\psi q} = -\Delta q(\mu_1 S^2 + \mu_2 \psi^2), \quad (4.6.10)$$

где $\Delta q = q - q_i$, $\mu_{1,2}$ — константы взаимодействия, из которых $\mu_1 > 0$, а μ_2 может быть положительной и отрицательной. Изменение Δq соответствует эффективному локальному изгибу цепей, повышающему энергию мезофазы на величину

$$\Delta\Phi_q = (\Delta q)^2 / 2\chi_q, \quad (4.6.11)$$

где χ_q — восприимчивость молекулярного ансамбля к изменению q , слабо зависящая от температуры. Минимизация суммы этих слагаемых относительно Δq дает

$$q = q_i + \chi_q(\mu_1 S^2 + \mu_2 \psi^2). \quad (4.6.12)$$

В нематической фазе при $\mu_2 = 0$ эта зависимость хорошо описывает возрастание эффективной жесткости цепей, индуцированное ориентационным упорядочением молекул, для целого ряда ЖК [94]. Из (4.6.9) и (4.6.12) следует

$$\langle \sin^2 \phi \rangle_N = \langle \sin^2 \phi \rangle_i - \frac{2}{3} \mu_1 \chi_q S^2. \quad (4.6.13)$$

С учетом известной аппроксимационной зависимости [300]

$$S = S_0(1 - T/T_H)^{\beta_H}, \quad (4.6.14)$$

где S_0 , $T_H > T_{NI}$ и β_H — подгоночные параметры, эффективная флуктуация изгиба цепей $\langle \sin^2 \phi \rangle_N \approx \langle \phi^2 \rangle$ квазикритически возрастает с приближением к T_{NI} снизу. Это было впервые обнаружено в работе [357]. При переходе I–N эффективная вероятность $P_g = (2/3)\langle \sin^2 \phi \rangle$ в (4.6.9) изменяется скачком и снижается с ростом S , что соответствует увеличению относительного приращения $\Delta l/l$ длины молекулы, приходящейся на метиленовый фрагмент, и полной длины цепей. Все эти следствия формул (4.6.12), (4.6.13) подтверждены результатами компьютерного моделирования [358–360]. Влияние зависимости (4.6.12) на температурную зависимость двулучепреломления и параметра порядка ЖК со слабо поляризуемыми молекулами, содержащими в остовах насыщенные циклические фрагменты, рассмотрено в работах [94, 300].

В работе [361] зависимость конформационного состояния концевых цепей молекул от фазового состояния ЖК характеризовалась параметром

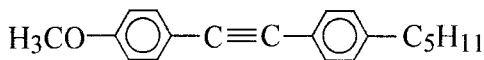
$$f = 1 - \frac{P_{ii} P_{gn}}{P_{gi} P_{in}}, \quad (4.6.15)$$

где эффективные вероятности $P_{i,g}$ *транс*- и *гош*-состояний метиленовых фрагментов цепей в изотропной (*i*) и нематической (*n*) фазах нескольких ЖК определялись по относительной интенсивности характеристических линий комбинационного рассеяния света, соответствующих этим состояниям метиленовых фрагментов. Здесь экстраполированное в область $T < T_{NI}$ значение $P_{gi}(\Delta T) \approx P_{gi}(T_{NI})(1 - \varepsilon \Delta T/T_{NI})$, где $\Delta T = T_{NI} - T$ и $\varepsilon = E_{gi}/RT$. При полностью вытянутой *транс*-конформации цепей $P_{gn} = 0$ и $f = 1$. В отсутствии влияния упорядоченности молекул на конформационное состояние их цепей имеем $P_{gn} = P_{gi}$ и $f = 0$. При переходе в нематическую фазу параметры $P_{i,g}$ изменяются и $(|\Delta P_g|/P_{gi}) \gg (\Delta P_i/P_{ii})$. Полагая $P_{ii} \approx P_{in}$, при учете (4.6.13) получаем [94]

$$f = \frac{4\mu\chi_q}{9P_{gi}} S^2 = KS^2, \quad (4.6.16)$$

где слабой температурной зависимостью $P_{gi}(\Delta T)$ в узком интервале нематической фазы можно пренебречь.

На рис. 4.31 представлены экспериментальные и рассчитанные по (4.6.16) зависимости $f(\Delta T)$ для MBVA и ЖК 146.



146

Значения $K = 0.81$ (MBVA) и 0.86 (146) получены из условия равенства теоретических и экспериментальных значений $f(T_{NI})$. С учетом упрощающих предположений, принятых при получении (4.6.16), рассчитанные зависимости $f(\Delta T)$ хорошо согласуются с экспериментальными. Отметим, что экстраполяция к $S = 1$ дает $f < 1$, т.е. совершенный *одноосный* порядок молекул несовместим с существованием всех цепей в *транс*-конформации. Из-за ненулевого угла между осью цепи в этой конформации и продольной осью молекулярного остова жесткая *транс*-конформация цепей приводила бы к банановидной форме молекул и препятствовала вращению молекул вокруг продольной оси, увеличивая приходящееся на них эффективное поперечное сечение. С учетом (4.6.13) и (4.6.16) получаем для флуктуации изгиба цепей $\langle \sin^2 \phi \rangle_N = 3P_{gi}(1 - f)/2$ и подбором значения $T_1 \geq T_{NI}$ можно во всем интервале нематической фазы изменение $\langle \sin^2 \phi \rangle_N$ аппроксимировать установленной ранее [357] степенной зависимостью

$$\langle \sin^2 \phi \rangle_N \sim (1 - T/T_1)^{-\eta}. \quad (4.6.17)$$

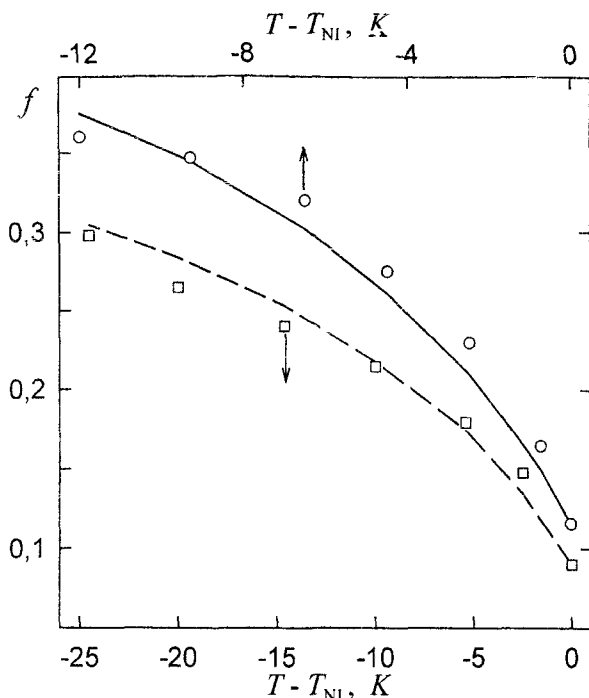


Рис. 4.31. Экспериментальные [361] и рассчитанные по (4.6.16) температурные зависимости параметра f (4.6.15) для нематических ЖК **146** (1, сплошная линия) и MBVA (2, штриховая линия) [94].

Приведенные на рис. 4.31 теоретические зависимости $f(\Delta T)$ дают $T_1 - T_{NI} = 5^\circ$, $\eta = 0.17$ (MBVA) и $T_1 - T_{NI} = 3^\circ$, $\eta = 0.24$ (**146**). Тенденция повышения η со снижением $T_1 - T_{NI}$ соответствует данным для 5CB [357] с параметрами $\eta = 0.33$ и $T_1 \geq T_{NI}$.

В смектической фазе при отрицательном значении μ_2 в (4.6.12) для метиленовых фрагментов, удаленных от молекулярного остова, эффективная локальная жесткость цепей зависит от баланса вкладов ориентационного и трансляционного упорядочения молекул в изменение Δq . Этот баланс определяется особенностями строения мезогенных молекул, влияющими на свободный объем, приходящийся на цепи в смектической фазе. Увеличения свободного объема и больших отрицательных значений μ_2 со снижением q при переходе N–SmA можно ожидать для мезогенных молекул следующих типов: асимметричных молекул с одной концевой цепью, образующих димеры с антипараллельными перекрытыми остовами и бислойную фазу SmA₄; смесей таких молекул из одного гомологического ряда с разной длиной цепей; асимметричных молекул с двумя концевыми цепями разной длины, образующих монослойную фазу SmA₁.

Вследствие связи концевых цепей молекул с ароматическим остовом изменение их конформационной и тепловой подвижности в смектической фазе оказывает влияние на степень ориентационной упоря-

доченности молекулярных остовов. Как и при изменении конформации молекулярных остовов, в данном случае также имеет место взаимосвязь нематического и смектического упорядочения молекул с взаимным усилением ($\mu_{1,2} > 0$) или ослаблением ($\mu_1 > 0, \mu_2 < 0$) этих типов упорядочения. Таким образом, наличие конформационных изменений ароматических остовов и достаточно длинных концевых цепей мезогенных молекул усложняет характер взаимосвязи ориентационного и трансляционного упорядочения молекул и оказывает существенное влияние на особенности фазовых переходов N-I и N-SmA.

4.6.2. Влияние конформационных изменений молекул на характер переходов I-N(Ch)-SmA

Рассмотрим влияние конформационных изменений молекулярных остовов и гибких цепей молекул на особенности фазовых переходов I-N-SmA, следуя работам [34-36,83,94]. Вообще говоря, между изменениями ΔQ и Δq в мезофазе существует связь, поскольку каждое из этих изменений влияет на плотность упаковки молекул. Эта связь наиболее сильна в высокоупорядоченных смектиках с квазидальним гексатическим порядком молекул в смектическом слое. При отсутствии позиционных корреляций молекул в нематиках и одномерной позиционной корреляции молекул в смектиках A непосредственная связь ΔQ и Δq несущественна. Кроме того, отсутствует сопряжение между метиленовыми фрагментами цепей, а также между ними и остовом, которое также могло бы индуцировать связь ΔQ и Δq . Поэтому при анализе термодинамического потенциала нематиков и смектиков A в первом приближении можно пренебречь вкладом слагаемых, зависящих от взаимодействия параметров Q и q между собой, и учитывать рассмотренные выше слагаемые, характеризующие взаимодействие каждого из параметров Q и q с параметрами порядка S и ψ . Поскольку плотность молекулярной упаковки зависит от параметров порядка S и ψ , то такой подход учитывает опосредованную взаимосвязь параметров Q и q за счет их взаимодействия с S и ψ , и позволяет по отдельности рассмотреть влияние изменений ΔQ и Δq на характер переходов I-N-SmA.

Для молекул с одной актуальной степенью свободы внутреннего вращения в ароматическом остове плотность термодинамического потенциала ЖК включает следующие слагаемые [34-36,94]

$$\begin{aligned} \Delta\Phi = & \Phi_S(Q_i, q_i) + \Phi_\psi(Q_i, q_i) + (\Delta Q)^2 / 2\chi_Q - \Delta Q(\lambda_1 S^2 + \lambda_2 \psi^2) + \\ & + (\Delta q)^2 / 2\chi_q - \Delta q(\mu_1 S^2 + \mu_2 \psi^2). \end{aligned} \quad (4.6.18)$$

Здесь слагаемые $\Delta\Phi_S$ и $\Delta\Phi_\psi$ даются выражениями [50]

$$\begin{aligned}\Delta\Phi_S + \Delta\Phi_\psi = & \frac{1}{2}a_1(T - T_{NI}^*)S^2 - \frac{1}{3}B_1S^3 + \frac{1}{4}C_1S^4 + \dots \\ & + \frac{1}{2}a_2(T - T_{NA}^*)\psi^2 + \frac{1}{4}C_2\psi^4 + \dots\end{aligned}\quad (4.6.19)$$

где T_{NI}^* и T_{NA}^* – предельные температуры переохлаждения изотропной и нематической фаз. Их зависимость от Q_i и q_i имеет следующий вид

$$\begin{aligned}T_{NI}^*(Q_i, q_i) &= T_{NI}^*(0) + 2(\lambda_1 Q_i + \mu_1 q_i)/a'_1, \\ T_{NA}^*(Q_i, q_i) &= T_{NA}^*(0) + 2(\lambda_2 Q_i + \mu_2 q_i)/a'_2,\end{aligned}\quad (4.6.20)$$

где параметры $T_{NI}^*(0)$, $T_{NA}^*(0)$ и $a'_{1,2}$ соответствуют значениям $Q_i = 0$ и $q_i = 1/4$, т.е. величине $\varphi = 90^\circ$ и отсутствию π -сопряжения молекулярных фрагментов вместе с максимально возможным ориентационно-разупорядоченным состоянием метиленовых фрагментов цепей. Значение $Q_i = 0$ можно получить за счет стерического эффекта объемных латеральных заместителей или стерического эффекта, индуцированного донорно-акцепторными свойствами терминальных заместителей в азометинах [42,43]. Как следует из (4.6.9), минимально возможное и реально недостижимое значение $q_i = 1/4$ отвечает высокотемпературному пределу и соотношениям $\langle \cos^2 \phi \rangle = 1/2$, $P_i = P_g = 1/3$ при свободном вращении С–С-связей цепи вокруг соседних С–С-связей с сохранением валентных углов между ними.

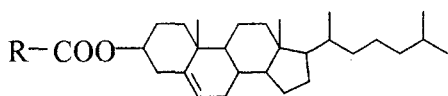
Формулы (4.6.20) не зависят от конкретных причин изменения Q_i , q_i и конкретных особенностей влияния Q_i , q_i на геометрические и физико-химические свойства молекул, определяющие температуры фазовых переходов. Зависимости (4.6.20) должны выполняться и для истинных температур T_{NI} и T_{NA} переходов N–I и N–SmA, так как последние отличаются от T_{NI}^* и T_{NA}^* на величину порядка 1° [349]. Параметры $\lambda_{1,2}$ даются выражениями

$$\lambda_1 = \frac{a'_1}{2} \cdot \frac{dT_{NI}^*}{dQ_i}, \quad \lambda_2 = \frac{a'_2}{2} \cdot \frac{dT_{NA}^*}{dQ_i}, \quad (4.6.21)$$

а параметры $\mu_{1,2}$ – аналогичными выражениями с заменой Q_i на q_i . Линейная зависимость $T_{NI}(Q_i)$ в (4.6.20) аналогична зависимости (4.3.28), однако отношение λ_1/a'_1 не зависит явно от $T^*(0)$, и зависимость производной dT_{NI}/dQ_i от номера гомолога в рамках данного подхода остается неизвестной. Зависимость $T_{NI}(Q_i)$ при стерических эффектах латеральных и терминальных заместителей будет подробно обсуждаться ниже.

При фиксированном числе метиленовых фрагментов в цепи среднее значение q_i можно увеличить путем альтернантной замены одинарных связей С–С двойными С=С, включенными в π -сопряжение. Тогда, в соответствии с (4.6.20), следует ожидать возрастания T_{NI} с увеличени-

ем числа сопряженных двойных связей в цепи, что и наблюдается в действительности на примере соединений **147** [362],

**147**

| R | Cr | Ch | I |
|---|---------|---------|---|
| H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ - | • 102.0 | • 113.0 | • |
| H ₃ C-CH=CH- | • 112.7 | • 162.0 | • |
| H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | • 99.5 | • 101.5 | • |
| H ₃ C-CH=CH-CH=CH- | • 127.0 | • 168.0 | • |

в которых продольная ось цепи R в *транс*-конформации составляет малый угол $\beta \approx 5^\circ$ с продольной осью молекулярного остова [363]. Последнее согласуется с отсутствием четно-нечетной альтернации и линейной зависимостью $\Delta\chi(i)$ анизотропии молекулярной поляризуемости от номера гомолога для данных соединений с алкильной цепью [300,364]. В молекуле **147** включение двойных связей C=C в сопряжение с акцепторной группой COO и между собой повышает среднее по цепи значение q_i , что вместе с ростом анизотропии молекулярной формы и поляризуемости приводит к возрастанию температур плавления и перехода Ch-I. При таком способе варьирования q_i нельзя разделить совместное влияние этих факторов на температуры переходов.

Другой способ повышения q_i за счет увеличения E_{gt} состоит во фторировании метиленовых фрагментов, что также сопровождается ростом поперечного сечения цепи и изменением компонент ее тензора поляризуемости $\hat{\gamma}$, наряду с изменением донорно-акцепторных свойств и полярности.

Подстановка оптимальных значений ΔQ (4.6.6) и Δq (4.6.12) в (4.6.18) приводит к выражению

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2}a_1(T - T_{NI}^*)S^2 - \frac{1}{3}B_1S^3 + \frac{1}{4}C_1'S^4 + \dots + \frac{1}{2}a_2(T - T_{NA}^*)\psi^2 + \frac{1}{4}C_2'\psi^4 + \dots - \eta S^2\psi^2. \quad (4.6.22)$$

с коэффициентами

$$C_1' = C_1 - 2\lambda_1^2\chi_Q - 2\mu_1^2\chi_q, \quad C_2' = C_2 - 2\lambda_2^2\chi_Q - 2\mu_2^2\chi_q, \\ \eta = \lambda_1\lambda_2\chi_Q + \mu_1\mu_2\chi_q. \quad (4.6.23)$$

Перенормировка коэффициентов $C_{1,2}'$ в сторону уменьшения, не зависящая от знака параметров $\lambda_{1,2}$ и $\mu_{1,2}$, соответствует близости переходов N-I и N-SmA к трикритической точке и показывает необходимость учета в (4.6.22) следующих членов разложения по S и ψ . Учет слагаемых ряда (4.6.22) до S^6 позволяет с высокой точностью описать зависимость $S(T)$ во всем интервале мезофазы каламитных [300,365] и

дискоидных нематиков [59,60,300] различных химических классов с шириной этого интервала, варьируемой от нескольких единиц до нескольких десятков градусов. Разработанный в работах [59,60,300] подход к определению коэффициентов ряда (4.6.22) для нематической фазы из характеристик зависимости $S(T)$ впервые позволил получать значения $T_{NI} - T^*$, $T_1 - T_{NI}$ в полном согласии с результатами независимых измерений и показал, что для обоих типов нематиков коэффициент $B_1 > 0$ и аномально мал, а коэффициент C'_1 может быть положительным или отрицательным, но тоже аномально мал. Таким образом, взаимосвязь конформационного состояния молекул с их ориентационной упорядоченностью является естественной и пока единственной известной причиной аномально малости коэффициента C'_1 в реальных ЖК. Это отвечает на дискутировавшийся вопрос о причинах перенормировки C'_1 (см. раздел 2.3.4 в [50]).

Из (4.6.22) видно, что взаимосвязь параметров порядка S и $\hat{\psi}$ с Q , q приводит к взаимодействию их между собой, причем это взаимодействие характеризуется изотропным слагаемым $\sim S^2 \psi^2$, отличным от нуля даже в изотропной фазе вблизи переходов I-N (при наличии низкотемпературной смектической фазы) и I-SmA за счет присутствия локальных равновесных флуктуаций нематической и смектической упорядоченности. Учет данного слагаемого, наличие которого обычно постулируется без указания причин его появления, важен для описания температурного поведения эффективной нематической восприимчивости в изотропной фазе при наличии смектических флуктуаций [50, 349, 366].

С другой стороны, это слагаемое не зависит от относительной ориентации нормали \mathbf{z} к смектическому слою и директора \mathbf{n} в слое. Поэтому все следствия взаимодействия $\hat{\psi}$ с Q , q в смектиках А справедливы и для смектиков С, параметр порядка которых [50]

$$\hat{\psi}_C = \psi_C \exp(i\phi_C) \quad (4.6.24)$$

имеет структуру, формально подобную (4.6.3). Здесь $\psi_C = \sin \vartheta$, ϑ – угол отклонения \mathbf{n} от оси \mathbf{z} , а ϕ_C – фаза проекции \mathbf{n} , называемой с-директором, на плоскость xy слоя.

Вклад слагаемого $\sim S^2 \psi^2$ в $\Delta\Phi$ определяется коэффициентом η , величина и знак которого зависят от баланса вкладов конформационных изменений молекулярных остовов и цепей. При $\eta > 0$ взаимосвязь S и $\hat{\psi}$ с Q , q снижает $\Delta\Phi$ и повышает устойчивость смектической фазы с ростом S . При $\mu_1 > 0$ и $\mu_2 < 0$ (ориентационном плавлении цепей в смектической фазе) преобладание отрицательного вклада цепей в η может привести к неравенству $\eta < 0$, соответствующему снижению устойчивости смектической фазы с ростом S . Результатом этого может явиться переход SmA–N_{re} смектика А в возвратную нематическую фазу

при понижении температуры. Выражение (4.6.22) с параметром $\eta < 0$ используется при интерпретации изменений физических свойств и молекулярной упорядоченности реальных ЖК в случае последовательных переходов I–N–SmA–N_{re} [171,367,368].

Одноосная симметрия нематической и смектической А фаз допускает присутствие в (4.6.22) дополнительного анизотропного слагаемого $-\lambda S \psi^2$ с $\lambda > 0$ [50]. С учетом последнего и относительного изменения $\Delta S = S - S_N$ в смектической фазе по сравнению с равновесным значением S_N в нематической можно переписать $\Delta \Phi$ для смектика в низшем порядке по ΔS в следующем виде

$$\Delta \Phi = \Delta \Phi_S(S_N) + (\Delta S)^2 / 2\chi + \frac{1}{2} a_2 (T - T_{NA}^*) \psi^2 + \frac{1}{4} C'_2 \psi^4 + \frac{1}{6} D \psi^6 + \dots - (\lambda + 2\eta S_N) \Delta S \psi^2, \quad (4.6.25)$$

где $\chi = \left(\partial^2 \Delta \Phi_S / \partial S^2 \right)_{S=S_N}^{-1}$ – восприимчивость нематической фазы к изменению S . Минимизация этого выражения относительно ΔS дает

$$\begin{aligned} \Delta S &= (\lambda + 2\eta S_N) \chi \psi^2, \\ \Delta \Phi &= \Delta \Phi_S(S_N) + \frac{1}{2} a_2 (T - T_{NA}^*) \psi^2 + \frac{1}{4} C \psi^4 + \frac{1}{6} D \psi^6 + \dots, \quad (4.6.26) \\ C &= C'_2 - 2\chi (\lambda + 2\eta S_N)^2. \end{aligned}$$

Характер фазового перехода N–SmA определяется знаком коэффициента C , зависящим от молекулярных свойств и параметра Мак-Миллана $\Delta = 1 - T_{NA}/T_{NI}$ [369]. С ростом $\Delta T = T_{NI} - T$ восприимчивость χ снижается быстро при малых ΔT и медленно – при больших ΔT [60, 300,348]. При $C < 0$ и переходе N–SmA первого рода изменение энтальпии ΔH дается выражением

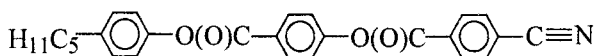
$$\Delta H = a_2 \psi^2 (T_{NA}) T_{NA} / 2, \quad (4.6.27)$$

сравнение которого с формулой для ΔS (4.6.26) дает

$$\Delta H = \frac{a_2 T_{NA}}{2\chi(T_{NA}) [\lambda + 2\eta S_N(T_{NA})]} \Delta S. \quad (4.6.28)$$

При достаточно широких интервалах нематической фазы и слабых зависимостях $S(T)$ и $\chi(T)$ в области $T \approx T_{NA}$ [60,348] отсюда следует пропорциональность $\Delta H \sim \Delta S$, наблюдаемая экспериментально [370,371] и более удобная для исследования приближения переходов N–SmA к трикритической точке по измерениям ΔS различными физическими методами, чем посредством более трудоемких калориметрических измерений ΔH .

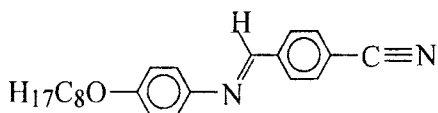
При больших значениях χ_Q , χ_q и $C'_2 < 0$ переход N–SmA является переходом первого рода при всех значениях ΔT и происходит при температуре $T_{NA} > T_{NA}^*$. Как видно из (4.6.26), в этом случае при больших ΔT и малых значениях $\chi(T_{NA})$ скачок $\Delta S(T_{NA})$ может быть практически ненаблюдаемым, что, однако, не свидетельствует о приближении к трикритической точке, как в случае жестких молекул [50,349]. Данный эффект наблюдался для ЖК **148** [372]



148

со следующими температурами (°C) фазовых переходов I-249-N-139-SmA. Для этого ЖК переход N–SmA является переходом первого рода с малым изменением $\Delta S(T_{NA})$ и относительно высоким значением энтальпии перехода $\Delta H(T_{NA})$ при величине $T_{NA}/T_{NI} = 0.78$, меньшей, чем значение 0.87, соответствующее положению трикритической точки на линии переходов N–SmA в теории Мак-Миллана [369].

В более часто встречающемся случае $C'_2 > 0$, $C < 0$ мезогенам с более высокими значениями χ_Q , χ_q отвечают и более высокие значения параметра ΔT , соответствующего положению трикритической точки на линии переходов N–SmA. С учетом неравенства $\chi_Q(\text{MBVA}) \gg \chi_Q(\text{nCB})$ [373] это объясняет известный экспериментальный факт [50,349] более высоких значений ΔT для мезогенов с бензилиденанилиновым остовом (например, для **149** (CBOOA) [49,370,371]), чем с бифенильным.



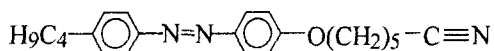
149

Молекулы **149** имеют такую же асимметричную форму, как и гомологи nCB, а в нематической и смектической фазе типа SmA_d образуют димеры с антипараллельными перекрытыми остовами. Поэтому влияние конформационной подвижности цепей на перенормировку коэффициента C'_2 в (4.6.23) для этих классов ЖК можно предполагать одинаковым. Однако ароматический остов **149** по отношению к изменению угла φ_N между полоскостями N–фенильного кольца и азометинового фрагмента гораздо «мягче», чем бифенильный остов гомологов 8CB и 8OCB при изменении угла φ между фенильными кольцами. Это видно из приведенных выше произведений $\lambda_1 \chi_Q$ в (4.6.6) для 8CB и MBVA, а также будет показано ниже после оценки коэффициентов λ_1 для этих классов ЖК. При близости величин и температурных зависимостей восприимчивости χ [300] большое различие в величинах ΔT для азометинов и бифенилов можно отнести к различию в значениях χ_Q .

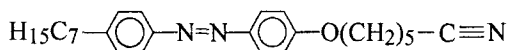
При повышении конформационной разупорядоченности цепей в смектической фазе ($\mu_2 < 0$) уменьшение параметра $\eta > 0$ должно при-

водить к снижению скачка ΔS в (4.6.26) и увеличению коэффициента S , что эквивалентно снижению ΔT . Особенно низких значений ΔT можно ожидать для отмеченных выше типов молекул с вероятным ориентационным плавлением цепей в смектической фазе. Это согласуется с известными экспериментальными данными [49,50,349].

«Накопление» ориентационной разупорядоченности метиленовых фрагментов по мере их удаления от остова делает концевые фрагменты цепей наиболее чувствительным индикатором конформационного состояния цепей в смектиках. Изменение параметров ориентационной упорядоченности молекулярных остовов и концевых фрагментов цепей при переходе N-SmA показывает влияние смектического упорядочения на конформационное состояние гибких цепей. Перекрывание слабых полос симметричных валентных ($\nu_s' = 2872 \text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний ($\delta_s = 1375 \text{ см}^{-1}$) концевых метильных групп CH_3 с полосами валентных и веерных колебаний групп CH_2 затрудняет использование этих полос с известным направлением момента перехода (вдоль оси симметрии C_3) в качестве индикатора упорядоченности метильных групп. Задача решается путем дейтерирования метильных групп, смещающим частоту ν_s' в область прозрачности ЖК, или замещением группы CH_3 фрагментом $\text{C}\equiv\text{N}$ с сохранением направления момента перехода. Такое исследование было выполнено в работе [83] для концевых фрагментов $\text{C}\equiv\text{N}$ молекул в ЖК смеси (50:50 вес. %) гомологов 150.



Cr 62.0° SmA₁ 74.3° N 79.2° I 150



Макроскопический параметр порядка нематической фазы $S \sim (n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2)$ [50] найден по показателям преломления при $\lambda = 589 \text{ нм}$. Параметр порядка S_c для жестких молекулярных остовов получен по формулам (4.4.29), (4.4.30) при $F(\varphi) = \text{Const}$ из дихроизма N_2 (4.4.27) дублетной полосы ($\nu = 1585$ и 1600 см^{-1}), связанной с колебаниями 4,4'-замещенного фенильного кольца, поляризованными вдоль направления N...O. Для данных молекул связь $\text{C}\equiv\text{N}$ направлена вдоль длинной молекулярной оси. Для нематической фазы значения L_j , использованные в (4.4.19) и (4.4.29), найдены из системы уравнений (4.4.28) при $F = F_i$ и $\text{Sp}L = 1$ по дихроичным отношениям $N_{1,2}$ полосы ИК поглощения на валентном колебании $\text{C}\equiv\text{N}$ ($\nu = 2245 \text{ см}^{-1}$). По величине и зависимости $L_{\perp}(\Delta\varepsilon)$, где $\Delta\varepsilon = n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2$, при фиксированном S_c значения L_{\perp} хорошо согласуются с данными аналогичных измерений на других ЖК с меткой $\text{C}\equiv\text{N}$ в молекулярном остове [300]. Это означает, что эффективные значения L_j слабо чувствительны к межмолекулярным корреля-

циям и степени упорядоченности фрагмента, с которым связана исследуемая полоса поглощения, а также то, что на различные фрагменты молекул в нематическом ЖК действует одинаковое, в пределах экспериментальной точности, эффективное локальное поле. Последнее связано с отсутствием корреляции в расположении центров тяжести молекул вдоль директора. Экспериментально установлено [354], что для термотропных смектиков А с малым значением ψ переход N–SmA сопровождается незначительным изменением L_{\perp} . В смектической фазе ЖК **150** при определении параметров порядка $S_{c,e}$ было принято значение $L_{\perp} = 0.395$.

Как видно из рис. 4.32, в нематической фазе концевые фрагменты цепей имеют меньшую степень ориентационной упорядоченности, чем ароматические остовы молекул **150**. Параметр порядка S , нормированный на значение S_c в смектической фазе при $\Delta T = 14^{\circ}$, хорошо согласуется с S_c во всей области существования нематической и смектической фаз. Это является следствием высокой поляризуемости молекулярного остова в обсуждаемом соединении и малого вклада поляризуемости концевых цепей в двулучепреломление ЖК [300]. При $T \rightarrow T_{NA}$ в нематической фазе наблюдается предпереходное возрастание S , обусловленное флуктуациями смектического упорядочения [349], что указывает на близость перехода N–SmA к трикритической точке (ТКТ). Параметр Мак-Миллана $\Delta = 1 - T_{NA}/T_{NI}$ [349] для данного ЖК равен 0.014 и близок к значениям Δ_T для известных объектов с ТКТ [49,50,349].

При переходе N–SmA параметры порядка S и S_c существенно возрастают. С ростом S в нематической фазе параметр S_e тоже возрастает, но вблизи T_{NA} этот рост замедляется, а при переходе в смектическую фазу S_e резко снижается до значений, меньших, чем $S_e(T_{NI})$. С понижением температуры А-фазы наблюдается снижение S_e , в то время как S заметно возрастает. Таким образом, фазовый переход N–SmA сопровождается ориентационным плавлением концевых фрагментов гибких цепей, а вклады ориентационного и одномерного трансляционного упорядочения молекул ЖК в изменение S_e противоположны по знаку.

Качественно подобное, но гораздо менее выраженное изменение S_e при слабом переходе N–SmA первого рода в 8CB обнаружено методом ЯКР для образцов 8CB-d₁₇ с дейтерированной алкильной цепью [355] и методом ЯМР на ¹³C для недейтерированных образцов [374]. Причем существенно, что аномальное изменение при переходе N–SmA характерно только для S_e , тогда как для всех остальных метиленовых фрагментов цепи 8CB параметры порядка S_k и среднее по цепи значение $S_{ch} = \sum_k S_k / 8$ изменяются качественно аналогично параметру порядка S_c . Это указывает на выделенный вклад ориентационной упорядоченности концевых фрагментов цепей в термодинамический потенциал смектика.

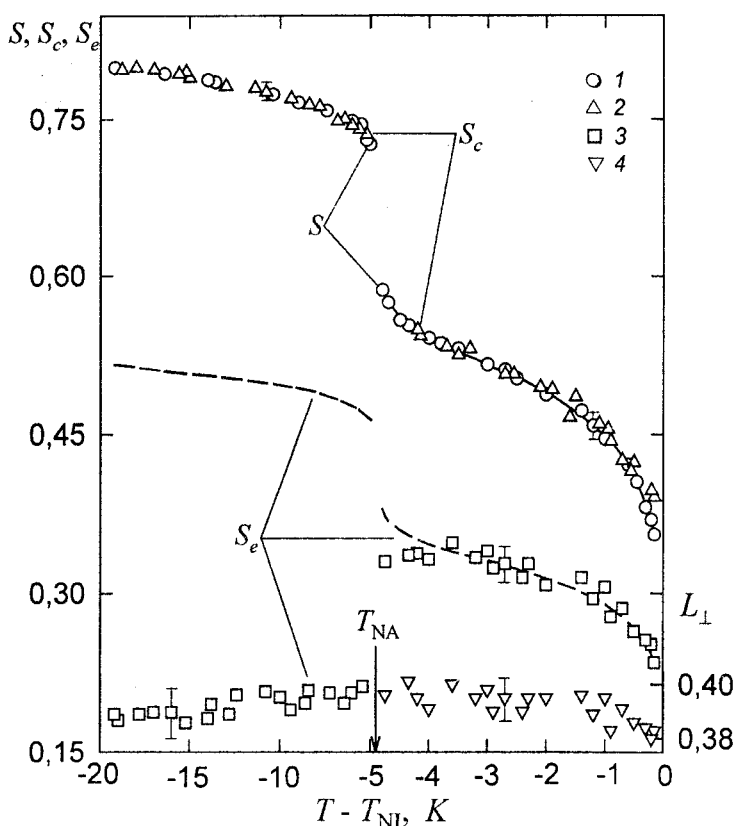


Рис. 4.32. Температурные зависимости макроскопического параметра порядка $S \sim \Delta \epsilon(I)$, параметров ориентационного порядка жестких молекулярных остовов S_c (2), концевых фрагментов $C \equiv N$ гибких цепей молекул S_e (3) и компоненты L_{\perp} тензора Лорентца (4) в нематической и смектической фазах смеси **150** [83]. Сплошная линия – интерполяция значений S , штриховые – расчет зависимостей $S_e(S)$ в нематической и смектической фазах по формуле (4.6.30) при $\kappa_1 \chi_e = 0.642$.

Обсуждаемые данные и результаты работ [83,355,374] указывают на необходимость введения нескольких параметров ориентационного порядка, связанных с отдельными фрагментами конформационно-неустойчивых молекул, для описания термодинамического поведения ЖК в области фазовых переходов и учета специфики строения мезогенных молекул при выяснении природы этих переходов. В частности, для адекватного описания наблюдаемых молекулярных превращений при переходе N–SmA необходимо наряду с макроскопическим параметром порядка S , фактически описывающим ориентационное упорядочение молекулярных остовов ($S \sim S_c$), учитывать и особенности упорядочения молекулярных цепей. Хотя вклад цепей в модуль S мал, их вклад в энергию стерического и дисперсионного межмолекулярных взаимодействий, а особенно в энтропию ЖК, может быть значительным из-за большого числа возможных конформационных состояний гибких цепей.

Первым приближением к интерпретации экспериментальных данных, учитывающим различный характер упорядоченности молекулярных фрагментов при фазовом переходе, может служить феноменологический подход, основанный на учете в термодинамическом потенциале ЖК вкладов, связанных с упорядочением этих фрагментов и взаимодействием соответствующих им параметров порядка [35,36,83]. Тогда разложение термодинамического потенциала ЖК вблизи перехода N-SmA запишется в виде [83]

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2}A_1S^2 - \frac{1}{3}B_1S^3 + \frac{1}{4}C_1S^4 + \frac{1}{2}A_2\psi^2 + \frac{1}{4}C_2\psi^4 - \lambda_0S\psi^2 + \frac{1}{2\chi_e}S_e^2 - \kappa_1S_eS + \kappa_2S_e\psi^2. \quad (4.6.29)$$

Здесь $A_1 = a_1(T - T_{NI}^*)$, $A_2 = a_2(T - T_{NA}^*)$, λ_0 – константа затравочного взаимодействия параметров порядка S и ψ , не учитывающего влияния концевых фрагментов молекулярных цепей на фазовый переход N-SmA, χ_e – восприимчивость ЖК-фазы к изменению S_e и λ_0 , $\kappa_{1,2} > 0$. Здесь учтено, что упорядочение цепей молекул является следствием упорядочения молекулярных остовов, и температурной зависимостью обратной восприимчивости $1/\chi_e$ можно пренебречь по сравнению с зависимостью $A_{1,2}(T)$; удержаны инварианты низшего порядка, описывающие взаимодействие параметров порядка S с ψ и S_e .

Минимизация $\Delta\Phi$ относительно S_e дает

$$S_e = \chi_e(\kappa_1S - \kappa_2\psi^2), \quad (4.6.30)$$

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_S + \frac{1}{2}A_2\psi^2 + \frac{1}{4}(C_2 - 2\kappa_2^2\chi_e)\psi^4 - (\lambda_0 - \kappa_1\kappa_2\chi_e)S\psi^2, \quad (4.6.31)$$

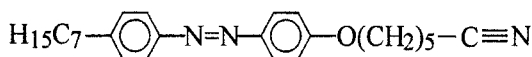
где $\Delta\Phi_S$ отличается от $\Delta\Phi$ (4.6.29) перенормированным значением $\tilde{T}_{NI}^* = T_{NI}^* + \kappa_1^2\chi_e/a_1$. Как видно из рис. 4.32, полученная зависимость $S_e(S)$ хорошо описывает эксперимент в нематической фазе при фиксированном значении $\kappa_1\chi_e = 0.642$, найденном по измеренным значениям S_e и S при $\Delta T = 0.2^\circ$. Вблизи перехода N-SmA при $T \rightarrow T_{NA}$ ожидаемая и наблюдаемая зависимости $S_e(S)$ различаются, что свидетельствует об ориентационном плавлении концевых фрагментов за счет предпереходных флуктуаций смектического упорядочения молекул в нематической фазе. В смектической фазе рассчитанные значения S_e гораздо выше экспериментальных. Сравнение расчета и эксперимента для S_e при $\Delta T = 19^\circ$ и оценка $\psi^2 \approx 0.1$ [349] дают $\kappa_2/\kappa_1 \approx 5$, т.е. упорядоченность концевых фрагментов цепей гораздо более чувствительна к особенностям смектического упорядочения, чем нематического. Именно поэтому характер упорядочения концевых фрагментов цепей качест-

венно отличается от того же для жестких молекулярных остовов даже при фазовых переходах между смектическими фазами [375-377].

Как видно из (4.6.31), ориентационное плавление концевых фрагментов цепей приводит к двум эффектам, влияющим на характер перехода N-SmA: уменьшению эффективной константы взаимодействия $\lambda = \lambda_0 - \kappa_1 \kappa_2 \chi_e$ параметров порядка S и ψ в слагаемом $\Delta\Phi_{S\psi} = -\lambda_0 S \psi^2$ и к уменьшению коэффициента $C'_2 = C_2 - 2\kappa_2^2 \chi_e$ перед ψ^4 в слагаемом $\Delta\Phi_\psi$. Уменьшение λ должно приводить к сужению нематического интервала Δ_T [50,349], соответствующего трикритической природе перехода N-SmA. Действительно, ориентационное плавление концевых фрагментов молекул стабилизирует смектическую структуру, препятствуя диффузии молекул из слоя в слой, и непрерывный переход N-SmA может реализоваться при низких значениях S , т.е. при малом параметре Δ .

Физическая природа ориентационного плавления концевых фрагментов цепей связана с повышением конформационной подвижности всех метиленовых фрагментов цепей, вызванным увеличением свободного объема, приходящегося на цепи, при переходе N-SmA. Поэтому плавление концевых фрагментов цепей в чистых или смешанных ЖК следует ожидать для молекул отмеченных выше типов (п. 4.6.1), к одному из которых относятся молекулы с разной длиной цепей, входящие в смесь **150** и образующие смектик A₁. Известные ЖК с аномально малыми значениями $\Delta_T = 10^{-2} \div 10^{-3}$ [349] по сравнению со значением $\Delta_T \approx 0.1$, предсказываемым теорией Мак-Миллана [369,378], также состоят из асимметричных молекул с двумя цепями различной длины или из молекул с одной гибкой цепью и сильно полярным остовом, склонных к образованию ассоциатов и бислойных смектических фаз.

Для однокомпонентного ЖК **151**, состоящего из молекул



Cr 67° SmA₁ 87° I **151**

с одинаковыми по длине концевыми цепями, параметр S_e также значительно ниже, чем S_c , и имеет немонотонную температурную зависимость (рис. 4.33). За исключением узкого интервала температур вблизи T_{AI} , S_e уменьшается с понижением температуры смектической фазы, как и в ЖК **150**. Однако значения S_e в ЖК **151** заметно выше, чем в ЖК **150**, хотя параметры S_c для этих объектов практически совпадают. Если учесть, что трансляционная упорядоченность молекул в ЖК **151** должна быть выше, чем в ЖК **150** [369,378], это различие в значениях S_e означает более слабое влияние смектического упорядочения молекул на ориентационное плавление концевых фрагментов цепей.

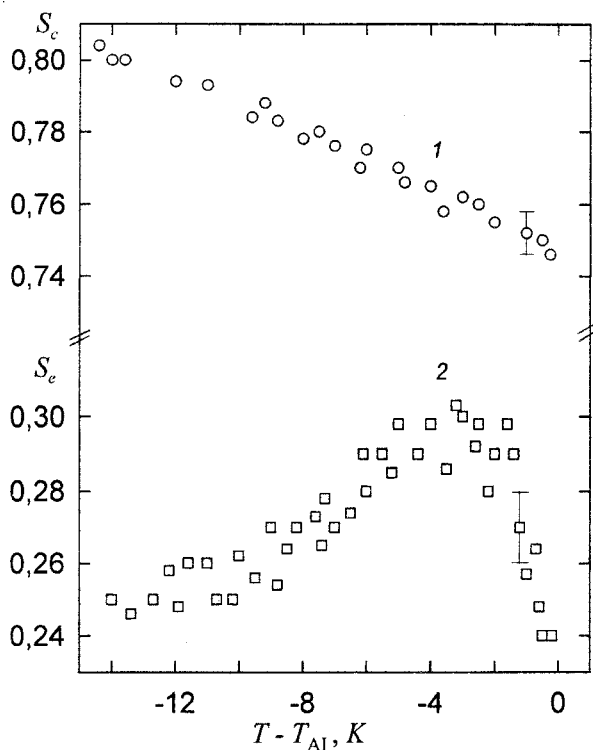


Рис. 4.33. Температурные зависимости параметров порядка $S_e(1)$ и $S_e(2)$ в смектической A_1 фазе ЖК **151** [83].

Немонотонное изменение $S_e(\Delta T)$ в ЖК **151** можно понять с учетом малого значения ψ ($T = T_{A1}$), соответствующего слабой модуляции плотности термотропных смектиков смектической волной [349]. Действительно, при $T \leq T_{A1}$ из-за больших значений S вклад первого слагаемого в (4.6.30) в изменение S_e является преобладающим. С понижением температуры смектической A фазы ψ возрастает и вследствие сильного неравенства $\kappa_2 \gg \kappa_1$ увеличение S_e сменяется уменьшением.

С ростом ширины нематического интервала Δ параметр $S(T_{NA})$ возрастает, значение $\psi(T_{NA})$ при переходе N–SmA первого рода уменьшается [369,378] и ориентационное плавление концевых фрагментов цепей должно проявляться в меньшей степени, чем для ЖК **150**. Для непрерывных переходов N–SmA следует ожидать флуктуационного плавления концевых фрагментов при $T \geq T_{A1}$ с непрерывным изменением S_e в смектической A фазе. Это соответствует наблюдаемому изменению S_e для концевых метильных фрагментов молекул в ЖК **8CB** [355,374]. Таким образом, присущее природе смектогенных молекул наличие достаточно длинных гибких цепей и особенности молекулярного строения накладывают ограничения на характер взаимодействия параметров порядка S и ψ , приводящие к неуниверсальности параметра Мак-Миллана T_{NA}/T_{NI} для характеристики рода перехода N–SmA.

Уменьшение коэффициента C'_2 перед ψ^4 в (4.6.31), не зависящее от ширины нематического интервала, приводит к близости перехода N–SmA второго рода к трикритической точке. Это коррелирует с известной широкой областью значений $\Delta > \Delta_T$, в которой характер перехода N–SmA изменяется от трикритического к критическому [50,349], и которая наблюдается для ЖК отмеченных выше типов с ориентационным плавлением концевых фрагментов цепей. Ориентационное плавление концевых фрагментов цепей должно иметь место и при фазовом переходе нематик – смектик С (N–SmC) с аналогичным влиянием на характер данного перехода. С этим может быть связана близость точки пересечения линий переходов N–SmA, N–SmC и SmA–SmC (NAC-точки) к трикритической [50,349], поскольку все исследованные ЖК смеси с NAC-точкой состоят из молекул с асимметричными по длине концевыми цепями.

Повышенная конформационная подвижность цепей и ориентационное плавление их концевых фрагментов в смектической А фазе соединений с асимметричными по длине цепями проявляется и в упругих свойствах этой фазы. В работе [379] для гомологов ряда 152



152

| n | m | δ | Cr | SmC | SmA | N | I |
|----|---|----------|----|----------|--------|------|----------|
| 7 | 5 | 2 | • | (44.0 – | •) | 58.0 | • 82.0 • |
| 8 | 5 | 3 | • | 57.0 • | 64.0 • | 66.0 | • 85.0 • |
| 9 | 4 | 5 | • | (62.0 •) | 62.0 • | 72.0 | • 87.5 • |
| 10 | 3 | 7 | • | 59.0 – | • | 71.0 | • 85.0 • |
| 11 | 2 | 9 | • | (74.5 – | •) | 78.0 | • 90.0 • |
| 9 | 9 | 0 | • | 79.5 – | • | 81.5 | • 88.5 • |
| 12 | 6 | 6 | • | 63.0 • | 80.0 – | • | 89.0 • |
| 10 | 9 | 1 | • | 76.0 • | 86.0 • | 87.5 | • 89.5 • |

исследовано влияние общей длины цепей $l = n + m$ и асимметрии их длин $\delta = n - m$ на упругий модуль изотермической сжимаемости В смектической А фазы вдоль нормали к смектическим слоям. Установлено линейное снижение функции $B(l)$ с ростом l и функций $B(\delta)$ с ростом δ при фиксированном l , причем с ростом l скорость снижения функции $B(\delta)$ возрастает.

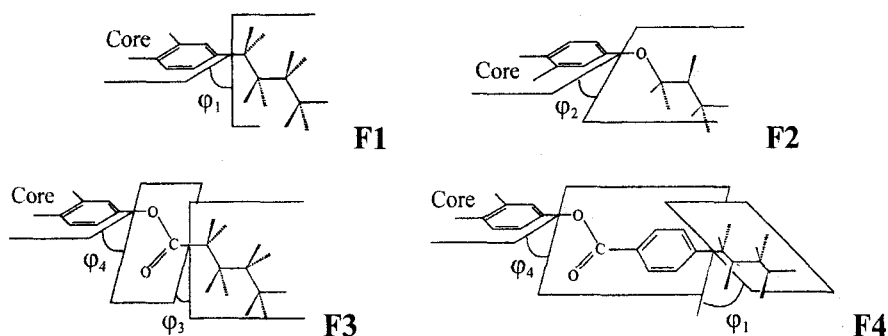
Для обсуждаемых гомологов значения T_{NA} и T_{NI} практически не зависят от l и близки к предельным значениям T_l для рядов 120, 128 (табл. 3.6), т.е. варьирование l и δ несущественно влияет на анизотропию межмолекулярных взаимодействий внутри смектического слоя. Однако снижение ориентационной упорядоченности концевых метиленовых фрагментов цепей по мере их удаления от остова с ростом длины цепей, а также с ростом приходящегося на них свободного объема при асимметричной длине цепей, влияет на взаимодействие смек-

тических слоев через концевые фрагменты цепей, существенно снижая упругость одномерного кристаллического упорядочения слоев.

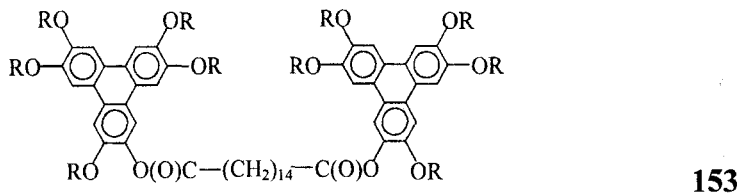
4.7. Структурная упорядоченность, конформация и поляризуемость молекул в дискотических ЖК

Структура молекул, образующих дискотические ЖК, отличается рядом особенностей, определяющих существенное влияние конформационных степеней свободы на структурную упорядоченность, физические свойства дискотических ЖК и фазовые переходы в этих объектах. При жестком ароматическом остове, характерном для подавляющего большинства дискогенных молекул, и отсутствии степеней свободы внутреннего вращения, связанных с изменением электронного сопряжения фрагментов остова, основную роль играют конформационные степени свободы периферийных алкильных цепей, наличие и достаточная длина которых являются необходимыми условиями дискотического мезоморфизма. Наличие центрального ароматического остова и окружающих его цепей обеспечивает неоднородность поляризационных и физико-химических свойств дискогенной молекулы в радиальном направлении, что обуславливает возможность микрорасслоения мезофазы с сегрегацией ароматических остовов, образующих одномерные колонки, и цепей, окружающих колонки и заполняющих межколоночное пространство при самоорганизации колонок в двумерную решетку дискотического ЖК. Аналогично одномерным стержнеобразным молекулам (с терминальными алкильными цепями), образующим простейшую одномерную трансляционно-упорядоченную смектическую фазу А в каламитных ЖК, двумерные дискогенные молекулы образуют простейшие двумерные трансляционно-упорядоченные фазы $Col_{h(o,d)}$ в дискотических ЖК.

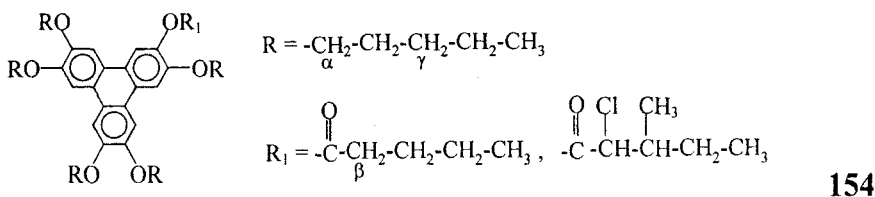
В каламитных нематиках и смектиках А свободный объем, приходящийся на цепь данной молекулы, ограничен со стороны окружающих ее соседних молекул вследствие их относительно плотной упаковки, а площадь σ , приходящаяся на молекулу в сечении, нормальном директору \mathbf{n} , несущественно зависит от длины концевых цепей. Для дискоидных молекул удлинение цепей, находящихся в *транс*-конформации, сопровождается увеличением приходящегося на них свободного объема. При этом ориентация плоскости углеродного скелета цепи относительно плоскости остова зависит от наличия и типа переходного фрагмента между цепью и остовом. Ниже показаны равновесные конформации цепей для ряда широко распространенных переходных фрагментов.



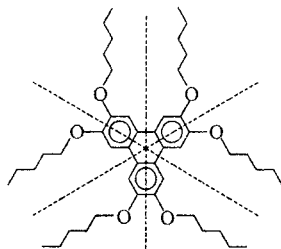
Угол φ_1 (φ_2) близок к 90° (0°) и определяется слабым (более сильным) сопряжением электронно-донорной алкильной (алкоксильной) цепи с фенильным кольцом (п. 3.2.2). Для алкоксильных цепей соединения **153** ($R = -CD_2-C_4H_9$) и его полимерных производных [380], находящихся в ориентированной магнитным полем дискотической фазе Col_{ho} ,



значение $\varphi_2 \approx 0$ было установлено методом ЯМР на дейтерированных метиленовых фрагментах, связанных с атомом кислорода. То же самое аналогичным методом было показано для термодинамически стабильной и застеклованной фаз Col_{ho} производных **154** [381]



с селективно дейтерированными метиленовыми фрагментами α , β и γ . Здесь межпротонные векторы α -метиленовых фрагментов алкоксильных цепей нормальны плоскости замещенного фенильного кольца. Для гомолога 2,3,6,7,10,11-гексакис-гексилоситрифенилена (ТНЕ6) в фазе Col_{ho} , монодоменизированной магнитным полем, температурная зависимость квадрупольного расщепления $\Delta\nu_Q^\alpha$ линии ЯМР на дейтерированных метиленовых фрагментах в α -положении алкоксильных цепей также лучше согласуется с величиной $\varphi_2 \approx 0$, чем с $\varphi_2 \approx 90^\circ$ [382]. Эти результаты ЯМР по $\varphi_2 \approx 0$ в производных трифенилена подтверждаются плоской конформацией молекулы ТНЕ5 в кристаллической фазе по данным рентгено- и электронографии [383,384] и для гомологов ТНЕ n (**155**, $n = 5, 7, 9, 11$) на хорошо ориентированной подложке пиролитического графита по данным сканирующей туннельной электрон-

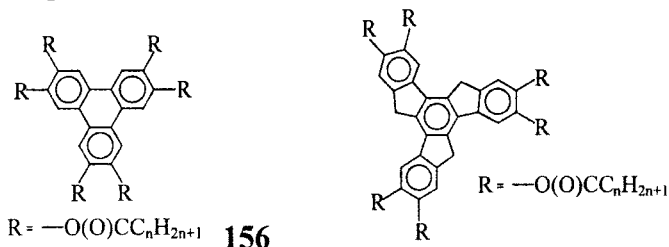


155

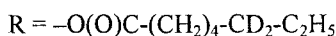
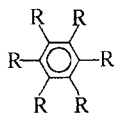
ной микроскопии [385]. Здесь пунктирными линиями показаны плоскости симметрии.

В то же время полуэмпирический расчет [103] равновесной конформации изолированных молекул ТНEn ($n = 3-8$) с учетом взаимодействия соседних цепей между собой и с замещаемым фенильным кольцом дает значение $\varphi_2 \approx 60^\circ$, отвечающее максимуму функции распределения $f(\varphi_2)$, и альтернирующее положение соседних цепей выше и ниже плоскости молекулярного остова. Зависимость квадрупольного расщепления $\Delta\nu_Q(k)$ линий ЯМР от номера k дейтерированных метиленовых фрагментов в цепях гомологов ТНEn ($n = 5-8$) в Col_{ho}-фазе [386] с близкой степенью точности описывается различными моделями, фиксирующими значение $\varphi_2 = 0$ [102] или 90° [387] для первого метиленового фрагмента алкокси-цепи и не учитывающими неоднородность конформационного распределения цепей по углу φ_2 .

Согласно данным ЯМР для соединения **154** в фазе Col_{ho} [381], межпротонные связи β -метиленовых фрагментов в цепи OR₁ параллельны плоскости остова, плоскость COO образует угол $\varphi_4 \approx 90^\circ$ с фенильным кольцом остова, а углеродный скелет эфирной цепи в *транс*-конформации составляет малый угол φ_3 (фрагмент F3) с плоскостью COO и выходит из плоскости остова. Полуэмпирический расчет равновесной конформации изолированных молекул **156** ($n = 3-8$) [103,104] и **157** ($n = 3,4,7,11$) [105]

**156****157**

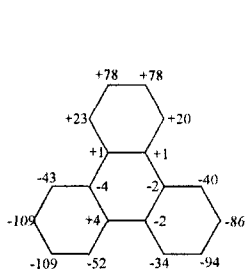
дает пологие минимумы полной энергии молекулы при значениях $\varphi_3 \approx 77^\circ$, $\varphi_4 \approx 56$ и 83° (**156**); $\varphi_3 \approx 94^\circ$, $\varphi_4 \approx 87^\circ$ (**157**). Для обоих соединений предсказывается альтернирующее положение соседних цепей выше и ниже плоскости молекулярного остова, а плоскости углеродного скелета цепей в *транс*-конформации почти копланарны плоскости остова. Последнее расходится с данными ЯМР для Col_{ho}-фазы **154** [381], но близко к данным поляризационной ИК спектроскопии для **158**



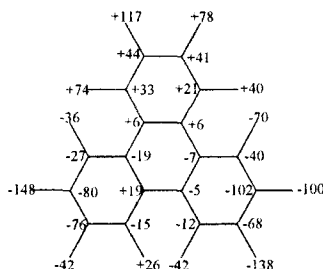
158

с селективно дейтерированными цепями в Col_{hd} -фазе с гомеотропной ориентацией в плоскопараллельной ячейке из KBr [388]. По дихроизму полос поглощения, относящихся к валентному колебанию связи $C=O$, а также к симметричному и асимметричному деформационным колебаниям дейтерированных фрагментов CD_2 цепей, было установлено, что плоскость COO составляет угол $\varphi_4 \approx 60^\circ$ с плоскостью фенильного кольца, а биссектриса угла DCD (и плоскость углеродного остова на данном участке цепи) преимущественно параллельна плоскости этого кольца, хотя ориентационная упорядоченность дейтерированных фрагментов цепей слабая. Большой разброс углов φ_3 для разных объектов связан с низким барьером (около 0.5 ккал/моль) переориентации цепи вокруг связи $(O)C-CH_2$ [103,104] и высокой чувствительностью φ_3 к межмолекулярным взаимодействиям и эффектам плотной упаковки. По данным ЯМР для термодинамически стабильной и застеклованной фаз Col_{ho} соединения **154** [381] тепловая подвижность дейтерированной β -метиленовой группы в эфирной цепи сравнима с подвижностью дейтерированной γ -метиленовой группы в алкоксильной цепи.

Таким образом, для всех представленных выше фрагментов **F1–F4** углеродный скелет алкильной цепи в *транс*-конформации лежит в плоскости, составляющей больший или меньший двугранный угол с плоскостью ароматического остова, и при удлинении цепи ее концевые метиленовые фрагменты выходят из плоскости остова. Взаимные стерические ограничения цепей, связанных с соседними углеродными атомами фенильного кольца в остова, снимаются за счет альтернантного расположения соседних цепей по разные стороны от плоскости остова. Для производных трифенилена дополнительному выходу цепей из плоскости остова способствует некопланарность углеродных колец остова. Ниже цифрами показаны отклонения (в единицах 10^{-3} \AA) атомов С и Н



159



160

молекулы трифенилена в кристаллической фазе от средней плоскости, проходящей через углеродные атомы центрального кольца, по данным рентгенографии (**159**) [389] и нейтронографии (**160**) [390]. При образо-

вании колоночных фаз $\text{Col}_{h(o,d)}$ стерические препятствия выходу цепей из плоскости остова со стороны соседних молекул к колонке для соединений типа ТНEn, **156** и **157** частично снимаются за счет относительного поворота соседних молекул вокруг оси колонки (рис. 1.6) так, что цепи данной молекулы, вышедшие из плоскости ее остова, располагаются в свободном межцепном пространстве соседних молекул [103–105]. Это препятствует взаимному проникновению колонок.

Все эти факторы вызывают дополнительное увеличение свободного объема, приходящегося на цепи в целом и, в особенности, на их концевые фрагменты, что проявляется в повышении конформационной подвижности метиленовых фрагментов цепей по мере их удаления от остова и более быстром по сравнению с каламитными ЖК снижении квадрупольного расщепления $\Delta\nu_Q(k)$ линий ЯМР с ростом номера k дейтерированных метиленовых фрагментов в цепях гомологов ТНEn ($n = 5-8$) в Col_{ho} -фазе [102,386,387]. При повышении температуры и переходе из стеклообразной в термодинамически стабильную Col_{ho} -фазу соединения **154** сначала размораживается конформационная подвижность группы $\gamma\text{-CH}_2$, а затем группы $\alpha\text{-CH}_2$ [381]. Свободное скольжение колонок относительно друг друга в продольном направлении в фазах $\text{Col}_{h(o,d)}$ также способствует тепловому движению и ориентационному разупорядочению концевых метильных групп, выполняющих роль смазки. Это приводит к резкому снижению значений $\Delta\nu_Q(k)$ при переходе от $k = 4$ (6) с $k = 5$ (7) в Col_{ho} -фазе ТНЕ5 (ТНЕ7) [386]. Тепловое движение концевых фрагментов цепей оказывает разупорядочивающее влияние и на цепь в целом, что проявляется в тем более низких значениях $\Delta\nu_Q(k)$, чем ближе k -ый фрагмент цепи расположен к концевому фрагменту цепи. Так, в Col_{ho} -фазе гомологов ТНEn ($n = 5-8$) при $T_{\text{Col-I}} - T = 12.5^\circ$ значения $\Delta\nu_Q(k)$ для заданного $k \geq 3$ возрастают с ростом $n \geq k$ [386].

Рассмотрим особенности ориентационной упорядоченности дискотических молекул и их фрагментов в нематической и колоночных фазах дискотических ЖК, а также наблюдаемые проявления и физические следствия взаимосогласованного характера молекулярных и структурных превращений в этих объектах.

4.7.1. Нематическая фаза и переход N_D-I

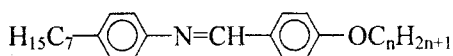
В одноосном, неполярном, однородно ориентированном дискоидном нематике N_D оси статистической симметрии молекул $\mathbf{l} \parallel \mathbf{C}_n$ ($n \geq 3$) нормальны молекулярным плоскостям и преимущественно ориентированы вдоль директора \mathbf{n} . Если в каламитных нематиках \mathbf{N} вектор \mathbf{n} перпендикулярен направлению минимального межмолекулярного рас-

стояния, сравнимого с поперечным размером вытянутых молекул, то в N_D -фазе направление \mathbf{n} совпадает с направлением минимального межмолекулярного расстояния, сравнимого с толщиной сплюснутой молекулы. Это различие локальной симметрии каламитных и дискоидных нематиков наряду с отмеченными выше структурно-химическими особенностями дискогенных молекул обуславливает различие вязкоупругих свойств N - и N_D -фаз, а также взаимосвязь конформационного состояния дискогенных молекул с их ориентационной упорядоченностью.

Рыхлая форма дискогенных молекул с наличием больших пустот между периферийными цепями допускает взаимное проникновение соседних молекул в нематической фазе, что затрудняет вращение молекул вокруг осей \mathbf{l} и скольжение их относительно друг друга в плоскостях, нормальных директору. Выход цепей из плоскости остовов и взаимное проникновение молекул вдоль директора также демпфируют эти молекулярные степени свободы. В результате коэффициенты вязкости дискоидных нематиков на один-два порядка превышают те же для каламитных нематиков [68,70,391,392].

Поскольку минимальные межмолекулярные расстояния в каламитных и дискоидных нематиках близки между собой, а энергия межмолекулярного притяжения определяется короткодействующими силами дисперсионного взаимодействия между ближайшими фрагментами (которые несущественно различаются для каламитных и дискогенных молекул) соседних молекул, то средние значения модулей упругой деформации K_{ij} для обоих типов нематиков близки между собой [66,391, 392-395]. Различие локальной симметрии фаз N и N_D проявляется в соотношениях $K_{33} > K_{11} > K_{22}$ для каламитных [396] и $K_{33} < K_{11} < K_{22}$ для дискоидных нематиков [392-395]. Различие вязкоупругих свойств рассматриваемых типов нематиков приводит к тому, что для N_D -фазы коэффициенты ориентационной диффузии $D_{\text{splay}} = K_{11}/\eta_{\text{splay}}$, $D_{\text{twist}} = K_{22}/\eta_{\text{twist}}$ и $D_{\text{bend}} = K_{33}/\eta_{\text{bend}}$ (η_{splay} , η_{twist} , η_{bend} – коэффициенты вязкости с учетом эффекта обратного потока) для трех типов упругих искажений поля директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ составляют около 10^{-8} см²/сек и на два порядка меньше тех же для N -фазы [392], а времена релаксации этих искажений на два порядка больше аналогичных значений для каламитных нематиков [70,391].

В каламитных нематиках тепловые флуктуации изгиба терминальных цепей молекул в направлении нормально директору существенно ограничены соседними молекулами, образующими непроницаемую цилиндрическую стенку, причем радиус цилиндра слабо зависит от длины цепей. Так, при $T/T_{NI} = 0.95$ в нематической фазе гомологов ряда



зависимость отношения $\Delta\nu_Q(k)/\Delta\nu_Q(1)$ квадрупольных расщеплений линий ЯМР от номера k дейтерированных метиленовых фрагментов алкоксицепи хорошо описывается при следующих радиусах эффективного цилиндра, ограничивающих цепь: $r = 4.8$ ($n = 5$), 5.0 ($n = 6$) и 5.1 Å ($n = 7$). В дискоидных нематиках широкие ароматические остовы молекул эквивалентны плоскостям, ограничивающим конформационную подвижность цепей соседних молекул вдоль директора, тогда как в направлениях нормально директору сохраняется достаточно высокая подвижность цепей, ограниченная только стерическим взаимодействием цепей одной и той же молекулы или зацеплением цепей соседних молекул.

С ростом ориентационной упорядоченности молекулярных осей \mathbf{l} относительно \mathbf{n} , или параметра порядка S молекулярных остовов, усиливается ограничение спектра конформационных состояний цепей, связанных с выходом их из плоскости остова, что способствует росту анизотропии молекулярной формы и усилению анизотропных стерических межмолекулярных взаимодействий. С другой стороны, конформационная подвижность цепей оказывает разупорядочивающее влияние на молекулярные остовы, приводя к снижению вклада цепей в энергию анизотропного дисперсионного межмолекулярного взаимодействия. Оба фактора означают взаимосвязь ориентационной упорядоченности молекул и конформационного состояния их цепей в нематической фазе, которая должна проявляться в величине и температурном поведении параметра порядка S , особенностях термодинамических свойств перехода N_D-I и критического поведения физических свойств нематика в области этого перехода.

Для дискоидных нематиков характерны anomalно низкие значения $\Delta H = 0.02-0.6$ кДж/моль энтальпии перехода N_D-I [66,68,197,395,397] по сравнению с $\Delta H = 1-6$ кДж/моль для переходов $N(Ch)-I$ в каламитных ЖК [398]. При учете соотношения

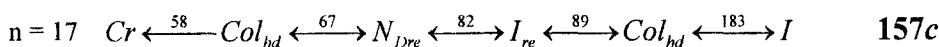
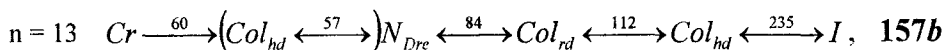
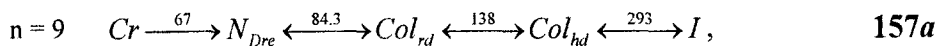
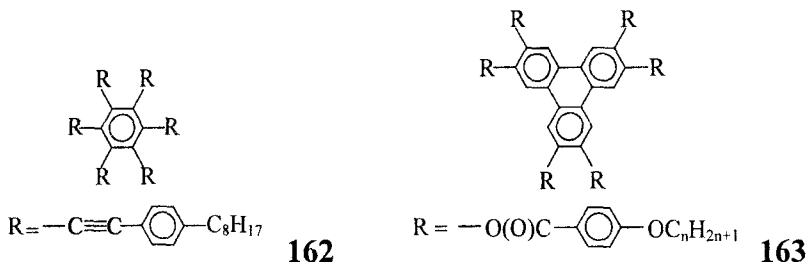
$$\Delta H = a S_{NI}^2 T_{NI} / 2, \quad (4.7.1)$$

где a – коэффициент разложения (4.6.19) перед S^2 , следует, что малость ΔH может быть связана с малостью S_{NI} и близостью перехода N_D-I к переходу второго рода, или с малостью коэффициента a , который определяет амплитуду изменения физических свойств нематика, зависящих от межмолекулярных корреляций, при приближении к переходу N_D-I .

С другой стороны, малость ΔH свидетельствует о малом изменении энтропии $\Delta \Xi = \Xi_l - \Xi_N = \Delta H / T_{NI}$, обусловленном малостью S_{NI} или a . С учетом большого числа цепей, приходящихся на дискогенную молекулу и дающих значительный вклад в $\Delta \Xi$, малость a означала бы, что

в качестве структурных единиц при переходе N_D-I выступают не отдельные молекулы, а сиботактические кластеры из нескольких молекул, и что при этом переходе локальная структура среды изменяется незначительно. Для выяснения этих вопросов необходимы данные по зависимости $S(T)$ в N_D -фазе.

Рассмотрим особенности изменения $S(T)$ для дискоидных нематических фаз в чистых соединениях **162** [59,60,68], **163** [197,391,399] и **157(a-c)** [60,109,400,401].



Молекулы этих соединений с одинаковым числом концевых цепей отличаются точечной группой статистической симметрии, химической структурой и полярными свойствами ароматического остова, а также свободным объемом, приходящимся на цепи в изолированной молекуле. К настоящему времени все имеющиеся данные по $S(T)$ для дискоидных нематиков получены с использованием рефрактометрии, измерений диамагнитной восприимчивости и дихроизма полос ИК поглощения. Рассматриваемые дискоидные молекулы одноосны и анизотропия $\Delta\epsilon$ и $\Delta\chi_M$ тензоров диэлектрической и диамагнитной проницаемостей нематика N_D определяется только значением S .

Для одноосного тензора молекулярной поляризуемости $\hat{\gamma}$ с компонентами γ_l и γ_t соответственно вдоль и перпендикулярно молекулярной оси симметрии I введем параметры $\gamma_a = \gamma_l - \gamma_t$, $\bar{\gamma} = (\gamma_l + 2\gamma_t)/3$ и $A = \gamma_a / \bar{\gamma}$. Для тензора $\hat{\epsilon}$ диэлектрической проницаемости нематика N_D в оптической области спектра с компонентами $\epsilon_{||}$ и ϵ_{\perp} соответственно вдоль и нормально директору n введем параметры $\epsilon_a = \epsilon_{\perp} - \epsilon_{||}$, $\bar{\epsilon} = (\epsilon_{||} + 2\epsilon_{\perp})/3$ и $Q = \epsilon_a/(\bar{\epsilon} - 1)$. Связь параметров S , A и Q имеет вид [60]

$$SA = Q(1 + \sigma), \quad (4.7.2)$$

где σ – поправка на анизотропию тензора локального поля \hat{f} , связывающего амплитуду E_j макроскопического электрического поля свето-

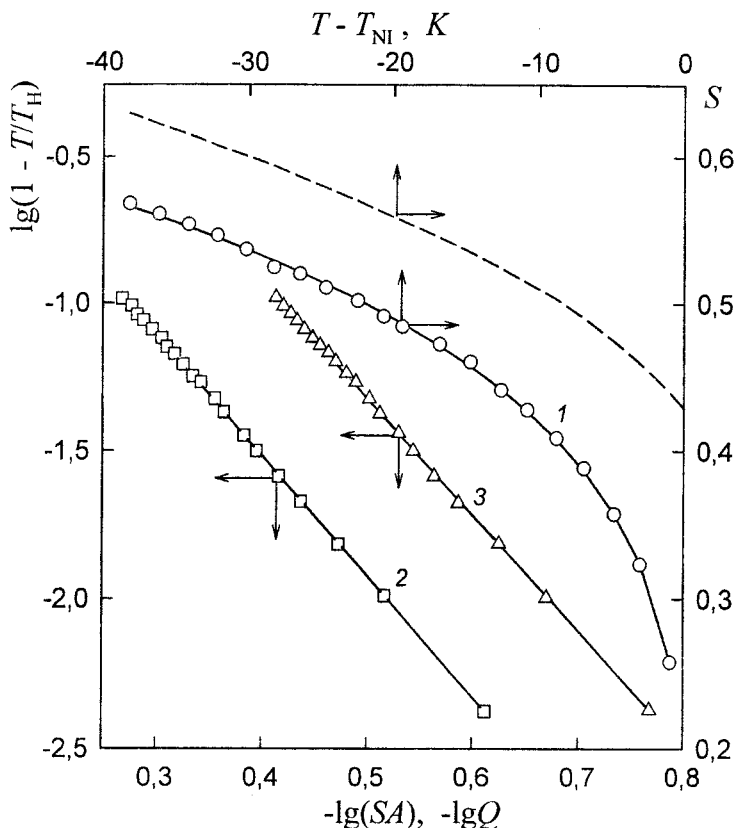


Рис. 4.34. Температурные зависимости параметров S (1), SA (2) и Q (3) в нематической фазе N_D ЖК 162 [59,60]. Сплошные линии – интерполяции формулами (4.6.14) для S , SA формулой (4.7.3) для Q , штриховая – зависимость $S(T)$ по теории Майера–Заупе [135].

вой волны в ЖК с амплитудой $E_j^{(loc)}$ локального поля, действующего на молекулу: $E_j^{(loc)} = f_j E_j$ ($j = \parallel, \perp$).

В N_D -фазе ЖК 162 с температурами ($^{\circ}\text{C}$) переходов Cr-78- N_D -99.5-I зависимость $Q(\Delta T)$ на рис. 4.34 хорошо описывается формулой

$$Q = Q_0 \left(1 - T / T_Q\right)^{\beta_Q} \quad (4.7.3)$$

с параметрами $Q_0 = 0.687$ ($\lambda = 589$ нм), $T_Q = T_{NI} + 0.7^{\circ}$ и $\beta_Q = 0.255$ [59, 60]. Параметр σ изменяется от 0.44 вблизи T_{NI} до 0.39 при $\Delta T = T_{NI} - T = 40^{\circ}$ [60]. Как видно и рисунка, зависимость произведения $AS(T)$ в (4.7.2) также хорошо аппроксимируется формулой (4.6.14) с параметрами $AS_0 = 0.943$, $T_H = T_{NI} + 0.7^{\circ}$, $\beta_H = 0.247$ и $S_{NI} = 0.212$. При $S_0 = 1$ учет анизотропии локального поля проявляется в существенном увеличении $A = 0.943$ по сравнению с $A(\sigma = 0) = Q_0$ в изотропном приближении, но слабо влияет на параметры β_Q , $T_Q - T_{NI}$ в (4.7.3) и относительные значения $S(T)$ в N_D -фазе из-за слабого изменения множителя $(1 + \sigma)$ в (4.7.2).

Для молекул **162** с сильно-поляризуемым остовом вклад анизотропии поляризуемости гибких концевых цепей C_8H_{17} в параметры ϵ_a , γ_a пренебрежимо мал и полученные значения S характеризуют ориентационную упорядоченность молекулярных остовов. Приведенное на рис. 4.34 значение $S = 0.46$ при $\Delta T = 15^\circ$ согласуется с величиной 0.42 ± 0.02 , полученной при том же значении ΔT по данным анизотропного рентгеновского рассеяния [68], которое содержит вклад от атомов ориентационно-разупорядоченных концевых цепей.

Для гомологов **163a** ($n = 6$) и **163b** ($n = 11$) имеются данные по температурной зависимости анизотропии $\Delta\chi = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) < 0$ тензора удельной диамагнитной восприимчивости образца в нематической фазе N_D [399]. Они получены из соотношения $\Delta\chi = 3(\chi_i - \chi_{\perp})$ в предположении, что значение χ_i в изотропной фазе совпадает со средним значением в нематической фазе $\bar{\chi} = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3$, которое не зависит от температуры и степени упорядоченности молекул. С учетом пренебрежимо малого вклада алкильных цепей в анизотропию диамагнитной поляризуемости рассматриваемых молекул зависимости $\Delta\chi(T)$ можно использовать для определения S из соотношения

$$S = \Delta\chi / (\Delta\chi)_0, \quad (4.7.4)$$

где значение $(\Delta\chi)_0 = \Delta\chi(T = 0, S = 1)$ находится из аппроксимации зависимости $\Delta\chi(T)$ формулой

$$\Delta\chi(T) = (\Delta\chi)_0 (1 - T / T_H)^{\beta_H}. \quad (4.7.5)$$

На рис. 4.35 представлены полученные таким образом зависимости $S(T)$ с параметрами $(\Delta\chi)_0 = (-1.267 \pm 0.027) \times 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$, $T_H = 550 \pm 0.27 \text{ К}$, $\beta_H = 0.241 \pm 0.007$ (**163a**); $(\Delta\chi)_0 = (-0.811 \pm 0.082) \times 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$, $T_H = 451 \pm 0.38 \text{ К}$, $\beta_H = 0.248 \pm 0.027$ (**163b**). Как видно из рисунка, зависимости $S(T)$ хорошо аппроксимируются формулой (4.7.5). При одинаковых значениях $\Delta T = T_{NI} - T$ величина S для гомолога **163b** с более длинными цепями меньше, чем для гомолога **163a** с более короткими цепями, особенно вблизи T_{NI} . Это свидетельствует о разупорядочивающем влиянии тепловой подвижности цепей на ориентационную упорядоченность молекулярных остовов в области перехода N_D -I. Для гомолога **163c** ($n = 8$) с температурами ($^\circ\text{C}$) переходов Cr -150- Col -167- N_D -238-I и широким интервалом нематической фазы значения $S(\Delta T)$, полученные на гомеотропно-ориентированных образцах из дихроизма ИК полосы $\nu = 1603 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний связей $C=C$ в ароматическом остове, изменяются в интервале 0.27–0.6 [197] и при одинаковых значениях ΔT лежат между тем же для гомологов **163a,b**. Таким образом, с ростом длины цепей гомологов **163a–c** наблюдается монотонное снижение значений S в области перехода N_D -I.

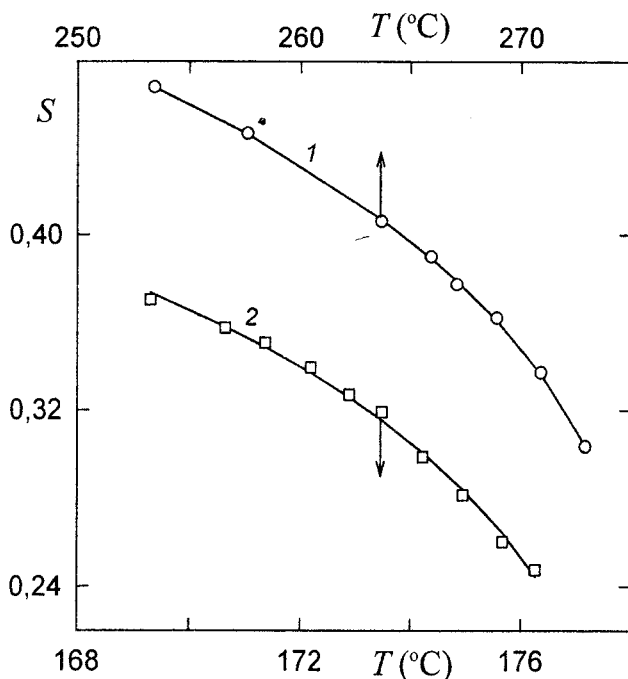


Рис. 4.35. Температурные зависимости параметра порядка S в нематической фазе N_D гомологов **163** с $n = 6$ (1) и 11 (2). Сплошные линии – интерполяции формулами (4.7.4), (4.7.5).

Для молекул ЖК **157(a–c)** характерны слабое электронное сопряжение фрагментов $O(O)C$ с фенильными кольцами молекулярного остова, малое двулучепреломление и более рыхлая, чем для **162**, структура молекул с более высокой нелокальностью молекулярной поляризуемости. Эти обстоятельства позволяют предполагать [300], что в (4.7.2) выполняется неравенство $\sigma(\mathbf{157}) \ll \sigma(\mathbf{162})$ и поправкой на анизотропию локального поля для ЖК **157** можно пренебречь.

Для молекул **157c** со слабо-поляризуемым остовом длинные концевые цепи могли бы давать заметный вклад в параметры ϵ_a , γ_a при их жесткой *транс*-конформации и радиальной ориентации в плоскости остова. Однако равновесная конформация молекул **157** при *транс*-конформации цепей соответствует их выходу из плоскости остова [105], а удлинение цепей быстро увеличивает приходящийся на них свободный объем в нематической фазе, что сопровождается ориентационной разупорядоченностью их фрагментов и снижением вклада анизотропии поляризуемости цепей в параметры A и Q . Поэтому можно предполагать слабую зависимость $A(T)$ в относительно узком интервале N_D -фазы ЖК **157c**. Как видно из рис. 4.36, в N_D -фазе ЖК **157c** зависимость $Q(T)$ ($\lambda = 589$ нм) хорошо аппроксимируется формулой (4.7.3) с параметрами $Q_0 = 0.215$, $T_Q = T_{NI} + 2.5^\circ$ и $\beta_Q = 0.228$, которые дают показанную на рисунке зависимость $S(\Delta T)$ со значением $S_{NI} = 0.322$.

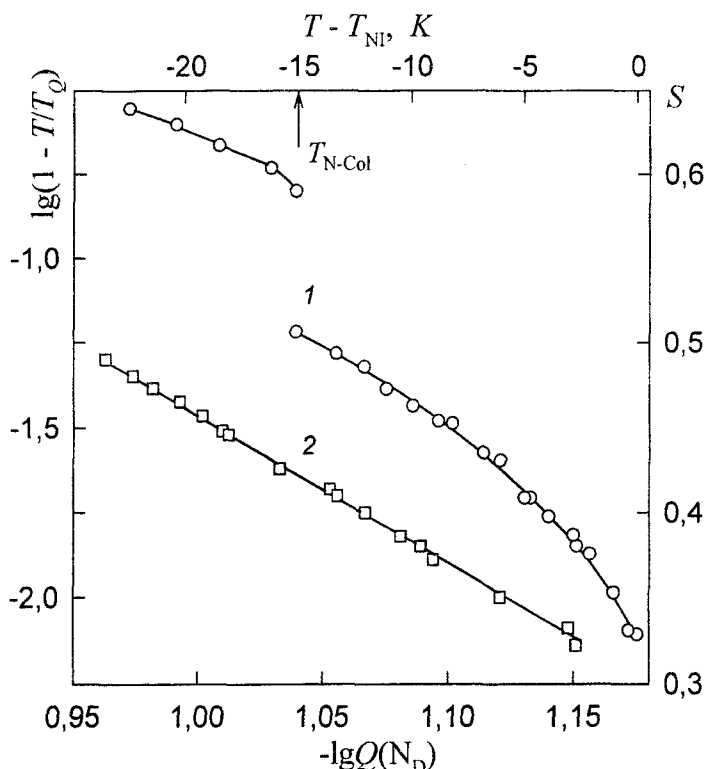
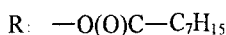
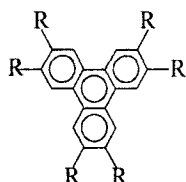
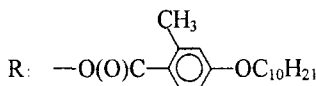


Рис. 4.36. Температурные зависимости параметров $S = Q/Q_0(N_D)$ (1) и $Q(N_D)$ (2) в нематической фазе N_D и дискотической фазе Col_{hd} ЖК **157c** [60]. Фазовый переход N_D-Col_{hd} происходит при температуре $T_{N-Col} = T_{NI} - 15.1$ К. Сплошные линии – интерполяция по формуле (4.7.3).

В работе [402] для нематической смеси **164** (45 вес. % **DB126**, Cr-66- N_D -90-I)



НЕТ7



DB126

164

двух производных трифенилена с разными концевыми фрагментами R с использованием рефрактометрических данных ($\lambda = 589$ нм) и формулы (4.7.3) была получена зависимость $S(\Delta T) = Q(\Delta T)/Q_0$, практически совпадающая с той же для ЖК **157c** и характеризующая параметрами $A_i = Q_0 = 0.270$, $\beta_Q = 0.225$ и $S_{NI} = 0.303$. Отметим близкие значения $\beta = 0.23-0.25$ для обсуждаемых ЖК с разной химической структурой молекул и величиной параметра A , характеризующего относительную анизотропию молекулярной поляризуемости и дисперсионных межмолекулярных взаимодействий. Это указывает на определяющую роль стерического межмолекулярного отталкивания в формировании ориентационной упорядоченности N_D -фаз, как и для каламитных нематиков.

Как видно из рис. 4.34–4.36 и данных для смеси **164**, для дискоидных нематиков с различной химической структурой и симметрией молекул, существенно разными значениями T_{NI} и положением фазы N_D относительно других ЖК фаз параметры $S(\Delta T)$ близки между собой и к типичным значениям $S(\Delta T)$ для каламитных нематиков. Величины S_{NI} лежат в интервале 0.2–0.33, а максимальные значения S – в интервале 0.5–0.6. Экспериментальные зависимости $S(\Delta T)$ для рассмотренных дискоидных нематиков во всем интервале мезофазы с высокой точностью описываются в рамках разложения

$$\Delta\Phi(S) = a(T - T^*)S^2/2 - BS^3/3 + CS^4/4 + ES^5/5 + DS^6/6 + \dots$$

с учетом слагаемых до S^6 [59,60,300], причем при $B \neq 0$ учет слагаемого $\sim S^5$ несуществен. Получаемые значения разности $T_{NI} - T^*$ совпадают с данными независимых экспериментов по критическому поведению свойств этих объектов в изотропной фазе [68]. Близость значений β для дискоидных нематиков к величине 0.25 означает одновременную малость коэффициентов B и C , т.е. близость перехода N_D –I к изолированной критической точке Ландау ($B = 0$) и трикритической точке ($C = 0$) [349].

Причины одновременной малости B и C для дискоидных нематиков могут быть обусловлены рыхлой формой дискогенных молекул и взаимосвязью ориентационной упорядоченности молекул с конформационным состоянием их гибких цепей. Первый из этих факторов, связанный с взаимным проникновением и зацеплением соседних молекул, расположенных в плоскости нормальной директору, приводит к образованию молекулярных ассоциатов эффективной двуслойной формы, что перенормирует коэффициент B в сторону уменьшения согласно формуле (4.5.33). Взаимосвязь параметра порядка S с конформационной подвижностью цепей приводит к снижению коэффициента C согласно (4.6.23).

Из рис. 4.34–4.36 также следует, что экспериментальные значения $S(\Delta T)$ существенно ниже предсказываемых молекулярно-статистической теорией Майера-Заупе, особенно вблизи T_{NI} . Известные обобщения этого подхода с более детальным учетом анизотропных межмолекулярных взаимодействий [403–405] и межмолекулярных корреляций ближнего порядка [406] также дают завышенные значения $S(\Delta T)$ и не в состоянии объяснить эксперимент. Молекулярно-динамическое моделирование системы частиц в форме сплюснутых эллипсоидов [407–409] предсказывает последовательность переходов I– N_D –Col_{hd} с величиной $S_{NI} = 0.5 \div 0.7$ и высокими значениями $S = 0.7 \div 0.95$ в N_D -фазе. Это существенно расходится с экспериментом.

Та же последовательность фазовых переходов получена методом Монте-Карло для атермической системы дискообразных частиц (обре-

занных сфер диаметра d и толщины L) при значениях $L/d < 0.14$ [410]. Однако в такой системе фазовый переход $I-N_D$ является слабым переходом первого рода с $S_{NI} = 0.3 \div 0.4$. Для системы N дисков в объеме V с $L = 0$ и эффективной плотностью $\rho = Nd^3/V$ [411] точке перехода $I-N_D$ при $\rho = \rho_{NI}$ соответствует значение $S_{NI} \approx 0.37$ и зависимость $S(\rho)$ в N_D -фазе хорошо аппроксимируется выражением $S \sim (\rho - \rho_1)^\beta$ с $\beta = 0.23 \pm 0.03$. Здесь величины ρ_1 и β аналогичны величинам T_H и β_H в формуле (4.6.14). Согласие значения β с экспериментальным β_H подтверждает отмеченную выше роль стерических межмолекулярных взаимодействий в упорядоченности N_D -фазы.

Таким образом, переход от моделей эллипсоидальных молекул [406-409], форма которых соответствует массовой размерности $D = 3$, к моделям дискообразных молекул малой толщины [410,411] с размерностью $D \approx 2$ сопровождается приближением предсказываемых значений S_{NI} и β к экспериментальным. Рыхлость реальных дискогенных молекул с наличием больших пустот между радиально-расходящимися периферийными фрагментами остова и цепями соответствует тому, что форма этих молекул имеет размерность $D < 2$, причем значение D зависит от симметрии, конформации и структурно-химических особенностей остова, числа и длины его фрагментов (см. Приложение). Это обеспечивает взаимное проникновение цепей соседних молекул в нематической фазе (подобно зацепляющимся шестеренкам). Такой тип межмолекулярных корреляций, не учитываемый и не описываемый пока ни одним из известных вариантов молекулярно-статистической теории или компьютерного моделирования, объясняет большую вязкость дискоидных нематиков [68,70,391,392].

Приведенные выше значения S_{NI} показывают, что аномально низкие значения ΔH (4.7.1) и $\Delta \Xi$ для перехода N_D-I по сравнению с переходом $N-I$ обусловлены малостью параметра a в дискоидных нематиках. Например, для ЖК **162** параметр a в 15 раз меньше типичных значений для гомологов ряда пСВ [68]. Для ЖК **157c** верхняя оценка $\Delta H = 200$ Дж/моль [66], значения $S_{NI} = 0.322$ (рис. 4.36) и $\rho \approx 0.8$ г/см³ [394] дают верхнюю оценку $a = 4.27 \cdot 10^{-3}$ Дж/см³·К, которая в 22 раза меньше, чем для MBVA [349] с таким же значением S_{NI} [300], и сравнима с типичной величиной a для мицеллярных дискоидных нематических фаз [412,413]. Малость a соответствует высоким значениям восприимчивости $\chi = (\partial^2 \Phi / \partial S^2)_{S=S_c}^{-1}$ в нематической фазе и $\chi_i = 1/a(T - T^*)$ в изотропной фазе. Здесь T^* – фиктивная температура предельного переохлаждения изотропной фазы при переходе $I-N_D$. Это объясняет аномально высокое двулучепреломление $\Delta n \sim \chi_i$, индуцированное сдвиговым потоком в изотропной фазе дискоидного нематика с аномально малым значением $\Delta H = 20 \pm 10$ Дж/моль [397], а также высокие значения константы Керра $B \sim \chi_i$ для электрического двулучепреломления

Δl_E изотропной фазы вблизи T_{NI} и большое время релаксации $\tau \sim \chi_i$ величины Δl_E для ЖК **162** [68].

Малость параметра a свидетельствует также о большой величине прямой корреляционной длины ξ_0 равновесных тепловых флуктуаций параметра порядка S , которая для изотропной фазы дается выражением $\xi_{0i} = (L_1 / aT^*)^{1/2}$. Здесь в одноконстантном приближении теории упругости параметр L_1 связан с модулем K упругой деформации нематика выражением $K = 2S^2 L_1$. Поскольку упругие модули для термотропных каламитных и дискоидных нематиков (в частности, для ЖК **157c** и членов его гомологического ряда) имеют близкие значения [66,393, 394], как и значения S , то для ЖК **157c** параметр ξ_{0i} должен быть по крайней мере в $(22)^{1/2} \approx 5$ раз больше, чем $\xi_{0i} \approx 6 \text{ \AA}$ для MBVA [349], т.е. $\xi_{0i}(\text{157c}) \geq 30 \text{ \AA}$. Эта величина сравнима с диаметром $2a_i \approx 42 \text{ \AA}$ молекулы **157c**, моделируемой сфероидом с $a_i = 2.25 \text{ \AA}$ при $\rho \approx 0.8 \text{ г/см}^3$ [394]. Величина ξ_{0i} , рассчитанная в рамках атермической системы бесконечно тонких дисков [411] в изотропной фазе вдали от перехода I-N_D, оказалась малой в сравнении с диаметром диска, что расходится с экспериментом для реальных ЖК. Отметим сравнимость ξ_{0i} с молекулярным размером в направлении перпендикулярном директору \mathbf{n} как для термотропных фаз N и N_D с различной локальной симметрией, так и для фаз N_D в термотропных и лиотропных ЖК с одинаковой локальной симметрией. Это устанавливает связь величины ξ_{0i} с локальной симметрией нематической фазы.

Среднее значение типичных межмолекулярных расстояний вдоль \mathbf{n} для дискоидных молекул, подобных **162**, в одноосных N_D-фазах и двуосных N_b-фазах составляет $d_{\parallel} \approx 4.5 \text{ \AA}$ по данным рентгеновского рассеяния [68,414]. Структурным следствием соотношения $\xi_{0i} \gg d_{\parallel}$ в дискоидных нематиках является наличие сиботактических молекулярных кластеров в изотропной и нематической фазах с сильной корреляцией нескольких молекул в направлении директора \mathbf{n} , что подтверждается данными рентгеновского рассеяния для ЖК **162** с неполярными молекулами [68] и ЖК **163a,b** с полярными молекулами [399]. Это означает, что полярность дискогенных молекул не является определяющим фактором образования сиботактических кластеров. По значениям параметров ΔH , a и ξ_{0i} термотропные дискоидные нематики являются мостом между термотропными каламитными и мицеллярными дискоидными нематиками.

Совокупность отмеченных экспериментальных данных, отличающих дискоидные нематики от каламитных и характеризующих особенности фазового перехода N_D-I, обусловлена особенностями структуры рыхлых дискогенных молекул и малостью коэффициента a .

4.7.2. Возвратная нематическая фаза

и зависимость поляризуемости молекул от длины концевых цепей

Зависимости $S(\Delta T) = Q(\Delta T)/Q_0$ в возвратной нематической фазе N_{Dre} гомологов **157a,b**, полученные из рефрактометрических данных с использованием формулы (4.7.3), приведены на рис. 4.37. Для молекул **157b** с более длинными цепями R зависимость $S(\Delta T)$ более сильная, а значения $S(T_{N-Col})$ ниже, чем для ЖК **157a**. Эти особенности подобны тем же для гомологов **163a,b** при переходе N_D-I , или для гомологов ряда nCB при переходе $N-I$ [415]. Значения S в фазе N_{Dre} выше, чем в фазе N_D , что наблюдается и для фаз N_{re} и N в каламитных ЖК.

Увеличение свободного объема, приходящегося на периферийные цепи дискогенных молекул при их удлинении, должно проявиться в изменении конформационной подвижности цепей. Дискогенную молекулу с точечной группой симметрии C_{nh} ($n \geq 3$) можно разбить на n идентичных фрагментов с тензорами поляризуемости $\hat{\gamma}^{(F)}$. Положим для простоты, что ось x собственной системы координат тензора $\hat{\gamma}^{(F)}$ параллельна оси C_n , а оси y и z перпендикулярны оси C_n . В общем случае ось z , выбор которой соответствует неравенству $\gamma_{zz}^{(F)} > \gamma_{yy}^{(F)}$, может не пересекать оси C_n , как это имеет место для ЖК **157**. Из очевидных соотношений

$$\bar{\gamma} = n \bar{\gamma}^{(F)}, \quad \gamma_l = n \gamma_{xx}^{(F)} \quad (4.7.6)$$

получаем

$$\gamma_t = n [\gamma_{zz}^{(F)} + \gamma_{yy}^{(F)}]/2, \quad \gamma_a = 3n [\bar{\gamma}^{(F)} - \gamma_{xx}^{(F)}]/2. \quad (4.7.7)$$

Отношение $\gamma_a / \bar{\gamma}$ не зависит от n и может изменяться в интервале $0 \leq \gamma_a / \bar{\gamma} < 3/2$, где нижний предел отвечает равенству $\gamma_{xx}^{(F)} = \bar{\gamma}^{(F)}$, или $2\gamma_{xx}^{(F)} = \gamma_{yy}^{(F)} + \gamma_{zz}^{(F)}$, а верхний предел – соотношениям $\bar{\gamma}^{(F)} \gg \gamma_{xx}^{(F)}$, $[\gamma_{yy}^{(F)} + \gamma_{zz}^{(F)}] \gg 2\gamma_{xx}^{(F)}$. Параметр γ_a можно представить в виде

$$\gamma_a = \frac{3}{4} n [\gamma_{zz}^{(F)} - \bar{\gamma}^{(F)}] \left[1 + \frac{\gamma_{yy}^{(F)} - \gamma_{xx}^{(F)}}{\gamma_{zz}^{(F)} - \bar{\gamma}^{(F)}} \right], \quad (4.7.8)$$

откуда следует, что двуосность $\Delta\gamma_1^{(F)} = \gamma_{yy}^{(F)} - \gamma_{xx}^{(F)}$ тензора $\hat{\gamma}^{(F)}$ может вносить существенный вклад в анизотропию γ_a и двулучепреломление Δn дискогенных ЖК. Анизотричная дискогенная молекула, состоящая из фрагментов с компонентами поляризуемости $\gamma_{zz}^{(F)} > \gamma_{xx}^{(F)} > \bar{\gamma}^{(F)} > \gamma_{yy}^{(F)}$, будет иметь изотропный тензор $\hat{\gamma}$.

Из (4.7.7) видно, что характер изменения γ_a в гомологическом ряду зависит от соотношения средних приращений $\delta_1(\bar{\gamma}^{(F)})$ и $\delta_2(\gamma_{xx}^{(F)})$, приходящихся на CH_2 -группу. При $\delta_1 > \delta_2$ возрастанию γ_a с ростом длины цепей R соответствует преимущественная ориентация концевых фрагментов цепей в плоскости молекулярного остова. При $\delta_1 = \delta_2$ постоянство γ_a соответствует ориентационно-разупорядоченному состоя-

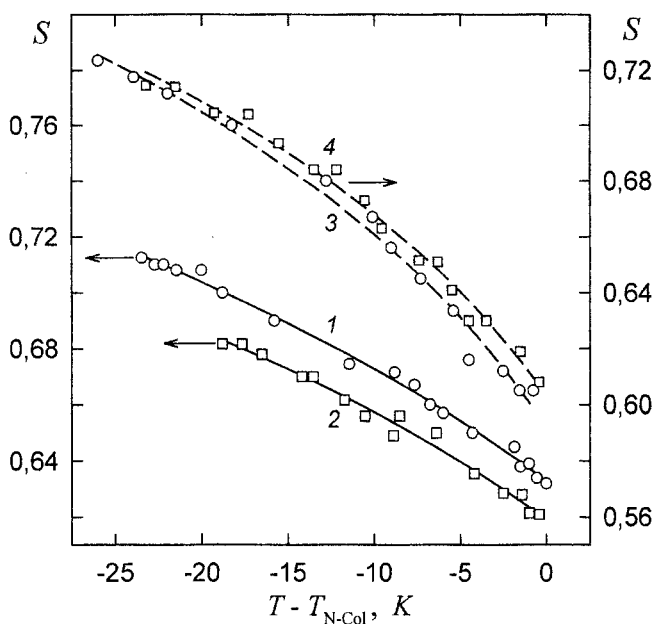


Рис. 4.37. Температурные зависимости параметра порядка молекул S в нематической фазе N_{Dre} ЖК **157a** (1, 2) и **157b** (3, 4) [400,401] для первой (1, 3) и второй (2, 4) пар образцов.

нию концевых фрагментов цепей. При $\delta_1 < \delta_2$ снижение γ_a по мере удлинения цепей соответствует преимущественной ориентации концевых фрагментов цепей нормально плоскости молекулы. Величина δ_1 не зависит от длины и конформации цепи, тогда как параметр δ_2 весьма чувствителен к конформации цепей и изменению подвижности их фрагментов по мере удаления от остова. Поэтому в пределах одного гомологического ряда соотношение параметров $\delta_{1,2}$ может изменяться по мере удлинения цепей и служить чувствительным индикатором конформационного состояния концевых участков цепей.

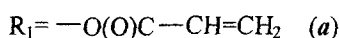
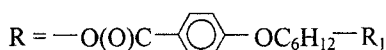
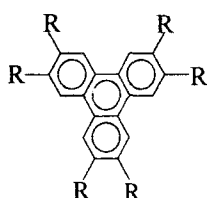
Результаты аппроксимации (4.7.3) для дискотических ЖК полезны при исследовании конформационного состояния молекулярных цепей в мезофазе [400,401]. Из (4.7.6) и (4.7.7) получаем

$$\gamma_{xx}^{(F)} = \frac{\bar{\gamma}}{n} \left(1 - \frac{2\gamma_a}{3\bar{\gamma}} \right) = \frac{\bar{\gamma}}{n} \left(1 - \frac{2}{3} Q_0 \right). \quad (4.7.9)$$

Для гомологов **157a,b** в нематической фазе N_{Dre} при одинаковом значении S удлинение цепей сопровождается повышением среднего значения $\bar{\gamma}$ и снижением анизотропии поляризуемости γ_a [400,401]. Это изменение γ_a не связано с четно-нечетным эффектом, так как оба ЖК являются гомологами одинаковой четности. Значение $\delta_1 = 1.836 \text{ \AA}^3$ ($\lambda = 589 \text{ нм}$) совпадает с тем же для гомологического ряда нормальных парафинов в жидкой фазе [416]. Слабое различие δ_1 и $\delta_2 = 2.07 \text{ \AA}^3$ свиде-

тельствует об ориентационной разупорядоченности концевых фрагментов цепей в N_{Dre} -фазе. Неравенство $\delta_1 < \delta_2$ отвечает возрастанию конформационной разупорядоченности цепей и снижению анизотропии молекулярной формы с ростом длины цепей.

Слабая степень ориентационной упорядоченности концевых фрагментов цепей, вносящих малый вклад в двулучепреломление $\Delta n \sim S$ фазы N_D , подтверждается близкими значениями Δn при одинаковых значениях $\Delta T = T_{NI} - T$ для производных **165** [417],

**165**

отличающихся концевыми фрагментами цепей: $\Delta n = 0.081$ (a), 0.086 (b) и 0.085 (c). Для **165a** приведенное значение Δn соответствует фотополимеризованному состоянию N_D -фазы за счет сшивки концевых фрагментов цепей.

С другой стороны, при фиксированной длине цепей возрастание приходящегося на них свободного объема может иметь место при переходах из изотропной или нематической фаз в колоночную дискотическую фазу. В дискотических ЖК конформационное состояние молекулярных цепей зависит от их длины, типа и степени пространственного упорядочения молекул в гораздо большей степени, чем для каламитных ЖК, а изменение конформационного состояния цепей при фазовых переходах оказывает существенное влияние на характер этих переходов [60,109,400,401].

4.7.3. Дискотическая фаза и переходы $N_D(N_{Dre})\text{--Col}_{hd}$

При фазовом переходе $N_D\text{--Col}_{hd}$ в соединении **157c** параметр порядка ароматических молекулярных остовов S изменяется от 0.5 до 0.6, а в фазе N_{Dre} соединений **157a,b** значение S изменяется в пределах 0.60-0.72, что существенно ниже типичных значений $S \approx 0.85\text{--}0.95$ для дискотической фазы Col_{ho} [380-382,107,418-421]. Это говорит о сильной связи ориентационного упорядочения молекул в колонках с их одномерным трансляционным упорядочением в колонках и двумерным трансляционным упорядочением самих колонок. Для ЖК **157b,c** вблизи перехода $N_D(N_{Dre})\text{--Col}_{hd}$ отсутствует аномальное возрастание S , характерное для переходов $N\text{--SmA}$ первого рода, близких к трикритической точке [349]. Переходы $N_D(N_{Dre})\text{--Col}_{h(d,o)}$ характеризуются боль-

шим изменением $\Delta S \approx 0.1 \div 0.2$, не сопровождаются сильными предпереходными флуктуациями локального дискотического упорядочения молекул в нематической фазе (хотя в нематической и изотропной фазах присутствуют кластеры молекул с колоночным упорядочением) и являются сильными переходами первого рода. Это объясняет отсутствие флуктуационного роста модуля упругости K_{11} нематической фазы вблизи температуры T_{N-Col} переходов $N_D(N_{Dre})-D_{h(d,o)}$ для обсуждаемых ЖК [66,393,394], чего следовало бы ожидать при близости этих переходов к переходам второго рода [422-426].

Большая величина $\Delta S(T_{N-Col})$ качественно согласуется с результатами теории [409,410,423,424]. Для перехода $N_D-Col_{h(o,d)}$ параметр порядка S является некритическим и изменение $\Delta S(T_{N-Col})$ обусловлено его взаимодействием с критическим параметром порядка для этого перехода – многокомпонентным вектором $\hat{\Psi}$, фиксирующим двумерную решетку колонок [422-424]. Инвариант низшего порядка, учитывающий это взаимодействие в термодинамическом потенциале Col_h -фазы, имеет вид $\Delta\Phi_1(S_{ij}, \hat{\Psi}) = -\lambda_1 |S|^2$ [366,423], где $|\psi|$ – модуль вектора $\hat{\Psi}$, $\lambda_1 = \text{Const} > 0$. Поэтому в Col_h – фазе имеем [109,400,401]

$$S = S_N + \lambda_1 \chi |\psi|^2, \quad (4.7.10)$$

и большая величина ΔS при большом значении $T_{Nl} - T_{N-Col}$ для ЖК **157c** [60] свидетельствует о высоком значении λ_1 . Это качественно отличает переход $N_D-Col_{h(o,d)}$ от переходов первого рода $N-SmA$, для которых аналогичная константа связи λ_1 нематического и одномерного смектического упорядочения молекул мала [349], а высокие значения ΔS реализуются только в окрестности перехода $N-I$ при низких S_N , сильной зависимости $S_N(T)$ и большой восприимчивости χ [348]. Подстановка S (4.7.10) в $\Delta\Phi_1(S_{ij}, \hat{\Psi})$ показывает, что связь S и $\hat{\Psi}$ приводит к смещению T_{N-Col} , перенормировке коэффициента разложения у инварианта $\sim |\psi|^4$ в однопараметрическом потенциале $\Delta\Phi(P, T, |\psi|)$, изменению равновесного значения и температурной зависимости $|\psi|$, но не влияет на род перехода N_D-Col_h . В Col_{hd} -фазе ЖК **157c** зависимость $S(T)$ является продолжением зависимости $S_N(T)$, сдвинутой вверх на постоянную величину $\Delta S(T_{N-Col})$ (рис. 4.36). С учетом (4.7.10) это свидетельствует о слабом изменении $|\psi(T)|$, близкой к насыщению величине $|\psi(T_{N-Col})|$ и сильном переходе N_D-Col_{hd} первого рода.

С другой стороны, калориметрические данные для ЖК **157c** [66] свидетельствуют о малой величине энтальпии перехода $\Delta H(T_{N-Col})$ и близости перехода N_D-Col_{hd} к переходу второго рода. Кажущееся противоречие со структурными данными устраняется, если учесть, что $\Delta H(T_{N-Col}) = a_D |\psi(T_{N-Col})|^2 T_{N-Col}/2$ и малость ΔH может быть связана с малостью коэффициента a_D перед $|\psi|^2$ в разложении термодинамического

потенциала $\Delta\Phi(P, T, |\psi|)$ по степеням модуля $|\psi|$. Изменение энтропии ЖК при переходе $N_D\text{--}Col_{hd}$ равно

$$\Delta\Xi(T_{N-Col}) = \Xi_N - \Xi_D = a_D |\psi(T_{N-Col})|^2 / 2. \quad (4.7.11)$$

Микроскопическая причина малости $\Delta\Xi$ и a_D состоит в следующем [60,109]. Переход $N_D\text{--}Col_h$ характеризуется микрорасслаиванием нематической фазы с сегрегацией молекулярных ароматических остовов и алифатических цепей. При этом увеличение $\Delta S(T_{N-Col})$ для остовов из-за существенного ограничения свободы ориентационных флуктуаций молекулярных осей **1** относительно оси колонки понижает энтропию Ξ_D дискотической фазы в дополнение к её снижению, обусловленному трансляционным упорядочением молекул в колонках и упорядочением самих колонок. Однако в силу присущей дискогенным молекулам рыхлости колоночное упорядочение молекул существенно увеличивает свободный объем, приходящийся на их периферийные цепи, по сравнению с нематической фазой. Это снимает стерические ограничения на спектр возможных конформационных состояний цепей и объясняет их высокую конформационную подвижность и ориентационно-расплавленное состояние в дискотических фазах [101,399], в том числе для обсуждаемых гомологов ряда **157** [427]. Отметим аналогию между ориентационным плавлением периферийных фрагментов у молекулярных цепей при переходах $N\text{--}SmA$ (рис. 4.32) и $N_D\text{--}Col_{h(o,d)}$. Поскольку Col_h -фазы образуются молекулами с достаточно длинными цепями (табл. 1.3) и большим набором возможных конформационных состояний в отсутствие стерических ограничений, то конформационная разупорядоченность цепей при переходе $N_D\text{--}Col_{hd}$ повышает энтропию Ξ_D и снижает скачок $\Delta\Xi(T_{N-Col})$ (4.7.11), приводя к низким значениям $\Delta H(T_{N-Col})$.

В этом отношении интересно сравнить результаты расчета [387] зависимостей $\Delta_Q^*(k) = \Delta v_Q(k) / \Delta v_Q(1)$ квадрупольных расщеплений линий ЯМР от номера k дейтерированных метиленовых фрагментов алкоксицепи для гомологов ряда **161** в нематической фазе ($T/T_{NI} = 0.95$) и аналогичных зависимостей для гомологов ряда ТНЕп (**155**) в Col_{ho} -фазе ($T_{Col-I} - T = 12.5^\circ$). Для гомологов **161** зависимости $\Delta_Q^*(k)$ хорошо описываются при значениях разности энергии *gauche*(g^\pm)– и *trans*(t)–конформаций метиленовых фрагментов $E_{tg} = 3.5$ ($n = 4$), 3.8 (5), 4.1 (6) и 4.4 (7) кДж/моль, тогда как для гомологов ТНЕп с $n = 5\text{--}8$ зависимости $\Delta_Q^*(k)$ хорошо описываются при одинаковом и значительно меньшем значении $E_{tg} = 2.6$ кДж/моль. Это означает гораздо большую подвижность цепей в дискотической фазе, чем в каламитной нематической.

На существенную конформационную разупорядоченность фрагментов цепей и эффективное заполнение ими свободного объема, происходящего на цепи в $\text{Col}_{\text{h(d,o)}}$ -фазах, указывает и то, что расстояние d между центрами колонок в гексагональной решетке меньше молекулярного диаметра $d_M^{(i)}$, соответствующего распрямленной *транс*-конформации цепей, а также статистически-равновесного диаметра $d_M^{(f)}$ изолированной свободной молекулы. Так для гомолога ТНЕ7 в фазе Col_{ho} экспериментальное значение $d = 21.94 \text{ \AA}$ [101] заметно меньше теоретических значений $d_M^{(i)} = 29.38$ и $d_M^{(f)} = 25.03 \text{ \AA}$ [102]. Для производного трифенилена ННТТ (**165** с $R = -\text{SC}_6\text{H}_{13}$) с ростом температуры Col_{hd} -фазы межколоночное расстояние d уменьшается [428], что соответствует отрицательному коэффициенту теплового расширения этой фазы и связано с ростом конформационной разупорядоченности цепей и заполнением ими межцепного пространства. Аналогичный эффект имеет место для синдиотактических кластеров Col_{hd} -фазы в нематической фазе смеси, состоящей из ЖК **157b** с 8–10 мол. % производного **157** с $R = -\text{O}(\text{O})\text{C}$ -фенил- $\text{OC}_{11}\text{H}_{23}$ [429].

Таким образом, в отличие от структурных фазовых переходов в системах жестких частиц, где малость ΔH и $\Delta \Xi$ связана с малостью скачка параметра порядка, для фазовых переходов первого рода в ЖК их близость к переходам второго рода в термодинамическом смысле (малость ΔH и $\Delta \Xi$) не всегда соответствует слабым структурным изменениям – малости скачка соответствующего критического параметра порядка и взаимодействующих с ним некритических параметров порядка.

Высокое значение константы λ_1 в (4.7.10) также связано с наличием периферийных цепей молекул. Действительно, тенденция к микро-расслаиванию N_D -фазы усиливается с ростом длины цепей, что сопровождается сужением области существования N_D -фазы [49]. Последнее соответствует росту λ_1 [423,424] или отношения d/d_0 диаметра колонки d к диаметру d_0 молекулярного остова. При достаточно длинных цепях [49], высоком λ_1 [423,424], или параметре $\alpha = 2\exp\{-[2\pi d_0/(d\sqrt{3})]^2\} > 0.64$ [430,431] Col_{h} -фаза возникает непосредственно из изотропной жидкости, как это имеет место для ЖК **157(a-c)**.

Природа возвратного полиморфизма дискотиков может быть связана с отмеченной выше зависимостью конформационного состояния периферийных цепей молекул от температуры и фазового состояния. Можно показать аналогично [36,83], что противоположное влияние нематического и колоночного упорядочения молекул на ориентационную упорядоченность (конформационное состояние) молекулярных цепей приводит к уменьшению константы взаимодействия λ_1 и появлению в термодинамическом потенциале Col_{h} -фазы дополнительного инварианта $\Delta\Phi_2(S, \hat{\Psi}) = \lambda_2 S^2 |\psi|^2$, где $\lambda_2 > 0$. При соответствующем соотноше-

нии параметров λ_1 и λ_2 это обеспечивает возможность перехода $\text{Col}_h\text{--N}_{\text{Dre}}$ в возвратную нематическую фазу с понижением температуры аналогично переходу $\text{SmA--N}_{\text{re}}$ в каламитных ЖК [349].

Если температура дискотической фазы становится ниже значения T_l , которое соответствует предельной температуре перехода N--I при ее изменении в гомологических рядах согласно формулам (3.3.1), (3.3.2), и близко к температуре ориентационного плавления концевых цепей, то повышение жесткости этих цепей препятствует эффективному заполнению свободного объема, приходящегося на цепи в дискотической фазе. Кроме того, повышение жесткости цепей при $T < T_l$ препятствует плотной упаковке молекул в колонках, что приводит к модуляции плотности в колонках (рис. 1.6) и возрастанию дефектности одномерного позиционного упорядочения молекулярных остовов в колонках. Это дестабилизирует колончатую фазу и может привести к ее переходу в возвратную нематическую или изотропную фазы с понижением температуры, что и наблюдается для ЖК **157(a-c)**.

Для большинства каламитных нематиков $T_l \approx 340\div 390$ К (табл. 3.4, 3.6). Из-за различного влияния молекулярной упаковки в каламитных и дискоидных ЖК на эффективную жесткость концевых цепей молекул по мере их удлинения можно ожидать более низких значений T_l для дискоидных ЖК. Как следует из табл. 3.10, для дискоидных нематиков $T_l \approx 330$ К. Близость температур переходов $\text{Col}_{(r,h)d}\text{--N}_{\text{Dre}}(I_{\text{re}})$ к этому значению T_l для гомологов **157(a-c)** указывает на конформационное состояние периферийных цепей как наиболее вероятный фактор, определяющий особенности возвратного полиморфизма дискотических ЖК.

*Где есть сила, там становится хозяином и число:
ибо у него больше силы.*

Фридрих Ницше

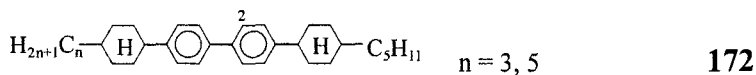
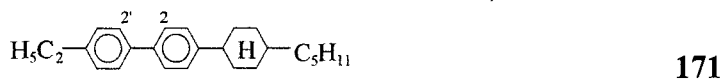
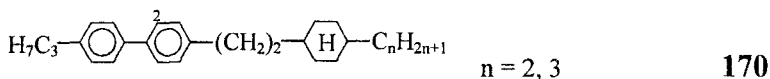
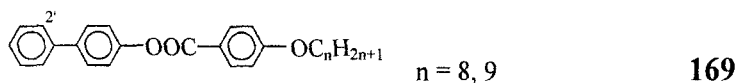
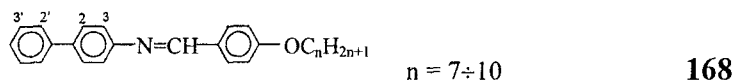
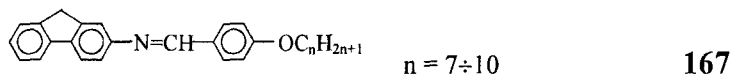
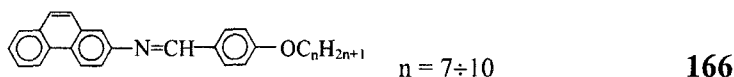
Г л а в а 5

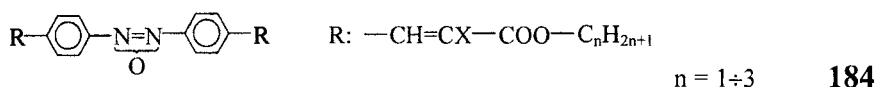
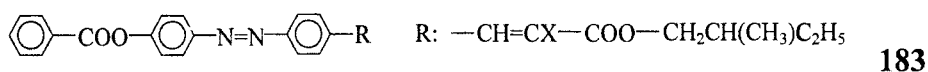
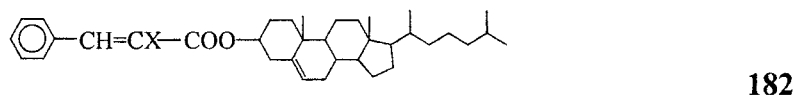
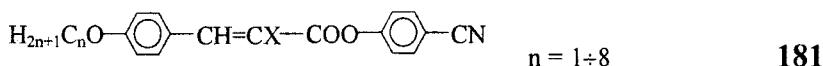
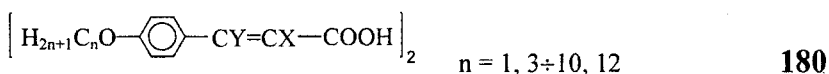
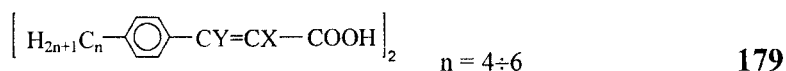
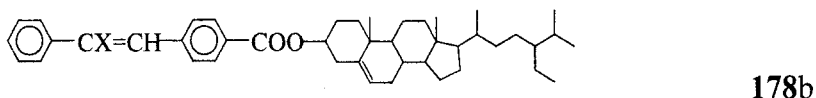
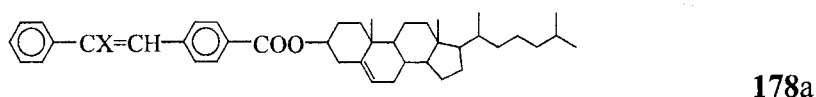
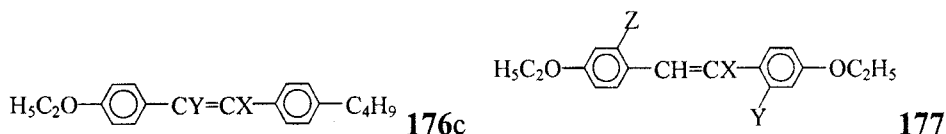
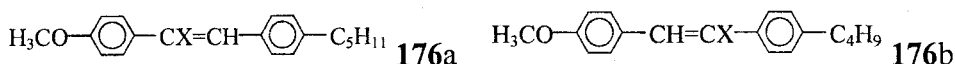
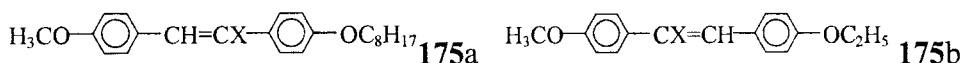
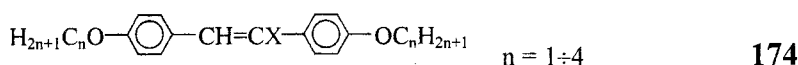
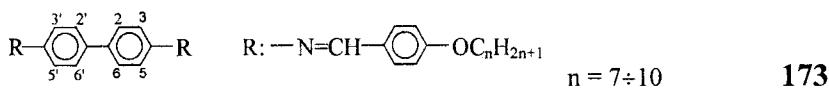
СТЕРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЛАТЕРАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В НЕПОЛЯРНЫХ МЕЗОГЕНАХ

В данной главе будут рассмотрены неполярные соединения, в которых электронные эффекты терминальных фрагментов и степень их сопряжения с молекулярным остовом не оказывают существенного влияния на конформационное состояние последнего.

5.1. Основные классы исследованных соединений и их структурно-химические особенности

Ниже приведены структурные формулы соединений, исследованных в работах [41,42], с указанием (буквенным – X, Y, Z или цифровым) позиций введения заместителя и номера гомолога. Для соединений **170**, **171** и **172** температуры фазовых переходов взяты соответственно из работ [27], [27,58,432] и [15,433], а для соединений **178a,b** и **183** – из работ [434] и [435]. Для остальных объектов температуры переходов приведены в справочнике [58].





Представленные объекты характеризуются рядом особенностей, интересных с точки зрения специфики проявления стерического эффекта заместителей. Ароматический остов этих соединений включает бифенильный, стильбеновый и стирольный фрагменты, которые входят в состав многих мезогенов, широко используемых в электрооптических устройствах [436]. Производные фенантрена (166), флуорена (167) и бифенила (168–173) имеют один актуальный фрагмент в молекулярном остоле, для которого значения угла ϕ между фенильными кольцами и его изменение за счет стерического эффекта объемных *орто*-

заместителей хорошо известны из независимых экспериментальных данных (табл. 5.1). В соединениях **166–169** актуальный фрагмент занимает периферийное положение, в **170** и **171** – промежуточное, а в **172** и **173** – центральное положение в молекуле. Это позволяет выяснить степень влияния данного фактора на производную dT_{NI}/dQ с учетом известной зависимости изменения $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ от положения заместителя в остове (п. 2.1). В молекулах **166–168** и **173** бифенильный фрагмент связан, а в **169** и **170** – не связан π -сопряжением с другими фрагментами остова, что дает возможность установить влияние отдельных фрагментов остова на величину dT_{NI}/dQ . Кроме того, выбранные соединения позволяют проследить зависимость dT_{NI}/dQ от длины гибких цепей при фиксированной длине остова (**166–169**), от длины остова при фиксированной длине цепей (**168**, **173**), либо от изменения того и другого (**168–173**).

У производных стильбена **174–178** в ароматическом остове имеется два актуальных фрагмента (две одинарных связи между мостиком $\text{CH}=\text{CH}$ и фенильными кольцами), связанных сопряжением, причем введением одного или двух заместителей в мостиковую группу можно изменять конформацию этих фрагментов по отдельности или одновременно. Здесь можно проверить эквивалентность этих фрагментов для симметричной (**174**) и асимметричной (**175a**) молекул при одинаковых концевых цепях и при изменении силы донорных свойств концевых цепей с переходом от **174** к **175**, **176**, а также влияние взаимодействия двух степеней свободы на температуру T_{NI} в **177**.

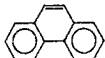
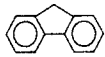
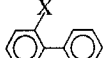
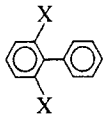
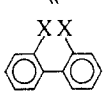
Соединения **178a,b** отличаются от **174–177** химической структурой остова и нецентральным положением стильбенового фрагмента в остове, как в производных бифенила **166–169**. Исследование нематогенов **174–177** и холестерогенов **178** показывает влияние стерического эффекта одних и тех же заместителей на температуры переходов N-I и Ch-I .

У коричных кислот **179**, **180** из-за димеризации молекул за счет водородных связей между фрагментами COOH π -сопряжение этих фрагментов с мостиковой группой $\text{CH}=\text{CH}$ существенно ослаблено и имеется только одна актуальная степень свободы на молекулу, связанная с вращением фенильного кольца вокруг его связи с мостиком.

Для соединений **181–184** актуальной степенью свободы является вращение вокруг связи фенильное кольцо – мостиковая группа $\text{CH}=\text{CH}$, причем в **181–183** на молекулу приходится одна степень свободы, а в **184** – две степени свободы, не связанные непосредственно π -сопряжением, как в производных стильбена. Причем в **181** актуальный фрагмент занимает центральное положение в остове, а в **182** и **183** – асимметричное.

Таблица 5.1

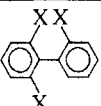
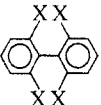
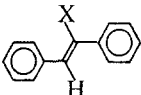
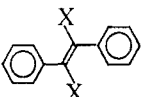
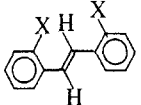
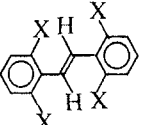
Двугранные углы φ (град.) между фенильными кольцами в бифенильном фрагменте и между фенильным кольцом и мостиковой группой в стильбеновом фрагменте и стироле для различных заместителей X, Y в конденсированных фазах

| N | Фрагмент | X | φ | Литература |
|-----|--|-----------------|-----------|---|
| 1 |  | — | 4 | [437] |
| 2 |  | — | 0 – 13 | [210,232,233,438] |
| 3.1 |  | H | 26 – 38 | [40,210,220,227,280,282-286,289-291,294,295, 439-442] |
| 3.2 | « | F | 46 – 53 | [210-215] |
| 3.3 | « | CH ₃ | 47 – 59 | [209,232,274,285] |
| 3.4 | « | Cl | 58 – 63 | [210,216,217] |
| 3.5 | « | Br | 64 – 71 | табл. 4.2, [220] |
| 3.6 | « | I | 78 – 90 | [210,219,220] |
| 4.1 |  | F | 51 – 58 | [213,215,220] |
| 4.2 | « | Cl | 67 – 69 | [220,227] |
| 4.3 | « | Br | 69 – 72 | [220,227] |
| 4.4 | « | I | 76 – 80 | [220,227] |
| 5.1 |  | F | 55 – 66 | [210,211,221,222,224,225] |
| 5.2 | « | CH ₃ | 67 – 79 | [209,210,219,232,253,285,437,443] |
| 5.3 | « | Cl | 68 – 79 | [211,218,221,226,227] |
| 5.4 | « | Br | 75 – 83 | [211,221,228] |
| 5.5 | « | I | 79 – 84 | [211,230,231] |

Варьированием заместителя можно дискретно изменять параметр $Q = \langle \cos^2 \varphi \rangle$ во всем интервале значений $0 \div 1$. За неимением данных по Q в изотропной фазе ЖК, изотропном расплаве или растворе, в табл. 5.1 для ряда фрагментов №№ 5–7 использованы значения φ для газовой или кристаллической фаз. Это оправдано из-за высоких барьеров ΔU_0 переориентации фенильных колец при $\varphi = 0$ для данных фрагментов [437,459] и слабой чувствительности их к фазовому состоянию, а также по причине больших значений φ и узкой области возможного изменения параметра Q .

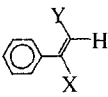
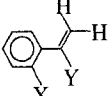
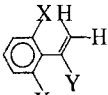
Так, для 2,2'-дихлорзамещенного бифенила по данным электронной дифракции в газовой фазе и рентгеновскому рассеянию в кристалле угол φ между фенильными кольцами равен соответственно 73.5 и

Т а б л и ц а 5.1 (продолжение)

| N | Фрагмент | X | φ | Литература |
|-----|---|-------------------------------|-----------|-----------------------|
| 6 |  | F | 60 | [223] |
| 7.1 |  | « | 60 – 64 | [222,225,288] |
| 7.2 | « | Cl | 82 – 87 | [229,444,445] |
| 7.3 | « | Br | 83 | [229] |
| 8.1 |  | H | 0 – 8 | [202,209,274,446-450] |
| 8.2 | « | CH ₃ | 35 | [209,232] |
| 9.1 |  | CN | 25 | [451] |
| 9.2 | « | F | 25 – 27 | [452-454] |
| 9.3 | « | Cl | 39 (75) | [209,(455)] |
| 9.4 | « | Br | 54.5 | [209] |
| 9.5 | « | CH ₃ | 58 – 61 | [209] |
| 9.6 | « | I | 75.7 | [209] |
| 9.7 | « | C ₂ H ₅ | 63 | [209,456] |
| 10 |  | CH ₃ | 20 – 41 | [209,457] |
| 11 |  | « | 54 – 60 | [209,457] |

67–69° [226]. Совпадение величин $\varphi = 83^\circ$ для 2,2',4,4',6,6'-гексабром-бифенила в кристалле [229], $\varphi_2 = 83^\circ$ для 2,2'-дибромбифенила в изотропном растворе [221] и $\varphi = 80^\circ$ для 2,2'-дибромзамещенного гомолога ряда **173** ($n = 1$) в кристалле [228] свидетельствует о переносимости значений φ для *орто*-замещенных бифенила на мезогенные молекулы с аналогичным фрагментом. Слабое влияние донорно-акцепторных свойств терминальных групп в 4,4'-позициях бифенильного фрагмента мезогенных молекул на угол φ следует, например, из полного подобия электронной структуры и конформации 4(X),4'(Y)-замещенных бифенилов (X, Y = H, F, Cl; X = H, Y = CN) в газовой фазе [460], а также из

Таблица 5.1 (окончание)

| N | Фрагмент | X | Y | φ | Литература |
|------|---|-------------------------------|-------------------------------|-----------|-------------------|
| 12.1 |  | H | H | 0 | [209,250,274] |
| 12.2 | « | Cl | « | 25 | [458] |
| 12.3 | « | CH ₃ | « | 30 – 38 | [209,250,274,458] |
| 12.4 | « | H | Br | 35 | [458] |
| 12.5 | « | « | CH ₃ | 35 – 36 | [209,274,458] |
| 12.6 | « | « | C ₂ H ₅ | 35 | [274] |
| 12.7 | « | CH ₃ | CH ₃ | 31.5 – 45 | [209,274] |
| 13.1 |  | « | H | 17 – 31 | [209,274] |
| 13.2 | « | C ₂ H ₅ | « | 18 | [274] |
| 13.3 | « | H | CH ₃ | 33 – 38 | [209,274] |
| 13.4 | « | CH ₃ | « | 71 | [274] |
| 14.1 |  | F | H | 28 | [250] |
| 14.2 | « | Cl | « | 46 | « |
| 14.3 | « | CH ₃ | « | 48 – 55 | [209,250,274] |
| 14.4 | « | « | Cl | 65 | [458] |

совпадения значения $\varphi = 52^\circ$ для 2-фторбифенила [214] с $\varphi = 50.5^\circ$ для 4-ацетил-2'-фторбифенила [212] в кристаллической фазе.

Среди производных стильбена и стирола имеет место соответствие углов φ для подобных замещенных фрагментов. Это видно при сравнении фрагментов 8.2 и 10 стильбена с фрагментами 12.5 и 13.1 стирола, причем *орто*-замещению фенильных колец для фрагментов 10 и 13.1 отвечают более низкие значения φ , чем β -замещению фрагментов 8.2 и 12.5. Можно отметить близость величин φ для фрагмента 9.5 с сильным стерическим эффектом заместителей по данным УФ спектроскопии в изотропном растворе и для соответственного фрагмента 11 по данным фотоэлектронной спектроскопии в газе. Аналогичное согласие значений φ наблюдается для фрагмента 9.2 (11) стильбена и фрагмента 14.1 (14.3) стирола. Более низкие значения φ для фрагмента 12.7 по сравнению с фрагментом 9.5 связаны с возможностью заторможенного вращения вокруг двойной связи C=C, ослабляющего стерический эффект заместителя Y. Сильное отличие $\varphi = 75^\circ$ для фрагмента 9.3 в кристалле [455] от близких величин $\varphi = 39^\circ$ в растворе [209] и 46° в газе [250] обусловлено специфическими межмолекулярными взаимодействиями α, β -атомов хлора в кристалле.

Для изолированных незамещенных молекул *транс*-стильбена и стирола теоретическая зависимость $U(\varphi)$ в (4.2.15) аппроксимируется формулой [461,462]

$$U(\varphi) = \frac{u_2}{2}(1 - \cos 2\varphi) + \frac{u_4}{2}(1 - \cos 4\varphi) \quad (5.1.1)$$

с коэффициентами $u_2 = 8.5$, $u_4 = -2.2$ кДж/моль (стильбен [461]) и $u_2 = 12.8$, $u_4 = -3.3$ кДж/моль (стирол [462]), которым соответствуют значения $\varphi_i = 7.5$ и 7.1° минимумов функции $U(\varphi)$. Согласно (4.2.25), барьеры вращения ΔU_0 и ΔU_{90} даются выражениями

$$\Delta U_0 = -4u_4 \sin^4 \varphi_i, \quad \Delta U_{90} = -4u_4 \cos^4 \varphi_i, \quad (5.1.2)$$

и для стильбена (стирола) равны $\Delta U_0 = 0.0025$ (0.003), $\Delta U_{90} = 8.5$ (12.8) кДж/моль. В формуле (4.2.29) для стильбена (стирола) при $T = 300$ К имеем $r = 4|u_4|/RT = 3.5279$ (5.2919), $q = 0.9830$ (0.9848). В соответствии с рис. 4.9 и 4.11, для обоих объектов выполняется неравенство $\varphi_i < \varphi_n$, не зависящее от фазового состояния среды и анизотропных межмолекулярных взаимодействий в ЖК. Причем для стильбена (стирола) параметры $\varphi_1 = 30.2, \dots, \varphi_6 = 24.2^\circ$ ($\varphi_1 = 25.8, \dots, \varphi_6 = 21.9^\circ$) близки между собой и существенно отличаются от φ_i . Это обстоятельство необходимо учитывать при определении φ_n из экспериментальных значений Q_n или сравнении результатов разных методов, основанных на измерении величин Q_n с различными n .

Например, для молекул типа бифенила, терфенила и *транс*-стильбена использование формулы [282-284,286]

$$J_1(\varphi) = J_0 \cos^4 \varphi \quad (5.1.3)$$

для интегральной интенсивности J_1 индикаторных линий $\nu_1 = 1580$ – 1640 см^{-1} комбинационного рассеяния света (КРС), весьма чувствительных к π -электронному сопряжению фенильных колец с другими молекулярными фрагментами, и интенсивности J_2 эталонных линий КРС $\nu_2 \approx 1000$ см^{-1} , не зависящих от сопряжения, позволяет судить об изменении сопряжения молекулярных фрагментов и конформации молекул при изменении агрегатного состояния вещества [282-286]. Фактически определяемый параметр $Q_4 \sim J_1/J_2$ дает величину $\varphi_4 \sim \arccos(J_1/J_2)^{1/4}$. Для *транс*-стильбена при переходе кристалл–расплав использование экспериментальных значений J_1/J_2 [283] в предположении $\varphi = 0$ для кристаллической фазы дает для расплава значение $\varphi_4 \approx 25^\circ$, совпадающее с величиной $\varphi_4 \approx 25.9^\circ$ для потенциала (5.1.1) с приведенными выше параметрами и $\varphi_i = 7.5^\circ$. Пример стильбена и стирола показывает сильное влияние конформационной статистики молекул на измеряемые параметры и физические свойства среды, зависящие от конформа-

ции молекул. С другой стороны, отсюда видна важность того обстоятельства, что температуры фазовых переходов в ЖК, как статистически упорядоченных молекулярных средах, зависят от параметров Q_n , а не от $\cos^n \varphi_i$.

5.2. Выделение вклада стерического эффекта заместителей в изменение термостабильности мезофазы

Проведенный выше анализ показал, что замещение атома водорода в фенильном кольце или мостиковом фрагменте мезогенной молекулы приводит к изменению T_{NI} по следующим причинам.

1. Увеличение молекулярной ширины и межмолекулярных расстояний в мезофазе с уменьшением анизотропии геометрической формы молекул (анизометрии), анизотропии стерических и дисперсионных межмолекулярных взаимодействий.

2. Изменение молекулярной поляризуемости и полярности с изменением соответствующих вкладов в энергию межмолекулярного взаимодействия.

3. Возмущение электронной структуры замещаемого фрагмента вследствие индуктивного и мезомерного влияния заместителя.

4. Уменьшение копланарности и π -электронного сопряжения фрагментов с соответствующим снижением среднего значения и анизотропии молекулярной поляризуемости.

5. Изменение параметра молекулярной двуосности λ вследствие зависимости величин $\Delta\gamma$ и $\Delta\gamma'$ от конформации молекулы.

Первый из этих факторов приводит к близкому изменению T_{NI} для мезогенов с одинаковой анизометрией независимо от наличия или отсутствия сопряжения замещаемого фрагмента с другими фрагментами остова. Это видно, например, из сравнения значений ΔT_{NI} для соединений **27** и **35**, **29** и **30**. *Орто*- или *мета*-замещение фенильного кольца, не связанного сопряжением с мостиковым фрагментом, не сопровождается заметным изменением анизотропии молекулярной поляризуемости. Изменение полярности молекулы при латеральном замещении не является существенным фактором влияния на термостабильность нематической и холестерической фаз, но должно учитываться при анализе термостабильности смектических фаз (рис. 2.1, 4.1). Для заместителей, представленных в табл. 5.1, мезомерные моменты малы, как и спектроскопические моменты, характеризующие индуктивное влияние заместителей на электронную систему бензольного кольца [148,232]. Поэтому суммарное влияние трех первых отмеченных выше факторов на изменение T_{NI} можно условно назвать *геометрическим эффектом заместителя* [41].

Таблица 5.2

Способы разделения вкладов геометрического и стерического эффектов заместителя в изменение $\Delta T_c(\text{H-X})$ температур фазовых переходов I-N(Ch)-SmA

| N | $\Delta T_c^{(g)}(\text{H-X})$ | N | $\Delta T_c^{(s)}(\text{H-X})$ |
|---|---|---------------|---|
| a | $\Delta T_{3(3')}$ | α | $\Delta T_{2(2')} - \Delta T_c^{(g)}$ |
| b | $(\Delta T_3 + \Delta T_{3,3'}/2)/2$ | β | $\Delta T_{2,5} - 2 \Delta T_c^{(g)}$ |
| c | $\langle \Delta T_c^{(g)}(\text{H-X}) \rangle$ | γ | $\Delta T_{2,3'} - 2 \Delta T_c^{(g)}$ |
| d | $\Delta T_c^{(g)}(\text{H-Y}) + \langle \Delta T_c^{(g)}(\text{Y-X}) \rangle$ | δ | $\Delta T_{2,6(6')} - 2 \Delta T_c^{(g)}$ |
| e | $\Delta T_c(\text{H-Y}), \text{X} = \text{H}$ | ε | $\Delta T_{2,2',6} - 3 \Delta T_c^{(g)}$ |
| | — | ω | $\Delta T_c(\text{H-X}) - \Delta T_c^{(g)}$ |

В случае сопряжения замещаемого фрагмента с другими фрагментами молекулы количественное разделение двух последних факторов затруднительно. Поэтому их совместное влияние на термостабильность мезофазы можно условно назвать *стерическим эффектом заместителя* [41].

При отсутствии сопряжения фрагментов изменение их копланарности при введении заместителя не приводит к заметному дополнительному изменению T_{NI} по сравнению с чисто геометрическим эффектом того же заместителя. Можно убедиться в этом, сравнив значения $T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ для заместителей X_1 и X_2 в **10**, или для заместителей X_2 и X_3 в **34**. Это свидетельствует об аддитивности вкладов геометрического и стерического эффектов заместителя в изменение ΔT_{NI} для сопряженных мезогенов и можно записать выражение

$$\Delta T_c(\text{H-X}) = \Delta T_c^{(g)}(\text{H-X}) + \Delta T_c^{(s)}(\text{H-X}) \quad (5.2.1)$$

для температур T_c переходов I-N(Ch)-SmA. Здесь индексы «g» и «s» относятся к геометрическому и стерическому эффектам заместителя. Аддитивность (5.2.1) выполняется лишь для заместителей, которые не приводят к заметному изменению электронной структуры, поляризуемости и полярности молекул. Для заместителей NH_2 , NO_2 , CN , OH и других, имеющих сильную полярность, электронно-донорные или акцепторные свойства, а также способных образовывать внутри- или межмолекулярные водородные связи, аддитивность (5.2.1) может нарушаться.

В зависимости от имеющихся данных по $T_c(\text{H-X})$ для исследуемых объектов при различном числе и положении заместителей в актуальном фрагменте можно использовать несколько способов определения величин $\Delta T_c^{(g,s)}(\text{H-X})$ [41], представленных в табл. 5.2. В ней обозначения $\Delta T_{m(n)}$ ($\Delta T_{m,n}$) относятся к изменению $\Delta T_c(\text{H-X})$ при замещении

Таблица 5.3

Сочетания приведенных в табл. 5.2 способов разделения вкладов геометрического и стерического эффектов заместителей в изменение температур фазовых переходов для соединений 168÷184 с указанными в табл. 5.1 фрагментами

| N | Фрагмент | Фазовый переход | | N | Фрагмент | Фазовый переход | |
|-----------------------|----------|-----------------|-------------------------|------------------|----------|-------------------------|----------------------------|
| | | N-SmA | N - I | | | N-SmA | N - I |
| 168 | 3.2 | — | c, d^* (Y = Cl) | 173 | 3.2 | — | c, d (Y = Cl) |
| 168 | 3.3 | a, α | — | 173 | 3.3 | a, α | b, $\alpha - \gamma$ |
| 168 | 3.4 | — | a, α | 173 | 3.4 | b, α | b, $\alpha - \gamma$ |
| 168 | 3.5 | — | a, α | 173 | 3.5 | b, α | b, α, β |
| 168 | 3.6 | — | d (Y = Br), α | 173 | 3.6 | d (Y = Br), α | c, d (Y = Br), α |
| 169 | 3.2 | — | c, α | 173 | 4.2 | — | b, δ |
| 169 | 3.4 | — | c, α | 173 | 4.3 | — | b, δ |
| 170, 171 | 3.2 | — | c, α | 173 | 5.2 | — | b, δ |
| 174, 175, | 8.2 | — | c, ω | 173 | 5.3 | — | b, δ |
| 177, 178 ⁺ | 8.2 | — | c, ω | 173 | 5.4 | — | b, δ |
| 176 | 8.2 | — | c, ω | 173 | 7.2 | — | b, ϵ |
| 176 | 9.3 | — | c, ω | 182 ⁺ | 9.3 | — | c, ω |
| 179, 180 | 8.2 | — | e, ω | 183 | 8.2 | — | c, ω |
| 181, 184 | 8.2 | — | c, ω | | | | |

Примечание. *Пояснения в тексте, ⁺фазовый переход Ch - I

одного атома (двух атомов) Н в позициях m или n (m и n). Вариант b учитывает возможное различие значений ΔT_3 и $\Delta T_3'$ при замещении молекул типа 168 с периферийным положением актуального фрагмента в остоле. Для Y-замещенных соединений 179, 180 с X = Н значения $\langle \Delta T_{NI}^{(g)}(\text{H}-\text{CH}_3) \rangle$ равны соответственно 44.3° (усреднение по гомологам $n = 4 \div 8$) и 43° ($n = 2, 4 \div 7$), что совпадает с приведенным в табл. 2.1 средним значением $\langle \Delta T_{NI}(\text{H}-\text{CH}_3) \rangle$ для типичных нематогенов.

Указанные в табл. 5.2 способы ($\beta \div \delta$) выделения вклада стерического эффекта заместителей являются следствием (5.2.1) и основаны на использовании эмпирически установленной аддитивности геометрического эффекта заместителей при двукратном замещении молекулы неполярными одинаковыми или разными заместителями (п. 2.4). Способ (ϵ) менее точен, так как введение третьего заместителя, не приводящего к дополнительному увеличению молекулярного диаметра, изменяет T_c в меньшей степени, чем следовало бы ожидать на основе правила аддитивности (п. 2.4). Сочетания использованных способов разделения вкладов геометрического и стерического эффектов заместителей в изменение температур переходов для соединений 168÷184 приведены в табл. 5.3. Для соединений 173 с фрагментом 3.6 при анализе перехода

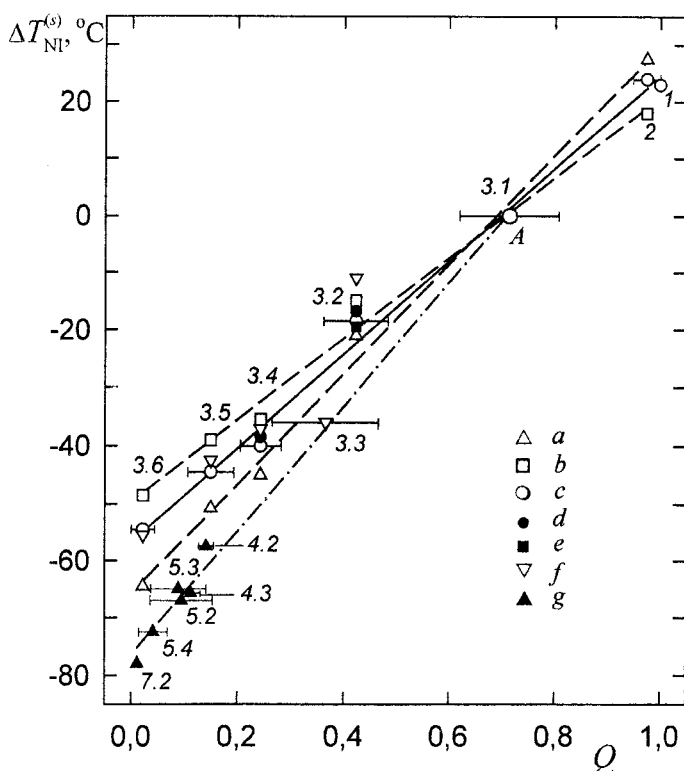


Рис. 5.1. Изменение $\Delta T_{NI}^{(s)}(X-H)$ за счет стерического эффекта заместителей для соединений **166÷168** ($a-n=7$, $b-n=10$, c – усреднение по гомологам $n=7\div10$), **169** (d – усреднение по $n=8, 9$), **170** (e – усреднение по $n=2, 3$) и **173** ($f, g-n=7\div10$). Точка A принадлежит всем графикам $a-g$. Цифры соответствуют номерам фрагментов из табл. 5.1.

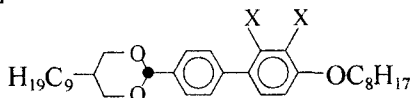
N-SmA использовалось значение $\langle \Delta T_{NI}^{(g)}(Br-I) \rangle = 20^\circ$ [3]. При некотором расхождении значений $\Delta T_c^{(g)}(H-X)$, найденных способами (c) и (d), бралось их среднее значение, соответствующее обозначению c, d в табл. 5.3.

5.3. Производные фенантрена, флуорена и бифенила

Для соединений **166÷173** зависимости $\Delta T_{NI}^{(s)}(X-H)$ от параметра $Q = Q_{2i}$ представлены на рис. 5.1. Локализация параметров Q на оси абсцисс соответствует средним значениям функций $\cos^2\phi$ в интервалах изменения $\{\phi\}$, указанных в табл. 5.1. Как видно из рисунка, в соответствии с (4.6.20) для изоморфных соединений **166÷168** наблюдается линейная зависимость $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q)$ во всем интервале изменения $Q = 0\div1$, причем взаимосогласованно для областей положительных и отрицательных значений $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-X)$, как для отдельных гомологов (штриховые линии на рис. 5.1), так и для величин, усредненных по гомологам с

$n = 7 \div 10$ (сплошная линия). Интересно отметить, что производная dT_{NI}/dQ и, соответственно, отношение λ_1 / a'_1 в формуле (4.6.21) для перехода N–I уменьшаются при возрастании длины концевых цепей молекул. При $n = 7$ и 10 для штриховых линий на рис. 5.1 имеем соответственно $dT_{NI}/dQ = 95$ и 70° . Это согласуется с приближением температуры $T_{NI}(n)$ в гомологическом ряду с ростом n к предельному значению T_l , слабо зависящему от изменений электронной структуры молекулярного остова, обусловленных замещением (п. 3.3).

При однократном замещении и одинаковой эффективной длине цепей производная $dT_{NI}/dQ = 81.5^\circ$ для соединений **166**÷**168**, **173** (усреднение по $n = 7 \div 10$) и **170** ($n = 2, 3$) имеет одно и то же значение. Для соединений **185** [463]



185

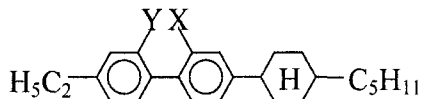
| X | Cr | SmB | SmC | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ | | | | |
|---|----|------|-----|-------|-------|---|----------------------|---|-------|---|------|
| H | • | 65.8 | • | 142.0 | – | • | 168.5 | • | | | |
| F | • | 43.0 | – | • | 110.2 | • | 118.4 | • | 127.7 | • | 40.8 |

наличие второго атома фтора в *мета*-положении не приводит к дополнительному уширению молекулы, и изменение $\Delta T_{NI}(H-X)$ можно представить в виде

$$T_{NI}(H) - T_{NI}(X = F) = \Delta T_{NI}^{(g)} + [Q_{(0)} - Q_{(1)}]dT_{NI}/dQ, \quad (5.3.1)$$

где $Q_{(0)}(H) = 0.714$ (фрагмент 3.1, табл. 5.1) и $Q_{(1)}(X = F, Y = H) = 0.422$ (фрагмент 3.2). С учетом $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) = 18^\circ$ получаем $dT_{NI}/dQ = 78.1^\circ$ в согласии с тем же для соединений **166**÷**168**, **173**.

Для соединений **171** с более короткими цепями,



| X | Y | Cr | SmB | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|---|---|------|-------|-------|---|----------------------|
| H | H | • 34 | • 146 | • 164 | • | |
| F | H | • 26 | – | • 117 | • | 47 |
| F | F | • 27 | – | • 78 | • | 86 |

используя значения $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) = 18^\circ$ и $Q_{(2)}(X = Y = F) = 0.247$ (фрагмент 5.1, табл. 5.1), получаем из уравнения (5.3.1) и

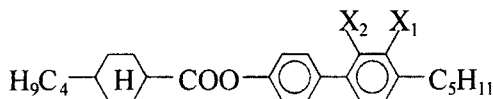
$$T_{NI}(H) - T_{NI}(X = Y = F) = 2\Delta T_{NI}^{(g)} + [Q_{(0)} - Q_{(2)}]dT_{NI}/dQ \quad (5.3.2)$$

соответственно значения $dT_{NI}/dQ = 97.6$ и 106.6° в хорошем согласии между собой и с аналогичной величиной 95° для гомологов **166**÷**168** с

$n = 7$. Все это означает, что для неполярных производных бифенила производная dT_{NI}/dQ не зависит от π -сопряжения бифенильного фрагмента с другими фрагментами остова (168÷170), периферийного (166-169), промежуточного (170, 171) или центрального (172, 173) положения бифенильного фрагмента в остова, химической структуры других фрагментов (168-170) и размеров остова (168, 173). Таким образом, производная dT_{NI}/dQ является характеристикой актуального фрагмента и не зависит от абсолютной величины T_{NI} , определяемой отмеченными здесь особенностями геометрической, электронной и химической структуры остова.

Величина $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q)$ для фрагмента 3.2 соединения **173** получилась, вероятно, несколько заниженной вследствие использования значения $\langle \Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) \rangle = 18^\circ$, не учитывающего снижения $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-X)$ при увеличении анизотропии замещенной молекулы (п. 2.1). Подобная ситуация имеет место и для соединений **172** [15,433] с частичным экранированием геометрического эффекта заместителя за счет объемных концевых циклогексановых колец. Для этих объектов замещение атома водорода в положении 2 фтором сопровождается суммарным снижением T_{NI} за счет геометрического и стерического эффектов заместителя на 28 и 27° при $n = 3$ и 5 , чему при $\langle \Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) \rangle = 18^\circ$ соответствует заниженное среднее значение $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-F) = 9.5^\circ$, близкое к аналогичной величине для фрагмента 3.2 соединения **173**.

Значение $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q)$ для фрагмента 3.3 соединения **173** (усреднение по $n = 7 \div 10$) имеет величину, несколько большую ожидаемой на основании имеющихся данных по ф, что отмечалось для этих объектов ранее [3]. Завышенное значение $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-CH_3)$ характерно и для следующих соединений [47].

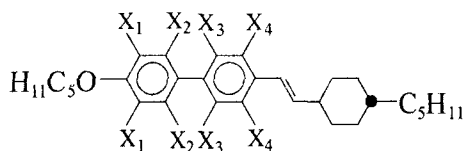


186

| X_1 | X_2 | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-----------------|-----------------|----|-----|---|-----|----------------------|
| H | H | • | 123 | • | 184 | • |
| CH ₃ | H | • | 44 | — | • | 128 |
| H | CH ₃ | • | 68 | — | • | 82 |

Здесь величина $\Delta T_{NI}(X_1 = CH_3)$ обусловлена чисто геометрическим эффектом заместителя и заметно больше среднего значения $\Delta T_{NI}^{(g)}(CH_3) = 43.5^\circ$ (табл. 2.1). Разность $\Delta T_{NI}(X_2 - X_1) = 46^\circ$, которую можно отнести на счет стерического эффекта заместителя $X_2 = CH_3$, также заметно превышает ожидаемую и близка к аналогичной величине для фрагмента 3.3 соединения **173**. Все это указывает на заниженные значения ф для фрагмента 3.3 в табл. 5.1.

Для соединений **173** ($n = 7 \div 10$) с двух- и трехкратно замещенными фрагментами 4.2–7.2 зависимость $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q)$ также имеет линейный характер в интервале $0 \leq Q \leq 0.7$ (штрих-пунктирная линия на рис. 5.1), однако величина dT_{NI}/dQ в этом случае больше, чем при однократном замещении. Вероятными причинами этого являются дополнительное (к увеличению угла φ) изменение валентных углов и длины центральной связи С–С бифенильного фрагмента, а также заметное возмущение структуры бифенильного фрагмента вследствие многократного замещения объемными заместителями. Отметим, что для двукратно-замещенного соединения **171** заместителем малого объема (фтором) дополнительного увеличения $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-X)$ не наблюдается. В этом отношении представляют интерес многократно-замещенные соединения **187** [20],

**187**

| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Cr | SmA | N | I |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|-------|-------|---|
| a | F | H | H | F | • 31 | • 132 | • 168 | • |
| b | F | H | F | H | • 78 | • 112 | • 138 | • |
| c | F | H | F | F | • 54 | • 112 | • 142 | • |
| d | F | F | H | F | • 85 | – | • 136 | • |
| e | F | F | F | F | • 65 | – | • 125 | • |

для которых переход от **187a** (фрагмент 3.1 из табл. 5.1) к **187c,d** (фрагмент 4.1) и **187e** (фрагмент 7.1) сопровождается снижением T_{NI} соответственно на 29 (в среднем по **187c,d**) и 43° за счет стерического эффекта заместителей $X_{2(3)}$ и $X_{2,3}$. Зависимость $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q)$ для этих объектов, представленная на рис. 5.2, близка к линейной с величиной $dT_{NI}/dQ = 84.9^\circ$, близкой к той же для соединений **166÷168**, **173** ($n = 7 \div 10$). При этом переход от **187b** к **187c**, сопровождаемый стерическим эффектом заместителей X_4 и ослаблением сопряжения бифенильного фрагмента с мостиком $CH=CH$, приводит к снижению температуры плавления и практически не влияет на температуры переходов SmA–N–I.

Как видно из рис. 5.1, для гомологов **167** с концевым флуореновым фрагментом значения T_{NI} в среднем на 25° выше тех же для гомологов **168** с незамещенным бифенильным фрагментом. Аналогично соотносятся значения T_{NI} для соединений **188** [58] и **189** [464] с разрывом сопряжения между бифенильным (флуореновым) фрагментом и остальной частью молекулярного остова, в результате чего здесь превышение T_{NI} для флуореновых производных несколько ниже, чем для соответствующих гомологов **167**.

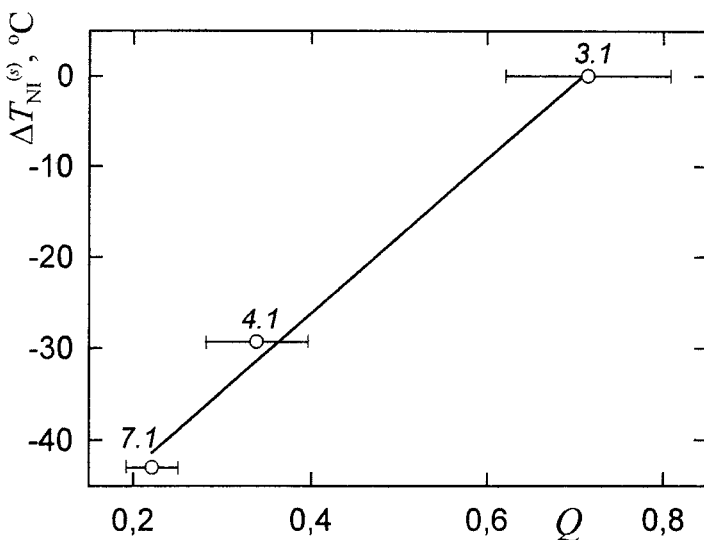
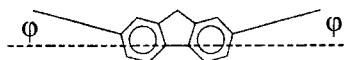


Рис. 5.2. Изменение $\Delta T_{Nl}^{(s)}(Q)$ за счет стерического эффекта заместителей для соединений 187а,с-е. Цифры соответствуют номерам фрагментов из табл. 5.1.



| n | Cr | SmA | N | I | Cr | SmA | N | I |
|----|---------|-----------|-----------|---|---------|----------|---------|---|
| 5 | • 154.5 | — | (• 132.3) | • | • 152.2 | — | • 156.0 | • |
| 7 | • 126.0 | — | • 130.0 | • | • 123.0 | — | • 152.7 | • |
| 9 | • 117.1 | (• 101.0) | • 127.5 | • | • 76.0 | (• 98.8) | • 146.7 | • |
| 14 | • 114.0 | • 116.5 | • 121.5 | • | • 105.0 | • 124.6 | • 136.1 | • |

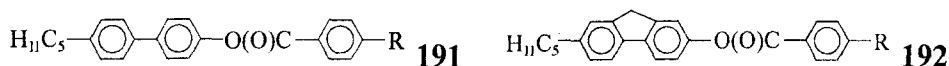
В обоих случаях повышение T_{Nl} связано с более сильным сопряжением копланарных фенильных колец флуорена и периферийным положением флуоренового фрагмента в молекуле, при котором продольный изгиб данного фрагмента несущественно уширяет молекулу, частично экранируя геометрический эффект мостика $-\text{CH}_2-$. Согласно рентгеновским данным [438], молекула флуорена с копланарными фенильными кольцами имеет следующую конформацию



190

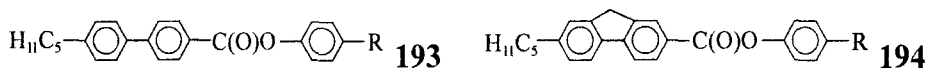
с углами $\phi = 12^\circ$. При расположении флуоренового фрагмента в центре молекулярного остова, или на периферии остова и наличии достаточно длинных терминальных цепей в 4(4')-положениях флуорена, продольный изгиб молекулы будет сопровождаться ее уширением, компенсирующим выигрыш за счет сопряжения фенильных колец. Это может привести к результирующему снижению T_{Nl} , как видно при сравнении соединений **191**, **193** [58] и **192**, **194** [465]. Для большинства этих неполярных и сильнополярных объектов замена бифенильного фрагмента флуореновым сопровождается ростом температур плавления.

ния и T_{AN} при снижении T_{NI} , тем более сильным, чем короче алкоксильная цепь R и чем ближе расположен флуореновый фрагмент к центру молекулы.



| R | Cr | N | I |
|--------------|-------|-------|---|
| C_3H_7 | • 112 | • 181 | • |
| OC_3H_7 | • 114 | • 221 | • |
| OC_5H_{11} | • 108 | • 204 | • |
| OC_6H_{13} | • 109 | • 190 | • |

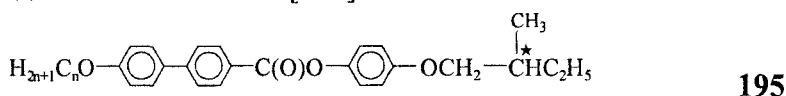
| Cr | N | I |
|---------|---------|---|
| • 108.5 | • 173.5 | • |
| • 139.5 | • 196.5 | • |
| • 120.5 | • 187.5 | • |
| • 115.5 | • 183.5 | • |



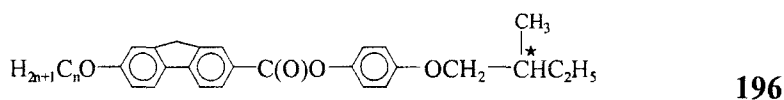
| R | Cr | SmA | N | I |
|-------------|---------|-------|---------|---|
| C_5H_{11} | • 93 | • 145 | • 175 | • |
| CN | • 110.8 | — | • 229.1 | • |

| Cr | SmA | N | I |
|---------|---------|---------|---|
| • 113.5 | • 175.5 | • 178.5 | • |
| • 141.0 | — | • 214.5 | • |

Усиление полярного сопряжения акцепторного фрагмента COO с более сильной донорной алкокси-цепью через плоский флуореновый фрагмент в соединениях **195** и **196** [466]



| n | Cr | SmC* | SmA | I |
|----|-------|--------|-------|---|
| 6 | • 110 | (• 93) | • 191 | • |
| 8 | • 100 | • 150 | • 186 | • |
| 10 | • 92 | • 154 | • 183 | • |
| 12 | • 84 | • 150 | • 180 | • |



| n | Cr | SmC* | SmA | I |
|----|-------|---------|-------|---|
| 6 | • 119 | (• 87) | • 208 | • |
| 8 | • 117 | (• 109) | • 201 | • |
| 10 | • 115 | • 137 | • 194 | • |
| 12 | • 91 | • 144 | • 187 | • |

по сравнению с производными **193**, **194** повышает анизотропию молекулярной поляризуемости и усиливает анизотропию дисперсионных межмолекулярных взаимодействий, что сопровождается более высокими значениями T_{AI} для производных флуорена **196** даже при наличии терминальной цепи у флуоренового фрагмента и продольном изгибе молекул **196**. Интересно отметить, что для гомологов с относительно короткой алкоксильной цепью значение $\Delta T_{AI} = T_{AI}(\mathbf{196}) - T_{AI}(\mathbf{195})$ близко к аналогичной величине ΔT_{NI} для **167**, **168**. С ростом длины алкокси-

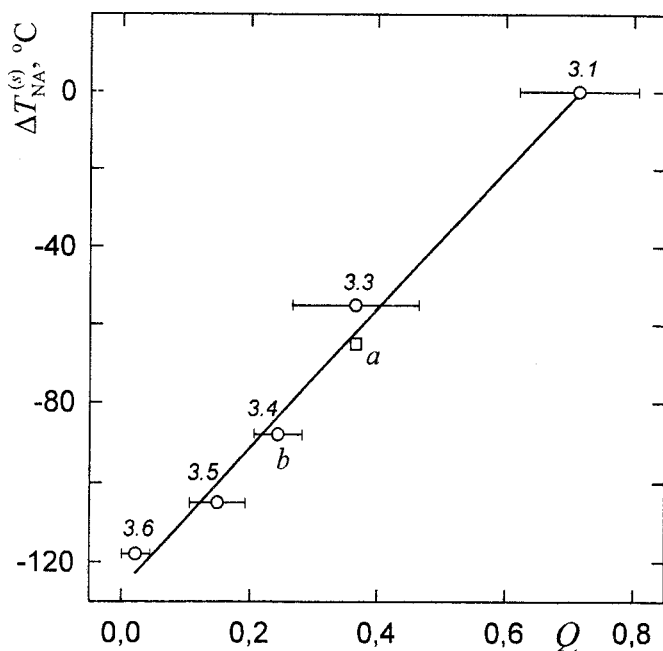
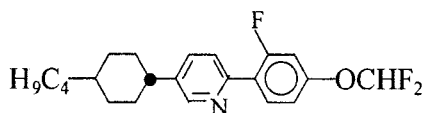


Рис. 5.3. Изменение $\Delta T_{NA}^{(s)}$ (X – Н) за счет стерического эффекта заместителей для соединений 168 (a) и 173 (b) с усреднением по гомологам $n = 9, 10$. Цифры соответствуют номерам фрагментов из табл. 5.1.

льной цепи и перемещении флуоренового фрагмента ближе к центру молекулы величина ΔT_{AI} монотонно уменьшается.

На рис. 5.3. приведена зависимость $\Delta T_{NA}^{(s)}$ (X–Н) от параметра $Q = Q_{2i}$ для перехода N–SmA в соединениях 168 и 173. В соответствии с формулой (4.6.20), она имеет линейный характер с одинаковым значением производной $dT_{NA}/dQ = 177^\circ$ для обоих объектов. Величина dT_{NA}/dQ вдвое больше, чем dT_{NI}/dQ . Для соединений 197 [467]

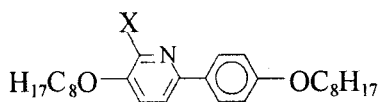


197

| Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NA}(H-F)$ | $\Delta T_{NI}(H-F)$ |
|--------|-----|-------|---------|----------------------|----------------------|
| • 57.1 | • | 135.7 | • 165.3 | • | |
| • 39.6 | • | 78.3 | • 136.4 | • 57.4 | 28.9 |

изменение ΔT_{NA} вдвое больше, чем ΔT_{NI} , а за вычетом вклада геометрического эффекта заместителя $\Delta T_c^{(g)}(H-F) = 18^\circ$ значение $\Delta T_{NA}^{(s)}$ в 3.6 раза больше, чем $\Delta T_{NI}^{(s)}$. Все это свидетельствует о сильном взаимодействии параметров ψ и Q и обусловлено сильным влиянием взаимодействия ароматических остовов молекул на стабильность слоистой смектической структуры. В этой связи представляет интерес влияние стерического эффекта заместителей на температуры переходов SmA(C)–I. Соединения 198 [20] показывают, что для смектической фазы С изме-

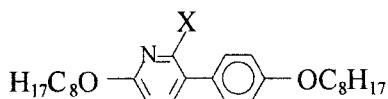
нение $\Delta T_{CI}^{(g)}(\text{H-F}) = 21^\circ$ за счет геометрического эффекта заместителя близко к тому же для нематической фазы.



198

| X | Cr | SmX | SmC | I |
|---|------|--------|-------|---|
| H | • 76 | (• 75) | • 110 | • |
| F | • 81 | — | • 89 | • |

С учетом этого для изоморфных объектов **199** [20]



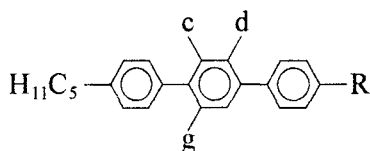
199

| X | Cr | SmB | SmA | I |
|---|------|------|--------|---|
| H | • 50 | • 69 | • 80 | • |
| F | • 48 | — | (• 40) | • |

получаем $\Delta T_{AI}^{(s)}(\text{H-F}) \approx 22^\circ$, что значительно меньше значения $\Delta T_{AN}^{(s)} \approx 55^\circ$, соответствующего фрагменту 3.2 со средним значением $Q \approx 0.422$ на рис. 5.3.

5.4. Производные терфенила

Анализ влияния латеральных заместителей в фенильных кольцах *пара*-терфенильного фрагмента на температуры фазовых переходов в неполярных соединениях, содержащих данный фрагмент, начнем с геометрического эффекта таких заместителей. Переход от (с + d)-замещенных к (d + g)-замещенным соединениям **200** [468]

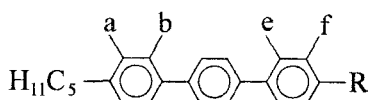


200

| R | c | d | g | Cr | SmC | N | I | $\Delta T_{NI}(g: \text{H-F})$ |
|---------------------------------|---|---|---|------|------|--------|---|--------------------------------|
| C ₅ H ₁₁ | F | F | H | • 60 | — | • 120 | • | |
| — | H | F | F | • 63 | — | • 85.5 | • | 34.5 |
| OC ₆ H ₁₃ | F | F | H | • 54 | • 67 | • 149 | • | |
| — | H | F | F | • 51 | — | • 117 | • | 32 |

сопровождается только дополнительным уширением молекулы, и сопутствующее изменение ΔT_{NI} обусловлено чисто геометрическим эффектом заместителя $g = \text{F}$. Здесь видно обычное для мезогенных соединений снижение величины $\Delta T_{NI}(\text{H-F})$ при удлинении молекулы за счет концевых цепей. Для объектов рассматриваемого типа можно

принять среднее значение $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) = 33.3^\circ$. Для производных **201** [468,469]

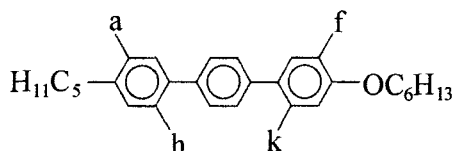
**201**

| R | a | b | e | f | SmC | SmA | N | I |
|---------------------------------|---|---|---|---|---------|---------|---------|---|
| C ₅ H ₁₁ | H | F | H | H | • 80.0 | — | • 136.0 | • |
| —“— | F | F | H | H | • 115.5 | • 131.5 | • 142.0 | • |
| C ₇ H ₁₅ | F | F | H | H | • 118.5 | • 135.0 | • 137.0 | • |
| —“— | H | H | F | F | • 105.0 | • 131.0 | • 136.0 | • |
| OC ₆ H ₁₃ | H | F | H | H | • 131.5 | — | • 166.5 | • |
| —“— | F | F | H | H | • 156.5 | • 167.0 | • 171.5 | • |
| —“— | H | H | F | H | • 105.0 | — | • 166.0 | • |
| —“— | H | H | F | F | • 145.5 | — | • 166.0 | • |
| OC ₈ H ₁₇ | H | F | H | H | • 137.5 | — | • 160.0 | • |
| —“— | F | F | H | H | • 155.5 | • 165.0 | • 166.0 | • |
| —“— | H | H | F | H | • 119.0 | — | • 158.0 | • |
| —“— | H | H | F | F | • 144.0 | • 148.0 | • 159.0 | • |
| —“— | H | F | F | F | • 61.5 | — | • 119.5 | • |
| —“— | F | F | F | F | — | — | • 120.5 | • |

при наличии заместителя в положении b (e) введение второго заместителя в положение a (f) сопровождается незначительным повышением T_{NI} , что свидетельствует об отсутствии дополнительного уширения молекул и полном экранировании геометрического эффекта заместителей в положениях a (f). Отметим, что e- и (e + f)-замещение фенильного кольца, расположенного ближе к центру молекулы с разными по длине концевыми цепями, приводит к упразднению смектической фазы A, тогда как при (a + b)-замещении эта фаза сохраняется.

Из приведенных данных также следует эквивалентность влияния двух заместителей в (a + b)- и (e + f)-положениях на значения T_{NI} , тогда как термостабильность фазы SmC повышается по мере удаления моно- или ди-замещенного фенильного кольца от алкоксильной цепи.

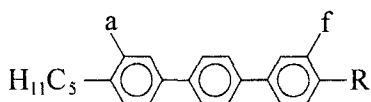
Как видно на примере соединений **202** [20,468], величина $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F)$ для асимметричных производных терфенила зависит от положения замещаемого фенильного кольца.

**202**

| a | h | f | k | Cr | SmC | SmA | N | I |
|---|---|---|---|---------|---------|---------|---------|---|
| H | F | H | H | • 115.0 | • 131.5 | — | • 166.5 | • |
| F | F | H | H | • 77.0 | • 87.5 | • 136.0 | • 142.0 | • |
| H | H | H | F | • 83.5 | • 105.0 | — | • 166.0 | • |
| H | H | F | F | • 89.5 | • 92.0 | — | • 130.5 | • |

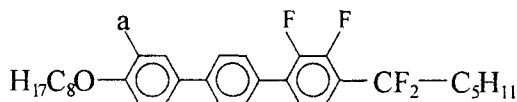
Здесь переход от *h*- или *k*-замещенных к (*a* + *h*)- или (*k* + *f*)-замещенным сопровождается только уширением молекулы, т.е. чисто геометрическим эффектом заместителя, причем, как и для производных **201**, (*a* + *h*)-замещенные имеют более высокие значения T_{NI} , чем (*k* + *f*)-замещенные. В результате значение $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) = 24.5^\circ$ для *a*-заместителя ниже аналогичной величины 35.5° для *f*-заместителя. Сравнение с данными для **200** показывает, что при $R = OC_6H_{13}$ величина $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F)$ монотонно возрастает в ряду $a < c(d) < f$. Для выделения вклада стерического эффекта *орто*-заместителей фенильных колец терфенила более корректно использовать значения значения $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F)$ для **200**, отвечающие положению заместителя в центральном кольце.

Интересно сравнить величину $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F)$ со значением $\Delta T_{AI}^{(g)}(H-F)$, которое можно получить из анализа производных **203** [468].

**203**

| R | a | f | SmC | SmA | I | $\Delta T_{AI}^{(g)}(H-F)$ |
|--------------|---|---|---------|---------|---|----------------------------|
| C_5H_{11} | H | H | — | • 213.0 | • | |
| —“— | H | F | — | • 185.5 | • | 27.5 |
| OC_6H_{13} | H | H | — | • 228.5 | • | |
| —“— | F | H | — | • 210.0 | • | 18.5 |
| —“— | H | F | • 162.0 | • 201.0 | • | 27.5 |
| OC_8H_{17} | H | H | — | • 221.5 | • | |
| —“— | F | H | • 176.5 | • 202.5 | • | 19.0 |
| —“— | H | F | — | • 195.0 | • | 26.5 |

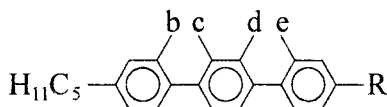
Здесь, как и для производных **201** и **202**, *a*-замещенные соединения отличаются более высокой термостабильностью смектической А фазы, чем *f*-замещенные. Среднее значение $\Delta T_{AI}^{(g)}(H-F) = 24^\circ$ для этих объектов близко к величине $\Delta T_{CI}^{(g)}(H-F) = 21^\circ$ для производных **198** и ниже, чем $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F)$. В то же время для производных **204** [470]

**204**

| a | Cr | SmC | SmA | I |
|---|---------|---------|---------|---|
| H | • 120.9 | • 127.1 | • 153.8 | • |
| F | • 90.7 | — | • 121.2 | • |

величина $\Delta T_{AI}^{(g)}(H-F) = 32.6^\circ$ близка к среднему значения $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) = 30^\circ$ для *a*(*f*)-замещенных **202**.

Переходя к обсуждению стерических эффектов латеральных заместителей, отметим, что на примере соединений **205** [468,471,472]



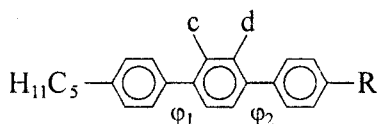
205

| R | b | c | d | e | SmC | SmA | N | I |
|---------------------------------|---|---|---|---|-----|---------------|---------|---------|
| C ₃ H ₇ | H | F | H | H | (• | 13.0 • 16.0) | • | 140.6 • |
| —“— | H | H | F | H | — | • | 99.5 • | 141.5 • |
| C ₅ H ₁₁ | F | H | H | H | • | 80.0 — | • | 136.0 • |
| —“— | H | F | H | H | — | • | 109.5 • | 136.5 • |
| OC ₄ H ₉ | H | F | H | H | • | 99.5 • 144.0 | • | 176.0 • |
| —“— | H | H | F | H | • | 96.5 — | • | 172.5 • |
| OC ₆ H ₁₃ | F | H | H | H | • | 131.5 — | • | 166.5 • |
| —“— | H | F | H | H | • | 118.0 • 155.0 | • | 166.5 • |
| —“— | H | H | F | H | • | 113.5 — | • | 162.5 • |
| —“— | H | H | H | F | • | 105.5 — | • | 166.0 • |
| OC ₈ H ₁₇ | F | H | H | H | • | 137.5 — | • | 160.0 • |
| —“— | H | F | H | H | • | 124.0 • 158.0 | • | 161.0 • |
| —“— | H | H | F | H | • | 116.5 • 130.0 | • | 155.0 • |
| —“— | H | H | H | F | • | 119.5 — | • | 158.0 • |

видно эквивалентное влияние заместителей в положениях b, c, d, e независимо от типа и длины концевых цепей. Термостабильность фазы SmC монотонно возрастает по мере удаления латерального заместителя от концевого фрагмента R, тогда как фаза SmA сохраняется только при с-замещении центрального кольца в случае короткой алкоксильной цепи R, или при d-замещении в случае длинной алкоксильной цепи. При R = C₃H₇ d-замещение отвечает большей асимметрии молекулы и более стабильной смектике A.

Имеющиеся литературные данные по латерально-замещенным терфенилам позволяют предложить несколько способов определения изменений $\Delta T_{NI}^{(s)}$ за счет стерических эффектов заместителей для разных фрагментов табл. 5.1.

Способ S1. При переходе от X-замещенных 205 (X = b, c, d, e) к (с + d)-замещенным 206 [468,469,473]

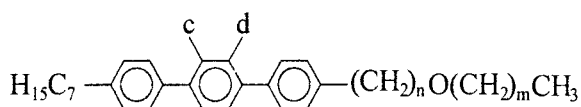


206

| R | c | d | SmC | SmA | N | I |
|---------------------------------|---|---|-----|--------|---------|---------|
| C ₅ H ₁₁ | F | F | — | — | • | 120.0 • |
| C ₇ H ₁₅ | F | H | — | • | 123.5 • | 129.4 • |
| —“— | H | F | — | • | 113.0 • | 128.5 • |
| —“— | F | F | — | — | • | 114.5 • |
| OC ₆ H ₁₃ | F | F | • | 67.0 — | • | 149.0 • |
| OC ₈ H ₁₇ | F | F | • | 95.0 — | • | 141.5 • |

изменение ΔT_{NI} обусловлено изменением угла φ_k , или параметра $Q^{(k)} = \langle \cos^2 \varphi_k \rangle$, для одной из двух степеней свободы внутреннего вращения терфенила ($k = 1, 2$) и совпадает со значением $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(k)}]$. Переход от b(c)-замещенных к (с + d)-замещенным сопровождается изменением $\Delta Q^{(2)}$ при фиксированном $\Delta Q^{(1)}$. В этом случае для $R = C_5H_{11}$, C_7H_{15} , OC_6H_{13} и OC_8H_{17} получаем соответственно $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(2)}] = 16.3, 14.9, 17.5$ и 19° при среднем значении 16.9° . Переход от d- или e-замещенных к (с + d)-замещенным связан с изменением $\Delta Q^{(1)}$ при фиксированном $\Delta Q^{(2)}$. В данном случае для $R = C_5H_{11}$, C_7H_{15} , OC_6H_{13} и OC_8H_{17} соответственно имеем $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(1)}] = 16.3, 14, 15.3$ и 15° при среднем значении 15.2° . Согласие средних значений $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(2)}]$ и $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(1)}]$ свидетельствует об эквивалентности двух степеней свободы внутреннего вращения и независимости $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(k)}]$ от сопряжения терфенильного фрагмента с терминальными алкильной или алкоксильной цепями. Небольшое различие $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(2)}] > \Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(1)}]$, обусловлено отмеченной выше более высокой стабильностью b(c)-замещенных соединений, чем d(e)-замещенных. В среднем, для фрагмента 3.2 таблицы 5.1 имеем величину $\Delta T_{NI}^{(s)} = 16.1^\circ$, близкую к той же для производных бифенила на рис. 5.1.

Использование данного подхода при оценке $\Delta T_{NI}^{(s)}$ для соединений **207** [473]

**207**

| n | m | c | d | SmC | SmA | N | I |
|---|---|---|---|---------|---------|---------|---|
| 0 | 3 | F | H | — | • 148.0 | • 166.4 | • |
| — | — | H | F | • 107.7 | • 135.9 | • 161.7 | • |
| — | — | F | F | — | — | • 148.9 | • |
| 1 | 2 | F | H | • 54.0 | — | • 100.0 | • |
| — | — | H | F | — | • 100.8 | • 104.8 | • |
| — | — | F | F | — | — | • 85.0 | • |
| 2 | 1 | F | H | — | • 90.5 | • 105.1 | • |
| — | — | H | F | — | • 104.6 | • 105.3 | • |
| — | — | F | F | — | — | • 81.1 | • |
| 3 | 0 | F | H | • 71.6 | • 77.2 | • 124.0 | • |
| — | — | H | F | — | • 99.3 | • 118.9 | • |
| — | — | F | F | — | — | • 105.2 | • |

с менее выраженным различием термостабильности с- и d-замещенных гомологов дает среднее значение $\Delta T_{NI}^{(s)} = 16^\circ$ в полном согласии с тем же для соединений **205**, **206**.

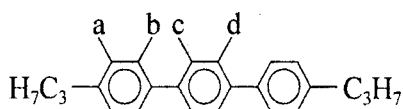
Способ S2. При переходе от X-замещенных соединений **205** ($X = b, c, d, e$) к аналогичным (d + g)-замещенным соединениям **200** изменение ΔT_{NI} можно представить в виде

$$\Delta T_{NI} = \Delta T_{NI}^{(g)} (H-F) + \Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(k)}]. \quad (5.4.1)$$

Отсюда с использованием значений T_{NI} для **205**, усредненных по $X = b, c, d$ и e , при $R = C_5H_{11}$ ($\Delta T_{NI}^{(g)} = 34.4^\circ$) и OC_6H_{13} ($\Delta T_{NI}^{(g)} = 32^\circ$) имеем соответственно $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(k)}] = 16.3$ и 16.6° в согласии с полученными выше значениями $\Delta T_{NI}^{(s)}$ для фрагмента 3.2 таблицы 5.1.

Способ S3. При переходе от $(a + b)$ - или $(e + f)$ -замещенных соединений **201** к $(c + d)$ -замещенным **206** дополнительное уширение молекулы отсутствует и изменение ΔT_{NI} совпадает с $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(k)}]$. В случае перехода от $(a + b)$ -замещенных к $(c + d)$ -замещенным и изменении $\Delta Q^{(2)}$ при фиксированном $\Delta Q^{(1)}$ для $R = C_5H_{11}, C_7H_{15}, OC_6H_{13}$ и OC_8H_{17} получаем соответственно $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(2)}] = 22, 25.5, 22.5$ и 24.5° при средней величине 23.6° . Совпадение значений $\Delta T_{NI}^{(s)}$ для $R = C_5H_{11}$ и OC_6H_{13} (C_7H_{15} и OC_8H_{17}) показывает отсутствие зависимости $\Delta T_{NI}^{(s)}$ от силы электронно-донорных свойств терминального фрагмента, связанного с периферийным фенильным кольцом. Переход от $(e + f)$ -замещенных к $(c + d)$ -замещенным тех же соединений и изменение $\Delta Q^{(1)}$ при фиксированном $\Delta Q^{(2)}$ для $R = C_5H_{11}, C_7H_{15}, OC_6H_{13}$ и OC_8H_{17} дает соответственно $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(1)}] = 22, 24.5, 17$ и 17.5° при среднем значении 20.3° . Различие $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(2)}] > \Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(1)}]$ связано с более высокой стабильностью $(a + b)$ -замещенных **201**, чем $(e + f)$ -замещенных, как и для способа S1. Причем при фиксированном R это различие возрастает с ростом длины цепи R и усилением асимметрии молекулы. Поэтому интересно сравнить эти данные с результатами применения рассматриваемого способа выделения $\Delta T_{NI}^{(s)}$ к более симметричным соединениям.

Для симметричного соединения **208** [474]

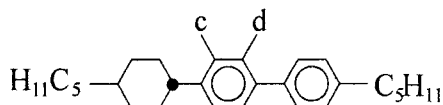


208

| a | b | c | d | Cr | SmA | N | I |
|---|---|---|---|-------|-------|-------|---|
| H | H | H | H | • 221 | • 228 | – | • |
| F | F | H | H | • 132 | – | • 148 | • |
| H | H | F | F | • 96 | – | • 132 | • |

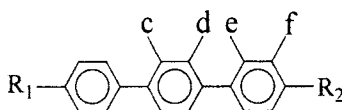
при переходе от $(a + b)$ - к $(c + d)$ -замещению получаем $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(2)}] = 16^\circ$ в полном согласии с результатами способа S1. Интересно сравнить это с аналогичной величиной для соединений **209** [23], промежуточных по структуре между симметричными производными бифенила и терфенила. Здесь ди-фтор-замещение сопровождается уширением молекулы и изменением параметра Q для бифенильного фрагмента, так что суммарное изменение T_{NI} дается формулой (5.4.1). Из нее с исполь-

зованием $\Delta T_{NI}^{(g)} = 34.4^\circ$ получаем $\Delta T_{NI}^{(s)}(\Delta Q) = 17.4^\circ$ в согласии с данными для **201**, **206** и **208**.

**209**

| c | d | Cr | SmA | N | I |
|---|---|--------|---------|---------|---|
| H | H | • 13.0 | • 164.0 | • 166.0 | • |
| F | F | • 37.5 | – | • 114.5 | • |

Изменение T_{NI} при переходе от (e + f)- к (c + d)-замещенным соединениям **210** [475]

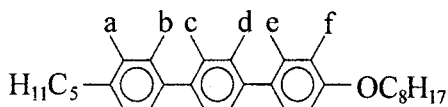
**210**

| R ₁ | R ₂ | c | d | e | f | Cr | SmC | SmA | N | I |
|----------------------------------|---|---|---|---|---|-------|---------|---------|---------|---|
| H ₁₇ C ₈ O | OC ₆ H ₁₃ | H | H | F | F | • 117 | • 180.7 | • 181.5 | • 184.9 | • |
| –“– | –“– | F | F | H | H | • 92 | • 128.4 | – | • 166.5 | • |
| –“– | OCH ₂ (CH=CH)C ₃ H ₇ | H | H | F | F | • 111 | • 178.8 | – | • 181.5 | • |
| –“– | –“– | F | F | H | H | • 99 | • 122.1 | – | • 167.9 | • |
| –“– | OC ₂ H ₄ (CH=CH)C ₂ H ₅ | H | H | F | F | • 105 | • 170.3 | • 173.0 | • 174.2 | • |
| –“– | –“– | F | F | H | H | • 89 | • 116.4 | – | • 152.5 | • |
| H ₁₉ C ₉ | OC ₆ H ₁₃ | H | H | F | F | • 87 | • 147.7 | • 148.8 | • 153.9 | • |
| –“– | –“– | F | F | H | H | • 49 | • 95.5 | – | • 136.1 | • |
| –“– | OCH ₂ (CH=CH)C ₃ H ₇ | H | H | F | F | • 83 | • 147.4 | – | • 151.4 | • |
| –“– | –“– | F | F | H | H | • 59 | • 92.5 | – | • 139.1 | • |
| –“– | OC ₂ H ₄ (CH=CH)C ₂ H ₅ | H | H | F | F | • 81 | • 136.9 | • 143.1 | – | • |
| –“– | –“– | F | F | H | H | • 48 | • 85.9 | – | • 121.9 | • |

дает при $R_1 = \text{OC}_8\text{H}_{17}$ и C_9H_{19} усредненные по фрагментам R_2 значения $\Delta T_{NI}^{(s)}[\Delta Q^{(1)}] = 17.9$ и 17.1° в согласии с аналогичными величинами для производных бифенила на рис. 5.1.

Представленные данные для соединений **210** позволяют определить значения $\Delta T_{CN}^{(s)}[\Delta Q^{(1)}]$ для перехода SmC–N. При $R_1 = \text{OC}_8\text{H}_{17}$ и C_9H_{19} [для фиксированного $R_2 = \text{OCH}_2(\text{CH}=\text{CH})\text{C}_3\text{H}_7$] получаем соответственно $\Delta T_{CN}^{(s)} = 56.7$ и 54.9° . Средняя величина $\Delta T_{CN}^{(s)}[\Delta Q^{(1)}] = 55.8^\circ$ совпадает со значением $\Delta T_{NA}^{(s)}[\Delta Q^{(1)}] \approx 55^\circ$ для перехода SmA–N на рис. 5.3 (фрагмент 3.2, табл. 5.1) для производных бифенила.

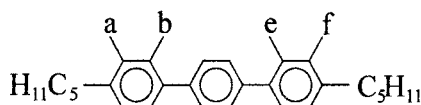
Для Cl-замещенных соединений **211** [476] использование обсуждаемого способа выделения вклада стерического эффекта заместителя в изменение ΔT_{NI} дает значения $\Delta T_{NI}^{(s)}[\Delta Q^{(2)}] = 58$ и $\Delta T_{NI}^{(s)}[\Delta Q^{(1)}] = 49^\circ$, соотношение которых аналогично тому же для F-замещенных соединений **201** и **206**. Средняя величина $\Delta T_{NI}^{(s)}[\Delta Q^{(k)}] = 53.5^\circ$ близка к той же на рис. 5.1 (фрагмент 3.4, табл. 5.1) для производных бифенила с близкими по длине концевыми цепями.



211

| a | b | c | d | e | f | Cr | SmC | SmA | N | I |
|----|----|----|----|----|----|--------|--------|---------|----------|---|
| Cl | Cl | H | H | H | H | • 70.0 | • 83.5 | • 110.0 | • 112.5 | • |
| H | H | Cl | Cl | H | H | • 64.5 | — | — | (• 54.5) | • |
| H | H | H | H | Cl | Cl | • 91.5 | — | — | • 103.5 | • |

Способ S4. Для соединений типа 212 [468]

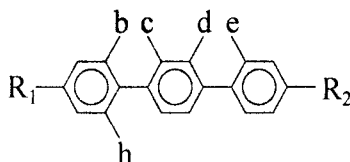


212

| b | e | f | Cr | SmC | SmA | N | I |
|---|---|---|--------|----------|--------|---------|---|
| F | H | F | • 69.5 | (• 67.5) | • 83.0 | • 111.5 | • |
| F | F | H | • 64.5 | — | — | • 92.0 | • |

переход от (b + f)-замещенных к (b + e)-замещенным сопровождается изменением $\Delta Q^{(2)}$ при фиксированном $\Delta Q^{(1)}$ без дополнительного уширения молекулы, и изменение ΔT_{NI} совпадает с $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(2)}]$. Отсюда получаем $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(2)}] = 19.5^\circ$ в хорошем согласии с величинами 16.3 (205 и 206, способ S1; 200 и 205, способ S2) и 22° (201 и 206, способ S3) для соединений с теми же концевыми цепями. Для несимметричных молекул с разными концевыми цепями переход от (a + e)-замещенных к (b + e)-замещенным связан с изменением $\Delta Q^{(1)}$ при фиксированном $\Delta Q^{(2)}$, и величина ΔT_{NI} совпадает с $\Delta T_{NI}^{(s)} [\Delta Q^{(1)}]$.

До сих пор рассматривались значения $\Delta T_{NI}^{(s)}$, связанные с изменением $\Delta Q^{(k)}$ при переходе от фрагмента 3.1 к фрагменту 3.2 (табл. 5.1). Перейдем к следствиям изменений ΔQ между фрагментом 3.2 и другими фрагментами табл. 5.1. Переход от X-замещенных соединений 213 [468,477] (X = b, c, d, e) к (b + h)-замещенным сопровождается уширением молекулы и дополнительным снижением параметра Q для одной из степеней свободы внутреннего вращения от $Q_{(1)} = 0.422$ (фрагмент 3.2) до $Q_{(2)} = 0.338$ (фрагмент 4.1).



213

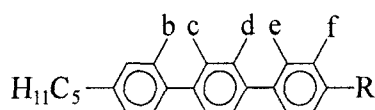
| R ₁ | R ₂ | $\langle T_{NI}(X) \rangle$ | b | h | Cr | N | I |
|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---|---|--------|---------|---|
| C ₅ H ₁₁ | C ₅ H ₁₁ | 136.3 | F | F | • 50.0 | • 82.0 | • |
| — | OC ₆ H ₁₃ | 165.4 | F | F | • 61.0 | • 122.5 | • |
| OC ₆ H ₁₃ | C ₅ H ₁₁ | 165.4 | F | F | • 59.5 | • 121.5 | • |

В результате суммарное изменение ΔT_{NI} можно представить в виде

$$\Delta T_{NI} = \Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) + (dT_{NI}/dQ)[Q_{(1)} - Q_{(2)}]. \quad (5.4.2)$$

Использование здесь приведенных выше значений $\langle T_{NI}(X) \rangle$ для **205**, усредненных по $X = b, c$ для $R_1 = C_5H_{11}$ и по $X = b+e$ для $R_1 = OC_6H_{13}$, а также параметров $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) = 34.5^\circ$ (**213**, $R_1 = R_2 = C_5H_{11}$) и средней величины $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) = 33.3^\circ$ (**213**, $R_1 \neq R_2$) дает $dT_{NI}/dQ = 235.7$ ($R_1 = R_2$) и 119° ($R_1 \neq R_2$). Первое значение dT_{NI}/dQ явно завышено, тогда как второе совпадает с аналогичной величиной для производных бифенила **171**. Отметим близость значений T_{NI} для двух $(b + h)$ -замещенных **213** с $R_1 \neq R_2$, что подтверждает отмеченную выше эквивалентность двух степеней свободы внутреннего вращения терфенила.

Переход от $(b + f)$ - или $(d + f)$ -замещенных соединений **214** [468, 478] к $(b + c)$ - или $(d + e)$ -замещенным не сопровождается дополнительным уширением молекулы,

**214**

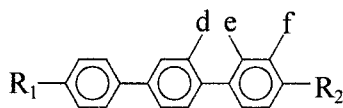
| R | b | c | d | e | f | Cr | SmC | SmA | N | I |
|--------------|---|---|---|---|---|--------|----------|---------|---------|---|
| C_5H_{11} | F | H | H | H | F | • 69.5 | (• 67.0) | • 83.0 | • 111.5 | • |
| — | H | H | F | H | F | • 34.0 | — | • 115.0 | • 116.5 | • |
| — | H | H | F | F | H | • 43.5 | — | — | • 85.0 | • |
| OC_6H_{13} | F | H | H | H | F | • 90.0 | • 105.5 | • | • 139.5 | • |
| — | H | H | F | H | F | • 41.0 | • 72.0 | • 131.0 | • 140.0 | • |
| — | H | H | F | F | H | • 31.5 | — | — | • 114.0 | • |
| — | F | F | H | H | H | • 52.0 | (• 41.5) | — | • 122.0 | • |

а связан только со снижением величины Q для одной из степеней свободы внутреннего вращения от $Q_{(1)} = 0.422$ (фрагмент 3.2) до $Q_{(3)} = 0.247$ (фрагмент 5.1). В результате изменение ΔT_{NI} можно представить в виде

$$\Delta T_{NI} = (dT_{NI}/dQ)[Q_{(1)} - Q_{(3)}]. \quad (5.4.3)$$

Из приведенных данных видна приблизительная эквивалентность двух заместителей в положениях $(b + f)$ и $(d + f)$, или в положениях $(b + c)$ и $(d + e)$. При $R = C_5H_{11}$ и OC_6H_{13} для **214** из (5.4.3) получаем соответственно $dT_{NI}/dQ = 165.7$ и 122.8° , из которых первое значение завышено (аналогично производному **213** с $R_1 = R_2 = C_5H_{11}$), а второе согласуется с аналогичными величинами для **213** с $R_1 \neq R_2$.

Для соединений **215** [464, 468-470, 479] переход от $(e + f)$ -замещенных к $(d + e + f)$ -замещенным сопровождается дополнительным уширением молекулы и снижением величины Q для одной из степеней свободы внутреннего вращения от $Q_{(1)}$ до $Q_{(3)}$.



215

| R ₁ | R ₂ | d | e | f | Cr | SmC | SmA | N | I |
|--------------------------------|--|---|---|---|----|------|----------|---------|----------|
| C ₅ H ₁₁ | OC ₆ H ₁₃ | H | F | F | • | 97.5 | • 145.5 | – | • 166.0 |
| –“– | –“– | F | F | F | • | 43.8 | (• 38.1) | – | • 112.3 |
| –“– | OC ₈ H ₁₇ | H | F | F | • | 93.5 | • 144.0 | • 148.0 | • 159.0 |
| –“– | –“– | F | F | F | • | 47.3 | • 50.2 | • | – 110.3 |
| C ₇ H ₁₅ | C ₅ H ₁₁ | H | F | F | • | 65.5 | • 118.5 | • 135.0 | • 137.0 |
| –“– | –“– | F | F | F | • | – | • 37.2 | • 51.7 | • 75.0 |
| –“– | OC ₈ H ₁₇ | H | F | F | • | 89.5 | • 148.0 | – 151.5 | • 154.0 |
| –“– | –“– | F | F | F | • | 48.0 | • 81.0 | – | • 108.8 |
| –“– | CF ₂ C ₆ H ₁₃ | H | F | F | • | 70.4 | (• 106.2 | – | • 106.9) |
| –“– | –“– | F | F | F | • | 59.7 | (• 31.8 | – | • 59.4 |

Результирующее изменение ΔT_{NI} выражается формулой

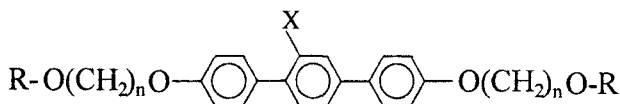
$$\Delta T_{NI} = \Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) + (dT_{NI}/dQ)[Q_{(1)} - Q_{(3)}]. \quad (5.4.4)$$

Использование среднего значения $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) = 33.3^\circ$ дает для **215** усредненное по всем фрагментам $R_{1,2}$ значение $dT_{NI}/dQ = 103.5^\circ$ в согласии с аналогичными данными для производных **171** и асимметричных молекул **213**, **214** ($R_1 \neq R_2$).

Изменение ΔQ для одной из степеней свободы терфенила может быть обусловлено заменой *орто*-заместителя X_1 фенильного кольца более объемным заместителем X_2 . В таком случае суммарное изменение $\Delta T_{NI}(X_1-X_2) = T_{NI}(H-X_1) - T_{NI}(H-X_2)$ дается выражением

$$\begin{aligned} \Delta T_{NI}(X_1-X_2) = & \Delta T_{NI}^{(g)}(H-X_2) - \Delta T_{NI}^{(g)}(H-X_1) + \\ & + \Delta T_{NI}^{(s)}(H-X_2) - \Delta T_{NI}^{(s)}(H-X_1). \end{aligned} \quad (5.4.5)$$

Эта формула достаточно обоснованна для соединений, в которых замена X_1 на X_2 не сопровождается существенным изменением мезоморфных свойств – исчезновением или появлением мезофаз различного типа. Рассмотрим два примера. Для соединений **216** [480] смена заместителя X не приводит к изменению мезоморфных свойств. Согласно табл. 2.1, для $X = CH_3$ и Cl значения $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-X) = \langle \Delta T_{NI}(H-X) \rangle$ совпадают. Из данных рис. 5.1 (сплошные и штриховые линии) следует, что для производных бифенила величина $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-X)$ для $X = CH_3$ (фрагмент 3.3) примерно на 10° меньше, чем для $X = Cl$ (фрагмент 3.4). В соответствии с этим для производных терфенила следует ожидать, что значения T_{NI} для *орто*- CH_3 -замещенных соединений должны быть на несколько градусов выше, чем для *орто*- Cl -замещенных. Это подтверждается приведенными ниже данными для производных **216**.

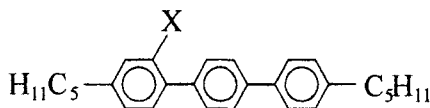


216

| R | n | X | Cr | SmA | N | I |
|--------------------------|-----|-----------------|----|---------------|--------|---------|
| -(O)C-CH=CH ₂ | 3 | CH ₃ | • | 73.0 (• 61.1) | • | 81.0 • |
| —“— | —“— | Cl | • | 83.6 (• 31.5 | • | 67.3) • |
| —“— | 4 | CH ₃ | • | 52.5 • | 75.0 • | 76.8 • |
| —“— | —“— | Cl | • | 53.4 • | 65.3 • | 73.4 • |
| —“— | 5 | CH ₃ | • | 60.7 • | 62.3 • | 83.3 • |
| —“— | —“— | Cl | • | 63.9 (• 52.0) | • | 84.1 • |
| —“— | 6 | CH ₃ | • | 68.8 • | 75.3 • | 78.6 • |
| —“— | —“— | Cl | • | 47.9 • | 68.0 • | 78.8 • |
| -C H=CH ₂ | 3 | CH ₃ | • | 74.4 (• 37.8 | • | 52.6) • |
| —“— | —“— | Cl | • | 60.5 (• 6.5 | • | 35.4) • |
| —“— | 4 | CH ₃ | • | 99.7 — | • | 128.0 • |
| —“— | —“— | Cl | • | 85.8 — | • | 121.4 • |
| —“— | 5 | CH ₃ | • | 69.7 (• 52.7 | • | 64.4) • |
| —“— | —“— | Cl | • | 60.7 (• 44.2) | • | 72.6 • |
| —“— | 6 | CH ₃ | • | 79.7 • | 89.6 • | 111.4 • |
| —“— | —“— | Cl | • | 69.9 • | 76.2 • | 106.8 • |

Интересно отметить, что для обсуждаемых соединений температуры $T_{\text{NA}}(\text{X} = \text{CH}_3)$ в среднем на 10–30° выше тех же при $\text{X} = \text{Cl}$, что также соответствует рис. 5.3 для производных бифенила.

Однако для производных **217** [117,468]

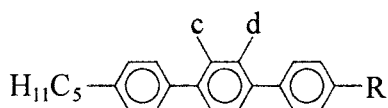


217

| X | Cr | SmC | SmA | N | I |
|----|---------|--------|---------|---------|---|
| H | • 192.0 | — | • 213.0 | — | • |
| F | • 72.5 | • 80.0 | — | • 136.0 | • |
| Cl | • 56.0 | — | — | • 60.0 | • |

суммарный (стерический и геометрический) эффект заместителей сопровождаются существенным изменением мезоморфных свойств. При этом использование формулы (5.4.5) и данных табл. 2.1 по значениям $\Delta T_{\text{NI}}^{(g)}(\text{H-Cl}) - \Delta T_{\text{NI}}^{(g)}(\text{H-F}) = \langle \Delta T_{\text{NI}}(\text{F-Cl}) \rangle \approx 26^\circ$ и $\Delta T_{\text{NI}}^{(s)}(\text{H-F}) \approx 18^\circ$ дает величину $\Delta T_{\text{NI}}^{(s)}(\text{H-Cl}) \approx 68^\circ$, завышенную по сравнению с ожидаемой ($\approx 45^\circ$) для фрагмента 3.4 производных бифенила (рис. 5.1).

В случае сильнополярных с- и d-заместителей центрального кольца терфенила имеет место неэквивалентность их влияния на мезоморфные свойства молекул. Это видно на примере соединений **218** [468, 481,482].



218

| R | c | d | Cr | SmB | SmC | SmA | N | I |
|---------------------------------|----|----|---------|---------|----------|---------|---------|---|
| C ₃ H ₁₁ | H | H | • 192.0 | — | — | • 213.0 | — | • |
| —“— | CN | H | • 40.0 | — | — | (• 33.5 | • 38.0) | • |
| OC ₆ H ₁₃ | H | H | • 205.0 | • 216.0 | — | • 228.5 | — | • |
| —“— | CN | H | • 35.5 | — | — | • 97.5 | — | • |
| —“— | H | CN | • 48.5 | — | (• 29.5) | — | • 77.5 | • |
| OC ₈ H ₁₇ | H | H | • 194.5 | • 211.0 | — | • 221.5 | — | • |
| —“— | CN | H | • 33.5 | — | — | • 103.0 | — | • |
| —“— | H | CN | • 35.0 | — | • 42.0 | — | • 78.0 | • |

Здесь, как и для производных **205**, в случае с-замещения сохраняется фаза SmA, тогда как при d-замещении ориентация связи C≡N в направлении более длинной алкоксильной цепи стабилизирует смектическую C и нематическую фазы и упраздняет фазу SmA. Отличие **218** от фтор-замещенных производных **205** состоит в существенном влиянии ориентации связи C≡N на стабильность нематической фазы.

5.5. Производные стильбена

Для соединений **174÷178** зависимости $\Delta T_{NI}^{(s)}(X-H)$ приведены на рис. 5.4. Изменение производной dT_{NI}/dQ в гомологических рядах **174**, **175** проявляется в гораздо меньшей степени, чем для соединений **168** и **173**, что может быть обусловлено более близкими к T_l значениями $T_{NI}(n)$. Параметры $\Delta T_{NI}^{(s)}(X-H)$ для соединений с двумя (**174**) и одной (**175**) концевыми цепями хорошо согласуются между собой, что отмечалось выше для производных бифенила. Замещение молекул **176** в позициях X и Y для каждого из заместителей CH₃ и Cl приводит к одинаковому изменению T_{NI} при различии силы электронно-донорных свойств алкильной и алкоксильной цепей. Это свидетельствует об эквивалентности двух конформационных степеней свободы внутреннего вращения в стильбеновом фрагменте, характеризуемых параметрами $Q^{(1,2)}$, а также о независимости производной $dT_{NI}/dQ^{(k)}$ ($k = 1,2$) от степени сопряжения соответствующего фенильного кольца с другими фрагментами молекулы.

Однако производная $dT_{NI}/dQ^{(k)}$ для одной степени свободы весьма чувствительна к значению параметра $Q^{(l)}$ ($k, l = 1,2$) для другой степени свободы. Так X-замещение молекулы **177** ($Y = H, Z = CH_3$) и уменьшение $Q^{(1)}$ при $Q^{(2)} = 1$ приводит к величине $dT_{NI}/dQ^{(1)} = 110^\circ$, близкой к той же для соединений **174÷176**. Однако Y-замещение **177** ($X = H, Z = CH_3$) и снижение параметра $Q^{(2)}$ при $Q^{(1)} = 0.671$ характеризуется гораз-

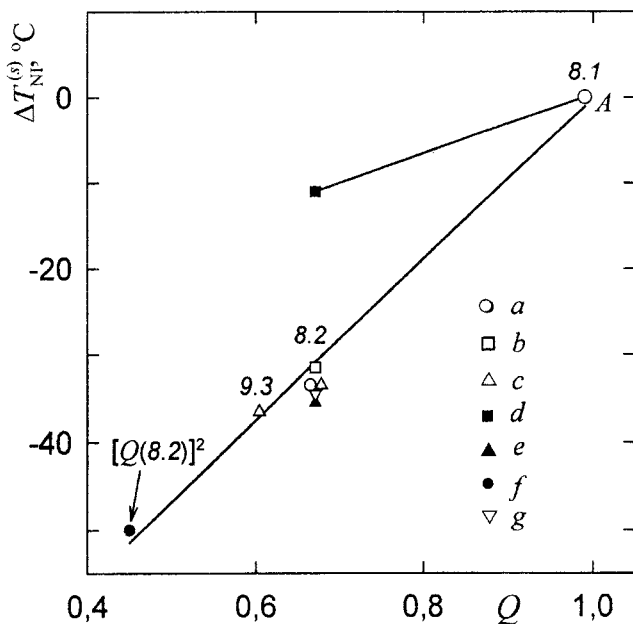


Рис. 5.4. Изменение $\Delta T_{NI}^{(s)}$ (X – Н) за счет стерического эффекта заместителей для соединений 174 (a – усреднение по гомологам $n = 1 \div 4$), 175 (b – усреднение по 175a,b), 176 (c – усреднение по 176a-c), 177 (d – Y-замещение молекулы с X = H, Z = CH₃; e – X-замещение молекулы с Y = H, Z = CH₃; f – Y,Z-замещение молекулы с X = H, $Q = Q^{(1)}Q^{(2)}$), 178 (g – усреднение по 178a,b). Остальные обозначения как на рис. 5.1.

до меньшим значением $dT_{NI}/dQ^{(2)} = 35^\circ$.

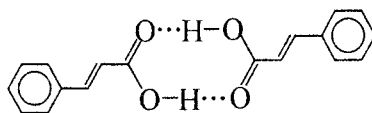
Таким образом, в стильбеновом фрагменте имеется сильное взаимодействие двух конформационных степеней свободы через систему π -сопряжения с мостиковым фрагментом $\text{CH}=\text{CH}$ и для описания конформационного состояния всего стильбенового фрагмента следует ввести эффективный параметр Q , отражающий влияние конформации этого фрагмента на степень сопряжения составляющих его групп. Параметр Q должен совпадать с $Q^{(k)}$ при $Q^{(l)} = 1$ и обращаться в нуль при равенстве нулю любого из параметров $Q^{(1)}$, $Q^{(2)}$ и отсутствии сопряжения между фенильными кольцами. Данным условиям удовлетворяет выражение $Q = \langle \cos^2 \varphi^{(1)} \cos^2 \varphi^{(2)} \rangle$. Пренебрегая корреляцией в изменении углов $\varphi_{(1,2)}$, аналогично формуле (3.2.16) получаем $Q = Q^{(1)}Q^{(2)}$. Как видно из рис. 5.4, в этом случае для двукратно-замещенного соединения 177 (X = H, Y, Z = CH₃) с $Q^{(1)} = Q^{(2)} = Q(8.2)$ значение $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q)$ укладывается на соответствующий график для соединений 174÷176. Для стильбенового фрагмента в рассмотренных соединениях значение $dT_{NI}/dQ = 93^\circ$ несколько выше, чем для бифенильного, что свидетельствует о сильном сопряжении фенильных колец с мостиковой группой $\text{CH}=\text{CH}$.

Величины $\Delta T_{Ch}^{(s)}(X-H)$ для фазового перехода Ch-I в соединениях **178a,b** с периферийным положением стильбенового фрагмента в молекулярном остове согласуются с $\Delta T_{NI}^{(s)}(X-H)$ для перехода N-I в соединениях **174÷177** с центральным положением этого фрагмента в молекуле, что свидетельствует о независимости производной dT_{NI}/dQ от положения актуального фрагмента в остове и химической структуры остова при наличии в нем хиральных фрагментов.

5.6. Коричные кислоты и их эфиры, циннаматы холестерина

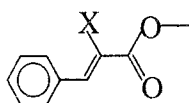
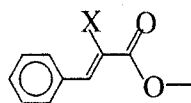
В гомологических рядах **179** и **180** с ростом n наблюдается соответственно слабое увеличение и уменьшение значений $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-X)$. Поэтому использование средней величины $\langle \Delta T_{NI}^{(g)}(H-X) \rangle$ для выделения вклада $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-X)$ в широком интервале значений n приводит к вероятному занижению средней величины $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-X)$ для **180** при усреднении по гомологам $n = 1÷12$. Это видно на рис. 5.5 при сравнении значений $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-X)$ для соединений **179** и **180**.

Значение $dT_{NI}/dQ^{(1)} = 44^\circ$ для соединений **179÷184** (сплошная линия на рис. 5.5) вдвое меньше соответствующей величины для производных стильбена с $Q^{(2)} = 1$, однако сравнимо с $dT_{NI}/dQ^{(2)} = 35^\circ$ для **177** при $Q^{(1)} = 0.671$. Поскольку для соединений **179÷184** нет оснований считать, что параметр $Q^{(2)}$ для угла $\phi^{(2)}$ между плоскостями $CH=CH$ и COO заметно меньше единицы, так как данные фрагменты копланарны [483-486], то это свидетельствует о более слабом сопряжении фрагментов $COOH$ (**179**, **180**) и COO (**181÷184**) с мостиком $CH=CH$ в сравнении с сопряжением последнего с фенильным кольцом в стильбене. В случае коричных кислот ослабление сопряжения может быть вызвано образованием водородных связей фрагментами $COOH$ [484].



219

Для соединений **181÷184** более слабому сопряжению фрагментов COO и $CH=CH$ способствует преимущественная *s-цис*-конформация связей $C=C$ и $C=O$ [485] (как для показанных ниже фрагментов **220**), отвечающая более высокой анизотропии молекулы, чем *s-транс*-конформация.

*s-цис**s-транс*

220

Это характерно и для кристаллических фаз соединений **221**, **222** [486],

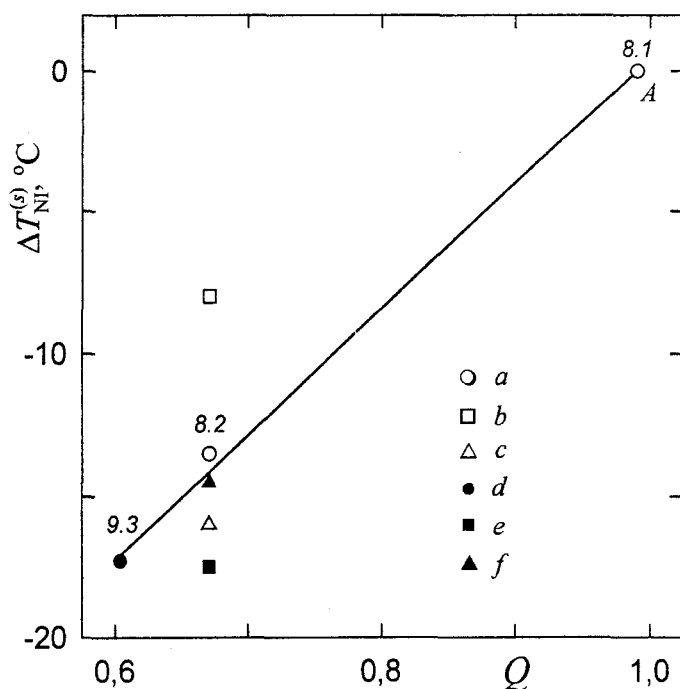
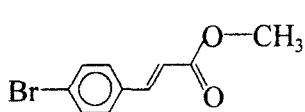
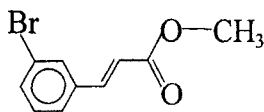


Рис. 5.5. Изменение $\Delta T_{NI}^{(s)}$ (X – H) за счет стерического эффекта заместителей для соединений 179 (a – усреднение по гомологам $n = 4 \div 6$), 180 (b – $n = 1, 3 \div 10, 12$), 181 (c – $n = 1 \div 8$), 182 (d), 183 (e) и 184 (f – $n = 1 \div 3$). Остальные обозначения как на рис. 5.1.



221



222

для которых углы ϕ между плоскостями фрагментов $\text{CH}=\text{CH}$ и $\text{C}(\text{O})\text{O}$ равны соответственно 5.2 и 2.5° .

Близость значений $\Delta T_{NI}^{(s)}$ (H – X) для соединений 179÷184 показывает слабое влияние димеризации молекул 179, 180 и образования ассоциатов молекулами 181 на величину dT_{NI}/dQ . Последнее объясняется тем, что актуальный фрагмент в полярном соединении 181 не связан с терминальной CN–группой и не участвует в образовании ассоциатов. В соединении 184 два актуальных фрагмента не взаимодействуют между собой. Одновременное изменение их конформации при замещении приводит к аддитивному изменению $\Delta T_{NI}^{(s)}$ (H–X), а приходящаяся на одну степень свободы величина $dT_{NI}/dQ^{(1,2)}$ согласуется с той же для соединений 179÷183. В этом отношении соединение 184 существенно отличается от 177.

5.7. Обсуждение

Представленные результаты подтверждают зависимость (4.6.20) температур T_c переходов I–N(Ch)–SmA от конформационного параметра $Q = \langle \cos^2 \varphi \rangle$; молекулярного ансамбля во всей области изменения $Q = 0 \div 1$. Для исследованных соединений величина dT_c/dQ не зависит от следующих факторов:

- 1) центрального или периферийного положения актуального фрагмента в ароматическом остове молекулы;
- 2) степени сопряжения актуального фрагмента с другими фрагментами остова;
- 3) химической структуры других фрагментов остова, содержащего, в частности, хиральные фрагменты;
- 4) геометрической анизотропии остова при фиксированной длине концевых цепей;
- 5) абсолютной величины T_c , определяемой химической, электронной и геометрической структурой остова;
- 6) наличия других актуальных фрагментов в остове при отсутствии взаимодействия соответствующих степеней свободы.

Поэтому величина dT_c/dQ является характеристикой фрагмента и имеет то же самое значение для различных мезогенов, содержащих данный фрагмент. Это означает, что энергия межмолекулярного взаимодействия в мезофазе является аддитивной величиной, представляющей сумму вкладов от энергий взаимодействия силовых центров, дискретно распределенных по молекуле. Бифенильный и стильбеновый фрагменты можно рассматривать в качестве примера таких центров. Многоцентровая модель мезогенных молекул улучшает оценку температуры T_{NI} в рамках микроскопического расчета [487], позволяет более детально учесть эффекты ближнего порядка [488] и успешно используется в молекулярно-статистической теории ориентационной упорядоченности нематических ЖК [321,327].

Независимость производной dT_c/dQ от величины T_c коррелирует с эмпирически установленной аддитивностью вкладов молекулярных фрагментов в величину T_{NI} [29,30,489]. Отметим аналогию изменения $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q)$ с линейной зависимостью $T_{NI}(\Delta\gamma_X)$ для терминальных заместителей (рис. 3.1), которая с учетом зависимости $\Delta\gamma(Q)$ в формуле (4.4.48) указывает на изменение анизотропии поляризуемости актуального фрагмента как вероятную основную причину изменения T_c в мезогенных соединениях с системой π -сопряженных фрагментов. Особенностью последних является большая величина изменения T_c и изменения $\Delta\gamma$, тогда как в случае терминальных заместителей относительное изменение этих параметров мало.

С другой стороны, при больших изменениях анизотропии $\Delta\gamma$ за счет замены фенильных колец насыщенными циклическими фрагментами корреляция между T_{NI} и $\Delta\gamma$ нарушается (пример – соединения **66-68**). Кажущееся несоответствие этих данных объясняется тем, что фактически сравниваются существенно разные ситуации. В отличие от стерического эффекта заместителей, замена фенильных колец циклогексановыми или бициклооктановыми существенно изменяет электронную структуру мезогенной молекулы и расширяет спектр ее возможных конформационных состояний, а в случае полярных мезогенов типа **66÷68** дополнительно приводит к изменению характера межмолекулярных корреляций, размеров и стабильности димеров [166,167,490-495].

Кроме того, в молекулах **66÷68** замена фенильных колец на насыщенные циклические фрагменты не приводит к заметному изменению средней поляризуемости $\bar{\gamma}$ [155], тогда как уменьшение параметра Q для гомологов ряда пСВ (**66**) сопровождается снижением $\Delta\gamma$ и $\bar{\gamma}$ [156, 236] в соответствии с формулами (4.4.46) и (4.4.48). Это существенно, так как в рамках обобщенной ван-дер-ваальсовой теории нематических ЖК [496], учитывающей дисперсионное притяжение и стерическое отталкивание анизотропных молекул, параметр A в (3.1.3) в основном определяется изотропной составляющей энергии дисперсионного притяжения и, соответственно, величиной $\bar{\gamma}$. Поэтому стерический эффект заместителей обусловлен изменением обеих величин $\Delta\gamma$ и $\bar{\gamma}$ при изменении конформации и π -сопряжения молекулярных фрагментов.

Интересно отметить уменьшение производной dT_{NI}/dQ с ростом длины концевых цепей молекул. Для гомологических рядов **166÷173** с подобным изменением dT_{NI}/dQ в формуле (4.3.30) выполняется неравенство $T_{NI}^{(0)}(n) > T_I$ и функция $T_{NI}^{(0)}(n)$ убывает с ростом n . Вместе с ростом молярного объема $V(n)$ в (4.3.30) это объясняет снижение dT_{NI}/dQ с ростом n для данных соединений. С другой стороны, известно, что удлинение цепей сопровождается усилением продольных смектических корреляций молекул в нематической и изотропной фазах [168,497]. Поэтому на величину T_{NI} и характер перехода N-I существенное влияние оказывает взаимодействие молекулярных ассоциатов, которое может приводить к частичному экранированию стерического эффекта заместителей.

Приведенные выше значения dT_{NI}/dQ для отдельных молекулярных фрагментов и данные по a_1 , полученные из независимых измерений для мезогенных молекул, включающих эти фрагменты, позволяют оценить параметры λ_1 (4.6.21) [34,35,373]. С использованием среднего значения $dT_{NI}/dQ = 85^\circ$ для бифенильного фрагмента мы имеем для гомологов ряда пСВ: $\lambda_1 = 5.53$ (5СВ), 7.86 (7СВ) и 5.78 Дж/см³ (8СВ) [373]. С учетом приведенных в п. 4.6.1 значений $\lambda_1\chi_Q$ (4.6.6) для этих гомологов находим: $\chi_Q = 0.09$ (5СВ), 0.06 (7СВ) и 0.07 см³/Дж (8СВ).

Как и следовало ожидать, восприимчивость χ_Q , являющаяся характеристикой жесткости бифенильного остова молекул пСВ по отношению к изменению параметра Q , слабо зависит от длины алкильной цепи. Значения λ_1 и χ_Q можно использовать далее при анализе перенормировки коэффициента C'_1 в (4.6.23) и влияния рассматриваемой конформационной степени свободы на характер фазовых переходов I–N–SmA (п. 4.6.2).

*Много вопросов еще остается и многое надо
Выяснить, ежели мы к очевидности полной стремимся.
Тут Лукреций Кар*

Г л а в а 6

ОСОБЕННОСТИ СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ЛАТЕРАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ПОЛЯРНЫХ МЕЗОГЕНАХ

6.1. Димеризация полярных молекул в мезофазе

Ниже будут рассматриваться только наиболее простые полярные мезогены с терминальной группой CN, для которой отсутствуют стерические эффекты, характерные для разветвленных групп типа NO₂, NH₂ и N(CH₃)₂. Особенностью полярных мезогенов является их способность к ассоциации в виде димеров с частичным перекрытием остовов и антипараллельной ориентацией дипольных моментов. На это указывают следующие факты.

1. Нарушение зависимостей

$$\epsilon_i, \bar{\epsilon} \sim \mu^2/T, \quad \Delta\epsilon \sim \mu^2 S/T, \quad (6.1.1)$$

предсказываемых теорией диэлектрических свойств нематических ЖК с полярными неассоциированными молекулами [498,499]. Здесь ϵ_i – статическая диэлектрическая проницаемость изотропной фазы ЖК, $\bar{\epsilon}$ и $\Delta\epsilon$ – среднее значение и анизотропия тензора диэлектрической проницаемости в нематической фазе, μ – дипольный момент изолированной молекулы. В действительности для полярных соединений типа 66-69 величины ϵ_i и $\bar{\epsilon}$ уменьшаются с понижением температуры [165].

2. Для изотропной фазы ЖК корреляционный фактор Кирквуда g , определяемый из соотношения [396]

$$\frac{(\epsilon_i - \epsilon_\infty)(2\epsilon_i + \epsilon_\infty)}{\epsilon_i(\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi}{9kT} \sum_n \sum_l (\bar{\mu}_n \cdot \bar{\mu}_l) = \frac{4\pi N}{9kT} g\mu^2, \quad (6.1.2)$$

для полярных мезогенов оказывается меньше единицы, что свидетельствует о преимущественной антипараллельной корреляции молекулярных диполей. Здесь суммирование идет по всем молекулам, N – число молекул в единице объема, ϵ_∞ – диэлектрическая проницаемость изотропной фазы в высокочастотном пределе, связываемая с показателем преломления n_i этой фазы соотношениями $\epsilon_\infty \approx 1.05 n_i^2$ и $\epsilon_\infty = n_i^2$ соот-

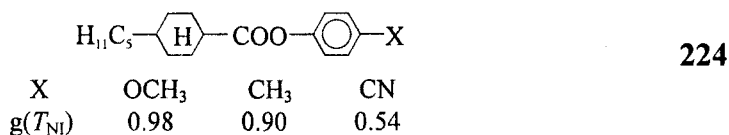
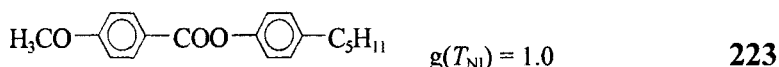
ветственно для полярных и неполярных соединений. Предельные значения $g = 1$ и 0 отвечают отсутствию корреляций и полной антипараллельной взаимной корреляции диполей.

3. Межплоскостное расстояние d в смектиках А, образованных полярными мезогенами, превосходит полную молекулярную длину l и изменяется для разных соединений в интервале $(1.1 \div 1.6)l$ [490], что хорошо коррелирует с моделью антипараллельного взаимного перекрытия полярных остовов типа 83. На относительную устойчивость димеров указывает их наличие в нематической и изотропной фазах полярных мезогенов [168]. На молекулярном уровне имеется динамическое равновесие между концентрацией димеров и мономеров, и константа скорости реакции

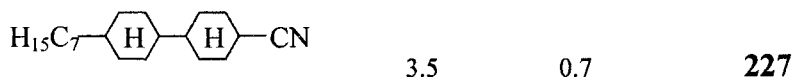
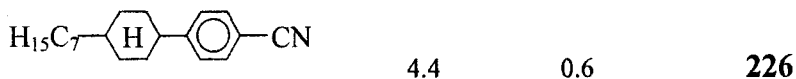
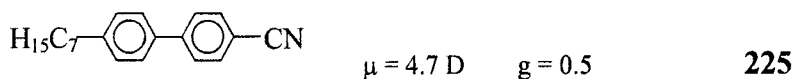


зависит от температуры, фазового состояния и степени упорядоченности молекул.

Различие корреляционных факторов для полярных и неполярных мезогенов хорошо видно на примере следующих соединений [500].



При фиксированной длине молекулы с уменьшением длины цепи сопряжения и мезомерного дипольного момента молекул тенденция к антипараллельной корреляции ослабляется, что следует из сравнения приведенных ниже соединений [165].



Изменение g свидетельствует об изменении константы скорости реакции (6.1.3) и концентрации димеров, что, в свою очередь, влияет на температуры переходов I-N(Ch)-SmA из-за различия как анизотропии формы димеров и мономеров, так и их дисперсионных, полярных и электронных свойств. Таким образом, замещение полярных мезогенов наряду с геометрическим и стерическим эффектами заместителей может приводить к изменению их способности к димеризации, смещению равновесия реакции (6.1.3) и дополнительному изменению T_c .

6.2. Геометрический эффект заместителей в полярных мезогенах

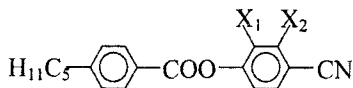
При наличии в молекуле терминального фенильного кольца с полярной электронно-донорной или акцепторной группой в *пара*-положении геометрический эффект латерального заместителя этого кольца зависит от электронных свойств заместителя, места его введения в фенильное кольцо и отличается от геометрического эффекта данного заместителя в других фенильных кольцах или мостиковых фрагментах той же молекулы. Это связано с тем, что введение заместителя в *орто*- или *мета*-положения полярного фенильного кольца наряду с изменением дипольного момента молекулы μ существенно влияет на распределение электронной плотности кольца. Например, благодаря наличию резонансных валентных структур



228

мезомерный эффект акцепторных полярных групп типа CN и NO₂ приводит к недостатку электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях кольца, не изменяя её в *мета*-положениях. Поэтому введение донорных заместителей X типа галогенов в *орто*-положение по отношению к терминальной полярной группе снижает неоднородность распределения электронной плотности в кольце и степень делокализации мезомерного дипольного момента. Однако продольная составляющая дипольного момента молекулы при этом увеличивается за счет одинаковой ориентации продольной составляющей момента μ_σ связи C–X и момента μ замещаемой молекулы.

Индуктируемая заместителем компенсация неоднородности мезомерного разделения зарядов должна приводить в обоих случаях *орто*- и *мета*-замещения к снижению степени ассоциации молекул и возрастанию фактора g , тогда как различие последнего для *мета*- и *орто*-замещения определяется изменением суммарного дипольного момента молекулы и поэтому зависит также от электронной структуры других фрагментов, участвующих или не участвующих в образовании димеров.



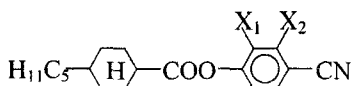
229

| X_1 | X_2 | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ | $g(T_{NI})$ |
|-------|-------|--------|----------|---|----------------------|-------------|
| H | H | • 64.3 | (• 56.8) | • | | 0.7 |
| F | H | • 53.5 | • 55 | • | 1.8 | 0.8 |
| H | F | • 30 | (• 20) | • | 36.8 | 1.0 |

В соединениях **229** [117,501,502] заместитель X_2 гораздо сильнее снижает T_{NI} , чем заместитель X_1 , что коррелирует с увеличением фак-

тора g , причем для заместителя X_2 наблюдается отсутствие ассоциатов. Величина $\Delta T_{NI}(H-X_2)$ здесь вдвое больше среднего значения $\langle \Delta T_{NI}(H-F) \rangle \approx 18^\circ$ при геометрическом эффекте замещения неполярных мезогенов. Кроме того, благодаря димеризации молекул здесь, в отличие от неполярного соединения **20**, наблюдается экранирование геометрического эффекта заместителя X_1 , что приводит к незначительному изменению T_{NI} .

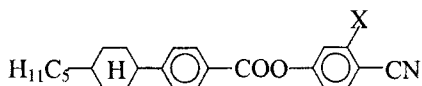
Как и в случае неполярных соединений **20–15–19**, замена незамененных циклических фрагментов остова на более объемные сопровождается усилением экранирования заместителя X_1 [117,503]. Это видно из сравнения соединений **229** и **230**.

**230**

| X_1 | X_2 | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ | $g(T_{NI})$ |
|-------|-------|--------|--------|---|----------------------|-------------|
| H | H | • 47.2 | • 79.4 | • | | 0.6 |
| F | H | • 75.5 | • 93.5 | • | -14.1 | 0.75 |
| H | F | • 40 | • 42 | • | 37.4 | 0.7 |

Дальнейшая замена циклогексанового кольца на бициклооктановое сопровождается возрастанием значений $\Delta T_{NI}(H-X)$ для X_1 - и X_2 -заместителей соответственно до -24 и 44°C [503]. В соединении **230**, как и в **229**, латеральное замещение приводит к увеличению g , но соотношение параметров $g(X_1)$ и $g(X_2)$ противоположно. Поэтому прямой корреляции между изменением параметров g и T_{NI} не наблюдается.

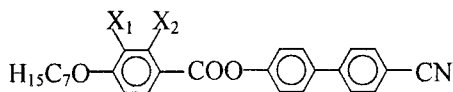
Относительные изменения $\Delta T_{NI}(X-Y)$ для полярных мезогенов больше, чем для неполярных. Для соединений **231** [117]

**231**

| X | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|----|-------|-------|---|----------------------|
| H | • 111 | • 225 | • | |
| F | • 91 | • 195 | • | 30 |
| Cl | • 82 | • 142 | • | 83 |

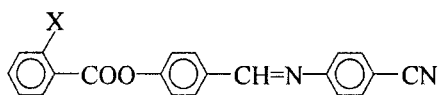
значения $\Delta T_{NI}(H-Cl)$ и $\Delta T_{NI}(F-Cl)$ вдвое больше средних величин для неполярных мезогенов (табл. 2.1). Существенное увеличение $\Delta T_{NI}(H-X)$ при ориентации связи $C-X$ параллельно связи $C\equiv N$ по сравнению с ориентацией связи $C-X$ антипараллельно связи $C\equiv N$ наблюдается и при замещении фенильного кольца, не связанного с полярной группой, в соединении **232** [58]. Наличие смектической фазы при X_1 -замещении указывает на более высокую степень антипараллельной корреляции молекул в этом случае, чем при X_2 -замещении, что согласуется с факторами g для **230**. Дополнительное увеличение ΔT_{NI} для X_2 -замеще-

ния в **232** может быть связано со стерическим эффектом заместителя, приводящим к увеличению двугранного угла между плоскостями замещаемого фенильного кольца и фрагмента COO, что сопровождается ослаблением полярного сопряжения акцепторной группы COO с донорной алкоксильной цепью.

**232**

| X_1 | X_2 | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-------|-------|-------|---------|---------|---|----------------------|
| H | H | • 89 | — | • 246 | • | |
| Cl | H | • 89 | • 133.5 | • 191 | • | 55 |
| H | Cl | • 101 | — | • 171.5 | • | 74.5 |

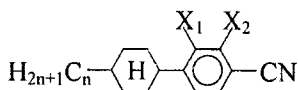
В соединении **233** [504]

**233**

| X | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|----|-------|-------|---|----------------------|
| H | • 178 | • 208 | • | |
| Br | • 126 | • 156 | • | 52 |

без терминального донорного фрагмента значение $\Delta T_{NI}(H-Br)$ практически совпадает со средней величиной $\langle \Delta T_{NI}(H-Br) \rangle$ для неполярных мезогенов (табл. 2.1). Здесь X-замещение не влияет на степень димеризации молекул. Вероятность последней мала из-за большого угла ϕ между плоскостью азометинового мостика и N-фенильного кольца, что обусловлено полярным сопряжением между неподеленной электронной парой азота в этом мостике и сильным акцептором CN через фенильное кольцо.

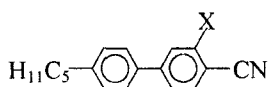
Сравнение X_2 -замещенных соединений **229**, **231** и **232** показывает уменьшение $\Delta T_{NI}(H-X)$ для фиксированного заместителя с ростом длины молекулы, как и в случае неполярных соединений. Вследствие этого сильное отклонение $\Delta T_{NI}(H-X)$ от средних значений $\langle \Delta T_{NI}(H-X) \rangle$ для неполярных соединений наблюдается для замещенных цианобифенилов **234** [117].

**234**

| n | X_1 | X_2 | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|---|-------|-------|--------|--------|---|----------------------|
| 5 | H | H | • 31 | • 55 | • | |
| | H | F | • 17 | (• 11) | • | 44 |
| 7 | H | H | • 30 | • 59 | • | |
| | F | H | • 39.5 | • 58.6 | • | 0.4 |

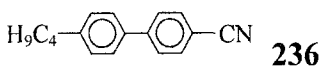
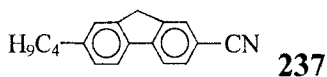
В отличие от неполярного соединения **31**, здесь, благодаря димеризации молекул, наблюдается сильное экранирование заместителя X_1 . При

X_2 -замещении, препятствующем димеризации, величина $\Delta T_{NI}(H-X_2)$ выше, чем для соединений **229–231**. Еще более сильное изменение T_{NI} характерно для замещенного соединения **235** [45], для которого димеры **83** характеризуются более сильным перекрытием молекулярных остовов, чем для молекул **234**.

**235**

Здесь замена $X = H$ на F приводит к снижению T_{NI} на 50° , т.е. около 30° изменения T_{NI} обусловлено разрушением димеров для замещенных молекул.

Рассмотренное влияние заместителей на процессы димеризации при современном уровне понимания и контроля последних затрудняет корректное количественное выделение вклада стерического эффекта заместителей в изменение T_{NI} . Например, переход от неплоской молекулы **236** к плоской молекуле **237** [58]

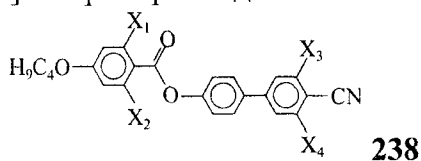
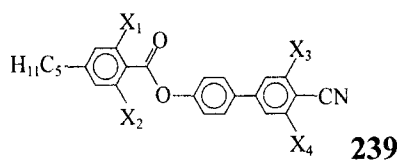
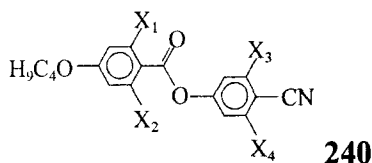
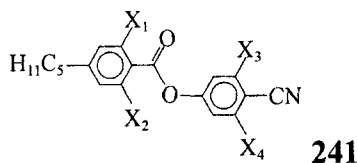
**236****237**

Cr N I
• 48 (• 16.5) •

Cr N I
• 63.5 (• -23) •

повышает T_{CrN} на 15.5° , но понижает T_{NI} на 39.5° вследствие препятствий к образованию димеров молекулами **237** из-за стерических затруднений, связанных с объемным флуореновым мостиком $-CH_2-$ и продолльным изгибом остова вдоль оси 4–4' (**190**).

Влияние многократного замещения полярных мезогенных молекул на температуры переходов Cr–N–I подробно исследовано в работе [505] на примере соединений **238–241**.

**238****239****240****241**

На рис. 6.1 и 6.2 представлены зависимости температур T_{CrN} и T_{NI} для каждого из этих соединений от числа n (m) заместителей – атомов F в положениях $X_{1,2}$ ($X_{3,4}$). Для всех замещенных соединений **238**, **239** нематическая фаза энантиотропна, а для соединений **240**, **241** – монотропна, или отсутствует. В последнем случае, характерном для **240** ($n/2$, $2/0$) и **241** ($2/m$), приведенные значения T_{NI} соответствуют виртуально-

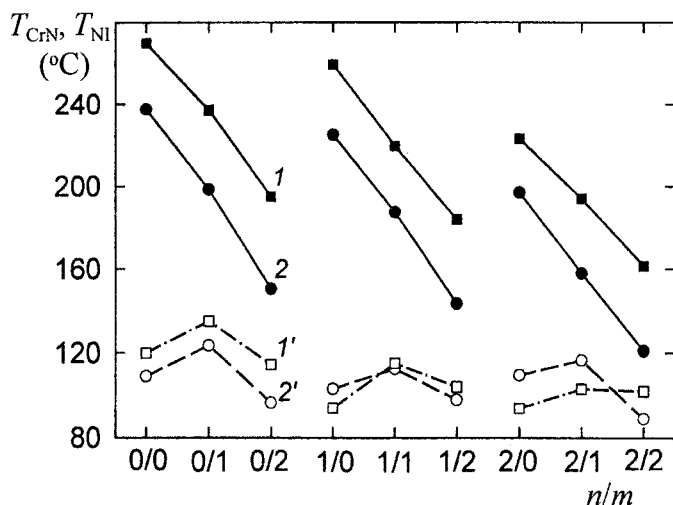


Рис. 6.1. Зависимости температур T_{NI} (1, 2) и T_{CrN} (1', 2') для соединений 238 (1, 1') и 239 (2, 2') от числа n (m) атомов F в положениях $X_{1,2}$ ($X_{3,4}$).

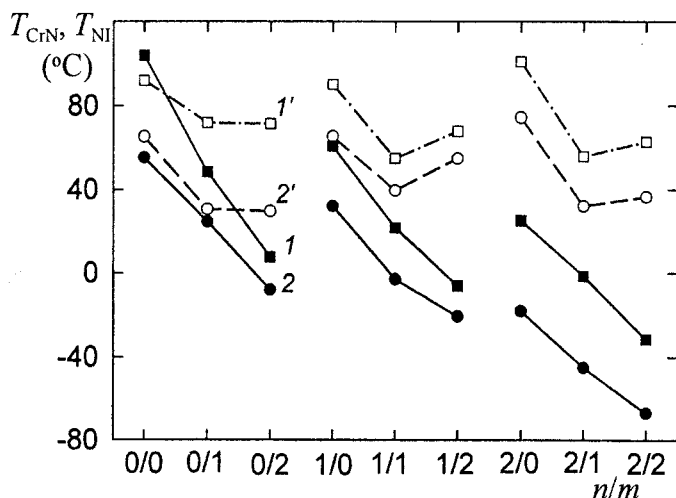


Рис. 6.2. Зависимости температур T_{NI} (1, 2) и T_{CrN} (1', 2') для соединений 240 (1, 1') и 241 (2, 2') от числа n (m) атомов F в положениях $X_{1,2}$ ($X_{3,4}$).

му переходу N-I и получены экстраполяцией данных для нематических смесей. Несмотря на эти различия, наблюдаемые закономерности изменения $T_{NI}(n/m)$ для обеих пар соединений подобны.

При одинаковых значениях n/m величины T_{NI} для молекул 238 (240) с более сильной донорной алкоксильной концевой цепью на 15–40° выше тех же для молекул 239 (241) с алкильной цепью, как и в случае неполярных мезогенов. Это относится также к значениям T_{CrN} для молекул 238, 239 с $n = 0$ и всех замещенных молекул 240, 241. В отличие от температур T_{CrN} , значения T_{NI} изменяются монотонно и существенно зависят от конформации молекулы. Однократное замещение цианфенильного кольца более сильно снижает T_{NI} , чем однократное замещение бензойного кольца. Введение второго заместителя в ци-

анфенильное кольцо сопровождается почти аддитивным снижением T_{NI} . Это связано с тем, что в **240**, **241** плоскость данного кольца образует угол $\varphi \approx 60-70^\circ$ с плоскостью фрагмента C(O)O и оба заместителя $X_{3(4)}$ приводят к увеличению ширины молекулы. Для соединений **238**, **239** плоскости цианфенильного кольца и фрагмента C(O)O также некопланарны.

Повторное замещение бензойного кольца вызывает более сильное снижение T_{NI} , чем следовало бы ожидать при выполнении принципа аддитивности. Причиной этого может быть то, что при однократном замещении бензойного кольца из-за электростатического отталкивания электронных оболочек атомов фтора в положении X_1 и кислорода карбонильной группы вероятным местом положения заместителя является X_2 с частичным экранированием геометрического эффекта заместителя. Введение второго заместителя в положение X_1 наряду с уширением молекулы сопровождается увеличением угла между плоскостями замещаемого кольца и карбонильной группы, что ведет к ослаблению их сопряжения и снижению анизотропии молекулярной поляризуемости.

На примере соединений **238**, **239** видно, что последовательное замещение каждого из колец сопровождается сужением интервала нематической фазы по мере увеличения числа заместителей из-за слабого нерегулярного изменения температур плавления и сильного снижения T_{NI} .

Интересно сравнить эти данные с проявлением геометрического эффекта латеральных заместителей в терминальном кольце с менее полярными атомами галогенов в *пара*-положении. Для полярных соединений **242** [20]

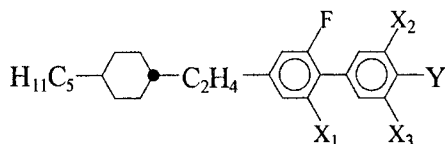
242

| X_1 | X_2 | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-------|-------|------|-------|---|----------------------|
| H | H | • 86 | • 149 | • | |
| F | H | • 51 | • 131 | • | 18 |
| H | F | • 85 | • 125 | • | 24 |
| F | F | • 46 | • 105 | • | 44 |

величина $\Delta T_{NI}(X_1 = F)$ совпадает со средним значением для неполярных соединений, тогда как $\Delta T_{NI}(X_2 = F)$ несколько больше в согласии с данными для **238**, **239**. Значение $\Delta T_{NI}(X_{1,2} = F)$ почти совпадает с суммой $\Delta T_{NI}(X_1 = F)$ и $\Delta T_{NI}(X_2 = F)$.

Для соединений **243** [506] независимо от концевого атома галогена в полярном кольце значения $\Delta T_{NI} = 21$ и 24.1° для *орто*-F-заместителя этого кольца несколько больше среднего значения $\langle \Delta T_{NI}(H-F) \rangle = 18^\circ$ для неполярных мезогенов и близки к аналогичной величине для

соединения **242**. При увеличении числа *орто*-F-заместителей в терминальном кольце изменение ΔT_{NI} , приходящееся на каждый последующий заместитель, снижается. Однако средние значения $\Delta T_{NI} = 19.4$ и 18.1° , приходящиеся на один *орто*-F-заместитель в терминальном кольце соответственно при атомах F и Cl в *пара*-положении, совпадают с $\langle \Delta T_{NI}(H-F) \rangle$.

**243**

| X_1 | X_2 | X_3 | Y | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-------|-------|-------|----|----|------|----------|----------------------|
| F | H | H | F | • | 91.0 | (• 67.6) | • |
| F | F | H | F | • | 40.0 | • 46.6 | • 21.0 |
| F | F | F | F | • | 65.5 | (• 28.8) | • 38.8 |
| H | H | H | Cl | • | 65.5 | • 122.8 | • |
| H | F | H | Cl | • | 50.5 | • 98.7 | • 24.1 |
| F | H | H | Cl | • | 54.0 | • 91.0 | • |
| F | F | H | Cl | • | 47.2 | • 74.5 | • 16.5 |
| F | F | F | Cl | • | 66.0 | (• 60.8) | • 30.2 |

Таким образом, для мезогенных молекул с умеренно полярными концевыми группами типа галогенов, CH_3 , OCH_3 и другими, не приводящими к образованию молекулярных ассоциатов, при количественном учете геометрического эффекта латеральных F-заместителей можно использовать значение $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) = 18^\circ$.

6.3. Стерический эффект заместителей в полярных производных бифенила, терфенила, стильбена и эфиров коричных кислот

Ввиду различного проявления геометрического эффекта заместителей в слабо- и сильно-полярных мезогенах сначала рассмотрим проявления стерического эффекта заместителей для слабополярных молекул, не образующих в мезофазе димеров или ассоциатов. Обратимся к производным **244** с $Y = F, Cl$ [506], Br [507], SCH_3 и OCH_3 [508]. Отсюда видно, что в ростом угла ϕ между фенильными кольцами бифенильного фрагмента в соответствии с данными табл. 5.1 наблюдается монотонное снижение T_{NI} , причем имеет место слабая неэквивалентность проявления заместителей X_1 и X_2 при $Y = F$ или Cl , а также возрастание ΔT_{NI} для заместителя X_1 в ряду $Y = F, Cl, Br$ и неизменность ΔT_{NI} для заместителя X_2 в ряду $Y = F, Cl, SCH_3, OCH_3$.

Для обсуждаемых объектов, изоморфных соединениям **242** и **243**, исключение вклада геометрического эффекта заместителей с использованием значения $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) = 18^\circ$, приходящегося на один латераль-

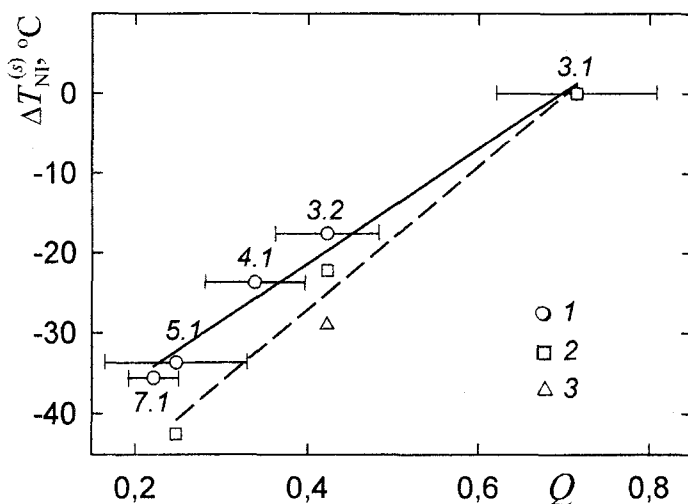
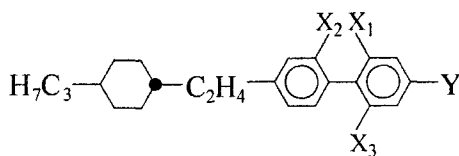


Рис. 6.3. Изменение $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q)$ за счет стерического эффекта заместителей для соединений **244** с $Y = F$ (1), Cl (2), Br (3). Сплошная и штриховая линии – интерполяция данных с $Y = F$ и Cl. Цифрами указаны номера фрагментов из табл. 5.1.



244

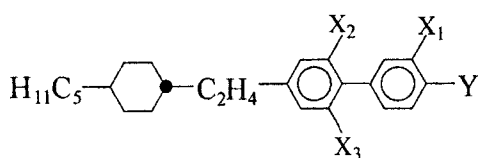
| X_1 | X_2 | X_3 | Y | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-------|-------|-------|---------|----|-------|----|----------------------|
| H | H | H | F | • | 76.7 | • | 126.7 |
| F | H | H | F | • | 62.0 | • | 93.5 |
| H | F | H | F | • | 47.0 | • | 88.7 |
| F | H | F | F | • | 102.0 | (• | 67.0) |
| F | F | H | F | • | 91.8 | (• | 57.0) |
| F | F | F | F | • | 83.0 | (• | 36.1) |
| H | H | H | Cl | • | 101.2 | • | 158.2 |
| F | H | H | Cl | • | 46.7 | • | 116.0 |
| H | F | H | Cl | • | 72.1 | • | 120.0 |
| F | F | H | Cl | • | 38.3 | • | 79.7 |
| H | H | H | Br | • | 128.0 | • | 162.0 |
| F | H | H | Br | • | 61.0 | • | 115.0 |
| H | H | H | SCH_3 | • | 92.0 | • | 165.0 |
| H | F | H | SCH_3 | • | 72.0 | • | 127.0 |
| H | H | H | OCH_3 | • | 96.0 | • | 175.6 |
| H | F | H | OCH_3 | • | 60.0 | • | 143.0 |

ный заместитель F, позволяет выделить вклад $\Delta T_{NI}^{(s)}$, обусловленный чисто стерическим эффектом заместителей для каждого из фрагментов табл. 5.1, присутствующих среди рассматриваемых соединений. Для $X_{1,2}$ -F- и $X_{1,3}$ -F-замещенных молекул с $Y = F, Cl$ с учетом аддитивности геометрического эффекта обоих заместителей при определении $\Delta T_{NI}^{(s)}$

использовалось выражение (5.2.1) с $\Delta T_{NI}^{(g)} = 2 \Delta T_{NI}^{(g)}(H-F)$, а для $X_{1-3}-F$ -замещенной молекулы с $Y = F$ принималось $\Delta T_{NI}^{(g)} = 2.5 \Delta T_{NI}^{(g)}(H-F)$ с учетом частичного экранирования геометрического эффекта заместителя X_1-F при наличии X_3-F . Зависимости $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q)$ для соединений **244** с $Y = F$ и Cl приведены на рис. 6.3.

Как видно из рисунка, для обеих серий соединений наблюдаются линейные зависимости $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q)$ со значениями $dT_{NI}/dQ = 71.8$ (сплошная линия) и 89.4° (штриховая), близкими к тем же для неполярных соединений **166–170, 173, 187**. Для X_2-F -замещенных объектов **244** при $Y = SCH_3$ и ONH_2 значения $\Delta T_{NI}^{(s)} = 20$ и 14.6° (фрагмент 3.2 табл. 5.1) также согласуются с аналогичными данными при $Y = F, Cl$.

Для соединений **245** [506]



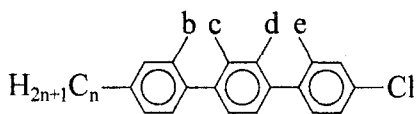
245

| X_1 | X_2 | X_3 | Y | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-------|-------|-------|------------------|----|------|---|----------------------|
| H | F | H | Cl | • | 65.0 | • | 122.8 |
| H | F | F | Cl | • | 54.0 | • | 91.0 |
| F | F | H | Cl | • | 50.5 | • | 98.7 |
| F | F | F | Cl | • | 35.9 | • | 74.5 |
| H | F | H | OCF ₃ | • | 91.8 | • | 93.0 |
| H | F | F | OCF ₃ | • | 49.0 | • | 65.8 |

при переходе от X_2-F -замещенных к $X_{2,3}-F$ -замещенным объектам наблюдается снижение T_{NI} в результате суммарного проявления геометрического эффекта заместителя X_3 и сопутствующего снижения параметра Q от $Q_{(1)}(X_2 = F) = 0.422$ (фрагмент 3.2, табл. 5.1) до $Q_{(2)}(X_{2,3} = F) = 0.338$ (фрагмент 4.1). Изменение $\Delta T_{NI} = T_{NI}(X_2 = F) - T_{NI}(X_{2,3} = F)$ дается формулой (5.4.2). Используя $\Delta T_{NI}^{(g)} = 18^\circ$ и среднее значение $\Delta T_{NI}(H-X) = 28^\circ$ для пар соединений с $X_1 = H$ и F при $Y = Cl$, из (5.4.2) получаем значения $dT_{NI}/dQ = 119.1$ ($Y = Cl$) и 109.5° ($Y = OCF_3$), близкие между собой и к аналогичным величинам для неполярных соединений **171** с короткими концевыми цепями и производных терфенила **231–215** с $R_1 \neq R_2$.

Для асимметричных слабополярных производных терфенила **246** [509] наблюдается слабая неэквивалентность влияния заместителя в положениях b и c , или двух заместителей в положениях $(b + d)$ и $(c + e)$, на термостабильность нематической и смектической фаз. Моно- и ди-замещенные соединения, содержащие заместитель в положении b , имеют более высокие значения T_{NA} и T_{NI} . Переход от b - или c -замещенных **246** соответственно к $(b + d)$ - или $(c + e)$ -замещенным сопровождается дополнительным уширением молекулы и изменением $\Delta Q^{(2)}$

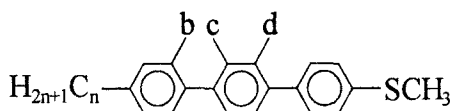
для одной степеней свободы внутреннего вращения терфенила при фиксированном значении $\Delta Q^{(1)}$ для другой степени свободы. Результирующее изменение ΔT_{NI} дается формулой (5.4.1), из которой с использованием $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) = 33.3^\circ$ для переходов $b \rightarrow (b+d)$ и $c \rightarrow (c+e)$ от моно- к дизамещенным **246** получаем соответственно $\Delta T_{NI}^{(s)}[\Delta Q^{(2)}] = 23.2$ и 24 ($n = 3$), 17.8° ($n = 5$) в согласии с результатами способов S3, S4 оценки $\Delta T_{NI}^{(s)}[\Delta Q^{(2)}]$ для неполярных производных терфенила.

**246**

| n | b | c | d | e | Cr | SmA | N | I |
|-----|---|---|---|---|---------|-----------|---------|---|
| 3 | F | H | H | H | • 124.9 | • 132.0 | • 169.2 | • |
| —“— | H | F | H | H | • 126.5 | (• 125.7) | • 162.5 | • |
| —“— | F | H | F | H | • 91.6 | — | • 112.7 | • |
| —“— | H | F | H | F | • 75.0 | — | • 105.2 | • |
| 5 | H | F | H | H | • 96.3 | • 134.2 | • 157.6 | • |
| —“— | H | H | H | F | • 64.8 | • 151.0 | • 158.8 | • |
| —“— | F | H | F | H | • 60.3 | — | • 117.7 | • |
| —“— | H | F | H | F | • 68.0 | — | • 105.5 | • |

Переход от е-замещенного к (с + е)-замещенному гомологу **246** с $n = 5$ связан с уширением молекулы и изменением $\Delta Q^{(1)}$ при фиксированном $\Delta Q^{(2)}$. Результирующее изменение ΔT_{NI} дается той же формулой (5.4.1), из которой получаем $\Delta T_{NI}^{(s)}[\Delta Q^{(1)}] = 20^\circ$ в полном согласии с результатами способа S3 оценки $\Delta T_{NI}^{(s)}[\Delta Q^{(1)}]$ для производных терфенила.

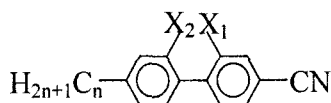
Использование перехода $c \rightarrow (b+d)$ от моно- к дизамещенным **246** для оценки $\Delta T_{NI}^{(s)}[\Delta Q^{(2)}]$ менее корректно из-за стмеченной повышенной стабильности b-замещенных производных **246**, вследствие чего такой переход характеризуется заниженными значениями $\Delta T_{NI} = 49.8$ ($n = 3$) и 45.9° ($n = 5$). Аналогичная ситуация наблюдается для производных **247** [508].

**247**

| n | b | c | d | Cr | SmB | SmA | N | I |
|-----|---|---|---|-------|-------|-------|-------|---|
| 3 | H | F | H | • 100 | • 108 | • 112 | • 168 | • |
| —“— | F | H | F | • 104 | — | — | • 123 | • |
| 5 | H | F | H | • 94 | — | • 116 | • 165 | • |
| —“— | H | F | H | • 98 | — | — | • 121 | • |

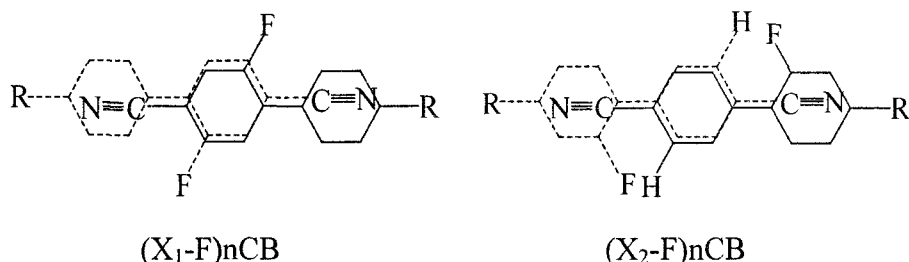
Здесь переход от с-замещенных к (b + d)-замещенным также характеризуется заниженными значениями $\Delta T_{NI} = 45$ ($n = 3$) и 44° ($n = 5$), близкими к тем же для гомологов **246**.

Переходя к обсуждению сильнополярных мезогенов с концевой группой CN, отметим, что, как и для рассмотренных выше соединений **236** и **237**, отличительной особенностью замещенных 4-*n*-алкил-4'-цианобифенилов **248** [507]

**248**

| n | X ₁ | X ₂ | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|----|----------------|----------------|------|--------|---------|---|----------------------|
| 3 | H | H | • 66 | — | (• 25) | • | |
| | F | H | • 71 | — | [• 7] | • | 18 |
| | H | F | • 90 | — | [• -11] | • | 36 |
| 5 | H | H | • 22 | — | • 35 | • | |
| | F | H | • 51 | — | (• 22) | • | 13 |
| | H | F | • 59 | — | [• 0] | • | 35 |
| 7 | H | H | • 30 | — | • 43 | • | |
| | F | H | • 56 | — | (• 29) | • | 14 |
| | H | F | • 46 | — | [• 4] | • | 39 |
| 12 | H | H | • 48 | • 58 | — | • | |
| | F | H | • 67 | (• 44) | — | • | 14 |
| | H | F | • 63 | — | (• 24) | • | 34 |

являются более высокие температуры плавления кристаллической фазы фторированных объектов по сравнению с нефторированными. Для X_1 -замещенных соединений депрессия T_{NI} составляет $13 \div 18^\circ$ и значительно меньше, чем для X_2 -замещенных ($35 \div 39^\circ$), что выше отмечалось для соединений **229**–**232** и обусловлено влиянием положения заместителя на способность молекул к образованию ассоциатов. Как показал анализ [507], X_2 -замещение молекулы **248** препятствует образованию димеров из-за стерического взаимодействия атома F одной молекулы с *орто*-атомами H (по отношению к CN-группе) второй молекулы димера. Из приведенного ниже рисунка видно,

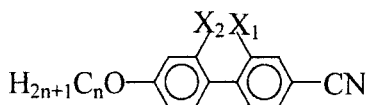


что при X_1 -замещении таких затруднений не возникает. Это может приводить к понижению степени димеризации X_2 -замещенных моле-

кул и дополнительному снижению T_{NI} по сравнению с X_1 -замещением. По данным [28], корреляционный фактор $g = 0.67$ для $(X_2-F)5CB$ больше, чем 0.62 для $(X_1-F)5CB$, что согласуется с такой интерпретацией. На более высокую концентрацию димеров для гомологов с $n = 12$ при X_1 -замещении **248**, чем при X_2 -замещении, указывает также сохранение смектической А фазы в первом случае и ее упразднение с появлением нематической фазы – во втором случае. Наконец, при X_1 -замещении для гомологов с $n = 5$ и 7 нематическая фаза остается монотропной, а при X_2 -замещении она отсутствует, и приведенные значения T_{NI} для виртуальных переходов N–I получены экстраполяцией границ фазовой диаграммы жидкокристаллических смесей, содержащих данные соединения в качестве компонентов.

Отметим, что для неполярных соединений **168**, **170** или слабополярных соединений **244** введение заместителя в положения 2 или 2' оказывает почти одинаковое влияние на T_{NI} .

Изменение температуры T_{NA} для **248** зависит от положения заместителей так же, как и изменение T_{NI} , причем соответствующие значения $\Delta T_c(H-X)$ для этих фазовых превращений близки. Переход от энантиотропных к монотропным или виртуальным превращениям N–I при замещении связан с повышением T_{CrN} и понижением T_{NI} .

**249**

| n | X ₁ | X ₂ | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|----|----------------|----------------|-------|--------|--------|---|----------------------|
| 2 | H | H | • 102 | – | (• 90) | • | |
| | F | H | • 81 | – | (• 70) | • | 20 |
| | H | F | • 76 | – | (• 49) | • | 41 |
| 4 | H | H | • 78 | – | (• 75) | • | |
| | F | H | • 56 | – | • 59 | • | 16 |
| | H | F | • 57 | – | (• 35) | • | 40 |
| 6 | H | H | • 57 | – | • 75 | • | |
| | F | H | • 56 | – | • 60 | • | 15 |
| | H | F | • 55 | – | (• 41) | • | 34 |
| 8 | H | H | • 54 | • 67 | • 80 | • | |
| | F | H | • 30 | – | • 63 | • | 17 |
| | H | F | • 25 | – | • 46 | • | 34 |
| 11 | H | H | • 71 | • 87 | – | • | |
| | F | H | • 73 | (• 68) | – | • | 19 |
| | H | F | • 56 | • 47 | • 52) | • | 35 |

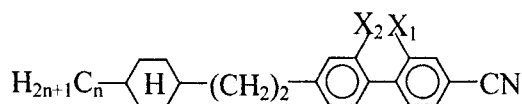
В отличие от алкильных производных, в алкоксицианобифенилах **249** [507] наблюдается понижение температур плавления нематогенов при замещении независимо от положения заместителя. Этим объясняется сохранение энантиотропных и монотропных фаз при замещении.

Для X_1 - и X_2 -заместителей депрессии температур T_{NI} составляют соответственно $15 \div 20$ и $34 \div 41^\circ$ и близки к тем же для алкильных производных. В случае X_2 -замещенных соединений **248**, **249** значения $\Delta T_{NI}(H-X_2)$ близки к аналогичным величинам для слабополярных объектов **244**, не подверженных димеризации в мезофазе.

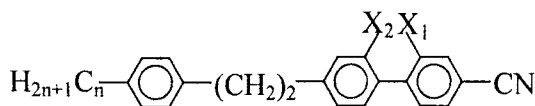
Для гомолога **249** с $n = 8$ наблюдается типичное для неполярных молекул с достаточно короткими цепями упразднение фазы SmA при замещении в оба положения $X_{1,2}$. Депрессии температур T_{NA} и T_{NI} имеют близкие значения.

На ослабление димеризации молекул при X_2 -замещении по сравнению с X_1 -замещением указывает появление нематической фазы гомолога $n = 11$, а также энантиотропный характер нематической фазы в X_2 -замещенных гомологах $n = 6, 8$.

В отличие от неполярных аналогов **168**–**171** в гомологических рядах **248**, **249** наблюдается более слабая зависимость $\Delta T_c(H-X)$ от длины цепей для обоих переходов I–N и N–SmA. Величина $\Delta T_c(H-X)$ зависит от длины остова, что видно на примере соединений **250**, **251** [507].

**250**

| n | X ₁ | X ₂ | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|---|----------------|----------------|----|-----|-------|---|----------------------|
| 3 | H | H | • | 77 | – | • | 194 |
| | F | H | • | 89 | – | • | 168 |
| | H | F | • | 65 | – | • | 161 |
| 5 | H | H | • | 79 | • 86 | • | 184 |
| | F | H | • | 76 | – | • | 166 |
| | H | F | • | 71 | – | • | 157 |
| 7 | H | H | • | 73 | • 153 | • | 175 |
| | F | H | • | 74 | • 108 | • | 157 |
| | H | F | • | 72 | – | • | 150 |

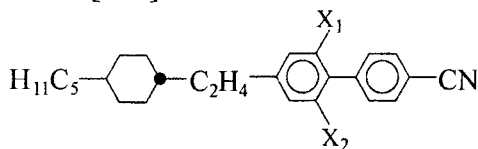
**251**

| n | X ₁ | X ₂ | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|---|----------------|----------------|----|----|---|----------------------|
| 3 | H | H | • | 82 | • | 143 |
| | F | H | • | 92 | • | 122 |
| 5 | H | H | • | 60 | • | 136 |
| | F | H | • | 82 | • | 116 |

Замена неполярного фенильного кольца на циклогексановое в **250**, **251** практически не влияет на величину $\Delta T_{NI}(H-X)$. Значения $\Delta T_{NI}(H-X)$ для X_1 -замещенных **250**, **251** ($18 \div 26^\circ$) несколько выше, а для X_2 -заме-

щенных ($25 \div 33^\circ$) ниже тех же для соединений **248**, **249**. Для седьмого гомолога **250** наблюдается упразднение смектической фазы при X_2 -замещении и ее сохранение при X_1 -замещении, что указывает на более слабую способность к димеризации для X_2 -замещенных молекул.

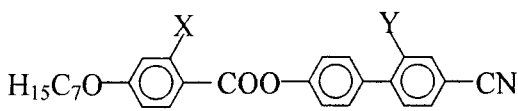
Для соединений **252** [506]

**252**

| X_1 | X_2 | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X_2)$ |
|-------|-------|----|-------|---|------------------------|
| F | H | • | 71.0 | • | 158.0 |
| F | F | • | 123.0 | • | 131.0 |

использование формулы (5.4.2) и $\Delta T_{NI}^{(g)} = 18^\circ$ дает величину $dT_{NI}/dQ = 107.1^\circ$ близкую к той же для изоморфных слабополярных соединений **245**.

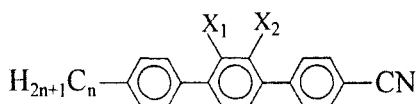
Трудность выделения вклада $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-X)$ из общего изменения $\Delta T_{NI}(H-X)$ при замещении полярного актуального фрагмента показывает сравнение соединений **250**, **251** и **253** [58].

**253**

| X | Y | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-----------------|-----------------|----|-----|---|----------------------|
| H | H | • | 89 | • | 246 |
| CH ₃ | H | • | 79 | • | 170.7 |
| H | CH ₃ | • | 105 | • | 160 |

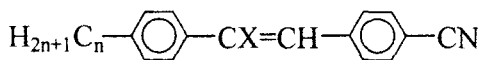
Если для **250** и **251** значение $\Delta T_{NI}(H-X_1)$ близко к типичным средним значениям для F-замещенных неполярных мезогенов (рис. 5.1), то $\Delta T_{NI}(H-Y)$ в **253** значительно превосходит соответствующее ожидаемое значение $\Delta T_{NI}^{(s)} \approx 35^\circ$ для заместителя CH_3 . С другой стороны, используя формулу (5.2.1) и величину $\langle \Delta T_{NI}(H-CH_3) \rangle = 43.5^\circ$ в качестве $\Delta T_{NI}^{(g)}$, получаем из $\Delta T_{NI}(H-Y)$ для **253** значение $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-Y) = 32^\circ$, близкое к ожидаемому для неполярных мезогенов. Однако использование в качестве $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-Y)$ значения $\Delta T_{NI}(H-X)$ для **253** дает с учетом (5.2.1) значительно меньшую величину $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-Y) = 10.6^\circ$. Наконец, использование для **253** в качестве $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-Y)$ значения $\Delta T_{NI}(H-X_1)$ для соединения **232** на основании близости величин $\langle \Delta T_{NI}(H-Cl) \rangle$ и $\langle \Delta T_{NI}(H-CH_3) \rangle$ для неполярных мезогенов дает с учетом (5.2.1) для Y-замещения **253** величину $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-Y) = 31^\circ$, близкую к найденной выше для первого способа учета $\Delta T_{NI}^{(g)}$. Таким образом, в случае полярных мезогенов результат оценки $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-X)$ неоднозначен и существенно зависит от способа учета вклада $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-X)$.

Пример полярных производных терфенила **254** [20,58,508] показывает, что влияние замещения на способность молекул к димеризации является для полярных ассоциированных мезогенов столь же существенным фактором изменения T_{NI} , как и изменение ширины молекулы, ее полярных и дисперсионных свойств. При $X_1(F)$ -замещении использование формулы (5.4.1) и значения $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) = 33.3^\circ$ дает для $n = 3$ и 5 величины $\Delta T_{NI}^{(s)}[\Delta Q^{(1)}] = 17.8$ и 15.7° близкие к тем же для неполярных производных терфенила **206–210** и бифенила (рис. 5.1). Для гомолога с $n = 5$ значение $\Delta T_{NI}(H-X_2=F)$ вдвое больше значения $\Delta T_{NI}(H-X_1=F)$, как и для производных бифенила **248, 249**.

**254**

| n | X ₁ | X ₂ | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|---|-----------------|-----------------|----|-------|---|----------------------|
| 3 | H | H | • | 182.0 | • | 257.5 |
| | F | H | • | 86.2 | • | 205.4 |
| | CH ₃ | H | • | 101.0 | • | 113.4 |
| 5 | H | H | • | 130.0 | • | 239.0 |
| | F | H | • | 97.0 | • | 189.0 |
| | H | F | • | 82.0 | • | 143.0 |
| | CH ₃ | H | • | 85.4 | • | 101.8 |
| | H | CH ₃ | • | 118.3 | • | 126.6 |

При CH_3 -замещении **254** при обоих положениях заместителя значение $\Delta T_{NI}(H-X)$ также существенно больше ожидаемого значения $\approx 75^\circ$, типичного для неполярных мезогенных производных бифенила. Однако, в отличие от **248–251**, здесь более сильная депрессия T_{NI} наблюдается при антипараллельной ориентации связей $C-CH_3$ и $C\equiv N$, что может быть обусловлено меньшим перекрытием остовов молекул **254** при X_2 -замещении и большей длиной димеров. Это ведет к некоторому повышению $T_{NI}(X_2)$ в сравнении с $T_{NI}(X_1)$. Меньшему перекрытию остовов при X_2 -замещении способствует и более сильное снижение в этом случае мезомерного момента молекулы μ_π (3.2.17).

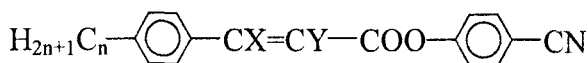
**255**

| n | X | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|---|-----------------|----|------|---|------|----------------------|
| 1 | H | • | 70.5 | – | • | 82.3 |
| | CH ₃ | • | 47 | – | (•) | 41 |
| 8 | H | • | 51.5 | • | 78.7 | • |
| | CH ₃ | • | 39 | – | (•) | 37 |

Сильная зависимость $\Delta T_{NI}(H-X)$ от размеров и степени перекрытия остовов, содержащих сопряженные фрагменты, видна при сравне-

нии соединений **255** и **256** [58]. В молекуле **255** из-за непрерывной цепи сопряжения всех фрагментов остова при образовании димеров возможно полное перекрытие остовов, чему способствует и мезомерное сопряжение донорной алкильной и акцепторной нитрильной групп.

В **256** из-за разрыва цепи сопряжения мостиком COO вероятными областями перекрытия в димере являются бензонитрильные фрагменты.

**256**

| n | X | Y | Cr | N | I | $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ |
|---|-----------------|-----------------|----|------|----|------------------------------------|
| 4 | H | H | • | 83.9 | • | 113.6 |
| | CH ₃ | H | • | 56.7 | (• | 22.2) |
| | H | CH ₃ | • | 69.6 | (• | 23.0) |
| 8 | H | H | • | 61.1 | • | 111.1 |
| | CH ₃ | H | • | 56.8 | (• | 32.3) |

В результате при одинаковой длине цепей димеры молекул **256** имеют гораздо большую длину, чем димеры **255**. Индуцированное замещением снижение концентрации димеров в мезофазе того и другого соединений приводит к более сильному уменьшению длины молекул в мезофазе **256** и, соответственно, большему изменению T_{NI} .

С другой стороны, наличие цепи сопряжения фрагментов остова **255** может способствовать более высокой стабильности димеров, в результате чего суммарный эффект уширения молекулы и изменения $\Delta\mu$ при введении заместителя приводит к значительно (\approx в 2 раза) меньшему изменению T_{NI} , чем для неполярных аналогов **174**–**177**. Механизмом стабилизации димеров за счет усиления сопряжения молекулярных фрагментов можно объяснить и эффект двукратного уменьшения величины $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ при переходе от восьмого гомолога **256** к **30**. Действительно, замена алкильной цепи на алкоксильную с более сильными донорными свойствами приводит к усилению ее полярного сопряжения с акцепторной группой COO, что увеличивает пространственное разделение положительного и отрицательного зарядов и дипольный момент μ_{π} молекулы, стабилизируя структуру димера.

Изменение $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ в гомологических рядах полярных мезогенов зависит как от размеров и степени перекрытия остовов, так и от влияния размеров цепей на стабильность димеров. Для молекул типа **250**, **256** с большими продольными размерами остова по сравнению с длиной цепей естественной является тенденция уменьшения величины $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ с ростом длины цепей, как и для неполярных мезогенов **9**, **16** и **17**. Однако с ростом длины цепей усиливается тенденция к микро-расслаиванию мезофазы с пространственным разделением областей, содержащих ароматические и алифатические фрагменты молекул

[415]. Эта тенденция не зависит от полярности и способствует установлению продольной корреляции молекул [497] и стабилизации димеров. Однако в полярных мезогенах эта тенденция усиливается за счет повышения асимметрии молекул-мономеров с удлинением цепей. С уменьшением длины ароматического остова или при более полном перекрытии остовов в димере роль цепей в стабилизации димеров усиливается, что может привести к ослаблению тенденции снижения величины $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ с ростом длины цепей или даже к изменению данной тенденции на противоположную. Это и наблюдается для соединений **249** и **255**.

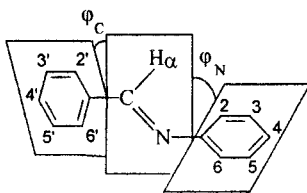
Глава 7

СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АЗОМЕТИНАХ

В отличие от рассмотренных выше соединений, конформационное состояние азометинового фрагмента существенно зависит не только от стерического эффекта латеральных заместителей в *орто*-положениях анилинового кольца или α -положении мостикового фрагмента, но также от мезомерного влияния *орто*-, *мета*- и *пара*-заместителей того или другого кольца на электронную систему азометинового фрагмента [510]. Это приводит к таким важным особенностям азометинов, как стерическим эффектам терминальных заместителей и сильному взаимодействию конформационных степеней свободы, которые нетривиальным образом проявляются в изменении термостабильности мезофаз. Перейдем к последовательному рассмотрению этих аспектов.

7.1. Конформация и электронная структура производных азометинов

Бензилиденанилиновый фрагмент имеет две актуальные степени свободы внутреннего вращения, характеризующиеся углами φ_C и φ_N ,



257

из которых первый мал и слабо чувствителен к электронным эффектам заместителей в 2'–6' или 2–6 положениях. Наибольший интерес представляет угол φ_N , значение которого определяется тремя факторами: стерическим отталкиванием и дисперсионным притяжением атома Н (или заместителя Х) в α -положении с атомами *орто*-заместителей в 2– или 6–положениях анилинового кольца; π -электронным сопряжением азометинового мостика и анилинового кольца; $n\pi$ -сопряжением неподеленной электронной пары азота с π -электронами анилинового кольца.

Последние два фактора приводят к сильной зависимости φ_N от электронной природы и положения заместителей в фенильных кольцах.

Распространенным методом определения φ_N в замещенных соединениях **257** является спектроскопия электронного поглощения. Квантово-химический расчет спектров молекул **257** и МВВА [256] показывает, что спектральные характеристики наиболее длинноволнового электронного перехода типа π - π^* и соседнего более коротковолнового перехода типа n - π^* в этих соединениях зависят от угла φ_N . Причем возрастание φ_N от 0 до 90° приводит к слабому длинноволновому (**257**) или коротковолновому (МВВА) смещению полосы типа π - π^* с изменением силы осциллятора перехода согласно зависимости (4.4.21) с $b = 0$. При этом в обоих соединениях полоса типа n - π^* более сильно смещается в коротковолновую область и значительно возрастает по интенсивности согласно (4.4.22) с $|b| = 1$, причем суммарная сила осцилляторов обоих переходов приближенно сохраняется. При $\varphi_N = 0$ и 90° длинноволновая и более коротковолновая полосы дублета относятся соответственно к типам π - π^* и n - π^* . В случае $0 < \varphi_N < 90^\circ$ эти переходы сильно взаимодействуют между собой и имеют смешанный характер, хотя для обоих направления дипольных моментов переходов совпадают и параллельны длинной оси молекулы.

Для молекулярного ансамбля измеряемые молярные коэффициенты экстинкции ϵ рассматриваемых полос типа π - π^* и n - π^* зависят соответственно от параметров $\langle \cos^2 \varphi_N \rangle$ и $\langle \sin^2 \varphi_N \rangle$. Поэтому по формуле Брауде [257]

$$\epsilon(\pi\pi^*) = \epsilon_0 \cos^2 \bar{\varphi}_N \quad (7.1.1)$$

фактически определяется величина $\bar{\varphi}_N = \arccos \langle \cos^2 \varphi_N \rangle^{1/2}$. По относительной интенсивности полос дублета или абсолютной интенсивности длинноволновой полосы (при соответствующей нормировке) можно исследовать изменение $\bar{\varphi}_N$ при изменении фазового состояния среды [256] или за счет стерического эффекта заместителей в *пара*- или *орто*-положениях анилинового кольца. В последнем случае следует учитывать возмущение электронной структуры кольца заместителем и вызванное этим изменение $\bar{\varphi}_N$ и коэффициента экстинкции. Из выражений

$$\epsilon_{or} = \epsilon_0 \cos^2 \bar{\varphi}_N, \quad \epsilon_p = \epsilon_0 \cos^2 \bar{\varphi}_{Np} \quad (7.1.2)$$

для *орто*- и *пара*-положений одного и того же заместителя в анилиновом кольце следует широко используемое соотношение [258-260]

$$\cos^2 \bar{\varphi}_N = (\epsilon_{or}/\epsilon_p) \cos^2 \bar{\varphi}_{Np}. \quad (7.1.3)$$

Предполагаемая в (7.1.2) независимость коэффициента ϵ_0 от положения заместителя в кольце достаточно обоснована для заместителей со

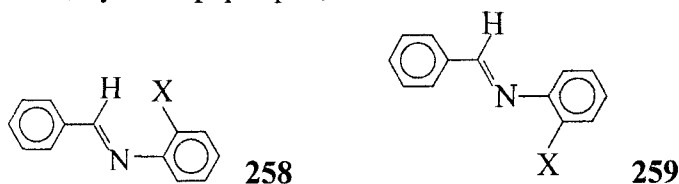
слабыми донорно-акцепторными свойствами. Степень влияния стерического эффекта заместителей в положениях α , 2 или 6 молекулы **257** на изменение $\bar{\varphi}_N$ зависит от степени сопряжения фенильных колец и силы донорно-акцепторных свойств дополнительных заместителей в положениях 4, 4'.

7.1.1. Орто-замещение анилинового кольца

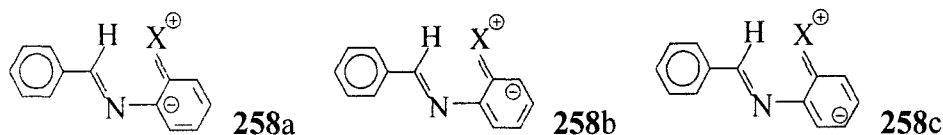
Ниже приведены значения $\bar{\varphi}_N$ для моно- и ди-орто-замещенных производных **257** в изотропном растворе, найденные по (7.1.3) из спектральных данных [258] с фиксированным экспериментальным значением $\bar{\varphi}_{Np} = 57^\circ$ для всех 4-галоген-замещенных **257** [275] в отличие от значения $\varphi_{Np} = 30^\circ$, принятого в работе [258] на основе данных теоретического расчета.

| Полож. замест. | $\bar{\varphi}_N (^\circ)$ | Полож. замест. | $\bar{\varphi}_N (^\circ)$ |
|----------------|----------------------------|----------------|----------------------------|
| 2-F | 60 | 2-I | 69.4 |
| 2-Cl | 63.8 | 2,6-Cl | 75.2 |
| 2-Br | 66.7 | 2,6-Br | 78.2 |

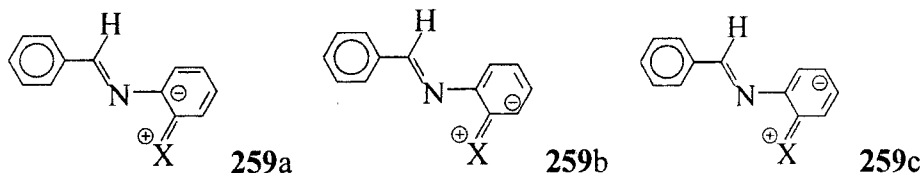
Отсюда видно, что в отличие от бифенилов, одиночное орто-замещение анилинового кольца приводит к незначительному изменению угла $\bar{\varphi}_N \approx 57^\circ$ незамещенной молекулы **257**. Это связано с возможностью существования двух конформеров,



из которых для второго отсутствует увеличение $\bar{\varphi}_N$, связанное со стерическим отталкиванием атомов H и X. Вместе с тем, для конформера **258** с X-галогенами, или другими π -донорными заместителями, наличие резонансных структур



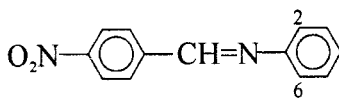
повышает электронную плотность в фенильном кольце, снижая вероятность $\pi\pi$ -сопряжения неподеленной электронной пары азота с кольцом. Это соответствует уменьшению угла φ_N , что частично компенсирует рост φ_N за счет стерического отталкивания атомов H и X. По этой же причине наличие резонансных структур



способствует снижению φ_N , и для конформера **259** можно ожидать меньших значений φ_N , чем для незамещенной молекулы **257**.

Измеряемые значения коэффициента экстинкции ϵ содержат вклады от присутствующих в растворе конформеров **258** и **259**, так как соответствующие им полосы $\pi-\pi^*$ переходов неразрешимы из-за их большой ширины. При двукратном 2,6-замещении наблюдается значительное возрастание $\bar{\varphi}_N$ в результате исключения конформеров **259**. Близость значений $\Delta T_{NI}(H-Cl)$ для соединения **35** к среднему значению $\langle \Delta T_{NI}(H-Cl) \rangle$ в табл. 2.1 свидетельствует о малой концентрации конформеров **258** в нематической фазе данного ЖК.

Аналогично рассмотренному случаю, различие найденных по формуле (7.1.3) углов $\bar{\varphi}_N$ наблюдается и при сравнении 2- и 2,6-замещенных соединений **260** [260].

**260**

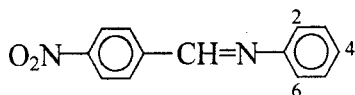
| X_2 | X_6 | $\bar{\varphi}_N$ (°) | X_2 | X_6 | $\bar{\varphi}_N$ (°) |
|--|-------|-----------------------|---|---|-----------------------|
| H | H | 40.5 | CH ₃ | CH ₃ | 69 |
| CH ₃ | H | 47.5 | CH ₃ | C ₂ H ₅ | 69 |
| C ₂ H ₅ | H | 48.5 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 70 |
| <i>iso</i> -C ₃ H ₇ | H | 50.0 | <i>iso</i> -C ₃ H ₇ | <i>iso</i> -C ₃ H ₇ | 70.5 |
| <i>tert</i> -C ₄ H ₉ | H | 52.5 | | | |

Здесь 2-X-замещение приводит к незначительному монотонному изменению $\bar{\varphi}_N$, тогда как 2,6-(X)₂-замещение резко увеличивает некопланарность сопряженных фрагментов. Слабое изменение $\bar{\varphi}_N$ с ростом объема заместителя наблюдается как при однократном, так и двукратном замещениях.

Двукратные 2,3-(CH₃)₂- и 2,5-(CH₃)₂-замещения молекулы **260** приводят к одинаковым значениям $\bar{\varphi}_N = 47.5^\circ$ [259], совпадающим со случаем 2-CH₃-замещения. Это говорит об эквивалентности позиций 3,5 и отсутствии влияния заместителя CH₃ в этих позициях на угол $\bar{\varphi}_N$ в **260**, что подтверждается снижением $\bar{\varphi}_N$ от 47.5° до 41° при перемещении заместителя из положения 2 в положение 3 [259]. Последнее значение $\bar{\varphi}_N$ совпадает с тем же в незамещенной молекуле **260**.

Относительное изменение $\bar{\varphi}_N$ для одного и того же *орто*-заместителя существенно зависит от типа заместителей в 4,4'-положениях мо-

лекулы **260** и силы их донорно-акцепторных свойств. Это видно на примере следующих соединений [260].

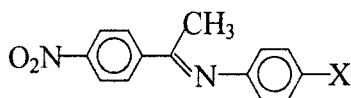
**261**

| X_2 | X_4 | X_6 | $\bar{\varphi}_N (^\circ)$ | X_2 | X_4 | X_6 | $\bar{\varphi}_N (^\circ)$ |
|--------|-------------|--------|----------------------------|--------|--------|--------|----------------------------|
| H | $N(CH_3)_2$ | H | 0 | CH_3 | CH_3 | CH_3 | 66.5 |
| CH_3 | $N(CH_3)_2$ | H | 19.5 | H | Br | H | 28 |
| CH_3 | $N(CH_3)_2$ | CH_3 | 54 | CH_3 | Br | H | 44 |
| H | OCH_3 | H | 25.5 | CH_3 | Br | CH_3 | 66.5 |
| CH_3 | OCH_3 | H | 35.5 | H | Cl | H | 32.5 |
| H | CH_3 | H | 36 | CH_3 | Cl | H | 43.5 |
| CH_3 | CH_3 | H | 43 | | | | |

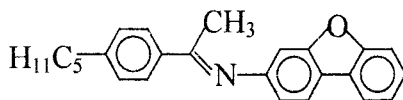
С ростом силы донора X_4 относительное изменение $\bar{\varphi}_N$ увеличивается в той же последовательности $CH_3 < OCH_3 < N(CH_3)_2$ для 2,4- и 2,4,6-замещенных соединений **261**. В последнем случае $\bar{\varphi}_N$ значительно возрастает. Меньшие значения $\bar{\varphi}_N$ для более сильных X_4 -доноров приводят к более сильному влиянию стерического эффекта 2- или 2,6-заместителей на силу осциллятора перехода $\pi-\pi^*$ и, соответственно, продольную компоненту и анизотропию молекулярной поляризуемости.

7.1.2. α -замещение азометинового мостика

При введении заместителя X в α -положение азометинового мостика наблюдается такое же изменение угла $\bar{\varphi}_N$, как при двукратном замещении 2,6-(X)₂. Это видно из сравнения соединений **261** и **262** [259,260]. Для последнего заместителям X = $N(CH_3)_2$, OCH_3 , CH_3 и Cl

**262**

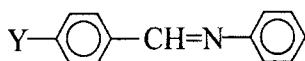
соответствуют значения $\bar{\varphi}_N = 56.5, 64.5, 66$ и 65.5° . Отметим здесь относительно слабую зависимость $\bar{\varphi}_N$ при α -замещении от силы донора в 4-положении, что следует также из сравнения **262** и **263** [261],

**263**

для которого $\bar{\varphi}_N = 68^\circ$. Это указывает на предпочтительность количественной интерпретации стерического эффекта одиночного заместителя в α -положении анилинового кольца.

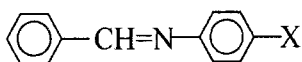
7.1.3. Влияние электронных свойств терминальных заместителей на конформацию бензилиденанилинового фрагмента

Согласно расчетным [262,263], спектральным [10,259,260,263-268], радиоспектро-скопическим [275-278] и другим экспериментальным данным [510], вариация терминального заместителя в том или другом фенильном кольце молекулы **257** изменяет угол φ_N . Электронно-донорные 4'-заместители в альдегидном кольце увеличивают угол φ_N , а электронно-акцепторные – уменьшают. Для тех же 4-заместителей в анилиновом кольце наблюдается обратная картина. Ниже приведены наиболее точные данные по $\bar{\varphi}_N = \arccos\langle \cos^2 \varphi_N \rangle^{1/2}$, полученные методом химсдвигов ЯМР на протоне азометинового мостика в изотропных растворах соединений **264**, **265** [275].

**264**

| Y | N(C ₂ H ₅) ₂ | N(CH ₃) ₂ | OCH ₃ | Cl | H | Br | I | NO ₂ |
|-----------------------|--|----------------------------------|------------------|----|----|----|----|-----------------|
| $\bar{\varphi}_N$ (°) | 62 | 62 | 60 | 58 | 57 | 57 | 55 | 45 |

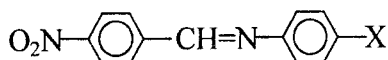
При Y = NO₂ величина $\bar{\varphi}_N$ согласуется с полученной спектральным методом $\bar{\varphi}_N = 41^\circ$ для незамещенного соединения **260**. Отметим для **264** отсутствие влияния Y-галогенов и слабое влияние Y-доноров на изменение $\bar{\varphi}_N$. Гораздо более сильное влияние заместителей на $\bar{\varphi}_N$ наблюдается для молекулы **265**.

**265**

| X | N(C ₂ H ₅) ₂ | N(CH ₃) ₂ | OCH ₃ | OC ₂ H ₅ | CH ₃ | Cl | H | Br | I | COOCH ₃ | NO ₂ |
|-----------------------|--|----------------------------------|------------------|--------------------------------|-----------------|----|----|----|----|--------------------|-----------------|
| $\bar{\varphi}_N$ (°) | 0 | 3 | 29 | 30 | 41 | 55 | 57 | 61 | 63 | 71 | 82 |

Как и для **264**, здесь X-галогены слабо влияют на $\bar{\varphi}_N$. Однако амплитуда изменения $\bar{\varphi}_N$ в зависимости от силы X-донора, а также при переходе от сильных доноров к сильным акцепторам здесь гораздо больше, чем в **264**.

Полярное сопряжение X-4-донора с Y-4'-акцептором в **257** снижает φ_N в сравнении с одиночным замещением в **264**, **265**. Это видно из сопоставления данных по $\bar{\varphi}_N$ для соединений **264–266** [260].

**266**

| X | N(CH ₃) ₂ | OCH ₃ | Br | Cl | CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₃ H ₇ | C ₄ H ₉ | H |
|-----------------------|----------------------------------|------------------|----|----|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------|
| $\bar{\varphi}_N$ (°) | 0 | 25.5 | 28 | 32 | 36 | 36.5 | 38 | 39 | 40.5 |

Здесь значения $\bar{\varphi}_N$ для соответствующих заместителей X значительно ниже (кроме сильных доноров N(CH₃)₂ и OCH₃), чем для **265** при отсутствии полярного сопряжения заместителей.

В случае X-4-акцептора и Y-4'-донора в **257** следует ожидать более высоких значений φ_N , чем в случае однократно-замещенных соединений **264**, **265**. При обоих донорных или акцепторных заместителях в 4,4'-положениях **257** изменение φ_N определяется частичной взаимной компенсацией влияния каждого заместителя на φ_N . Пример этого дает сравнение $\bar{\varphi}_N$ для соединений **264**, **265** и MBVA (**75**), для которого в изотропной фазе ЖК угол $\bar{\varphi}_N = 52 \div 56^\circ$ [35,37,256] ниже, чем в метокси-производном **264**, но выше, чем в метил-производном **265**.

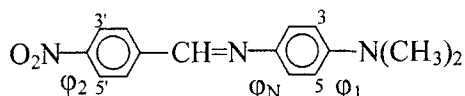
Изменение φ_N в результате влияния каждого заместителя в 4,4'-положениях молекулы **257** приводит к особенностям взаимодействия этих заместителей между собой, что проявляется в неаддитивности их влияния на физико-химические свойства замещенной молекулы. В работе [278] для 4,4'-замещенных **257** в изотропном растворе исследовано влияние заместителей на химический сдвиг ЯМР на ядре ^{13}C в азометиновом фрагменте. Для 4-N(CH₃)₂-производных **257** при сильных 4'-донорах [N(CH₃)₂, OCH₃] и особенно акцепторах (CN, NO₂) имеет место неаддитивное влияние 4,4'-заместителей на химсдвиг ^{13}C , что объясняется низкими значениями φ_N (особенно при акцепторных 4'-заместителях), облегчающими взаимодействие этих заместителей между собой. Для молекулы **266** неаддитивность влияния заместителей на химсдвиг ^{13}C наблюдается только в случае сильных донорных X-заместителей [N(CH₃)₂, OCH₃], для которых угол φ_N мал. В работах [276, 277] методом химсдвигов ЯМР на ядре ^1H азометинового фрагмента и ядрах ^{13}C в том же фрагменте и фенильных кольцах показано, что для фторированных аналогов MBVA в изотропном растворе имеет место аддитивный вклад 4,4'-заместителей в изменение величины $\langle \cos^2 \varphi_N \rangle$, причем влияние заместителя X-4 в анилиновом кольце заметно сильнее влияния заместителя Y-4' в альдегидном кольце, как и при однократном замещении [275].

7.1.4. Взаимодействие конформационных степеней свободы в азометинах

Высокая чувствительность φ_N к силе донорно-акцепторных электронных свойств терминальных заместителей в **257** приводит к зависимости φ_N от степени сопряжения этих заместителей с фенильными кольцами. Здесь возможны два случая.

В первом случае фрагмент X (или Y) непосредственно связан с кольцом и имеет разветвленную структуру типа NO₂, NH₂, N(CH₃)₂, COOH, COOC_nH_{2n+1}. Новая конформационная степень свободы, связанная с поворотом фрагмента X (Y) относительно плоскости фениль-

ного кольца, характеризуется углом φ_1 (φ_2). Изменение последнего в результате стерического эффекта латерального заместителя Z, введенного в положение 3 или (и) 5 (3' или (и) 5'), приводит к изменению степени сопряжения X (Y) с кольцом и изменению φ_N , соответствующему электронным свойствам X (Y). Таким образом, прямой стерический эффект латерального заместителя Z (изменение φ_1 или φ_2) сопровождается и косвенным стерическим эффектом этого заместителя (изменением φ_N). Такое взаимодействие конформационных степеней свободы можно проиллюстрировать на примере соединения **267** [259].

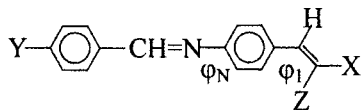
**267**

| X_3 | X_5 | $X_{3'}$ | $X_{5'}$ | $\bar{\varphi}_N$ (°) | $\bar{\varphi}_1$ (°) | $\bar{\varphi}_2$ (°) |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| H | H | H | H | 0 | 0 | 0 |
| CH ₃ | H | H | H | 35.5 | 50 | 0 |
| CH ₃ | CH ₃ | H | H | 47 | 68 | 0 |
| H | H | CH ₃ | H | 15 | 0 | 34 |
| H | H | CH ₃ | CH ₃ | 15 | 0 | 66 |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 48.5 | 68 | 66 |

Здесь также приведены значения $\bar{\varphi}_{1(2)} = \arccos(\cos^2 \varphi_{1(2)})$, полученные по формуле (7.1.1) из интенсивностей электронных полос поглощения для замещенных нитробензола и NN-диметиланилина [151,232]. Исходная конформация латерально-незамещенной молекулы **267** плоская. Изменение φ_2 при X-3'- или X-5'-замещении оказывает слабое влияние на φ_N , причем введение дополнительного заместителя при двукратном 3',5'-замещении и увеличение φ_2 не приводит к изменению φ_N . Это согласуется со слабым влиянием заместителей в **264** на φ_N .

При изменении φ_1 наблюдается более сильное взаимодействие конформационных степеней свободы в **267**. Значительное возрастание угла φ_N происходит как при однократном X-3-замещении, так и в результате введения второго заместителя в положение 5, при наличии которого величина $\bar{\varphi}_N = 47^\circ$ хорошо согласуется с величиной $\bar{\varphi}_N = 45^\circ$ в молекуле **264** при Y = NO₂ и отсутствии фрагмента N(CH₃)₂. Дополнительное введение заместителей в положения 3' и 5' слабо повышает $\bar{\varphi}_N$, величина которого приближается к значению 57° для незамещенного бензилиденанилина. Отметим, что некоторая неопределенность абсолютных значений $\bar{\varphi}_N$ для **267** связана с эффективным смыслом этого угла, определяемого по интенсивности длинноволновой полосы электронного поглощения и отражающего, в определенной степени, изменение конформации всех трех связанных сопряжением фрагментов.

Во втором случае фрагмент X связан с фенильным кольцом через мостиковую группу, передающую сопряжение, как в молекуле следующего типа.



268

Здесь при $Z = H$ угол ϕ_1 между плоскостями анилинового кольца и фрагмента $CH=CH$ мал [209,511]. Прямой стерический эффект объемного заместителя Z увеличивает угол ϕ_1 и ослабляет сопряжение фрагмента X с кольцом. В случае донорного (акцепторного) фрагмента X это должно привести к увеличению (уменьшению) угла ϕ_N – косвенному стерическому эффекту заместителя Z . При донорном фрагменте X оба стерических эффекта Z уменьшают сопряжение фрагментов молекулы и анизотропию ее поляризуемости. При акцепторном фрагменте X ослабление его сопряжения с анилиновым кольцом за счет прямого стерического эффекта заместителя Z может частично или полностью компенсироваться усилением сопряжения фрагментов бензилиденанилинового остова за счет косвенного стерического эффекта заместителя Z . Амплитуды изменения угла ϕ_N и анизотропии поляризуемости за счет косвенного стерического эффекта заместителя Z определяются типом заместителя Y и силой его донорно-акцепторных свойств. Ниже будут рассмотрены примеры влияния обсуждаемого взаимодействия конформационных степеней свободы на термостабильность нематической и смектической А фаз в мезогенных производных азометинов, содержащих фрагмент 268 с акцепторной группой X .

7.2. Конформация азометинов в конденсированном состоянии

Отличительной особенностью незамещенного бензилиденанилина (ВА) в сравнении с бифенилом или стильбеном является соотношение барьеров ΔU_0 и ΔU_{90} переориентации анилинового кольца при $\phi_N = 0$ и 90° относительно значения U_{\min} в минимуме потенциальной энергии $U(\phi_N)$. Результаты квантово-химических, молекулярно-динамических и полуэмпирических расчетов показывают [256,262,512-514], что для свободной молекулы ВА минимум $U(\phi_N)$ соответствует значениям $\phi_{Nm} = 45 \pm 60^\circ$, причем $\Delta U_{90} < 1$ ккал/моль и $\Delta U_{90} \ll \Delta U_0$. Это подтверждается результатами изучения структуры ВА в газовой фазе методом дифракции электронов с последующим моделированием зависимости $U(\phi_N)$ [125], что дает $\phi_{Nm} = 52 \pm 5^\circ$ и $\phi_{Cm} = 0 \pm 15^\circ$. В аналогичных исследованиях молекулы МВВА получено $\phi_{Nm} = 48 \pm 9^\circ$ и $\phi_{Cm} = 0 \pm 12^\circ$ [126]. Большая погрешность значений ϕ_C свидетельствует о мелком

Таблица 7.1

Углы φ_N , φ_C (°) для молекул в кристаллических модификациях
4(X),4'(Y)-замещенных бензилиденанилина 257

| N | X | Y | Модифик. | φ_N | φ_C | Литер. |
|-----|----------------------------------|----------------------------------|----------|-------------|-------------|--------|
| 257 | H | H | I* | 55.2 | -10.3 | [517] |
| 269 | Br | H | I (A**) | 39.0 | -11.1 | [518] |
| | « | « | I (B) | 46.2 | -9.4 | « |
| 270 | COOH | H | I | 41.1 | -13.7 | [517] |
| 271 | Cl | Cl | I | 0 | 0 | [519] |
| | « | « | II | 24.8 | -24.8 | [518] |
| 272 | Br | Br | I | 1.9 | 1.9 | [518] |
| 273 | CH ₃ | CH ₃ | I | 2.8 | 2.3 | [520] |
| | « | « | II | 41.7 | -3.0 | [521] |
| | « | « | III | 0 | 0 | [522] |
| 274 | n-C ₄ H ₉ | OC ₂ H ₅ | I | 45.8 | 12.2 | [523] |
| 275 | n-C ₄ H ₉ | OCHF ₂ | I | 22.1 | 14.8 | [534] |
| 276 | OC(O)CH ₃ | OCH ₃ | I | 35.6 | 5.4 | [525] |
| 277 | OH | OCH ₃ | I | 41.4 | 0.3 | [526] |
| 278 | n-C ₄ F ₉ | OCF ₃ | I | 32.6 | 1.3 | [524] |
| 279 | n-C ₄ F ₉ | OCHF ₂ | I (A) | 28.8 | 1.5 | « |
| | « | « | I (B) | 29.6 | 1.4 | « |
| 280 | n-C ₄ F ₉ | OCH ₃ | I | 43.8 | -15.4 | « |
| 281 | CN | OC ₂ H ₅ | I | -29.0 | 1.2 | [525] |
| 282 | NO ₂ | CH ₃ | I | 50.2 | -8.1 | [517] |
| 283 | NO ₂ | N(CH ₃) ₂ | I (A) | 41.5 | -11.4 | [527] |
| | « | « | I (B) | 49.0 | -7.7 | « |
| | « | « | II (A) | 45.8 | -9.8 | « |
| | « | « | II (B) | 43.1 | -8.7 | « |
| | « | « | III | 43.7 | -7.6 | « |
| | « | « | IV (A) | 15.1 | -8.4 | « |
| | « | « | IV (B) | 50.4 | -6.9 | « |
| | « | « | IV (C) | 28.3 | 11.1 | « |
| | « | « | IV (D) | 37.1 | -14.6 | « |
| 284 | CH ₃ | NO ₂ | I (A) | 40.1 | 13.1 | [528] |
| | « | « | I (B) | 28.3 | 4.1 | « |
| | « | « | II | 7.4 | 5.2 | [529] |
| 285 | OCH ₃ | NO ₂ | I | 37.2 | 16.2 | [530] |
| 286 | N(CH ₃) ₂ | NO ₂ | I | 9.2 | 4.1 | [531] |

Примечание. *Модификации, обозначенные одинаковой римской цифрой, не являются общими (по структуре) для разных соединений; **A,B, ... – независимые молекулы в элементарной ячейке

пологом минимуме функции $U(\varphi_C)$ в области $\varphi_{Cm} = 0$, что согласуется с результатами теоретического анализа. Данные особенности функции $U(\varphi_N, \varphi_C)$ обуславливают высокую чувствительность конформации азометинов к межмолекулярным взаимодействиям в конденсированной среде и взаимосогласованность надмолекулярных структур с конформацией молекул.

В кристаллическом состоянии немезогенных и мезогенных азометинов это приводит к возможности существования нескольких стабильных или метастабильных полиморфных модификаций, отличающихся конформацией молекул (конформационный полиморфизм), или к наличию нескольких конформеров в одной полиморфной модификации (контактная конформерия, или конформационный изоморфизм) [459,516]. Причем в том и другом случаях влияние межмолекулярных корреляций на конформацию молекул оказывается столь же сильным, как и влияние электронных свойств терминальных фрагментов.

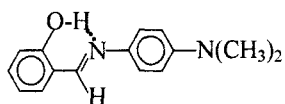
В табл. 7.1 приведены конформационные параметры молекул для 4,4'-замещенных **257** в кристаллической фазе. Углы φ_N и φ_C отсчитываются от плоскости центрального азометинового фрагмента (или плоскости, в которой расположены связи $C_{Ph}-C=N-C_{Ph}$) и различие их знаков означает последовательное закручивание бензилиденового кольца, мостикового фрагмента и анилинового кольца по одному и тому же винту (левому или правому) вокруг продольной оси молекулярного остова. На рисунке молекулы **257** значения $\varphi_N > 0$ и $\varphi_C < 0$ соответствуют левому винту. Такая ось закручивания является хиральной осью — одним из необходимых элементов хиральности [71], обеспечивающих оптическую активность молекулы.

Из таблицы видно, что для незамещенного ВА угол $\varphi_N = 55.2^\circ$ в кристалле совпадает с тем же в газовой фазе, тогда как симметрично замещенные молекулы **271–273** со слабыми донорно-акцепторными свойствами имеют плоскую форму в одних кристаллических модификациях и большие углы φ_N — в других (**273**, II). Сильный донор X в сочетании с сильным акцептором Y в соединении **286** способствует уплощению молекулы в кристалле. Наличие сильного акцептора X в анилиновом кольце (**270**, **278–282**) и его сочетание с донором Y в бензилиденовом кольце (**280–283**) противодействует влиянию кристаллического поля, что отвечает относительно высоким значениям φ_N в кристалле. В данном случае конкуренция внутри- и межмолекулярных взаимодействий, сравнимых между собой по влиянию на конформацию молекулы в кристалле, приводит к конформационному полиморфизму (**271**, **273**, **283**, **284**).

В этом отношении представляет интерес соединение **283** с четырьмя кристаллическими модификациями, среди которых реализуются случаи конформационного изоморфизма (I, II, IV) и полиморфизма (III). Во всех модификациях угол φ_N значительно ниже ожидаемого на основании донорно-акцепторных свойств терминальных заместителей для изолированной молекулы, причем в орторомбической модификации IV с 20 молекулами в элементарной ячейке наблюдается значительный разброс углов φ_N и φ_C . Это указывает на возможность сущест-

венной неоднородности конформационного распределения мезогенных производных азометина в нематической и смектических фазах при отсутствии трансляционной упорядоченности молекул. Различие углов φ_C в модификации IV по абсолютной величине и знаку означает усиление тенденции к рацемизации молекул при увеличении их числа в элементарной ячейке. Это коррелирует с тем, что трансляционно-разупорядоченные мезофазы азометинов не обладают оптической активностью и представляют собой смесь рацематов с равновероятным числом молекул, имеющих углы $\pm\varphi_C$.

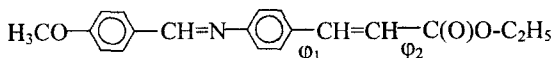
Заметное изменение угла φ_C в отдельных кристаллических модификациях (257÷271, 274, 275, 280, 283÷285), не чувствительного к электронным свойствам заместителей и близкого к нулю в свободной молекуле, отражает степень влияния межмолекулярных взаимодействий. В кристаллической фазе соединения 287 [532]



287

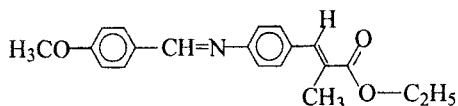
внутримолекулярная водородная связь блокирует изменение угла $\varphi_C = -2.1^\circ$, а малость угла $\varphi_N = 3.8^\circ$ связана с сильным донором в анилиновом кольце.

Примеры конкурирующего влияния межмолекулярных взаимодействий и электронных свойств терминальных фрагментов на конформацию азометинов в кристалле можно найти и среди мезогенных соединений. Незамещенная молекула 288 [533]



288

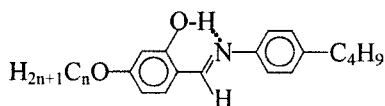
в кристаллической фазе имеет почти плоскую конформацию с углами $\varphi_C = 3.0$, $\varphi_N = -8.7$, $\varphi_1 = 5.1$ и $\varphi_2 = 1.3^\circ$, тогда как введение заместителя в мостиковую группу в соединении 289 [534]



289

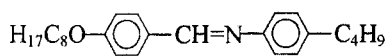
сопровождается увеличением углов $\varphi_N = -36.1$, $\varphi_1 = 20.8$ и $\varphi_2 = 7.4^\circ$. С учетом косвенного стерического эффекта заместителя CH_3 в изолированной молекуле 289 следовало ожидать снижения φ_N с ростом φ_1 .

Высокая чувствительность конформации ароматического остова азометинов к межмолекулярным корреляциям обуславливает и сильную зависимость φ_N от наличия и длины концевых цепей, влияющих на характер упаковки молекул в кристалле. Появление терминальных цепей наряду с ослаблением донорного заместителя в анилиновом кольце соединения 290 [535]

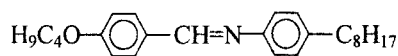


290

проявляется в том, что в кристаллической фазе угол φ_N возрастает до 20.6° при $\varphi_C = 2^\circ$ ($n = 2$), и до 43.6° при $\varphi_C = -6.5^\circ$ ($n = 3$). Отметим смену знака угла φ_C при изменении длины алкокси-цепи. При одинаковой полной длине цепей и неизменных электронных свойствах терминальных фрагментов в соединениях [536]

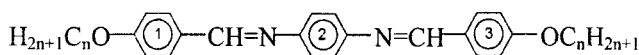


291



292

молекулы первого в кристаллической фазе почти плоские ($\varphi_N = -0.2$, $\varphi_C = 2^\circ$) с углом $\theta = 2.2^\circ$ между фенильными кольцами, тогда как для двух разных молекул соединения **292** в элементарной ячейке имеем $\theta_1 = 13.3$ и $\theta_2 = 29.2^\circ$. Рентгеноанализ гомологов ряда **293** в кристаллическом состоянии показал [537,538],



293

что высокая чувствительность конформации остова к длине терминальных цепей сохраняется и при большой длине остова. При $n = 6$ углы между внешними и внутренним фенильными кольцами **293** равны $\varphi_{1-2} = \varphi_{2-3} = 33.5^\circ$ и не все метиленовые фрагменты цепей находятся в *транс*-конформации [537], тогда как при $n = 9$ молекула имеет плоский остов с $\varphi_{1-2} = \varphi_{2-3} = 4.2^\circ$ и обе цепи в *транс*-конформации [538].

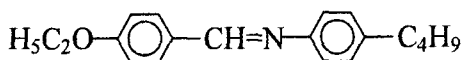
В частично-упорядоченных фазах отмеченные выше особенности функции $U(\varphi_N)$ приводят к возможности самозахвата и стабилизации флуктуационно-возникших конформеров за счет незначительной перестройки локального координационного окружения молекулы с измененной конформацией. Далее развивается кооперативный процесс взаимосогласованного изменения внутри- и надмолекулярной структуры в большом объеме образца. Кооперативный процесс перестройки структуры обусловлен близкодействующим характером межмолекулярных сил в мезофазе и отсутствием глубоких минимумов суммарной энергии $E(\varphi_N)$ внутри- и межмолекулярных взаимодействий, характерных для кристаллической фазы. Этим можно объяснить типичное для мезогенных производных азометинов большое разнообразие смектических фаз ([51] и табл. 1.7) и богатый полиморфизм застеклованных быстрым охлаждением нематогенов типа MBVA [539].

При изменении фазового состояния или упорядоченности молекул в пределах одной фазы изменяется число минимумов функции $E(\varphi_N)$, соответствующих равновесным значениям φ_{Nk} , а также форма зависимости $E(\varphi_N)$ в окрестности этих минимумов. Все это осложняет полу-

чение корректной информации об изменении $U(\varphi_N)$ в конденсированной фазе из экспериментальных данных УФ и ИК поглощения, комбинационного рассеяния света, ЯМР и других методов. Предпринятая в работе [256] попытка восстановления зависимости $U(\varphi_N)$ для МВВА с использованием данных этих методов в разных фазовых состояниях, характеризующихся различными значениями φ_{Nk} , привела к эффективной функции $U(\varphi_N)$ с локальными минимумами φ_{Nk} в интервале $45^\circ \leq \varphi_N \leq 90^\circ$, число которых соответствует числу принятых во внимание фаз. Эвристическое значение такой процедуры ограничено необходимостью априорной информации об известных фазовых состояниях объекта и соответствующих им углах φ_{Nk} .

В нематической и смектической А фазах относительно свободное вращение молекул вокруг продольной оси ослабляет роль поперечных (в направлении перпендикулярно директору) межмолекулярных корреляций в формировании дискретных минимумов функции $E(\varphi_N)$ и соответствующих стабильных конформеров с локальным изменением структуры. Поэтому здесь механизм изменения конформации молекул обусловлен сопутствующим изменением энергии анизотропных стерических межмолекулярных взаимодействий, зависящих от анизотропии молекулярной формы, и анизотропных дисперсионных ван-дер-ваальсовых межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих межмолекулярное притяжение. Двуосность молекулярной формы, определяющая анизотропию стерических взаимодействий и различие в упорядоченности поперечных молекулярных осей относительно директора, мала при типичных для азометинных значениях $\varphi_N = 40 \div 60^\circ$. С другой стороны, анизотропия дисперсионных взаимодействий определяется средним значением и анизотропией молекулярной поляризуемости, которые возрастают с уменьшением φ_N , причем наиболее сильно – в указанном интервале углов φ_N . Поэтому для производных азометинных следует ожидать снижения φ_N с ростом молекулярной упорядоченности в нематической фазе и при фазовом переходе N–SmA.

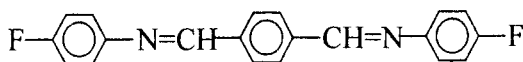
Это подтверждается данными различных модификаций метода ЯМР [37,540–544]. В МВВА при фиксированном значении $\varphi_C \approx 10^\circ$ угол φ_N изменяется при переходе I–N от 55 до 52° [35] и затем снижается с ростом S до 38° при $\Delta T = T_{NI} - T = 25^\circ$ [37,540]. По данным других работ значения $\varphi_N = 23.7 \pm 5.6^\circ$, $\varphi_C = 3.5 \pm 0.9^\circ$ при $\Delta T = 8^\circ$ [541] и $\varphi_N = 33 \pm 5^\circ$, $\varphi_C = 20 \pm 10^\circ$ при $\Delta T = 22^\circ$ [542] также соответствуют уменьшению φ_N с ростом ΔT и ориентационной упорядоченности нематической фазы. Близкая величина $\varphi_N \approx 43^\circ$ получена при одном зна-



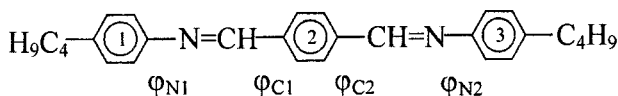
чении ΔT в нематической фазе соединения **294** [543]. Значительные расхождения результатов у разных авторов связаны с различными приближениями, касающимися учета двуосности молекулярного ориентационного упрядочения, конформационной статистики молекул и корреляции между конформационными и ориентационными степенями свободы.

Снижение φ_N с ростом S в чистом MBVA соответствует параметру $m > 0$ в формуле (4.2.41) и соотношениям (4.4.34) для примесных молекул MBVA в нематической матрице, что указывает на определяющее влияние на угол φ_N дисперсионных взаимодействий молекул MBVA между собой или с молекулами нематической матрицы. Как следует из рис. 4.9 и 4.11, значения φ_N для обсуждаемых объектов соответствуют сильному влиянию межмолекулярных взаимодействий в нематической фазе на соотношения между параметрами $\varphi_n = \arccos\langle \cos^n \varphi_N \rangle^{1/n}$ (4.2.20) и максимум φ_{Nm} функции распределения $f(\varphi_N, \theta)$. В этой связи интересно отметить, что для фторированных производных MBVA – соединений **279** и **283** (табл. 7.1) со значениями $\varphi_2 = 70$ и 45° в изотропном растворе [277] переход в кристаллическую фазу сопровождается значительным снижением φ_N , что коррелирует с зависимостью $\varphi_N(S)$. В то же время для соединений **257** [$4(X) = (CH_2)_3CF_3$, $4'(Y) = OCF_3$], **275** и **278** параметры $\varphi_2 = 5, 20$ и 35° [277] практически совпадают со значениями φ_N в кристалле. При $\varphi_i < 15^\circ$ независимость φ от фазового состояния среды следует из рис. 4.9 и 4.11а.

Удлинение молекулярного остова за счет π -сопряженных фрагментов и укорочение концевых цепей способствует ослаблению влияния двуосности молекулярной формы на изменение φ_N в одноосных ЖК и усилению роли дисперсионных взаимодействий. В нематической фазе соединения **295** [544]

**295**

при $\Delta T = 63^\circ$ и $S \approx 0.6$ из данных ЯМР на ядрах фтора и протонах азометиновых фрагментов получено значение $\varphi_N = 20 \div 30^\circ$, заметно меньшее, чем для галоген-замещенных соединения **265** в растворе. Наиболее полно различными методами изучено следующее соединение.

**ТВВА**

Для изолированной молекулы ТВВА расчет [245,246] для обоих углов $\varphi_{N1,2}$ дает функцию $U(\varphi_N)$ с пологим минимумом при $\varphi_{Nm} = 50 \div 80^\circ$ и барьером $\Delta U_{90} \approx 0.5$ ккал/моль. В кристалле молекула ТВВА имеет *транс*-конформацию и характеризуется углами $\varphi_{N1} = 21$, $\varphi_{C1} = 10$, $\varphi_{C2} =$

17 и $\varphi_{N2} = -37^\circ$ [547], так что плоскости колец 1, 2 повернуты в одну сторону от плоскости первой азометиновой группы, а плоскости кольца 2, второй азометиновой группы и кольца 3 последовательно закручены по правому винту вокруг продольной оси молекулы. Углы между кольцами 1, 2 и 2, 3 равны, соответственно, $\varphi_{1-2} = 16$ и $\varphi_{2-3} = 53^\circ$ [547]. Исследование ТВВА с дейтерированными азометиновыми фрагментами и центральным фенильным кольцом методом ЯКР показало [548], что в жидкокристаллических фазах молекулы имеют *транс*-конформацию, причем продольная ось молекулы проходит через центры фенильных колец и составляет угол $8 \div 10^\circ$ с 4-4'-осями этих колец. Внешние кольца некопланарны с внутренним, а наличие концевых цепей не препятствует свободному вращению молекул вокруг их продольных осей в нематической и смектической А фазах. Более детальное изучение ТВВА с полностью дейтерированными молекулами методом ЯКР показало [38], что в нематической, смектической А и смектической С фазах среднее значение угла $\varphi_{1-2} = \varphi_{2-3}$ равно, соответственно, 75, 60 и 45° , т.е. в мезофазе молекулы имеют промежуточную конформацию между той же в свободном и кристаллическом состояниях, а фазовые переходы I–N–SmA–SmC сопровождаются последовательным снижением φ_N . Это свидетельствует о взаимодействии параметров порядка этих фаз с обсуждаемой конформационной степенью свободы, согласуется со следствиями формулы (4.6.6) и говорит о зависимости температур переходов от конформации молекул.

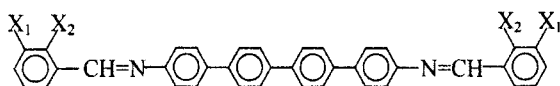
7.3. Влияние латеральных заместителей на термостабильность нематической фазы азометинов

Наряду с высокой чувствительностью конформации азометинов к межмолекулярным взаимодействиям и эффектам плотной упаковки в кристаллической и мезоморфных фазах, особенности проявления геометрического и стерического эффектов латеральных заместителей в этих объектах обусловлены наличием неподеленной электронной пары у атома азота, приводящей к отталкиванию электроотрицательных *орто*-заместителей С-фенильного кольца или способствующей образованию внутримолекулярных водородных связей с протоно-донорными *орто*-заместителями. Результатом того и другого является неравновесное положение *орто*-заместителей относительно продольной молекулярной оси, что ведет к изменению конформации бензилиденанилинового фрагмента и неэквивалентности *орто*- и *мета*-заместителей С-фенильного кольца. Кроме того, донорно-акцепторные свойства латеральных заместителей бензилиденанового или анилинового колец изменяют π -электронную плотность в этих кольцах, что в свою

очередь влияет на их сопряжение с азометиновым мостиком и угол φ_N . Таким образом, в азометинах геометрический и прямой стерический эффекты латеральных заместителей всегда выступают вместе с более или менее выраженным косвенным стерическим эффектом этих заместителей, связанным с их электронными свойствами, что обуславливает аномальное изменение температур фазовых переходов по сравнению с обычными мезогенами, конформационное состояние которых не столь чувствительно к электронным свойствам латеральных заместителей.

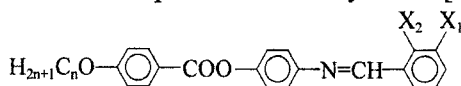
7.3.1. Геометрический эффект латеральных и α -заместителей

Неэквивалентность влияния *орто*- и *мета*-заместителей С-фенильного кольца на термостабильность кристаллической и мезоморфных фаз хорошо видна на примере длинных симметричных молекул **296** без концевых цепей [58].

**296**

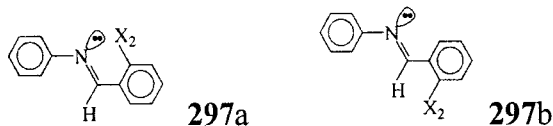
| X_1 | X_2 | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-------|-------|-------|-------|---|----------------------|
| H | H | • 249 | • 360 | • | |
| Br | H | • 203 | • 242 | • | 118 |
| H | Cl | • 164 | • 170 | • | 190 |

Здесь X_1 -замещение приводит к значению $\Delta T_{NI}(Br) = 59^\circ$ на один заместитель, несколько большему, но близкому к средней величине $\langle \Delta T_{NI}(Br) \rangle = 50^\circ$. Однако на атом $X_2 = Cl$ приходится значение $\Delta T_{NI} = 85^\circ$, которое вдвое превышает среднюю величину $\langle \Delta T_{NI}(Cl) \rangle = 43^\circ$. То же наблюдается для асимметричных молекул **297** [549].

**297**

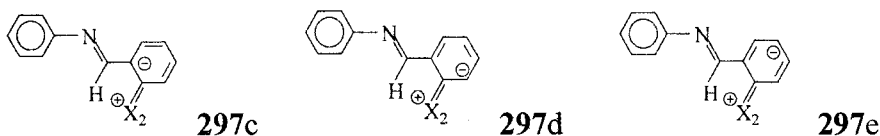
| n | X_1 | X_2 | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|---|-----------------|-----------------|-------|--------|--------|-----|----------------------|
| 1 | H | H | • 138 | — | • | 170 | • |
| — | Cl | H | • 126 | — | (• 98) | • | 72 |
| — | H | Cl | • 117 | — | (• 70) | • | 100 |
| — | CH ₃ | H | • 120 | — | (• 72) | • | 98 |
| — | H | CH ₃ | • 102 | — | (• 82) | • | 88 |
| 6 | H | H | • 121 | — | • | 150 | • |
| — | F | H | • 102 | (• 85) | • | 139 | • 11 |
| — | H | F | • 88 | — | • | 114 | • 36 |
| — | Cl | H | • 92 | (• 76) | • | 114 | • 36 |
| — | H | Cl | • 79 | — | • | 88 | • 62 |
| — | Br | H | • 81 | (• 67) | • | 103 | • 47 |
| — | H | Br | • 91 | — | • | 76 | • 74 |
| — | CH ₃ | H | • 87 | — | • | 94 | • 56 |
| — | H | CH ₃ | • 83 | — | • | 98 | • 52 |

Здесь для коротких молекул с $n = 1$ значение $\Delta T_{\text{NI}} = 86^\circ$, усредненное по $X_{1(2)} = \text{Cl}$, совпадает с тем же для **296**. Независимо от n для заместителей-галогенов выполняется соотношение $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X}_1) < \Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X}_2)$, справедливое и для изменения ΔT_{CrN} температур плавления. Это можно объяснить сильным электростатическим отталкиванием неподеленной электронной пары азота и электронных оболочек электроотрицательных заместителей-галогенов в конформации **297a**, и наличием предпочтительной конформации **297b**



с более сильным уширением молекулы. Для менее широких молекул X_1 -галогены индуцируют появление мезотропной фазы SmA при $n = 6-8$ [549]. При X_2 -галогенах конформация **297b** стабилизируется взаимодействием копланарных и противоположно направленных дипольных моментов мостика $\text{N}=\text{CH}$ и замещенного фенильного кольца. Дополнительному снижению T_{CrN} , T_{NI} в конформации **297b** может способствовать стерический эффект заместителя X_2 , связанный с небольшим увеличением угла φ_{C} между плоскостями C-фенильного кольца и мостика $\text{CH}=\text{N}$ и ослаблением сопряжения между этими фрагментами.

С другой стороны, наличие резонансных структур

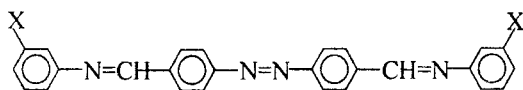


для π -электронно-донорных X_2 -галогенов повышает электронную плотность в C-фенильном кольце, что должно приводить к повышению φ_{N} . Совокупность этих факторов может объяснить значительное различие величин $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X}_1)$ и $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X}_2)$ для заместителей-галогенов. Интересно отметить, что разность между $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X}_1)$ и $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X}_2)$ для каждого из $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ близка к 25° и слабо зависит от n ($X = \text{Cl}$), тогда как при переходе от $X = \text{F}, \text{Cl}$ к $X = \text{Br}$ соотношение $T_{\text{CrN}}(X_1) > T_{\text{CrN}}(X_2)$ изменяется на обратное. Значения $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X}_{1,2})$ быстро снижаются с ростом длины алкоксильной цепи (что характерно для геометрического и стерического эффектов латеральных заместителей), а при $n = 6$ для заместителей-галогенов удовлетворяют соотношениям $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X}_1) < \langle \Delta T_{\text{NI}}(X) \rangle < \Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X}_2)$.

Аномальное соотношение $T_{\text{NI}}(X_2) > T_{\text{NI}}(X_1)$ при $X = \text{CH}_3$ по сравнению с галогенами указывает на предпочтительность для данного заместителя конформации **297a**, допускающей образование водородной связи $\text{N} \cdots \text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{ar}}$ за счет неподеленной электронной пары азота. образо-

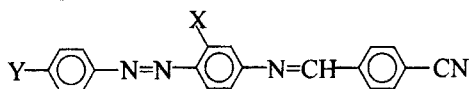
вание такой связи типа «improper, blue-shifting H-bond» [550] облегчается электронно-донорным характером метильной группы по отношению к замещаемому фенильному кольцу, что придает ей свойства протоно-донорной группы. Наряду со стабилизацией конформации **297a**, отвечающей меньшей ширине молекулы, такая Н-связь исключает π-сопряжение неподеленной электронной пары азота с π-электронами N-фенильного кольца, что способствует снижению угла φ_N , усилению сопряжения молекулярных фрагментов и повышению T_{NI} , частично компенсирующему снижение T_{NI} за счет уширения молекулы. Совокупностью этих факторов можно объяснить незначительное различие $T_{NI}(X_2)$ и $T_{NI}(X_1)$ при $X = CH_3$ по сравнению с галогенами.

Нерегулярность изменения $T_{NI}(X)$ в ряду заместителей с монотонно изменяющимся ван-дер-ваальсовым радиусом часто наблюдается и при *мета*-замещении терминальных N-фенильных колец. Для соединения **298** [58]

**298**

| X | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-----------------|-------|-------|-------|---|----------------------|
| H | • 218 | • 288 | • 305 | • | |
| Cl | • 208 | – | • 222 | • | 83 |
| CH ₃ | • 157 | – | • 162 | • | 143 |

на атом Cl приходится значение $\Delta T_{NI} = 41.5^\circ$, совпадающее со средним, а на группу CH_3 приходится величина 71.5° , которая в 1.6 раза больше среднего значения. Замещение центрального фенильного кольца в полярном соединении **299** [58]

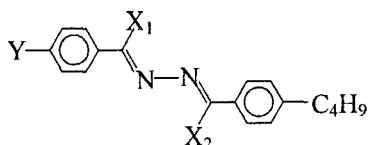
**299**

| X | Y | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-----------------|---------------|---------|-----------|---|----------------------|
| H | $N(C_2H_5)_2$ | • 211 | • 255 | • | |
| CH ₃ | « | • 151.3 | (• 111.3) | • | 143.7 |
| H | $N(C_4H_9)_2$ | • 72 | • 175 | • | |
| CH ₃ | « | • 54 | • 125 | • | 50 |

при $Y = N(C_2H_5)_2$ сопровождается очень сильным снижением T_{NI} в сравнении со средней величиной $\langle \Delta T_{NI}(CH_3) \rangle = 44^\circ$ для рассмотренных выше типичных трехкольчатых неполярных соединений (табл. 2.1) и полярных соединений **232**, **253** и **256**. Однако геометрический эффект того же заместителя X при более длинной и объемной концевой группе $Y = N(C_4H_9)_2$ характеризуется значением $\Delta T_{NI}(H-X)$, близким к среднему. Существенное различие температур T_{CrN} , T_{NI} для незамещенных соединений **299** при $Y = N(C_2H_5)_2$ и $N(C_4H_9)_2$ указывает на более плотную упаковку молекул в кристаллической и нематической фазах при

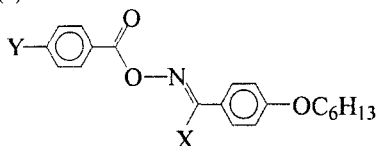
концевой группе $Y = N(C_2H_5)_2$, замена которой на $N(C_4H_9)_2$ сопровождается более значительным снижением T_{CrN} , чем в результате замещения $X = H$ на CH_3 .

Аномалии изменения T_{NI} наблюдаются и при α -замещении азометиннов. Замещение молекул **300** [58], в α_1 - и α_2 -положениях при $Y = C_3H_7$ сопровождается незначительным по сравнению с **296÷299** снижением T_{NI} , хотя длина молекулы **300** меньше, чем, например, молекулы **298**, и следовало бы ожидать увеличения $\Delta T_{NI}(H-X)$. Для симметричных молекул **300** при $X_1 = X_2 = H$ и терминальных 4,4'-заместителях фенильных колец H [551], Br [552] и OCH_3 [553] связи $-CH=N-N=CH-$ имеют *транс*-конформацию и лежат в одной плоскости.

**300**

| X_1 | X_2 | Y | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|--------|--------|-------------|---------|---------|---|----------------------|
| H | H | C_3H_7 | • 37 | • 95 | • | |
| CH_3 | H | « | • 29 | • 76 | • | 19 |
| H | CH_3 | « | • 44 | • 77 | • | 18 |
| CH_3 | H | C_4H_9 | • 50.5 | • 69.9 | • | |
| CH_3 | CH_3 | « | • 53 | • 67 | • | 2.9 |
| H | H | H_9C_4COO | • 142.5 | • 158.4 | • | |
| CH_3 | CH_3 | « | • 100.2 | • 135.9 | • | 22.5 |

Низкие значения ΔT_{NI} для $\alpha_{1,2}$ -замещенных соединений **300** указывают на частичное экранирование геометрического эффекта заместителей за счет объемных терминальных заместителей аналогично соединениям **19** и **20**. Для α -замещенных азометиннов, в отличие от **35**, не выполняется аддитивность геометрических эффектов заместителей, что видно на примере соединения **300**, для которого при $Y = C_4H_9$ введение заместителя X_2 практически не изменяет T_{NI} , а двукратное $X_{1,2}$ -замещение при $Y = OOC_4H_9$ дает величину ΔT_{NI} , сравнимую с той же при $Y = C_3H_7$ и однократном $X_{1(2)}$ -замещении.

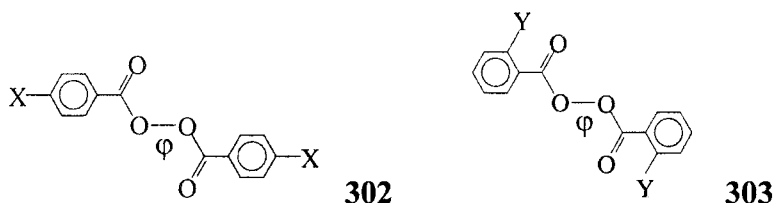
**301**

| X | Y | Cr | SmC | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|--------|----------------|------|--------|-------|---|----------------------|
| H | OC_6H_{13} | • 70 | (• 66) | • 120 | • | |
| CH_3 | « | • 80 | — | • 124 | • | —4 |
| H | $H_{15}C_7COO$ | • 77 | • 87 | • 121 | • | |
| CH_3 | « | • 74 | — | • 125 | • | —4 |

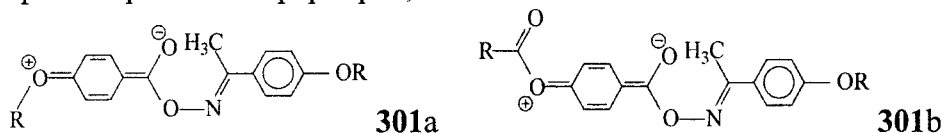
Если в рассмотренных примерах α -замещения температура T_{NI} снижалась, то для соединений **301** [58] наблюдается обратная ситуация

с симбатным ($Y = \text{OC}_6\text{H}_{13}$) и антибатным ($Y = \text{OOCSC}_7\text{H}_{15}$) изменением температур T_{CrN} и T_{NI} . Все кажется неразумным, но не беспричинным. Вероятно, здесь имеет место более сильное экранирование заместителя вследствие возможной неплоской конформации фрагментов $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{X})-$ молекулы из-за участия в сопряжении молекулярных фрагментов неподеленных электронных пар центральных атомов кислорода и азота.

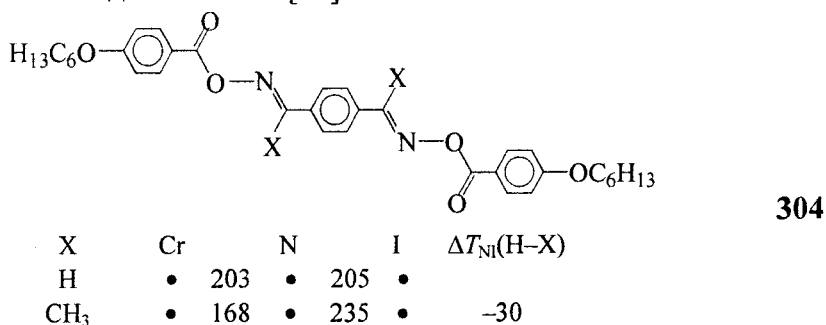
В кристаллической фазе подобных соединений **302** [554,555], **303** [556] при $X = \text{H}$ и Cl ($Y = \text{Cl}$ и I) угол ϕ закрутки связей $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$ вокруг центральной связи $\text{O}-\text{O}$ равен соответственно 91.3 и 81.1° (74 и 69°).



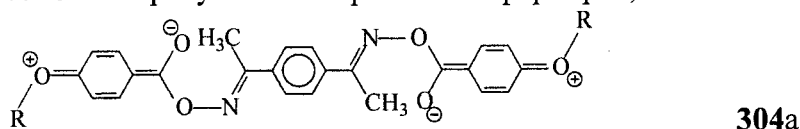
Другой, связанной с этой, причиной экранирования геометрического эффекта заместителя $X = \text{CH}_3$ в **301** может быть присутствие в мезофазе закрытых конформеров,



стабилизированных за счет образования водородной связи $-\text{O}^{(-)}\cdots\text{H}_3\text{C}-$ между атомом кислорода карбоксильной группы и атомами водорода метильной группы. Эффект повышения T_{NI} усиливается при двукратном замещении соединения **304** [58].



Здесь также возможно присутствие закрытых конформеров,



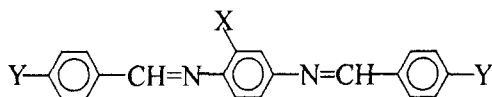
экранирующих геометрический эффект обоих заместителей и повышающих анизотропию формы молекулярного остова за счет образования

двух относительно устойчивых циклических фрагментов, стабилизированных водородными связями

Таким образом, в отличие от рассмотренных выше соединений других химических классов, для азометиннов характерно аномальное качественное и количественное проявления геометрического эффекта латеральных и α -заместителей, что существенно затрудняет корректный количественный анализ стерического эффекта заместителей данного типа в этих объектах.

7.3.2. Стерический эффект орто- и α -заместителей

В азометинах величина $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ для стерического эффекта орто- и α -заместителей X зависит от донорно-акцепторных свойств терминальных фрагментов, влияющих на конформацию незамещенной и замещенной молекул. В соединениях **305** [58,557]

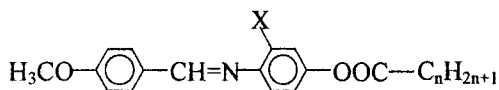
**305**

| X | Y | Cr | N | I | $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ |
|-----------------|-----------------|----|-------|---|------------------------------------|
| H | F | • | 175 | • | 233.5 |
| Cl | « | • | 134.8 | • | 138.5 |
| CH ₃ | « | • | 152.5 | • | 164 |
| H | Cl | • | 204 | • | 290 |
| Cl | « | • | 120.5 | • | 216.5 |
| CH ₃ | « | • | 123 | • | 228 |
| H | Br | • | 230 | • | 296 |
| Cl | « | • | 125 | • | 220 |
| CH ₃ | « | • | 131 | • | 217.5 |
| H | CH ₃ | • | 196 | • | 270 |
| Cl | « | • | 144.4 | • | 196.6 |
| CH ₃ | « | • | 108 | • | 160 |

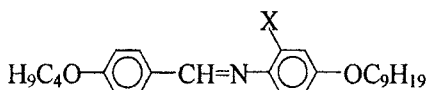
для Y-галогенов и CH₃ близким значениям $\bar{\varphi}_N$ в **264** соответствуют и близкие значения $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ для одинаковых заместителей X. Большая величина ΔT_{NI} при X = Y = CH₃ может быть связана с более сильными донорными свойствами этого заместителя и, соответственно, более сильным ослаблением π -сопряжения фрагментов молекулы при увеличении φ_N , вызванном X-замещением.

При орто-замещении двух- и трехкольчатых азометиннов с терминальными гибкими цепями величина $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ снижается с ростом длины цепей, как и в гомологических рядах **166÷168**. Из сравнения соединений **306**, **307** [58,558] и **308** [58,557] видно, что с ростом длины цепей величина $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ для обоих заместителей приближается к предель-

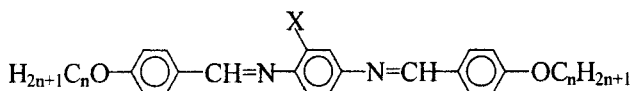
ному значению 50° , не зависящему от длины ароматического остова. Это характерно для вклада $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-X)$ стерического эффекта заместителей в изменение T_{NI} . Отметим также, что переход от **306** ($n = 9$) к **307** не изменяет предельного значения $\Delta T_{NI}(H-X)$, т.е. изменение T_{NI} более чувствительно к удлинению цепи, связанной с анилиновым кольцом.

**306**

| n | X | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|---|-----------------|----|---------|---------|----------------------|
| 1 | H | • | 82 | • 111 | • |
| « | CH ₃ | • | 75.5 (• | 26.5) | • 84.5 |
| 5 | H | • | 84.5 | • 105.5 | • |
| « | CH ₃ | • | 48.5 (• | 47) | • 58.2 |
| 9 | H | • | 76 | • 96 | • |
| « | CH ₃ | • | 62 (• | 47.5) | • 48.8 |

**307**

| X | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-----------------|----|-----|-------|----------------------|
| H | • | 102 | • 113 | • |
| CH ₃ | • | 62 | • 64 | • 84.5 |

**308**

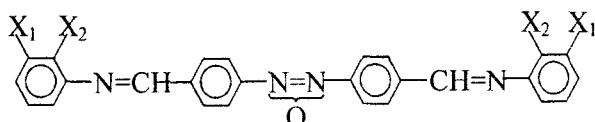
| n | X | Cr | Sm4 | Sm3 | Sm2 | Sm1 | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|----|-----------------|----|------|-------|-------|-----------|---|-----|----------------------|
| 5 | H | • | 175 | — | — | (• 171.5) | • | 271 | • |
| « | Cl | • | 96.8 | — | — | — | • | 205 | • 66 |
| 8 | H | • | 143 | • 150 | • 154 | • 164 | • | 203 | • 238 |
| « | Cl | • | 59 | — | — | (• 55) | • | 179 | • 59 |
| « | CH ₃ | • | 82 | — | — | — | • | 183 | • 55 |
| 12 | H | • | 122 | • 131 | • 134 | • 157 | • | 204 | • 209 |
| « | Cl | • | 86.5 | — | — | (• 131.5) | • | 158 | • 51 |
| « | CH ₃ | • | 80 | — | — | • 113.5 | • | 159 | • 50 |

Считая, что предельное значение $\Delta T_{NI}(H-X) = 50^\circ$ целиком обусловлено стерическим эффектом заместителя, и используя значения $\bar{\varphi}_N = 57^\circ$ для незамещенных молекул **306÷308** и $\bar{\varphi}_N = 65^\circ$ для обоих заместителей Cl и CH₃, получаем нереально большую величину $\Delta T_{NI}/\Delta Q = 422^\circ$ [$Q = \langle \cos^2 \varphi_N \rangle_i$] в сравнении с производными бифенила, стильбена и коричных кислот.

Вероятно, структурными единицами нематической фазы некоторых латерально-замещенных азометиннов являются не отдельные молекулы, а их конгломераты с определенным дискретным набором возможных типов ближнего порядка. При этом проигрыш в энергии междо-

лекулярного взаимодействия за счет увеличения углов φ_N при стерическом эффекте латерального заместителя компенсируется выигрышем в энергии упаковки молекул в конгломерате за счет перестройки ближнего координационного окружения молекул. На существование таких конгломератов в мезофазе отдельных азометиннов указывают результаты спектральных исследований [559].

Сложность разделения вкладов геометрического и стерического эффектов заместителей в полное изменение ΔT_{NI} для азометиннов хорошо видна на примере соединения **309** [58],

**309**

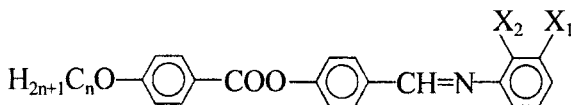
| X_1 | X_2 | Cr | SmC | SmA | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-----------------|-----------------|-------|-----------|---------|---------|---|----------------------|
| H | H | • 190 | — | • 234 | • 300 | • | |
| Cl | « | • 185 | — | — | • 215 | • | 85 |
| H | Cl | • 168 | — | — | • 223 | • | 77 |
| CH ₃ | « | • 142 | (• 120.6) | • 167.7 | • 169.8 | • | 130.2 |
| « | CH ₃ | • 185 | — | — | • 219 | • | 81 |

где приходящиеся на один заместитель значения $\Delta T_{NI}(H-X_2)$ согласуются со средними значениями $\langle \Delta T_{NI}(H-X) \rangle$. Причем величины $\Delta T_{NI}(H-X_1)$ близки к тем же для **298** и больше, чем для X_2 -замещения, хотя во втором случае уширение молекулы может сопровождаться прямым стерическим эффектом заместителя в конформации типа **258**.

Для асимметричных молекул **310** [560] с более коротким остовом соотношение $\Delta T_{NI}(H-X_1) > \Delta T_{NI}(H-X_2)$ выполняется только для $X = CH_3$, а для галогенов изменяется на обратное, как и для производных **297**. Однако в сравнении с последними для производных **310** различие величин $\Delta T_{NI}(H-X_1)$ и $\Delta T_{NI}(H-X_2)$ незначительно, а при $n = 6$ для каждого заместителя значения $\Delta T_{NI}(H-X)$, усредненные по $X_{1,2}$, совпадают со средними $\langle \Delta T_{NI}(H-X) \rangle$ из табл. 2.1. Кроме того, несмотря на снижение $\Delta T_{NI}(H-X_{1,2})$ с ростом n , при $n = 1$ изменение параметров $\Delta T_{NI}(H-X_1)$ для пар F-Cl, Cl-Br и Cl-CH₃ также соответствует усредненным значениям из табл. 2.1. Все это свидетельствует о преимущественной конформации типа **259** для бензилиденанилинового фрагмента молекул **310** в нематической фазе с отсутствием прямого стерического эффекта заместителей X_2 . То же относится и к X_2 -замещенным производным **309**.

Для одинаковых незамещенных или замещенных гомологов **297** и **310** с идентичными заместителями выполняется соотношение $T_{NI}(\mathbf{310}) > T_{NI}(\mathbf{297})$, показывающее проявление акцепторных свойств мостика

$C(O)O \rightarrow$ по отношению к бензилиденанилиновому фрагменту, направление связи с которым указано стрелкой \rightarrow .

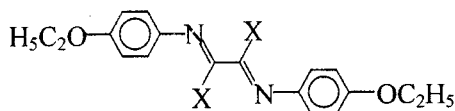


310

| n | X ₁ | X ₂ | Cr | SmA | N | I | ΔT _{Nl} (H-X) |
|---|-----------------|-----------------|----|--------|--------|--------|------------------------|
| 1 | H | H | • | 129 – | • | 177 • | |
| – | F | H | • | 135 – | • | 150 • | 27 |
| – | H | F | • | 135 – | • | 145 • | 32 |
| – | H | Cl | • | 129 – | (• | 118) • | 59 |
| – | H | Br | • | 140 – | (• | 105) • | 72 |
| – | CH ₃ | H | • | 110 – | (• | 88) • | 89 |
| – | H | CH ₃ | • | 150 – | (• | 121) • | 56 |
| 6 | H | H | • | 113 – | • | 159 • | |
| – | F | H | • | 107 • | 128 • | 147 • | 12 |
| – | H | F | • | 111 – | • | 136 • | 23 |
| – | Cl | H | • | 108 • | 114 • | 121 • | 37 |
| – | H | Cl | • | 111 – | • | 116 • | 43 |
| – | Br | H | • | 108 (• | 102) • | 110 • | 49 |
| – | H | Br | • | 107 – | (• | 107) • | 52 |
| – | I | H | • | 109 (• | 88 • | 95) • | 64 |
| – | H | I | • | 111 – | (• | 93) • | 66 |
| – | CH ₃ | H | • | 105 – | • | 111 • | 48 |
| – | H | CH ₃ | • | 96 – | • | 122 • | 37 |

Неравенство $T_{Nl}(310) > T_{Nl}(297)$ усиливается при переходе от незамещенных соединений к $X_{1(2)}$ -замещенным – с одной стороны, и при переходе от X_1 - к X_2 -замещенным – с другой. Это говорит, соответственно, о проявлении π-электронно-донорных свойств заместителей $X_{1(2)}$ в дополнительном снижении φ_N для производных **310** (косвенный стерический эффект заместителей анилинового кольца за счет резонансных структур **259a-c**) и более сильном проявлении этих свойств заместителей X_2 , чем заместителей X_1 . Слабое влияние донорных свойств заместителей X_1 на угол φ_N проявляется также в близости значений $\Delta T_{Nl}(H-X_1)$ для одинаковых гомологов **297** и **310**, особенно для галогенов при $n = 6$.

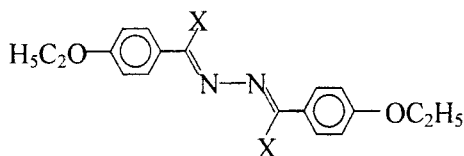
При α-замещении азометинов изменение φ_N более определенное из-за наличия только одного типа конформеров **262** и слабой зависимости φ_N от природы терминальных фрагментов (п. 7.1.2). Для молекулы **311** [58] с двумя взаимодействующими конформационными степенями свободы, в отличие от **300**, открытая форма более предпочтительна вследствие более сильных донорных групп OC_2H_5 , снижающих углы φ_N , в результате чего усиливается сопряжение всех молекулярных фрагментов, стабилизирующее *транс*-ориентацию связей $N=C$ и $C=N$ относительно связи $C-C$.



311

| X | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-----------------|-------|-------|---|----------------------|
| H | • 150 | • 162 | • | |
| CH ₃ | • 111 | • 114 | • | 48 |

Двукратное замещение **311** приводит к увеличению каждого из параметров $\bar{\varphi}_{NI(2)}$ от 30 до $\approx 67^\circ$ (сравн. **262**, **263**, **265**). Считая фрагмент $N=CX-CX=N$ плоским, будем аналогично соединению **177** описывать конформационные степени свободы остова **311** параметром $Q = Q^{(1)}Q^{(2)} = 0.562$ ($X = H$) и 0.023 ($X = CH_3$). Корректную для **311** оценку величины $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-X)$ можно получить из рассмотрения соединения **312** [58].



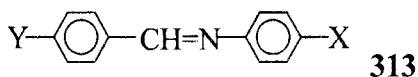
312

| X | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(H-X)$ |
|-----------------|-------|-------|---|----------------------|
| H | • 179 | • 197 | • | |
| CH ₃ | • 142 | • 163 | • | 34 |

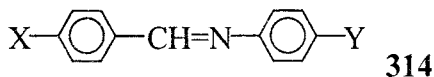
Отсюда для **311** имеем $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-X) = 14^\circ$ и $\Delta T_{NI}^{(s)}/\Delta Q = 26^\circ$, что близко к соответствующим значениям для соединений **179÷184** (рис. 5.5). Как и в нематической фазе, в кристалле симметричные аналоги **312** с $X = H$ и терминальными заместителями $OSCH_3$, $OSCHF_2$ и $OSCF_3$ имеют *транс*-конформацию и почти плоский остов с углами $\varphi_C \approx 7-12^\circ$ между фенильными кольцами и плоским центральным фрагментом $CH=N-N=CH$ [561,562], что объясняет симбатное понижение температуры плавления и T_{NI} при введении объемных заместителей X .

7.4. Стерический эффект терминальных заместителей в азометинах

В случае терминальных заместителей малых размеров необходимость учета их геометрического эффекта не требуется, а влияние поляризуемости связи $C-X$ на изменение T_{NI} исключается при анализе соединений двух типов. К первому относятся пары несимметричных изомеров,

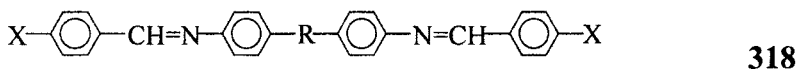
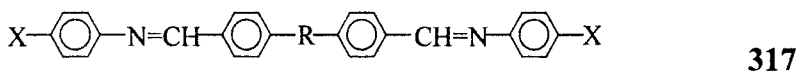
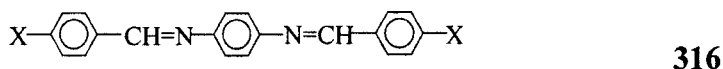
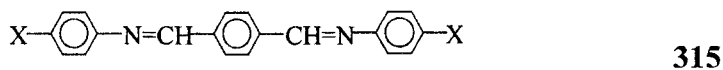


313



314

отличающихся положением двух разных заместителей X и Y. В качестве них целесообразно выбрать донорные заместители различной силы, либо доноры в сочетании с галогенами, которые в каждом из положений X и Y практически не влияют на φ_N . Сочетание доноров с акцепторами исключается во избежание учета димеризации молекул в мезофазе и ее влияния на T_{NI} . Ко второму типу относятся пары симметричных изомеров







с одинаковыми донорными или акцепторными заместителями X. При сравнении пар **313–314**, **315–316**, **317–318** исключается влияние поляризуемости связей заместитель – фенильное кольцо на T_{NI} [5,8,137–139, 141]. В соединениях **313**, **315**, **317** и **314** угол φ_N определяется соответственно заместителями X и Y, причем в молекулах **315**, **317** взаимодействие двух рассматриваемых конформационных степеней свободы можно не учитывать. В отношении **315** об этом свидетельствует сравнение результатов спектральных исследований **313** и **315** [267], показывающих аддитивное влияние заместителей на интенсивность и положение спектральных полос **315**. В соединениях **316**, **318** зависимость φ_N от электронных свойств заместителей X слабая, однако в **316** возможно изменение каждого из двух углов φ_N за счет сопряжения азометиновых фрагментов через фенильное кольцо. Эти конформационные степени свободы нельзя считать независимыми, о чем свидетельствуют и результаты спектральных исследований **314**, **316** [267]. В молекуле **318** взаимодействие рассматриваемых степеней свободы определяется конформацией фрагмента фенил–R–фенил и электронными свойствами мостика R. При отсутствии такого взаимодействия и слабых донорах или акцепторах X можно приближенно полагать каждый из углов φ_N таким же, как в незамещенной молекуле **313**, а для сильных доноров или акцепторов X принять φ_N таким же, как в молекуле **314** с Y = H.

Двух-, трех- и четырехкольчатые соединения **313–316** позволяют выяснить проявление стерического эффекта терминальных заместителей при существенном изменении анизотропии молекулярного остова. Исследованные соединения и результаты их анализа представлены в таблицах 7.2, 7.3. Значения T_{NI} для замещенных **314** взяты из [58].

Таблица 7.2

Термодинамические и конформационные параметры
для производных 313, 314 с одной степенью свободы φ_N [43]

| <i>N</i> | X | Y | <i>n</i> | ΔT_{NI} | Литер. | Q_i | Литер. | $\Delta T_{NI}/\Delta Q$ |
|----------|-----------------------------------|---|----------|-----------------|---------|-------|----------|--------------------------|
| 313a | OCH ₃ | C _n H _{2n+1} | 3–6 | 3.5 | [10,58] | 0.765 | [275] | 8 |
| 314a | « | « | « | – | « | 0.330 | [35,558] | – |
| 313b | OC _n H _{2n+1} |  | 2, 4–6 | 4.3 | [563] | 0.750 | [275] | 8.5 |
| 314b | « | « | « | – | « | 0.250 | « | – |
| 313c | « |  | « | 4.1 | « | 0.750 | « | 8.2 |
| 314c | « | « | « | – | « | 0.250 | « | – |
| 313d | « |  | 1–10 | 3.7 | [58] | 0.750 | « | 7.4 |
| 314d | « | « | « | – | « | 0.250 | « | – |
| 313e | « |  | 7–10 | 3.2 | « | 0.750 | « | 6.4 |
| 314e | « | « | « | – | [564] | 0.250 | « | – |
| 313f | N(CH ₃) ₂ | OC _n H _{2n+1} | 1, 2 | 4.8 | [58] | 0.997 | « | 19.4 |
| 314f | « | « | « | – | « | 0.750 | « | – |

Величины ΔT_{NI} даются формулой

$$\Delta T_{NI} = T_{NI}(N) - T_{NI}(N + 1) \quad (7.4.1)$$

для каждой пары соединений (*N*, *N* + 1)*m* с порядковым номером *N* = 313–318 и *m* = а ÷ f. Для пары 315d, 315е принято $\Delta T_{NI} = T_{NI}(315d) - T_{NI}(315e)$. Аналогичный смысл имеют величины

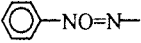
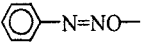
$$\Delta Q = Q_i(N) - Q_i(N + 1), \quad (7.4.2)$$

где значения $Q_i = \langle \cos^2 \varphi_N \rangle_i = \cos^2 \bar{\varphi}_N$ относятся к изотропному раствору соединений 313*m* и 314*m* [275], изотропной фазе соответствующих ЖК [35,558], или оценены для соединений 316(а÷с) по описанной ниже методике [43].

Как видно из табл. 7.2 и 7.3, для всех соединений увеличение параметра Q_i и степени копланарности бензилиденанилиновых фрагментов, обусловленное электронными свойствами терминальных заместителей, сопровождается ростом T_{NI} в соответствии с (4.6.20). Физической причиной увеличения T_{NI} является усиление π -электронного сопряжения фрагментов молекулярного остова и возрастание среднего значения $\bar{\gamma}$ и анизотропии $\Delta\gamma$ молекулярной поляризуемости [35,236, 300,319], что сопровождается усилением анизотропного дисперсионного взаимодействия молекул.

Таблица 7.3

Термодинамические и конформационные параметры
для производных 315–318 с двумя степенями свободы φ_N [43]

| N | X | R | ΔT_{NI} , °C | Q_i | Литер. | $\Delta T_{NI}/\Delta Q$, °C |
|------|---|--------|----------------------|-------|--------|-------------------------------|
| 315a | CH ₃ | — | 2,4 | 0.570 | [275] | 42.0 |
| 316a | « | — | — | 0.513 | [43] | — |
| 315b | OCH ₃ | — | 10 | 0.765 | [275] | 39.7 |
| 316b | « | — | — | 0.513 | [43] | — |
| 315c | Cl, Br, I | — | –10 | 0.257 | [275] | 39.1 |
| 316c | « | — | — | 0.513 | [43] | — |
| 315d |  | — | 11 | — | — | — |
| 315e |  | — | — | — | — | — |
| 317a | CH ₃ | –N=N– | 12 | 0.570 | [275] | 44.0 |
| 318a | « | « | — | 0.297 | [275] | — |
| 317b | H | –NO=N– | 24 | — | — | — |
| 318b | « | « | — | — | — | — |
| 317c | NO ₂ | « | –17 | 0.019 | [275] | 35.3 |
| 318c | « | « | — | 0.500 | [275] | — |

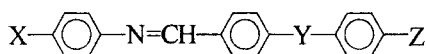
Для соединений 313a–314c с близкими длинами гибких цепей молекул отношение $A = \Delta T_{NI}/\Delta Q$ остается неизменным при варьировании слабого донорного заместителя Y. Однако для каждой из пар (N,N+1) *m* удлинение алкильной или алкоксильной цепей приводит к снижению A , как и в случае стерического эффекта латеральных заместителей. Так, усреднение по гомологам $n = 1, 2, 4-10, 12$ для пар 313b, 314b и 313c, 314c дает соответственно $A = 6.6$ и 4.8° . Это объясняет некоторое снижение A при переходе к соединениям 313d, 314d и 313e, 314e. Сравнение этих пар показывает, что π -сопряжение фенильного кольца с бензилиденанилиновым остовом в 313d, 314d и ослабление этого сопряжения в 313e, 314e за счет стерического эффекта атома фтора практически не сказывается на конформации остова и величине A . В 313e, 314e замена F на I и почти полное нарушение этого сопряжения снижает A только до 6° , что коррелирует со слабыми донорными свойствами фенильного кольца, близкого в этом отношении к C_nH_{2n+1} .

Зависимость стерического эффекта заместителей от длины концевых цепей показывает, что количественная проверка (4.6.20) в широком интервале изменения Q_i может быть достаточно корректной при анализе соединений с малыми концевыми заместителями, которые заметно отличаются силой донорно-акцепторных свойств. К таким объектам относятся пары изомеров 313f–314f и 317c–318c. Для пары 317a–318a центральный фрагмент фенил-R-фенил представляет собой молекулу *транс*-азобензола, которая в газовой фазе характеризуется углами

$\varphi_N = \pm 29^\circ$ [129], а в изотропном растворе и кристалле плоская [209]. Поэтому донорное влияние неподеленных электронных пар атомов N в мостике $-N=N-$ на бензилиденанилиновые фрагменты молекул **317a–318a** отсутствует. Пренебрегая изменением обоих углов φ_N в бензилиденанилиновых фрагментах этих молекул за счет взаимного электронного влияния азометиновых фрагментов через цепь сопряжения фенил-R-фенил, получаем для пары **317a–318a** величину $A = 22^\circ$, приходящуюся на одну степень свободы φ_N . Она хорошо согласуется с аналогичной величиной 19.4° для пары соединений **313f–314f** с одной степенью свободы φ_N . Учитывая большое различие в анизотропии молекулярного остова для соединений **314** и **318**, можно ожидать, что на одну степень свободы φ_N в азометинах приходится величина $A \approx 21^\circ$.

Отличие от нуля каждого из углов φ_N в **316** должно приводить к взаимодействию этих степеней свободы за счет взаимного влияния донорных свойств азометиновых фрагментов при их электронном сопряжении через центральное фенильное кольцо. Это можно проверить на примере соединения **316a** со слабыми донорными заместителями $X = CH_3$, влиянием которых на φ_N можно пренебречь. Принимая для каждого из углов φ_N в соединениях **315a**, **316a** величину $A = 21^\circ$, получаем из (4.6.20) для каждой степени свободы φ_N в **316a** значение $Q_i = 0.513$ и угол $\bar{\varphi}_N = 44.3^\circ$, который значительно меньше угла $\bar{\varphi}_N \approx 57^\circ$ для **314** с $X = CH_3$ и $Y = H$ (**264** с $Y = H$). Это различие свидетельствует о сильном взаимодействии конформационных степеней свободы в **316**. Использование $Q_i = 0.513$ для соединений **316b,c** приводит к значению $A \approx 20^\circ$, совпадающему с тем же для **316a**.

Неравенство $T_{NI}(\mathbf{315d}) > T_{NI}(\mathbf{315e})$ показывает, что мостик $-NO=N-$ проявляет донорные (акцепторные) свойства по отношению к фенильному кольцу, связанному с атомом N (фрагментом NO). Это обусловлено некомпланарностью мостика $-NO=N-$ с N-фенильным кольцом [131,565–567], допускающей сопряжение неподеленной электронной пары атома N в мостике с этим кольцом. Такая асимметрия влияния электронных свойств мостика $-NO=N-$ на связанные с ним фрагменты молекулы **318** должна приводить к различию углов φ_N в двух бензилиденанилиновых фрагментах, причем один из них (связанный с вращением NO-фенильного кольца) должен увеличиваться, а другой (связанный с N-фенильным кольцом) – уменьшаться. Неравенство $T_{NI}(\mathbf{317b}) > T_{NI}(\mathbf{318b})$ свидетельствует о преобладающем акцепторном влиянии мостика $-NO=N-$ в соединении **318**. Неучет влияния мостика R на оба угла φ_N в **317c**, **318c** приводит для одной степени свободы φ_N к величине $A \approx 17.7^\circ$, близкой к той же для других соединений, но несколько заниженной из-за неучета эффективного снижения $Q_i < 0.5$ для **318c**. Для несимметричных трехкольчатых соединений **319–321** [181]

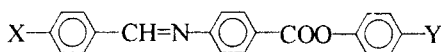


319–321

| X | Y | Z | Cr | N | I | Q_i | $\Delta T_{\text{NI}}(\text{a-b})/\Delta Q_i(\text{a-b})$ | | | |
|------------------|-----|------------------|----|-----|---|-------|---|-------|------|-------------|
| OCH ₃ | COO | Cl | • | 170 | • | 290 | • | 0.765 | 13.8 | 319a |
| Cl | COO | OCH ₃ | • | 168 | • | 284 | • | 0.329 | | 319b |
| OCH ₃ | OOC | Cl | • | 179 | • | 290 | • | 0.765 | 11.5 | 320a |
| Cl | OOC | OCH ₃ | • | 172 | • | 285 | • | 0.329 | | 320b |
| OCH ₃ | OOC | CH ₃ | • | 138 | • | 281 | • | 0.765 | 15.4 | 321a |
| CH ₃ | OOC | OCH ₃ | • | 129 | • | 278 | • | 0.570 | | 321b |

переход от изомеров (а) с сильным донором $\text{X} = \text{OCH}_3$ к изомерам (b) со слабыми донорами Cl , CH_3 в анилиновом кольце сопровождается ростом φ_{N} и снижением температур T_{CrN} , T_{NI} . Пренебрегая влиянием электронных свойств мостиков COO и OOC на конформацию бензилиденанилинового фрагмента и используя приведенные значения Q_i для производных **265**, получаем для изомеров **319–321** отношения $\Delta T_{\text{NI}}/\Delta Q_i$ того же порядка, что и для соединений **313f–314f**, **317–318**. Заниженные величины $\Delta T_{\text{NI}}/\Delta Q_i$ для изомеров **320a,b** и **321a,b** обусловлены завышенными значениями $T_{\text{NI}}(\text{320b})$ и $T_{\text{NI}}(\text{321b})$ из-за полярного сопряжения акцептора OOC с донором OCH_3 через фенильное кольцо. Влияние этого сопряжения на анизотропию поляризуемости изомеров **4320b** и **321b** не полностью исключается при использовании разности $\Delta T_{\text{NI}}(\text{a-b})$.

Для изомеров **322** [181] при сочетании донора OCH_3 с сильным акцептором NO_2



322

| X | Y | Cr | N | I | Q_i | $\Delta T_{\text{NI}}(\text{a-b})/\Delta Q_i(\text{a-b})$ | | | |
|------------------|------------------|----|-----|---|-------|---|-------|----|------|
| NO ₂ | OCH ₃ | • | 163 | • | 307 | • | 0.500 | 20 | 322a |
| OCH ₃ | NO ₂ | • | 212 | • | 302 | • | 0.250 | | 322b |

использование данных по Q_i для производных **264** дает величину $\Delta T_{\text{NI}}/\Delta Q_i$, совпадающую той же для производных **313f–314f**, **317–318**.

В целом, приведенные данные для двух-четырёхкольчатых соединений **313–318** и **319–322** с одной и двумя невзаимодействующими и взаимодействующими степенями свободы φ_{N} свидетельствуют о выполнении (4.6.20) при изменении Q_i во всем допустимом интервале $0 \div 1$. Как и в случае стерического эффекта латеральных объёмных заместителей в других классах мезогенных соединений, величина $A = \Delta T_{\text{NI}}/\Delta Q_i = 20^\circ$, приходящаяся на одну степень свободы φ_{N} азометинов, не зависит от размеров ароматического молекулярного остова и абсолютной величины T_{NI} . Однако A быстро снижается по мере удлинения гибких концевых цепей. При стерическом эффекте терминальных заместителей значение A близко к тому же при стерическом эффекте латерального заместителя в соединении **311** с короткими концевыми цепями.

что связано с одной физической причиной изменения T_{NI} в обоих случаях. Для нематической фазы азометинов параметр A одного порядка с аналогичной величиной для коричных кислот и их эфиров, но значительно меньше, чем для производных бифенила и терфенила.

Использование в формуле (4.6.21) значения $\Delta T_{\text{NI}}/\Delta Q_i = 20^\circ$ для бензилиденанилинового фрагмента и параметра a_1 , полученного из независимых измерений, дает для нематической фазы МВВА величину $\lambda_1 = 0.99 \text{ Дж/см}^3$ [373]. С учетом значения $\lambda_1 \chi_Q = 0.79$ в (4.6.6) [35] отсюда получаем величину $\chi_Q = 0.80 \text{ см}^3/\text{Дж}$, на порядок превосходящую аналогичную для гомологов пСВ (п. 5.7). Это означает, что в производных азометинов бензилиденанилиновый фрагмент гораздо «мягче» по отношению к изменению параметра Q под влиянием межмолекулярных взаимодействий, чем бифенильный фрагмент в содержащих его мезогенных молекулах. С другой стороны, приведенное значение χ_Q для МВВА соответствует экспериментальному значению нематической восприимчивости χ в (4.6.25) при $T_{\text{NI}} - T = 1.5^\circ$ [348], что указывает на важность конформационных степеней свободы мезогенных молекул при фазовых переходах в ЖК.

Четкая корреляция между температурами переходов и силой донорно-акцепторных свойств заместителя в анилиновом кольце (значением φ_{N}) наблюдается также в производных азометинов с другими типами заместителей, для которых отсутствует информация о значениях φ_{N} . В соединениях [1]

| N | X | Y | Cr | N | I |
|------|------------------|-----------------------|--------|-------|---|
| 313g | ОСН ₃ | —O(O)ССН ₃ | • 112 | • 128 | • |
| 314g | « | « | • 81.5 | • 108 | • |

более сильный донор ОСН₃ в анилиновом кольце соответствует меньшему значению φ_{N} и более высоким температурам T_{CrN} и T_{NI} . Это наблюдается и для концевых фрагментов $Y = \text{O(O)CC}_n\text{H}_{2n+1}$ с $n = 2 \div 6$ [5].

При одновременном замещении молекул **313**, **314** донором и акцептором каждый из них влияет на φ_{N} , а полярное сопряжение между ними усиливает этот эффект, что затрудняет проведение количественных оценок параметра A . Кроме того, появление сильных акцепторов типа CN и NO₂ может приводить к образованию димеров, стабильность которых зависит от ориентации связи C—N азометинового мостика по отношению к данному заместителю. Так, для пары соединений [58]

| N | X | Y | Cr | N | I |
|------|-------------------------------|----|--------|--------|---|
| 313h | C ₃ H ₇ | CN | • 68 | • 75 | • |
| 314h | « | « | • 65.5 | • 77.6 | • |

акцептор CN повышает угол φ_{N} и снижает температуру плавления, но T_{NI} при этом возрастает. По аналогии с полярными соединениями **232**,

248 и **249** это можно объяснить более слабым перекрытием остовов **314h** и, соответственно, большей длиной димеров из-за ориентации связи C–H азометинового мостика в направлении заместителя $C\equiv N$. Стабилизация димеров за счет удлинения алкильной цепи в соединениях [58]

| N | X | Y | Cr | N | I |
|-------------|-------------|----|--------|--------|---|
| 313i | C_3H_{11} | CN | • 72.6 | • 76.6 | • |
| 314i | « | « | • 46.4 | • 75 | • |

или за счет усиления сопряжения с более сильным донором в соединениях [1]

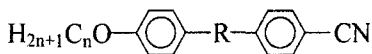
| N | X | Y | Cr | N | I |
|-------------|---------|----|-------|---------|---|
| 313j | OCN_3 | CN | • 115 | • 125 | • |
| 314j | « | « | • 103 | • 113.5 | • |

приводит к ослаблению влияния ориентации связи C–H на димеризацию молекул и снижению T_{NI} при замещении анилинового кольца акцептором CN. В последнем случае оба заместителя снижают (**313j**) или повышают (**314j**) угол φ_N , ослабляя фактор димеризации молекул. Проведенный анализ решает давно стоящий вопрос о различии температур переходов в изомерах азометинов **313÷318** [1-5,33].

Азометины отличаются от других соединений и соотношением между параметрами A для переходов N–I, SmA–I и SmA–N. Для приведенных ниже соединений [58]

| N | X | Y | Cr | SmB | SmA | I | $\bar{\varphi}_N(^{\circ})$ |
|-------------|--------------|----|--------|--------|--------|---|-----------------------------|
| 313k | OC_3H_{11} | Cl | • 92.5 | • 101 | • 104 | • | 30 |
| 314k | « | « | • 58.5 | • 90.7 | • 92.8 | • | 57 |

значение $A = \Delta T_{AI}/\Delta Q_i = 24.7^{\circ}$ для перехода SmA–I близко к тому же для перехода N–I. В гомологических рядах соединений [58]

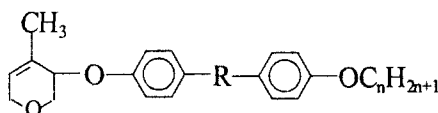
**323**

| R | n | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{AN}(a-b)$ | $\Delta T_{NI}(a-b)$ | |
|------|---|--------|----------|---------|---|----------------------|----------------------|-------------|
| CH=N | 7 | • 58.0 | – | • 95.7 | • | | | 323a |
| « | 8 | • 79.6 | (• 66.2) | • 99.2 | • | | | |
| « | 9 | • 59.1 | • 86.0 | • 94.5 | • | | | |
| N=CH | 7 | • 64.8 | – | • 105.0 | • | – | –9.3 | 323b |
| « | 8 | • 73.1 | • 82.8 | • 107.5 | • | –16.6 | –8.3 | |
| « | 9 | • 72.2 | • 99.4 | • 105.3 | • | –13.4 | –10.8 | |

изменения ΔT_{AN} и ΔT_{NI} при замещении анилинового кольца донорной алкокси-цепью близки между собой. Близость значений ΔT_{NI} для **323** к аналогичной величине 11.5° для соединений **313j**, **314j** показывает их слабую зависимость от длины цепи и обусловленность чисто стерическим эффектом заместителей. О слабой зависимости димеризации мо-

лекул от ориентации связи С–Н мостика $\text{CH}=\text{N}$ свидетельствует появление смектической фазы у обоих изомеров **323a,b** при одинаковой длине цепи. Более слабая димеризация молекул **323a** проявляется в монотропности смектической фазы A_d для гомолога $n = 8$, а также в том, что межслоевой период $d = 33.2 \text{ \AA}$ этой фазы, состоящей из молекул-мономеров и более длинных молекул-димеров, для данного гомолога меньше смектического периода 35.2 \AA для того же гомолога ряда **323b** [568].

Для молекул **324** [569] с более сложной молекулярной структурой более сильной донорной алкоксильной цепи в анилиновом кольце отвечают более высокие температуры плавления, что обуславливает монотропность нематической фазы. Перемещение алкоксильной цепи в бензилиденное кольцо сопровождается ростом φ_N и более сильным снижением температур плавления, чем T_{NI} , в результате чего нематическая фаза становится энантиотропной. Замена алкоксильной цепи в молекулах **324a** алкильной цепью или заместителями Cl, Br и NO_2 , приводящими к повышению φ_N , сопровождается исчезновением мезогенных свойств [569].

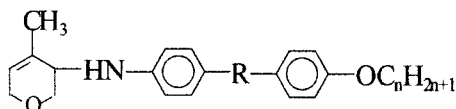
**324**

| R | n | Cr | N | I | $\Delta T_{NI}(a-b)$ | |
|------|----|----|-----------|------|----------------------|------|
| CH=N | 6 | • | 52 (• 40) | • | | 324a |
| « | 7 | • | 42 (• 34) | • | | |
| « | 8 | • | 66 (• 54) | • | | |
| « | 9 | • | 61 (• 52) | • | | |
| « | 10 | • | 63 (• 54) | • | | |
| N=CH | 6 | • | 9 | • 15 | • 25 | 324b |
| « | 7 | • | 10 | • 24 | • 10 | |
| « | 8 | • | 15 | • 27 | • 27 | |
| « | 9 | • | 21 | • 35 | • 17 | |
| « | 10 | • | 26 | • 41 | • 13 | |

В ряду **324b** смектическая А фаза наблюдается вместе нематической только при $n = 4$ и отсутствует для более высоких гомологов.

Переход к молекулам **325** [569] с терминальной переходной группой $-\text{NH}-$, обладающей более сильными донорными свойствами в ряду (3.2.1), чем алкоксильная цепь, приводит к тому, что гомологи **325a** с алкоксильной цепью в анилиновом кольце имеют более высокие значения φ_N и более низкие температуры плавления, чем гомологи **325b**. Причем с ростом длины цепи для гомологов **325a** усиливаются нематогенные свойства, а для **325b** – смектогенные, поскольку при $n = 1, 2$ гомологи **325b** имеют нематическую и смектическую А фазы. Помимо более плоской формы бензилидеанилинового фрагмента, большей ани-

зотропии молекулярной поляризуемости и более сильных анизотропных дисперсионных межмолекулярных взаимодействий,

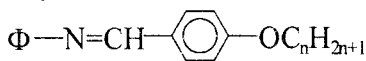


325

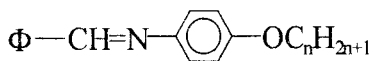
| R | n | Cr | SmA | N | I | | | |
|------|---|----|-----|---|-----|-------|------|---|
| CH=N | 4 | • | 91 | • | 96 | • 104 | 325a | |
| « | 5 | • | 86 | • | 88 | • 97 | | |
| « | 6 | • | 81 | • | 83 | • 94 | | |
| « | 7 | • | 78 | — | | • 92 | | |
| « | 8 | • | 74 | — | | • 89 | | |
| « | 9 | • | 69 | — | | • 82 | 325b | |
| N=CH | 4 | • | 96 | • | 115 | — | | • |
| « | 5 | • | 90 | • | 112 | — | | • |
| « | 6 | • | 86 | • | 107 | — | | • |
| « | 7 | • | 82 | • | 99 | — | | • |
| « | 8 | • | 80 | • | 92 | — | | • |
| « | 9 | • | 76 | • | 86 | — | • | |

проявлению более сильной смектогенности гомологов **325b**, чем гомологов **325a**, может способствовать близкое расположение атомов азота с неподеленными электронными парами, что усиливает неоднородность распределения электронной плотности по молекулярному остову и тенденцию к расслоению нематической фазы с сегрегацией остовов и концевых цепей, характерной для смектического упорядочения молекул. Наряду с этим, стабильность смектики А для гомологов **325b** может повышаться за счет возникновения водородных связей $N \cdots H-C$ (ориентированных перпендикулярно длинным осям молекул) между атомом азота концевой фрагмента $-NH-$ и атомами водорода фенильных колец соседних молекул. Удлинение цепей усиливает тенденцию к микрорасслоению нематической фазы гомологов **325b** и стабилизирует смектику А.

Наличие четкой корреляции между T_{NI} и силой донорно-акцепторных свойств терминальных заместителей бензилиденанилинового фрагмента можно использовать для сравнительной оценки данных свойств у различных концевых или мостиковых фрагментов, входящих в состав мезогенных производных азометинов. Например, сравнение значений T_{NI} для производных **326**, **327** с различными циклическими фрагментами Φ позволяет судить о силе донорных свойств этих фрагментов по отношению друг к другу и к алкокси-замещенному фенильному кольцу.

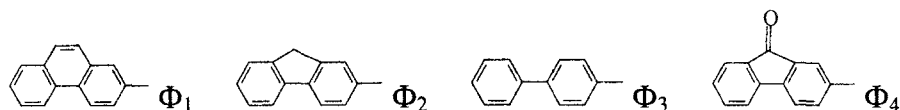


326



327

Покажем это для представленных ниже циклических фрагментов,



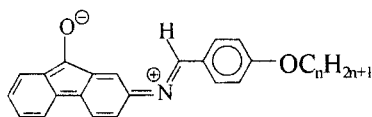
используя температуры фазовых переходов для производных **326a-d**, **327c** [58], **327a** [570], **327b** [571] и **327d** [572].

| Φ | n | Cr | SmB | SmA | N | I | |
|----------|----|---------|-----------|-----------|---------|---|-------------|
| Φ_1 | 7 | • 116.5 | — | • 129.5 | • 187.0 | • | 326a |
| — | 8 | • 103.0 | — | • 140.0 | • 186.5 | • | |
| — | 9 | • 120.0 | — | • 148.5 | • 181.0 | • | |
| — | 10 | • 121.0 | — | • 154.0 | • 179.5 | • | |
| Φ_1 | 7 | • 126.0 | — | (• 112.0) | • 178.5 | • | 327a |
| — | 8 | • 127.0 | — | (• 125.0) | • 176.5 | • | |
| — | 9 | • 127.5 | — | • 136.5 | • 173.5 | • | |
| — | 10 | • 118.5 | — | • 143.0 | • 171.0 | • | |
| Φ_2 | 7 | • 121.5 | — | • 159.0 | • 191.0 | • | 326b |
| — | 8 | • 117.5 | — | • 165.5 | • 189.5 | • | |
| — | 9 | • 116.5 | — | • 169.0 | • 184.0 | • | |
| — | 10 | • 113.5 | — | • 167.0 | • 175.5 | • | |
| Φ_2 | 7 | • 139.0 | (• 125.0) | • 159.0 | • 184.0 | • | 327b |
| — | 8 | • 135.0 | — | • 163.0 | • 182.5 | • | |
| — | 9 | • 132.0 | — | • 166.5 | • 178.0 | • | |
| — | 10 | • 129.5 | — | • 167.0 | • 174.5 | • | |
| Φ_3 | 7 | • 142.5 | — | • 151.5 | • 163.5 | • | 326c |
| — | 8 | • 117.5 | — | • 155.5 | • 164.0 | • | |
| — | 9 | • 140.5 | — | • 157.0 | • 160.5 | • | |
| — | 10 | • 122.0 | — | • 156.5 | • 157.5 | • | |
| Φ_3 | 7 | • 148.0 | • 150.3 | • 152.5 | • 168.0 | • | 327c |
| — | 8 | • 143.5 | • 150.0 | • 156.0 | • 167.0 | • | |
| — | 9 | • 139.0 | • 149.0 | • 157.5 | • 163.0 | • | |
| — | 10 | • 138.0 | • 147.0 | • 158.0 | • 162.5 | • | |
| Φ_4 | 7 | • 90.0 | — | (• 54.0) | • 138.5 | • | 326d |
| — | 8 | • 86.0 | — | (• 70.0) | • 142.0 | • | |
| — | 9 | • 88.5 | — | (• 80.0) | • 138.5 | • | |
| — | 10 | • 88.5 | — | • 89.0 | • 139.5 | • | |
| Φ_4 | 7 | • 112.5 | — | — | • 148.5 | • | 327d |
| — | 8 | • 101.5 | — | — | • 150.0 | • | |
| — | 9 | • 101.5 | — | — | • 147.0 | • | |
| — | 10 | • 104.5 | — | — | • 147.0 | • | |

Отсюда видно, что переход от **326c** к **327c** сопровождается повышением температур плавления, T_{AN} и T_{NI} , что соответствует снижению φ_N за счет более сильных донорных свойств алкоксильной цепи, чем фенильного кольца в ряду (3.2.1). Более плоской форме ароматического остова гомологов **327c** отвечает и наличие смектической фазы В, отсутствующей у менее плоских гомологов **326c**.

Снижение температур T_{AN} и T_{NI} при переходе от **326a** к **327a** (от **326b** к **327b**) указывает на более сильные донорные свойства фрагментов $\Phi_{1,2}$ по отношению к алкоксизамещенному фенильному кольцу, что обусловлено плоской формой этих фрагментов и сильным сопряжением π -электронной системы их колец. Более сильные изменения $\delta T_{AN}(\Phi_1) = T_{AN}(\mathbf{326a}) - T_{AN}(\mathbf{327a}) = 11.5^\circ$ и $\delta T_{NI}(\Phi_1) = 8.6^\circ$, усредненные по гомологам $n = 7-10$, по сравнению с соответствующими величинами 1.75° и 5.8° для фрагмента Φ_2 свидетельствуют о более сильных донорных свойствах фрагмента Φ_1 в сравнении с Φ_2 . При фиксированном n слабое различие температур T_{NI} , или более сильное различие температур T_{AN} , для гомологов **326a** и **326b** (**327a** и **327b**) обусловлено различием в уширении молекулы за счет мостиков $-\text{HC}=\text{CH}-$ и $-\text{CH}_2-$ для фрагментов Φ_1 и Φ_2 .

При переходе от **326d** к **327d** имеет место повышение температур плавления и T_{NI} , а соотношение величин $\delta T_{NI}(\Phi_3) = -3.6^\circ$ и $\delta T_{NI}(\Phi_4) = -8.3^\circ$ указывает на акцепторные свойства фрагмента Φ_4 по отношению к фенильному кольцу. Для гомологов **326d** это может быть связано с наличием резонансной структуры,



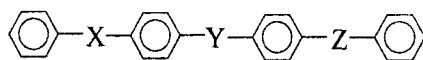
328

включающей сопряжение неподеленной пары азота с π -системой фрагмента Φ_4 . Это сопровождается увеличением φ_N и валентного угла между двойной и гибридной валентными связями при атоме азота. Указанием на вклад подобной резонансной структуры в усиление межмолекулярного притяжения, стабилизирующего смектическую упаковку молекул, может служить наличие смектической фазы А для гомологов **326d** с $n \geq 7$ и отсутствие смектических фаз у всех гомологов ряда **327d** с $n < 16$ [572], несмотря на более плоскую форму их ароматического остова.

Интересной особенностью стерического эффекта рассматриваемых терминальных циклических фрагментов является слабая зависимость величин $\delta T_{NI}(\Phi_k)$ от длины алкоксильной цепи. Так, значения $\delta T_{NI}(\Phi_1) = 10^\circ$ (усреднение по $n = 1-10, 12$), $\delta T_{NI}(\Phi_3) = -3.7^\circ$ ($n = 1-10$), и $\delta T_{NI}(\Phi_4) = -10^\circ$ ($n = 1-10, 12, 16$) несущественно отличаются от приведенных выше ($n = 7-10$).

Анализ изменения температур T_{NI} для производных **329–334** [573] позволяет сделать интересные заключения о различии донорно-акцепторных свойств мостикового фрагмента $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, проявляемых им в зависимости от способа его соединения с бензилиденанилиновым фрагментом. Отсюда видно, что для всех приведенных объектов переход от изомеров (а) к изомерам (б) сопровождается повышением T_{NI} за счет

снижения φ_N в соответствии с акцепторным характером мостика $\leftarrow C(O)O$ в ряду (3.2.2) при его соединении (показанным стрелкой \leftarrow) с бензилиденанилиновым фрагментом через атом С, и в согласии с последовательностями **264**, **265**. При этом изомерам (b) с более плоским бензилиденанилиновым фрагментом отвечает и более широкий интервал $\Delta T(N)$ нематической фазы.

**329–334**

| X | Y | Z | Cr | N | I | $\Delta T(N)$ | |
|-----|------|------|-------|-------|---|---------------|-------------|
| – | CH=N | COO | • 211 | • 245 | • | 34 | 329a |
| – | N=CH | COO | • 199 | • 258 | • | 59 | 329b |
| – | CH=N | OOC | • 200 | • 251 | • | 51 | 329c |
| – | N=CH | OOC | • 200 | • 252 | • | 52 | 329d |
| – | OOC | N=CH | • 201 | • 226 | • | 25 | 330a |
| – | OOC | CH=N | • 208 | • 243 | • | 35 | 330b |
| – | COO | N=CH | • 220 | • 233 | • | 13 | 330c |
| – | COO | CH=N | • 192 | • 242 | • | 50 | 330d |
| OOC | OOC | N=CH | • 216 | • 251 | • | 35 | 331a |
| OOC | OOC | CH=N | • 192 | • 259 | • | 67 | 331b |
| OOC | COO | N=CH | • 211 | • 250 | • | 39 | 331c |
| OOC | COO | CH=N | • 219 | • 259 | • | 40 | 331d |
| COO | OOC | N=CH | • 201 | • 247 | • | 46 | 332a |
| COO | OOC | CH=N | • 189 | • 266 | • | 77 | 332b |
| COO | COO | N=CH | • 186 | • 252 | • | 66 | 332c |
| COO | COO | CH=N | • 209 | • 255 | • | 46 | 332d |
| N=N | OOC | N=CH | • 185 | • 249 | • | 64 | 333a |
| N=N | OOC | CH=N | • 211 | • 256 | • | 45 | 333b |
| N=N | COO | N=CH | • 206 | • 251 | • | 45 | 333c |
| N=N | COO | CH=N | • 190 | • 265 | • | 75 | 333d |
| N=N | N=CH | COO | • 205 | • 268 | • | 63 | 334b |
| N=N | N=CH | OOC | • 188 | • 267 | • | 79 | 334d |

Сравнение значений T_{NI} для изомеров **329c** и **329d** показывает, что при соединении мостика $C(O)O \rightarrow$ с бензилиденанилиновым фрагментом через атом О донорные свойства мостика проявляются слабее, чем донорные свойства левого концевое фенильного кольца, что соответствует проявлению акцепторных свойств этого мостика по отношению к бензилиденанилиновому фрагменту. Это может быть связано с донорными свойствами атома азота, имеющего неподеленную электронную пару, и относительно большим весом резонансной структуры **R8** (п. 2.1). Акцепторные свойства мостика $C(O)O \rightarrow$ согласуется с ростом T_{NI} и $\Delta T(N)$ при переходе от изомеров (c) к изомерам (d) для соединений **330–333**, что отвечает снижению φ_N . Такое же повышение T_{NI} отмечалось выше при переходе от гомологов **297** [549] к гомологам **310**

[560] с одинаковыми заместителями $X_{1(2)}$. Причем для $X_1 = X_2 = H$ в этом случае изменение δT_{NI} слабо зависит от n и при усреднении по $n = 1-8$ составляет 8° , что близко к аналогичным значениям для **330–333**. Более высокие [низкие] значения T_{NI} для изомеров (с) в сравнении с изомерами (а) [для изомеров (b) в сравнении с изомерами (d)] для соединений **329, 330, 332, 333** [**329, 330, 332, 334**] говорят о более слабых акцепторных свойствах мостика $C(O)O\rightarrow$ в сравнении с мостиком $\leftarrow C(O)O$, чего и следовало ожидать.

В целом, для изомеров, относящихся к каждому из приведенных объектов, значения T_{NI} убывают в последовательности

$$T_{NI}(b) > T_{NI}(d) > T_{NI}(c) > T_{NI}(a). \quad (7.4.3)$$

Отсюда следуют соотношения

$$T_{NI}(b + c) > T_{NI}(b + a), \quad T_{NI}(b + c) > T_{NI}(d + c), \quad (7.4.4)$$

которые выполняются для изомеров **335** [573].

| X | Y | Z | Cr | N | I | $\Delta T(N)$ | |
|-----|------|-----|-------|-------|------|---------------|-------------------|
| OOC | CH=N | OOC | • 189 | • 271 | • 82 | | 335(b + c) |
| OOC | CH=N | COO | • 191 | • 268 | • 77 | | 335(b + a) |
| COO | CH=N | OOC | • 202 | • 268 | • 66 | | 335(d + c) |

Отметим для этих объектов убывание значений $\Delta T(N)$ согласно (7.4.4). С другой стороны, на основании (7.4.3) можно записать неравенства

$$T_{NI}(b + c) > T_{NI}(a + d) > T_{NI}(a + c), \quad (7.4.5)$$

которые подтверждаются данными для изомеров **336** [573].

| X | Y | Z | Cr | N | I | $\Delta T(N)$ | |
|------|-----|------|-------|-------|------|---------------|-------------------|
| N=CH | COO | N=CH | • 196 | • 293 | • 97 | | 336(b + c) |
| CH=N | COO | CH=N | • 178 | • 277 | • 99 | | 336(a + d) |
| CH=N | COO | N=CH | • 197 | • 256 | • 59 | | 336(a + c) |

Последовательность (7.4.5) также приближенно выполняется для $\Delta T(N)$. Таким образом, учет стерических эффектов терминальных заместителей бензилиденанилинового фрагмента или мостиковых групп, связывающих этот фрагмент с другими фрагментами молекулярного остова, объясняет многие тонкие особенности изменения T_{NI} для мезогенных производных азометиннов.

При стерическом эффекте терминальных заместителей малых размеров в азометинах в основном наблюдается снижение температуры плавления с ростом φ_N . Это отмечалось выше при сравнении соединений **313** и **314** с заместителями $X = OC_nH_{2n+1}$ и $Y = C_nH_{2n+1}$ [10], а также хорошо видно на примере соединений **305** с $X = H$, **313g+314k**, **323**, **324(a,b)**, **325(a,b)**, **326c–327c**, **326d–327d**. Для заместителей больших размеров или мостиковых групп, помимо их донорно-акцепторных

свойств, температуры плавления зависят от характера упаковки молекул в кристалле, вследствие чего соотношение температур плавления для изомеров с различной ориентацией мостика $-\text{CH}=\text{N}-$ может отличаться от соотношения температур T_{NI} , как это наблюдается для пар **326a–327a**, **326b–327b** и соединений **329–336**.

7.5. Прямой и косвенный стерические эффекты латеральных заместителей в терминальном мостиковом фрагменте

Рассмотренное выше (п. 7.1.4) взаимодействие конформационных степеней свободы в молекулах с фрагментом **268** реализуется среди известных мезогенов [58] для случая акцепторных групп X. Ряд таких соединений представлен в табл. 7.4, где использовано обозначение

$$\Delta T_{\text{NI}}(\text{H}-\text{Z}) = T_{\text{NI}}(\text{H}) - T_{\text{NI}}(\text{Z}) \quad (7.5.1)$$


для изменения T_{NI} при замещении в **268** атома Н на Z. Значения T_{NI} взяты из [58]. Особенностью подобных соединений, долгое время не имевшей объяснения, являются аномально низкие значения $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H}-\text{Z})$ в сравнении с аналогами **268**, полученными заменой фрагмента $\text{CH}=\text{N}$ на $\text{N}=\text{N}$, $\text{N}=\text{NO}$, $\text{CH}=\text{CH}$, COO и другие [58], для которых конформационное состояние молекулярного остова слабо чувствительно к электронным свойствам фрагментов X и Y. Для соединений **268b,c** значения ΔT_{NI} для Z- CH_3 -замещения ниже среднего значения $\Delta T_{\text{NI}}^{(g)}(\text{H}-\text{CH}_3) = \langle \Delta T_{\text{NI}}(\text{H}-\text{CH}_3) \rangle = 43.5^\circ$ при чисто геометрическом эффекте латерального заместителя, а для **268d** введение заместителя Z не приводит к изменению T_{NI} . При двукратном замещении $Z = \text{CH}_3$ симметричной молекулы **315f** на две степени свободы φ_1 приходится то же изменение $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H}-\text{Z}) = 67^\circ$, что на одну степень свободы φ_1 для аналога **315f**, полученного заменой мостика $\text{CH}=\text{N}$ на $\text{N}=\text{NO}$ [58]. Объяснение этих особенностей изменения T_{NI} при замещении азометинов было дано в работах [42,43] на основе введенного в них представления о прямом и косвенном стерических эффектах заместителя Z.

Согласно [41], для соединений, в которых косвенный стерический эффект латеральных заместителей отсутствует, величина $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H}-\text{Z})$ является аддитивной суммой вкладов $\Delta T_{\text{NI}}^{(g)}(\text{H}-\text{CH}_3)$ и $\Delta T_{\text{NI}}^{(s)}(Q_1)$ [где $Q_1 = \langle \cos^2 \varphi_1 \rangle_i$], соответственно, геометрического эффекта заместителя и прямого стерического эффекта заместителя. При наличии прямого и косвенного эффектов заместителя Z, и в соответствии с акцепторной природой фрагментов X в рассматриваемых соединениях, можно для них записать выражение [42]

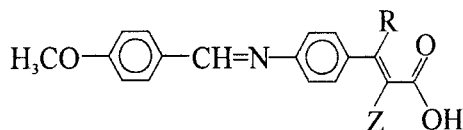
$$\Delta T_{\text{NI}}(\text{H}-\text{Z}) = \Delta T_{\text{NI}}^{(g)}(\text{H}-\text{Z}) + \Delta T_{\text{NI}}^{(s)}(Q_1) - \Delta T_{\text{NI}}^{(s)}(Q_{\text{N}}), \quad (7.5.2)$$

Таблица 7.4

Структурно-химические и термодинамические данные
для производных 268 и 315 с одной и двумя степенями свободы φ_N

| <i>N</i> | X | Y | Z | $\Delta T_{NI}(H-Z), ^\circ C$ | $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q_i), ^\circ C$ |
|----------|---|---|-----------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 268a | -C(O)OC ₂ H ₅ |  | CH ₃ | 43 | 17.5 |
| 268b | -C(O)OC ₂ H ₅ | OC ₂ H ₅ | CH ₃ | 37 | 23.5 |
| 268c | -C(O)OCH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅ | OCH ₃ | CH ₃ | 33 | 27.5 |
| 268d | -C(O)OH | OCH ₃ | CH ₃ | 0 | 36.0 |
| 315f | -CH=CZ-C(O)OC ₂ H ₅ | — | CH ₃ | 67 | 27.0 |

где $Q_N = \langle \cos^2 \varphi_N \rangle_i$ и величина $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q_N)$ представляет вклад косвенного стерического эффекта заместителя Z. Для оценки $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q_N)$ в 268a–с и 315f используем средние значения $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-CH_3) = 43.5^\circ$ и $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q_1) = 17^\circ$ для эфиров коричных кислот (п. 5.6), а для 268d соответственно значения 25° [42,58] и 11° [42]. Эта оценка $\Delta T_{NI}^{(g)}(H-CH_3)$ для 268d следует из рассмотрения соединений 337 [58],



337

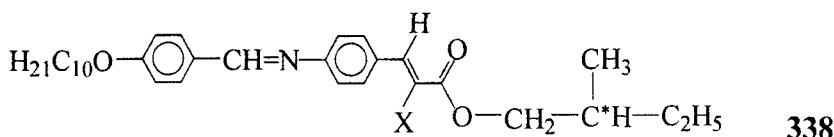
| Z | R | Cr | N | I | ΔT_{NI} |
|-----------------|-----------------|-------|-------|---|-----------------|
| H | H | • 208 | • 265 | • | |
| H | CH ₃ | • 170 | • 240 | • | 25 |
| CH ₃ | H | • 180 | • 265 | • | 0 |

в которых R-CH₃-замещение при Z = H сопровождается чисто геометрическим эффектом заместителя R, уширяющим молекулу и снижающим температуру плавления и T_{NI} . Z-замещение 337 при R = H и косвенный стерический эффект заместителя Z сопровождаются симбатным возрастанием этих температур, что отмечалось выше для прямого стерического эффекта терминальных заместителей и обусловлено их одинаковой природой – изменением φ_N .

Оценочные величины $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q_N)$, полученные из (7.5.2), приведены в табл. 7.4. Сравнение значений $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q_N)$ табл. 7.4, приходящихся на одну степень свободы φ_N , со значениями ΔT_{NI} табл. 7.2 показывает, что величина $A = \Delta T_{NI}/\Delta Q$ для соединений 268a–d заметно больше, чем для 313a–318c. Это может быть связано с тем, что в 268 изменение φ_N существенно влияет не только на поляризуемость бензилиденанилинового фрагмента, но и на степень полярного сопряжения акцептора X с донором Y, что исключалось для 313a–318c. В пользу такого вывода свидетельствует заметное возрастание $\Delta T_{NI}^{(s)}(Q_N)$ как при усилении донорных свойств фрагмента Y (последовательный переход от 268a к 268b и 268c), так и при усилении акцепторных свойств фрагмента X

(переход от **268с** к **268d**). Аналогично данным табл. 7.3, сравнение соединений **268b,c** и **315f** показывает аддитивное влияние двух косвенных стерических эффектов заместителей Z на $\Delta T_{NI}(H-Z)$. Для количественной интерпретации совместного влияния прямого и косвенного стерических эффектов заместителей на температуры переходов I–N–SmA–SmC необходимо обобщение подхода [35,36,193,296] с учетом взаимодействия конформационных степеней свободы между собой.

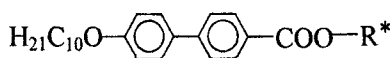
Фрагмент **268** входит в ароматический остов многих известных мезогенов с фазами SmC и SmC*. Поэтому представляет большой интерес влияние прямого и косвенного стерических эффектов заместителя Z на термостабильность, ширину температурного интервала этих фаз, а также на их физические свойства, в частности, величину спонтанной поляризации P_c сегнетоэлектрических смектиков C*. Замещение соединения **338** [58,574-576]



| X | Cr | SmB | SmC* | SmA | I | P_c , нК/см ² |
|-----------------|----|-----------|--------|--------|---|----------------------------|
| H | • | 76 (• 63) | • 93 | • 117 | • | 5.0 |
| CH ₃ | • | 45 – | • 68 | • 98.5 | • | – |
| Cl | • | 51 – | (• 45) | • 71 | • | – |
| CN | • | 92 – | (• 70) | • 104 | • | 0.6 |

приводит к исчезновению моноклинной фазы SmB и более сильному снижению температуры перехода SmC*–SmA, чем для перехода SmA–I. В случае **338** изменение температур переходов SmC*–SmA–I значительно меньше, чем для $X_{1,2}$ -замещенного **35**. Это объясняется частичной компенсацией геометрического и прямого стерического эффектов заместителя X в **338** его косвенным стерическим эффектом, снижающим φ_N , как и в соединениях **268a–d**.

Периферийное положение полярного заместителя CN в остоле **338** повышает температуру плавления и термостабильность смектических фаз в сравнении со слабо полярными заместителями, как и для молекул **36–40**. Увеличение апланарности концевой фрагмента $\text{CH}=\text{CX}-\text{COO}$ с анилиновым кольцом способствует более свободному вращению молекулы **338** вокруг продольной оси и приводит к сильному снижению спонтанной поляризации P_c в смектике C*. Связь величины P_c с копланарностью молекулярных фрагментов хорошо видна на примере незамещенных соединений **339–342** [576] с хиральным фрагментом $R^* = -\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$.

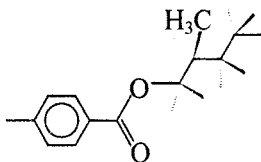


$$P_c = 12.5 \text{ нК/см}^2$$

339

| | | |
|---|-----------------------------|------------|
| $\text{H}_{21}\text{C}_{10}\text{O}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{R}^*$ | $P_c = 5.0 \text{ нК/см}^2$ | 340 |
| $\text{H}_{21}\text{C}_{10}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{R}^*$ | 5.0 | 341 |
| $\text{H}_{21}\text{C}_{10}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{R}^*$ | 2.5 | 342 |

В молекулах **339**, **341** и **342** плоскость цепи $\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ ($\text{O}-\text{R}^*$) в *транс*-конформации составляет угол $\varphi_1 \approx 90^\circ$ с плоскостью связанного с ним фенильного кольца. В смектике C^* бифенильный остов более плоский, чем эфирный или азометиновый, и в первом приближении акомпанарностью фенильных колец в **339**, **340** можно пренебречь. В молекуле **340** (**341**, **342**) плоскость фрагмента $\text{H}_{21}\text{C}_{10}\text{COO}$ (мостика COO в остове) составляет угол $\varphi \approx 60^\circ$ с плоскостью связанного с ним фенильного кольца (O -фенильного кольца). Концевой (мостиковый в остове) фрагмент COO в молекулах **339**–**341** (**341**, **342**) копланарен с C -фенильным кольцом и плоскостью фрагмента R^* в *транс*-конформации. Все атомы C и O фрагмента $\text{COO}-\text{R}^*$ (**343**) лежат в плоскости листа, совпадающей с плоскостью **ln**, образованной продольной осью

**343**

молекулы **1** и нормалью **n** к смектическому слою. Вектор P_c в этом случае перпендикулярен плоскости **ln** и величина P_c имеет максимальное значение. Таким образом, молекулы **339**, **341** и **342** состоят соответственно из 2, 3 и 4 некопланарных фрагментов, рост числа которых снижает двусность формы всей молекулы в плоскости, нормальной оси **l**, и облегчает заторможенное вращение вокруг этой оси в низкосимметричной фазе SmC^* , что приводит к снижению P_c . Сравнение соединений **338**–**342** свидетельствует также о слабом влиянии числа и типа полярных фрагментов (COO , $\text{CH}=\text{N}$, CN) на величину P_c , которая в большей степени определяется дипольным моментом самого хирального фрагмента. Введение атома Cl вместо CH_3 в хиральный центр соединений **338** ($\text{X} = \text{H}$) повышает P_c в несколько раз [574,576].

Дополнительным фактором роста P_c может быть усиление копланарности молекулярных фрагментов за счет использования донорных терминальных заместителей анилинового кольца в азометинах, либо использование молекул с более плоскими ароматическими остовами.

*Мы ограничимся скорее некоторыми «проблемами»,
то есть предметами трудными, неясными или спорными;
одним словом – вопросами, допускающими более одного ответа,
и ответами, допускающими сомнение.*

Карл Густав Юнг

Глава 8

СТЕРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЛАТЕРАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ЖК

8.1. Потенциальная мезогенность молекулярных остовов

Способность к образованию ориентационно-упорядоченных мезофаз мезогенными молекулами связана с взаимной угловой корреляцией их длинных осей в конденсированном состоянии. Мерой таких корреляций квадрупольного типа служит параметр

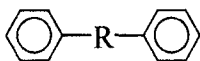
$$J = \frac{z}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \quad (8.1.1)$$

где θ – угол между продольной осью данной молекулы и осями ее z ближайших соседей, по которым проводится усреднение $\langle \dots \rangle$. Параметр J можно определить из измерений приходящейся на молекулу интенсивности анизотропного рассеяния света [416] по следующей формуле

$$J = (I_1 - I_0)/I_0 \quad (8.1.2)$$

при использовании интенсивности рассеяния I_1 в чистом расплаве исследуемого соединения и интенсивности рассеяния I_0 для раствора этого вещества в инертном растворителе в пределе бесконечного разбавления. Параметр $J = 0$ соответствует отсутствию взаимной корреляции длинных осей молекул, а значения $J > 0$ и $J < 0$ характеризуют соответственно тенденции к взаимно-параллельной и перпендикулярной упаковке исследуемых молекул.

В табл. 8.1 приведены результаты измерения параметра J для ряда молекул типа **344** [577,578],



344

образующих ароматический остов многих мезогенных молекул и представляющих интерес с точки зрения взаимосвязи величины J и конформационного состояния молекул. Сравнение этих данных с представленными в табл. 3.1 показывает отсутствие корреляции между пара-

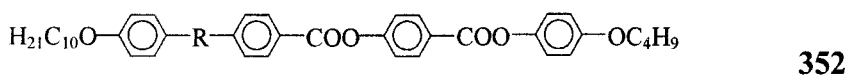
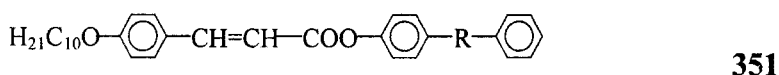
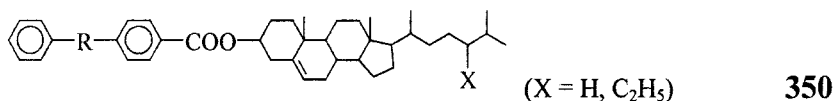
Таблица 8.1

Параметры J (8.1.1) для молекул типа 344 с различными мостиковыми фрагментами R и температуры плавления T_{CrI} ($^{\circ}C$) соответствующих молекулярных кристаллов

| N | 70 | 71 | 72 | 345 | 346 | 347 | 348 | 349 |
|-----------|-------------|--------|---------|-------|------|------------|------------|--------------|
| R | $C\equiv C$ | $CH=N$ | $CH=CH$ | COO | — | $CH=C(Cl)$ | $CH=C(CN)$ | $CH=C(CH_3)$ |
| J | 0.39 | 0.53 | 0.58 | 0.40 | 0.43 | 0.62 | 0.73 | 0.78 |
| T_{CrI} | 60 | 52 | 124 | 69 | 70 | 50 | 86 | 81.5 |

метрами J и $\Delta\gamma$. Действительно, при переходе от 70 к 71 и 72 анизотропия поляризуемости практически не изменяется, а J заметно возрастает. Далее, при переходе от 72 к 347÷349 величина $\Delta\gamma$ снижается, а J увеличивается.

Отсутствует корреляция и между температурой плавления и J , а также между длиной остова l и J . На фоне возрастания J параметр l при переходе от 70 к 346 уменьшается, а в ряду 71÷349 остается неизменным. В этой связи интересно отметить установленную в работе [434] корреляцию между параметрами J для указанных в табл. 8.1 молекул и температурами переходов I–N(Ch)–SmA в соединениях 350–352, включающих эти молекулы в качестве фрагментов молекулярного остова.



При переходе от 72 к 347÷349 стерический эффект заместителей повышает J , снижая T_{CrI} , причем полярность заместителей в ряду 347÷349 роли не играет. Отсюда следует перспективность использования стерического эффекта заместителей для управления температурами фазовых переходов и шириной интервалов существования мезофаз в однокомпонентных ЖК и их смесях.

8.2. Относительное изменение термостабильности нематической и смектической А фаз и ширина нематического интервала

Стерический эффект латеральных заместителей в отсутствие экранирования всегда сопровождается геометрическим эффектом, поэтому влияние замещения на фазовую диаграмму в основных чертах то же, что и рассмотренное выше для латеральных заместителей в несопря-

женных мезогенах. Новые особенности являются следствием изменения молекулярных свойств, не связанных с геометрическими параметрами. Одной из таких качественных особенностей является увеличение параметра J за счет стерического эффекта заместителей, что может привести к появлению нематогенных свойств у немезогенных молекул в результате их замещения. Это действительно наблюдается для соединения **353** [58].

$$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CX}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$$

| X | Cr | N | I | $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ | $\Delta T(\text{N})$ |
|-----------------|-------|--------|---|------------------------------------|----------------------|
| H | • 137 | — | • | | |
| CH ₃ | • 64 | (• 59) | • | 78 | (27) |
| Cl | • 29 | • 58 | • | 79 | 29 |

Здесь Cl-замещение приводит к более сильному снижению температуры плавления, появлению энантиотропной нематической фазы и расширению ее нематического интервала.

При наличии энантиотропной или монотропной нематической фазы в незамещенном соединении ширина интервала $\Delta T(\text{N})$ нематика определяется относительным изменением температур T_{CrN} и T_{NI} при замещении. В соединении **354** [58]

$$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CX}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$$

| X | Cr | N | I | $\Delta T_{\text{CrN}}(\text{H-X})$ | $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ |
|----|-------|--------|---|-------------------------------------|------------------------------------|
| H | • 116 | • 121 | • | | |
| Cl | • 40 | (• 38) | • | 76 | 83 |

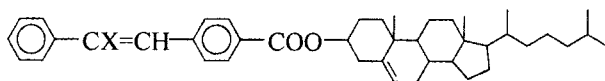
изменение T_{NI} больше, чем T_{CrN} , и нематическая фаза становится при замещении монотропной. В соединении **355** [58]

$$\text{H}_{2n+1}\text{C}_n\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CX}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$$

| n | X | Cr | N | I | $\Delta T_{\text{CrN}}(\text{H-X})$ | $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ |
|---|-----------------|-------|---------|---|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | H | • 216 | (• 176) | • | | |
| | CH ₃ | • 122 | (• 98) | • | 94 | 78 |
| 2 | H | • 209 | (• 189) | • | | |
| | CH ₃ | • 105 | • 112 | • | 104 | 77 |

при одинаковом соотношении $\Delta T_{\text{CrN}} > \Delta T_{\text{NI}}$ для обоих гомологов более сильное снижение T_{CrN} в случае $n = 2$ ведет к стабилизации энантиотропной нематической фазы при замещении.

Следствием возрастания параметра J при замещении может быть появление смектической фазы А в замещенном соединении при наличии в исходном только нематической (холестерической) фазы. Это видно на примере соединения **356** [434],

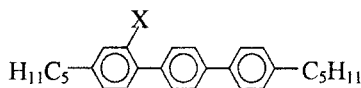


356

| X | Cr | SmA | Ch | I | $\Delta T(\text{Ch})$ |
|-----------------|---------|---------|---------|---|-----------------------|
| H | • 182.4 | — | [• 386] | • | 203.6 |
| CH ₃ | • 137 | • 129.4 | [• 311] | • | 181.6 |

в котором индуцированное замещением появление смектической фазы приводит к сужению интервала виртуальной холестерической фазы.

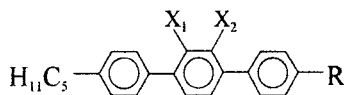
Как и для несопряженных мезогенов, или чисто геометрического эффекта заместителя, при наличии в незамещенном соединении смектической фазы А симметричное положение заместителя в осто́ве приводит к исчезновению смектики и появлению нематики, как в соединении **357** [117],



357

| X | Cr | SmA | N | I |
|----|--------|-------|----------|---|
| H | • 192 | • 213 | — | • |
| Cl | • 56.1 | — | (• 20.2) | • |

или сохранению смектики и появлению нематики, как в соединении **358** с $R = C_3H_7$ [579] и $(O)CC_3H_7$ [58,580].

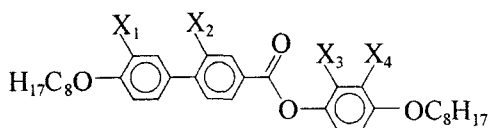


358

| R | X ₁ | X ₂ | Cr | E | SmB | SmA | N | I |
|-----------------------------------|----------------|----------------|---------|-------|-------|---------|---------|---|
| C ₃ H ₇ | H | H | • 180 | • 200 | • 214 | • 218 | — | • |
| —“— | F | H | • 50 | — | — | — | • 140.6 | • |
| —“— | H | F | • 61 | — | — | • 99.5 | • 141.5 | • |
| (O)CC ₃ H ₇ | H | H | • 231.5 | — | — | • 258.5 | — | • |
| —“— | H | F | • 80.0 | — | — | • 155.2 | • 181.1 | • |

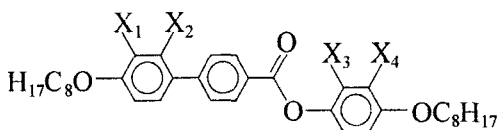
Отметим значительно большее снижение температур плавления и про-светления при замещении **357**, чем для изоморфного ему соединения **42**, что обусловлено вкладом стерического эффекта заместителя. При замещении **358** сохранение смектической фазы А существенно зависит от близости заместителя к центру молекулы. Значение T_{NI} в индуцированной нематической фазе при $R = C_3H_7$ практически не зависит от положения заместителя.

Интересный пример влияния латеральных заместителей на стабильность нематической и смектических фаз представляют соединения **359**, **360** [20,581]. Здесь латеральные заместители всех фенильных колец приводят к упразднению смектической В фазы при сохранении смектики С и расширении ее температурного интервала.



359

| X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Cr | SmB | SmC | SmA | N | I |
|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---|
| H | H | H | H | • 110.0 | • 116.0 | • 165.0 | • 200.0 | – | • |
| F | H | H | H | • 93.0 | – | • 167.5 | • 182.5 | – | • |
| H | H | H | F | • 85.0 | – | • 149.5 | • 192.5 | – | • |
| H | F | H | H | • 87.0 | – | • 140.5 | – | • 164.0 | • |
| H | H | F | H | • 68.0 | – | • 137.0 | – | • 172.0 | • |
| F | H | H | F | • 97.0 | – | • 147.0 | • 180.0 | – | • |



360

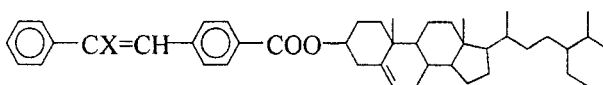
| X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Cr | SmC | SmA | N | I |
|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|---------|---------|---------|---|
| F | F | H | H | • 83.8 | • 151.7 | • 154.9 | • 165.4 | • |
| F | F | H | F | • 83.6 | • 116.0 | • 162.9 | – | • |
| F | F | F | H | • 56.7 | • 103.0 | – | • 141.6 | • |

В **359** каждый из заместителей $X_{1,4}$ и оба вместе стабилизируют фазу SmA. Геометрический эффект заместителя X_1 в бифенильном фрагменте сопровождается снижением T_{AI} на величину 17.5° , совпадающую с $\langle \Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) \rangle = 18^\circ$, и сужением интервала смектики A, тогда как частично экранированный геометрический эффект заместителя X_4 приводит к меньшему снижению T_{AI} и расширению интервала смектики A. Стерический эффект заместителей $X_{2(3)}$ в близких к центру молекулы фенильных кольцах индуцирует исчезновение смектики A и появление нематической фазы, причем из-за изменения сопряжения фенильных колец заместителем X_2 и частичного экранирования заместителя X_3 наблюдается более низкое значение T_{NI} для заместителя X_2 и более широкий интервал нематической фазы для заместителя X_3 . С учетом $\langle \Delta T_{NI}^{(g)}(H-F) \rangle = 18^\circ$ разность $T_{AI}(H) - T_{NI}(X_2-F) = 36^\circ$ дает для соединения **359** значение $\langle \Delta T_{NI}^{(s)}(H-F) \rangle = 20^\circ$ в согласии с тем же для соединений **166–170** (рис. 5.1).

Эти закономерности проявляются и при кратном замещении производных **360**, для которых влияние заместителя X_2 на стабильность нематической и смектических фаз подобно тому же в **359**. Близость значений T_{NI} для X_2 -замещенного **359** и $X_{1,2}$ -замещенного **360** показывает полное экранирование геометрического эффекта заместителя X_1 в последнем случае при наличии X_2 . Сохранение при этом стабилизирующего влияния заместителей $X_{1,4}$ на фазу SmA для **360** показывает, что наряду с геометрическими параметрами замещенной молекулы для стабильности смектических фаз важны полярные свойства заместителей.

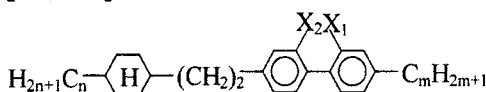
ля, характеризующиеся положением и ориентацией его дипольного момента в молекуле.

Аналогичный рассмотренному выше эффект индуцирования холестерической фазы при сохранении смектической А фазы наблюдается в соединении **361** [434] при асимметричном положении актуального фрагмента в остоле.

**361**

| X | Cr | SmA | Ch | I |
|-----------------|---------|---------|---------|---|
| H | • 190.6 | • 228.4 | [• 339] | • |
| CH ₃ | • 135.9 | • 176.7 | • 257.7 | • |

При периферийном положении замещаемого фрагмента в остоле влияние замещения на наличие и термостабильность смектических фаз существенно зависит от ориентации связи C–X по направлению к центру молекулы или в противоположном направлении. Это видно на примере соединения **362** [27,579].

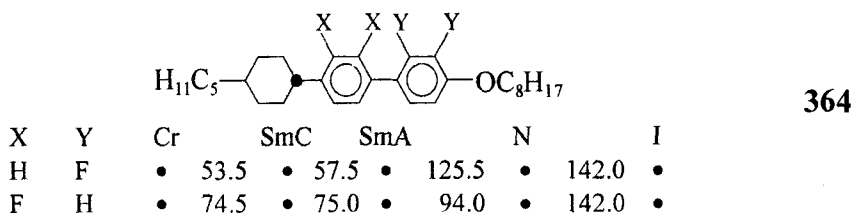
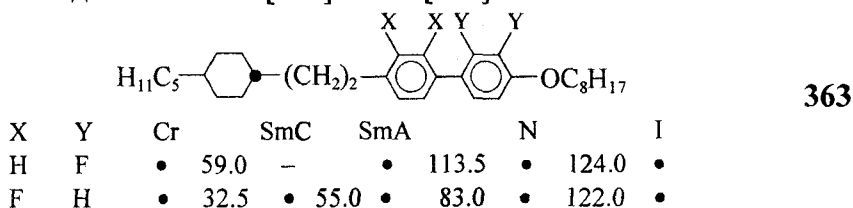
**362**

| n | m | X ₁ | X ₂ | Cr | SmB | SmA | N | I |
|---|---|----------------|----------------|------|------|--------|-------|---|
| 3 | 3 | H | H | • 67 | – | • 119 | • 144 | • |
| | | F | H | • 40 | – | – | • 108 | • |
| | | H | F | • 59 | – | (• 34) | • 108 | • |
| 5 | 2 | F | H | • 24 | – | (• 14) | • 103 | • |
| | | H | F | • 23 | – | • 56 | • 104 | • |
| 5 | 5 | F | H | • 17 | • 34 | • 37 | • 108 | • |
| | | H | F | • | – 56 | • 92 | • 110 | • |

Здесь изменение T_{NI} не зависит от положения заместителя, но X_1 -замещение вызывает исчезновение высокотемпературной смектической фазы, потерю ее энантиотропных свойств или заметное снижение термостабильности по сравнению с X_2 -замещением. Причем влияние замещения на смектическую фазу усиливается по мере укорочения концевых цепей, способствующих ее стабилизации. Отметим аналогию с влиянием заместителей на мезоморфные свойства соединения **43**, однако значительно менее явно выраженную. По-видимому, такое влияние заместителей связано с усилением присущей молекуле **362** асимметрии при X_2 -замещении, что усиливает тенденцию к антипараллельной продольной корреляции замещенных молекул и стабилизации смектической структуры по сравнению с X_1 -замещением, ослабляющим асимметрию незамещенной молекулы.

Как и в отсутствие стерического эффекта заместителей, при двукратном *орто*-замещении фенильных колец мезогенных молекул на-

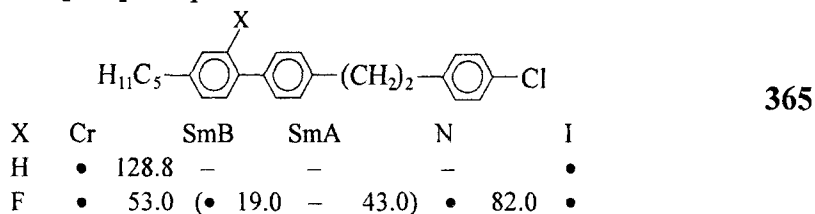
блюдается тенденция более низкой стабильности смектической А фазы для более симметричных молекул с замещенным центральным кольцом, как в соединениях **363** [582] и **364** [463].



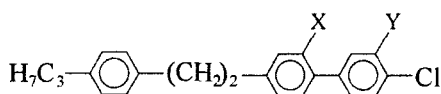
Здесь перемещение заместителей в центральное кольцо сопровождается более сильным снижением температур T_{AN} при незначительном изменении T_{NI} , что ведет к существенному расширению интервала нематической фазы. Пространственное разнесение поперечных дипольных моментов X-замещенного фенильного кольца и алкокси-цепи (неподеленной электронной пары кислорода) индуцирует появление фазы SmC (**363**) или повышает ее термостабильность (**364**).

При наличии в незамещенном соединении нематической и смектической А фаз индуцированное стерическим эффектом более сильное снижение T_{NA} , чем T_{NI} , приводит к расширению нематического интервала с ростом объема заместителя (рис. 4.1). В этом проявляется качественное отличие стерического эффекта заместителей в сопряженных мезогенах от влияния чисто геометрического эффекта заместителей на относительную термостабильность этих фаз.

Для асимметричных неполярных мезогенов с одной концевой цепью и достаточно протяженным остовом влияние стерического эффекта заместителя на мезоморфные свойства и температуры фазовых переходов существенно зависит от места введения заместителя. Так, для соединений **365** [509] с короткой концевой цепью



стерический эффект заместителя в бифенильном фрагменте остова индуцирует появление смектических и нематической фаз, тогда как в соединениях **366** [509]

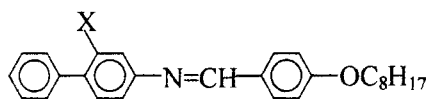


366

| X | Y | Cr | N | I |
|---|---|-------|-------|---|
| H | H | • 111 | • 123 | • |
| F | H | • 97 | — | • |
| H | F | • 64 | • 68 | • |

стерический эффект заместителя X приводит к исчезновению мезогенных свойств молекулы, а геометрический эффект заместителя Y только снижает температуры фазовых переходов без изменения мезогенных свойств молекулы.

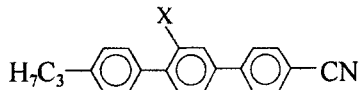
При достаточно длинной концевой цепи для не слишком объемных заместителей мезогенные свойства молекулы могут сохраняться, однако сильное снижение температур T_{NA} и T_{NI} при возрастании объема заместителя приводит к постепенному исчезновению смектической и нематической фаз. Это видно на примере соединений **367** [58]. Заметим, что здесь, как и для **1**, **17**, **18** снижение T_{CrA} наблюдается только при $X = \text{F}$, а три дальнейшем увеличении объема заместителя T_{CrA} изменяется мало. Для $X = \text{F}$ характерно и большее различие величин $\Delta T_{\text{NA}}(\text{H-X})$ и $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$, чем для $X = \text{Cl}$.



367

| X | Cr | SmA | N | I | $\Delta T_{\text{NA}}(\text{H-X})$ | $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ |
|-----------------|--------|----------|----------|---|------------------------------------|------------------------------------|
| H | • 142 | • 155.5 | • 164 | • | | |
| F | • 85.5 | (• 85.5) | • 115 | • | 70 | 49 |
| Cl | • 63 | (• 41 | • 53.5) | • | 114.5 | 110.5 |
| CH ₃ | • 68 | — | (• 52) | • | — | 112 |
| Br | • 77.5 | — | (• 35) | • | — | 129 |
| I | • 60 | — | (• 17.5) | • | — | 146 |

Поэтому использование фтора для замещения мезогенных молекул позволяет расширять интервал нематической фазы, незначительно сдвига его по температурной шкале. В качестве примера можно привести полярные соединения **368** [58,580],



368

| X | Cr | N | I | $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ | $\Delta T(\text{N})$ |
|-----------------|--------|---------|---|------------------------------------|----------------------|
| H | • 182 | • 257.5 | • | | 75.5 |
| F | • 87.5 | • 219.5 | • | 38 | 132 |
| CH ₃ | • 101 | • 113.4 | • | 144.1 | 12.4 |

в которых замещение водорода фтором сопровождается более сильным снижением температуры T_{CrN} , чем T_{NI} , и двукратным увеличением интервала нематической фазы, тогда как замена фтора более объемной

метильной группой значительно снижает T_{NI} при повышении T_{CrN} , в результате чего ширина нематического интервала сокращается на порядок. Это объясняет возросший в последнее время интерес к исследованию стерического эффекта фтора и использованию фторированных низкотемпературных ЖК в практических приложениях [6,20,27,28,45,507,579].

8.3. Влияние латеральных заместителей на термостабильность высокоупорядоченных смектиков

Практический интерес подобных исследований связан с необходимостью получения низкоплавких мезогенов с широкой температурной областью смектической С фазы. Эти материалы затем используются для составления смесей с широкой областью смектики С, а также хиральной сегнетоэлектрической смектики C^* за счет допирования смектики С оптически-активными примесями [274,436,583]. Влияние замещения на ширину интервала С-фазы определяется изменением термостабильности граничных с ней фаз и существенно зависит от места введения заместителя в молекулу. Систематически этот вопрос исследован в работах [579,581,584,585].

Рассмотрим сначала влияние геометрического эффекта заместителей на относительную термостабильность смектических фаз в соединениях **369** и **370** [585].

| X_1 | X_2 | Cr | SmC | SmA | N | I |
|-----------------|-----------------|------------------|--------------------|-------------------|-------------------|---|
| H | H | • 84 | • 123 | • 166 | • 171.8 | • |
| F | H | • 101 (-17) | • 121.1 (1.9) | • 155.7 (10.3) | • 157.8 (14) | • |
| Cl | H | • 88.3 (-4.3) | • 108 (15) | • 131.5 (34.5) | • 138.6 (33.2) | • |
| H | Cl | • 85.6 (-1.6) | — | • 74.8 (91.2) | • 113.6 (58.2) | • |
| Br | H | • 77.3 (6.7) | • 96.9 (26.1) | • 119.6 (46.4) | • 130.1 (41.7) | • |
| CH ₃ | H | • 106 (-22) | (• 79.9) (43.1) | • 107 (59) | • 129.1 (42.8) | • |
| H | CH ₃ | • 75.6 (25.4) | — | • 79.1 (86.9) | • 105.3 (66.5) | • |

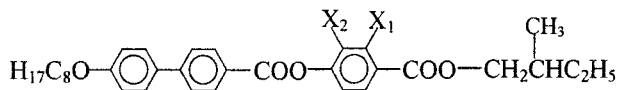
369

Здесь в скобках указаны значения $\Delta T_c(H-X)$ для соответствующих переходов. Как и для рассмотренных выше соединений **7-10**, **13**, **14** с нематической фазой введение заместителя в терминальное фенильное

кольцо приводит к более сильной депрессии температур переходов SmC–SmA–N–I в случаях X₂-замещения соединений **369** и **370**, когда связь C–X направлена к центру ароматического остова молекулы. При этом для перехода N–I величина $\Delta T_{NI}(H-X)$ возрастает в ряду

$$H < X_1-F < X_1-Cl < X_1-Br < X_1-CH_3 < X_2-Cl < X_2-CH_3, \quad (8.3.1)$$

который по местоположению X_{1,2}–CH₃ отличается от данных рис. 2.1 и средних значений $\langle \Delta T_{NI}^{(g)}(H-X) \rangle$ в табл. 2.1.

**370**

| X ₁ | X ₂ | Cr | SmI | SmC | SmA | N | I |
|-----------------|----------------|--------|----------|---------|---------|---------|---|
| H | H | • 67 | (• 61.5) | • 139 | • 187 | – | • |
| F | H | • 59.5 | – | • 145 | • 186 | – | • |
| | | (7.5) | | (–6) | (–1) | | |
| Cl | H | • 46.8 | – | • 118.8 | • 158.8 | – | • |
| | | (20.2) | | (20.2) | (28.2) | | |
| H | Cl | • 46.5 | – | • 57.5 | • 128.5 | • 133.7 | • |
| | | (20.5) | | (81.5) | (58.5) | (53.5) | |
| CH ₃ | H | • 57.9 | – | • 104 | • 149.2 | – | • |
| | | (9.1) | | (35) | (37.8) | | |

В аналогичной последовательности изменяются значения $\Delta T_c(H-X)$ и для переходов SmC–SmA–N в **369**. Для серии соединений **370** порядок изменения $\Delta T_{AN}(H-X)$

$$H < X_1-F < X_1-Cl < X_1-CH_3 < X_2-Cl \quad (8.3.2)$$

отличается от следующей последовательности для перехода SmC–SmA

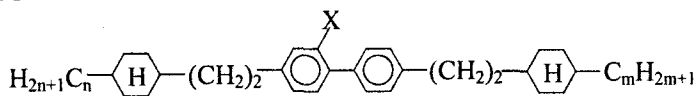
$$X_1-F < H < X_1-Cl < X_1-CH_3 < X_2-Cl \quad (8.3.3)$$

взаимным положением X₁–F и H. Для каждого заместителя в обоих соединениях **369** и **370** при переходе от высокотемпературных к низкотемпературным мезофазам величина $\Delta T_c(H-X)$ последовательно возрастает, если связь C–X направлена к центру остова (X₂-замещение), и уменьшается при противоположном направлении связи C–X (X₁-замещение). При этом температура плавления изменяется нерегулярно в зависимости от объема заместителя, но следует той же закономерности в отношении ориентации связи C–X. Упразднение фазы SmI при замещении **307** наряду со слабым смещением температуры перехода SmC–SmA при X₁-замещении ведет к расширению интервала смектики C.

Отмеченные здесь закономерности выполняются и в случае стерического эффекта заместителей, что видно на примере соединения **371** [579]. Для данной серии соединений за исключением гомолога n = 5, m = 3 наблюдается следующий порядок изменения значений $\Delta T_c(H-X)$ для соответствующих переходов

$$N-I < N-SmA < SmA-SmB < SmB-I, \quad (8.3.4)$$

причем в отличие от **369** и **370** эта последовательность не зависит от ориентации связи C–X по отношению к центру молекулы. Однако значение $\Delta T_c(H-X)$ для каждого перехода с участием ортогональных смектических фаз SmB и SmA зависит от ориентации связи C–X. Как и для соединений **369** и **370**, в серии производных **371** более термостабильны смектики A и B, у которых в молекулах связь C–X направлена в сторону короткой концевой цепи. Такое направление связи C–X увеличивает стерический диполь молекул в дополнение к асимметрии распределения плотности поляризуемости, что при тенденции к антипараллельной упаковке стерических диполей в монослойной смектической структуре ведет к повышению устойчивости смектической фазы.

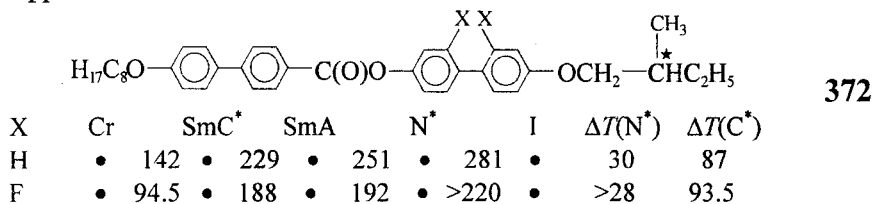
**371**

| n | m | X | Cr | J | SmB | SmA | N | I |
|---|---|---|--------|---------|---------|---------|---------|---|
| 5 | 3 | H | • 65.8 | • 146.8 | • 190.8 | • 214.2 | • 226.9 | • |
| | | F | • – | • 81.3 | • 110.1 | • 139 | • 206 | • |
| | | | | (65.5) | (80.7) | (75.2) | (20.9) | |
| 3 | 5 | F | • 76.4 | – | • 103.5 | • 123.3 | • 207.1 | • |
| | | | | | (87.3) | (90.9) | (19.8) | |
| 7 | 3 | H | • 30 | • 142 | • 195.6 | • 213.1 | • 218.3 | • |
| | | F | • – | • 54 | • 137 | • 170.1 | • 197.5 | • |
| | | | | (88) | (58.6) | (43) | (20.8) | |
| 3 | 7 | F | • – | • 66.4 | • 128.6 | • 165 | • 198.1 | • |
| | | | | (76.5) | (67) | (48.1) | (20.2) | |

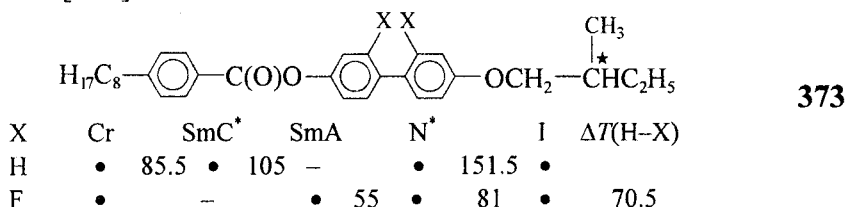
Для изомеров n, m = 3, 7 наклонной фазы J здесь наблюдается исключение, хотя порядок изменения $\Delta T_c(H-X)$ для смектических фаз сохраняется. Это свидетельствует о возможности экранирования стерического и геометрического эффектов заместителей в высокоупорядоченных смектиках за счет продольных межмолекулярных корреляций, вызванных наклоном молекул в слое и относительным смещением их вдоль длинных осей. Отметим также возрастание значений $\Delta T_c(H-X)$ для температур переходов между смектическими фазами с уменьшением длины концевых цепей.

В то же время значения $\Delta T_{NI}(H-X)$ для гомологов **371** не зависят от направления связи C–X, длины цепей и близки к соответствующим значениям $\Delta T_{NI}^{(s)}(H-X) \approx 18^\circ$ для соединений **168÷173**. Это объясняется, по-видимому, почти полным экранированием геометрического эффекта заместителей в **371** за счет большой длины молекулы, терминальных циклогексановых колец в остоле (п. 2.2) и мостиков $-CH_2-CH_2-$, для которых связи $C_{Ph}-C-C$ лежат в плоскости, составляющей угол $70-90^\circ$ с плоскостью фенильного кольца.

В соединениях **372** [586] стерический эффект заместителей в бифенильном фрагменте

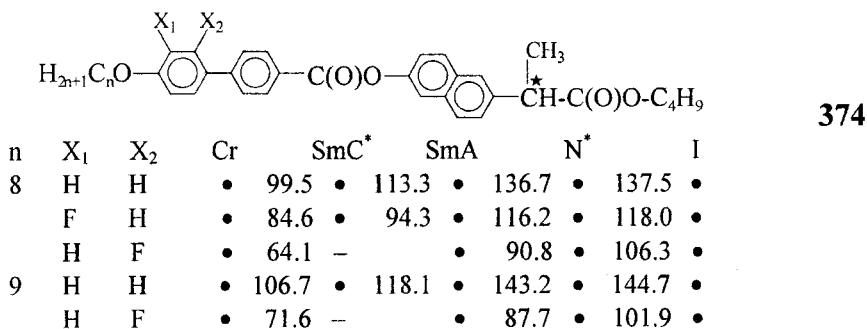


сопровождается расширением (сужением) интервала смектической C* (SmA) фазы при неизменном нематическом интервале, тогда как в соединениях **373** [586]



с более коротким остовом аналогичный эффект заместителей сопровождается упразднением смектической C* фазы и появлением SmA. За вычетом геометрического эффекта двух заместителей X ($\Delta T_{NI}^{(g)} = 36^\circ$) значение $\Delta T_{NI}^{(s)} = 34.5^\circ$ для фрагмента 5.1 (табл. 5.1) соединения **373** хорошо согласуется с аналогичной величиной для соединений **244** (рис. 6.3).

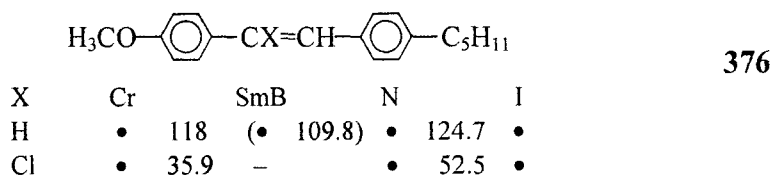
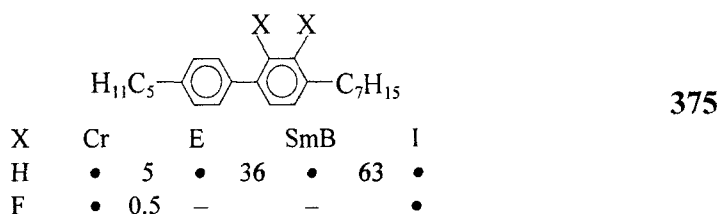
В производных **374** [587]



X₁-замещение с чисто геометрическим эффектом заместителя не влияет на мезоморфные свойства молекул и сопровождается сужением (сохранением) интервалов существования фаз N* и SmC* (SmA). При этом изменение $\Delta T_{N*1}(\text{H-X}_1) = 19.5^\circ$ близко к среднему значению (табл. 2.1). X₂-замещение приводит к упразднению фазы SmC* и изменению $\Delta T_{N*1}(\text{H-X}_2) = 37^\circ$ (среднему по гомологам n = 8, 9), совпадающему с суммарным проявлением геометрического и стерического эффектов орто-заместителя X = F в бифенильном фрагменте, входящем в состав других мезогенных молекул (пп. 5.3, 5.4, 6.3).

Эти примеры показывают неоднозначность влияния стерического эффекта заместителей на стабильность фазы SmC^* в сравнении с нематической или SmA , что свидетельствует о наличии сильной связи конформационного состояния молекул с новыми степенями свободы, характерными для SmC^* и вносящими вклад в его стабильность: наклонном директора относительно нормали к плоскости слоя и существенно заторможенным вращением молекул вокруг их продольных осей.

Сравнение соединений **358**, **375** [58,469] и **376** [58]



с соединениями **371** показывает, что стерический эффект заместителей приводит к потере устойчивости фаз E и SmB, если они образованы молекулами с достаточно короткими гибкими цепями.

8.4. Стерический эффект заместителей и возвратный полиморфизм

Среди каламитных ЖК возвратные нематические фазы N_{re} наблюдаются, как правило, в смесях, один из компонентов которых имеет асимметрию длин концевых алкильных цепей, а также в чистых или смешанных терминально-полярных мезогенах, способных к образованию ассоциатов или димеров [588]. Возникновение одномерного позиционного порядка таких молекул в смектике A с сегрегацией ароматических молекулярных остовов (при их тенденции к локализации в центрах смектических слоев) и концевых цепей (занимающих пространство на периферии смектических слоев) приводит в увеличению площади σ , приходящейся на молекулу в сечении, нормальном директору, по сравнению с площадью σ_p поперечного сечения гибких цепей в *транс*-конформации. Это сопровождается увеличением свободного объема, приходящегося на цепи в слоистой структуре по сравнению с нематической фазой, и ориентационным плавлением концевых фрагментов цепей, приводящим к уменьшению константы взаимодействия параме-

тров трансляционного и ориентационного порядка молекул и снижению стабильности смектической фазы (п. 4.6.2).

С другой стороны, асимметрия длин концевых цепей у молекул чистых или смешиваемых компонентов приводит к образованию пустот на периферии смектических слоев, заполнение которых путем продольного смещения молекул в слое ослабляет тенденцию к локализации молекулярных остовов в центрах слоев и сопровождается снижением амплитуды смектической волны плотности вдоль директора. Это эквивалентно снижению стабильности смектической фазы по отношению к ее переходу в нематическое состояние. В результате смектическая упаковка молекул (в среднем ортогональных слое) при низких температурах становится энергетически и энтропийно невыгодной и смектик А переходит в возвратную (reentrant) нематическую фазу N_{re} , обеспечивающую снижение приходящихся на цепи свободного объема и избыточной энтропии конформационного разупорядочения цепей.

Альтернативным и более эффективным сценарием снижения избыточной энтропии конформационного разупорядочения цепей и трансляционного разупорядочения молекул в пределах слоев при низких температурах может быть переход смектической А в смектическую С фазу с более низкой симметрией упаковки молекул, препятствующей их свободному вращению вокруг продольных осей. Зигзагообразная конформация остова и алкильных цепей в этой фазе снижает конформационную подвижность последних и препятствует продольному смещению молекул (асимметричных по длине цепей) вдоль директора, повышая амплитуду модуляции плотности вдоль директора и стабильность слоевой упаковки молекул при низких температурах. Поскольку этот механизм обеспечивает более сильное снижение энтропии системы при низких температурах, можно ожидать переходов N_{re} –SmC с понижением температуры и переходов SmA–SmC в более широких концентрационных интервалах фазовых диаграмм, чем интервалы существования фазы N_{re} .

8.4.1. Неполарные мезогены

Уширение молекулярного остова за счет геометрического и стерического эффектов латеральных заместителей в остова повышает площадь его поперечного сечения σ_c и параметр σ , что дестабилизирует структуру смектика А. Однако при близкой длине молекул смешиваемых компонентов из-за локальности уширения молекулы латеральным заместителем рост параметров σ_c и σ незначителен, и появление возвратной фазы N_{re} можно ожидать лишь в узком концентрационном интервале вблизи границы устойчивости смектической фазы А. Это хоро-

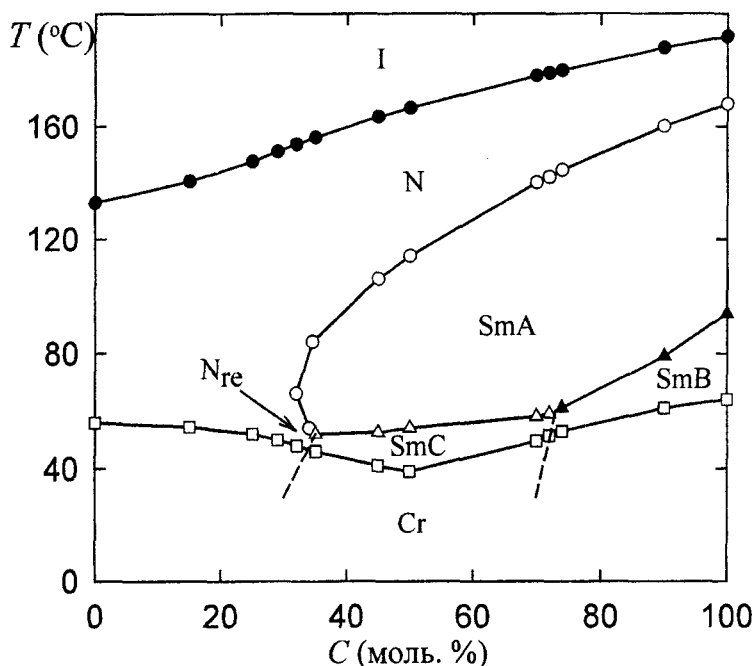


Рис. 8.1. Фазовая диаграмма смеси соединений 377a и 377b [589].

C – концентрация компонента 377a. Штриховые линии – границы фазы SmC при переохлаждении.

по видно на примере бинарной смеси соединений 377a,b [589] с одинаковой длиной молекул и незначительной асимметрией длин алкильной и алкоксильной цепей.

| | | | | | | | | |
|---|----|-----|-----|----|---|-----|-----|------|
| $\text{H}_{13}\text{C}_6-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_7\text{H}_{15}$ | | | | | | | 377 | |
| X | Cr | SmB | SmA | N | I | | | |
| H | • | 64 | • | 94 | • | 168 | • | 377a |
| CH ₃ | • | 56 | — | — | • | 133 | • | 377b |

Здесь геометрический эффект заместителя в центральном кольце остова молекулы 377b упраздняет смектические фазы в чистом соединении 377b. Как видно из рис. 8.1, добавление этих молекул к соединению 377a дестабилизирует смектические фазы A, B в смеси и приводит к появлению возвратной нематической и индуцированной смектической C фаз. Отметим, что фаза N_{re} (SmC) наблюдается в узком (широком) концентрационном интервале и при переохлаждении переходит в фазу SmC. Упаковка молекул в смектике C препятствует свободному вращению молекулярных остовов вокруг их продольных осей и за счет этого (вместе с продольным сдвигом молекул при их наклоне относительно нормали к слою) минимизирует увеличение межмолекулярных расстояний в слое, обусловленное латеральным заместителем. Это объясняет появление и более широкий интервал существования данной фазы при

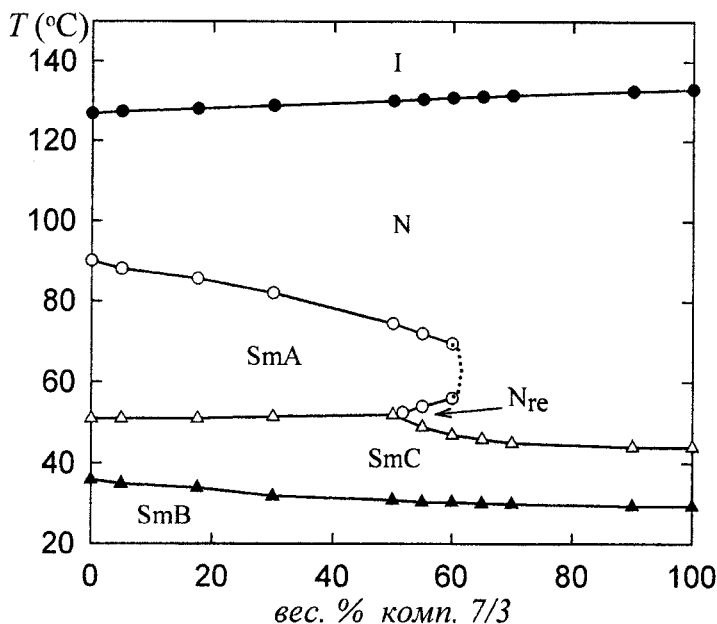
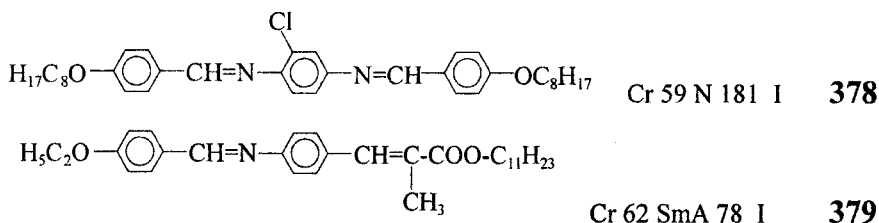


Рис. 8.2. Фазовая диаграмма смеси гомологов 9/3 и 7/3 ряда 380 [472].

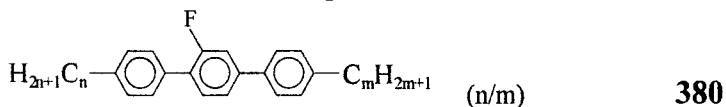
низких температурах.

Стерический эффект заместителей в обоих компонентах смеси усиливает различие σ (σ_c) и σ_p , что способствует расширению концентрационного интервала существования фазы N_{re} , как в случае смеси соединений **378** и **379** [589].



Здесь заместитель Cl (CH_3) характеризуется геометрическим и стерическим эффектами (прямым и косвенным стерическими эффектами, п. 7.5). Фаза N_{re} существует в достаточно широком интервале концентраций $C_{378} = 45-55$ % молекул **378**, чему способствует и асимметрия длин цепей у одного из компонентов смеси.

Особенности влияния стерического эффекта заместителей и асимметрии длин концевых цепей для обоих компонентов смеси на возвратный полиморфизм хорошо видны на примере смесей гомологов **380** [472]. Как следует из рис. 8.2, для смеси гомологов 9/3 и 7/3 с асимметричными по длине концевыми цепями разбавление смектической А



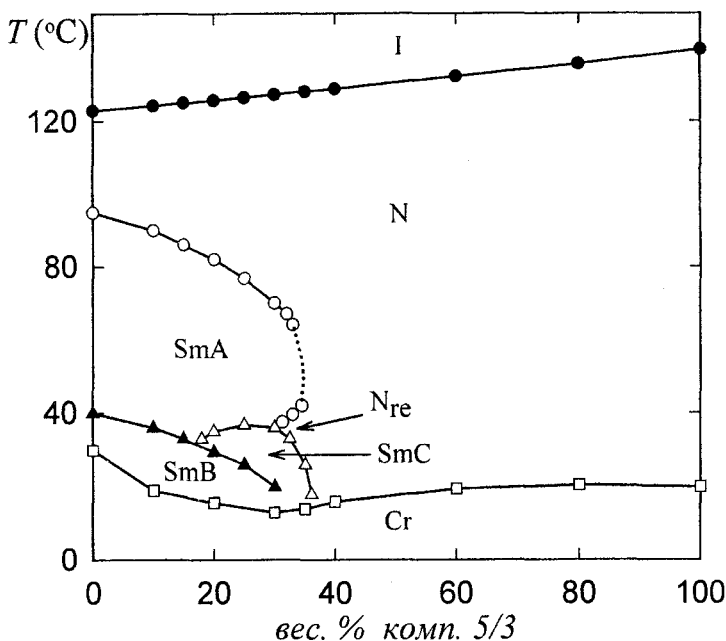
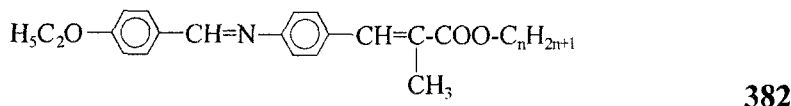
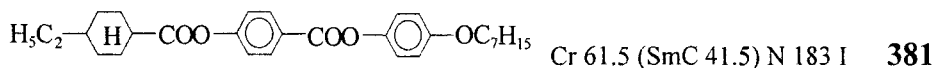


Рис. 8.3. Фазовая диаграмма смеси гомологов 10/3 и 5/3 ряда **380** [472].

фазы компонента 9/3 более короткими молекулами 7/3 сужает область стабильности этой фазы и приводит к ее исчезновению при концентрации $C_{7/3} > 60$ вес. %. Для данной смеси возвратная фаза N_{re} появляется в области $C_{7/3} = 50\text{--}60\%$, близкой к той же для смеси **378** и **379**.

Усиление различия молекул компонентов по общей длине цепей и рост асимметрии длин цепей для одного из компонентов (10/3) в смеси гомологов 10/3 с 5/3 (рис. 8.3) оказывают более сильное дестабилизирующее влияние на смектическую фазу А, ограничивая интервал ее стабильности более низкой концентрацией $C_{5/3} \approx 34\%$ коротких молекул. При этом интервал возвратной фазы N_{re} также сужается за счет появления индуцированной смектической фазы С, как альтернативы возвратного нематического упорядочения при более низких температурах. В этом отношении фазовые диаграммы рис. 8.1 и 8.3 подобны.

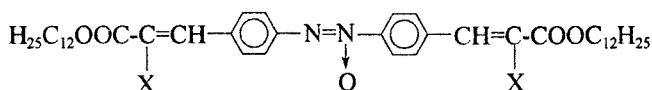
В работах [590,591] проведено систематическое исследование влияния различия длин молекул смешиваемых компонентов на стабильность смектической фазы А и формирование фазы N_{re} в бинарных смесях нематогенного соединения **381** с гомологами ряда **382**.



Рост параметров σ_c и σ в соединении **382** за счет геометрического и стерических эффектов заместителя оказывает меньшее влияние на ста-

бильность смектической фазы по сравнению с различием длин молекул смешиваемых компонентов и асимметрией длин концевых цепей для обоих компонентов смеси. В смесях **381** с **382** фаза N_{re} появляется в узком интервале концентраций вблизи границы стабильности фазы SmA только для гомологов с $n \geq 6$ при отношении $\kappa = L_{382}/L_{381} \geq 1$ длин молекул **382** и **381**. Концентрация C_{381} молекул **381**, отвечающая пределу стабильности фазы SmA, максимальна ($\approx 63\%$) при $n = 6-8$ и $\kappa \approx 1$, а с ростом κ и усилением асимметрии длин цепей для смектогенных молекул **382** предельная концентрация C_{381} снижается. Для смеси **381** с гомологом **382** ($n = 12$), характеризующимся значением $\kappa = 1.21$ [591], рентгеноанализ показал [590,592], что при $C_{381} = 56\%$ вблизи границы стабильности смектической фазы A ее межслоевой период d близок к среднестатистической длине молекулы $L = C_A L_A + C_B L_B$ двухкомпонентной смеси, слабо снижается с понижением температуры и не испытывает изменения при переходе в фазу N_{re} . При свободном скольжении смектических слоев относительно друг друга, характерном для фазы A, все это указывает на ориентационно-разупорядоченное состояние метиленовых фрагментов цепей, малую амплитуду волны плотности смектических слоев и близость смектической структуры к нематической. Последнее соответствует калориметрическим данным о близости перехода SmA– N_R к переходу второго рода для этой смеси [590].

С усложнением структуры молекулярного остова, ростом длины остова и терминальных цепей для неполярных соединений, входящих в состав смесей с возвратными фазами, влияние геометрического и стерического эффектов малых заместителей на концентрационный интервал существования возвратной нематической фазы существенно ослабляется. Так, для бинарных смесей молекул **381** с длинными симметричными молекулами **383** [590] замена $X = H$ на CH_3 в **446** приводит только к снижению температур фазовых переходов

**383**

| X | Cr | SmC | SmA | I |
|-----------------|----|---------|---------|---------|
| H | • | 102.0 • | 156.5 • | 159.5 • |
| CH ₃ | • | 79.0 • | 83.7 • | 87.9 • |

и практически не влияет на положение концентрационной границы стабильности смектической фазы A в смеси, или ширину узкого концентрационного интервала существования фазы N_{re} вблизи этой границы, и проявляется только в наличии (отсутствии) перехода N_{re} –SmC с понижением температуры при $X = H$ (CH_3).

Определяющая роль различия молекулярных длин и асимметрии длин концевых цепей у молекул смешиваемых компонентов для наличия возвратной нематической и индуцированной смектической C фаз в

смесях неполярных соединений хорошо видна на примере бинарных смесей нематогенных и смектогенных гомологов ряда **384** [593].

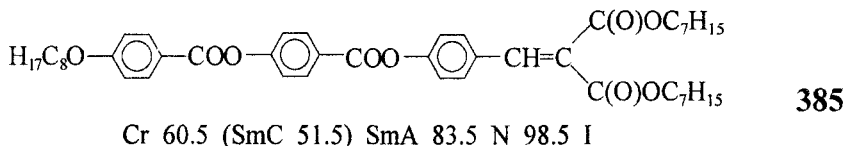
| $\text{H}_{2n+1}\text{C}_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_n\text{H}_{2m+1} \quad (n/m) \quad \mathbf{384}$ | | | | | | | | | |
|--|---|----|-----|--------|----------|-------|---------|---|--|
| n | m | Cr | SmB | SmC | SmA | N | I | | |
| 2 | 7 | • | 62 | — | (• 41.5) | — | • 183 | • | |
| 2 | 8 | • | 66 | — | — | — | • 200 | • | |
| 3 | 4 | • | 70 | — | — | — | • 220 | • | |
| 3 | 5 | • | 66 | — | — | — | • 214.5 | • | |
| 4 | 4 | • | 72 | (• 57) | — | • 93 | • 213 | • | |
| 5 | 7 | • | 66 | • 70 | • 89 | • 149 | • 199 | • | |
| 6 | 7 | • | 64 | • 94 | — | • 168 | • 192 | • | |
| 6 | 8 | • | 59 | • 69 | • 97 | • 154 | • 183 | • | |
| 7 | 7 | • | 67 | • 92 | — | • 169 | • 187 | • | |

В смеси 2/8–4/4 интервал смектической фазы ограничен низкой концентрацией $C_{2/8} = 5\%$ длинных молекул. Присутствие последних в смектическом слое, состоящем из коротких молекул 4/4, приводит к проникновению алкильных цепей в соседние слои, что затрудняет свободное относительное скольжение слоев, либо к сильной деформации цепей молекул 2/8, что энергетически невыгодно.

Остальные смеси характеризуются более широкими интервалами смектической фазы А, наличием фазы $N_{ге}$ вблизи границы стабильности фазы А и появлением индуцированной фазы SmC как на рис. 8.1. Причем для смесей 3/5–6/7 (2/7–6/7) и 3/5–6/8 (2/7–6/8) предельные концентрации коротких нематогенных молекул, отвечающие границе стабильности фазы А, равны соответственно $C_{3/5} = 78$ ($C_{2/7} = 60$) и 60 % (37 %), и снижаются по мере роста асимметрии длин цепей более длинных смектогенных молекул. То же наблюдается в ряду предельных значений $C_{2/8} = 42, 37$ и 18 % для систем 2/8–3/7, 2/8–6/7 и 2/8–5/7. Аналогичная тенденция снижения предельных концентраций $C_{3/5} = 78$, $C_{2/7} = 60$ и $C_{2/8} = 37\%$ с ростом асимметрии нематогенных молекул имеет место в ряду смесей 3/5–6/7, 2/7–6/7 и 2/8–6/7 с повышением асимметрии длин цепей коротких нематогенных молекул. Все это указывает на усиление конформационной подвижности цепей в смесях с асимметричными неполярными молекулами как основной механизм потери устойчивости смектической фазы А по отношению к ее переходу в возвратную нематическую фазу или индуцированную смектическую С фазу.

Для больших молекулярных фрагментов, выступающих в качестве латеральных заместителей, их влияние на стабильность смектической фазы А и возвратный полиморфизм в смесях неполярных мезогенов в большей степени определяется эффектами плотной упаковки молекул. Так, в бинарных смесях асимметричных молекул **381** с симметричными

ми молекулами **385** [594], имеющими аналогичную структуру молекулярного остова, граница стабильности смектической фазы А соответствует аномально высокому значению концентрации $C_{381} = 86\%$ коротких молекул **381** за счет разветвления двух цепей на одном конце молекул **385**, что препятствует смещению молекул **381** в слое вдоль директора и способствует стабилизации смектической фазы.



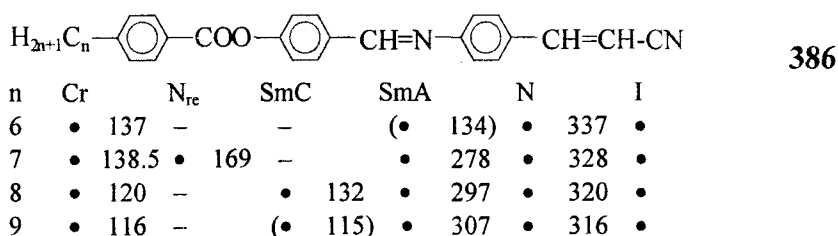
Здесь в качестве латерального заместителя концевой фрагмента $\text{CH}=\text{CH}$ выступает одна из разветвленных цепей молекул **385**, которая в *транс*-конформации эффективно заполняет свободное пространство в смектическом слое, обусловленное короткой цепью молекул **381** при локализации их остова в центре слоя. Высокая стабильности смектической фазы А в данных смесях проявляется в узком концентрационном интервале $C_{381} = 84\text{--}86\%$ существования фазы N_{re} с ее переходом в фазу SmC при снижении температуры. Рентгеноанализ этих смесей показывает [594], что фаза SmA имеет монослойную структуру с линейной зависимостью $d(C_{381})$ и соотношением $d < L = C_A L_A + C_B L_B$, что свидетельствует о значительной конформационной разупорядоченности молекулярных цепей.

Стерические эффекты больших и жестких латеральных заместителей типа $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2$ -фенил- NO_2 в центральном фенильном кольце трехкольчатых молекул – компонентов бинарных смесей существенно влияют на молекулярную упаковку в смектических слоях. Структура и стабильность смектических фаз в таких смесях со сложными фазовыми диаграммами обсуждаются в работе [595].

8.4.2. Полярные мезогены

Образование димеров полярных молекул с антипараллельными перекрытыми остовами (**83**) существенно увеличивает параметр σ (п. 1.3) в образуемой димерами бислойной структуре SmA_d . Превышение σ_d над типичным значением σ_p для плотной гексагональной упаковки алкильных цепей в *транс*-конформации существенно увеличивает приходящийся на цепи свободный объем и их конформационную подвижность в смектике A_d . Этого достаточно для потери устойчивости фазы SmA_d по отношению к переходу в низкотемпературную возвратную нематическую фазу или альтернативную ей фазу SmC при симметрич-

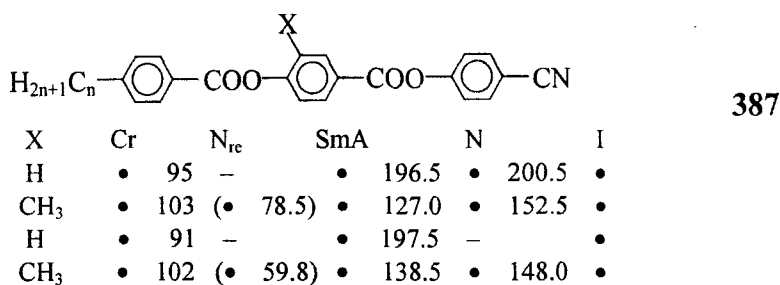
ных (по длине концевых цепей) димерах. Конкуренция фаз N_{re} и SmC хорошо видна на примере гомологов ряда **386** [596].



Здесь при переходе от $n = 6$ к 7 удлинение цепей димеров за счет метильных групп, ориентированных преимущественно перпендикулярно длинной оси димера и находящихся в ориентационно-разупорядоченном состоянии [355,374-376], сопровождается переходом смектика А в возвратную нематическую фазу. При переходе от $n = 7$ к 8 и ориентации метильных групп преимущественно вдоль длинной оси димеров их ориентационная упорядоченность возрастает, и более выгодной при низких температурах оказывается упаковка смектика С, способствующая более существенному снижению избыточной энтропии конформационного разупорядочения длинных цепей.

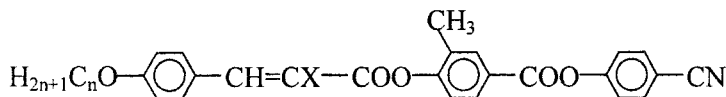
При наличии в остоле полярных мезогенов мостиковых фрагментов COO ($\text{CH}=\text{N}$, $\text{CH}=\text{CH}$), плоскости которых некопланарны с плоскостями связанных с ними O -фенильных (N -фенильных) колец, *орто*-замещение этих колец (α -замещение групп $\text{CH}=\text{CH}$) помимо уширения молекул и снижения анизотропии их поляризуемости может влиять на стабильность димеров и возвратный полиморфизм.

Это видно на примере соединения **387** [597], где геометрический эффект заместителя



приводит к потере устойчивости смектической фазы при низких температурах, индуцируя появление обычной энантиотропной нематической фазы ($n = 12$) при высоких температурах и монотропной возвратной фазы N_{re} ($n = 11, 12$) при низких температурах. Для гомолога $n = 11$ значение $\Delta T_{NI}(\text{H}-\text{X}) = 48^\circ$ близко к соответствующему среднему значению (табл. 2.1), что свидетельствует о слабом влиянии замещения на процесс димеризации молекул данного соединения.

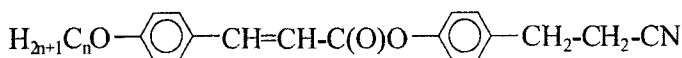
Стерический эффект заместителя X в близком по структуре соединении **388** [598]

**388**

| n | X | Cr | N _{re} | SmA | N | I |
|----|-----------------|---------|-----------------|---------|---------|---------|
| 11 | H | • 101.9 | • | 105.1 • | 153.8 • | 193.7 • |
| | CH ₃ | • 78.2 | • | 101.1 • | 128.4 • | 168 • |
| 12 | H | • 89.5 | (• | 81.2) • | 175.6 • | 191.7 • |
| | CH ₃ | • 77.5 | (• | 69.2) • | 147.3 • | 162.3 • |

сопровождается примерно одинаковым снижением температур переходов I–N и N–SmA и значительно меньшим снижением температуры перехода N_{re}–SmA, что для обоих гомологов проявляется в сужении температурного интервала смектической фазы. Для гомолога n = 11 более сильное снижение температуры перехода Cr–N_{re} приводит к расширению интервала возвратной нематической фазы. Меньшая величина $\Delta T_{NI}(\text{H-X})$ в сравнении со средним значением $\langle \Delta T_{NI}^{(g)}(\text{H-X}) \rangle$ для обоих гомологов свидетельствует об экранировании геометрического эффекта заместителя X для рассматриваемого соединения из-за наличия латеральной группы CH₃. Поэтому наблюдаемые изменения температур переходов можно отнести к влиянию стерического эффекта заместителя X. Здесь при X = H полярное сопряжение акцепторной группы COO с донорной алкоксильной приводит к мезомерной поляризации части остова, включенной в это сопряжение, причем возникший мезомерный момент μ_π имеет то же направление, что моменты μ_σ группы C≡N и μ_π бензонитрильного фрагмента. Это увеличивает продольный дипольный момент молекулы μ и пространственное разделение зарядов, усиливая тенденцию к антипараллельному спариванию (димеризации) молекул. Стерический эффект заместителя X ослабляет полярное сопряжение фрагментов остова, снижает μ и ослабляет тенденцию к спариванию молекул. Это приводит к уменьшению концентрации димеров, стабилизирующих фазу SmA, и меньшей устойчивости последней, что проявляется в сужении ее температурного интервала.

Для проявлений возвратного полиморфизма в смесях слабополярных соединений с низкой стабильностью димеров становится важным тонкий баланс между двумя конкурирующими факторами: различием длин цепей у молекул смешиваемых компонентов, оказывающим дестабилизирующее влияние на устойчивость димеров и смектической фазы, и полными длинами этих цепей, рост которых усиливает тенденцию к сегрегации остовов и цепей, повышая стабильность димеров и смектической фазы. Для соединений ряда **389** [599]



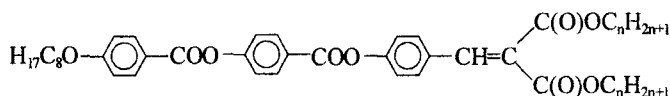
389

| n | Cr | SmC | SmA | N | I |
|----|--------|--------|-------|---------|---|
| 6 | • 71.5 | — | — | • 109.2 | • |
| 8 | • 87.2 | — | — | • 108.2 | • |
| 10 | • 72.0 | (• 58) | • 109 | • 109.5 | • |
| 12 | • 82 | (• 58) | • 117 | — | • |

полярная группа CN не связана сопряжением с терминальным фенильным кольцом и лежит в плоскости, составляющей большой угол с плоскостью этого кольца, что отвечает слабой димеризации молекул и низкой концентрации димеров. Концентрации $C_6 \approx 33$ и $C_8 \approx 63$ % коротких молекул шестого и восьмого гомологов, соответствующие пределам стабильности смектической фазы А в их смесях с десятым гомологом, возрастают по мере уменьшения различия в длинах смешиваемых молекул. Здесь превалирует первый фактор. Смектическая фаза А этих смесей характеризуется отношением $d/L \approx 1.14$, свидетельствующим о малой концентрации димеров. Фаза N_{re} существует в интервалах концентраций $C_6 \approx 14\text{--}33\%$ и $C_8 \approx 27\text{--}63\%$.

Однако для смеси восьмого и двенадцатого гомологов ряда 389 более сильным оказывается второй фактор, в результате чего интервал смектической фазы А расширяется до предельного значения $C_8 \approx 82\%$ с наличием фазы N_{re} в интервале $C_8 \approx 57\text{--}82\%$. При этом для всех смесей с понижением температуры имеет место переход переохлажденной фазы N_{re} в фазу SmC.

Для смесей слабо-полярного восьмого гомолога ряда 389 со смектогенными вторым и восьмым гомологами ряда 390 [594]



390

| n | Cr | SmC | SmA | N | I |
|---|-------|----------|-------|-------|---|
| 2 | • 105 | (• 58.5) | • 112 | • 145 | • |
| 8 | • 60 | (• 53) | • 85 | • 96 | • |

наблюдаются аномально высокие предельные концентрации $C_{389} \approx 90$ и 96% коротких молекул из-за отмеченного выше (для смесей соединений 381 и 385) проявления заместителя $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ в терминальном мостике $\text{CH}=\text{CH}$ молекул 390.

8.4.3. Изменение ориентационной упорядоченности молекулярных фрагментов при фазовых переходах $N\text{--SmA--}N_{re}$

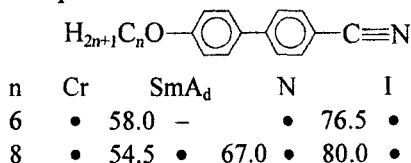
Вследствие взаимосвязи ориентационного и трансляционного порядка молекул в смектических слоях детальную картину изменения их

структурной упорядоченности при переходах $N-SmA-N_{re}$ дает исследование ориентационной упорядоченности молекулярных остовов и метиленовых фрагментов концевых цепей. Для обычных мезогенных молекул типа алкилцианобифенилов их сильнополяризуемый остов вносит определяющий вклад в анизотропию молекулярной поляризуемости $\Delta\gamma$. Поэтому изменение двулучепреломления $\Delta n \sim \Delta\gamma S$ при переходах $N-SmA-N_{re}$ в ЖК, состоящих из подобных одноосных молекул, отражает изменение параметра ориентационной упорядоченности S_c молекулярных остовов [300]. Чувствительным индикатором изменения S_c является и расщепление $\Delta\nu$ ($\Delta\nu_Q$) линий ЯМР (ЯКР) на протонах (ядрах дейтерия), занимающих 2,3-положения в 4,4'-замещенных фенильных кольцах молекулярного остова.

Изменение свободного объема, приходящегося на цепи в нематических и смектической А фазах, и их конформационной подвижности проявляется в изменении характера и степени тепловой подвижности цепей и параметров ориентационной упорядоченности S_k метиленовых фрагментов при переходах $N-SmA-N_{re}$. Тонким индикатором изменения S_k служит расщепление $\Delta\nu_Q(k)$ линий ЯКР для дейтерированных метиленовых фрагментов, нумеруемых индексом k при их удалении от остова (рис. 4.30).

Исследование методом ЭПР параметров ориентационной упорядоченности S_{sp} примесных молекул – спиновых меток с преимущественной локализацией в определенных местах смектического слоя (в центральной области, занятой молекулярными остовами, или на периферии слоя, занятой концевыми цепями) дает информацию о средней степени ориентационной упорядоченности окружающих молекулярных фрагментов ЖК-матрицы и ее изменении при переходах $N-SmA-N_{re}$.

Наиболее исследованной к настоящему времени является бинарная смесь 6ОСВ/8ОСВ гомологов ряда 391 [58], фазовая диаграмма которой представлена на рис. 8.4.



391

По данным измерений дихроизма полосы ИК поглощения, относящейся к валентному колебанию связи $C\equiv N$ и совпадающей с продольной осью молекулярного остова, в чистом 8ОСВ переход $N-SmA_d$ близок к переходу второго рода и характеризуется слабо выраженным непрерывным возрастанием параметра порядка S_c [370]. В нематической фазе аномальный рост S при $T \geq T_{NA}$ связан с влиянием предпереходных флуктуаций параметра порядка ψ на величину S . Аналогичным образом изменяется и величина $\Delta n \sim S_c$ [600]. Разбавление 8ОСВ молекула-

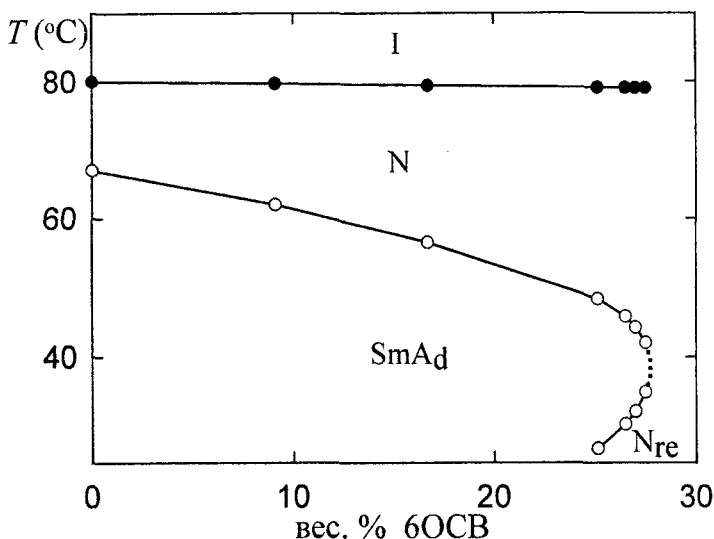


Рис. 8.4. Фазовая диаграмма смеси 6OCB/8OCB гомологов ряда 391 [600].

ми 6OCB и расширение интервала нематической фазы за счет снижения T_{NA} сопровождается снижением величины $\delta(\Delta n) = \Delta n_A - \Delta n_N$, полученной экстраполяцией линейных зависимостей $\Delta n(|T - T_{NA}|)$ в смектической (Δn_A) и нематической (Δn_N) фазах к значению $T = T_{NA}$ [600]. При концентрации $x = 27$ вес. % компонента 6OCB значение $\delta(\Delta n)$ на порядок меньше аналогичной величины для чистого 8OCB и $\delta(\Delta n)/\Delta n \approx 0.05$. При переходе $SmA_d - N_{re}$ величина Δn также изменяется непрерывно с положительным значением $\delta_{re}(\Delta n) = \Delta n_A - \Delta n_{Nre}$, что указывает на снижение S_c при исчезновении смектического упорядочения молекул. При фиксированном значении x имеет место соотношение $\delta_{re}(\Delta n) < \delta(\Delta n)$, а по мере сужения температурного интервала смектической фазы обе величины δ и δ_{re} монотонно уменьшаются и исчезают на границе стабильности смектической фазы при $x_b = 28\%$ и $T_b = 37.5^\circ$, причем снижение $\delta(\Delta n)$ по мере приближения к границе стабильности смектики аналогично снижению энтальпии ΔH перехода $N - SmA_d$ [600].

Как следует из (4.6.26), при $C < 0$ для слабых переходов $N - SmA$ первого рода такое изменение $\delta(\Delta n) \sim \Delta S$ обусловлено двумя причинами: снижением амплитуды $\psi(T \leq T_{NA})$ модуляции плотности смектических слоев по мере приближения перехода $N - SmA$ к непрерывному и уменьшением восприимчивости $\chi(T = T_{NA})$ нематической фазы с ростом разности $T_{NI} - T_{NA}$. Восприимчивость χ дается выражением [348]

$$\chi = -\frac{\partial \ln S}{a_1 \partial T}, \quad (8.4.1)$$

где α_1 – коэффициент разложения (4.6.22). Зависимость $S(T)$ для 8ОСВ (6ОСВ) во всем интервале нематической фазы хорошо аппроксимируется формулой (4.6.14) с параметрами $\beta_H = 0.17$ (0.18) и $T_H - T_{NI} = 0.4^\circ$ (0.3°) [370]. В области температур $T \approx T_{NA}$ при всех концентрациях x молекул 6ОСВ выполняется условие $(T_{NI} - T_{NA}) \gg (T_H - T_{NI})$, при котором формула (8.4.1) принимает вид [300]

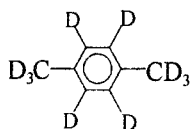
$$\chi \approx \frac{\beta_H}{\alpha_1(T_H - T)}. \quad (8.4.2)$$

С учетом формулы (4.6.26) для ΔS отсюда следует отмеченное выше монотонное снижение $\delta(\Delta n)$ по мере роста разности $T_H - T_{NA}$. При фиксированном x неравенство $\delta_{re}(\Delta n) < \delta(\Delta n)$ является следствием соотношения $\chi(T_{A-Nre}) < \chi(T_{NA})$, а пропорциональность $\delta(\Delta n) \sim \Delta H$ согласуется с (4.6.28).

Исследование методом ЯКР бинарной смеси, содержащей 26 вес. % полностью дейтерированных молекул 6ОСВ-d₂₁ в матрице 8ОСВ, показало [601], что в пределах относительно невысокой точности эксперимента зависимости $\Delta\nu_Q(T)$ для дейтерированных фенильных колец 6ОСВ и $\Delta\nu_k(T)$ для дейтерированных метиленовых фрагментов 6ОСВ изменяются непрерывно при переходах N–SmA_d–N_{re}. Однако при переходе SmA_d–N_{re} имеет место повышение производной $|d\Delta\nu_k(T)/dT|$ для более близких к концам цепей фрагментов с $k = 3-6$. Это свидетельствует о более интенсивном ориентационном упорядочении концевых фрагментов цепей с понижением температуры в возвратной нематической фазе по сравнению с бислойной смектической фазой, в которой на эти фрагменты цепей приходится больший свободный объем.

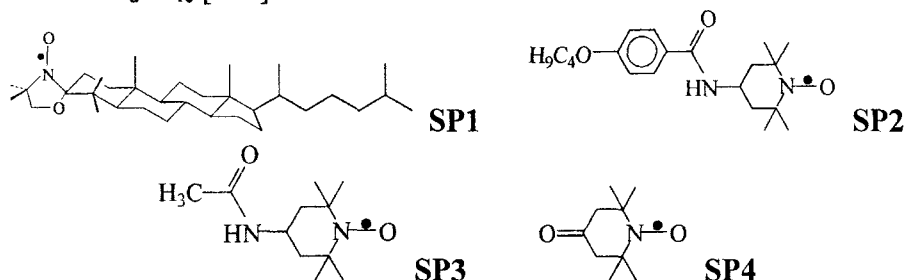
Более детальное исследование методом ЯКР ориентационной упорядоченности алкильных цепей в смесях 6ОСВ/8ОСВ [602], содержащих часть молекул 6ОСВ-d₁₃ или 8ОСВ-d₁₇ с дейтерированными цепями, подтвердило непрерывность зависимостей $\Delta\nu_k(T)$ для всех метиленовых фрагментов молекул 8ОСВ-d₁₇ и повышение производных $|d\Delta\nu_k(T)/dT|$ при переходе SmA_d–N_{re} для концевых фрагментов с $k = 5-8$. Однако для второго метиленового фрагмента, близкого к остову молекул 8ОСВ, значения $\Delta\nu_2(T)$ в фазе SmA_d выше значений $\Delta\nu_2(N)$, экстраполированных из фаз N и N_{re}, причем максимальная величина $\delta(\Delta\nu_2)/\Delta\nu_2(N) \approx 0.8\%$.

Изучение температурного поведения квадрупольного расщепления $\Delta\nu_m$ линий ЯКР на метильных группах дейтерированных примесных молекул *p*-ксилола-d₁₀



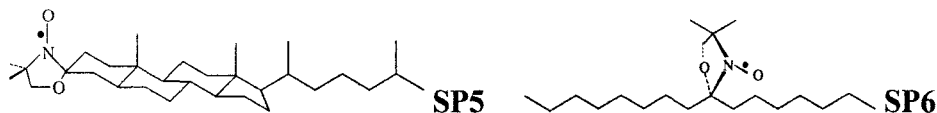
в смеси 6OCB/8OCB ($x = 27\%$) показало [368], что с понижением температуры при переходах $N-SmA_d-N_{re}$ зависимость $\Delta v_m(T)$ непрерывно возрастает, однако производная $|d\Delta v_m(T)/dT|$ резко увеличивается в фазе N_{re} , что коррелирует с отмеченным выше аналогичным изменением $|d\Delta v_k(T)/dT|$ для концевых фрагментов алкильных цепей у молекул матрицы. Величина Δv_m пропорциональна параметру ориентационного порядка S_p продольной оси примесной молекулы **392** относительно директора ЖК. Поскольку параметры порядка S и S_p для молекул нематической матрицы и примеси связаны соотношением (4.4.17), отмеченное поведение $\Delta v_m(T)$ свидетельствует о более интенсивном ориентационном упорядочении молекул матрицы с понижением температуры (более высоком значении коэффициента A) в фазе N_{re} , чем в фазе N . Это может быть связано с более плотной упаковкой молекул смеси в обратной нематической фазе.

Зондирование смеси 6OCB/8OCB ($x = 27.2\%$) представленными ниже спиновыми метками, расположенными в различных областях смектического слоя, показало особенности изменения ориентационной упорядоченности молекулярных фрагментов матрицы при переходах $N-SmA_d-N_{re}$ [603].

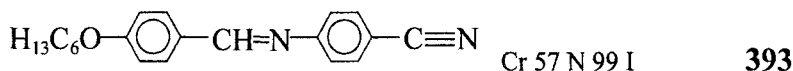


Для стероидной метки **SP1** с преимущественной локализацией в области молекулярных остовов и высокими значениями параметра порядка S_{sp} переходы $N(N_{re})-SmA_d$ сопровождаются непрерывным изменением S_{sp} с возрастанием производной $|dS_{sp}(T)/dT|$, имеющей максимум в центре смектической фазы. Это соответствует изменению $S_c(T)$ и производной $|d\Delta v_2(T)/dT|$ по данным двулучепреломления [600] и ЯКР [602]. Для молекул **SP2** и **SP3**, расположенных преимущественно в области алкильных цепей, значения S_{sp} малы, и при переходе $N-SmA_d$ (SmA_d-N_{re}) имеет место снижение (постоянство или слабое увеличение) параметра порядка S_{sp} , свидетельствующее о возрастании (снижении) конформационной подвижности цепей и разупорядоченности их фрагментов. Для малой двуосной метки **SP4**, отражающей, по мнению авторов [603], ориентационную упорядоченность молекулярных остовов и концевых цепей молекул матрицы в смектической фазе, наблюдаются низкие значения S_{sp} и непрерывное возрастание $S_{sp}(T)$ с понижением температуры при переходах $N-SmA_d-N_{re}$.

Интересные данные о поведении параметра порядка S_{sp} спиновых меток

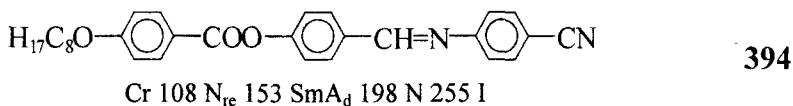


при переходах $N-SmA_d-N_{re}$ были получены в работе [604] при зондировании чистого ЖК СВООА (**149**) с последовательностью переходов Cr-74-SmA_d-84.5-N-108.5-I, а также в смеси СВООА/НВАВ с добавкой 9 вес. % нематогенных молекул НВАВ

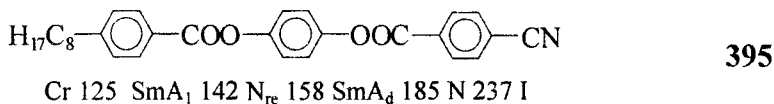


и последовательностью переходов $Cr-N_{re}-SmA_d-N-I$ при более широком интервале фазы N, чем в СВООА. В смектической фазе СВООА и смеси СВООА/НВАВ стероидные метки **SP5** локализованы в области молекулярных остовов и имеют высокие значения S_{sp} . Для них переходы $N-SmA_d-N_{re}$ сопровождаются плавным возрастанием $S_{sp}(T)$ с понижением температуры, как и для метки **SP1** в смеси 6ОСВ/8ОСВ [603], с аналогичным изменением производной $|dS_{sp}(T)/dT|$. Однако для метки **SP6**, расположенной в области алкильных цепей смектического бислоя, значения S_{sp} малы, а при переходах $N-SmA_d$ в чистом СВООА и смеси СВООА/НВАВ имеет место снижение S_{sp} и приблизительное постоянство $S_{sp}(T)$ в смектической фазе. Переход SmA_d-N_{re} в смеси СВООА/НВАВ проявляется в резком росте производной $|dS_{sp}(T)/dT|$ в фазе N_{re} по мере снижения температуры. Это явно свидетельствует о снижении (повышении) ориентационной упорядоченности молекулярных цепей матрицы при переходе $N-SmA_d$ (SmA_d-N_{re}).

Аналогичные закономерности изменения упорядоченности молекулярных фрагментов имеют место и для чистых соединений, обладающих возвратным полиморфизмом. Исследование ориентационной упорядоченности молекулярных остовов в ЖК **394** [605]



методом ЯМР на протонах фенильных колец показало непрерывное, монотонное возрастание $\Delta\nu(T) \sim S_c$ при переходах $N-SmA_d-N_{re}$, что естественно для высокотемпературного ЖК с широким интервалом нематической фазы. Для ЖК СВОВР [606]



и его аналога СВОБР-d₁₇ с дейтерированной алкильной цепью, исследованных методом ЯМР на протонах фенильных колец, при переходах N-SmA_d-N_{re} слабовыраженные особенности изменения $\Delta v(T) \sim S_c(T)$ аналогичны тем же для зависимостей $\Delta n(T)$ [600] и $\Delta v_2(T)$ [602] для смеси 6ОСВ/8ОСВ, что обусловлено большим интервалом нематической фазы **395**.

Однако переход N_{re}-SmA₁ в монослойную смектическую фазу для обеих модификаций ЖК **395** сопровождается скачкообразным возрастанием S_c и является переходом первого рода, несмотря на значения $\kappa = T_{NA}/T_{NI} = 0.814$ (СВОБР) и 0.817 (СВОБР-d₁₇), меньшие величины $\kappa = 0.87$, которая отвечает локализации трикритической точки на линии переходов N_{re}-SmA₁ в рамках теории Мак-Миллана [369]. Отметим аналогию между этой особенностью перехода N(N_{re})-SmA₁ для ЖК **148** и **395** с изоморфной структурой молекул и близкими температурами переходов N(N_{re})-SmA₁ и N-I.

Для дейтерированных метиленовых фрагментов молекул СВОБР-d₁₇ зависимости $\Delta v_k(T)$ монотонно возрастают по мере снижения температуры в пределах каждой из фаз SmA_d, N_{re} и SmA₁, а переходы SmA_d-N_{re}-SmA₁ проявляются в повышении производных $|d\Delta v_k(T)/dT|$ при непрерывном изменении $\Delta v_k(T)$, как и для алкильных цепей молекул в смеси 6ОСВ/8ОСВ [601,602], но в более выраженной форме. Для связей C-D в дейтерированных метильных группах, ось симметрии которых C₃ ориентирована преимущественно нормально продольной молекулярной оси, зависимость $\Delta v_8(T)$ монотонно снижается по мере понижения температуры при переходах SmA_d-N_{re}-SmA₁, однако значения $\Delta v_8(N_{re})$ в возвратной нематической фазе выше значений $\Delta v_8(SmA_d)$ и $\Delta v_8(SmA_1)$, экстраполированных из соседних смектических фаз. Это говорит об ориентационном плавлении концевых метильных групп при переходах N_{re}-SmA_d(SmA₁). Поведение ориентационной упорядоченности молекулярных остовов и концевых фрагментов цепей ЖК **395** при переходе N_{re}-SmA₁ качественно подобно тому же для ЖК **150** при переходе N-SmA₁ и соответствует следствиям формулы (4.6.30). Рассматривая тепловую подвижность метильных групп в смектических фазах как активационный процесс, авторы работы [606] получили значения энергии активации $E_a = 22$ кДж/моль для бислойной фазы SmA_d с рыхлой упаковкой цепей и $E_a = 64$ кДж/моль для монослойной фазы SmA₁ с более плотной упаковкой молекул.

Таким образом, по имеющимся данным радиоспектроскопических методов переходы N(N_{re})-SmA_d сопровождаются слабым дополнительным ориентационным упорядочением молекулярных остовов и близких к ним метиленовых фрагментов цепей наряду с ориентационным плавлением концевых метильных фрагментов цепей, тогда как переход

$\text{SmA}_d\text{--N}_{\text{re}}$ характеризуется более интенсивным ориентационным упорядочением концевых фрагментов цепей, чем молекулярных остовов. Малость относительных изменений $\Delta v(T)$ и $\Delta v_k(T)$ при переходах $\text{N--SmA}_d\text{--N}_{\text{re}}$ для исследованных объектов обусловлена близостью этих переходов к непрерывным со слабым изменением величин S и ψ в (4.6.26) и (4.6.30), что связано с широкими интервалами нематических фаз, а также незначительной асимметрией длин цепей у смешиваемых компонентов. Это указывает на конформационную подвижность (ориентационную разупорядоченность) цепей полярных и неполярных мезогенов, обуславливающую избыток энтропии ЖК, как вероятный механизм потери устойчивости смектической А фазы по отношению к ее переходу в возвратную нематическую фазу.

Раскрывая причины, мы отвечаем на вопрос «почему?». А предлагая практическое решение, мы отвечаем на вопрос «что делать?». Он имеет бесконечно большую значимость, чем первый, поскольку любознательность является уделом немногих, а действие – ежеминутной необходимостью.
Серге́й Моско́вичи

Глава 9

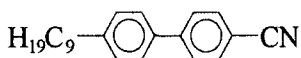
ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

9.1. Оптимизация свойств нематических смесей за счет стерического эффекта заместителей в компонентах смесей

Практическое использование стерического эффекта заместителей связано с возможностью получения смесей ЖК с широким интервалом нематической фазы, включая температуры ниже 0 °С, низкой вязкостью, большими значениями двулучепреломления, относительно малыми временами переключения электрооптических устройств и хорошими мультиплексными характеристиками.

Расширение нематического интервала основано на том, что даже в отсутствие смектических фаз в незамещенном компоненте смеси геометрический и стерический эффекты латерального заместителя в этом компоненте приводят к сильному снижению термостабильности смектической фазы в смеси, содержащей этот компонент [27,28,472]. Причем эта смектическая фаза может существовать для одного из компонентов смеси или индуцироваться при смешивании полярных и неполярных компонентов. Здесь возможны несколько случаев, реализованных в настоящее время.

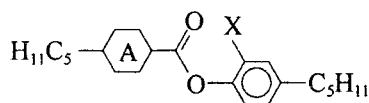
В первом случае замещаемые компоненты смеси являются неполярными. Влияние чисто геометрического эффекта заместителя (уширение остова неполярных молекул, увеличение средних межмолекулярных расстояний в направлении нормально директору и снижение плотности упаковки молекул) на стабильность индуцированной смектической фазы A_1 хорошо видно на примере бинарных смесей [472] полярного компонента



Cr 42.5 SmA_d 48.0 N 49.5 I

396

с каждым из представленных ниже неполярных компонентов 397–400, содержащих фенильное (Ph), циклогексановое (CH) или бициклооктановое (BCO) кольца.



| A | X | Cr | SmA ₁ | N | I | |
|-----|---|--------|------------------|----------|---|-----|
| Ph | H | • 34.8 | — | (• 25.9) | • | 397 |
| CH | H | • 36.0 | (• 29.0) | • 48.0 | • | 398 |
| BCO | H | • 31.0 | — | • 64.5 | • | 399 |
| CH | F | • 17.5 | — | • 36.5 | • | 400 |

В ряду **397**→**400** имеет место последовательное уширение молекулы за счет замены циклического фрагмента А на более объемный, как и в результате геометрического эффекта заместителя Х при переходе от **398** к **400** из-за слабого сопряжения замещаемого фенильного кольца с мостиком COO.

Для каждой из этих смесей в ограниченном интервале концентраций $C > 40$ (вес. %) неполярного компонента имеется более или менее широкая область существования индуцированной фазы SmA₁, отделенной от области существования фазы SmA_d нематической щелью. При фиксированной температуре смеси концентрационный интервал существования фазы SmA_d сужается с ростом ширины молекулярного остова неполярных молекул в ряду **397**→**400**. Фаза SmA_d образована длинными димерами молекул **396** с антипараллельными перекрытыми остовами. Разбавление этой фазы более короткими молекулами **397**–**400**, локализованными вблизи центров смектических слоев, сопровождается появлением пустот в области периферийных фрагментов алкильных цепей и повышением их конформационной подвижности, дестабилизирующей бислойную смектическую структуру.

Индукцированная фаза SmA₁ в рассматриваемых смесях имеет монослойную структуру. Однако и для нее при фиксированной концентрации неполярных молекул в смеси имеет место монотонное снижение термостабильности с ростом ширины остова неполярных молекул в ряду **397**→**400**, что проявляется в повышении разности $T_{NI} - T_{NA}$, или отношения T_{NI}/T_{NA} . Так, при фиксированной концентрации неполярных молекул $C = 70$ % эти параметры изменяются указанным ниже образом [472].

| Неполяр. комп. | 397 | 398 | 399 | 400 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| $T_{NI} - T_{NA}$ (°) | 6.3 | 6.5 | 19.8 | 41.4 |
| T_{NI}/T_{NA} | 1.021 | 1.021 | 1.063 | 1.154 |

К более эффективному подавлению индуцированной смектической фазы в смеси может привести ослабление специфического взаимодействия между полярными и неполярными молекулами, ответственного за микрорасслоение мезофазы и стабилизацию индуцированного ближнего смектического порядка, за счет суммарного проявления стeric и геометрического эффектов заместителя. Использование

Таблица 9.1

Физические характеристики ряда нематических смесей [27]

| Смесь | E200 | E203 | E210 | E220 |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| T_{NI} (°C) | 88.5 | 95.6 | 85.9 | 88.6 |
| T_{NA} (°C) | < (-50) | < (-50) | < (-50) | < (-50) |
| Δn (20 °C) | 0.170 | 0.174 | 0.169 | 0.161 |
| $\Delta \epsilon$ (20 °C) | 6.2 | 6.9 | 8.6 | 6.8 |
| η_{20} (10 ⁻² СТ) | 29.7 | 32.1 | 24.7 | 25.5 |
| V_{th} (В) | 2.35 | 2.23 | 1.94 | 2.30 |
| M_{20} | — | — | 1.79 | 1.77 |
| M'_{20} | 1.34 | 1.35 | 1.36 | 1.35 |
| τ_r (мс, -20 °C) | 360 | 740 | — | — |
| τ_d (мс, -20 °C) | 496 | 590 | 650 | 540 |

при этом эвтектической композиции нескольких замещенных неполярных компонентов смеси позволяет существенно расширить интервал нематической фазы. Примером такой композиции является смесь (X₁-F)-замещенных гомологов **362** приведенного ниже состава [27].

| n | m | % | T_{CrN} | T_{NI} | Δn | $\Delta \epsilon$ |
|---|---|----|-----------|----------|------------|-------------------|
| 3 | 3 | 26 | | | | |
| 3 | 5 | 35 | -10.5 °C | 103.5 °C | 0.15 | -0.02 |
| 5 | 3 | 39 | | | | |

Здесь значения двулучепреломления $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$ ($\lambda = 589$ нм) и анизотропии $\Delta \epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ статической диэлектрической проницаемости относятся к температуре $T = 20$ °C. Добавление к этой смеси полярного компонента с положительным значением $\Delta \epsilon$ приводит к индуцированию фазы SmA, для которой температура перехода N-SmA понижается за счет стерического эффекта заместителя в неполярных компонентах.

В результате можно получить смеси с физическими параметрами, приведенными в табл. 9.1. В ней использованы следующие обозначения: η_{20} — кинематическая вязкость смеси при 20 °C, V_{th} — пороговое напряжение для перехода Фредерикса при S-деформации поля директора в электрооптической нематической ячейке толщиной $d = 7$ мкм, τ_r и τ_d — времена включения (при напряжении на ячейке $V = 5$ В) и выключения ячейки. Эти материалы характеризуются широким рабочим интервалом нематической фазы с малой вязкостью и быстрым переключением при температурах ниже 0 °C. Их особенностью также является слабая температурная зависимость V_{th} с величиной $(dV_{th}/dT)/V_{th} = -0.003$ град⁻¹ [27].

Параметры M_T и M'_T при температуре T (°C) даются формулами

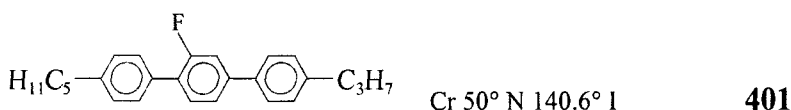
$$M_T = \frac{V_{10}(0^\circ)}{V_{90}(45^\circ)}, \quad M'_T = \frac{V_{50}(10^\circ)}{V_{90}(45^\circ)}, \quad (9.1.1)$$

где $V_p(\theta)$ – напряжение на твист-ячейке, соответствующее ее Р-процентному пропусканию $I(V)/I(0)$ света с интенсивностью $I(V)$ при угле θ между направлением наблюдения и нормалью к поверхности ячейки. Параметр M' связан с максимальным числом N_{\max} мультиплексируемых строк дисплея соотношением [607]

$$N_{\max} = \left[\frac{(M')^2 + 1}{(M')^2 - 1} \right]^2. \quad (9.1.2)$$

Идеальный дисплей соответствует значению $M' = 1$. При снижении θ_{\max} величина M' уменьшается и N_{\max} быстро возрастает.

Следует отметить, что при использовании в качестве полярных компонентов смесей гомологов ряда пСВ (пОСВ), присутствующих в смеси в виде мономеров с резонансными валентными структурами **82**, а в качестве неполярных компонентов – производных терфенила, латеральное замещение последних атомом фтора с высокой электроотрицательностью может индуцировать появление смектических фаз из-за притяжения атомов $F^{(-)}$ в остовах терфенила с фенильными кольцами мономеров пСВ, имеющими избыток положительного заряда. Это наблюдалось для смеси 5СВ с производным терфенила **401** [472].



При температурах $T > 10^\circ \text{C}$ ($T < 40^\circ$) в области концентраций 40–95 вес. % (55–85 %) молекул **401** на фазовой диаграмме этой смеси имеется индуцированная фаза SmA (фаза E), отсутствующая в каждом из компонентов смеси. При концентрации $C = 80\%$ компонента **401** разность $T_{\text{NI}} - T_{\text{NA}}$ составляет 16° и отношение $T_{\text{NI}}/T_{\text{NA}} = 1.04$. При смешивании **401** с $(X_1\text{-F})$ -замещенным 5СВ (**248**) область индуцированной фазы SmA смещается в сторону более высоких концентраций $C = 65\text{--}95\%$ компонента **401** при снижении термостабильности этой фазы и расширении интервала нематической фазы. Теперь при концентрации $C = 80\%$ компонента **401** имеем $T_{\text{NI}} - T_{\text{NA}} = 50^\circ$ и $T_{\text{NI}}/T_{\text{NA}} = 1.15$ [472].

Во втором случае соединение со стерическим эффектом заместителя является полярным компонентом смеси. В качестве примера можно привести слабо полярную смесь эфиров С-1 [28] с нематическим интервалом от -10 до 58°C , включающую 72% тройной эвтектической смеси гомологов **402** с $n = 3, 5$ и 7 , 18% соединения **403** и 10% соединения **404**.

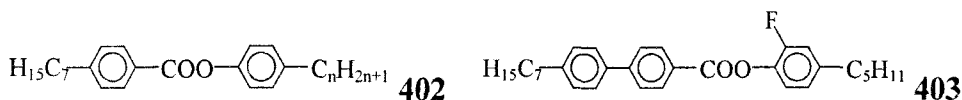
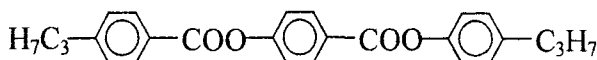


Таблица 9.2

Температуры перехода N-SmA (°C) для смеси C-1 с 5%-ными добавками производных 248

| Добавка | T_{NA} | Добавка | T_{NA} |
|-------------------------|----------|-------------------------|----------|
| 3CB | 2 | 5CB | 11 |
| (X ₁ -F)-3CB | < (-20) | (X ₁ -F)-5CB | -6 |
| (X ₂ -F)-3CB | < (-20) | (X ₂ -F)-5CB | -11 |



404

Добавление к ней незамещенных или фтор-замещенных гомологов полярного компонента **248** приводит к появлению индуцированной смектики А, для которой T_{AN} зависит от положения заместителя. В табл. 9.2 приведены значения T_{AN} для смеси C-1 с 5%-ной добавкой полярного компонента **248** [28]. Из нее видно индуцированное стерическим эффектом заместителя понижение T_{AN} для смеси примерно на 20° для обоих гомологов. В то же время влияние малой концентрации полярной добавки на величину T_{NI} незначительно. В табл. 9.3 представлены физические характеристики обсуждаемых смесей. Расширение нематического интервала смесей в обоих рассмотренных здесь аспектах использования стерического эффекта заместителей дает возможность варьирования состава смесей для оптимизации их физических параметров.

Фторирование полярного компонента не изменяет значения Δl и слабо влияет на величину и соотношение модулей упругости, для которых соотношение $K_{33}/K_{11} < 1$ свидетельствует о перспективности этих материалов для мультиплексных дисплеев на твист-эффекте [607].

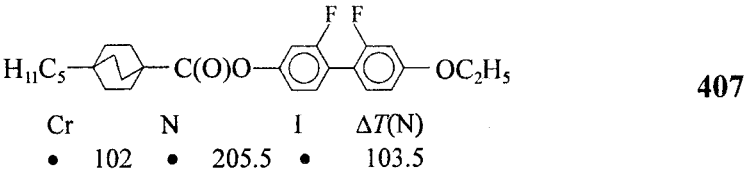
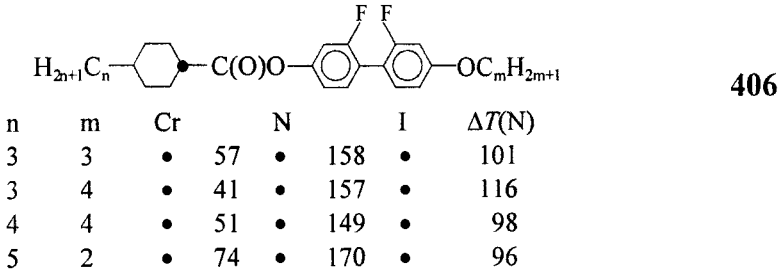
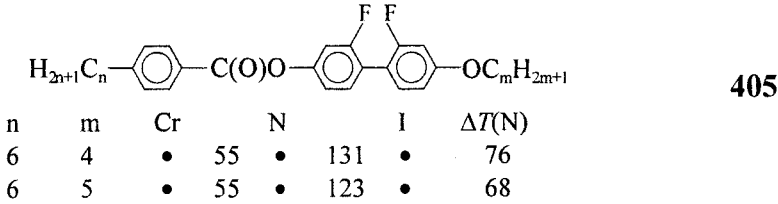
Для дисплеев с исходной гомеотропной ориентацией молекул, основанных на использовании электрически управляемого двупреломления ЖК, наряду с большими значениями Δl , низкой вязкостью и широким интервалом нематической фазы необходимы отрицательное значение $\Delta \epsilon$ и возможно большее отношение K_{33}/K_{11} . Поскольку отношение K_{33}/K_{11} возрастает при латеральном фтор-замещении неполярных мезогенных молекул [586], требуемым условиям можно удовлетворить, используя в качестве компонентов ЖК-смесей соединения со стерическим эффектом латеральных заместителей, эффективно снижающих стабильность смектических фаз и способствующих расширению интервала нематической фазы. В этом отношении эффективны соединения с 2,2'-дифторзамещенным фенильным фрагментом, поскольку дипольные моменты заместителей не изменяют продольного дипольного момента молекулы, существенно увеличивают ее поперечный дипольный момент вместе со значениями ϵ_{\perp} и $\Delta \epsilon < 0$ при незначительном повышении вязкости η .

Таблица 9.3

Физические характеристики смеси С-1 с 5%-ными добавками производных 248 при 20 °С [28]

| Добавка | 2СВ | (X ₁ -F)-3СВ | (X ₂ -F)-3СВ |
|--|------|-------------------------|-------------------------|
| T_{NI} (°C) | 59 | 58 | 55 |
| T_{NA} (°C) | -7.4 | < (-20) | < (-20) |
| Δn | 0.14 | 0.14 | 0.14 |
| $\Delta \varepsilon$ | 1.86 | 1.27 | 1.94 |
| $\Delta \varepsilon / \varepsilon_{\perp}$ | 0.44 | 0.30 | 0.45 |
| K_{11} (10 ⁻¹² Н) | 15.6 | 15.3 | 14.3 |
| K_{33}/K_{11} | 0.78 | 0.81 | 0.83 |
| M_{20} | 1.55 | 1.57 | 1.55 |
| M'_{20} | 1.22 | 1.23 | 1.22 |

Соединения **405–407** [586] отличаются широкими интервалами $\Delta T(N)$ нематической фазы и ее положением на температурной шкале, в результате чего эти объекты перспективны в качестве компонентов нематических смесей.



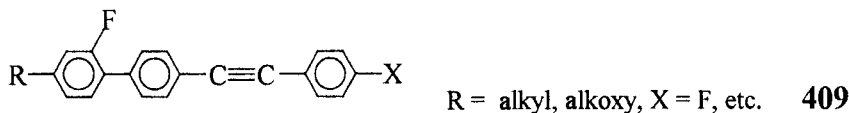
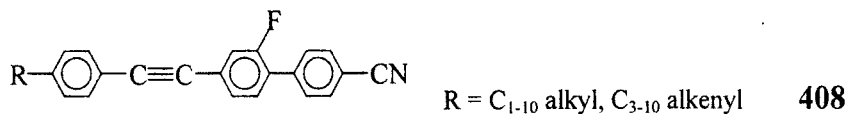
Эвтектические нематические смеси, составленные из гомологов рядов **405** и **406**, при интервале мезофазы от -10 до 140 °С имеют при температуре 20 °С достаточно высокие значения $\Delta n = 0.175$ ($\lambda = 0.633$ нм) и параметры $\Delta \varepsilon = -2.7$, $\varepsilon_{\perp} = 6.2$ ($\omega = 1$ кГц) и $K_{33}/K_{11} = 1.76$, перспективные для дисплеев с электрически управляемым дупреломлением.

9.2. Компоненты жидкокристаллических смесей для технического использования со стерическим эффектом латеральных заместителей

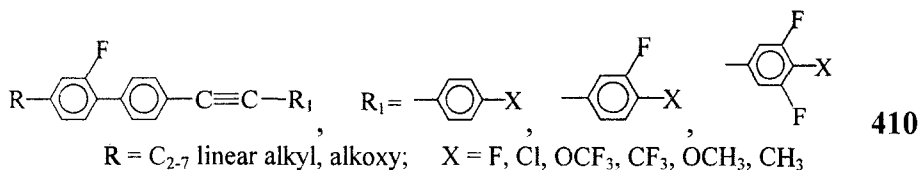
За последние десятилетия стерический эффект латеральных заместителей стал одним из широко используемых методов варьирования физико-химических свойств молекул, входящих в жидкокристаллические композиции, и управления термодинамическими, диэлектрическими, электрооптическими, вязко-упругими и релаксационными характеристиками этих композиций. Существенно расширился набор мезогенных фрагментов со стерическим эффектом латеральных заместителей и способы их сочетания с другими фрагментами молекулярного остова, а также типы ЖК (нематики, хиральные нематики, смектики C и C*, жидкокристаллические полимеры), свойства которых оптимизируются за счет стерического эффекта заместителей. Ниже будут рассмотрены запатентованные в течение последнего десятилетия чистые ЖК и ЖК-композиции, которые показывают практическую реализацию физических эффектов, рассмотренных в предыдущих главах, и могут представлять интерес для разработчиков новых ЖК-материалов.

9.2.1. Соединения с бифенильным фрагментом

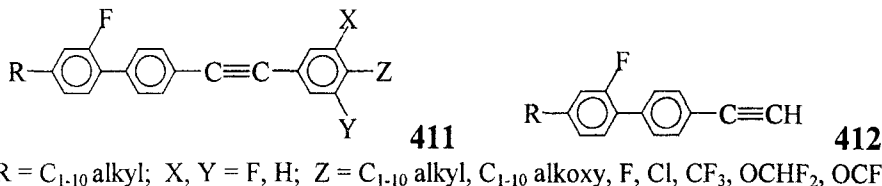
Данный тип соединений наиболее широко используется в чистых ЖК и ЖК-композициях. Изменение относительного положения замещенного бифенильного фрагмента в остова молекул **408** [608], **409** [609] и концевого полярного заместителя



позволяет управлять степенью сопряжения этого заместителя с фрагментами молекулярного остова, анизотропией поляризуемости и двулучепреломлением Δn при большом дипольном моменте молекулы и анизотропии $\Delta\epsilon$ диэлектрической проницаемости, обеспечивающими низкое управляющее напряжение и короткое время включения дисплея в широком температурном интервале мезофазы. Композиции, состоящие из молекул **410** с разными фрагментами R₁ [610],

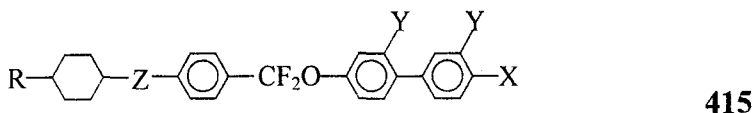
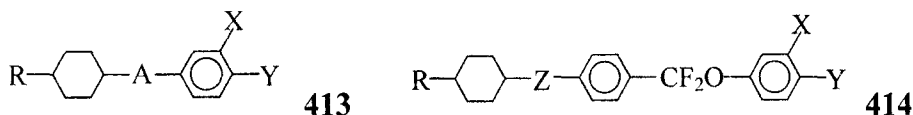


или из приведенных ниже компонентов **411**, **412** [611],

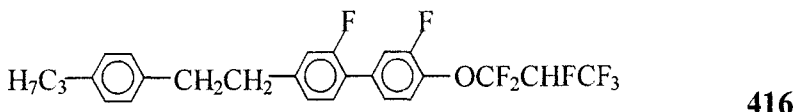


имеют широкий интервал нематической фазы, высокие значения T_{NI} и Δn , вследствие чего перспективны для использования в дисплеях, основанных на эффекте динамического светорассеяния.

Для оптимизации свойств смесей широко используется варьирование мостиковых фрагментов, передающих или разрывающих сопряжение между 2-X-замещенным бифенильным фрагментом и другими циклическими фрагментами остова, а также замена насыщенных циклических фрагментов ненасыщенными. Для двухкомпонентной смеси [612], включающей одно из соединений **413**, **414** в качестве первого

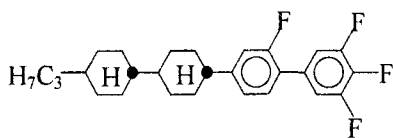


компонента и соединение **415** в качестве второго компонента, характерны низкие пороговые напряжения для нематических ячеек с супертвист-эффектом, достаточно высокие значения Δn и низкая вязкость при низких температурах. Аналогичными свойствами в широкой температурной области обладает смесь, включающая в качестве основного компонента соединение **416** [613].



Низкой вязкостью, высокими значениями Δn и быстрым переключением отличаются чистые соединения и смеси, в которых один из компонентов включает 2',3,4,5-тетрафторзамещенный бифенильный фрагмент, связанный с ненасыщенными циклическими фрагментами. Так, ЖК **417** [614] имеет широкий интервал высокотемпературной не-

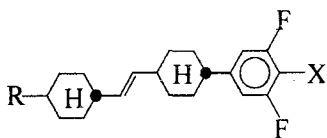
матической фазы и при $\Delta T = 10^\circ$ характеризуется значениями $\Delta n(589 \text{ нм}) = 0.15$ и $\Delta \epsilon = 14.83$.



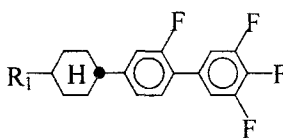
Cr 91° N 237.3° I

417

Укорочение молекулярного остова за счет снижения числа ненасыщенных циклических фрагментов приводит к снижению T_{NI} при сохранении низкой вязкости, как в смеси соединений **418** и **419** [615],



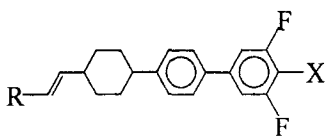
418



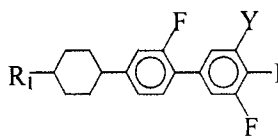
419

R = H, C₁₋₁₀ – alkyl, alkoxy; X = F, OCF₃, OCHF₂; R₁ = H, C₁₋₁₅ – alkyl, alkoxy

или близкой по составу смеси соединений **420** и **421** [616].



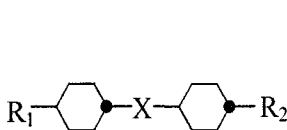
420



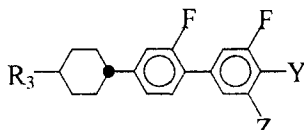
421

R = H, C₁₋₁₀ – alkyl, alkoxy; X = F, OCF₃, OCHF₂; R₁ = H, C₁₋₁₅ – alkyl, alkoxy; Y = H, F

Снижению вязкости бинарной композиции способствует использование только ненасыщенных циклических фрагментов в молекулярном остова одного из компонентов, как в смеси соединений **422** и **423** [617], перспективной для дисплеев с активной матрицей.



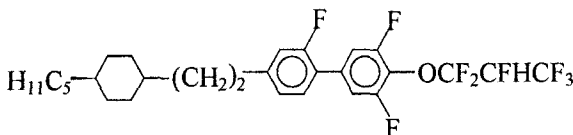
422



423

R₁₋₃ = C₁₋₁₅ – alkyl, alkenyl; X = –, –CH₂CH₂–, –CH=CH–;
Y = F, Cl, C₁₋₁₅ – alkyl, alkenyl; Z = H, F

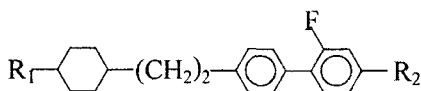
Замена циклического фрагмента мостиком и терминального заместителя фторированной алкокси-цепью при переходе от соединения **417** к **424** [618] сопровождается значительным низкотемпературным смеще-



Cr 41° N 99.5° I

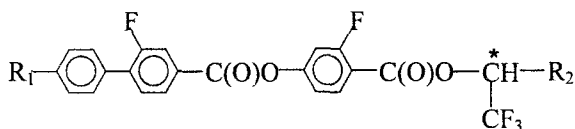
424

нием интервала нематической фазы. Смеси гомологов ряда **425** с алкильными цепями R_{1,2} [619] отличаются высокой стабильностью, имеют анизотропию $\Delta \epsilon \approx 3$, значения T_{NA} не выше -10°C и T_{NI} не ниже 70°C .



425

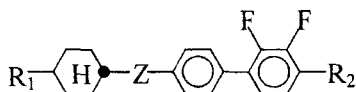
Стерический эффект заместителя в бифенильном фрагменте хиральных гомологов ряда **426** [620] приводит к смещению



426

рабочего интервала стабильной антиферроэлектрической смектической фазы в область комнатных и более низких температур при сохранении высокой скорости отклика на электрическое поле.

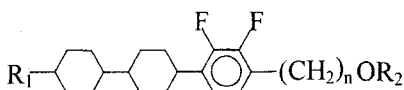
Двукратное замещение одного из фенильных колец бифенильного фрагмента полярным заместителем в 2,3-позициях не изменяет продольного дипольного момента молекулы и увеличивает ее поперечный дипольный момент, приводя к отрицательным значениям $\Delta\epsilon$. Так, смесь соединений **422** и **427** [621] имеет $\Delta\epsilon < 0$ и перспективна для ди-



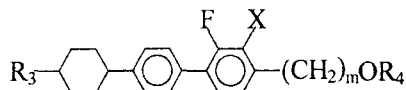
427

$R_{1,2} = C_{1-15}$ alkyl, alkenyl; $Z = -, -C_2H_4-, -CH=CH-, -CF_2O-, -OCCF_2-$

сплеев с переключением в плоскости и электрически-контролируемым двулучепреломлением. Смешивание компонентов **428** и **429** [622],



428

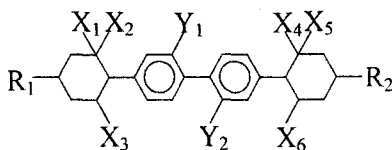


429

$R_{1-4} = C_{1-10}$ alkyl; $X = H, F$; $n, m = 1 - 5$

имеющих слабо-поляризуемый остов, приводит к малым Δn при $\Delta\epsilon < 0$, что делает эти нематические смеси перспективными для использования в дисплеях на активных матрицах.

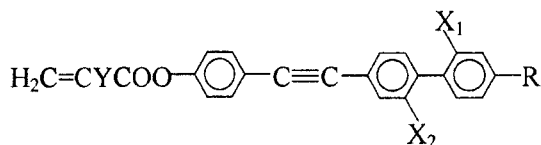
Наличие заместителей в 2,6'-положениях бифенильного фрагмента приводит к сильному уширению молекулы, снижению температур плавления и T_{NI} за счет стерического и геометрического эффектов замещения, что используется для низкотемпературного смещения рабочего интервала мезофазы. Соединение **430** [623] отличается хорошей



430

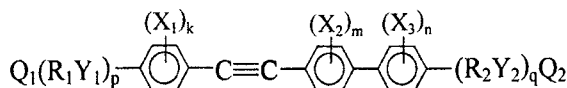
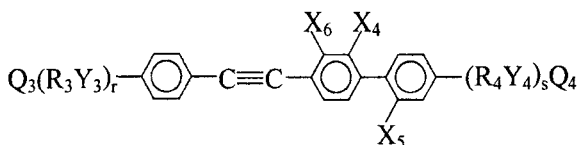
$R_{1,2} = C_{1-12}$ alkyl; $X_{1-6} = H, D$; $Y_{1,2} = H, F$

совместимостью с другими компонентами, имеющими насыщенные или ненасыщенные циклические фрагменты, и эффективно снижает температуру плавления смесей, не оказывая существенного влияния на значения $\Delta\epsilon$ и Δn . Включение 2,6'-замещенного бифенильного фрагмента в цепь сопряжения с другими фрагментами молекулярного остова, как в соединении **431** [624], существенно повышает анизотропию

**431**

$X_{1,2} = \text{H, F; } Y = \text{H, CH}_3; R = \text{C}_{1-10} \text{ alkyl, alkoxy, alkenyl, alkenyloxy}$

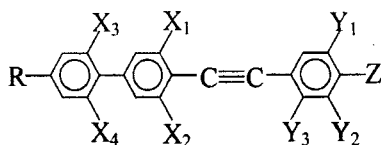
поляризуемости и Δn . Полимеризация ориентированных нематических смесей на основе соединений **432** и **433** [625]

**432****433**

$X_{1-3} = \text{F, Cl, CH}_3; k, m, n = 0 - 4; p, q = 1 - 20; R_{1,2} = \text{C}_{1-18} \text{ hydrocarbylene; } Y_{1,2} = -, \text{O, S; } X_{4-6} = \text{H, F; } r, s = 1 - 10; R_{3,4} = \text{C}_{1-18} \text{ alkylene, C}_{2-18} \text{ alkenylene; } Y_{3,4} = -, \text{O; } Q_{1,2} = (\text{meth})\text{acryloyloxy, ClCH=CHCOO, (meth)acrylamido, ClCH=CHCONH, vinyl, H}_2\text{C=CCl, CHCl=CH, epoxy, ethynyl, SH, H}_2\text{C=CHO; } Q_{3,4} = (\text{meth})\text{acryloyloxy}$

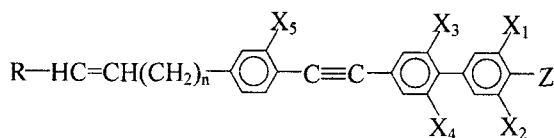
под действием света, радиации или электронного пучка дает оптически анизотропные материалы с большим Δn и высокой прозрачностью в видимой области.

Варьирование заместителей в 2,6- и 3',5'-положениях бифенильного фрагмента, связанного сопряжением с 3,4,5,6-замещенным фенильным кольцом позволяет в широких пределах изменять значения $\Delta\epsilon$ при высокой величине Δn . Смеси производных **434** [626]

**434**

$R = \text{C}_{1-10} \text{ alkyl, C}_{2-10} \text{ alkenyl; } X_{1-4}, Y_{1-3} = \text{H, F, Cl, OCF}_3, \text{CN; } Z = \text{C}_{1-10} \text{ alkyl, C}_{2-10} \text{ alkenyl; F, Cl, OCF}_3, \text{OCF}_2\text{H, OCFH}_2, \text{NCS, CN}$

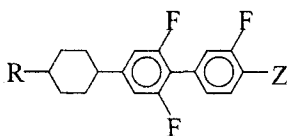
имеют широкий рабочий интервал нематической фазы и значения $\Delta\epsilon$, варьируемые от -10 до 2 , низкие управляющие напряжения и высокую скорость отклика. То же относится к нематическим производным соединения **435** [627].



435

$R = H, C_{1-12} \text{ alkyl}; n = 2-6; X_{1-5} = H, F; Z = F, Cl, CF_3, OCF_3, CH_2CF_3$

При конструировании компонентов нематических смесей очень широко используется сочетание 2,6,3'-трифторзамещенного бифенильного фрагмента с ненасыщенными циклическими фрагментами остова, снижающими вязкость мезофазы, как в производных соединения 436 [628], отличающихся очень большой анизотропией $\Delta\epsilon$, низкими поро-

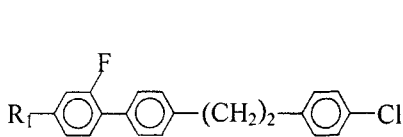


$R = C_{1-10} \text{ alkyl}; Z = CN, CONH_2$

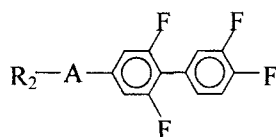
436

говыми напряжениями и временами переключения. В подобных соединениях геометрический эффект латеральных заместителей в 3',5'-положениях концевой фенильного кольца частично экранирован и не приводит к существенному снижению T_{NI} , позволяя вместе с тем управлять величиной продольного и поперечного дипольного момента молекулы и значением $\Delta\epsilon$.

Серия многокомпонентных нематических смесей [629-631], разработанных для электрооптических устройств на активных матрицах, включает одновременно производные двух соединений 437 и 438 со стерическим эффектом заместителей. Эти смеси имеют низкие управ-

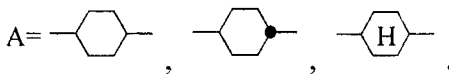


437

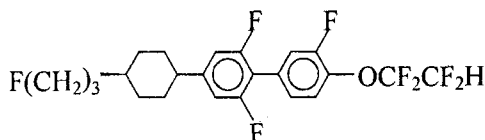


438

$R_{1,2} = C_{2-5} \text{ linear alkyl};$



ляющие напряжения и $\Delta n(589 \text{ нм}) = 0.12-0.13$. Некоторые из чистых компонентов рассматриваемого типа не имеют нематической фазы, или имеют монотропную фазу, как соединение 439 [632],

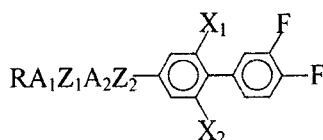


$Cr\ 95.5^\circ (N\ 90.3^\circ) I$

439

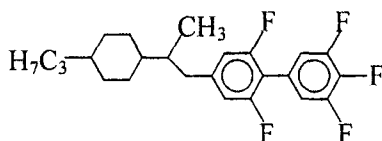
которое в бинарной смеси, включающей 85% 4-(4'-алкилциклогексил)-бензонитрила, имеет широкий интервал нематической фазы с $T_{NI} = 71.7^\circ$, $\Delta\epsilon = 10$, $\Delta n = 0.137$ и пороговое напряжение S-деформации $V_{th} =$

1.78 В при толщине ячейки 8.8 мкм. В качестве 2,6-заместителей бифенильного фрагмента могут фигурировать более объемные галогены, как в соединениях **440** [633], используемых в качестве компонентов нематических смесей.

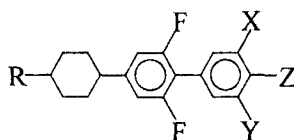
**440**

R = C₁₋₁₅ alkyl, alkenyl; Z_{1,2} = –, (CH₂)₄–, (CH₂)₃O–, –O(CH₂)₃–; X_{1,2} = H, F, Cl, Br;
A_{1,2} = trans-1,4-cyclohexylene, 1,4-phenylene, pyrimidine-2,5-diyl, pyridine-2,5-diyl,
1,3-dioxyn-2,5-diyl, tetrahydropyran-2,5-diyl, 1,3-dithian-2,5-diyl, tetrahydrothiopyran-
2,5-diyl.

Для составления ЖК-смесей широко используются компоненты с бифенильным фрагментом, имеющим в 2,6,3',4',5'-положениях одинаковые или разные заместители. Примером первых является ЖК **441** [634] с T_{NI} = 58 °C. Варьирование терминальных заместителей позволяет получать нематики с большой величиной Δε и низкими пороговы-

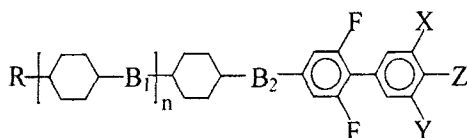
**441**

ми напряжениями, как для соединения **442** [635], перспективного для дисплеев с активной матрицей.

**442**

R = C₁₋₁₀ alkyl; X, Y = H, F; Z = H, F, Cl, CF₃, CHF₂

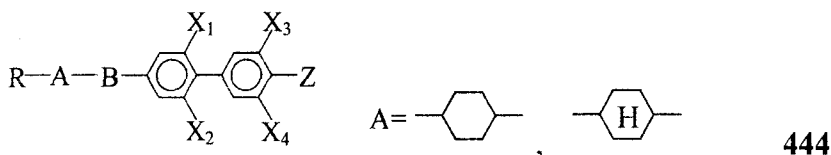
Удлинение молекулярного остова за счет ненасыщенных циклических фрагментов позволяет в широких пределах варьировать величину T_{NI} при низкой вязкости нематической фазы и коротких временах переключения, как для соединений **443** [636,637].

**443**

R = C₁₋₁₀ alkyl; B₁ = –, (CH₂)₂–; n = 0, 1; B₂ = –CH₂–, –(CH₂)₃–;
X, Y = H, F; Z = F, Cl, CF₃, OCF₃, OCF₂H

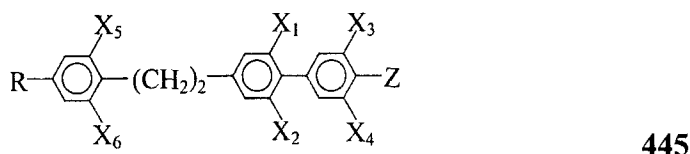
Соединения с разными заместителями в 2,6,3',4',5'-положениях бифенильного фрагмента, подобные **444** [638-640], обычно входят в состав многокомпонентных смесей, которые включают другие молекулы с

ненасыщенными циклическими фрагментами, имеют широкий интервал нематической фазы, низкие вращательную вязкость и управляющее напряжение.



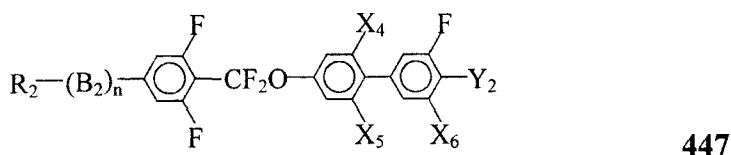
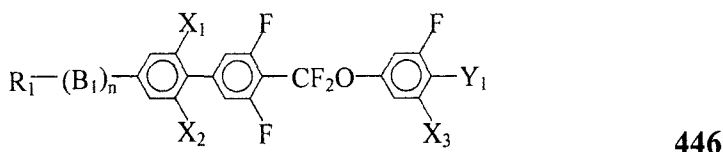
R = C₁₋₁₀ alkyl, C₁₋₇ oxaalkyl, fluoroalkyl, alkenyl; B = –, (CH₂)₂–;
X₁₋₄ = H, F; Z = C₁₋₆ alkyl, alkoxy, alkenyl, F, Cl, CF₃, OCF₃, OCF₂H, OCF₂OCF₂H, OCF₂CFHCF₃

Эти композиции перспективны для использования в дисплеях на активных матрицах. Сочетание в молекулярном остове 2,6,3',4',5'-замещенного бифенильного фрагмента с 2,6-замещенным фенильным кольцом позволяет получать компоненты нематических смесей с высокими значениями Δε и низкими управляющими напряжениями. К таким компонентам относятся производные **445** [641] с одним атомом Н



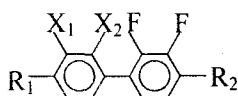
R = C₁₋₁₀ alkyl; X₁₋₆ = H, F; Z = F, OCF₃, CHF₂, CF₃

из X₁₋₆ и соединения **446**, **447** [642,643], входящие вместе с производными **442**, **444** и другими компонентами в состав нематических смесей для дисплеев на активных матрицах.



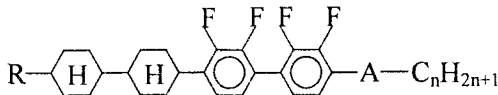
R_{1,2} = C₁₋₁₀ alkyl, alkoxy, C₂₋₁₀ alkenyl; X₁₋₆ = H, F; Y_{1,2} = F, CF₃, OCF₃, CF₂H, Cl;
n = 0, 1; B_{1,2} = –, cyclohexylene, trans-1,3-dioxane-2,5-diyl, 1,4-phenylene

Молекулы с 2,3,2',3'-тетразамещенным бифенильным фрагментом имеют большой поперечный дипольный момент и эффективны для составления смесей с большими отрицательными значениями Δε. Число одинаковых заместителей может изменяться от трех, как для производных соединения **448** [644],


 $R_{1,2} = C_{1-14} \text{ alkyl, alkoxy; } X_{1,2} = H, F$

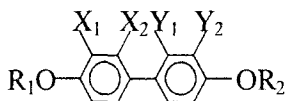
448

эффективных в качестве компонентов сегнетоэлектрических смесей, до четырех, как для соединения 449 [645],


 $R = C_{2-12} \text{ alkyl, alkenyl; } A = -, O; n = 1-6$

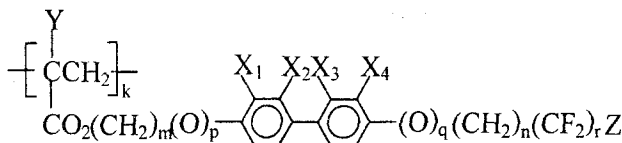
449

используемого в качестве компонента низковязких нематических смесей для дисплеев на активных матрицах с электрически управляемым двулучепреломлением. Наряду с атомами F в качестве заместителей используются более объемные и полярные группы, как в производных соединения 450 [646].


 $R_{1,2} = H, C_{1-14} \text{ alkyl; } X_1 (X_2) = CN (H), H (CN), CN (CN), F (CN), CN (F);$
 $Y_1 (Y_2) = H (H), CN (H), H (CN), H (F), F (H), F (F), H (CF_3), CF_3 (H)$

450

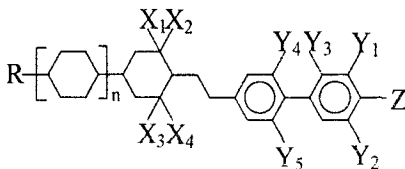
Рассматриваемый замещенный бифенильный фрагмент эффективен для модификации свойств фазы SmC^* гребнеобразных ЖК-полимеров, как в производных соединения 451 [647].



451

 $X_{1-4} = H, F; Y = H, CH_3; k = 2-10000; m, n = 0-14; p, q = 0, 1; r = 0-9; Z = H, F$

Молекулы с 2,6,2'-замещенным бифенильным фрагментом, подобные производным соединения 452 [648], при использовании в качестве компонентов ЖК-смесей являются эффективными депрессантами температур плавления и T_{NI} и затрудняют кристаллизацию смесей при низ-

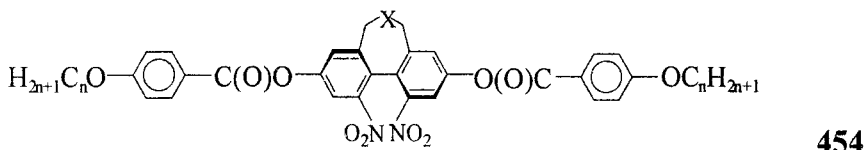
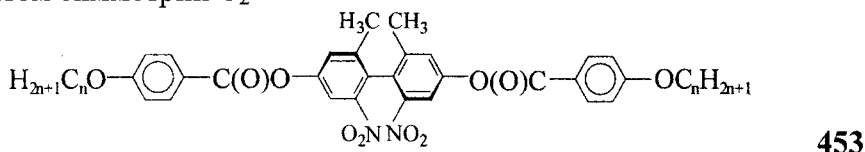


452

 $R = C_{1-12} \text{ alkyl; } X_{1-4} = H, D; Y_{1-5} = H, F; n = 0, 1;$
 $Z = F, Cl, CN, R_2 = C_{1-12} \text{ alkyl, } C_{3-12} \text{ alkenyl, } OR_2, CF_3, OCF_3, OCF_2H, OCH_2CF_3$

ких температурах, не приводя к существенному повышению их вращательной вязкости.

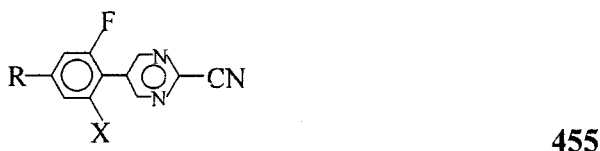
В работе [649] показана перспективность использования молекул **453** и **454** ($X = O, S$) с хиральным 2,2',6,6'-замещенным бифенильным фрагментом симметрии C_2



в качестве эффективных добавок к смектикам С, имеющим низкую вращательную вязкость и широкий интервал мезофазы, для индуцирования сегнетоэлектрической фазы SmC^* . Предел растворимости этих примесных молекул в матрице зависит от длины концевых цепей ($n = 4-12$), а присутствие нескольких молярных процентов примеси существенно влияет на температуры фазовых переходов в матрице и обеспечивает большой угол наклона директора относительно нормали к смектическому слою.

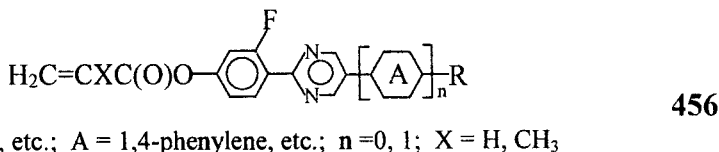
9.2.2. Соединения с пиримидиновым кольцом

Стерический эффект латеральных заместителей используется при оптимизации положения и ширины интервала нематической и смектической SmC^* фаз для соединений, содержащих пиримидиновое кольцо и выступающих в качестве компонентов ЖК-смесей. Производные соединения **455** [650,651], подобные 2,6-дизамещенным цианобифенилам, являются основой нематических смесей с большой анизотропией



$R = C_{1-12}$ alkyl, alkoxy, alkenyl, alkenyloxy, alkoxyalkyl; $X = H, F$

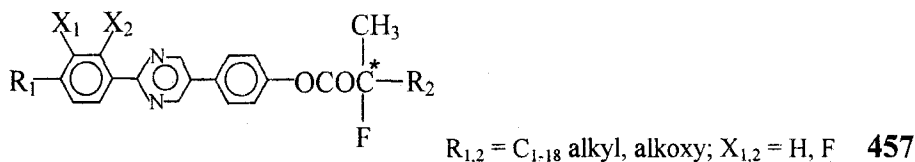
$\Delta\epsilon$, быстрым переключением, широкой градацией шкалы серости и широким углом зрения для дисплеев на твист- и супер-твист-нематиках. Соединения **456** [652],



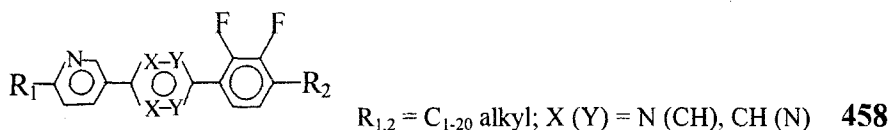
$R = \text{alkyl, etc.}; A = 1,4\text{-phenylene, etc.}; n = 0, 1; X = H, CH_3$

в которых разворот фенильного и пиримидинового колец обусловлен отталкиванием атома F в *орто*-положении фенильного кольца и электронного облака неподеленной электронной пары атома азота в пиримидиновом кольце, имеют высокотемпературную нематическую фазу, нижний интервал которой можно варьировать в смесях с другими низкотемпературными мезогенами.

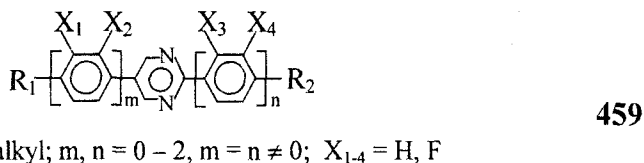
Этот тип стерического эффекта заместителя служит для оптимизации свойств фазы SmC^* в целом ряде ЖК-композиций, включающих в качестве одного из компонентов производные соединения **457** [653-655]. Дисплеи на основе этих смесей отличаются высокими контраст-



том и скоростью переключения в широком интервале SmC^* -фазы. Молекулярный остов со стерическим эффектом заместителя может включать пиридиновое и пиримидиновые кольца, как в производных **458** [656], используемых в качестве компонентов сегнетоэлектрических



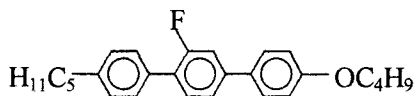
смесей. В отличие от стерического эффекта одного из заместителей в отмеченных выше объектах, для производных **459** [657], используемых



в тех же целях, реализуется стерический эффект нескольких заместителей в молекулярном остове, включающем один или два бифенильных фрагмента, разделенных пиримидиновым кольцом. Данные соединения являются промежуточными между производными бифенила и терфенила.

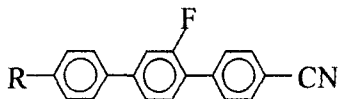
9.2.3. Соединения с терфенильным и полифенильными фрагментами

Эти объекты, подобно производным бифенила, широко используются для получения ЖК-композиций различного практического назначения. Так, в работе [658] показана перспективность применения ЖК



460

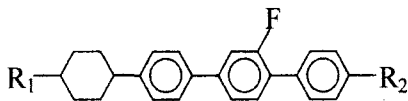
в качестве электрооптического индикатора (сенсора) паров бензола, толуола, CCl_4 и хлороформа в атмосфере при концентрациях $(1-35) \cdot 10^{-4} \%$. Соединение



R = C₁₋₈ alkyl, alkoxy

461

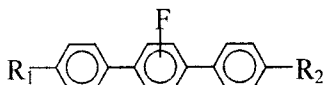
используется в качестве компонента нематических смесей [659,660] с большой положительной величиной $\Delta\epsilon$, низкими управляющими напряжениями, высокими значениями Δn и контраста дисплеев. Такими же характеристиками обладают высокотемпературные смеси, включающие в качестве одного их основных компонентов соединение **462** [661] вместе с другими компонентами, содержащими ненасыщенные



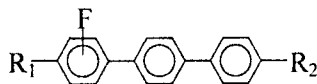
R_{1,2} = C₁₋₁₀ alkyl

462

циклические фрагменты в молекулярном остове. В нематических смесях с большим Δn , перспективных для применения в электрооптических устройствах, основанных на эффекте светорассеяния, используются одновременно соединения **463** и **464** [662]



463

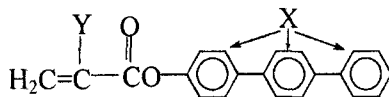


464

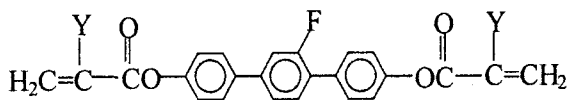
$R_{1,2} = C_{1-12}$ alkyl, alkenyl, alkoxy

со стерическим эффектом заместителя в центральном и терминальном фенильных кольцах.

Для получения нематического ЖК, капсулированного полимером, в работе [663] предложено использовать нематические смеси, компонентом которых является одно из соединений **465**, **466**.



465

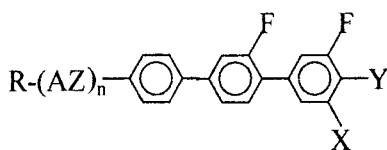


466

$$X = \text{H, F, Cl, CH}_3; Y = \text{H, CH}_3$$

Под действием света с $\lambda = 350$ нм и интенсивностью $W \leq 4$ мВт/см² этот компонент полимеризуется с образованием трехмерной сетки, удерживающей нематический ЖК, образованный другими компонентами смеси, в качестве которых может, в частности, выступать соединение **461**. В последнем случае обеспечивается идентичность ароматических фрагментов молекул ЖК и полимера, что улучшает однородность структуры ЖК вблизи ограничивающей его полимерной сетки и повышает контраст электрооптического устройства.

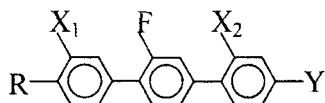
Изменение числа и типа циклических фрагментов, связанных с терфенильным фрагментом различными мостиковыми группами, а также латеральных и терминальных заместителей в концевом фенильном кольце соединений типа **467** [664], выступающих в качестве компонен-

**467**

X = H, F; Y = F, Cl, halogenated C₁₋₆ alkyl, alkenyl, alkenyloxy, alkoxyalkyl, alkoxy;
Z = COO,)CO, CH₂O, OCH₂; n = 0, 1; R = H, C₁₋₁₀ alkyl, C₁₋₁₅ alkenyl;
A = 1,4-cyclohexylene, 1,4-cyclohexenylene, 1,4-phenylene

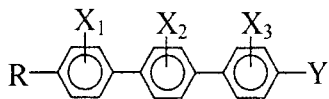
тов нематических смесей, позволяет в широких пределах варьировать положение и ширину интервала мезофазы и значения $\Delta\epsilon$.

Для получения смесей с $\Delta\epsilon < 0$ используются соединения типа **468** [665,666]

**468**

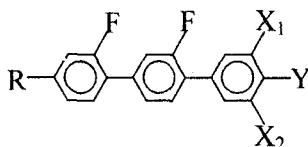
R = C₁₋₁₈ alkyl, alkoxy, alkenyloxy; X_{1,2} = H, F; Y = F, Cl

со стерическим эффектом двух заместителей и противоположным направлением их дипольных моментов относительно дипольного момента концевой полярной группы. В аналогичных целях применяются производные **469** [667,668], в которых стерическим эффектом обладают более объемные, чем атом F, и более полярные заместители.

**469**

R = C₁₋₈ alkyl, alkoxy; X_{1,3} = H, F, Cl, CN; Y = F, Cl, CN

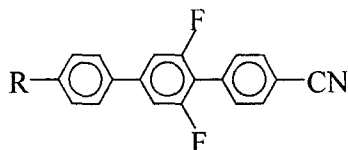
При наличии нескольких латеральных заместителей терфенильного фрагмента, расположенных по обе стороны от его продольной оси и ориентированных в направлении полярной терминальной группы, как в производных **470** [669-671],



470

R = C₁₋₁₂ alkyl, alkenyl, alkoxy; X_{1,2} = H, F; Y = F, Cl, CF₃, OCF₃, OCHF₂

в результате частичной взаимной компенсации вкладов латеральных заместителей в поперечный дипольный момент молекулы, можно получать нематические смеси с положительными значениями $\Delta\epsilon$ и $\Delta n \approx 0.2$. Использование компонента **471** [672] дает смеси с высокими $\Delta\epsilon$ и

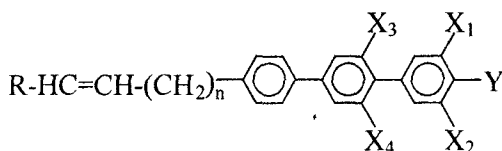


R = C₁₋₅ alkoxy

471

Δn , низким управляющим напряжением и короткими временами переключения дисплея на нематике, капсулированном полимером.

Увеличение числа латеральных заместителей, расположенных симметрично относительно продольной оси терфенильного фрагмента, и варьирование терминальных заместителей в производных **472** [673] позволяет изменять продольный дипольный момент молекулы

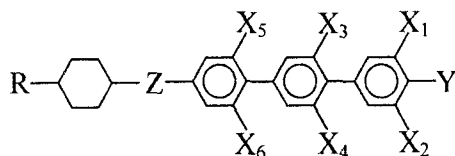


472

R = H, C₁₋₁₀ alkyl; n = 2–6; X₁₋₄ = H, F; Y = F, Cl, CF₃, OCF₃, OCHF₂

и значение $\Delta\epsilon$, положение и ширину интервала нематической фазы при низкой вращательной вязкости, низких управляющих напряжениях и быстром отклике в широкой области температур.

На практике также используется симметричное замещение всех колец терфенильного фрагмента, как в производных **473** [674,675],

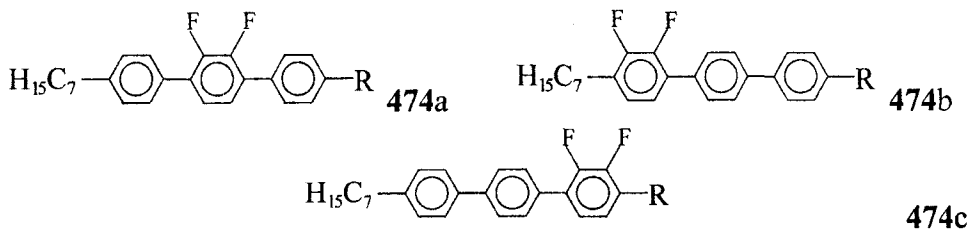


473

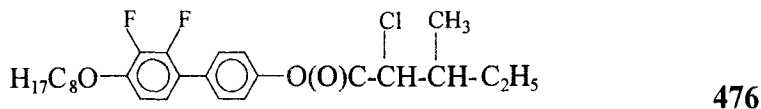
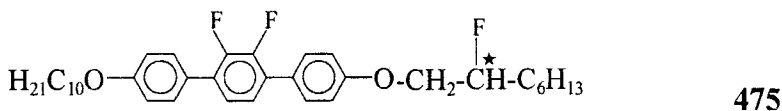
X₁₋₆ = H, F; Y = F, Cl, OCF₃, CN; R = C₁₋₁₂ alkyl;
Z = -C(CH₃)H-CH₂-, -(CH₂)_n-, n = 0, 1

которые характеризуются хорошей химической стабильностью, очень высокими значениями $\Delta\epsilon$, относительно большим двулучепреломлением. Они обладают широким интервалом нематической фазы и перспективны в качестве материалов для дисплеев на активных матрицах.

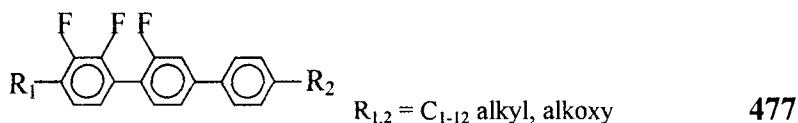
При асимметричном расположении заместителей относительно продольной оси терфенильного фрагмента, как в производных **474** с $R = C_5H_{11}$ или $OC_{10}H_{21}$ [676],



молекула обладает большим поперечным дипольным моментом. Это облегчает вращение молекулы вокруг продольной оси под действием электрического поля, перпендикулярного этой оси, и подобные соединения перспективны как компоненты сегнетоэлектрических смектиков C^* . ЖК-смеси, содержащие 50% (по весу) компонента **474a** и по 25% компонентов **474b** и **474c** с одинаковыми R , имеют интервал смектической C фазы 20–130 °C. Добавление к ней хиральных молекул примеси [676], обладающих подобной молекулярной структурой

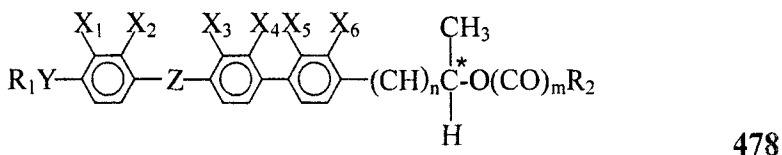


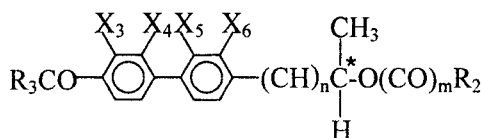
и хорошей растворимостью в матрице, индуцирует фазу SmC^* с большим углом наклона молекул относительно нормали к смектическому слою и короткими временами переключения при низком управляющем напряжении. Соединения **477** [677],



также имеют большой поперечный дипольный момент, две составляющие которого образуют между собой угол $\varphi \approx 60^\circ$ (табл. 5.1) в результате стерического отталкивания двух атомов F.

Аналогичный подход реализуется в случае хиральных соединений **478**, **479** [678],

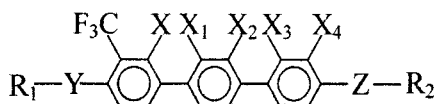




479

$X_{1-6} = \text{H, F, Cl}$; $Y = -, \text{O, CO}_2, \text{OCO}$; $Z = \text{CO}_2, \text{OCO}$; $n = 0-6$; $m = 0, 1$;
 $R_1 = \text{C}_{3-20}$ alkyl, alkoxyalkyl; $R_2 = \text{C}_{1-15}$ alkyl, alkoxyalkyl; $R_3 = \text{OH, halogens}$

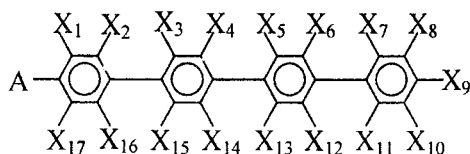
использование которых в качестве компонентов смесей со смектической фазой C^* дает дисплеи с быстрым откликом и высоким контрастом изображения. Подобное сочетание производных бифенила и терфенила используется при составлении смесей, компонентом которых является соединение **480** [679] вместе с соединениями, отличающимися от **480** отсутствием фенильного кольца с заместителями $X_{3,4}$, или заменой одного (двух) терминальных фенильных колец с заместителями $X_{1,4}$ на циклогексановое.



480

$X = \text{H, F}$; $X_{1,4} = \text{H, F}$; $Y = -, \text{O, COO, OCO}$; $Z = -, \text{O}$; $R_1 = \text{C}_{1-14}$ alkyl, alkoxy

Для получения ЖК, капсулированных полимером, в работе [680] предложено в качестве компонентов смесей использовать производные кватерфенила **481**,



481

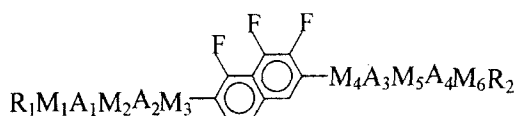
$A = (\text{meth})\text{-acryloyloxy}$; $X_{1-17} = \text{H, F, Cl, C}_{1-3}$ alkyl, CN

которые вследствие полимеризации под действием света образуют трехмерную полимерную сетку, удерживающую ЖК. Изменением концентрации полимеризуемого компонента можно эффективно управлять размерами жидкокристаллических микродоменов, влияющими на скорость переключения электрооптических устройств.

9.2.4. Соединения с нафталиновым фрагментом

Соединения этого типа со стерическим эффектом заместителей в нафталиновом кольце или связанном с ним фенильном кольце используются в качестве компонентов нематических смесей для дисплеев. Варьирование циклических и мостиковых фрагментов в производных **482** [681] со стерическим эффектом двух F-заместителей (если $M_{3,4}$ — одинарная связь) в нафталиновом кольце позволяет изменять в широ-

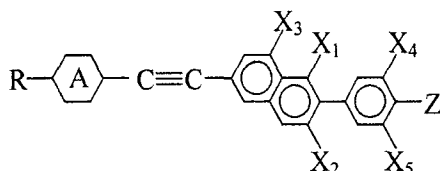
ких пределах значения $\Delta\epsilon$ и Δn смеси, положение и ширину интервала мезофазы на температурной шкале.



482

$R_{1,2} = \text{H, F, Cl, CF}_3, \text{CN}; M_{1-6} = -, \text{O, S, CO, } -\text{CH}=\text{CH}-;$
 $A_{1-4} = 1,4\text{-phenylene, pyrazine-2,5-diyl, pyridine-2,5-diyl}$

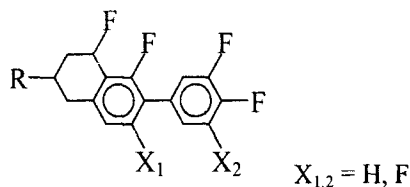
Производные 483 [682]



483

$R = \text{C}_{1-8} \text{ alkyl, alkoxy, C}_{2-8} \text{ alkenyl}; A = 1,4\text{-cyclohexylene, 1,4-phenylene};$
 $X_{1,5} = \text{H, F}; Z = \text{F, Cl, OCF}_3$

дают смеси с большой анизотропией $\Delta\epsilon$ и низкими управляющими напряжениями. В них геометрический эффект заместителей $X_{1,4}$ экранирован широким нафтальным фрагментом. Смеси на основе производных 484 [683],

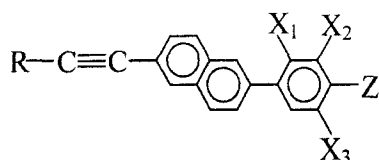


$X_{1,2} = \text{H, F}$

484

которые отличаются широким интервалом нематической фазы с низкой температурой плавления и очень высокими значениями $\Delta\epsilon$ при низкой плотности ионов, перспективны для использования в дисплеях на активных матрицах.

Низкие управляющие напряжения и времена переключения имеют электрооптические устройства на основе смесей производных 485 [684] с замещенным фенильным кольцом

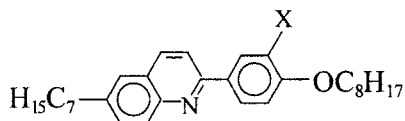


485

$R = \text{C}_{1-12} \text{ alkyl}; X_{1-3} = \text{H, F}; Z = \text{F, Cl, C}_{1-10} \text{ alkyl, alkoxy, C}_{2-10} \text{ alkoxyalkyl}$

и экранированным геометрическим эффектом заместителей $X_{1,2}$.

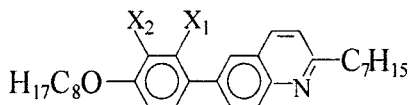
Например, при F-замещении соединения 486 [685] изменения $\Delta T_{NI} = 22.6$ и $\Delta T_{NA} = 21.4^\circ$ соответствуют типичным значениям для геометрического эффекта фтора (табл. 2.1).



486

| X | Cr | SmC | SmA | N | I |
|---|----|--------|---------|---------|---------|
| H | • | 70.0 • | 109.0 • | 117.0 • | 120.0 • |
| F | • | 46.5 • | 82.5 • | 95.6 • | 97.4 • |

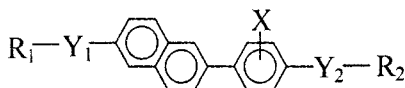
А для соедине-ний **487** [685]



487

| X ₁ | X ₂ | Cr | SmA | I |
|----------------|----------------|----|---------|---------|
| H | H | • | 101.9 • | 125.6 • |
| F | H | • | 40.6 • | 69.3 • |
| F | F | • | 42.4 • | 73.7 • |

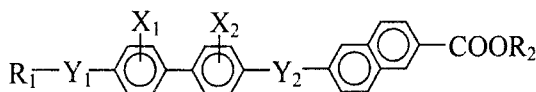
при $X_1 = F$ геометрический эффект заместителя $X_2 = F$ полностью экранирован и не оказывает заметного влияния на температуры фазовых переходов. Экранирование геометрического эффекта заместителей $X_{1,2}$ в соединениях рассматриваемого типа позволяет использовать более объемные заместители в фенильном кольце, как для производных **488** [686], и эффективно управлять поперечным дипольным моментом молекулы и величиной $\Delta\epsilon$, не оказывая при этом сильного влияния на положение интервала мезофазы на температурной шкале.



488

$X = H, CN, NO_2, F, CH_3$; $R_{1,2} = C_{1-22} \text{ alkyl}$;
 $Y_{1,2} = O, S, CO, OCO, CO_2, N=CH, CONH, NH, NHCO, CH_3$

Заторможенность вращения молекулы вокруг продольной оси из-за плоского широкого нафталинового фрагмента позволяет использовать производные **489** [687]



489

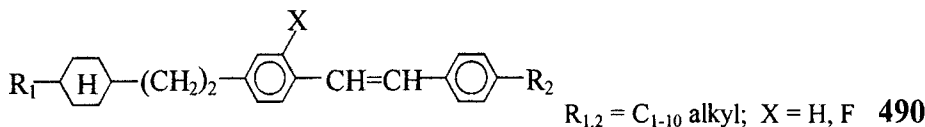
$X_{1,2} = H, F, Cl, Br$; $Y_1 = -, O$; $Y_2 = CO_2, (CH_2)_2, OCH_2, CH_2O$;
 $R_{1,2} = C_{1-24} \text{ alkyl}, C_{2-24} \text{ alkoxyalkyl}, C_{3-24} \text{ alkenyl}$

в качестве компонентов смесей с фазой SmC^* , имеющих большой угол наклона молекул относительно нормали к смектическому слою и короткие времена переключения электрооптических устройств.

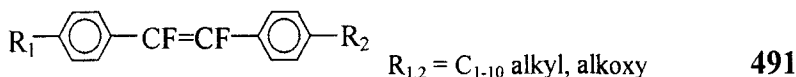
9.2.5. Соединения со стильбеновым и стирольным фрагментами

Объемные заместители в *орто*- и α,β -положениях стильбенового фрагмента наряду с уширением молекулы приводят к увеличению двугранных углов ϕ между плоскостями фенильных колец и мостиковым фрагментом, что уменьшает степень сопряжения этих фрагментов и анизотропию молекулярной поляризуемости. Это сопровождается снижением температур $T_{\text{СН}}$ и $T_{\text{НИ}}$, но ростом параметра J (8.1.2), характеризующего способность молекул к локальной самоорганизации (табл. 8.1). В результате производные стильбена со стерическим эффектом заместителей являются перспективными компонентами смесей, позволяющими управлять шириной и положением интервала мезофазы на температурной шкале без существенного изменения свойств мезофазы.

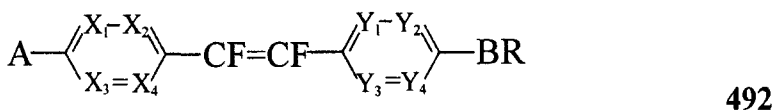
Использование производных **490** [688,689] вместе с производными бифенила **444** и другими компонентами, содержащими в осто



циклогексановые кольца, дает нематические смеси с низкой вязкостью, перспективные для использования в дисплеях на активных матрицах. Производные **491** [690] с α,β -заместителями, геометрический эффект которых частично экранирован,

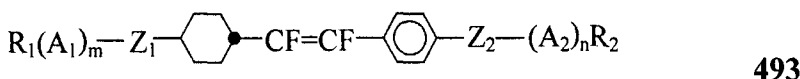


полезны в качестве компонентов нематических смесей для дисплеев на твист- и супертвист-структурах, а также хиральных нематических смесей. Низковязкие нематические смеси с большим двулучепреломлением дают производные **492** [691].



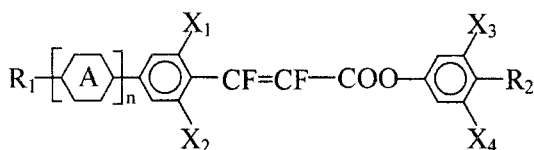
$\text{X}_{1-4}, \text{Y}_{1-4} = \text{CH, CF, N}; \text{A} = \text{H, F, CF}_3, \text{OCF}_3, \text{CN, ZR}_1; \text{Z} = \text{cycloalkylene, cycloalkenylene, (O)}_m; m = 0, 1; \text{R}_1 = \text{H, F, C}_{1-12} \text{ alkyl, C}_{2-12} \text{ alkenyl, alkynyl};$
 $\text{B} = -\text{CH}=\text{CH}-, -\text{C}\equiv\text{C}-; \text{R} = \text{C}_{1-12} \text{ alkyl, alkenyl, alkoxyalkyl}.$

Варьирование циклических и мостиковых фрагментов в производных **493** [692] со стирольным фрагментом



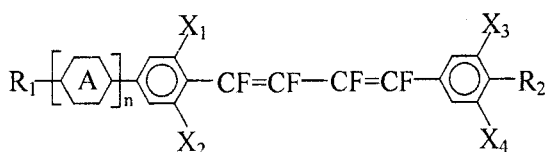
$\text{R}_{1,2} = \text{C}_{1-10} \text{ alkyl, halogens, CN, OH}; \text{Z}_{1,2} = \text{OCO, CO}_2, -\text{C}\equiv\text{C}-, -(\text{CH}_2)_2-, -\text{CH}=\text{CH}-, \text{OCH}_2, \text{CH}_2\text{O}; m, n = 0, 1; \text{A}_{1,2} = 1,4\text{-phenylene, 1,4-cyclohexylene, 1,4-cyclohexenylene}$

дает широкий набор компонентов низковязких нематических смесей с широким интервалом мезофазы. Производные **494** [693,694]

**494**

$X_{1-4} = \text{H, F, Cl}$; $A = 1,4\text{-phenylene, 1,4-cyclohexyl, 1,4-cyclohexylene}$; $n = 0, 1$;
 $R_1 = \text{C}_{1-12} \text{ alkyl, alkoxy, C}_{2-12} \text{ oxaalkyl, alkenyl, alkenyloxy, C}_{3-12} \text{ oxaalkenyl}$;
 $R_2 = \text{H, F, Cl, CN, NCS, SCN, OCF}_3, \text{OCHF}_2, \text{C}_{1-12} \text{ alkyl, alkoxy, C}_{2-12} \text{ oxaalkyl, alkenyl, alkenyloxy}$

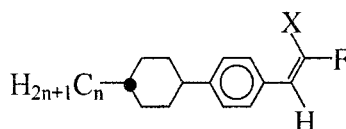
дают низковязкую нематическую фазу с большой анизотропией $\Delta\epsilon > 0$ и высоким Δn . Такими же характеристиками обладают и производные **495** [695] с бифенильным ($n = 1$) и двумя стирольными фрагментами,

**495**

$X_{1-4} = \text{H, F, Cl}$; $A = 1,4\text{-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene, 1,4-cyclohexylene}$;
 $n = 0, 1$; $R_{1,2} = \text{C}_{1-12} \text{ alkyl, alkoxy, C}_{2-12} \text{ oxaalkyl, alkenyl, alkenyloxy, C}_{3-12} \text{ oxaalkenyl}$

используемые в дисплеях с низкими управляющими напряжениями и короткими временами переключения.

В отличие от рассмотренных выше соединений для практического использования перспективны и объекты с терминальным стирольным фрагментом, как **496** [696]. При $n = 3$ геометрический и стерический

**496**

эффекты заместителя $X = \text{F}$ приводят к примерно одинаковому снижению представленных ниже температур переходов Cr-N-I

| X | Cr | | N | | I |
|---|----|----|---|----|---|
| H | • | 24 | • | 70 | • |
| F | • | 7 | • | 48 | • |

и смещению достаточно широкого интервала нематической фазы в удобную для практического использования область температур. Для гомологов $n = 4$ и 5 при $X = \text{F}$ нематическая фаза занимает соответственно интервалы 20–47 и 10–60 °C. При $n = 3$ и $X = \text{F}$ для нематической фазы характерны такие перспективные для практических применений параметры, как малая объемная вязкость $\eta = 5$ сП (20°C), достаточно высокое значение $\Delta n = 0.10$ ($\lambda = 589$ нм, 25°C) и $\Delta\epsilon = 1.9$ (25°C).

*Значение и цель проблемы, по-видимому, не в ее разрешении,
а в нашей непрерывной работе над ней.*

Карл Густав Юнг

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный материал показывает, что за последние десятилетия стерический эффект заместителей в мезогенах прошел естественный путь развития от объекта чисто научных исследований до практической реализации в управлении температурами фазовых переходов, получении жидкокристаллических материалов с рекордно низкими границами интервала нематической фазы, при оптимизации технологических параметров ферроэлектрических смектиков С для использования в электрооптических устройствах обработки информации.

Зависимости $T_{NI}(Q)$ и $T_{NA}(Q)$ температур переходов I-N(Ch)-SmA от параметра конформационного состояния молекул $Q = \langle \cos^2 \varphi \rangle$, установленные в рамках феноменологической и молекулярно-статистической теории, получили количественное подтверждение для всех известных соединений различных химических классов при варьировании Q во всем интервале изменения $Q = 0-1$ за счет стерического эффекта латеральных и терминальных заместителей. Стала очевидной важная роль конформационных степеней свободы молекулярных остовов и цепей в особенностях переходов I-N(Ch)-SmA и возвратном полиморфизме ЖК; понятны причины одновременной близости переходов I-N(N_D) к изолированной точке Ландау и трикритической точке; ясны причины аномальной малости параметра Мак-Миллана $\Delta_T = 1 - T_{NA}/T_{NI}$, отвечающего положению трикритической точки на линии переходов N-SmA, и неуниверсальности отношения T_{NA}/T_{NI} для характеристики особенностей перехода N-SmA. Учет корреляции между конформационной степенью свободы внутреннего вращения и ориентационными степенями свободы молекул в чистых и примесных нематиках позволил взаимосогласованно объяснить большое число экспериментальных данных, полученных разными физическими методами.

Изменение конформации и тензора поляризуемости молекул в термотропных ЖК подобно изменению формы мицелл в лиотропных ЖК. Учет изменения формы мицелл при их ориентационном упорядочении в одноосных и двуосных нематических и холестерических фазах лиотропных ЖК, необходимый для адекватного описания фазовой диаграммы этих объектов [720-722] и выражающийся во введении дополнительного некритического скалярного параметра порядка (связанного

с формой мицелл), аналогичен использованию параметра Q для описания особенностей переходов I–N–SmA [34–36].

Все это показывает плодотворность принципа взаимосогласованности молекулярных и структурных превращений в ЖК и позволяет рассматривать его как основу синтеза физических и химических представлений о природе жидкокристаллического состояния.

В этом плане представляет интерес дальнейшее развитие исследований в нескольких направлениях. К ним относятся: взаимодействие конформационных степеней свободы в мезогенных производных стибена и азометинов, его проявление в значениях T_{NI} , T_{NA} и особенностях переходов I–N–SmA; выяснение роли молекулярных конформационных степеней свободы в особенностях переходов $N(N_D)$ – N_b , I– N_b и топологии фазовой диаграммы в окрестности перехода I– N_b [723]; влияние эффектов корреляции конформационной и ориентационных степеней свободы молекул на структурные, оптические, спектральные и термодинамические свойства фаз SmA и SmC (SmC^{*}), переходы N–SmA(SmC), SmA–SmC и топологию фазовой диаграммы в окрестности NAC точки; влияние эффектов замещения банано-подобных молекул на структурные, термодинамические и физические свойства образуемых ими мезофаз; управление свойствами гребнеобразных жидкокристаллических полимеров за счет стерического эффекта латеральных заместителей в боковых мезогенных фрагментах; влияние конформационной статистики молекул и стерических эффектов заместителей на электрическую проводимость и спектральные свойства ориентационно-упорядоченных фаз проводящих полимеров; влияние зависимости $Q(S, \psi)$ на биологическую активность примесных молекул в жидкокристаллических структурах; влияние конформационных степеней свободы и их корреляции с ориентационными и позиционными степенями свободы молекул на гексатический порядок фаз SmB, SmI и SmF.

Можно надеяться, что развитие работ в отмеченных выше и других направлениях послужит лучшему пониманию молекулярной природы мезоморфизма.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Размерность мезогенных молекул

Наблюдаемый в настоящее время повышенный интерес к физическим и химическим свойствам частиц нанометрового размера и состоящих из них кластеров с дробной (фрактальной) массовой размерностью $D < 3$ [707,708] делает актуальной постановку вопроса о размерности молекул как атомных кластеров. Это имеет особое значение для мезогенных молекул, состоящих из десятков-сотен атомов и отличающихся большим разнообразием химических структур и форм [17,21,56,57,195,196,709]. Последние непосредственно определяют характер упаковки молекул в конденсированном состоянии и анизотропию их локального координационного окружения, тип образуемых ЖК (каламитных или дискотических) и мезофаз (нематических, смектических, колоночных), относящихся к каждому из этих типов ЖК.

Форма молекул отражает распределение силовых центров по молекулярному объему и влияет на анизотропию межмолекулярных взаимодействий, характер межмолекулярных корреляций, степень ориентационной упорядоченности молекул в ЖК, взаимосвязь ориентационных степеней свободы молекул с конформационными и характер фазовых переходов. Например, рыхлая (лакунарная [707]) форма дискогенных молекул с осью статистической симметрии C_k ($k \geq 2$) и радиально расходящимися от молекулярного остова гибкими алифатическими цепями характеризуется наличием больших пустот-лакун (*lacuna* – впадина, полость, углубление) между фрагментами остова или периферийными цепями с большим свободным объемом, приходящимся на каждую цепь, и возрастанием этого объема с ростом длины цепей. Это способствует высокой конформационной подвижности цепей, которая проявляется в температурной зависимости $S(T)$ параметра ориентационного порядка молекул в дискоидных нематиках N_D [59,60] и снижении S в фазах N_D и N_{Dre} при удлинении цепей [401,710].

Массовая размерность D дискогенных молекул лакунарной формы в области молекулярного остова и периферийных цепей может пролить свет на причины больших различий между значениями S для нематиков N_D , следующими из эксперимента и предсказываемыми современными вариантами молекулярно-статистической теории и компьютерного моделирования (п. 4.7.1). На основе анализа этих данных в ра-

боте [710] был поставлен вопрос о массовой размерности дискогенных молекул и предположено, что им отвечает значение $D < 2$.

Целями данного приложения являются: численное и аналитическое исследование массовой размерности для репрезентативного набора известных мезогенных планкообразных и лакунарных молекул различных химических классов; выяснение того, как размерность таких молекул D_c (D_{ch}) в области остова (в области периферийных цепей) зависит от симметрии, размеров, структурно-химических особенностей и конформации фрагментов молекулярного остова, длины и конформации цепей. Особенности исследуемых объектов и детали их компьютерного моделирования рассмотрены в первой части. Вторая часть приложения включает результаты численного исследования размерности D_c . В третьей части представлены результаты численного и аналитического исследования размерности D_{ch} .

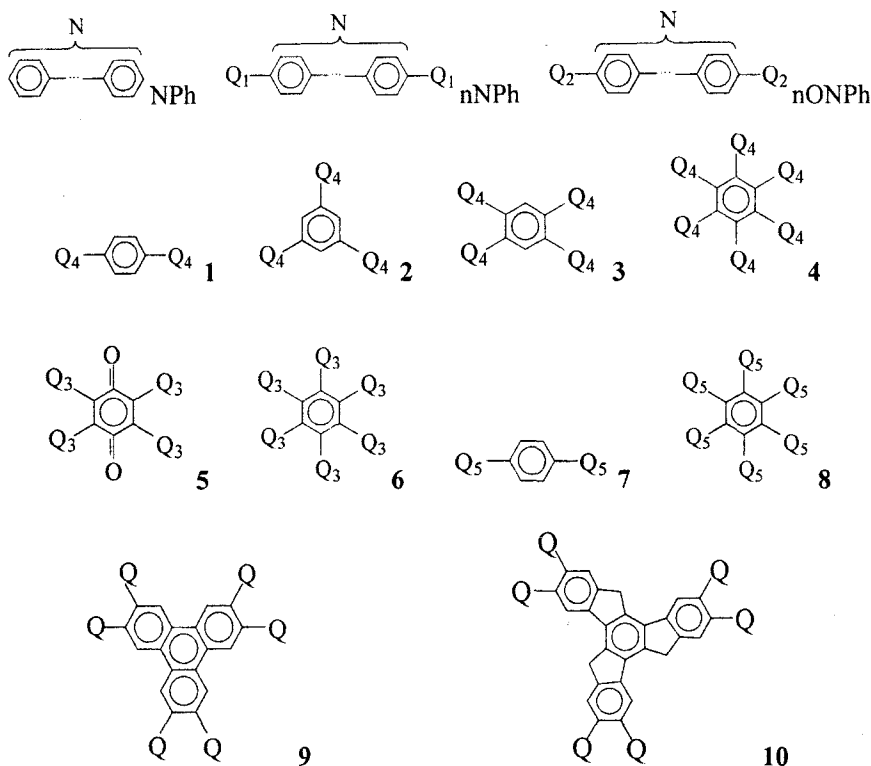


П1. Объекты исследования и их модели

Структурные формулы исследованных соединений представлены в табл. П1, которая включает симметричные молекулы NPh [21,709], nNPh [21,58], nONPh, **1** [58,118] и **7** [58] с распространенными среди каламитных ЖК остовами стержнеобразной или планкообразной формы; дискогенные молекулы **2** [17,711] и **3** [17,21,195], модельную молекулу **4** для сравнения с **1–3** и хорошо известные молекулы **5**, **6**, **8**, **9(a-d)** и **10(a-c)** [17,21,195,196,709], образующие нематическую и (или) колоночные фазы. Для отдельных гомологов соединений **8** [59,60], **9c** [710] и **10b** [60,401] исследована ориентационная упорядоченность обычных, возвратных или инверсных нематических фаз. Среди выбранных соединений присутствуют дискогенные молекулы с осью статистической симметрии C_k второго (**3,5**), третьего (**2,9,10**) и шестого порядка (**4,6,8**), причем для молекул **10(a-c)** в каждом из трех плечей остова, связанных осью симметрии C_3 , два фрагмента Q находятся в симметрийно-неэквивалентных положениях. Рассматриваемые дискогенные молекулы отличаются структурой, размерами и лакуарностью центрального фрагмента остова, а также структурой фрагментов Q_{1–Q5}, присоединение которых в разной степени увеличивает поперечник остова и степень его лакуарности.

Во избежание частностей, не существенных для качественных и количественных результатов анализа, каждая молекула моделируется кластером, состоящим из одинаковых атомов-шаров радиуса r , центры которых совпадают с центрами атомов C или O в остове и алкильных (алкоксильных) цепях молекулы, без учета различий между ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов C, O и групп CH, CH₂, CH₃. Все вален-

Таблица П1

Объекты исследования

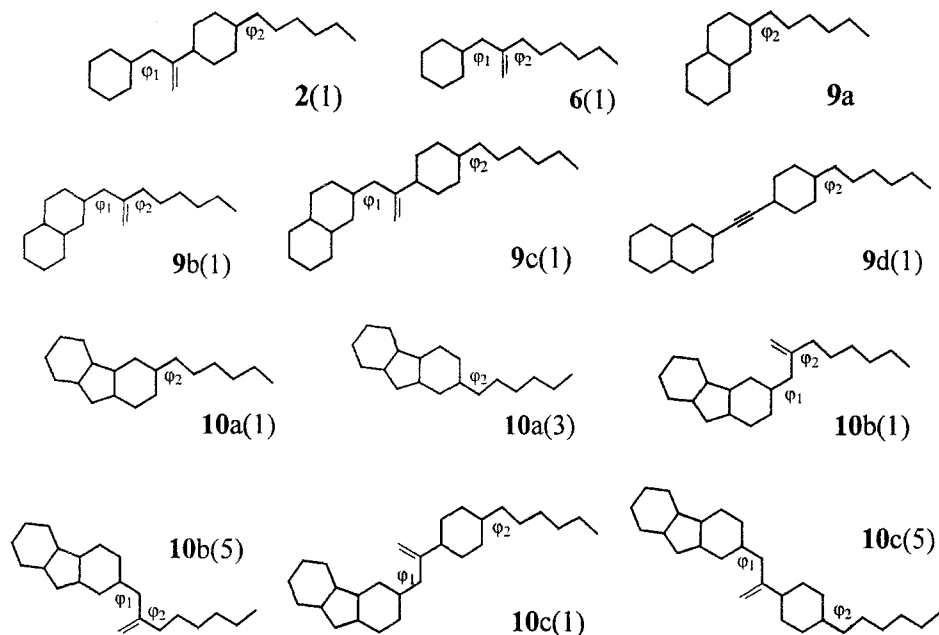
Q: Q₂ (9a), Q₃ (9b), Q₄ (9c), Q₅ (9d)Q: Q₂ (10a), Q₃ (10b), Q₄ (10c)Q₁ = -C_nH_{2n+1}; Q₂ = -OC_nH_{2n+1}; Q₃ = -O(O)C-C_nH_{2n+1};Q₄ = -O(O)C--OC_nH_{2n+1} Q₅ = -C≡C--C_nH_{2n+1}

тные связи C-C, C≡C, C-O, C=O полагаются равными $l = 2r$. Все валентные углы в молекулярных остовах и фрагментах Q_k принимаются равными 120° [за исключением молекул 10(a-c) с правильными пяти- и шестиугольниками в остове], а валентный угол C-C-C для алкильных цепей полагается равным тетраэдрическому 109,47°. Все линейные размеры приведены ниже в условных единицах, которым соответствует $r = 3.5$.

В табл. П2 показаны базовые конформации фрагментов Q_k с шестью (пятью) атомами С в алкильной (алкоксильной) цепи. Другие конформации, получаемые из базовых при изменении угла φ₁ между плоскостью C(O)O и О-фенильным кольцом остова, или угла φ₂ между плоскостью углеродного скелета периферийной алкильной (алкоксильной) цепи в *транс*-конформации и плоскостью связанного с ней фенильного кольца или группы C(O)O, приведены в табл. ПЗ. Например, молекула 9а имеет ту же конформацию, что молекула 155. Для всех

Т а б л и ц а П2

**Конформеры периферийных молекулярных фрагментов
для исследованных соединений**



Т а б л и ц а П3

Двугранные углы для указанных конформеров

| Конф. | 2(1) | 2(2) | 6(1) | 6(2) | 9a | 9b(1) | 9b(2) |
|-------------|---------------|----------|---------------|----------|----------|----------|----------|
| φ_1 | $0 \div 2\pi$ | | $0 \div 2\pi$ | | — | 0 | |
| φ_2 | 0 | $\pm\pi$ | 0 | $\pm\pi$ | 0 | 0 | $\pm\pi$ |
| Конф. | 9b(3) | 9b(4) | 9c(1) | 9c(2) | 9c(3) | 9c(4) | 9d(1) |
| φ_1 | $\pm\pi$ | | 0 | | $\pm\pi$ | | — |
| φ_2 | 0 | $\pm\pi$ | 0 | $\pm\pi$ | 0 | $\pm\pi$ | 0 |
| Конф. | 9d(2) | 10a(1) | 10a(2) | 10a(3) | 10a(4) | 10b(1) | 10b(2) |
| φ_1 | — | — | | — | | 0 | |
| φ_2 | $\pm\pi$ | 0 | $\pm\pi$ | 0 | $\pm\pi$ | 0 | $\pm\pi$ |
| Конф. | 10b(3) | 10b(4) | 10b(5) | 10b(6) | 10b(7) | 10b(8) | 10c(1) |
| φ_1 | $\pm\pi$ | | 0 | | $\pm\pi$ | | 0 |
| φ_2 | $\pm\pi$ | 0 | 0 | $\pm\pi$ | $\pm\pi$ | 0 | 0 |
| Конф. | 10c(2) | 10c(3) | 10c(4) | 10c(5) | 10c(6) | 10c(7) | 10c(8) |
| φ_1 | 0 | $\pm\pi$ | | 0 | | $\pm\pi$ | |
| φ_2 | $\pm\pi$ | $\pm\pi$ | 0 | 0 | $\pm\pi$ | $\pm\pi$ | 0 |

конформеров с фрагментом Q_4 плоскость $C(O)O$ совпадает с плоскостью связанного с ней C -фенильного кольца. Используемые ниже обозначения типа 9b(1/3) означают, что в каждом из трех плечей остова молекулы 9b один из фрагментов Q_3 имеет конформацию 9b(1),

Таблица П4

Параметры N_c , R_c , ρ_c , D_c , D_{ch} и b_{ch} , полученные из компьютерного моделирования молекул указанных соединений при различных конформациях периферийных фрагментов

| Соед. | n2Ph | n3Ph | n4Ph | 1(1) | 1(2) | 2(1) | 2(2) | 3(1) |
|------------|--------------------|-----------------------|----------|-----------------------|--------------------|--------------------|----------------|--------------------|
| $N_c(R_c)$ | 12(21) | 18(31.5) | 24(42) | 24(42.8) | | 33(42.8) | | 42(42.8) |
| ρ_c | 0.679 | 1.793 | 1.463 | 1.833 | | 1.452 | | 1.233 |
| D_c | 1.612 | 1.025 | 1.128 | 0.998 | | 1.224 | | 1.391 |
| D_{ch} | 0.814 | 0.786 | 0.769 | 0.770 | 0.780 | 0.813 | 0.821 | 0.837 |
| b_{ch} | 0.973 | 0.973 | 0.977 | 0.993 | 0.959 | 0.993 | 0.959 | 0.993 |
| Соед. | 3(2) | 4(1) | 4(2) | 5(1) | 5(2) | 6(1) | 6(2) | 8 |
| $N_c(R_c)$ | 42(42.8) | 60(42.8) | | 20(22) | | 24(22) | | 54(45.5) |
| ρ_c | 1.233 | 0.989 | | 1.026 | | 0.799 | | 1.090 |
| D_c | 1.391 | 1.634 | | 1.582 | | 1.788 | | 1.489 |
| D_{ch} | 0.844 | 0.862 | 0.868 | 0.904 | 0.879 | 0.995 | 0.959 | 0.933 |
| b_{ch} | 0.959 | 0.993 | 0.959 | 1.011 | 0.923 | 1.011 | 0.923 | 0.967 |
| Соед. | 9a | 9b(1) 9b(2) | 9b(3) | 9b(4) | 9b(1/3) 9b(2/3) | 9b(1/4) 9b(2/4) | 9c(1) 9c(2) | 9c(1/3) 9c(2/3) |
| $N_c(R_c)$ | 18(22) | 36(31.5) | 36(34.3) | | 36(34.3) | | 72(53.2) | 72(54.5) |
| ρ_c | 1.186 | 0.944 | 1.166 | | 1.122 | | 1.050 | 1.116 |
| D_c | 1.464 | 1.630 | 1.472 | | 1.503 | | 1.561 | 1.503 |
| D_{ch} | 1.109 | 0.973 | 1.005 | 1.018 | 1.009 | 1.017 | 0.890 | 0.899 |
| b_{ch} | 1.011 | 0.973 | 0.983 | 0.914 | 0.999 | 0.971 | 0.970 | 1.010 |
| Соед. | 9c(1/4) 9c(2/4) | 9d(1) | 9d(2) | 10a(1/4, 2/3,2/4) | 10b(1/5) | 10b(2/6) | 10b(2/7) | 10b(1/8) |
| $N_c(R_c)$ | 72(54.5) | 66(56.7) | | 27(31.5) | 45(41.6) | | 45(43.1) | |
| ρ_c | 1.116 | 1.334 | | 1.389 | 1.133 | | 1.188 | |
| D_c | 1.503 | 1.367 | | 1.339 | 1.466 | | 1.438 | |
| D_{ch} | 0.922 | 0.966 | 0.984 | $1 < D_{ch} \leq D_c$ | 0.988 | 0.984 | 0.973 | 1.009 |
| b_{ch} | 0.975 | 0.983 | 0.949 | 0.993* | 0.930 | 0.874 | 0.892 | 0.931 |
| Соед. | 10b(3/6) | 10b(4/5) | 10c(1/5) | 10c(2/6) | 10c(2/7) | 10c(1/8) | 10c(3/6) | 10c(4/5) |
| $N_c(R_c)$ | 45(43.1) | | 81(62.8) | | 81(63.7) | | 81(62.8) | |
| ρ_c | 1.299 | | 1.052 | | 1.077 | | 1.098 | |
| D_c | 1.377 | | 1.506 | | 1.491 | | 1.466 | |
| D_{ch} | 1.016 | $1 < D_{ch} \leq D_c$ | 0.891 | 0.895 | 0.881 | 0.906 | 0.901 | 0.931 |
| b_{ch} | 0.995 | 0.913 | 0.955 | 0.853 | 0.908 | 0.932 | 1.011 | 0.956 |

Примечание. *Для 10a(2/3) и 10a(2/4) $b_{ch} = 0.914$.

а другой – конформацию 9b(3), причем идентичные конформеры в каждом из плечей связаны между собой молекулярной осью симметрии C_3 . Следует отметить, что для молекул 1–6 [nNPh, nOPh, 7, 8 и конформеров 9b(1,2), 9c(1,2)] представленные ниже результаты не зависят от угла φ_1 [φ_2], а для молекул NPh, nNPh и nOPh – от двугранных углов между фенильными кольцами.

В численном эксперименте подсчитывается число $N(R)$ атомов-шаров внутри сферы радиуса R , центр которой совпадает с центром молекулярного остова. Вследствие идентичности атомов масса $M(R)$ части молекулы, охваченной сферой, изменяется согласно $M(R) \sim N(R)$. Для фрагмента Q_3 ($Q_{4,5}$) принимается, что группа $C(O)O$ (фенильное кольцо) входит в состав остова замещаемой молекулы. Радиусы R_c остовов и числа $N_c = N(R_c)$ атомов в них для конформеров исследованных соединений приведены в табл. П4.

П2. Размерность молекул в области остовов

Зависимости $\lg N(R)$ от $\lg R$ характеризуются производной

$$D(R) = \frac{d \ln N(R)}{d \ln R}. \quad (\text{П1})$$

Все зависимости $\lg N(R)$ от $\lg R$ для ряда рассматриваемых соединений и их конформеров, представленные на рис. П1.1-П1.6, имеют два линейных участка с разными значениями $D(R) \approx \text{Const}$ для области остовов ($R \leq R_c$) и периферийных цепей ($R > R_c$). Остановимся сначала на области остовов, для которой во всех случаях хорошо выполняется формула

$$\lg N(R) = a_c + D_c \lg R \quad (\text{П2})$$

с постоянными коэффициентами a_c , D_c . Анализ показывает, что наблюдаемые отклонения отдельных точек от этой зависимости в основном обусловлены учетом тех значений R , при которых величина $N(R)$ изменяется на целое число атомов. Использование непрерывного изменения $M(R)$ сглаживает эти отклонения. В интервале изменения $R \leq R_c$ зависимость $N(R)$ можно аппроксимировать выражением

$$N(R) = \rho_c (R/r)^{D_c} \quad (\text{П3})$$

с дробной размерностью $D = D_c$. Префактор ρ_c характеризует плотность заполнения молекулярного остова атомами и зависит от формы и химической структуры остова. Коэффициенты формулы (П2) связаны с коэффициентами формулы (П3) соотношениями

$$a_c = \lg \rho_c - D_c \lg r, \quad \rho_c = 10^{a_c} r^{D_c}. \quad (\text{П4})$$

Параметры ρ_c , D_c для исследованных соединений приведены в табл. П4. Для молекул NPh , $nNPh$ и $nONPh$ ($N \geq 3$) при определении D_c не учитывались значения $R = 7$, $N = 2$.

Из рис. П1.1 и табличных данных видно, что для молекул NPh , $nNPh$ и $nONPh$ ($N \geq 3$) и 1 значения D_c близки к единице, что оправды-

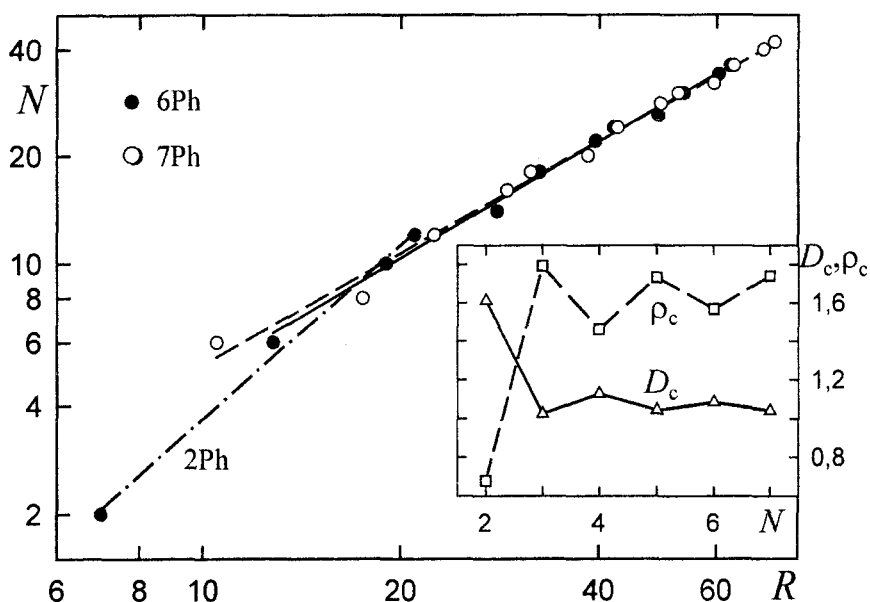


Рис. П1.1. Зависимость $N(R)$ для молекул NPh . На вставке – зависимость параметров D_c и ρ_c от числа N фенильных колец для тех же молекул.

вает характеристику формы этих молекул как линейной. Уменьшение ширины молекулы 7 (появление лакун) между центральным и концевыми фенильными кольцами остова снижает D_c до 0.885, тогда как соседство двух плоских фенильных колец в остова молекул 2Ph, n2Ph и nO2Ph значительно повышает D_c , приближая остов этих молекул к остовам дискогенных молекул. Это позволяет предположить, что производные бифенила с шестью подходящими заместителями в периферийных 3(3'), 4(4'), 5(5')-положениях могут проявить дискогенные свойства. Четно-нечетная альтернация параметров $\rho_c(N)$ и $D_c(N)$ для молекул NPh при изменении числа N фенильных колец (на вставке к рис. П1.1) показывает различие первых соединений данного ряда с четными и нечетными значениями N , а также высокую чувствительность параметров ρ_c , D_c к подобным тонким особенностям структуры остова.

Табличные значения $1 < D_c < 2$ для дискогенных молекул показывают неадекватность принятой в литературе характеристики формы таких молекул как *дискообразной* [disk(disc)-like, disk(disc)-shaped], которой отвечает зависимость (П3) с $D_c = 2$. Более адекватно определение рыхлой формы дискогенных молекул как *лакунарной*.

Рассмотрим зависимость D_c от числа q радиально расходящихся фрагментов остова и параметров R_c , N_c . При $R_c = \text{Const}$ рост N_c и числа q фрагментов Q_4 в ряду соединений 1–2–3–4 сопровождается близким к линейному росту $D_c(q)$ (рис. П1.2) при нерегулярном изменении индекса k для оси симметрии C_k молекулы. Аналогично возрастает D_c при переходе от молекулы 7 к 8 (от 5 к 6) с ростом числа фрагментов

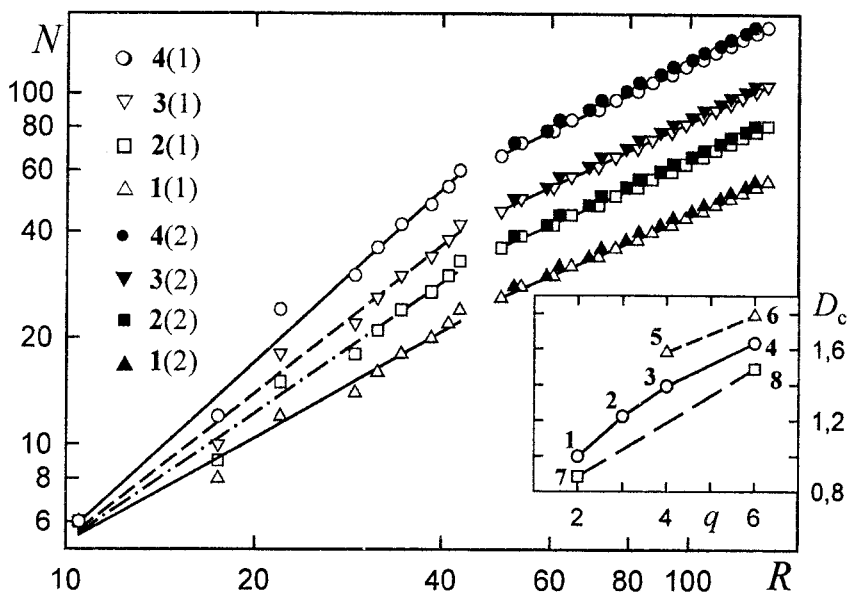


Рис. П1.2. Зависимость $N(R)$ для указанных соединений. На вставке – зависимость параметра D_c от числа q радиально расходящихся фрагментов остова для молекул 1–8.

Q_5 (Q_3) от двух (четырёх) до шести при близком наклоне графика $D_c(q)$ в этих трех случаях (вставка к рис. П1.2). Более плотное заполнение круга с радиусом R_c фрагментами остова с ростом их числа q приближает D_c к 2.

При $q = \text{Const}$ рост R_c в ряду 6–4–8 (5–3) сопровождается ростом лакун между фрагментами остова и снижением D_c . Аналогичная закономерность наблюдается в ряду 9b(1,2)–9c(1,2)–9d(1,2). Увеличение лакун, сопровождаемое снижением D_c , имеет место и при одинаковых замещающих фрагментах Q в случае перехода от молекулы 9a к 10a (от 9b к 10b, от 9c к 10c) за счет более высоких значений R_c и более высокой рыхлости незамещенного остова молекулы 10 по сравнению с остовом незамещенной молекулы 9. Однако более сильное относительное возрастание N_c по сравнению с R_c при переходе от конформеров 10b к конформерам 10c или 9c сопровождается повышением D_c .

При $N_c = \text{Const}$ и $q = \text{Const}$ значения R_c и D_c могут зависеть от конформации замещающих периферийных фрагментов Q . При переходах 9b(1,2)→9b(3,4), 9c(1,2)→9c(1/3,2/3,1/4,2/4), 10b(1/5,2/6)→10b(1/8,2/7) и 10c(1/5,2/6)→10c(1/8,2/7) наблюдается рост R_c и снижение D_c , тогда как для переходов 9b(3,4)→9b(1/3,2/3,1/4,2/4) и 10b(1/8,2/7)→10b(3/6,4/5) при неизменном R_c значение D_c в первом случае возрастает, а во втором убывает. В этих случаях малого изменения R_c значение D_c в основном определяется плотностью заполнения площади остова атомами замещающих фрагментов Q .

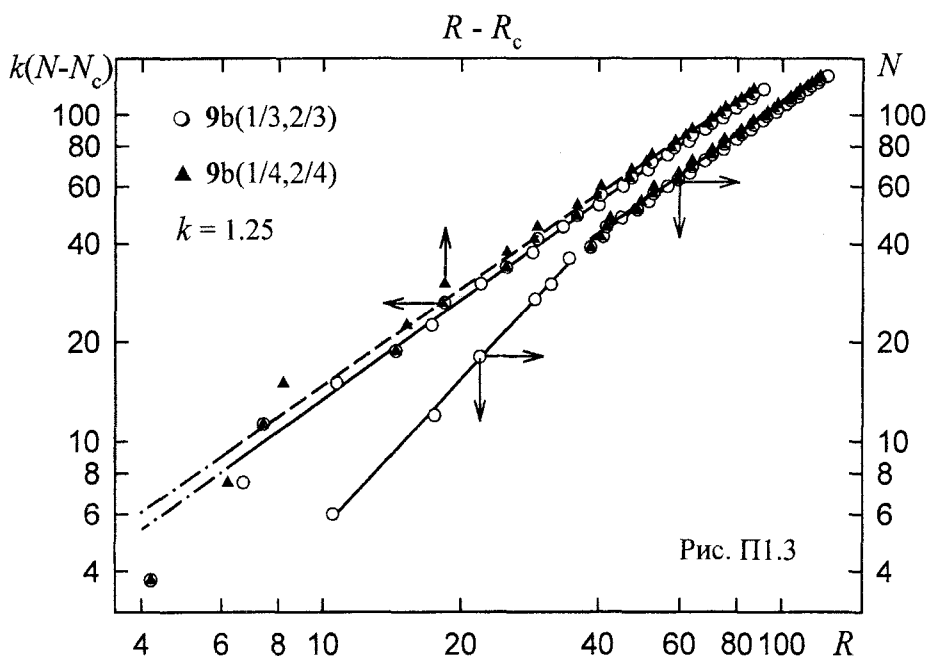


Рис. П1.3

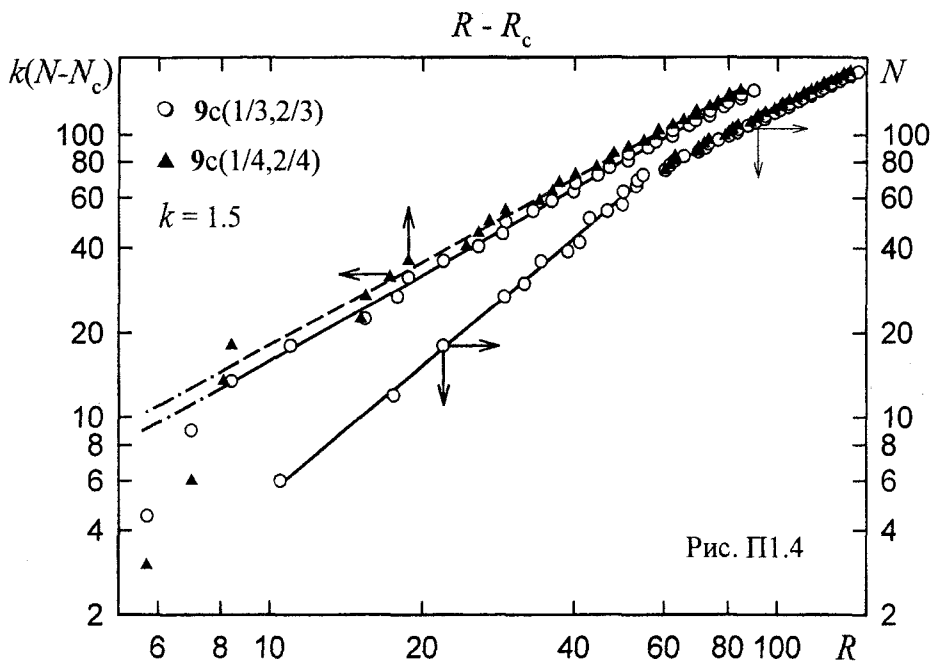
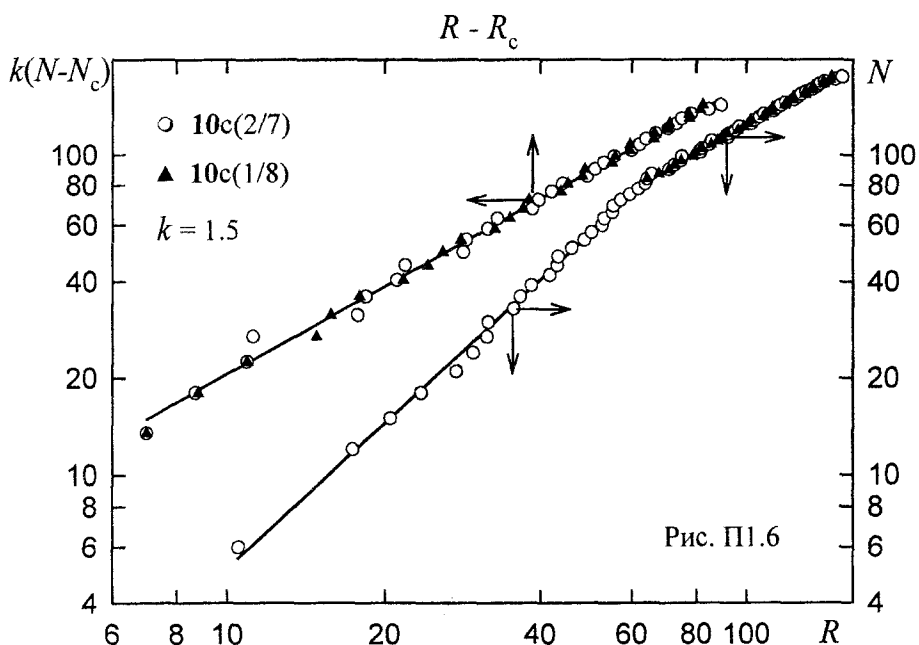
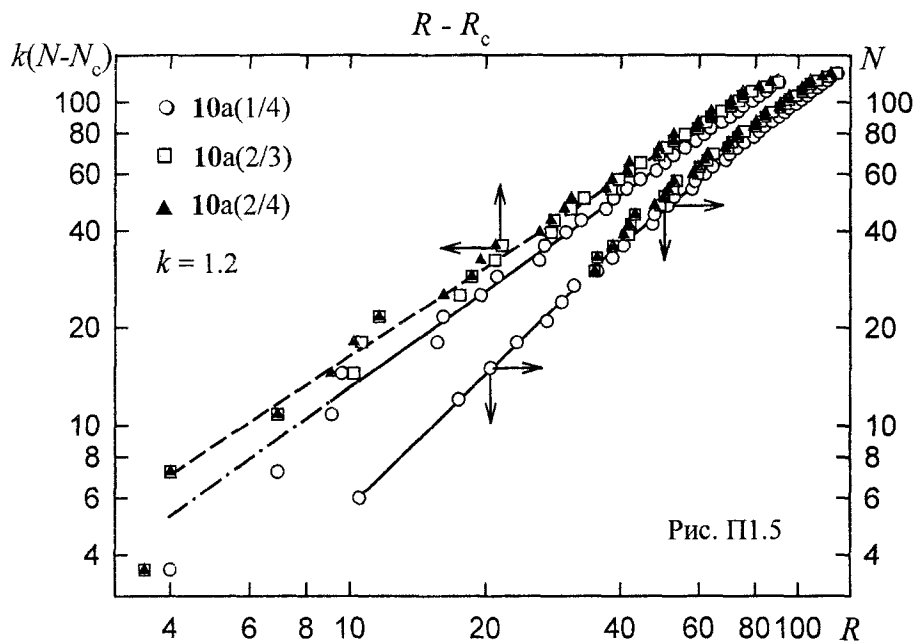


Рис. П1.4

Рис. П1.3–П1.6. Зависимости $N(R)$ и $k(N-N_c)$ от $(R-R_c)$ для указанных соединений.

На рис. П2 показана корреляционная зависимость между коэффициентами ρ_c и D_c формулы (П3) для всех исследованных соединений и их конформеров. Без учета молекул NPh ($N = 2, 4, 6$) эта зависимость аппроксимируется формулой



$$\rho_c = b - fD_c \quad (\text{П15})$$

с параметрами $b = 3.186$, $f = 1.378$ и коэффициентом корреляции 0.985. При $D_c = 1$ значение $\rho_c = 1.808$ превышает $\rho_c = 1$ для линейной цепочки шаров и отражает особенности химической структуры остовов у планкообразных мезогенных молекул типа 1, 7 с наличием плоских мостиковых фрагментов и (или) фенильных колец, повышающих значение ρ_c . При $D_c = 2$ плотность $\rho_c = 0.430$ упаковки атомов в остовах

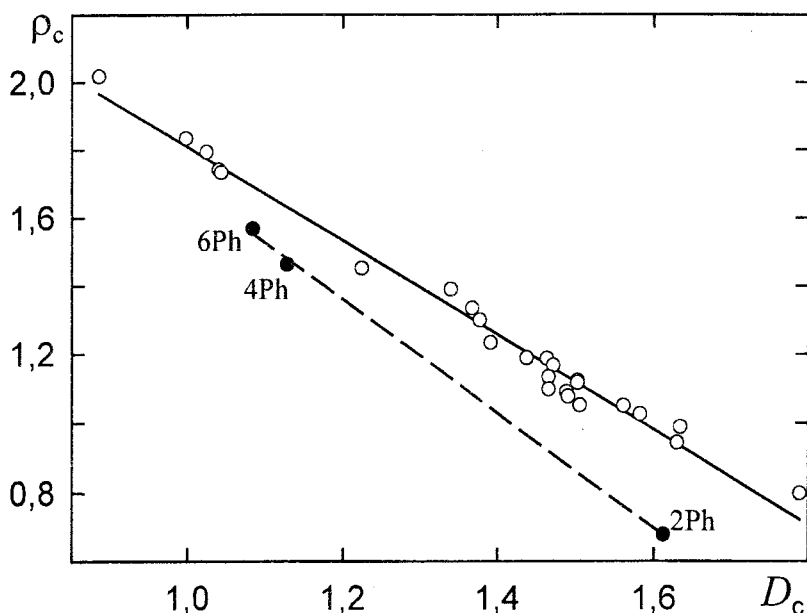


Рис. П2. Корреляция между значениями ρ_c и D_c для исследованных соединений.

рассматриваемых здесь моделей молекул вдвое меньше, чем значение $\rho_c = \pi/(12)^{1/2} \approx 0.907$ для плотной гексагональной упаковки шаров в плоскости при $R \gg r$. Для молекул NPh ($N = 2, 4, 6$) приведенная на рис. П2 зависимость (П5) с параметрами $b = 3.349$, $f = 1.657$ и коэффициентом корреляции 0.999 дает значение $\rho_c(D_c = 1) = 1.692$, близкое к тому же для других соединений.

П3. Размерность молекул в области периферийных цепей

Как видно из рис. П1.1–П1.6, для большинства исследованных соединений и их конформеров в области $R > R_c$ зависимость $\lg N(R)$ от $\lg R$ близка к линейной и в первом приближении ее можно аппроксимировать формулой

$$\lg N(R) = a_{ch} + D_{ch} \lg R \quad (\text{П6})$$

с постоянными коэффициентами a_{ch} , D_{ch} . Эти эффективные значения D_{ch} массовой размерности молекулы в области цепей, усредненные по длине цепей, содержащих 16 атомов, приведены в табл. П4. Из нее видно, что для разных объектов наблюдаются случаи $D_{ch} < 1$ и $D_{ch} > 1$.

При $R_c = \text{Const}$ рост N_c и числа q цепей, приходящихся на молекулу в ряду соединений 1–2–3–4, сопровождается монотонным ростом $D_{ch} < 1$. Аналогично изменяется D_{ch} и при переходе от молекулы 7 к 8 (от 5 к 6) с ростом числа цепей от двух (четырех) до шести. Таким образом, более плотное заполнение цепями пространства между сферами

с радиусами R_c и R по мере роста числа цепей соответствует приближению D_{ch} к 1.

Для молекул $nNPh$ с ростом N , N_c и R_c величина $D_{ch} < 1$ монотонно уменьшается. Аналогичная закономерность наблюдается при переходах $6 \rightarrow 4$ ($5 \rightarrow 3$) и $9b(1,2) \rightarrow 9c(1,2)$. При переходах $9b(1/3, 2/3) \rightarrow 9c(1/3, 2/3)$, $9b(1/4, 2/4) \rightarrow 9c(1/4, 2/4)$ и $10b(3/6, 4/5) \rightarrow 10c(3/6, 4/5)$ неравенство $D_{ch} > 1$ изменяется на противоположное. Это показывает сильную зависимость D_{ch} от параметров N_c и R_c . Как видно из рисунков, для эффективных значений $D_{ch} < 1$ ($D_{ch} > 1$) с ростом R значение $D_{ch}(R)$ в (П1) слабо возрастает (снижается), приближаясь к единице.

Для области $R > R_c$ введем производную

$$b_{ch}(R) = \frac{d \ln[N(R) - N_c]}{d \ln(R - R_c)}, \quad (П7)$$

чувствительную к конформации периферийных цепей. Зависимости $\lg[N(R) - N_c]$ от $\lg(R - R_c)$ для рассматриваемых соединений показаны на рис. П1.3-П1.6. Для гомологов с $n > 2$ эти зависимости близки к линейным и хорошо аппроксимируются формулой

$$\lg[N(R) - N_c] = C_{ch} + b_{ch} \lg(R - R_c) \quad (П8)$$

с постоянными коэффициентами C_{ch} , b_{ch} . Эти эффективные значения b_{ch} приведены в табл. П4. Для большинства соединений выполняется неравенство $b_{ch} \leq 1$, а отличие значений $b_{ch} > 1$ от единицы лежит в пределах ошибки определения b_{ch} . Для исследованных соединений наблюдаются оба типа неравенств $D_{ch} < b_{ch}$, $D_{ch} > b_{ch}$ и равенство $D_{ch} = b_{ch}$ для $9b(1,2)$. На примере соединений $n2Ph$ - $n4Ph$ видно, что величина b_{ch} менее чувствительна к изменению параметров N_c и R_c , чем величина D_{ch} . При $R_c = \text{Const}$ рост N_c и числа q цепей, приходящихся на молекулу в ряду соединений $1-2-3-4$, также как при переходе от молекулы **7** к **8** (от **5** к **6**), не влияет на значение b_{ch} . Однако для всех соединений и их конформеров величина b_{ch} гораздо сильнее зависит от конформации периферийных фрагментов остова и цепей, чем величина D_{ch} .

Перейдем к объяснению отмеченных особенностей изменения $D(R)$, D_{ch} , $b_{ch}(R)$ и b_{ch} . Рассмотрим молекулу лакунарной (планкообразной) формы с осью статистической симметрии C_k ($k \geq 2$), проходящей через центр молекулярного остова перпендикулярно его плоскости (перпендикулярно продольной оси остова). Пусть каждый из q фрагментов остова, связанных между собой осью симметрии C_k , имеет m периферийных цепей, каждая из которых находится в определенной конформации. Тогда для рассматриваемой здесь модели молекулы-кластера, все цепи которой расположены в области $R > R_c$, можно записать следующее выражение

$$N(R) = N_c + \frac{q}{2r}(R - R_c)\sigma(R). \quad (\text{П9})$$

Функция $\sigma(R)$ имеет вид

$$\sigma(R) = \sum_{i=1}^m \kappa_p^{(i)}(R). \quad (\text{П10})$$

Индекс i нумерует цепи в отдельном фрагменте остова, p – индекс четности атомов C в цепи. Функция $\kappa_p^{(i)}(R)$, свойства которой будут рассмотрены ниже, зависит от конформации цепи и угла отклонения оси цепи в *транс*-конформации от направления радиус-вектора $\mathbf{R}_c^{(0)}$, связывающего центр остова с центром атома C_0 , к которому присоединена цепь. Из (П9) следует выражение

$$\sigma(R) = \frac{2r[N(R) - N_c]}{q(R - R_c)}, \quad (\text{П11})$$

удобное для получения функции $\sigma(R)$ из результатов компьютерного моделирования.

Из (П7) с учетом (П9) получаем

$$b_{ch}(R) = 1 + (R - R_c) \frac{d \ln \sigma(R)}{dR}. \quad (\text{П12})$$

Как будет показано ниже, для цепей, находящихся в *транс*-конформации и составляющих не слишком большие углы с направлением $\mathbf{R}_c^{(0)}$, зависимость $\sigma(R)$ слабая и убывающая, а с ростом R функция $\sigma(R)$ стремится к некоторому предельному значению. Этому соответствуют значения $b_{ch}(R) \leq 1$ и приближение $b_{ch}(R)$ к единице с ростом R . Для рассматриваемых здесь гомологов со значениями n в интервале $2 \leq n \leq 16$ возрастание разности $(R - R_c)$ с ростом n в формуле (П12) компенсирует снижение $\sigma(R)$ и объясняет соотношение $b_{ch}(R) \approx b_{ch}$ и наблюдаемую зависимость (П8).

Подстановка (П9) в (П11) дает связь

$$D_{ch}(R) = \frac{R[N(R) - N_c]}{N(R)(R - R_c)} b_{ch}(R) \equiv D_0(R) b_{ch}(R). \quad (\text{П13})$$

При $R \gg R_c$ и $N(R) \gg N_c$ имеем $D_0(R) \approx 1$ и $D_{ch}(R) \approx b_{ch}(R)$. Пренебрежение зависимостью $\sigma(R)$ соответствует в (П11) пропорциональности $[N(R) - N_c] \sim (R - R_c)$ и равенству $D_{ch}(R) = D_0(R)$. Полагая в этом случае $[N(R) - N_c]/(R - R_c) \equiv \text{tg} \alpha$ и $N(R)/R \equiv \text{tg} \theta(R)$, запишем $D_0(R)$ в виде

$$D_0(R) = \text{tg} \alpha / \text{tg} \theta(R). \quad (\text{П14})$$

В случае $\alpha < \theta(R)$ выполняется неравенство $D_0(R) < 1$, которое отвечает большинству рассмотренных соединений. Для $\alpha > \theta(R)$ имеем $D_0(R)$

> 1 , что наблюдается для молекул **9a**, **9b**(3,4,1/3,2/4), **10a**(1/4,2/3,2/4) и **10b**(1/8,3/6,4/5). При $\alpha < \theta(R)$ [$\alpha > \theta(R)$] с ростом R угол $\theta(R)$ медленно уменьшается (увеличивается), приближаясь к углу α , а значение $D_0(R)$ возрастает (убывает), стремясь к единице. Зависимость $D_0(R)$ может быть заметна для молекул с низкими значениями N_c и R_c , что и наблюдается для соединений **n2Ph**, **5**(1,2), **9a** и **10a**(1/4,2/3,2/4).

При $D_0(R) < 1$ слабое снижение функции $\ln\sigma(R)$ с ростом R в (П12), (П13) частично компенсирует возрастание $D_0(R)$ при удлинении цепей и обуславливает наблюдаемое приблизительное постоянство $D_{ch}(R) \approx D_{ch} < 1$. В случае $D_0(R) > 1$, наоборот, снижение $\ln\sigma(R)$ с ростом R в (П12), (П13) усиливает снижение $D_{ch}(R)$ с ростом длины цепей, что хорошо видно на рис. П1.5 для молекул **10a**(1/4,2/3,2/4).

Одинаковое предельное значение $D_{ch}(n \rightarrow \infty) = 1$ для нематогенных планкообразных и лакунарных молекул с длинными периферийными цепями показывает изоморфность этих типов молекул в данном пределе в отношении величины D_{ch} . Это объясняет близость предельных значений $t_l = t_c(n \rightarrow \infty)$ температуры фазового перехода N_D -I при удлинении только одной из цепей молекулы **136** или одновременном удлинении всех цепей молекулы **135** (п. 3.3.5).

Рассмотрим основные свойства функций $\kappa_p^{(i)}(R)$ для четных и нечетных гомологов цепи, имеющей *транс*-конформацию. Будем для простоты считать, что углеродный скелет цепи расположен в одной плоскости с вектором $\mathbf{R}_c^{(0)}$ и вектором $\mathbf{R}_{2n}^{(0)}$ ($\mathbf{R}_{2n+1}^{(0)}$), связывающим центр остова с центром четного (нечетного) атома в цепи. Схема расположения этих векторов показана на рис. ПЗ. Для четных атомов в цепи имеем точное выражение

$$R_{2n}^{(0)} = [R_c^{(0)} + r_{2n}] \left\{ 1 - \frac{2r_{2n}R_c^{(0)}[1 - \cos(\beta \pm \gamma)]}{[R_c^{(0)} + r_{2n}]^2} \right\}^{1/2}, \quad (\text{П15})$$

где $r_{2n} = 2n/\cos\beta$ – расстояние между центрами атомов C_0 и C_{2n} . Знаки «+» и «-» перед γ соответствуют схемам (а) и (б) рис. ПЗ, связанным между собой поворотом цепи вокруг связи C_0 - C_1 на угол 180° . С учетом неравенства $2r_{2n}R_c^{(0)}/[R_c^{(0)} + r_{2n}]^2 \leq 1/2$, при $\gamma = 0$, $\cos\beta = (2/3)^{1/2}$ имеем $(1 - \cos\beta) \approx 0.184$, и в (П15) можно ограничиться приближением

$$R_{2n}^{(0)} = R_c^{(0)} + r_{2n} \frac{2n \cos\beta + R_c^{(0)} \cos(\beta \pm \gamma)}{2n \cos\beta + R_c^{(0)}}, \quad (\text{П16})$$

которое лучше выполняется при большом различии между r_{2n} и $R_c^{(0)}$, а также при $[1 - \cos(\beta - \gamma)] \ll 1$. С учетом выражений $R_{2n} = r + R_{2n}^{(0)}$, $R_c = r + R_c^{(0)}$, $2r = l$ и формулы (П16) из соотношения

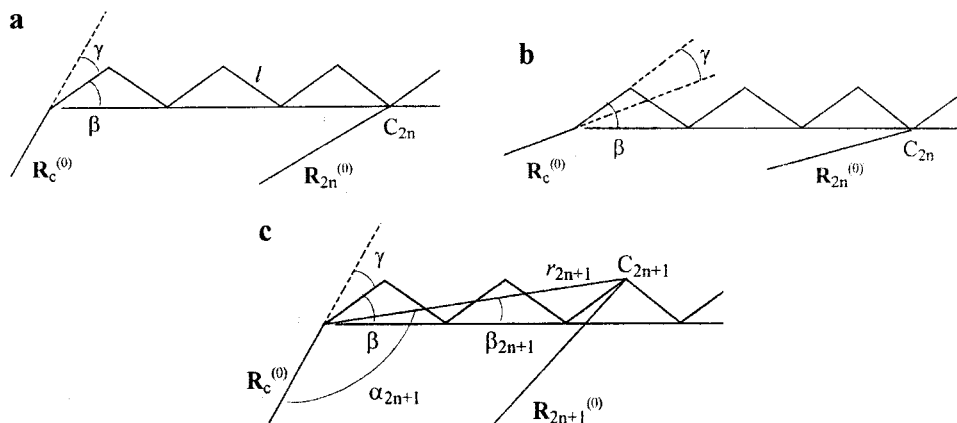


Рис. П3. Расположение векторов $R_c^{(0)}$, $R_p^{(0)}$ и углеродного скелета цепи.

$$2n = \kappa_{2n}(R_{2n} - R_c)/l \quad (\text{П17})$$

получаем

$$\kappa_{2n} = \frac{2nl \cos \beta + R_c^{(0)}}{\cos \beta [2nl \cos \beta + R_c^{(0)} \cos(\beta \pm \gamma)]}. \quad (n \geq 1) \quad (\text{П18})$$

При $\cos \beta = (2/3)^{1/2}$ отсюда следуют: неравенство $\kappa_{2n} \geq (3/2)^{1/2} \approx 1.225$; неравенство $\kappa_{2n} < 3/2$ для $\gamma = 0$; монотонное снижение κ_{2n} с приближением к $(3/2)^{1/2}$ по мере роста n , или по мере снижения разности $(\beta - \gamma)$ при фиксированном n ; рост κ_{2n} по мере роста суммы $(\beta + \gamma)$ или отношения $R_c^{(0)}/l$. При $\beta - \gamma = 0$ все четные атомы цепи лежат на продолжении вектора $R_c^{(0)}$ и $\kappa_{2n} = (3/2)^{1/2}$. Таким образом, при $0 \leq (\beta - \gamma) \leq \beta$ функция $\kappa_{2n}(R)$ является убывающей и значения $\kappa_{2n}(R)$ заключены в узком интервале, так что зависимостью $\kappa_{2n}(R)$ в (П10) можно пренебречь.

Для нечетных атомов в цепи рассмотрим сначала случай $\gamma = 0$. В том же приближении, что и для формулы (П16), следует выражение

$$R_{2n+1}^{(0)} = R_c^{(0)} + l + r_{2n} \cos \beta \frac{(2n+1)l + R_c^{(0)}}{2nl \cos \beta + R_c^{(0)} + l}, \quad (\text{П19})$$

которое отличается от (П16) при $\gamma = 0$ заменой $R_c^{(0)}$ на $R_c^{(0)} + l = R_1^{(0)}$. С учетом $R_{2n+1} = r + R_{2n+1}^{(0)}$ и формулы (П19) из соотношения

$$2n + 1 = \kappa_{2n+1}(R_{2n+1} - R_c)/l = \kappa_{2n+1}[(R_{2n+1} - R_1)/l + 1] \quad (\text{П20})$$

получаем

$$\kappa_{2n+1} = (2n + 1) \left[1 + (2n \cos^2 \beta) \frac{(2n+1)l + R_c^{(0)}}{2nl \cos \beta + l + R_c^{(0)}} \right]^{-1}. \quad (\text{П21})$$

Для $n = 0$ имеем $\kappa_1 = 1$. Это объясняет отклонение значений $\lg[N(R) - N_c]$ от линейной зависимости (П8) на рис. П1.3, П1.4 для первых гомо-

логов соединений, имеющих конформеры с $\gamma = 0$. В формуле (П21) дробное выражение в скобках изменяется в интервале $1 \div (3/2)^{1/2}$ и при $n \gg 1$ эта формула сводится к следующей

$$\kappa_{2n+1} = (3/2) \frac{[2n(2/3)^{1/2} + 1]l + R_c^{(0)}}{(2n+1)l + R_c^{(0)}}. \quad (\text{П22})$$

При $2n(2/3)^{1/2} \gg [1 + R_c^{(0)} / l]$ значение κ_{2n+1} стремится к $(3/2)^{1/2}$. В случае выполнения обратного неравенства $[1 + R_c^{(0)} / l] \gg (2n+1)l$ в (П21) функция $\kappa_{2n+1} = 3(2n+1)/(4n+3)$ монотонно возрастает с ростом n . Поскольку отсюда следует $\kappa_3 = 9/7 \approx 1.286 > (3/2)^{1/2}$, это свидетельствует о немонотонном изменении κ_{2n+1} (П21) с ростом n и наличии максимума.

В случае $\gamma \neq 0$ из схемы (с) рис. ПЗ следует $\alpha_{2n+1} = \pi - (\beta \pm \gamma) + \beta_{2n+1}$, с учетом чего при выполнении $[1 - \cos(\beta \pm \gamma - \beta_{2n+1})] \ll 1$ имеем

$$R_{2n+1}^{(0)} = R_c^{(0)} + r_{2n+1} \frac{r_{2n+1} + R_c^{(0)} \cos(\beta \pm \gamma - \beta_{2n+1})}{r_{2n+1} + R_c^{(0)}}. \quad (\text{П23})$$

Подстановка этого выражения в (П20) дает

$$\kappa_{2n+1} = \frac{l(2n+1)}{r_{2n+1}} \left[\frac{r_{2n+1} + R_c^{(0)}}{r_{2n+1} + R_c^{(0)} \cos(\beta \pm \gamma - \beta_{2n+1})} \right]. \quad (\text{П24})$$

Для $n = \gamma = 0$, $r_1 = l$, $\beta_1 = \beta$ отсюда получаем $\kappa_1 = 1$. При $n = \beta - \gamma = 0$ и $R_c^{(0)} \gg l$ имеем $\kappa_1 = (3/2)^{1/2}$. Для $n > 1$ с хорошей точностью справедливы соотношения

$$\begin{aligned} r_{2n+1} &= l(2n+1) \cos \beta [1 + \operatorname{tg}^2 \beta / (2n+1)^2]^{1/2} \approx \\ &\approx l(2n+1)(2/3)^{1/2} [1 + (1/4)/(2n+1)^2], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \cos(\beta \pm \gamma - \beta_{2n+1}) &= \frac{l(2n+1) \cos \beta}{r_{2n+1}} \left[\cos(\beta \pm \gamma) + \frac{\operatorname{tg} \beta}{(2n+1)} \sin(\beta \pm \gamma) \right] \approx \\ &\approx [1 + (1/4)/(2n+1)^2]^{-1} \left[\cos(\beta \pm \gamma) + \frac{1}{(2n+1)\sqrt{2}} \sin(\beta \pm \gamma) \right]. \quad (\text{П25}) \end{aligned}$$

С учетом этого, при $4(2n+1)^2 \gg 1$, что выполняется уже для $n = 1$, формула (П24) приводится к следующему виду

$$\kappa_{2n+1} = \frac{(2n+1)l \cos \beta + R_c^{(0)}}{\cos \beta \{ (2n+1)l \cos \beta + R_c^{(0)} [\cos(\beta \pm \gamma) + \sin(\beta \pm \gamma) / \sqrt{2(2n+1)}] \}}. \quad (\text{П26})$$

Для более высоких n , при $(2n+1) \gg 1$, эта формула отличается

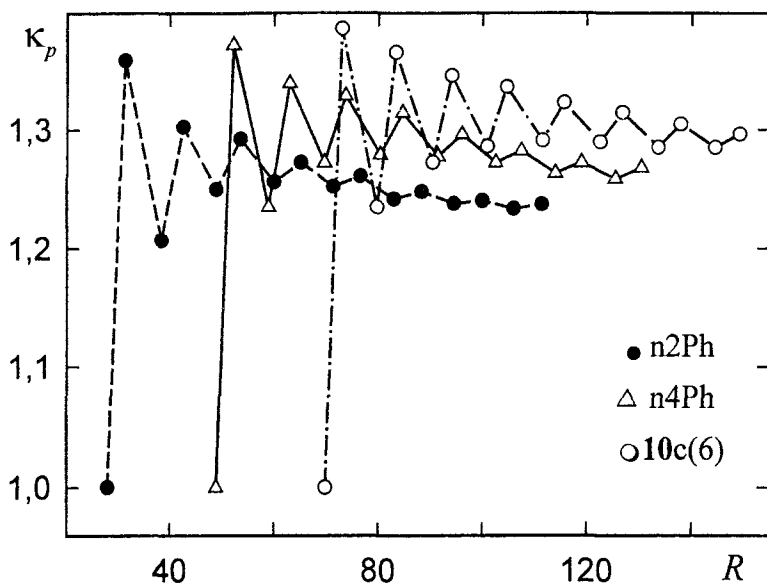


Рис. П4. Зависимости $\kappa_p(R)$ для указанных соединений с $\gamma = 0$.

от κ_{2n} (П18) заменой $2n$ на $(2n + 1)$, и все отмеченные выше следствия (П18) справедливы для (П26). В частности, для таких значений n и $\cos\beta = (2/3)^{1/2}$ выполняется неравенство $\kappa_{2n+1} \geq (3/2)^{1/2}$, а при $(\beta - \gamma) = 0$ имеем $\kappa_{2n+1} = (3/2)^{1/2}$. Пренебрегая слагаемым $\sim \sin(\beta \pm \gamma)$ в знаменателе формулы (П26), т.е. используя завышенное значение κ_{2n+1} , и сравнивая его с формулой (П18), можно показать, что $\kappa_{2n+1} < \kappa_{2n}$. Ветвь нечетных значений κ_{2n+1} лежит ниже ветви четных значений κ_{2n} для всех n . Таким образом, при $n \geq 1$ и $0 \leq (\beta - \gamma) \leq \beta$ немонотонная функция $\kappa_{2n+1}(R)$ изменяется в узком интервале и с хорошей точностью зависимостью $\kappa_{2n+1}(R)$ в (П10) можно пренебречь.

На рис. П4, П5 приведены точные зависимости $\kappa_p(R)$, рассчитанные по (П17), (П20) для ряда молекул и их конформеров с различными значениями $(\beta \pm \gamma)$. Рисунки показывают справедливость всех отмеченных выше качественных и количественных заключений, следующих из формул (П18), (П21), (П22), (П24) и (П26), для молекул $n2Ph$, $n4Ph$ и $10c(6)$ с $\gamma = 0$ и соответствующими параметрами $\lambda = R_c^{(0)} / l = 2.5, 5.5$ и 8.5 ; конформеров $10a(1)$ и $10b(3)$ с $\beta - \gamma \approx 0$, $\lambda = 3.7$ и 5.5 ; конформера $10c(3)$ с $(\beta - \gamma) > 0$ и $\lambda = 8.2$. Отметим, что для молекул $nNPh$ в формуле (П10) имеем $i = 1$ и $\kappa_p(R) = \sigma(R)$.

В рассмотренных случаях выполнения $0 \leq (\beta - \gamma) \leq \beta$ зависимость $\sigma(R)$ в (П10) тоже слабая и ей можно пренебречь. Это объясняет хорошее соответствие между эффективными значениями D_{ch} в (П6) и значениями $\langle D_0(R) \rangle$, рассчитанными по (П13) и усредненными по всем гомологам для тех из исследованных молекул и конформеров, которым соответствуют неравенства $0 \leq (\beta - \gamma) \leq \beta$.

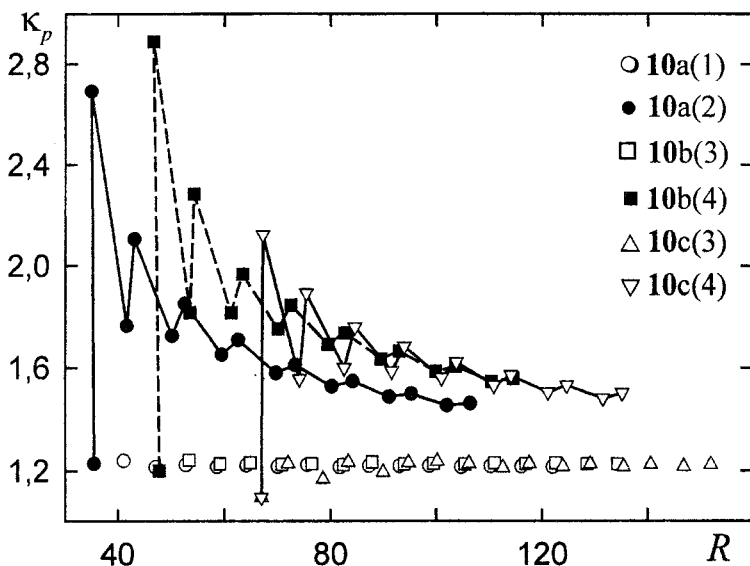


Рис. П5. Зависимости $\kappa_p(R)$ для указанных соединений с различными значениями $\beta - \gamma$.

Для конформеров **10a(2)** и **10b(4)** с $\beta + \gamma \approx 2\beta$, к которым количественные результаты проведенного аналитического рассмотрения неприменимы, из рис. П5 видно существенное повышение значений $\kappa_p(R)$ для первых гомологов и более быстрое, чем на рис. П4, монотонное (немонотонное с переходом через максимум) снижение $\kappa_{2n}(R)$ [$\kappa_{2n+1}(R)$] по мере роста n и R . Присутствие таких конформеров в молекуле способствует опережающему росту значений $N(R)$ в (П9) для первых гомологов, что ведет к повышению $D_0(R)$ и $D_{ch}(R)$ в (П13). Это объясняет те результаты численного эксперимента, что на рис. П1.5 для молекул **10a(2/3,2/4)**, включающих данные конформеры, зависимость $\lg N(R)$ от $\lg R$ имеет горбообразный вид с соотношением $D_{ch}(R) \approx D_c$ для первых гомологов цепей и быстрым снижением $D_{ch}(R)$ по мере удлинения цепей. Для молекулы **10c(4/5)**, включающей конформер **10c(4)** с меньшим значением γ и $(\beta + \gamma) < 2\beta$, горбообразный характер зависимости $\lg N(R)$ от $\lg R$ также заметен, но проявляется в меньшей степени.

Не учитываемая здесь тепловая конформационная подвижность цепей будет повышать значения $\sigma(R)$, $b_{ch}(R)$ и $D_{ch}(R)$ вследствие размазывания области локализации атомов цепи в направлениях, перпендикулярных векторам $\mathbf{R}_p^{(0)}$, и опережающего роста $N(R)$ по сравнению с R в (П11). Этот эффект качественно подобен отмеченным следствиям роста суммы $(\beta + \gamma)$ для цепи в *транс*-конформации. Для молекул типа **1, 7** наличие цепей в *орто*-положениях концевых фенильных колец (по отношению к мостиковым фрагментам $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ и $-\text{C}\equiv\text{C}-$) будет способствовать заполнению лакун остова и повышению размерности D_c . Это

представляется важным для конструирования молекул, способных к образованию двуслойной термотропной нематической фазы N_b .

Рассмотрим среднюю плотность $\bar{\rho}(R) = N(R)/V(R)$ атомов в объеме шара $V(R) = 4\pi R^3/3$ и дифференциальную (локальную) плотность $\rho(R) = dN(R)/dV(R)$ атомов в объеме $dV(R) = 4\pi R^2 dR$ шарового слоя. Эти плотности связаны соотношением

$$\rho(R) = D(R) \bar{\rho}(R)/3 \quad (\Pi 27)$$

и совпадают при $D(R) = \text{Const} = 3$. В области молекулярных остовов, при выполнении (ПЗ) и $1 < D_c < 2$, с ростом $R \leq R_c$ плотности $\rho(R) \sim \bar{\rho}(R) \sim R^{D_c-3}$ убывают. В области периферийных цепей с учетом (П9) имеем

$$\bar{\rho}(R) = \frac{3}{4\pi} \left\{ \frac{q\sigma(R)}{2rR^2} + \frac{1}{R^3} [N_c - qR_c\sigma(R)/2r] \right\} \quad (\Pi 28)$$

и еще более быстрое снижение плотностей $\bar{\rho}(R)$, $\rho(R)$ с ростом R вследствие слабой зависимости $\sigma(R)$. Таким образом, для изолированной лакунарной молекулы ее массовая плотность $\rho_M \sim M(R_M)/V(R_M) \sim \bar{\rho}(R_M)$ быстро убывает по мере роста радиуса R_M шара, вмещающего молекулу. Однако плотность $\rho = m/v$ (m – молекулярный вес, v – молярный объем) дискоидной нематической фазы N_D такая же, как и плотность каламитных нематиков с относительно плотной упаковкой планкообразных молекул. Это означает, что в фазе N_D имеет место взаимопроникновение молекул с заполнением лакун одной молекулы периферийными цепями соседних молекул подобно зацепляющимся шестеренкам. Следствием этого должна быть высокая вязкость дискоидных нематиков, которая действительно на один-два порядка превышает вязкость каламитных нематиков [68,70].

Изложенное выше показывает, что для широкого круга планкообразных и лакунарных мезогенных молекул (и их конформеров) с различной химической структурой зависимость $\lg N(R)$ от $\lg R$ распадается на два линейных участка, отвечающих области остова ($R \leq R_c$) и периферийных цепей ($R_c < R \leq R_M$). Этим участкам соответствуют массовые размерности $1 < D_c < 2$ и $D_{ch} \leq 1$ или $D_{ch} \geq 1$ в зависимости от конформации цепей. Различие D_c и D_{ch} отражает тот факт, что на масштабах $R \leq R_M$ рассматриваемые молекулы не являются самоподобными объектами, причем для них как физических тел (а не молекулярных графов – систем валентных связей, соединяющих точки локализации атомов) топологическая размерность $D_T = 3$ больше, чем D_c и D_{ch} . Поэтому данные молекулы не являются фракталами, для которых по определению $D > D_T$ [707], а относятся к отдельному классу лакунарных объектов (лакунарам) с неоднородной (на масштабе их размеров) и дробной массовой размерностью $D < D_T$.

Выше было установлено влияние основных факторов (симметрии молекулы, числа и размеров фрагментов остова, их структурно-химических особенностей и конформации, длины и конформации периферийных цепей) на значения D_c , ρ_c и зависимости $D_{ch}(R)$, $b_{ch}(R)$. Развитый здесь аналитический подход к анализу этих зависимостей объясняет все основные результаты численного моделирования для исследованных соединений. Высокая чувствительность параметров D_c и ρ_c к тонким особенностям молекулярной формы указывает на перспективность использования этих параметров в качестве дескрипторов для идентификации и прогнозирования мезогенных свойств молекул в дополнение к дескрипторам, используемым для подобных целей [711].

В плане дальнейших исследований представляет интерес взаимосвязь значений D_c и ρ_c с полиморфизмом мезогенных соединений. Так, значение $D_c \approx 1.6$ для производных бифенила n2Ph проливает свет на их известную склонность к формированию фаз SmB и E [21,58] с отсутствием вращения молекул вокруг их продольных осей в последнем случае (см. п. 1.5 и рис. 1.5). В то же время для антипараллельных ассоциатов молекул 4-*n*-алкил- или 4-*n*-алкокси-4'-цианобифенилов (nCB или nOCB) более длинный и изотропный в поперечном сечении молекулярный остов характеризуется значением $D_c \approx 1$, что коррелирует со способностью этих соединений к образованию нематической и смектической А фаз. Определение размерности D_c для известных молекул, номинированных в качестве двусосных термотропных нематиков N_b [712-717], может способствовать эффективному моделированию и поиску новых соединений с подобными свойствами.

Для не обсуждавшихся здесь мезогенных молекул типа монодендронов и дендримеров [195,709], а также амфифильных звездо-подобных и дендритных молекул [56,57] с ветвящейся структурой периферийных фрагментов, достаточно плотно заполняющих трехмерное пространство, следует ожидать значений $D \leq 3$.

К введенному здесь классу объектов лакунарной формы (*лакуна-рам*) с меньшей массовой размерностью на периферии, чем в центре, можно отнести разнообразные объекты неживой и живой природы: сферические мицеллы с периферийными ал-кильными цепями; полиаксонные и ставроксонные гомополярные формы радиолярий [718] или гомаксонную микроскопическую корненожку *Actinosphaerium* с шарообразным ядром и длинными радиально-расходящимися от него отростками [719]; низшие морские звезды типа *Echinaster scutus* [719], подобные по форме рассмотренным дискогенным молекулам; пауков и осьминогов, ежей и дикобразов, птиц и летучих мышей в полете, обезьян и самого человека с радиально вытянутыми конечностями. Прежде некоторые из этих объектов обсуждались с точки зрения их симметрии [718,719]. Результаты настоящего приложения показывают, что важны-

ми количественными характеристиками формы таких тел являются параметры D_c , ρ_c и D_p соответственно для центрального и периферийных участков тела. А способность живых организмов к управлению величиной D_p за счет сложения или распрямления конечностей (крыльев, игл) непосредственно связана с их жизнедеятельностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Kast W.** Die Molekülstruktur der Verbindungen mit kristallinflüssigen (mesomorphen) Schmelzen // *Angew. Chem.* – 1955. – Bd. 67, Nr. 19/20. – S. 592–601.
2. **Brown G.H., Shaw W.G.** The mesomorphic state. Liquid crystals // *Chem. Rev.* – 1957. – V. 57, N 6. – P. 1049–1158.
3. **Gray G.W.** *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals.* – New York; London: Academic Press, 1962. – 314 p.
4. **Усольцева В.А., Чистяков И.Г.** Химические особенности, структура и свойства жидких кристаллов // *Успехи химии.* – 1963. – Т. 32, № 9. – С. 1124–1151.
5. **De Jeu W.H., Van der Veen J.** On the relation between molecular structure and liquid-crystalline behaviour // *Philips Res. Repts., Rep.* 793. – 1972. – V. 27. – P. 172–185.
6. **Gray G.W.** Influence of composition and structure on the liquid crystals formed by non-amphiphilic systems // *Liquid Crystals and Plastic Crystals.* V. 1 / Ed. by G.W. Gray and P.A. Winsor. – London: Ellis Harwood, 1974. – P. 103–152.
7. **Gray G.W.** Molecular geometry and the properties of nonamphiphilic liquid crystals // *Advances in Liquid Crystal.* V. 2 / Ed. by G.H. Brown. – New York; London: Academic Press, 1976. – P. 1–72.
8. **Ковшев Е.И., Блинов Л.М., Титов В.В.** Термотропные жидкие кристаллы и их практическое применение // *Успехи химии.* – 1977. – Т. 46, № 4. – С. 753–798.
9. **Майдаченко Г.Г., Смирнов Р.П., Калининкова Т.Е., Котович Л.Н.** Основные положения развития химии жидких кристаллов // *Жидкие кристаллы* / Под ред. И.Г. Чистякова. – Иваново: Изд. ИвГУ, 1978. – С. 132–144.
10. **Болотин Б.М., Лосева М.В.** Связь строения органических соединений с их мезогенными свойствами // *Жидкие кристаллы* / Под ред. С.И. Жданова. – М.: Химия, 1979. – С. 9–34.
11. **Gray G.W.** Liquid crystals and molecular structure: nematics and cholesterics // *Molecular Physics of Liquid Crystals* / Ed. by G.R. Luckhurst and G.W. Gray. – New York; London: Academic Press, 1979. – Ch. 1. – P. 1–30.
12. **Gray G.W.** Liquid crystals and molecular structure: smectics // *Ibid.* – P. 263–284.
13. **Америк Ю.Б., Кренцель Б.А.** Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. – М.: Наука, 1981. – 288с.
14. **Gray G.W.** The chemistry of liquid crystals // *Phil. Trans. R. Soc. London. Pt. A.* – 1983. – V. 309, N 1. – P. 77–92.
15. **Toune K.J.** Liquid crystal behavior in relation to molecular structure // *Thermotropic Liquid Crystals* / Ed. by G.W. Gray / *Critical Reports on Appl. Chem.* – 1987. – V. 22. – Ch. 2. – P. 28–63.
16. **Demus D.** 100 Years liquid crystal chemistry // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1988. – V. 165, N 1. – P. 45–84.
17. **Demus D.** One hundred years of liquid-crystal chemistry: thermotropic liquid crystals with conventional and unconventional molecular structure // *Liq. Cryst.* – 1989. – V. 5, N 1. – P. 75–110.
18. **Coates D.** Chemical structure, molecular engineering and mixture formulation // *Liquid Crystals: Applications and Uses* / Ed. by B. Bahadur. – Singapore: World Sci. Publ. – 1990. – Ch. 3. – P. 91–137.

19. **Collings P.J., Hird M.** Introduction to Liquid Crystals. Chemistry and Physics. – London: Taylor and Francis, 1997. – 298 p.
20. **Hird M., Toune K.J.** Fluoro substitution in termotropic liquid crystals // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1998. – V. 323. – P. 1–67.
21. **Demus D.** Chemical structure and mesogenic properties // *Handbook of Liquid Crystals* / Ed. by D. Demus, J.W. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess and V. Vill. – London; New York: Willey – VCH. 1998. – Ch. VI. – P. 133–187.
22. **Neubert M.** Chemical structure – property relationships // *Liquid Crystals* / Ed. by S. Kumar. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2000. – Ch. 10. – P. 393–476.
23. **Hird M.** Relationship between molecular structure and transition temperatures for calamitic structures // *EMIS Datarev. Ser.* – 2000. – V. 25: Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics. – P. 3–16.
24. **Young W.R., Aviram A., Cox R.J.** New nonplanar *trans*-stilbenes exhibiting nematic phases at room temperature // *Angew. Chem. Intern. Ed.* – 1971. – V. 10, N 6. – P. 410–411.
25. **Young W.R., Aviram A., Cox R.J.** Stilbene derivatives. A new class of room temperature nematic liquids // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1972. – V. 94, N 11. – P. 3976–3981.
26. **Cox R.J.** Liquid crystal properties of methyl substituted stilbenes // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1972. – V. 19, N 2. – P. 111–112.
27. **Bulkwill P., Bishop D., Pearson A., Sage I.** Fluorination in nematic systems // *Ibid.* – 1985. – V. 123, N 1. – P. 1–13.
28. **McDonnell D.G., Rayens E.P., Smith R.A.** The physical properties of fluorine derivatives of 4-cyanobiphenyls // *Ibid.* – 1985. – V. 123, N 1. – P. 169–177.
29. **Knaak L.E., Rosenberg H.M., Serve M.P.** Estimation of nematic – isotropic points of nematic liquid crystals // *Ibid.* – 1972. – V. 17, N 1. – P. 171–185.
30. **Thiemann T., Vili V.** Development of an incremental system for the prediction of the nematic – isotropic phase transition temperature of liquid crystals with two aromatic rings // *Liq. Cryst.* – 1997. – V. 22, N 4. – P. 519–523.
31. **Wiegand C.** Flüssige Kristalle und Molekülbau // *Angew. Chem.* – 1951. – Bd. 63. – S. 127.
32. **Wiegand C.** Flüssige Kristalle und ebener Molekülbau. IV. Dianisal-benzidine // *Z. Naturforsch.* – 1951. – Bd. 6b. – S. 240–242.
33. **Wiegand C.** Flüssige Kristalle und ebener Molekülbau. VI. Konstitutionseinfluss auf Schmelzpunkt und Klärpunkt kristallin-flüssiger Verbindungen // *Z. Naturforsch.* – 1957. – Bd. 12b. – S. 512–513.
34. **Аверьянов Е.М.** Фазовые переходы и конформация молекул в одноосных жидких кристаллах / Препринт ИФ СО АН СССР №186Ф, Красноярск. – 1982. – 32 с.
35. **Аверьянов Е.М.** Изменение конформации молекул и характер фазового перехода нематик – изотропная жидкость // *ФТТ.* – 1982. – Т. 24, № 9. – С. 2839–2841.
36. **Аверьянов Е.М.** Фазовый переход смектик А – нематик в системе конформационно-неустойчивых молекул // Там же. – 1983. – Т. 25, № 1. – С. 293–295.
37. **Dong R.J., Tomchuk E., Waid C.G., Visitainer J.J., Bock E.** Deuteron line shape study of molecular order and conformation in the nematogens PAA and MBBA // *J. Chem. Phys.* – 1976. – V. 66, N 9. – P. 4121–4125.
38. **Dianoux A.J., Volino F.** Molecular conformational changes in the smectic C, Smectic A and nematic phases of TBBA // *J. de Phys. (Fr.).* – 1980. – V. 41, N 10. – P. 1147–1153.
39. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Адоменас П.В.** Изменение конформации мезогенной молекулы, вызванное фазовыми переходами смектик А – нематик – изотропная жидкость // *Письма в ЖЭТФ.* – 1981. – Т. 33, № 5. – С. 262–266.

40. Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Адоменас П.В. Изменение конформации мезогенной молекулы, индуцированное фазовыми переходами в одноосных жидких кристаллах // ЖЭТФ. – 1981. – Т. 81, № 1. – С. 210–216.
41. Averyanov E.M. Steric effects of substituents in mesogens and phase transition temperatures in uniaxial liquid crystals // Liq. Cryst. – 1987. – V. 2, N 4. – P. 491–504.
42. Аверьянов Е.М. Стерические эффекты заместителей в мезогенах и молекулярные аспекты термотропного мезоморфизма / Препринты ИФ СО АН СССР: №№ 493Ф (Часть I). – 44 с.; 494Ф (Часть II). – 42 с.; 495Ф (Часть III). – 34 с. – Красноярск, 1988.
43. Аверьянов Е.М. Стерический эффект концевых заместителей в азометинах и термостабильность нематической фазы // Ж. структ. химии. – 1993. – Т. 34, № 4. – С. 567–574.
44. Byron D.J., Lacey D., Wilson R.C. Some heterocyclic analogues of biphenyl mesogens // Liquid Crystals and Ordered Fluids / Ed. by A. Griffin / New York; London: Plenum Press, 1984. – P. 745–762.
45. Gray G.W. Advances in the synthesis of liquid crystals // Wiss. Beitr. M. Luther – Univers. Halle-Wittenberg. – 1986. – N 17. – P. 22–42.
46. Абдулин А.З., Безбородов В.С., Минько А.А., Рачкевич В.С. Текстурирование и структурная упорядоченность в жидких кристаллах. – Минск: Университетское, 1987. – 177 с.
47. Bezborodov V.S., Petrov V.F. Lateral substitution in nematic systems // Liq. Cryst. – 1997. – V. 23, N 6. – P. 771–788.
48. Gray G.W. (ed). Thermotropic Liquid Crystals. – New York: Wiley, 1987. – 450 p.
49. Chandrasekhar S. Liquid Crystals (2nd edn). – Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1992. – 460 p.
50. De Gennes P.G., Prost J. The Physics of Liquid Crystals (2nd edn). – Oxford: Oxford Univ. Press, 1993. – 598 p.
51. Gray G.W., Goodby J.W. Smectic Liquid Crystals – Textures and Structures. – Glasgow: Leonard Hill, 1984. – 186 p.
52. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. – М.: Химия, 1980. – 303 с.
53. McArdle C.B. (ed). Side Chain Liquid Crystal Polymers. – Glasgow; London; New York: Blaskie & Son Ltd, 1989. – 590 p.
54. Сонин А.С. Жидкие кристаллы. Что же всё-таки это такое? (К 100-летию открытия) // Ж. структ. хим. – 1991. – Т. 32, № 1. – С. 137–155.
55. Усольцева Н.В. Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура. – Иваново: Изд.-во ИвГУ, 1994. – 220 с.
56. Tschierske C. Non-conventional soft matter // Annu. Rep. Progr. Chem., Sect. C. – 2001. – V. 97. – P. 191–267.
57. Tschierske C. Micro-segregation, molecular shape and molecular topology – partners for the design of liquid crystalline materials with complex mesophase morphologies // J. Mater. Chem. – 2001. – V. 11. – P. 2647–2671.
58. Demus D., Demus H., Zashke H. Flüssige Kristalle in Tabellen. – Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974. – Bd. I. – 360 S.; 1984. – Bd. II. – 468 S.
59. Аверьянов Е.М. Особенности ориентационной упорядоченности и критического поведения дискоидного нематика // Письма в ЖЭТФ. – 1995. – Т. 61, № 10. – С. 796–801.
60. Аверьянов Е.М. Ориентационная упорядоченность и критическое поведение дискоидных нематиков // ЖЭТФ. – 1996. – Т. 110, № 11. – С. 1820–1840.

61. **Palffy-Muhoray P., Lee V.A., Petschek R.G.** Ferroelectric nematic liquid crystals: realizability and molecular constraints // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V. 60, N 22. – P. 2303–2306.
62. **Ayton C., Patey G.N.** Ferroelectric order in model discotic liquid crystals // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 76, N 2. – P. 239–242.
63. **Аверьянов Е.М.** Проявление различия локальной симметрии каламитных и дискоидных нематиков в их спектральных свойствах // *Письма в ЖЭТФ.* – 1997. – Т. 66, № 12. – С. 805–810.
64. **Аверьянов Е.М.** Спектральные особенности каламитных и дискоидных нематиков, связанные с различием их локальной симметрии // *Оптич. журн.* – 1998. – Т. 65, № 7. – С. 5–15.
65. **Аверьянов Е.М., Гуняков В.А., Корец А.Я., Акопова О.Б.** Спектральные особенности поляризованного поглощения света и анизотропия локального поля в дискотике D_{ho} // *Опт. и спектр.* – 2000. – Т. 88, № 8. – С. 979–986.
66. **Warmerdam T.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Van Miltenburg J.C., Frenkel D., Zijlstra R.J.J.** Discotic liquid crystals. Physical parameters of some 2,3,7,8,12,13-hexa(alkanoyloxy)truxenes. Observation of a re-entrant isotropic phase in a pure disc-like mesogen // *Liq. Cryst.* – 1988. – V. 3, N 8. – P. 1087–1104.
67. **Kardan M., Kaito A., Hsu S.L., Takur R., Lillya C.P.** Infrared spectroscopic characterization of ultrathin films of disc-like molecules on metallic substrates // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91, N 7. – P. 1809–1814.
68. **Ebert M., Jungbauer D.A., Kleppinger R., Wendorff T.H., Kohne B., Praefcke K.** Structural and dynamic properties of a new type of discotic nematic compounds // *Liq. Cryst.* – 1989. – V. 4, N 1. – P. 53–67.
69. **Praefcke K., Kohne B., Gutbier K., Jonhen N., Dirk S.** Synthesen und ungewöhnliche Mesophasengrenzen von Kohlenwasserstoffen eines neuartigen Typs nicht-calamitischer Flüssigkristalle // *Ibid.* – 1989. – V. 5, N 1. – P. 233–249.
70. **Warmerdam T.W., Frenkel D., Zijlstra R.J.J.** Dynamics of the Freederiks transition in nematics consisting of disc-like molecules. Thermal dependence of a bend viscosity coefficients // *Ibid.* – 1988. – V. 3, N 8. – P. 1105–1114.
71. **Ногради М.** *Стереохимия.* – М.: Мир, 1984. – 392 с.
72. **Белоцкий Е.Д., Ильчишин И.П., Лев Б.И., Толмачев А.В., Томчук П.М., Шпак М.Т.** Эффект несоизмеримости в нематическом жидком кристалле с индуцированной гиротропией // *Письма в ЖЭТФ.* – 1990. – Т. 51, № 4. – С. 216–218.
73. **Толмачев А.В., Лисецкий Л.Н., Кутуля Л.А.** Физические основы спирального закручивания холестерической мезофазы / Изд. НИИТЭХИМ. – М., 1987. – 64 с.
74. **Минеев Л.И., Кирсанов Е.А.** Оптическая двуосность холестерических и смектических фаз // *Жидкие кристаллы и их практическое применение* / Под ред. И.Г. Чистякова. – Иваново: Изд.-во ИвГУ, 1976. – С. 32–38.
75. **Pelzl G., Hauser A.** Birefringence and phase transitions in liquid crystals // *Phase Trans.* – 1991. – V. 37, N 1. – P. 33–62.
76. **Беляков В.А., Сонин А.С.** *Оптика холестерических жидких кристаллов.* – М.: Наука, 1981. – 360 с.
77. **Пикин С.А.** *Структурные превращения в жидких кристаллах.* – М.: Наука, 1981. – 336 с.
78. **Lobko T.A., Ostrovskii B.I.** Molecular structure of mesogens and the formation of incommensurate and modulated smectic A phases // *Mol. Mats.* – 1992. – V. 1, N 1. – P. 99–132.
79. **Hardouin F., Levelut A.M., Sigaud G.** Anomalies of periodicity in some liquid crystalline cyano derivatives // *J. de Phys. (Fr.).* – 1981. – V. 42, N 1. – P. 71–77.

80. Barbarin F., Dugay M., Piovesan A., Hadel H., Guillon D., Skoulios A. Structural study of the smectic phases of several 4-cyanoalkoxybenzylidene-4'-alkylanilines // *Liq. Cryst.* – 1987. – V. 2, N 6. – P. 815–823.
81. Lobko T.A., Ostrovskii B.I., Pavluchenko A.I., Sulianov S.N. X-ray diffraction study of smectic A layering in terminally fluorinated liquid crystal materials // *Ibid.* – 1993. – V. 15, N 3. – P. 361–376.
82. Ostrovskii B.I. Structure and phase transitions in smectic A liquid crystals with polar and sterical asymmetry // *Ibid.* – 1993. – V. 14, N 1. – P. 131–157.
83. Аверьянов Е.М., Адоменас П.В., Жуйков В.А., Зырянов В.Я. Особенности ориентационной упорядоченности молекулярных фрагментов и характер фазового перехода нематик – смектик А в жидких кристаллах // *ЖЭТФ.* – 1986. – Т. 91, № 2. – С. 552–559.
84. Guillon D., Skoulios A. Plimorphisme smectique. III. Aire moleculaire et angle d'inclinaison des molecules dans la serie des 4,4'-di(p-n-alkoxybenzylideneamino)biphenyles // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1977. – V. 38, N 1/2. – P. 31–43.
85. Seurin P., Guillon D., Skoulios A. Smectogenic dissymmetriques: Structures de la phase smectique A des p-n-alkoxybenzylidene-p'-cyanoanilines // *Ibid.* – 1981. – V. 71, N 1/2. – P. 37–49.
86. Albertini G., Fanelli E., Guillon D., Melone S., Poeti G., Rustichelli F., Torguati G. Mesomorphic properties and molecular structure. I. Structure of the smectic A phase in the 4-acetyl-4'-n-alkyloxy-azo-benzene series // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 78, N 4. – P. 2013–2016.
87. Lockhart T.E., Allender D.A., Gelerinter E., Johnson D.L. Investigation of the indices of refraction near the smectic-A-smectic-C transition: Orientational order // *Phys. Rev. A.* – 1979. – V. 20, N 4. – P. 1655–1660.
88. Schmiedel H., Frieser A. Measurement of optical biaxiality and tilt angle in a smectic C liquid crystal // *Cryst. Res. Technol.* – 1987. – V. 22, N 4. – P. 581–584.
89. Elston S.J., Sambles J.R. Determination of the optical tensor profile in a ferroelectric liquid crystal layer by propagation of optical modes // *Ferroelectrics.* – 1991. – V. 113, N 3-4. – P. 325–337.
90. Elston S.J., Sambles J.R. Observation of dielectric biaxiality in a ferroelectric liquid crystal by the excitation of optical modes // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1992. – V. 220, N 1/2. – P. 99–104.
91. Beresnev L.A., Blinov L.M., Osipov M.A., Pikin S.A. Ferroelectric liquid crystals // *Ibid.* – 1988. – V. 158A. – P. 1–150.
92. Лосева М.В., Пожидаев Е.П., Рабинович А.З., Чернова Н.И., Ивашенко А.В. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы // *Итоги науки и техники. – Сер. физическая химия.* – 1990. – Т. 3. – С. 1–192.
93. Bartolino R., Doucet J., Durand G. Molecular tilt in the smectic C phase: a zigzag model // *Ann. Phys. (Leipzig).* – 1978. – V. 3, N 2-4. – P. 389–395.
94. Аверьянов Е.М. Структурная и оптическая анизотропия жидких кристаллов с гибкими молекулами // *Нелинейная оптика и спектроскопия молекулярных сред / Под ред. В.Ф. Шабанова. – ИФ СО АН СССР, Красноярск, 1984. – С. 51–61.*
95. Keller E.N., Nachaliel E., Davidov D., Boffel C. Evidence of the zigzag model of the smectic C phase in the liquid crystal 4'-butoxyphenylester 4-decyloxybenzoic acid (4OP10OB): a high-resolution X-ray study // *Phys. Rev. A.* – 1986. – V. 34, N 5. – P. 4363–4368.
96. Jang W.G., Glaser M.A., Park C.S., Kim K.H., Lansac Y., Clark N.A. Evidence from infrared dichroism, x-ray diffraction, and atomistic computer simulation for a «zigzag» molecular shape in tilted smectic liquid crystal phases // *Phys. Rev. E.* – 2001. – V. 64, N 5. – 051712/1–12.

97. **Blinc R., Musevic I., Zeks B.** A microscopic explanation for the anomalous temperature dependence of the pitch in ferroelectric liquid crystals // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1991. – V. 202. – P. 117–121.
98. **Sackmann H.** Polymorphism and phase transitions in liquid crystals // *Wiss. Beitr. Martin-Luther Univ. Halle-Wittenberg.* – 1986. – N 17. – P. 43–63.
99. **Dvolaitsky M., Poldy F., Taupin C.** «Melting» of the aliphatic chains in a solid – smectic-B transition // *Phys. Lett.* – 1973. – V. 45A, N 6. – P. 454–456.
100. **Poldy F., Dvolaitsky M., Taupin C.** ESR studies of smectic phases // *J. de Phys. (Fr.). – Colloq. C3.* – 1976. – V. 37, N 6. – P. C3-77–C3-78.
101. **Levelut A.M.** Structure of a disk-like mesophase // *J. de Phys. (Fr.). Lett.* – 1979. – V. 40, N 4. – P. 81–84.
102. **Samulski E.T., Toriumi H.** Alkyl chain flexibility in discotic columnar mesophases // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 79, N 10. – P. 5194–5199.
103. **Cotrait M., Marsau P., Pesquer M., Volpilhac V.** Molecular arrangement of mesogenic disclike compounds: the hexa-*n*-alkoxy and hexa-*n*-alkanoyloxy triphenylenes // *J. de Phys. (Fr.).* – 1982. – V. 43, N 2. – P. 355–359.
104. **Pesquer M., Cotrait M., Marsau P., Volpilhac V.** Molecular conformation and arrangement of a disc-like compound by semi-empirical calculation // *Ibid.* – 1980. – V. 41, N 9. – P. 1039–1041.
105. **Lejay J., Pesquer M.** A theoretical study of mesogenic disc-like compounds: The hexa-*n*-alkoxy and hexa-*n*-alkanoyloxy truxenes series // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1983. – V. 95. – P. 31–43.
106. **Destrade C., Foucher P., Gasparoux H., Tinh N.H., Levelut A.M., Malthete I.** Disc-like mesogen polymorphism // *Ibid.* – 1984. – V. 106. – P. 121–146.
107. **Werth M., Leisen J., Boeffel C., Dong R.Y., Spiess H.W.** Mobility changes of side chains ascribed to density modulations along columnar structures detected by 2D NMR // *J. de Phys. (Fr.). Pt. II.* – 1993. – V. 3, N 1. – P. 53–67.
108. **De Gennes P.G.** «Pincements» de Skoulios et structures incommensurables // *J. de Phys. (Fr.).* – 1983. – V. 44, N 15. – P. 657–664.
109. **Аверьянов Е.М.** О характере фазового перехода N_D – $D_{h(o,d)}$ в дискотических жидких кристаллах // Письма в ЖЭТФ. – 1996. – Т. 63, № 1. – С. 29–32; № 8. – С. 658.
110. **Nakanishi H., Ueno K.** *p*-Phenylenediacrylic acid diphenyl ester (*p*-PDAPh), a photopolymerizable crystal // *Acta Cryst. B.* – 1978. – V. 34, N 6. – P. 2036–2038.
111. **Hummel W., Poszak A., Burgi H.-B.** Conformational flexibility of the acetoxyphenyl group studied by statistical analysis of crystal structure data // *Helv. Chim. Acta* – 1988. – V. 71. – P. 1281–1290.
112. **Adams J.M., Morsi S.E.** The crystal structure of phenyl benzoate // *Acta Cryst. B.* – 1976. – V. 32, N 5. – P. 1345–1347.
113. **Shibakami M., Sekiya A.** Phenyl 2-fluorobenzoate, phenyl 4-fluorobenzoate and phenyl benzoate // *Acta Cryst. C.* – 1995. – V. 51, N 2. – P. 326–330.
114. **Norment H.G., Karle I.L.** The crystal structures of deoxyanisoin and *p,p'*-dimethoxybenzophenone // *Acta Cryst.* – 1962. – V. 15, N 9. – P. 873–878.
115. **Осипов М.А., Симонов А.Ю.** Влияние диполь-дипольных взаимодействий на фазовый переход в нематических жидких кристаллах и их смесях // *Хим. физ.* – 1989. – Т. 8, № 7. – С. 992–999.
116. **Demus D., Hauser A., Selbman Ch., Weissflog W.** Influence of lateral branches on the properties of liquid crystalline 1,4-bis[4-*n*-hexylbenzoyloxy]-2-substituted-benzenes. II. Connection between molecular structure and physical properties // *Cryst. Res. and Technol.* – 1984. – V. 19, N 2. – P. 271–283.
117. **Osman M.** Molecular structure and mesomorphic properties of thermotropic liquid crystals. III. Lateral substituents // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1985. – V. 128. – P. 45–63.

118. Weissflog W., Demus D. Thermotropic liquid crystalline compounds with lateral long-chain substituents (II). Synthesis and liquid crystalline properties of 1,4-bis[4-substituted-benzoyloxy]-2-n-alkylbenzenes // Cryst. Res. and Technol. – 1984. – V. 19, N 1. – P. 55–64.
119. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. – М.: Высшая школа, 1971. – 416 с.
120. Kimura H. Nematic ordering of rod-like molecules interacting via anisotropic dispersion forces as well as rigid-body repulsion // J. Phys. Soc. Jpn. – 1974. – V. 36, N 5. – P. 1280–1287.
121. De Jeu W.H., Van der Veen J. Molecular structure and nematic liquid crystalline behaviour // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. – 1977. – V. 40, N 1. – P. 1–17.
122. Торгова С.И., Лазарева В.Т., Титов В.В., Болотин Б.М. Синтез и свойства жидкокристаллических оснований Шиффа их п-алкоксисалициловых альдегидов // Жидкие кристаллы и их практическое использование / Под ред. И.Г. Чистякова. – Иваново: Изд.-во ИВГУ, 1976. – С. 130–135.
123. Gramsbergen E.F., De Jeu W.H., Als-Nielsen J. Antiferroelectric surface layers in a liquid crystal as observed by synchrotron X-ray scattering // J. de Phys. (Fr.). – 1986. – V. 47, N 4. – P. 711–718.
124. Hummel J.P., Flory P.J. Structural geometry and torsional potentials in *p*-phenylene polyamides and polyesters // Macromolecules. – 1980. – V. 13, N 2. – P. 479–484.
125. Traettenberg M., Hilmo I., Abraham R.J., Ljunggren S. The molecular structure of N-benzylideneaniline // J. Mol. Struct. – 1978. – V. 48, N 3. – P. 395–405.
126. Kuze N., Fujiwara H., Takeuchi H., Egawa T., Konaka S. Gas-phase molecular structure of MBBA (4-methoxybenzylidene-4'-butylaniline), a mesogen, by electron diffraction combined with *ab initio* calculations // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103, N 16. – P. 3054–3061.
127. Kelker H., Schuerle B., Hatz R., Bartsch W. Flüssigkristalline Phasen mit besonders niedrigem Erstarrungspunkt // Angew. Chem. – 1970. – Bd. 82, N 5. – S. 984–986.
128. Van der Veen J., Hegge T.C.J.M. Niedrigschmelzende, flüssigkristalline *ortho*-Hydroxyazo- und *ortho*-Hydroxyazoxybenzole // Angew. Chem. – 1974. – Bd. 86, N 10. – S. 378–379.
129. Traettenberg M., Hilmo I., Hagen K. A gas electron diffraction study of the molecular structure of *trans*-azobenzene // J. Mol. Struct. – 1977. – V. 39, N 2. – P. 231–239.
130. Tsuji T., Takashima H., Takeuchi H., Egawa T., Konaka S. Molecular structure of *trans*-azoxybenzene determined by gas electron diffraction combined with *ab initio* calculations // Ibid. – 2000. – V. 554, N 2. – P. 203–210.
131. Kuze N., Ebizuka M., Fujiwara H., Takeuchi H., Egawa T., Konaka S. Molecular structure of *p*-azoxyanisole, a mesogen, determined by gas-phase electron diffraction augmented by *ab initio* calculations // J. Phys. Chem. A. – 1998. – V. 102, N 11. – P. 2080–2086.
132. Черкашина Р.М. Синтез и исследование мезоморфных характеристик замещенных бензоата и циннамоата холестерина: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Харьков: ХГУ. – 1983. – 21 с.
133. Matsunaga Y., Saito Y., Owada Y., Iwai H. Effects of lateral substituents on mesomorphic behavior. IV. Phenyl 4-(4-alkoxybenzylideneamino)-benzoates // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. – 1999. – V. 333. – P. 47–57.
134. Hindmarsh P., Watson M.J., Hird M., Goodby J.W. Investigation of the effect of bulky lateral substituents on the discotic mesophase behaviour of triphenylene benzoates // J. Mater. Chem. – 1995. – V. 5, N 12. – P. 2111–2123.

135. **Maier W., Saupe A.** Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase // *Z. Naturforsch.* – 1959. – Bd. 14A, H. 4. – S. 882–889; 1960. – Bd. 15A, H. 3. – S. 287–292.
136. **Kaplan J.I., Drauglis E.** On the statistical theory of the nematic mesophase // *Chem. Phys. Lett.* – 1971. – V. 9, N 6. – P. 645.
137. **Van der Veen J.** The influence of terminal substituents upon the nematic – isotropic transition temperature // *J. de Phys. (Fr.). – Colloq. C1.* – 1975. – V. 36, N 3. – P. C1-375–C1-377.
138. **Griffin A.C.** The dependence of nematic–isotropic transition temperature on the anisotropy of polarizability of the C–X bond for terminal substituents // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst. Lett.* – 1976. – V. 34, N 1. – P. 111–114.
139. **Marcos M., Melendes E., Ros B., Serrano J.L.** Synthesis and study of new mesogen compounds: 4-alkoxy-2-hydroxy-4'-substituted- α, α' -dimethylbenzalazines. Correlation analysis between T_{NI} transition and electronic parameters in five series of liquid crystals // *Can. J. Chem.* – 1985. – V. 63, N 14. – P. 2922–2925.
140. **Кутуля Л., Черкашина Р., Тищенко В., Хандримайлова Т.** Строение и мезоморфные свойства орто-замещенных бензоатов холестерина // *Жидкие кристаллы / Под ред. Н.В. Усольцевой.* – Иваново: Изд.-во ИВГУ, 1985. – С. 100–107.
141. **Barbera J., Marcos M., Ros M.B., Serrano J.L.** A contribution to the study of the nematic – isotropic transition. Influence of polar terminal groups // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1988. – V. 163. – P. 139–155.
142. **Naoum M.M., Nessim R.I., Saad G.R., Abdel Aziz T.A.** Effect of molecular structure on the phase behaviour of some liquid crystalline compounds and their binary mixtures. IV. Dependence of T_c on the anisotropy of polarizability of the aryl–X bond // *Liq. Cryst.* – 1998. – V. 25, N 1. – P. 73–83.
143. **Matsunaga Y., Hikosaka L., Hosono K., Ikeda N., Sakatani T., Sekiba K., Takachi K., Takahashi T., Uemura Y.** Nematic–isotropic transition temperature and dipole-dipole interaction. 4-(4-X-substituted phenyliminomethyl)phenyl 4-Y-substituted benzoates and 4-X-substituted phenyl 4-(4-Y-substituted phenyliminomethyl) benzoates // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 2001. – V. 369. – P. 101–116.
144. **Van Metter J.P., Klauderman B.H.** Synthesis and mesomorphic properties of phenyl 4-benzoyloxybenzoate derivatives // *Ibid.* – 1973. – V. 22, N 3/4. – P. 285–299.
145. **Schroeder J.P., Bristol D.W.** Liquid crystals // *J. Org. Chem.* – 1973. – V. 38, N 18. – P. 3160–3164.
146. **Van der Veen J.** Liquid crystalline isothiocyanates // *J. de Phys. (Fr.). – Colloq. C3.* – 1976. – V. 37. – N 6. – P. C3-13–C3-15.
147. **Dabrowski R., Dziaduszek J., Szczucinski T., Raszewski Z.** Liquid-crystalline 4-(trans-4'-alkylcyclohexyl) benzoates. The effects of terminal and lateral substituents on the mesomorphic, thermodynamic and dielectric properties // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1984. – V. 107, N 3-4. – P. 411–431.
148. **Свердлова О.В.** Электронные спектры в органической химии. – Л.: Химия, 1985. – 248 с.
149. **Марелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж.** Теория валентности. – М.: Мир, 1968. – 380 с.
150. **Пальм В.А.** Основы количественной теории органических реакций. – Л.: Химия, 1977. – 420 с.
151. **Wepster B.M.** Steric effects on mesomerism // *Progress in Stereochemistry.* V. 2. / Ed. by W. Klyne and P.B.D. De la Mare. – London: Butterworth, Academic Press. – 1958. – P. 99–156.
152. **Dabrowski R., Zutynski E.** Wlasnosci mezomorficzne pochodnych 4-n-pentylbiphenylu // *Biul. Wojsk. Acad. Techn. (Poland).* – 1981. – V. 30, N 6. – P. 143–160; Wid-

- ma elektronowe 4'-podstawionych pochodnych 4-n-pentylbiphenylu // *Ibid.* – 1981. – V. 31, N 6. – P. 161–175.
153. Pohl L., Eidenschink R., Krause G., Erdman D. Physical properties of nematic phenylcyclohexanes, a new class of low melting liquid crystals with positive dielectric anisotropy // *Phys. Lett. A.* – 1977. – V. 60, N 5. – P. 421–423.
154. Pohl L., Eidenschink R., Krause G., Weber G. Nematic liquid crystals with positive dielectric and negative diamagnetic anisotropy // *Ibid.* – 1978. – V. 65, N 2. – P. 169–172.
155. Dunmur D.A., Tomes A.E. Molecular properties of pentyl-cyano mesogens having different core structures // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1983. – V. 97, N 1-4. – P. 241–253.
156. Аверьянов Е.М., Адоменас П.В., Жуйков В.А., Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф. Особенности локального поля в нематических и холестерических жидких кристаллах с малой оптической анизотропией // *ЖЭТФ.* – 1984. – Т. 87, № 5. – С. 1686–1695.
157. Вукс М.Ф., Рождественская Н.Б., Эйджер К. Определение оптической анизотропии молекул некоторых жидких кристаллов, образованных на основе толана и бензальанилина // *Опт. и спектр.* – 1978. – Т. 45, № 5. – С. 914–916.
158. Эйджер К., Вукс М.Ф. Анизотропия поляризуемости молекул толана, бензальанилина, азобензола и стильбена // *Опт. и спектр.* – 1978. – Т. 45, № 4. – С. 697–700.
159. Irvine P.A., Erman B., Flory P.J. Optical anisotropies of aromatic esters and oligomers of poly(*p*-oxybenzoate) // *J. Phys. Chem.* – 1983. – V. 87, N 15. – P. 2929–2935.
160. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. – М.: Мир, 1967. – 380 с.
161. Everard K.B., Sutton L.E. Polarisation in conjugated systems. Part IV. Mesomeric moments // *J. Chem. Soc.* – 1951. – Paper N 625. – P. 2818–2821.
162. Everard K.B., Sutton L.E. Polarisation in conjugated systems. Part V. The polar effect of the halogens and other groups // *Ibid.* – 1951. – Paper N 626. – P. 2821–2826.
163. Boulton A.J., Glover G.M., Hutchinson M.H., Katritzky A.R., Short D.J., Sutton L.E. Interaction at a distance in conjugated systems. Part VI. The electric dipole moments of *p*-substituted stilbenes, tolans, and their heterocyclic analogues // *J. Chem. Soc. B.* – 1966. – P. 822–826.
164. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. – Л.: Химия, 1968. – 248 с.
165. Schad H., Osman M.A. Elastic constants and molecular association of cyano-substituted nematic liquid crystals // *J. Chem. Phys.* – 1981. – V. 75, N 2. – P. 880–885.
166. Carr N., Gray G.W., Kelly S.M. A comparison of the properties of some liquid crystal materials containing benzene, cyclohexane, and bicyclo[2.2.2]octane rings // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1981. – V. 66. – P. 267–282.
167. Gray G.W. Comments on some recent developments in the field of liquid crystals // *Ibid.* – 1981. – V. 63, N 1-4. – P. 3–18.
168. Leadbetter A.J., Richardson R.M., Colling C.N. The structure of a number of nematogens // *J. de Phys. (Fr.). – Colloq. C1.* – 1975. – V. 36, C1. – P. 37–43.
169. Cladis P.E., Bogardus R.K., Aadsen D. High-pressure investigation of the reentrant nematic – bilayer smectic-A transition // *Phys. Rev. A.* – 1978. – V. 18, N 5. – P. 2292–2306.

170. Leadbetter A.J., Frost J.C., Gaughan J.P., Gray G.W., Mosley A. The structure of smectic A phases of compounds with $C\equiv N$ end groups // *J. de Phys. (Fr.)*. – 1979. – V. 40, N 2. – P. 375–379.
171. Cladis P.E., Guillon D., Bouchett F.R., Finn P.L. Reentrant nematic transitions in cyano-octyloxybiphenyl (8OCB) // *Phys. Rev. A*. – 1981. – V. 23, N 5. – P. 2594–2601.
172. Ciampi E., Furby M.I.C., Brennan L., Emsley J.W., Lesage A., Emsley L. The structure, conformation and orientational order of fluorinated liquid crystals determined from carbon-13 NMR spectroscopy // *Liq. Cryst.* – 1999. – V. 26, N 1. – P. 109–125.
173. Walz L., Nepveu F., Haase W. Structural arrangements of the mesogenic compounds 4-ethyl-4'-(4''-pentylcyclohexyl)biphenyl and 4-ethyl-2'-fluoro-4'-(4''-pentyl-cyclohexyl)biphenyl (BCH's) in the crystalline state // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1987. – V. 148. – P. 111–121.
174. Hanemann T., Haase W., Svoboda I., Fuess H. Crystal structure of 4'-pentyl-4-cyanobiphenyl (5CB) // *Liq. Cryst.* – 1995. – V. 19, N 5. – P. 699–702.
175. Heinemann F., Zugenmaier P. The molecular and crystal structure of N-(4-n-pentyloxybenzylidene)-4'-heptylaniline (5O.7) and N-(4-n-nonyloxybenzylidene)-4'-butylaniline (9O.4) // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 2001. – V. 357. – P. 85–98.
176. Walz L., Paulus H., Haase W. Crystal and molecular structures of four mesogenic 4'-alkoxy-4-cyanobiphenyls // *Z. Kristallogr.* – 1987. – Bd. 180, N 1. – S. 97–112.
177. Hori K., Koma Y., Uchida A., Ohashi Y. Crystal structures of 6OCB and 7OCB // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1993. – V. 225. – P. 15–22.
178. Hori K., Kurosaki N., Wu H., Itoh K. The crystal forms of 4'-octyloxy-4-cyanobiphenyl (8OCB) // *Acta Cryst. C*. – 1996. – V. 52, N 8. – P. 1751–1754.
179. Zugenmaier P., Heiske A. The molecular and crystal structures of a homologous series of bipolar, mesogenic biphenyls – $HO(CH_2)_nO-C_6H_4-C_6H_4-CN$ // *Liq. Cryst.* – 1993. – V. 15, N 6. – P. 835–849.
180. Celebre G., Longeri M., Emsley J.W. An investigation by N.M.R. spectroscopy of the dependence on internal motion of the orientational ordering of ethoxybenzene and 4'-fluoro-4-ethoxybenzene when dissolved in a nematic solvent // *Ibid.* – 1989. – V. 6, N 6. – P. 689–700.
181. Matsunaga Y., Echizen T., Hashimoto K., Nakamura S. Effects of terminal substituents on mesomorphic properties. 4-(4-X-substituted benzylideneamino)phenyl 4-Y-substituted benzoates // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1998. – V. 325. – P. 197–207.
182. Matsunaga Y., Hikosaka L., Hosono K., Ikeda N., Sakatani T., Sekiba K., Takachi K., Takahashi T., Uemura Y. Nematic–isotropic transition temperature and dipole-dipole interaction. 4-X-substituted phenyl 4-(4-Y-substituted benzylideneamino) benzoates // *Ibid.* – 2001. – V. 363. – P. 51–60.
183. McRae E.G., Goodman L. Intramolecular twisting effects in substituted benzenes. II. Ground-state properties // *J. Chem. Phys.* – 1958. – V. 29, N 2. – P. 334–336.
184. Kaplan J.I. Dependence of isotropic – nematic transition temperature on alkyl chain length in homologous series // *Ibid.* – 1972. – V. 57, N 7. – P. 3015.
185. Stenschke H. Reduction of the isotropic – nematic transition temperature of liquid crystals due to thermal fluctuations of the conformation of long molecules // *Solid St. Commun.* – 1972. – V. 10, N 10. – P. 653–655.
186. Герасимов А.А. Ориентационное упорядочение мезогенных молекул с внутренними степенями свободы // *Хим. физика*. – 1986. – Т. 5, № 10. – С. 1351–1357.
187. Marcelja S. Chain ordering in liquid crystals. I. Even-odd effect // *J. Chem. Phys.* – 1974. – V. 60, N 9. – P. 3599–3604.

188. Luckhurst G.R. Molecular field theories of nematics: Systems composed of uniaxial, biaxial or flexible molecules // Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals / Ed. by J.W. Emsley, Dordrecht: Riedel Publ. Comp., 1985. – Ch. 3. – P. 53–83.
189. Аверьянов Е.М. Изменение температуры фазового перехода нематический жидкий кристалл – изотропная жидкость в гомологических рядах // Ж. физ. хим. – 1985. – Т. 59, № 9. – С. 2145–2148.
190. Аверьянов Е.М. Изменение температуры фазового перехода «нематик – изотропная жидкость» в гомологических рядах жидких кристаллов. Часть 1. Соединения с монотонными зависимостями $T_c(n)$ // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2002. – Вып. 2. – С. 121–130.
191. Аверьянов Е.М. Изменение температуры фазового перехода «нематик – изотропная жидкость» в гомологических рядах жидких кристаллов. Часть 2. Соединения с немонотонными зависимостями $T_c(n)$ // Там же. – 2003. – Вып. 1. – С. 25–35.
192. Аверьянов Е.М. Изменение температуры фазового перехода нематик – изотропная жидкость в гомологических рядах каламитных жидких кристаллов // Ж. физ. хим. – 2003. – Т. 77, № 8. – С. 1383–1392.
193. Averyanov E.M. Intercoupling of molecular conformational and orientational degrees of freedom in a nematic liquid crystal // Mol. Mats. – 2001. – V. 14, N 1. – P. 79–101.
194. Neubert M.E., Wildman P.J., Zawaski M.J., Hanlon C.A., Benyo T.L., De Vries A. The effect of carbonyl containing substituents in the terminal chains on mesomorphic properties in aromatic esters and thioesters. 2. Acyloxy groups on the phenolic end // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. – 1987. – V. 145. – P. 111–157.
195. Imrie C.T. Relationship between molecular structure and transition temperatures for unconventional molecular structures // EMIS Datarev. Ser. – 2000. – V. 25. – P. 36–54.
196. Praefcke K. Relationship between molecular structure and transition temperatures for organic materials of a disc-like molecular shape in nematics // Ibid. – 2000. – V. 25. – P. 17–35.
197. Monobe H., Mima S., Sugino T., Shimizu Y., Ukon M. Alignment behaviour of the discotic nematic phase of 2,3,6,7,10,11-hexa(4-n-octyloxybenzoyloxy)triphenylene on polyimide and cetyltrimethylammonium bromide coated substrates // Liq. Cryst. – 2001. – V. 28, N 8. – P. 1253–1258.
198. Данилов В.Л., Иванова А.Н., Исакова Е.К., Люстерник Л.А., Салехов Г.С., Хованский А.Н., Цлаф Л.Я., Янпольский А.Р. Математический анализ. Функции, пределы, ряды, цепные дроби / Серия «Справочная математическая библиотека» под ред. Л.А. Люстерника и А.Р. Янпольского. – М.: Физматгиз, 1961. – 440 с.
199. Luft N.W. Internal potential barriers in saturated hydrocarbons // Trans. Faraday Soc. – 1953. – V. 49, N 1. – P. 118–121.
200. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Bramer R., Orpen G., Taylor R. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. – 1987. – P. S1–S19.
201. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. – London: Cornel Univ. Press, 1939. – 429 p.; Паулинг Л. Природа химической связи. – М.-Л.: Госхимиздат, 1947. – 440 с.
202. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. – М.: Изд.-во АН СССР, 1955. – 559 с.
203. Bondi A. Van der Waals volumes and radii // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68, N 3. – P. 441–451.

204. **Gavezzotti A.** The calculation of molecular volumes and the use of volume analysis in the investigation of structured media // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105, N 16. – P. 5220–5225.
205. **Motos I., Marshall G.R., Dammkoehler R.A., Labanowski J.** Molecular shape descriptors. I. Three-dimensional molecular shape descriptor // *Z. Naturforsch.* – Bd. 40a, N 11. – S. 1108–1113.
206. **Nyburg S.C., Faerman C.H.** A revision of van der Waals atomic radii for molecular crystals: N, O, F, S, Cl, Se, Br and I bonded to carbon // *Acta Cryst. B.* – 1985. – V. 41, N 2. – P. 274–279.
207. **Nyburg S.C., Faerman C.H., Prasad L.** A revision of van der Waals atomic radii for molecular crystals. II. Hydrogen bonded to carbon // *Ibid.* – 1987. – V. 43, N 1. – P. 106–111.
208. **Зефирюв Ю.В.** Сравнительный анализ систем ван-дер-ваальсовых радиусов // *Кристаллография.* – 1997. – Т. 47, № 1. – С. 122–128.
209. **Suzuki H.** *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules.* – New York; London: Academic Press, 1967. – 567 p.
210. **Зайцев В.Ф., Храмова Г.И.** Определение конформаций сопряженных систем дифенилового типа рефрактометрическим методом // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1974. – № 12. – С. 2722–2730.
211. **Bastiansen O., Samdal S.** Structure and barriers of internal rotation of biphenyl derivatives in gaseous state // *J. Mol. Struct.* – 1985. – V. 128, N 1. – P. 115–125.
212. **Young D.W., Tollin P., Sutherland H.H.** The crystal structure of 4-acetyl-2'-fluorobiphenyl // *Acta Cryst. B.* – 1968. – V. 24, N 2. – P. 161–167.
213. **Field L.D., Sternhell S.** The conformation of biphenyls in nematic liquid crystalline solutions. The relationship between the torsional angles and the size of the halogens in 2,6-dihalogenated derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103, N 4. – P. 738–741.
214. **Rajnikant, Watkin D., Tranter G.** Disordered fluorine in 2-fluorobiphenyl // *Acta Cryst. C.* – 1995. – V. 51, N 6. – P. 1452–1454.
215. **Brock C.P., Nae D., Goodhand N., Hamor T.A.** A statistical comparison of two determinations of the crystal structure of 2,3,4,5,6-pentafluorobiphenyl, a molecule forming mixed stacks in the solid state // *Acta Cryst. B.* – 1978. – V. 34, N 12. – P. 3691–3696.
216. **Singh P., Pedersen L.G., McKinney J.D.** Crystal and energy-refined structures of 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl // *Acta Cryst. C.* – 1986. – V. 42, N 4. – P. 1172–1175.
217. **Geise H.J., Lenstra A.T.H., De Robst C., Moes G.W.H.** 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB 153) // *Ibid.* – 1986. – V. 42, N 4. – P. 1176–1178.
218. **Dynes J.J., Baudais F.L., Boyd R.K.** Inter-ring dihedral angles in polychlorinated biphenyls from photoelectron spectroscopy // *Canad. J. Chem.* – 1985. – V. 63, N 6. – P. 1292–1295.
219. **Maier J.P., Turner D.W.** Steric inhibition of resonance studied by molecular photoelectron spectroscopy. Part I. – Biphenyls // *Discuss. Faraday Soc.* – 1972. – V. 54, N 1. – P. 149–167.
220. **Field L.D., Sternhell S., Tracey A.S.** The conformation of biphenyls in nematic liquid crystalline solutions. An investigation of the torsional angles in 2,6-dihalogenated derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99, N 16. – P. 5249–5153.
221. **Beaven G.H.** The study of steric effects in substituted biphenyls by ultraviolet absorption spectroscopy // *Steric Effects in Conjugated Systems* / Ed. by G.W. Gray. – London: Butterworth. – 1958. – Ch. 3. – P. 22–33.

222. Gleason B.W., Britton D. Perfluorobiphenyl, $C_{12}F_{10}$ // Cryst. Struct. Commun. – 1976. – V. 5, N 8. – P. 483–488.
223. Hamor M.J., Hamor T.A. The crystal and molecular structure of 2H-nonafluorobiphenyl // Acta Cryst. B. – 1978. – V. 34, N 3. – P. 863–866.
224. Adridge B., De Luca D., Edgar E.S.J., Emsley J.W., Furby M.I.C., Webster M. The structure of 2,2'-difluorobiphenyl in solid crystalline and liquid crystalline phases // Liq. Cryst. – 1998. – V. 24, N 4. – P. 569–581.
225. Неронова Н.Н. О кристаллической структуре декафтордифенила // Журн. структ. хим. – 1968. – Т. 9, № 1. – С. 147–148.
226. Romming C., Seip H.M., Aanesen Oymo I.-M. Structure of gaseous and crystalline 2,2'-dichlorobiphenyl // Acta Chem. Scand. A. – 1974. – V. 28, N 5. – P. 507–514.
227. Smare D.L. The crystal structure of 2-2'-dichlorobenzidine ($Cl.C_6H_3.NH_2$)₂ // Acta Cryst. – 1948. – V. 1, N 1-6. – P. 150–154.
228. Lesser D.P., De Vries A., Reed J.W., Brown G.H. Crystal structure analysis of the nematogenic compound 2,2'-dibromo-4,4'-bis(*p*-methoxybenzylideneamino)biphenyl // Acta Cryst. B. – 1975. – V. 31, N 3. – P. 653–658.
229. Field L.D., Sketton B.W., Sternhell S., White A.H. Structural studies of some 2,6(2',6')-halogen-substituted biphenyl derivatives // Austr. J. Chem. – 1985. – V. 38, N 3. – P. 391–399.
230. Littlejohn A.C., Smith J.J. The relation between configuration and conjugation in diphenyl derivatives. Part II. The dipole moments of the monohalogeno- and mononitro-diphenyls // J. Chem. Soc. – 1953. – P. 2456–2463.
231. Littlejohn A.C., Smith J.J. The relation between configuration and conjugation in diphenyl derivatives. Part IV. The dipole moments of the 2:2'-dihalogeno- and 2:2'- and 3:3'-dinitro-diphenyls // Ibid. – 1954. – P. 2552–2556.
232. Jaffe H.H., Orchin M. Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy. – New York; London: J. Wiley and Sons, 1962. – 624 p.
233. Murrell J.N. The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules. – New York; London: Acad. Press, 1964. – 328 p.
234. Аверьянов Е.М., Муратов В.М., Румянцев В.Г. Возмущения электронной структуры примесных молекул, индуцированные ориентационной упорядоченностью в нематическом жидком кристалле // ЖЭТФ. – 1985. – Т. 88, № 3. – С. 810–822.
235. Аверьянов Е.М., Муратов В.М., Румянцев В.Г., Чуркина В.А. Расщепление поляризованных полос поглощения со сложной вибронной структурой в спектрах примесных жидких кристаллов // ЖЭТФ. – 1986. – Т. 90, № 1. – С. 100–110.
236. Аверьянов Е.М., Зырянов В.Я., Жуйков В.А., Руолене Ю.И. Конформация и эффективная поляризуемость мезогенных молекул 4-*n*-алкил-4'-цианобифенилов // Ж. структ. хим. – 1983. – Т. 24, № 5. – С. 101–107.
237. Risser S.M., Wolfgang J., Ferris K.F. N-State interpretations of the first and second hyperpolarizabilities of cyanobiphenyl-based liquid crystal molecules // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. – 1998. – V. 309. – P. 133–142.
238. Ferris K.F., Exarhos G.J., Risser S.M. Relation between molecular and macroscopic properties of nematic liquid crystals // Mater. Res. Soc. Simp. Proc. – 1999. – V. 559. – P. 257–262.
239. Iglesias M.C.L., Baron M. Liquid crystal birefringence and electric dipole moment relationship with temperature, weak magnetic field and molecular geometry // J. Mol. Struct. – 1989. – V. 44, N 1. – P. 63–71.
240. Adam C.J., Clark S.J., Ackland G.J., Crain J. Conformation-dependent dipoles of liquid crystal molecules and fragments from first principles // Phys. Rev. E. – 1997. – V. 55, N 5. – P. 5641–5648.

241. **Demus D., Inukai T.** Calculation of molecular, dielectric and optical properties of 4-n-pentyl-4'-cyano-biphenyl (5CB) // *Liq. Cryst.* – 1999. – V. 26, N 9. – P. 1257–1266.
242. **Maruani J., Hernendes-Laguna A., Smeyers Y.S.** The influence of symmetry on the conformational dependences of various molecular parameters // *J. Chem. Phys.* – 1975. – V. 63, N 10. – P. 4515–4518.
243. **Maruani J., Smeyers Y.S., Hernendes-Laguna A.** The influence of symmetry on the conformational dependences of scalar and vectorial properties for double-rotor molecules // *Ibid.* – 1982. – V. 76, N 6. – P. 3123–3130.
244. **Maruani J., Toro Labbe A.** Symmetry analysis and conformational dependence of molecular properties in non-rigid systems // *Symmetries and Properties of Non-Rigid Molecules: A Comprehensive Survey* / Ed. by J. Maruani and J. Serre. – Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Comp., 1983. – P. 291–314.
245. **Zannoni C.** An internal order parameter formalism for non-rigid molecules // *Nuclear magnetic resonance of liquid crystals* / Ed. by J.W. Emsley. – Dordrecht: D. Riedel Publ. Comp., 1985. – Ch. 2. – P. 35–52.
246. **Janes E.T.** Where do we stand on maximum entropy? // *The Maximum Entropy Formalism* / Ed. by R.D. Levine and M. Tribus. – Cambridge; Massachusetts; London: MIT Press, 1979. – P. 15–118.
247. **Nomura S., Kawai H., Kimura I., Kagiya M.** General description of orientation factors in terms of expansion of orientation distribution function in a series of spherical harmonics // *J. Polym. Sci., Pt. A-2.* – 1970. – V. 8, N 2. – P. 383–400.
248. **Aver'yanov E.M.** Spectral effects of correlation between molecular conformational and orientational degrees of freedom in a nematic liquid crystal // *Mol. Mats.* – 2001. – V. 14, N 2. – P. 121–138.
249. **Аверьянов Е.М.** Оптическая и структурная анизотропия одноосного нематика, состоящего из двuosных молекул с внутренним вращением // *Опт. и спектр.* – 2002. – Т. 93, № 6. – С. 944–952.
250. **Maier J.P., Turner D.W.** Steric inhibition of resonance studied by molecular photoelectron spectroscopy. Part II. Phenylenthethylenes // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part II.* – 1973. – V. 68, N 1. – P. 196–206.
251. **Maier J.P., Turner D.W.** Steric inhibition of resonance studied by molecular photoelectron spectroscopy. Part III. Anilines, phenoles and related compounds // *Ibid.* – 1973. – V. 69, N 4. – P. 521–531.
252. **Klessinger M., Rademachet P.** Conformational analysis by photoelectron spectroscopy // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1979. – V. 18, N 4. – P. 826–837.
253. **Modelli A., Distefano G., Jones D.** Application of electron transmission spectroscopy to conformational studies: electron affinities of methyl-substituted biphenyls // *Chem. Phys. Lett.* – 1983. – V. 82, N 3. – P. 489–492.
254. **Rettig W., Gleiter R.** Dependence of intramolecular rotation in *p*-cyano-*N,N*-dialkyl-anilines on the twist angle. A fluorescence, UV absorption, and photoelectron spectroscopic study // *J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89, N 22. – P. 4676–4680.
255. **Akiyama M., Watanabe T., Kakihara M.** Internal rotation of biphenyl in solution studied by IR and NMR spectra // *Ibid.* – 1986. – V. 90, N 9. – P. 1752–1755.
256. **Mizuno M., Shinoda T.** Internal rotation of *N*-(*p*-methoxy-benzylidene)-*p*-*n*-butyl-aniline (MBBA) // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1981. – V. 69, N 1-2. – P. 103–119.
257. **Braude E.A., Sondheimer F.** Studies of light absorption. Part XI. Substituted benzaldehydes, acetophenons and related compounds. The effect of steric conformation on the electronic spectra of conjugated systems // *J. Chem. Soc.* – 1955. – P. 3754–3765.
258. **Favini G., Bellobono I.R.** Spettri elettronici di benzilidenaniline alogenosostituite // *Gazz. Chim. Ital.* – 1966. – V. 96. – P. 1423–1431.

259. **Gawinecki R.** Electronic absorption spectra of aromatic Schiff bases. Part IV. Molecular conformation of benzylideneanilines // *Polish J. Chem.* – 1986. – V. 60, N 3. – P. 831–836.
260. **Gawinecki R.** Steric effects in the UV-Visible spectra of benzylidene-anilines. I. Alkyl derivatives of n-(p-nitrobenzylidenes)-p-R-anilines // *Canad. J. Spectr.* – 1986. – V. 31, N 3. – P. 59–63.
261. **Shimizu Y., Ikegami A., Nojima. M., Kusabayashi S.** Mesomorphic thermal stability of 3-(4-alkoxybenzylideneamino)-dibenzofurans and 3-(4-alkoxybenzylidene-amino)-dibenzothiophenes // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1986. – V. 133. – P. 111–123.
262. **Минкин В.И., Жданов Ю.А., Медянцева Е.А., Остроумов Ю.А.** Взаимодействие электронных и пространственных факторов строения в молекулах ароматических азометинов // *Азометины. Структура, свойства и применение* / Под ред. Ю.А. Жданова. – Ростов-на-Дону: Изд.-во РГУ, 1967. – С. 72–95.
263. **Akaba R., Tokumru K., Kobayashi T.** Electronic syructures and conformations of N-benzylideneanilines. I. Electronic absorption spectral study combined with CNDO/S CI calculations // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1980. – V. 53, N 7. – P. 1993–2001.
264. **Измаильский В.А., Федоров Ю.А.** Спектры производных бензилиденанилина и проблема акомпланарности // *Азометины. Структура, свойства и применение* / Под ред. Ю.А. Жданова. – Ростов-на-Дону: Изд.-во РГУ, 1967. – С. 96–111.
265. **Scheuer-Lamalle B., Durocher G.** Electronic spectroscopy of aromatic Schiff's bases. I. Electronic absorption spectra of para-substituted benzylideneanilines // *Canad. J. Spectr.* – 1976. – V. 21, N 6. – P. 165–171.
266. **Gawinecki R.** Struktura i widma absorpcyjne UV-VIS aromatycznych zapad Schiffa // *Widomosti Chemiczne.* – 1977. – V. 31, N 3. – P. 685–700.
267. **Gawinecki R., Muzalewski F.** Electronic absorption spectra of aromatic Schiff bases. Part I. P-nitrobenzylideneanilines // *Polish J. Chem.* – 1980. – V. 54, N 6. – P. 1177–1183; Part II. Terephthaldehyde derivatives. – Ibid. – 1981. – V. 55, N 3. – P. 565–572; Part III. P-phenylenediamine derivatives. – Ibid. – 1984. – V. 58, N 5/6. – P. 1091–1098.
268. **Болотин Б.М., Этинген Н.Б., Ластовский Р.П., Зерюкина Л.С., Сафина Р.У.** Влияние акомпланарности на жидкокристаллические свойства азометинов // *Ж. орг. хим.* – 1977. – Т. 13, № 2. – С. 375–378.
269. **Bruylants A., Leroy G., Van Meerssche M.** Structures des cyanostilbenes. Part II. Spectre U-V et configuration de quelques cyanostilbenes // *Bull. Soc. Chim. Belg.* – 1960. – V. 69, N 1. – P. 5–23.
270. **Clark E.R., Williams S.G.** The conformations of aromatic ethers as determined from their ultraviolet absorption spectra // *J. Chem. Soc. Pt. B.* – 1967. – P. 859–866.
271. **Rettig W., Rotkiewich K., Rubaszewska W.** Twist angle dependent mesomerism and spectroscopy in substituted anilines: absorption and fluorescence spectra of indoline derivatives as planar model compound // *Spectrochim. Acta. Pt. A.* – 1984. – V. 40, N 3. – P. 241–249.
272. **Аверьянов Е.М.** Конформационная статистика молекул с внутренним вращением и форма полос их электронного поглощения // *Опт. и спектр.* – 1994. – Т. 77, № 4. – С. 567–571.
273. **Аверьянов Е.М.** Дихроизм поглощения примесных молекул с внутренним вращением в нематическом жидком кристалле // *Там же.* – 2001. – Т. 90, № 1. – С. 55–62.
274. **Зайцев В.Ф., Храмова Г.И.** Определение конформаций некоторых ненасыщенных ароматических углеводов рефрактометрическим методом // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1973. – № 9. – С. 1968–1972.
275. **Гартман Г.А., Пак В.Д.** Исследование конформационного эффекта заместителей в анилах методом ПМР // *Ж. структ. хм.* – 1984. – Т. 25, № 3. – С. 39–42.

276. Pivovarova N.S., Boldeskul I.E., Shelyagenko S.V., Fialkov Yu.A. Conformational analysis of MBBA fluorinated analogues by ^1H - and ^{13}C - NMR // *J. Mol. Struct.* – 1988. – V. 174, N 2. – P. 297–302.
277. Пивоварова Н.С., Болдескул И.Е., Пеньковский В.В., Шеляженко С.В., Филалков Ю.А. Фторированные аналоги 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилина. Влияние электронных свойств концевых заместителей на конформацию молекул в растворе // *Ж. общ. хим.* – 1988. – Т. 58, № 6. – С. 1360–1367.
278. Akaba R., Sakuragi H., Tokumaru K. Multiple substituent effect on ^{13}C chemical shifts of n-benzylidenefnilies. Evidence for substituent–substituent interactions and their implications of conformational changes with substituents // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1985. – V. 58, N 4. – P. 1186–1195.
279. Kurland R.J., Wise W.B. The proton magnetic resonance spectra and rotational barriers of 4,4'-substituted biphenyls // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – V. 86, N 9. – P. 1877–1879.
280. Roberts R.M.G. Conformational analysis of biphenyls using ^{13}C NMR spectroscopy // *Magn. Res. in Chem.* – 1985. – V. 23, N 1. – P. 52–54.
281. Touillaux R., Tinant B., Van Meerssche M., Weiler J., Leroy G. Effects de substituants et conformation de stilbenes // *Spectrochim. Acta. Pt. A.* – 1989. – V. 45, N 12. – P. 1197–1200.
282. Бобров А.В., Стерин Х.Е. Спектроскопическое изучение взаимной ориентации фенильных колец в молекуле дифенила // *Опт. и спектр.* – 1963. – Т. 15, № 1. – С. 130–131.
283. Бобров А.В., Стерин Х.Е. Спектроскопическое изучение изменения сопряжения при переходе из кристаллического состояния в жидкое // *Там же.* – 1964. – Т. 17, № 4. – С. 625–626.
284. Бобров А.В., Гупта В.П. Влияние агрегатного состояния на сопряжение в молекулах дипиридилов // *Там же.* – 1967. – Т. 23, № 4. – С. 634–636.
285. Schmid E.D., Topsom R.D. Raman intensity and conjugation. A Raman study of non-planarity in substituted styrenes, biphenyls and stilbenes // *J. Raman Spectr.* – 1983. – V. 14, N 3. – P. 191–193.
286. Мухтаров Э.И., Сидоров Н.В., Красюков Ю.Н. Конформационное разупорядочение молекул в кристалле дифенила вблизи точки плавления // *Ж. прикл. спектр.* – 1987. – Т. 47, № 5. – С. 820–824.
287. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977. – 512 с.
288. Basiansen O., Gundersen S., Samdal S. Structure and barrier to internal rotation of biphenyl derivatives in the gaseous state. Part 5. A reinvestigation of the molecular structure and the internal rotation of perfluorobiphenyl // *Acta Chem. Scand.* – 1989. – V. 43, N 1. – P. 6–10.
289. Celebre G., Longeri M., Sicilia E., Emsley J.W. The angle of twist between the two phenyl rings in the nematic liquid crystal 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl // *Liq. Cryst.* – 1990. – V. 7, N 5. – P. 731–737.
290. Emsley J.W., Horne T.J., Zimmermann H., Celebre G., Longeri M. The structure and orientational ordering of 4-methoxy-4'-cyanobiphenyl in the nematic mesophase // *Ibid.* – 1990. – V. 7, N 1. – P. 1–13.
291. Emsley J.W., Horne T.J., Celebre G., De Luca G., Longeri M. Angle of twist between the two rings of 4-cyanobiphenyl when dissolved in liquid-crystalline solvents // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – V. 88, N 12. – P. 1679–1684.
292. Di Bari L., Veracini C.A., Zannoni C. An internal order approach to the investigation of intramolecular rotations in liquid crystals by NMR // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – V. 143, N 3. – P. 263–269.

293. Catalano D., Di Bari L., Veracini C.A., Shilstone G.N., Zannoni C. A maximum-entropy analysis of the problem of the rotameric distribution for substituted biphenyls studied by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy in nematic liquid crystals // J. Chem. Phys. – 1991. – V. 94, N 5. – P. 3928–3935.
294. Celebre G., De Luca G., Longeri M., Catalano D., Veracini C.A., Emsley J.W. Structure of biphenyl in a nematic liquid-crystalline solvent // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1991. – V. 87, N 16. – P. 2623–2627.
295. Berardi B., Spinuzzi F., Zannoni C. A new maximum entropy conformational analysis of biphenyl in liquid crystal solution // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. – 1996. – V. 290. – P. 245–253.
296. Аверьянов Е.М. Конформационный и ориентационный порядок молекул в нематической фазе // Ж. структ. хим. – 2001. – Т. 42, № 4. – С. 723–732.
297. Fernholt L., Romming C., Samdal S. On the structure of 2,2'-bipyrimidine. Gas and solid phase structure and barrier to internal rotation // Acta Chem. Scand. A. – 1981. – V. 35, N 9. – P. 717–715.
298. Шильников В.И., Кузьмин В.С., Стручков Ю.Т. Вычисление объемов и поверхностей атомов и молекул // Журн. структ. хим. – 1993. – Т. 34, № 4. – С. 98–106.
299. Аверьянов Е.М. Конформационная статистика молекул и измеряемые углы внутреннего вращения // Журн. структ. хим. – 2002. – Т. 43, № 2. – С. 387–390.
300. Аверьянов Е.М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. – Новосибирск: Наука, Сиб. Отд.-ние. 1999. – 552 с.
301. Aver'yanov E.M. Influence of torsional rigidity of molecules and intermolecular interactions on measured angles of internal rotations // Mol. Maters. – 2001. – V. 14, N 4. – P. 291–301.
302. Miyano K. Raman polarization rates and order parameters of a nematic liquid crystal // J. Chem. Phys. – 1978. – V. 69, N 11. – P. 4807–4813.
303. Piskin S.J., Van Gunsteren W.F., Van Duijnen P.Th., De Jeu W.H. A molecular dynamic study of 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl // Mol. Phys. – 1989. – V. 6, N 3. – P. 357–371.
304. Kubo R. General cumulant expansion method // J. Phys. Soc. Jpn. – 1962. – V. 17, N 5. – P. 1100–1120.
305. Аверьянов Е.М., Минеев Л.И. Изменение конформации и электронной структуры молекул при фазовых переходах в одноосном жидком кристалле // Ж. структ. хим. – 1986. – Т. 27, № 2. – С. 82–87.
306. Аверьянов Е.М. Спектральные особенности нематического жидкого кристалла, состоящего из двuosных молекул с внутренним вращением // Опт. и спектр. – 2003. – Т. 95, № 1. – С. 67–76.
307. Averyanov E.M., Primak A.N. Structural ordering and spectral properties of smectic A with biaxial molecules // Liq. Cryst. – 1991. – V. 10, N 4. – P. 555–568.
308. Аверьянов Е.М. Универсальная связь параметров ориентационного порядка матрицы и примеси в нематических жидких кристаллах // Кристаллография. – 1990. – Т. 35, № 4. – С. 967–973.
309. Averyanov E.M. Relation between orientational order parameters of matrix and probe in nematic liquid crystals // Nuovo Cimento. – Pt. D. – 1990. – V. 12D, N 9. – P. 1281–1291.
310. Heilbronner E. Azulenes / Non-Benzenoid Aromatic Compounds / Ed. by D. Ginsburg. – New York: Intersci. Publ., 1959. – Ch. V. – P. 171–276.
311. Аверьянов Е.М. Смешивание молекулярных возбуждений в одноосном жидком кристалле // ЖЭТФ. – 1995. – Т. 108, № 1. – С. 258–280.

312. **Kirov N., Sabeva M., Ratajczak H.** Orientational order parameter S_2 of some 4-cyano-4'-n-alkylbiphenyls and 4-cyano-4'-n-alkoxybiphenyls // *Adv. Mol. Relax. Interact. Processes.* – 1982. – V. 22, N 3. – P. 145–158.
313. **Kirov N., Simova P.** *Vibrational Spectroscopy of Liquid Crystals.* – Sofia: Bulgarian Acad. Sci., 1984. – 329 p.
314. **Susigawa H., Toriumi H., Watanabe H.** Time-resolved FT-IR analysis of electric-field-induced reorientation dynamics in nematic 4-pentyl-(4-cyanophenyl)-cyclohexane liquid crystals // *Mol. Cryst – Liq. Cryst.* – 1992. – V. 214. – P. 11–22.
315. **Binder H., Schmiedel H., Lantzsch G., Cramer C., Klose G.** Molecular ordering in microconfined liquid crystals: An infrared linear dichroism study // *Liq. Cryst.* – 1996. – V. 21, N 3. – P. 415–426.
316. **Shilov S.V., Skupin H., Kremer F., Gebhard E., Zentel R.** Segmental orientation and mobility of ferroelectric liquid crystal polymers // *Ibid.* – 1997. – V. 22, N 2. – P. 203–210.
317. **Verma A.L., Zhao B., Jiang S.M., Sheng J.C., Ozaki Y.** Dynamics of electric-field-induced molecular reorientation and segmental mobility in the smectic-C* phase of a ferroelectric liquid crystal: Faster reorientation of cores than the alkyl chains revealed by time-resolved infrared spectroscopy // *Phys. Rev. E.* – 1997. – V. 56, N 3. – P. 3053–3060.
318. **Румянцев В.Г., Блинов Л.М.** Оптические свойства жидкокристаллических матриц для спектроскопии в видимой и УФ области спектра // *Опт. и спектр.* – 1979. – Т. 47, № 2. – С. 324–326.
319. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф.** Ориентационная упорядоченность и поляризуемость конформационно неустойчивых молекул в жидком кристалле // *Ж. структ. хим.* – 1986. – Т. 27, № 5. – С. 73–77.
320. **Аверьянов Е.М.** Дисперсия показателей преломления в нематических жидких кристаллах // *Оптич. журн.* – 1997. – Т. 64, № 5. – С. 18–25.
321. **Luckhurst G.R.** Molecular field theories of nematics // *The Molecular Physics of Liquid Crystals* / Ed. by G.R. Luckhurst and G.W. Gray. – London; New York; San Francisco: Acad. Press, 1979. – Ch. 4. – P. 85–139.
322. **Straley J.P.** Ordered phases of a biaxial particles // *Phys. Rev. A.* – 1974. – V. 10, N 5. – P. 1881–1887.
323. **Туманян Н.П., Соколова Е.П.** Молекулярно-статистическое рассмотрение системы асимметричных параллелепипедов в качестве модели нематических жидких кристаллов. I. Термодинамические функции и ориентационная упорядоченность // *Ж. физ. хим.* – 1984. – Т. 58, № 10. – С. 2444–2447.
324. **Mulder B.** Isotropic-symmetry-breaking bifurcations in a class of liquid-crystal moles // *Phys. Rev. A.* – 1989. – V. 39, N 1. – P. 360–370.
325. **Gelbart W.M., Barboy B.** On the form of the free energy for uniaxially ordered liquids // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1979. – V. 55, N 1/2. – P. 209–226.
326. **Gelbart W.M., Barboy B.** A van der Waals picture of the isotropic-nematic liquid crystal phase transition // *Acc. Chem. Res.* – 1980. – V. 13, N 2. – P. 290–296.
327. **Герасимов А.А.** Межмолекулярные взаимодействия в мезофазе // *Укр. физ. журн.* – 1982. – Т. 27, № 9. – С. 1314–1320.
328. **Mulder B.M., Ruijgrok Th.W.** A theory for nematic liquids with biaxial molecules // *Physica. A.* – 1982. – V. 113, N 1. – P. 145–167.
329. **Ferrarini A., Moro G.J., Nordio P.L., Luckhurst G.R.** A shape model for molecular ordering in nematics // *Mol. Phys.* – 1992. – V. 77, N 1. – P. 1–15.
330. **Ferrarini A., Luckhurst G.R., Nordio P.L., Roskilly S.J.** Prediction of the transitional properties of liquid crystal dimers. A molecular field calculation based on the surface tensor parametrization // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 100, N 2. – P. 1460–1469.

331. Luckhurst G.R., Zannoni C., Nordio P.L., Segre U. Molecular field theory for uniaxial nematic liquid crystals formed by noncylindrically symmetric molecules // *Mol. Phys.* – 1975. – V. 30, N 5. – P. 1345–1358.
332. Emsley J.W., Luckhurst G.R., Stockley C.P. The deuterium and proton-N.M.R. spectra of the partially deuterated nematic liquid crystal 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl // *Ibid.* – 1981. – V. 44, N 3. – P. 565–580.
333. Bergersen B., Palfy-Muhoray P., Dunmur D. Uniaxial nematic phase in fluids of biaxial particles // *Liq. Cryst.* – 1988. – V. 3, N 3. – P. 347–352.
334. Аверьянов Е.М. Флуктуации ориентационной упорядоченности и отклик на внешнее поле одноосного нематика с двuosными молекулами // *ФТТ.* – 2003. – Т. 45, № 5. – С. 943–952.
335. Priest R.C. Comment on the rank two spherical harmonic model for nematic liquid crystal // *Solid St. Commun.* – 1975. – V. 17, N 4. – P. 519–521.
336. Tjpto-Margo B., Evans G.T. The Onsager theory of the isotropic – nematic liquid crystal transition: Biaxial particles in uniaxial phases // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 94, N 6. – P. 4546–4556.
337. Chandrakumar T., Polson J.M., Burnell E.E. A multiple-quantum ^1H NMR study of conformational biasing of biphenyl in a nematic liquid crystal // *J. Magn. Res. A.* – 1996. – V. 118, N 2. – P. 264–271.
338. Аверьянов Е.М. Структурные эффекты самоорганизации двuosных молекул с внутренним вращением в нематическом жидком кристалле // *Ж. структ. хим.* – 2003. – Т. 44, № 4. – С. 669–677.
339. Bunning J.D., Crellin D.A., Faber T.E. The effect of molecular biaxiality on the bulk properties of some nematic liquid crystals // *Liq. Cryst.* – 1986. – V. 1, N 1. – P. 37–51.
340. Kocot A., Wrzalik R., Kruk G., Vij J.K. Study of IR dichroism and order para-meter in liquid crystalline polymer using infrared spectroscopy // *Mol. Mats.* – 1992. – V. 1, N 4. – P. 273–279.
341. Vij J.K., Kocot A., Kruk G., Wrzalik R., Zentel R. Infrared dichroism and vibrational spectroscopy of a side chain polyacrylate liquid crystalline polymer // *Mol. Cryst. –Liq. Cryst.* – 1993. – V. 237, N 3-4. – P. 337–350.
342. Blinov L.M., Tournilhac F. Infrared dichroism of mesophases formed by polyphilic molecules. 1. Development of the technique and study of compounds with one long perfluorinated tail // *Mol. Mats.* – 1993. – V. 3, N 1. – P. 93–111.
343. Blinov L.M., Tournilhac F. Infrared dichroism of mesophases formed by polyphilic molecules. 2. Study of compounds with two long perfluorinated tails // *Ibid.* – 1993. – V. 3, N 2. – P. 169–184.
344. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. – М: Изд-во иностр. лит., 1957. – 444 с.
345. Kiefer R., Baur G. Molecular biaxiality in nematic liquid crystals as studied by infrared dichroism // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1989. – V. 174, N 1. – P. 101–126.
346. Thulstrup E., Michl J. Elementary Polarization Spectroscopy. – New York: VCH Publ., 1989. – 167 p.
347. Zwetkoff V.N. Über die Molekularordnung in der anisotrop-flüssigen Phase // *Acta Physicochim. USSR.* – 1942. – B. 16, N 1-3. – S. 132–147.
348. Аверьянов Е.М. Продольная восприимчивость одноосного нематика // *ЖЭТФ.* – 1990. – Т. 97, № 3. – С. 855–862.
349. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М: Наука, 1987. – 272 с.
350. Kato M., Higashi M., Taniguchi Y. Effect of pressure on the internal rotation angle of biphenyl in carbon disulfide // *J. Chem. Phys.* – 1988. – V. 89, N 9. – P. 5417–5421.

351. **Palfy-Muhoray P., Balzarini D.A., Dunmur D.A.** Local field anisotropy in nematic liquid crystals // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1984. – V. 110, N 3-4. – P. 315–330.
352. **Kats E.I., Abalyan T.V.** Ordering and phase transitions in liquid crystals // *Phase Trans.* – 1991. – V. 29, N 2. – P. 237–268.
353. **Pershan P.S., Prost J.** Landau theory of the reentrant nematic – smectic A phase transition // *J. de Phys. (Fr.). Lett.* – 1979. – V. 40, N 2. – P. 2730.
354. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф.** Анизотропия локального поля в одноосных жидких кристаллах // *ЖЭТФ.* – 1984. – Т. 86, № 6. – С. 2111–2122.
355. **Boden N., Clark L.D., Bushby R.J., Emsley J.W., Luckhurst G.R., Stockley C.P.** A deuterium N.M.R. study of chain ordering in the liquid crystals 4,4'-di-n-heptyloxyazoxybenzene and 4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl // *Mol. Phys.* – 1981. – V. 42, N 3. – P. 565–594.
356. **Seelig J.** On the flexibility of hydrocarbon chains in lipid bilayers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – V. 93, N 20. – P. 5017–5022.
357. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Корец А.Я., Шабанов В.Ф., Адоменас П.В.** Критический рост флуктуаций изгиба молекул и характер фазового перехода нематик – изотропная жидкость // *Письма в ЖЭТФ.* – 1980. – Т. 31, № 5. – С. 511–514.
358. **Kloczkowskii A., Luckhurst G.R., Phippen R.W.** A visual representation for the shapes of flexible mesogenic molecules // *Liq. Cryst.* – 1988. – V. 3, N 2. – P. 185–194.
359. **Wilson M.R., Allen M.P.** Computer simulation study of liquid crystal formation in semi-flexible system of linked hard spheres // *Mol. Phys.* – 1993. – V. 80, N 2. – P. 277–295.
360. **Wilson M.R.** Molecular dynamics simulation of semi-flexible mesogens // *Ibid.* – 1994. – V. 81, N 3. – P. 675–690.
361. **Destrade C., Guillon F., Gasparoux H.** Application de la diffusion Raman a la determination de l'chaines alkyl dans denx series homologues de composes nematogenes // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1976. – V. 36, N 1/2. – P. 115–126.
362. **Черкашина Р.М., Толмачев А.В., Тищенко В.Г.** Влияние анизотропии молекулярной поляризуемости на температуры фазовых переходов холестерической мезофазы // *Ж. физ. хим.* – 1980. – Т. 54, № 9. – С. 2381–2383.
363. **Baessler H., Labes M.M.** Helical twisting power of steroidal solutes in cholesteric mesophases // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V. 52, N 2. – P. 631–637.
364. **Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф.** Структурная и молекулярно-оптическая анизотропия холестерических жидких кристаллов // *Кристаллография.* – 1979. – Т. 24, № 5. – С. 992–997.
365. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Зырянов В.Я., Дените Ю.И., Шабанов В.Ф.** «Неклассическая» температурная зависимость параметра порядка в нематических жидких кристаллах // *ФТТ.* – 1982. – Т. 24, № 11. – С. 3279–3282.
366. **Baumann C., Marcerou J.P., Rouillon J.C., Prost J.** Pretransitional effects in isotropic phases close to nematic, nematic discoid and columnar phases // *J. de Phys. (Fr.).* – 1984. – V. 45, N 3. – P. 451–458.
367. **Cladis P.E.** The re-entrant nematic, enhanced smectic A phases and molecular composition // *Mol. Cryst – Liq. Cryst.* – 1981. – V. 67. – P. 177–192.
368. **Vaz N.A.P., Yaniv Z., Doane J.W.** ^2H NMR measurements of the molecular orientational ordering in a reentrant liquid-crystalline mixture // *Chem. Phys. Lett.* – 1983. – V. 98, N 4. – P. 354–358.
369. **McMillan W.L.** Simple molecular model for the smectic A phase of liquid crystals // *Phys. Rev. A.* – 1971. – V. 4, N 3. – P. 1238–1246.

370. Achard M.F., Hardouin F., Sigaud G., Gasparoux H. Orientational order and enthalpic measurements on binary mixtures at the $N-S_A$ transition: Comparison with McMillan's model // *J. Chem. Phys.* – 1976. – V. 65, N 4. – P. 1387–1392.
371. Achard M.F., Gasparoux H., Hardouin F., Sigaud G. Advances in the investigation of the nematic-smectic A transition: Magnetic study of mixtures of mesomorphic compounds // *J. de Phys. (Fr.)*. – Colloq. C3. – 1976. – V. 37, N 6. – P. C3-107–C3-112.
372. Sigaud G., Hardouin F., Achard M.F., Gasparoux H. Anomalous transitional behavior in mixtures of liquid crystals: A new transition of S_A-S_A type? // *J. de Phys. (Fr.)*. – Colloq. C3. – 1979. – V. 40, N 4. – P. C3-356–C3-359.
373. Аверьянов Е.М. Структурная и оптическая анизотропия одноосных жидких кристаллов: Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. – Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1991. – 70 с.
374. Fung B.M., Poon C.-D., Gangoda M., Enwall E.L., Diep D., Bui C.V. Nematic and smectic ordering of 4-octyl-4'-cyanobiphenyl studied by Carbon-13 NMR // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1986. – V. 141, N 1. – P. 267–277.
375. Deloche B., Charvolin J., Liebert L., Strzelecki J. Deuteron magnetic resonance study of molecular order in TBBA // *J. de Phys. (Fr.)*. – Colloq. C1. – 1975. – V. 36, N 3. – P. C1-21–C1-26.
376. Deloche B., Charvolin J. Deuteron magnetic resonance comparison of mesogen molecules with octyl and octyloxy end-chains // *J. de Phys. (Fr.)*. – 1976. – V. 37, N 12. – P. 1497–1504.
377. Береснев Л.А., Блинов Л.М., Пурванецкас Г.В. Критическое поведение жидкого кристалла вблизи фазового перехода между двумя сегнетоэлектрическими фазами // *Письма в ЖЭТФ*. – 1980. – Т. 31, № 1. – С. 37–41.
378. McMillan W.L. X-ray scattering from liquid crystals. 1. Cholesteryl nonanoate and myristate // *Phys. Rev. A*. – 1972. – V. 6, N 3. – P. 936–947.
379. Bartolino R., Malthete J., Barra O. Molecular structure and elastic behavior of SmA liquid crystals // *J. de Phys. (Fr.)*. – 1980. – V. 41, N 4. – P. 365–368.
380. Huser B., Spiess W. Macroscopic alignment of discotic liquid-crystalline polymers in a magnetic field // *Macromol. Chem. Rapid Commun.* – 1988. – V. 9, N 4. – P. 337–343.
381. Leisen J., Werth M., Boeffel C., Spiess H.W. Molecular dynamics at the glass transition: One-dimensional and two dimensional nuclear magnetic resonance studies of a glass-forming discotic liquid crystal // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 97, N 5. – P. 3749–3759.
382. Goldfarb D., Luz Z., Zimmermann H. A deuterium NMR study of the discotic mesophase of hexa-hexyloxytriphenylene // *J. de Phys. (Fr.)*. – 1981. – V. 42, N 9. – P. 1303–1311.
383. Wang T., Yan D., Luo J., Zhou E., Karthaus O., Ringsdorf H. Structure and order of the discotic compound 2,3,6,7,10,11-hexakisphenyloxytriphenylene as revealed by diffraction and molecular simulation studies // *Liq. Cryst.* – 1997. – V. 23, N 6. – P. 869–878.
384. Li G., Luo J., Wang T., Zhou E., Huang J., Bengs H., Ringsdorf H. Structure and conformation of 2,3,6,7,10,11-hexakisphenyloxytriphenylene by TEM and computer simulation // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1998. – V. 309. – P. 73–91.
385. Charra F., Cousty J. Surface-induced chirality in a self-assembled monolayer of discotic liquid crystal // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80, N 8. – P. 1682–1685.
386. Goldfarb D., Luz Z., Zimmermann H. Deuterium magnetic resonance in the discotic columnar mesophases of hexaalkoxytriphenylenes: The conformation of the aliphatic side chains // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 78, N 12. – P. 7065–7072.

387. **Cheng G.Q., Dong R.Y.** Orientational ordering of rod- and disc-like mesogens with flexible alkyl chains // *J. Chem. Phys.* – 1988. – V. 89, N 5. – P. 3308–3313.
388. **Yang X., Nitzsche S.A., Hsu S.L., Collard D., Thakur R., Lillya C.P., Stidham H.D.** Spectroscopic analysis of discotic liquid-crystalline molecules and polymers on external surfaces // *Macromolecules.* – 1989. – V. 22, N 6. – P. 2611–2617.
389. **Ahmed F.R., Trotter J.** The crystal structure of triphenylene // *Acta Crystallogr.* – 1963. – V. 16, N 3. – P. 503–508.
390. **Ferraris G., Jones D.W., Yerkess J.** A neutron study of the crystal and molecular structure of triphenylene // *Z. Kristallogr.* – 1973. – Bd. 138, H. 1. – S. 113–128.
391. **Mourney B., Perbet J.N., Hareng M., Le Berre S.** Physical parameters of a fluid discotic mesophase // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1982. – V. 84. – P. 193–199.
392. **Ohtman T., Jebari M.M., Gharbi A., Durand G.** Bend orientational diffusivity measurement by light beating spectroscopy in a disc-like thermotropic nematic phase (N_D) // *Ibid.* – 1996. – V. 281. – P. 145–153.
393. **Raghunatan R., Madhusudana N.V., Chandrasekhar S., Destrade C.** Bend and splay elastic constants of a discotic nematic // *Ibid.* – 1987. – V. 148. – P. 77–83.
394. **Warmerdam T., Frenkel D., Zijlstra R.J.** Measurements of the ratio of the Frank constants for splay and bend deformations in nematic of disc-like molecules // *J. de Phys. (Fr.)*. – 1987. – V. 48, N 2. – P. 319–327.
395. **Phillips T.J., Jones J.C., McDonnell D.G.** On the influence of short-range order upon the physical properties of triphenylene nematic discogens // *Liq. Cryst.* – 1993. – V. 15, N 2. – P. 203–215.
396. **Де Жё В.Г.** Физические свойства жидкокристаллических веществ. – М.: Мир, 1982. – 152 с.
397. **Phillips T.J., Minter V.** On the observation of flow-induced order in the isotropic phase of a nematic discogen // *Liq. Cryst.* – 1996. – V. 20, N 2. – P. 243–245.
398. **Капустин А.П.** Экспериментальные исследования жидких кристаллов. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
399. **Levelut A.M., Hardouin F., Gasparoux H., Destrade C., Tinh N.H.** X-ray investigation and magnetic field effects on a nematic phase of disc-like molecules // *J. de Phys. (Fr.)*. – 1981. – V. 42, N 1. – P. 147–152.
400. **Аверьянов Е.М.** Структурная и молекулярно-оптическая анизотропия дискоидного возвратного нематика // *Кристаллография.* – 1997. – Т. 42, № 1. – С. 145 – 149.
401. **Аверьянов Е.М.** Ориентационная упорядоченность, конформация и поляризуемость молекул в возвратной фазе дискоидного нематика // *Ж. структ. химии.* – 1997. – Т. 38, № 1. – С. 89–97.
402. **Phillips T.J., Jones J.C.** On the refractive indices, polarizabilities and order parameter of a nematic discogenic mixture // *Liq. Cryst.* – 1993. – V. 16, N 5. – P. 805–812.
403. **Singh K., Singh U.P., Singh S.** Statistical mechanical theory for discotic liquid crystals. Discotic nematic–isotropic transition properties // *Ibid.* – 1988. – V. 3, N 5. – P. 617–629.
404. **Lahiri T.K., Singh S.** On the discotic nematic–isotropic transition properties: Effect of quadrupole interaction // *Indian J. Phys.* – 1992. – V. 66A, N 5. – P. 619–628.
405. **Singh K., Padney N.S., Lahiri T.K.** Perturbation theory for discotic nematic liquid crystal of axially symmetric molecules: Effect of dispersion interaction // *Liq. Cryst.* – 1999. – V. 26, N 7. – P. 999–1005.
406. **Singh K., Singh S., Lahiri T.K.** Properties of the discotic-nematic to isotropic transition: Influence of short-range orientational order // *Ibid.* – 2000. – V. 27, N 11. – P. 1431–1436.

407. **De Luca M.D., Neal M.P., Care C.M.** Molecular dynamics simulations of discotic liquid crystals using a hybrid Gay-Berne Luckhurst-Romano potential // *Ibid.* – 1994. – V. 16, N 2. – P. 257–266.
408. **Emerson A.P.J., Luckhurst G.R., Whatling S.G.** Computer simulation studies of anisotropic systems. XXIII. The Gay-Berne discogen // *Mol. Phys.* – 1994. – V. 82, N 1. – P. 113–124.
409. **Bates M.A., Luckhurst G.R.** Computer simulation studies of anisotropic systems. XXVI. Monte Carlo investigations of a Gay-Berne discotic at constant pressure // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 104, N 17. – P. 6696–6709.
410. **Veerman J.A.C., Frenkel D.** Phase behavior of disklike hard-core mesogens // *Phys. Rev. A.* – 1992. – V. 45, N 8. – P. 5632–5648.
411. **Eppenga R., Frenkel D.** Monte Carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard platelets // *Mol. Phys.* – 1984. – V. 52, N 6. – P. 1303–1334.
412. **Сонин А.С.** Лиотропные нематики // *УФН.* – 1987. – Т. 153, № 2. – С. 273–310.
413. **Galerne Y.** Biaxial nematics // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1988. – V. 165. – P. 131–149.
414. **Praefcke K., Kohne B., Gündogan B., Singer D., Demus D., Diele S., Pelzl G., Bakowsky H.** News on biaxial nematic liquid crystals // *Ibid.* – 1991. – V. 198. – P. 393–405.
415. **Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Шабанов В.Ф., Адоменас П.В.** Изучение ориентационной упорядоченности и фазовых переходов в ЖК 4-алкил-4'-цианобифенилах методом поляризационной ИК-спектроскопии // *Кристаллография.* – 1982. – Т. 27, № 2. – С. 333–341.
416. **Вукс М.Ф.** Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. – 320 с.
417. **Kawata K.** Orientation control and fixation of discotic liquid crystal // *Chem. Record.* – 2002. – V. 2. – P. 59–80.
418. **Rutar V., Blinc R., Vilfan M., Zann A., Dubois J.C.** ^{13}C NMR study of molecular ordering in a discotic columnar mesophase // *J. de Phys. (Fr.).* – 1982. – V. 43, N 5. – P. 761–765.
419. **Shen X., Dong R.Y., Boden N., Bushby R.J., Martin P.S., Wood A.** Orientational ordering and dynamics in the columnar phase of discotic liquid crystal studied by deutron NMR spectroscopy // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 108, N 10. – P. 4324–4332.
420. **Аверьянов Е.М., Гуняков В.А., Корец А.Я., Акопова О.Б.** Экспериментальное решение проблемы локального поля в дискотических жидких кристаллах // *Письма в ЖЭТФ.* – 1999. – Т. 70, № 1. – С. 30–35.
421. **Аверьянов Е.М., Гуняков В.А., Корец А.Я., Акопова О.Б.** Спектральные особенности поляризованного поглощения света и анизотропия локального поля в дискотике D_{ho} // *Опт. и спектр.* – 2000. – Т. 88, № 6. – С. 979–986.
422. **Кац Е.И.** Об одной модели жидкого кристалла // *ЖЭТФ.* – 1978. – Т. 75, № 5. – С. 1819–1827.
423. **Кац Е.И., Монастырский М.И.** Фазовые превращения в дискотических жидких кристаллах // *Письма в ЖЭТФ.* – 1981. – Т. 34, № 10. – С. 543–546.
424. **Kats E.I., Monastyrsky M.I.** Ordering in discotic liquid crystals // *J. de Phys. (Fr.).* – 1984. – V. 45, N 4. – P. 709–714.
425. **Swift J., Andereck B.S.** Static and dynamics near the nematic–columnar phase transition in liquid crystals // *J. de Phys. (Fr.). Lett.* – 1982. – V. 43, N 12. – P. 437–440.
426. **Giannessi C.** Nematic – hexagonal discotic phase transition: pretransitional enhancement of elastic constants // *Phys. Rev. A.* – 1983. – V. 28, N 1. – P. 350–357.

427. **Fontes E., Heiney P.A., Ohba M., Haseltine J.N., Smith A.B.** Molecular disorder in columnar-phase discotic liquid-crystal strands // *Phys. Rev. A.* – 1988. – V. 37, N 4. – P. 1329–1334.
428. **Fontes E., Heiney P.A., De Jeu W.H.** Liquid-crystalline and helical order in a discotic mesophase // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V. 61, N 10, – P. 1202–1205.
429. **Lee W.K., Wintner B.A., Fontes E., Heiney P.A., Ohba M., Haseltine J.N., Smith A.B.** Reentrant isotropic phase in a discotic liquid crystal mixture // *Liq. Cryst.* – 1989. – V. 4, N 1. – P. 87–102.
430. **Feldkamp G.E., Handschi M.A., Clark N.A.** Mean field theory of liquid crystalline phase of disc-shaped molecules // *Phys. Lett. A.* – 1981. – V. 85, N 6/7. – P. 359–362.
431. **Chandrasekhar S.** Liquid crystals of disc-like molecules // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A.* – 1983. – V. 309, N 1. – P. 93–101.
432. **Walz L., Nepveu F., Haase W.** Structural arrangements of the mesogenic compounds 4-ethyl-4'-(4''-pentylcyclohexyl)biphenyl and 4-ethyl-2'-fluoro-4'-(4''-pentylcyclohexyl) biphenyl (BCH's) in the crystalline state // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1987. – V. 148. – P. 111–121.
433. **Xu J., Okada H., Onnagawa H., Sugimori S., Toriyama K.** Liquid crystal system as molecular machinery: Investigation of dynamic impedance matching between molecular core and terminal groups using rotor-bearing model // *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1.* – 2000. – V. 39, N 4A. – P. 1801–1807.
434. **Takenaka S., Koden M., Kusabayashi S.** Thermal properties of cholesteryl and β -sitosteryl esters: The effect of the rigid core on the thermal stabilities of cholesteric and smectic A phases // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90, N 4. – P. 666–671.
435. **Галатина А.И., Деркач Л.Г., Крамаренко Н.Л., Цигулева О.М., Шкараба Н.М.** Влияние электронных и структурных свойств мезогенных молекул на макроскопические характеристики холестерических жидких кристаллов // *Кристаллография.* – 1984. – Т. 29, № 6. – С. 1114–1120.
436. **Gray G.W.** Liquid crystals: an arena for research and industrial collaboration among chemists, physicists and engineers // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1985. – V. 402, N 1. – P. 1–36.
437. **Авоян Р.Л., Стручков Ю.Т., Дашевский В.Г.** Пространственные затруднения в ароматических молекулах и их конформации // *Журн. структ. хим.* – 1966. – Т. 7, № 2. – С. 289–330.
438. **Brown G.M., Bortner M.F.** On the crystal and molecular structure of fluorene // *Acta Cryst.* – 1954. – V. 7, N 1-5. – P. 139.
439. **Niederberger W., Diehl P., Lunazzi L.** The structure and conformation of 4,4'-dichlorobiphenyl determined by NMR of oriented molecules in nematic solvents // *Mol. Phys.* – 1973. – V. 26, N 3. – P. 571–576.
440. **Lunazzi L., Macciantelli D.** Conformation of biphenyl in solution: The NMR spectrum of 3,4,4',5-tetrabromobiphenyl in nematic phase // *Gazz. Chim. Ital.* – 1975. – V. 105, N 3. – P. 657–664.
441. **Sinton S., Pines A.** Study of liquid crystal conformation by multiple quantum NMR: *n*-pentyl cyanobiphenyl // *Chem. Phys. Lett.* – 1980. – V. 76, N 2. – P. 263–267.
442. **Sinton S., Zax D.B., Murdoch J.B., Pines A.** Multiple-quantum NMR study of molecular structure and ordering in a liquid crystal // *Mol. Phys.* – 1984. – V. 53, N 2. – P. 333–362.
443. **Fowweather F., Harrgreaves A.** The crystal structure of *m*-toluidine dihydro-chloride // *Acta Cryst.* – 1950. – V. 3, N 1. – P. 81–87.
444. **Pedersen B.F.** Decachlorobiphenyl, C₁₂Cl₁₀: the crystal and molecular structure // *Acta Cryst. B.* – 1975. – V. 31, N 12. – P. 2931–2933.

445. Singh P., McKinney J.D. 2,2',4,4',6,6'-hexachlorobiphenyl // Ibid. – 1979. – V. 35, N 2. – P. 259–262.
446. Finder C.J., Newton M.G., Allinger N.L. An improved structure of *trans*-stilbene // Ibid. – 1974. – V. 30, N 2. – P. 411–415.
447. Hoekstra A., Meertens P., Vos A. Refinement of the crystal structure of *trans*-stilbene. The molecular structure in the crystalline and gaseous phase // Ibid. – 1975. – V. 31, N 12. – P. 2813–2817.
448. Dyck R.H., McClure D.S. Ultraviolet spectra of stilbene, *p*-monohaloogen stilbenes, and azobenzene and the *trans*– to *cis*–photoisomerization process // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 36, N 9. – P. 2326–2345.
449. Edelson M., Bree A. The geometry of *trans*-stilbene in the liquid phase // Chem. Phys. Lett. – 1976. – V. 41, N 3. – P. 562–564.
450. Bree A., Edelson M. An investigation of the low-frequency torsional modes of *trans*-stilbene using Raman spectroscopy // Chem. Phys. – 1980. – V. 51, N 1. – P. 77–88.
451. Wallwork S.C. The structure of *trans*- α,β -dicyanostilbene // Acta Cryst. – 1961. – V. 14, N 4. – P. 375–378.
452. Четкина Л.А., Гольдер Г.А. Кристаллическая и молекулярная структура 4,4'-диметил- α,α' -дифторстильбена // Ж. структ. хим. – 1968. – Т. 9, № 2. – С. 250 – 257.
453. Храновский В.А., Егоров Ю.П. Колебательные спектры и структура α,ω -дифенилперфторполиенов // Там же. – 1972. – Т. 13, № 6. – С. 1065–1072.
454. Храновский В.А., Севастьянов А.П., Фиалков Ю.А. Спектры и геометрия молекул производных *trans*- α,β -дифторстильбена в различных агрегатных состояниях // Там же. – 1978. – Т. 19, № 1. – С. 170–173.
455. Norrestam R., Hovmoller S., Palm T.B. Structural studies of polychlorinated hydrocarbons. III. The *cis* and *trans* isomers of tetrachlorostilbene // Acta Cryst. B. – 1977. – V. 33, N 2. – P. 370–376.
456. Weeks C.M., Cooper A., Norton D.A. The crystal and molecular structure of diethylstilbestrol // Ibid. – 1970. – V. 26, N 4. – P. 429–434.
457. Kobayashi T., Suzuki H., Ogawa K. Conformational analysis of stilbenes by photoelectron spectroscopy // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1982. – V. 55, N 6. – P. 1734 – 1738.
458. Britton P.L., Cheng S.L., Le Fevre R.J.W. Molecular polarizability. Conformations of some substituted styrenes // J. Chem. Soc. B. – 1971. – N 11. – P. 2100–2103.
459. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. – М: Химия, 1982. – 272 с.
460. Takei Y., Yamaguchi T., Osamura Y., Fuke K., Kaya K. Electronic spectra and molecular structure of biphenyl and *para*-substituted biphenyls in a supersonic jet // J. Phys. Chem. – 1988. – V. 92, N 3. – P. 577–581.
461. Грумадас А.Ю. Внутреннее вращение в свободных молекулах стирола и транс-стильбена // Ж. структ. хим. – 1990. – Т. 31, № 1. – С. 24–29.
462. Hollas J.M., Musa H., Ridley T., Turner P.H., Weisenberger K.H., Fawcett V. The $\tilde{A}^1A' - \tilde{X}^1A'$ single vibronic level fluorescence and Raman spectra of styrene- β -D₂ vapor and their use in determining the C(1)–C(α) torsional potential function in the \tilde{X} state // J. Mol. Spectr. – 1982. – V. 94, N 2. – P. 437–455.
463. Hird M., Goodby J.W., Hindmarsh P., Lewis R.A., Toune K.J. The design, synthesis and structure–property relationships of ferroelectric and antiferroelectric liquid crystal materials // Ferroelectrics. – 2002. – V. 276. – P. 219–237.
464. Ziemniska B., Doane J.W. Nematic mesophases in 9-methyl and 9-bromo-2-fluorenyl 4-alkoxybenzoates // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. – 1987. – V. 152b. – P. 361–373.

465. Davidson I.D., Hall D.M. Fluorene analogues of biphenyls: Comparison of mesogenic behavior // *Ibid.* – 1985. – V. 129. – P. 17–35.
466. Takatoh K., Sunohara K., Sakamoto M. Mesophase transition of series materials containing fluorene, flourenone and biphenyl structures with chiral end groups // *Ibid.* – 1988. – V. 164. – P. 167–178.
467. Pavluchenko A.I., Smirnova N.I., Petrov V.F., Fialkov Yu.A., Shelyazhenko S.V., Yagupolsky L.M. Synthesis and properties of liquid crystals with fluorinated terminal substituents // *Ibid.* – 1991. – V. 209. – P. 225–235.
468. Gray G.W., Hird M., Toune J. The synthesis of several lateral difluoro-substituted 4,4''-dialkyl- and 4,4''-alkoxyalkyl-terphenyls and a rationalization of the effect of such substitution on mesophase type and transition temperatures // *Ibid.* – 1991. – V. 204. – P. 43–64.
469. Gray G.W., Hird M., Lacey D., Toune K.J. The synthesis and transition temperatures of some 4,4''-dialkyl- and 4,4''-alkoxyalkyl-1,1':4',1''-terphenyls with 2,3- or 2',3'-difluoro substituents and of their biphenyl analogues // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* – 1989. – P. 2041–2053.
470. Goodby J.W., Hird M., Jones J.C., Lewis R.A., Sage I.C., Toune K. The synthesis and properties of host materials with fluoro substituents in the core and in a terminal chain for high dielectric biaxiality FLC mixtures // *Ferroelectrics.* – 2000. – V. 243. – P. 19–26.
471. Chan L.K.M., Gray G.W., Lacey D. Synthesis and evaluation of some 4,4''-disubstituted lateral fluoro-1,1':4',1''-terphenyls // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1985. – V. 123, N 1-4. – P. 185–204.
472. Chan L.K.M., Gray G.W., Lacey D., Srithanratana T. Reentrant nematic and injected smectic behavior in binary mixtures including those of terminally non-polar compounds // *Ibid.* – 1987. – V. 150b. – P. 335–359.
473. Goulding M.J., Greenfield S. Mesomorphic properties of some lateral fluorinated 4-alkyl,4''-oxoalkyl 1,1':4',1''-terphenyls // *Liq. Cryst.* – 1993. – V. 13, N 3. – P. 345–351.
474. Reiffenrath V., Krause J., Plach H.J., Weber G. New liquid-crystalline compounds with negative dielectric anisotropy // *Ibid.* – 1989. – V. 5, N 1. – P. 159–170.
475. Dong C.C., Hird M., Goodby J.W., Styring P., Toune K.J. The synthesis and transition temperatures of some fluorinated terphenyls with alkenyl terminal chains // *Ferroelectrics.* – 1996. – V. 180. – P. 245–257.
476. Hird M., Toune K.J., Hindmarsh P., Jones J.K., Minter V. The synthesis and transition temperatures of some *ortho*-dichloroterphenyls for ferroelectric mixtures // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1995. – V. 260. – P. 227–240.
477. Hird M., Gray G.W., Toune K.J. Cross-coupling reactions in the synthesis of liquid crystals // *Ibid.* – 1991. – V. 206. – P. 187–204.
478. Hird M., Toune K.J., Gray G.W., McDonnell D.G., Sage I.C. The relationship between molecular structure and mesomorphic properties of 2,2'- and 3,2'-difluoroterphenyls synthesized by palladium-catalysed cross-couplings // *Liq. Cryst.* – 1995. – V. 18, N 1. – P. 1–11.
479. Glendening M.E., Goodby J.W., Hird M., Jones J.C., Toune K.J., Slaney A.J., Minter V. The synthesis and properties of fluoroterphenyls for high dielectric biaxiality ferroelectric liquid crystal mixtures // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1999. – V. 332. – P. 321–328.
480. Parri O., Coates D., Greenfield S., Goulding M., Verrall M. Unusual odd-even effects in vinyl ether and acrylated di reactive liquid crystals // *Ibid.* – 1999. – V. 332. – P. 273–280.

481. Hird M., Gray G.W., Toune K. The synthesis and transition temperatures of some lateral cyano-substituted-1,1':4',1''-terphenyls // Ibid. – 1991. – V. 206. – P. 205–221.
482. Gray G.W., Hird M., Toune J. Some developments in the synthesis of liquid crystal materials // Ibid. – 1991. – V. 204. – P. 91–110.
483. Брайан Р.Ф. Кристаллическая структура и жидкокристалличность // Ж. структ. хим. – 1982. – Т. 23, № 1. – С. 154–174.
484. Wierda D.A., Feng T., Barron A.R. Structure of α -*trans*-cinnamic acids // Acta Cryst. C. – 1989. – V. 45, N 2. – P. 338–339.
485. Кутуля Л.А., Черкашина Р.М., Тищенко В.Г., Суров Ю.Н., Полищук А.Г. Пространственное строение и мезоморфные свойства циннамоатов холестерина // Ж. общ. хим. – 1983. – Т. 53, № 7. – С. 1655–1668.
486. Leizerowitz L., Schmidt G.M.J. Topochemistry. XI. The crystal structures of methyl *m*- and *p*-bromocinnamates // Acta Cryst. – 1965. – V. 18, N 6. – P. 1058–1067.
487. Warner M. Interaction energies in nematogens // J. Chem. Phys. – 1980. – V. 73, N 11. – P. 5874–5883.
488. Першин В.К., Скопинов С.А. О межмолекулярном взаимодействии в жидких кристаллах // Кристаллография. – 1981. – Т. 26, № 1. – С. 178–181.
489. Johnson S.R., Jurs P.C. Prediction of the clearing temperatures of a series of liquid crystals from molecular structure // Chem. Mater. – 1999. – V. 11, N 4. – P. 1007–1023.
490. De Jeu W.H. Liquid crystalline materials: physical properties and intermolecular interactions // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 1983. – V. 309, N 1. – P. 217–229.
491. Toriyama K., Dunmur D.A. A new model for dipole-dipole association in mesogenic systems // Mol. Phys. – 1985. – V. 56, N 2. – P. 479–484.
492. Toriyama K., Dunmur D.A. A new association model for nematogenic systems – its significance for liquid crystal materials research // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. – 1986. – V. 139. – P. 123–142.
493. Dunmur D.A., Toriyama K. Dipole-dipole association of polar molecules in a non-polar liquid crystal solvent // Ibid. – 1991. – V. 198. – P. 201–213.
494. Kedziora P., Jadzyn J. Dipole-dipole association of mesogenic molecules in solution // Liq. Cryst. – 1990. – V. 8, N 3. – P. 445–450.
495. Kedziora P., Jadzyn J. Dimerization of polar mesogenic molecules // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. – 1990. – V. 192. – P. 31–37.
496. Gelbart W.M. Molecular theory of nematic liquid crystals // J. Phys. Chem. – 1982. – V. 86, N 22. – P. 4298–4307.
497. Van der Meer B.W., Postma F., Dekker A.J., De Jeu W.H. A simple model for the stiffness constants of nematic liquid crystals based on distributed harmonic forces between the molecules // Mol. Phys. – 1982. – V. 45, N 6. – P. 1227–1243.
498. Maier W., Meier G. Eine einfache Theorie der dielektrischen Eigenschaften homogen orientierter kristallinflüssiger Phasen des nematischen Typs // Z. Naturforsch. – 1961. – B. 16a, H. 3-4. – S. 262–267.
499. Maier W., Meier G. Hauptdielektrizitätskonstanten der homogen geordneten kristallinflüssigen Phase des *p*-Azoxyanizols // Ibid. – 1961. – B. 16a, H. 5. – S. 470–477.
500. Schad Hp., Osman M.A. Physical properties of nematic mixtures. II. Polar-nonpolar systems // J. Chem. Phys. – 1983. – V. 79, N 11. – P. 5710–5717.
501. Sasaki M., Takeuchi K., Sato H., Takatsu H. Synthesis and some properties of 3-fluoro-4-cyanophenyl 4'-*n*-alkylbenzoates // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. – 1984. – V. 109. – P. 169–178.
502. Kelly S.M. The synthesis and transition temperatures of benzoate ester derivatives of 2-fluoro-4-hydroxy- and 3-fluoro-4-hydroxybenzonitriles // Helv. Chim. Acta. – 1984. – V. 67, N 8. – P. 1572–1579.

503. **Schad H., Kelly S.M.** The synthesis and transition temperatures of ester derivatives of 2-fluoro-4-hydroxy- and 3-fluoro-4-hydroxybenzonitriles also incorporating aliphatic ring systems // *Helv. Chim. Acta.* – 1984. – V. 67, N 8. – P. 1580–1587; Nematic 4-cyanophenyl esters incorporating a lateral fluorine atom // *J. de Phys. (Fr.).* – 1985. – V. 46, N 8. – P. 1395–1404.
504. **Быкова В.В., Жарова М.А.** Взаимосвязь строения каламитных соединений с их мезоморфными свойствами // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* – 2002. – Вып. 1. – С. 117–124.
505. **Gray G.W., Hird M., Lacey D., Toune K.J.** The synthesis and transition temperatures of some fluoro-substituted 4-cyanophenyl and 4 cyanobiphenyl-4'-yl 4-pentyl- and 4-butoxy-benzoates // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1989. – V. 172. – P. 165–189.
506. **Greenfield S., Coates D., Goulding M., Clemitson R.** Nematogenic laterally fluorinated biphenyls with polar terminal groups // *Liq. Cryst.* – 1985. – V. 18, N 4. – P. 665–672.
507. **Fearon J.E., Gray G.W., Ifill A.D., Toyne K.J.** The effect of lateral fluoro-substitution on the liquid crystalline properties of some 4-n-alkyl, 4-n-alkoxy- and related 4-substituted-4'-cyanobiphenyls // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1985. – V. 124. – P. 89–103.
508. **Goulding M., Greenfield S., Parbi O., Coates D.** Liquid crystals with a thiomethyl end group: Lateral fluoro substituted 4-(*trans*-4-*n*-propyl) cyclohexylethyl-4'-thiomethylbiphenyls and 4-*n*-alkyl-4''-thiomethylterphenyls // *Ibid.* – 1995. – V. 265. – P. 27–40.
509. **Goulding M., Greenfield S., Coates D., Clemitson R.** Lateral fluoro substituted 4-alkyl-4''-chloro-1,1':4',1''-terphenyls and derivatives. Useful high birefringence, high stability liquid crystals // *Liq. Cryst.* – 1993. – V. 14, N 5. – P. 1397–1408.
510. **Азометины. Структура, свойства и применение** / Под ред. Ю.А. Жданова. – Ростов-на-Дону: Изд.-во РГУ, 1967. – 293 с.
511. **Traettenberg M., Frantsen E.B., Milnhoff F.C., Hoekstra A.** A gas electron diffraction study of the molecular structure of *trans*-stilbene // *J. Mol. Struct.* – 1978. – V. 26, N 1. – P. 57–68.
512. **Berges J., Perrin H., Jaffrain M.** Etude conformationnelle de la molecule de benzylidene-aniline // *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris. Serie C.* – 1975. – V. 281. – P. 441–444.
513. **Perrin H., Berges J.** Analyse conformationnelle theorique des molecules de benzylidene-aniline, stilbene et azobenzene. Partie I. Resultats des methodes INDO et MNDO; etude critique de leur application aux molecules conjuguees // *J. Mol. Struct.* – 1981. – V. 76, N 2. – P. 299–311.
514. **Berges J., Perrin H.** Analyse conformationnelle theorique des molecules de benzylidene-aniline, stilbene et azobenzene. Partie II. Resultats des methodes PCILO et ajustment d'un potentiel empirique // *Ibid.* – 1981. – V. 76, N 3. – P. 375–387.
515. **Bernstein J., Engel Y.M., Hagler A.T.** An *ab initio* study of the conformational energetics of N-benzylideneaniline // *J. Chem. Phys.* – V. 75, N 5. – P. 2346–2353.
516. **Bernstein J.** Conformational polymorphism // *Organic Solid State Chemistry. Studies in Organic Chemistry.* V. 32 / Ed. by G.R. Desirjan. – Amsterdam: Elsevier, 1987. – P. 471–518.
517. **Burgi H.B., Dunitz J.D.** Crystal and molecular structures of benzylideneaniline, benzylideneaniline-*p*-carboxylic acid and *p*-methylbenzykidene-*p*-nitroaniline // *Helv. Chim. Acta.* – 1970. – V. 53, N 7. – P. 1747–1765.
518. **Bernstein J., Izak I.** Molecular conformation and electronic structure. Part III. Crystal and molecular structure of the stable form of N-(*p*-chlorobenzylidene)-*p*'-chlo-roaniline // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* – 1976. – V. 23, N 4. – P. 429–434.

519. **Bernstein J., Schmidt G.M.J.** Conformational studies. Part IV. Crystal and molecular structure of the metastable form of N-(p-chlorobenzylidene)-p'-chloroaniline, a planar anil // *J. Chem. Soc.* – 1972. – V. 18, N 7. – P. 951–955.
520. **Bar I., Bernstein J.** Molecular conformation and electronic structure. Part VI. The structure of p-methyl-n-(p'-methylbenzylidene)aniline (form I) // *Acta Cryst. B.* – 1982. – V. 38, N 1. – P. 121–125.
521. **Bar I., Bernstein J.** Molecular conformation and electronic structure. Part V. The structure of n-(p-methylbenzylidene)-p'-methylaniline (form II) // *Ibid.* – 1977. – V. 33, N 6. – P. 1738–1744.
522. **Bernstein J., Bar I., Christiansen A.** Molecular conformation and electronic structure. Part VI. p-(N-methylbenzylidene)-p'-methylaniline (form III) // *Ibid.* – 1976. – V. 32, N 7. – P. 1609–1611.
523. **Howard J., Leadbetter A.J., Sherwood M.** Molecular and crystal structure of p-ethoxybenzylidene-p'-n-butyraniline (EBBA) // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst. Lett.* – 1980. – V. 56, N 9. – P. 271–277.
524. **Серeda С.В., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т., Шеляженко С.В., Фиалков Ю.А., Болдескул И.Е., Ягупольский Л.М.** Особенности строения молекул фторированных производных п-метоксibenзилиден-п'-бутиланилин (МББА) // *Укр. хим. журн.* – 1988. – Т. 54, № 8. – С. 855–861.
525. **Bryan R.F., Forcier P.G.** Contrasting solid-state structures of two nematogenic benzylidenenitroanilines. Crystal structure of p-[(p'-ethoxybenzylidene)amino]-benzonitrile and p-[(p'-ethoxybenzylidene)amino] phenyl acetate // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1980. – V. 60, N 3. – P. 133–152.
526. **Bryan R.F., Forcier P.G., Miller R.W.** Structural basis for the absence of thermal mesomorphism in p-[(p'-methoxybenzylidene)amino] phenol // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* – 1978. – V. 34, N 4. – P. 368–372.
527. **Nakai H., Ezumi K., Shiro M.** The structures of polymorphs of N-(p-dimethylaminobenzylidene)-p'-nitroaniline // *Acta Cryst. B.* – 1981. – V. 37, N 1. – P. 193–197.
528. **Филипенко О.С., Шигорин В.Д., Пономарев В.И., Атовмян Л.О., Сафина З.Ш., Тарнопольский Б.Л.** Кристаллическая структура и нелинейные оптические свойства моноклинного п-нитро-п'-метил-бензилиденанилина // *Кристаллография.* – 1977. – Т. 22, № 3. – С. 534–541.
529. **Пonomарев В.И., Филипенко О.С., Атовмян Л.О., Гражулене С.С., Лемперт С.А., Шигорин В.Д.** Полиморфизм п-нитро-п'-метилбензилиденанилина // *Там же.* – 1977. – Т. 22, № 3. – С. 394–396.
530. **Piret J.M., Piret P., Germain G.** Structure cristalline de la 4-nitro-4'-methoxy-n-benzylideneaniline // *Bull. Soc. Chim. Belges.* – 1972. – V. 81, N 7. – P. 533–538.
531. **Nakai H., Shiro M., Ezumi K., Sakata S., Kubota M.** The crystal and molecular structures of p-nitrobenzylidene-p'-dimethylaminonitroaniline and p-dimethylaminobenzylidene-p'-nitroaniline // *Acta Cryst. B.* – 1976. – V. 32, N 6. – P. 1827–1833.
532. **Филипенко О.С., Пономарев В.И., Болотин Б.М., Атовмян Л.О.** Кристаллическая и молекулярная структура красной модификации N-салицилиден-п'-диметиламиноанилина. Плоская конформация молекулы // *Кристаллография.* – 1983. – Т. 28, № 5. – С. 889–895.
533. **Cotrait M., Pesquer M.** Etude structurale et energetique a l'etat cristallin d'un compose mesomorphogene: le (methoxybenzylideneamino-4')-4 cinnamate d'etude // *Acta Cryst. B.* – 1977. – V. 33, N 9. – P. 2826–2834.
534. **Cotrait M., Sy D., Ptak M.** Structure cristalline d'un compose nematogene: le (methoxybenzylideneamino-4')-4 α -methyl cinnamate de propyle // *Ibid.* – 1975. – V. 31, N 7. – P. 1869–1874.

535. Филипенко О.С., Атовмян Л.О., Тарнопольский Б.Л., Сафина З.Ш. Кристаллическая структура *n*-этокси- и *n*-пропоксисалицилиден-*n*'-бутиланилина // Ж. структ. хим. – 1979. – Т. 20, № 1. – С. 80–88.
536. Gane P.A.C., Leadbeter A.J. The crystal and molecular structure of *N*-(4-*n*-octyloxybenzylidene)-4'-butylaniline (8O.4) and the crystal – smectic G transition // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. – 1981. – V. 78, N 2. – P. 183–200.
537. Вайнштейн Б.К., Каменчук Л.М., Тищенко Г.Н., Костерин Е.А. Кристаллическая структура мезогенного соединения бис(4'-*n*-гексилоксибензилиден)-1,4-фенилендиамин // Кристаллография. – 1980. – Т. 25, № 6. – С. 1176–1182.
538. Каменчук Л.М., Костерин Е.А., Тищенко Г.Н. Кристаллическая структура мезогенного соединения бис(4'-*n*-нонилоксибензилиден)-1,4-фенилендиамин // там же. – 1982. – Т. 27, № 3. – С. 501–505.
539. Шека Е.Ф. Спектроскопия аморфных веществ с молекулярной структурой // УФН. – 1990. – Т. 160, № 2. – С. 263–298.
540. Lee Y.S., Hsu Y.Y., Dolphin D. NMR studies of molecular ordering in liquid crystals // Liquid Crystals and Ordered Fluids. V. 2. / Ed. by J.P.Johnson and R.S.Porter. – New York: Plenum Press, 1974. – P. 357–372.
541. Hohener A., Muller L., Ernst R.R. Dipole-coupled carbon-13 spectra, a source of structural information on liquid crystals // Mol. Phys. – 1979. – V. 38, N 3. – P. 909–922.
542. Hoshino T., Kubo A., Imashiro F., Terao T. Proton two-dimensional multiple pulse NMR experiments on the nematic liquid crystal MBBA // Ibid. – 1998. – V. 93, N 2. – P. 301–313.
543. Prasad J.S. Orientational order parameters and conformation of nematic EBBA // J. Chem. Phys. – 1976. – V. 65, N 3. – P. 941–944.
544. Bravo N., Doane J.W., Arora S.L., Ferguson J.L. NMR study of molecular configuration and order in a fluorinated-liquid-crystalline Schiff base // Ibid. – 1969. – V. 50, N 3. – P. 1398–1404.
545. Perrin H., Berges J. Theoretical conformational study of the TBBA molecule // J. Phys. Lett. (Fr.). – 1982. – V. 43, N 15. – P. 531–536.
546. Perrin H., Berges J. Etude conformationnelle theorique de la molecule de TBBA // Comp. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. B. – 1982. – V. 294. – P. 1211–1216.
547. Doucet J., Morton J.-P., Chevalier R., Lifchitz A. Structure de la phase cristalline a temperature ambiante (20 °C) du derive bis-*p*-butylamino de l'acide terephthalique (TBBA) // Acta Cryst. B. – 1977. – V. 33, N 6. – P. 1701–1710.
548. Luz Z., Hewit R.C., Meiboom S.L. Deuterium magnetic resonance study of a smectic liquid crystal // J. Chem. Phys. – 1974. – V. 61, N 5. – P. 1758–1765.
549. Matsunaga Y., Hagiwara M., Yoshiwara H. Effects of lateral substituents on mesomorphic behavior. I. 4-(benzylideneamino)phenyl 4-alkoxybenzoates // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. – 1998. – V. 312. – P. 239–246.
550. Hobza P., Halvas Z. Blue-shifting hydrogen bonds // Chem. Rev. – 2000. – V. 100, N 11. – P. 4253–4264.
551. Sinha U.C. The crystal structure of benzalazine // Acta Cryst. B. – 1970. – V. 26, N 7. – P. 889–895.
552. Marignan J., Galigne J.L., Falgueirettes J. Structure cristalline et moleculaire de la *p,p'*-dibromobenzalazine // Ibid. – 1972. – V. 28, N 1. – P. 93–97.
553. Galigne J.L., Falgueirettes J. Structure cristalline de l'anizaldehydeazine // Ibid. – 1968. – V. 24, N 11. – P. 1523–1529.
554. Sax M., McMullan R.K. The crystal structure of dibenzoyl peroxide and the dihedral angle in covalent peroxides // Acta Cryst. – 1967. – V. 22, N 11. – P. 281–288.

555. Caticha-Ellis S. The crystal and molecular structure of 4,4'-dibromo and 4,4'-dichloro-dibenzoyl peroxide // *Acta Cryst. B.* – 1968. – V. 24, N 2. – P. 277–280.
556. Gougoutas J.Z., Crardy J.C. The crystal and molecular structures of (a) 2,2'-diiodo- (b) 2,2'-dibromo- (c) 2,2'-dichloro- (d) 2-iodo-2'-bromo- and (e) 2-iodo-2'-chloro-dibenzoyl peroxides // *Ibid.* – 1970. – V. 26, N 12. – P. 1999–2008.
557. Arora L.A., Ferguson J., Saupe A. Two liquid crystal phases with nematic morphology in laterally substituted phenyldiamine derivatives // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1970. – V. 10, N 3. – P. 243–257.
558. Van der Veen J., Grobber A.H. The conformation of aromatic Schiff bases in connection with liquid crystalline properties // *Ibid.* – 1971. – V. 15, N 1. – P. 239–247.
559. Огородник К.З. Исследования неоднородных конденсированных состояний органических соединений методами колебательной спектроскопии: Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук, НИОПКи. – М., 1979. – 24 с.
560. Matsunaga Y., Miyake T., Rikimaru H., Iwamoto N. Effects of lateral substituents on mesomorphic behavior. III. N-[4-(4-alkoxybenzoyloxy)benzylidene]-anilines // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1999. – V. 326. – P. 155–164.
561. Серeda С.В., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т. Кристаллическая и молекулярная структура смектогенного 4,4'-бис(дифторметокси)бензальдазина // *Кристаллография.* – 1988. – Т. 33, № 1. – С. 118–124.
562. Серeda С.В., Шеляженко С.В., Фиалков Ю.А., Пивоварова Н.С., Михайлик В.А. Кристаллическая структура 4,4'-бис(трифторметокси)бензальдазина // *Там же.* – 1992. – Т. 37, № 4. – С. 894–899.
563. Brown J.W., Byron D.J., Southcoth M., Wilson R.C., Guillon D., Xi-Jan H. Properties of the liquid crystals formed by certain azomethines derived from 4-cycloalkylanilines and from 4-cycloalkylbenzaldehydes // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1988. – V. 159, N 1. – P. 37–52.
564. Brown J.W., Butcher J.L., Byron D.J., Gunn E.S., Rees M., Wilson R.C. Comparison of the properties of liquid crystals derived from certain lateral halogen-substituted azomethines // *Ibid.* – 1988. – V. 159. – P. 255–266.
565. Krigbaum W.R., Chatani Y., Barber P.G. The crystal structure of p-azoxyanisole // *Acta Cryst. B.* – 1970. – V. 26, N 1. – P. 97–105.
566. Carlisle C.H., Smith C.H. The structure of PAA // *Ibid.* – 1971. – V. 27, N 6. – P. 1068–1074.
567. Chebli C., Brisse F. 4,4'-azoxydianisole at 203 K // *Acta Cryst. C.* – 1995. – V. 51, N 6. – P. 1164–1167.
568. Goebel-Wunsch A., Heppke G., Hopf R. Nachweis der re-entrant nematischen Phase an verschiedenen homologen biaromatischen Flüssigkristallen durch Untersuchung binärer Mischsysteme // *Z. Naturforsch.* – 1981. – B. 36a, H. 3. – S. 213–221.
569. Murza M.M., Kuvatov Z.H., Scaldin O.A., Lebedev Y.A., Safarov M.G. Synthesis and mesomorphic properties of pyran derivatives // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1990. – V. 191. – P. 181–185.
570. Brown J.W., Byron D.J., Fawcett L.A., Wilson R.C., Gillyon A.M., Sales S.P., Singh A.P. Properties of the liquid crystals formed by certain 4-alkoxy-N-(2-phenanthrylmethylene)-anilines // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. II.* – 1986. – P. 1593–1595.
571. Arora S.L., Ziemnicka B., Doane J.W. Synthesis of some new fluorene esters with mesomorphic behavior // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1985. – V. 127. – P. 341–353.
572. Bullock P.J., Byron D.J., Harwood D.J., Wilson R.C., Woodward A.M. Properties of the liquid crystals formed by certain 4-alkoxy-N-(9-oxofluoren-2-ylmethylene)anilines // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. II.* – 1984. – P. 2121–2123.

573. Miyajima N., Matsunaga Y. Mesomorphic properties of four-ring systems bearing no terminal substituent // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1995. – V. 260. – P. 499–510.
574. Береснев Л.А., Блинов Л.М. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы: молекулярные аспекты // *Ж. Всес. хим. общ. им. Д.И. Менделеева.* – 1983. – № 2. – С. 29–35.
575. Блинов Л.М., Береснев Л.А. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы // *УФН.* – 1984. – Т. 143, № 3. – С. 391–428.
576. Patel J.S., Goodby J.W. Properties and applications of ferroelectric liquid crystals // *Opt. Eng.* – 1987. – V. 26, N 5. – P. 373–384.
577. Destrade C., Nguyen Huu Tinh, Gasparoux H. Mesogenic and non-mesogenic central rigid cores // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1980. – V. 59. – P. 273–288.
578. Destrade C., Vinet F., Maelstaf P., Gasparoux H. Cristaux liquides fluores: approche et prospective // *Ibid.* – 1981. – V. 68. – P. 175–181.
579. Gray G.W., Lacey D., Stanton J.E., Toune K.J. The effect of lateral fluoro-substitution on the liquid crystal behaviour of some 4''-alkylphenylethyl- and *trans*-4''-alkylcyclohexylethyl-4,4'-disubstituted biphenyls // *Liq. Cryst.* – 1986. – V. 1, N 5. – P. 407–413.
580. Chan L.K.M., Gray G.W., Lacey D., Toune K.J. Synthesis and liquid crystal behaviour of further 4,4''-disubstituted 2'-fluoro-1,1':4',1''-terphenyls // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1988. – V. 158B. – P. 209–240.
581. Chambers M., Clemitson R., Coates D., Greenfield S., Jenner J.A., Sage I.C. Laterally fluorinated phenyl biphenylcarboxylates; versatile components for ferroelectric smectic C phases // *Liq. Cryst.* – 1989. – V. 5, N 1. – P. 153–158.
582. Hird M., Gray G.W., Toune K.J. The synthesis and transition temperatures of some *trans*-4-alkylcyclohexylethyl-substituted 2,3-difluorobiphenyls // *Ibid.* – 1992. – V. 11, N 4. – P. 531–546.
583. Лосева М.В., Пожидаев Е.П., Рабинович А.З., Чернова Н.И., Иващенко А.В. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы // *Итоги науки и техники. Сер. физ. хим.* – 1990. – Т. 3. – С. 3–192.
584. Le Pesant J.P., Perbert J.N., Mourey B., Hareng M., Decobert G., Dubois J.C. Optical switching of chiral smectic C at room temperature // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1985. – V. 129, N 1–3. – P. 61–74.
585. Coates D. The effect of lateral substitution on smectic C formation // *Liq. Cryst.* – 1987. – V. 2, N 4. – P. 423–428.
586. Vaucher C., Vinet F., Maiser N. New bifluorinated liquid-crystal compounds with broad mesomorphic ranges // *Ibid.* – 1989. – V 5, N 1. – P. 141–151.
587. Kang K.T., Kim C.M., Lee S.K., Shin M.S., Lee K.U., Lee J.G. Synthesis and mesomorphic properties of naphthyl propionate ferroelectric liquid crystal // *Ferroelectrics.* – 2002. – V. 276. – P. 55–72.
588. Майдаченко Г.Г., Котович Л.Н. Реентрантный мезоморфизм органических соединений // *Жидкие кристаллы / Под ред. Н.В. Усольцевой.* – Иваново: Изд.-во ИвГУ, 1985. – С. 5–13.
589. Pelzl G., Scholz C., Sackmann H. Reentrant nematic phases in binary systems of terminal-nonpolar compounds. IV. Binary systems with symmetrical nematogenic compounds // *Cryst. Res. Technol.* – 1988. – V. 23, N 2. – P. K47–K50.
590. Pelzl G., Latif I., Diele S., Novak M., Demus D., Sackmann H. Reentrant nematic phases in binary systems of terminal-nonpolar compounds // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1986. – V. 139. – P. 333–351.
591. Pelzl G., Scholz C., Demus D., Sackmann H. Reentrant nematic phases in binary systems of terminal-nonpolar compounds. II. Binary systems of 4-n-heptyloxyphenyl 4-[4-ethylcyclohexanoyloxy]-benzoate with homologues of the n-alkyl 4-[4eth-

- oxybenzylidene amino]- α -methylcinnamates // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1989. – V. 168. – P. 147–154.
592. Ratna B.R., Shashidhar R., Raja V.N., Nagabhushan C., Chandrasekhar S., Pelzl G., Diele S., Latif I., Demus D. Experimental studies on a terminally non-polar reentrant nematogenic mixture // *Ibid.* – 1989. – V. 167. – P. 233–237.
593. Pelzl G., Scholz C., Diele S., Deutscher H.-J., Demus D., Sackmann H. Reentrant nematic phases in binary systems of terminal-nonpolar compounds. III. Systems of homologous *n*-alkyloxyphenyl 4-[4-*n*-alkylcyclohexanoyloxy]-benzoates // *Ibid.* – 1989. – V. 168. – P. 197–208.
594. Pelzl G., Diele S., Latif I., Weissflog W., Demus D. A reentrant nematic phase in the binary system of two terminal-nonpolar compounds // *Cryst. Res. Technol.* – 1982. – V. 17, N 7. – P. K78–K82.
595. Diele S., Pelzl G., Madicke A., Demus D., Weissflog W. The steric influence on the formation of smectic layers in binary systems // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1990. – V. 191. – P. 37–47.
596. Weissflog W., Pelzl G., Demus D. A new substance exhibiting a stable reentrant nematic phase // *Cryst. Res. Technol.* – 1981. – V. 16, N 7. – P. K79–K81.
597. Sadashiva B.K. Some comments on the effect of a lateral substituent on the reentrant nematic phase // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1984. – V. 110. – P. 309–313.
598. Kalkura A.N., Shashidhar R., Subramanya Raj Urs N. High pressure studies of reentrant nematogens // *J. de Phys. (Fr.)*. – 1983. – V. 44, N 1. – P. 51–55.
599. Pelzl G., Diele S., Weigeleben A., Demus D. Reentrant nematic and smectic C phases in binary systems of 4-(β -cyanethyl)-phenyl-4'-*n*-alkoxy-cinnamates // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst. Lett.* – 1981. – V. 64, N 4. – P. 163–169.
600. Chen N.R., Hark S.K., Ho J.T. Birefringence study of reentrant-nematic liquid-crystal mixtures // *Phys. Rev. A*. – 1981. – V. 24, N 5. – P. 2843–2846.
601. Dong R.Y., Lewis J.S., Tomchuk E., Bock E. DMR study of molecular order in a reentrant nematic liquid crystal // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1985. – V. 122. – P. 35–40.
602. Emsley J.W., Luckhurst G.R., Parsons P.J., Timini B.A. Chain orientational order and the re-entrant nematic phase. A deuterium N.M.R. study of 4-*n*-hexyloxy- d_{13} -, 4-*n*-octyloxy- d_{17} -4'-cyanobiphenyl and their re-entrant mixture // *Mol. Phys.* – 1985. – V. 56, N 4. – P. 767–774.
603. Nayeem A., Freed J.H. ESR study of the dynamic molecular structure of a reentrant nematic liquid crystal // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93, N 17. – P. 6539–6550.
604. Luckhurst G.R., Smith K.J., Timini B.A. The orientational order of a reentrant nematic phase. An electron resonance investigation // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst. Lett.* – 1980. – V. 56, N 5. – P. 315–321.
605. Miyajima S., Akaba K., Chiba T. Proton NMR study of pure liquid crystal exhibiting re-entrant phase transition // *Sol. St. Commun.* – 1984. – V. 49, N 7. – P. 675–678.
606. Miyajima S., Hosokawa T. ^1H and ^2H NMR studies of dynamic orientational, translational, and dipolar orders in the doubly reentrant liquid crystal 4-cyanobenzyloxy-[4-octylbenzoyloxy]-*p*-phenylene and its deuterated analog // *Phys. Rev. B*. – 1995. – V. 52, N 6. – P. 4060–4071.
607. Kahn F.J., Birecki H. Multiplexing limits of twisted nematic liquid crystal displays and implications for the future of high information content LCDs // *The Physics and Chemistry of Liquid Crystal Devices* / Ed. by G.J. Sprokel. – New York; London: Plenum Press, 1980. – P. 79–93.
608. Takehara S., Ozawa M., Kozu H. Phenyl tolan derivative, liquid crystal composition, and liquid crystal display device // *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 11 349,547* [99

- 349,547] (Cl. C07C255/50), 21 Dec 1999, Appl 1998/157,452, 5 Jun 1998; 7 p. (Japan).
609. **Takeuchi K., Umezu Y., Ishida T., Takatsu H.** Nematic liquid crystal composition and liquid crystal display device containing said composition // Jpn. Kokai Tok-kyo Koho JP 09,151,376 [97,151,376] (Cl. C09K19/42), 10 Jun 1997, JP Appl. 95/247,499, 26 Sep 1995; 18 p. (Japan).
610. **Takeuchi K., Umezu Y., Takatsu H.** Light scattering – type liquid crystal display device using fluorotolan compounds // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09 59,630 [97 59,630] (Cl. C09K19/18), 4 Mar 1997, Appl. 95/217,393, 25 Aug 1995; 19 p. (Japan).
611. **Oosawa M., Takehara S., Takatsu H.** 2-Fluorobiphenyl derivative and liquid crystal composition containing it for display device // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,217,706 [96,217,706] (Cl. C07C25/18), 27 Aug 1996, Appl. 95/22,721, 10 Feb 1995; 12 p. (Japan).
612. **Matsui S., Miyazawa K., Ohnishi N., Haseba Y., Goto Y., Nakagawa E., Sawada S.** Liquid crystal composition and liquid-crystal display // PCT Int. Appl. WO 96 11,995 (Cl. C09K19/42), 25 Apr 1996, JP Appl. 94/274,511, 13 Oct 1994; 55 p. (Japan).
613. **Kondo T., Matsui S., Miyazawa K., Takeuchi H., Takeshita F., Nakagawa E.** Preparation of fluorinated alkyl ether compounds for liquid-crystal display devices // PCT Int. Appl. WO 97 47,576 (Cl C07C43/225), 18 Dec 1997, JP Appl. 96/174.347, 14 Jun 1996; 88 p. (Japan).
614. **Tarumi K., Schuler B., Bartman E.** Liquid-crystal medium containing 4'-[4-(1, 1'-bicyclohexyl)-2',3-difluoro-1,1'-biphenyl derivatives for electrooptical display devices // Ger. Offen. De 19,529,106 (Cl. C09K19/08), 13 Feb 1997, Appl. 19,529, 106, 8 Aug 1995; 25p. (Ger).
615. **Reiffenrath V., Schuler B., Tarumi K.** Liquid crystal medium for liquid crystal display // Ger. Offen. DE 10,018,599 (Cl. C09K19/06), 9 Nov 2000, DE Appl. 19, 920,125, 3 May 1999; 20 pp. (Ger).
616. **Tarumi K., Bremer M., Schuler B.** Liquid crystal mixture for liquid crystal display showing faster switching // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2001 03,050 (Cl. C09K19/30), 9 Jan 2001, DE Appl. 19,920,126, 3 May 1999; 20 p. (Japan).
617. **Reiffenrath V., Tarumi K.** Liquid-crystal medium // Ger. Offen. DE 19,722,314 (Cl. C09K19/42), 3 Dec 1998, Appl. 19,722,314, 28 May 1997; 12 p. (Ger).
618. **Shibata K., Matsui S., Miyazawa K., Takeuchi H., Hisatsune Y., Takeshita F., Nakagawa E.** Phenyl polyhaloalkyl ether derivatives, liquid-crystal composition containing the same, and liquid-crystal display element // PCT Int. Appl. WO 98 21, 172 (Cl. C07C43/225), 22 May 1998, JP Appl. 96/316,958, 13 Nov 1996; 79 p. (Japan).
619. **Takeuchi H., Takatsu H., Ishida T.** Nematic liquid crystal composition and liquid crystal device containing it // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,157,653 [97,157, 653] (Cl. C09K19/42), 17 Jun 1997, Appl. 95/322,895, 12 Dec 1995; 12 p. (Japan).
620. **Kobayashi I., Yoshida T., Suzuki G.** Antiferroelectric liquid crystal compound and its composition // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09 12,509 [97 12,509] (Cl. C07C69/86), 14 Jan 1997, Appl. 95/179,519, 22 Jun 1995; 7 p. (Japan).
621. **Klasen M., Weller C., Tarumi K., Bremer M.** Liquid crystal mixture with negative dielectric anisotropy for liquid crystal display // Eur. Pat. Appl. EP 1,146,104 (Cl. C09K19/30), 17 Oct 2001, DE Appl. 10,018,899, Apr 2000; 28 p. (Ger).
622. **Kubo Y., Takeshita F., Matsushita T., Nakagawa E.** Liquid crystal composition having fluorine-containing aromatic derivative and liquid-crystal display device // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 287,874 [98 287,874] (Cl. C09K19/30), 27 Oct 1998, Appl. 97/108,166, 10 Apr 1997; 11 p. (Japan).

623. **Takehara S., Takatsu H., Oosawa M.** Deuterated 4,4'-dicyclohexylbiphenyl derivative mixture for electrooptical liquid-crystal display device // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,120,269 [96,120,269] (Cl. C09K19/30), 14 May 1996, Appl. 94/256,732, 21 Oct 1994; 10 p. (Japan).
624. **Hasebe H., Takatsu H., Ohsawa M., Takehara S.** Liquid-crystalline (meth)acrylate compounds, their compositions, and optically anisotropic materials of polymers of the compositions // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11 147,853 [99 147,853] (Cl. C07C69/54), 2 Jun 1999, Appl. 1997/317,045, 18 Nov 1997; 12 p. (Japan).
625. **Kawamura S., Ohsawa M., Obi N., Takatsu H., Takehara S.** Polymerizable compounds with high birefringence, their intermediates, their liquid-crystalline compositions, and manufacture of optically anisotropic materials // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2000 281,628 (Cl. C07C69/54), 10 Oct 2000, Appl. 1999/88,140, 30 Mar 1999; 24 p. (Japan).
626. **Takeuchi K., Takatsu H., Kanaoya M.** Nematic liquid-crystal composition and liquid-crystal display using it // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2001 72,977 (Cl. C09K19/42), 21 Mar 2001, JP Appl. 1999/187,086 30 Jun 1999; 65 p. (Japan).
627. **Takehara S., Osawa M., Takatsu H., Ogawa S.** Fluorine-containing phenyltolan derivative and liquid crystal composition and display element containing it // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11 158,094 [99 158,094] (Cl. C07C25/24), 15 Jun 1999, Appl. 1997/325,971, 27 Nov 1997; 10 p. (Japan).
628. **Takehara S., Negishi M., Takatsu H., Osawa M.** Cyanobiphenyl derivatives, their preparation, liquid crystal compositions containing them, and liquid crystal displays // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11 01,459 [99 01,459] (Cl. C07C255/50), 6 Jan 1999, Appl. 97/150,842, 9 Jun 1997; 12 p. (Japan).
629. **Plach H., Bartman E., Poetsch E., Kozaki S., Fujioka K., Nakamura M., Numata H., Ichinose H.** Nematic liquid crystal composition for active-matrix electrooptical display devices // PCT Int. Appl. WO 96 41,847 (Cl. C09K19/42), 27 Dec 1996, EP Appl. 95/102,955, 2 Mar 1995; 11 p. (Eng).
630. **Plach H., Bartman E., Poetsch E., Kozaki S., Fujioka K., Nakamura M., Numata H., Ichinose H.** Nematic liquid crystal composition for active-matrix display devices // PCT Int. Appl. WO 97 38,062 (Cl. C09K19/42), 16 Oct 1997, Appl. 96/EP1, 533, 10 Apr 1996; 11 p. (Eng).
631. **Merk Patent GmbH, Germany.** Nematic liquid crystal mixture for active matrix liquid crystal display // Ger. Offen. DE 19,621,692 (Cl. C09K19/08), 5 Dec 1996, TW Appl. 105,531, 5 Dec 1996; 5 p. (Ger).
632. **Haseba Y., Miyazawa K., Matsui S., Takeuchi H., Kubo Y., Takeshita F., Nakagawa E.** Preparation of liquid-crystal compounds having fluorinated alkyl groups, liquid-crystal composition, and liquid-crystal display element // PCT Int. Appl. WO 98 32,722 (Cl. C07C22/08), 30 Jul 1998, JP Appl. 97/29,541 29 Jan 1997; 103 p. (Japan).
633. **Kato T., Matsui S., Miyazawa K., Hisatsune Y., Nakagawa E.** Difluorophenyl derivative for liquid crystal composition for display device // PCT Int. Appl. WO 98 07,674 (Cl. C07C25/18), 26 Feb 1998, JP Appl. 96/238,361, 21 Aug 1996; 114 p. (Eng).
634. **Takehara S., Takatsu H., Oosawa M., Takeuchi K.** Preparation of cyclohexylpropyl-benzene derivatives as liquid crystal // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09 12,485 [97 12,485] (Cl. C07C13/28), 14 Jan 1997, Appl. 95/162,149, 28 Jun 1995; 26 p. (Japan).
635. **Oosawa M., Takehara S., Takatsu H.** 1,4-Disubstituted 2,6-difluorobenzenes liquid crystal compositions for displays // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,109,147 [96, 109,147] (Cl. C07C25/18), 30 Apr 1996, Appl. 94/245,216, 11 Oct 1994; 9 p. (Japan).

636. Takehara S., Takatsu H., Oosawa M. Biphenyl derivative for liquid crystal display device // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,183,749 [96,183,749] (Cl. C07C25/18), 16 Jul 1996, Appl. 94/327,363 28 Dec 1994; 11 p. (Japan).
637. Oosawa M., Takehara S., Takatsu H. Biphenyl derivative for liquid crystal compound and display device // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,198,785 [96,198,785] (Cl. C07C25/18), 6 Aug 1996, Appl. 95/11,619, 27 Jan 1995; 10 p. (Japan).
638. Hachitani N., Nakagawa E., Isoyama T., Matsushita T. Liquid crystal composition with wide nematic region and active matrix liquid crystal display using the same // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09 67,576 [97 67,576] (Cl. C09K19/42), 11 Mar 1997, Appl. 95,250,226, 4 Sep 1995; 48 p. (Japan).
639. Hachitani N., Nakagawa E., Isoyama T., Matsushita T. Compositions for active-matrix liquid crystal display of low voltage and power consumption and display element using the same // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,239,665 [96,239,665] (Cl. C09K19/42), 17 Sep 1996, Appl. 95/68,763, 2 Mar 1995; 58 p. (Japan).
640. Tarumi K., Schuler B., Poetsch E. Liquid crystalline medium for liquid crystal display // Ger. Offen. DE 10,058,664 (Cl. C09K19/08), 13 Jun 2001, DE Appl. 19, 958,795, 7 Dec 1999; 14 p. (Ger).
641. Asawa M., Takehara S., Takatsu H. Fluorine-containing (phenylethyl)biphenyls and liquid crystal compositions containing them // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 59,882 [98 59,882] (Cl. C07C25/18), 3 Mar 1998, Appl. 96/219,773, 21 Aug 1996; 10 p. (Japan).
642. Takeshita F., Nakagawa E., Kubo Y. Liquid crystal composition and liquid crystal display element // Eur. Pat. Appl. EP 1,046,693 (Cl. C09K19/30), 25 Oct 2000, JP Appl. 1999/163,709, 10 Jun 1999, 41 p. (Eng).
643. Takeshita F., Nakagawa E., Kubo Y. Liquid crystal composition and liquid crystal display element // Eur. Pat. Appl. EP 1,046,694 (Cl. C09K19/42), 25 Oct 2000, JP Appl. 2000/9,396, 18 Jan 2000; 35 p. (Eng).
644. Tsucha K., Kuroiwa K., Sugiura A., Suzuki K. Fluorinated biphenyl derivative and liquid crystal composition with it // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09 52,852 [97 52,852] (Cl. C07C25/18), 25 Feb 1997, Appl. 95/221,218, 8 Aug 1995; 10 p. (Japan).
645. Heckmeier M., Bremer M., Klement D. Liquid crystal composition for active matrix liquid crystal display based on ECB (electrically controlled birefringence) effect // Ger. Offen. DE 19,927,627 (Cl. C09K19/08), 5 Jan 2000, DE Appl. 19,829,080, 30 Jun 1998; 16 p. (Ger.).
646. Suzuki K., Sugiura A., Kuroiwa K., Fujii T. Cyanobiphenyl derivatives suitable for τ - V_{\min} mode liquid crystal compositions, and dielectric liquid crystal compositions containing the same // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08 92,190 [96 92,190] (Cl. C07C25/54), 9 Apr 1996, Appl. 94/265,983, 26 Sep 1994; 18 p. (Japan).
647. Sakawa S., Sakaigawa A., Mukadono M., Mizobe H., Yoshida M., Suzuki K. Liquid crystal display, its manufacture, biphenyloxy-branched polymer, and liquid crystal composition therewith // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11 01,516 [99 01,516] (Cl. C08F20/22), 6 Jan 1999, Appl. 97/155,571, 12 Jun 1997; 13 p. (Japan).
648. Takehara S., Takatsu H., Ogawa S., Osawa M. Mixture of 4-(2-cyclohexyl)ethyl-biphenyl derivatives and liquid-crystal composition for display // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,143,103 [97,143,103] (Cl. C07C13/28), 3 Jun 1997, Appl. 95/302,701, 21 Nov 1995; 15 p. (Japan).
649. Yang K., Lemieux R. Synthesis and characterization of C_2 -symmetric biphenyls as novel dopants for induced ferroelectric liquid crystal phases // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. – 1995. – V. 260. – P. 247–253.
650. Hirschman H., Schuepfer S., Reinffenrath V., Bremer M. TN (twisted nematic) and STN (super twisted nematic) liquid crystal display with improved fast switching, good

- gradation and viewing angle // Ger. Offen. DE 10,010,726 (Cl. C09K19/06), 6 Sep 2001, Appl. 10,010,726, 4 Mar 2000; 26 p. (Ger).
651. **Heckmeier M., Bremer M., Goetz A., Schuler B.** IPS (In-Plane-Switching) type electrooptical liquid crystal display with reorientation layer // Ger. Offen. DE 10,111,142 (Cl. C09K19/34), 11 Oct 2001, DE Appl. 10,017,385, 7 Apr 2000; 36 p. (Ger).
652. **Hasebe H., Takatsu H., Oosawa M., Takehara S.** Preparation of pyrimidine liquid crystals // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09 48,760 [97 48,760] (Cl. C07D239/26), 18 Feb 1997, Appl. 95/198,824, 3 Aug 1995; 4 p. (Japan).
653. **Fukushima A., Yoshizawa A.** Ferroelectric liquid crystal composition and optical switching device using it // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08 03,560 [96 03,560] (Cl. C09K19/46), 9 Jan 1996, Appl. 94/134,214, 16 Jun 1994; 10 p. (Japan).
654. **Fukushima A., Yoshizawa A., Matsui E., Nito K., Yasuda A.** Liquid crystal optical devices using specific ferroelectric liquid crystal composition // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08 06,029 [96 06,029] (Cl. G02F1/1337), 12 Jan 1996, Appl. 94/134,213, 16 Jun 1994; 9 p. (Japan).
655. **Matsui J., Ushikobo K., Fukushima A.** High conductivity liquid crystal composition and optical switching component // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2001 200,253 (Cl. C09K19/34), 24 Jul 2001, Appl. 2000/7,901, 17 Jan 2000; 9 p. (Japan).
656. **Nonaka T., Li J., Takeichi A., Hornung B., Manero J., Schmidt W., Winger R.** Difluoro-phenylpyrimidylpyridine derivatives and liquid-crystal mixture and ferroelectric switching and/or display devices using them // PCT Int. Appl. WO 97 24,351 (Cl. C07D405/04), 10 Jul 1997, DE Appl. 19,648,171, 21 Nov 1996; 49 p. (Ger).
657. **Ri K., Nonaka T., Takeichi A., Yamaguchi H.** Ferroelectric liquid crystal composition containing ester component as chiral dopant for ferroelectric liquid crystal display device // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,111,239 [97,111,239] (Cl. C09K19/06), 28 Apr 1997, Appl. 95/271,493, 19 Oct 1995; 24 p. (Japan).
658. **Lacey D., Wilson M.K., Nicholas P., Hay J.N., McCollum A.J.** Novel liquid crystal molecular sensor // Mater. Technol. (Poulton-le-Fulde, U.K.). – 1999. – V. 14, N 3. – P. 118–121.
659. **Kobayashi H., Yamada S.** Liquid crystal displays with low driving voltage and high contrast and their manufacture // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,211,409 [97, 211,409] (Cl. G02F1/13), 15 Aug 1997, Appl. 96,16,908, 1 Feb 1996; 10 p. (Japan).
660. **Tanaka Y.** Nematic liquid crystal composition and electrooptical display device using it // Ger. Offen. DE 19,720,529 (Cl. C09K19/08), 11 Dec 1997, EP Appl. 96/108,679, 30 May 1996; 14 p. (Ger).
661. **Tomi Y., Takeshita F., Nakagawa E.** Nematic liquid crystal component and liquid crystal display device // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2000 87,040 (Cl. C09K19/42), 28 Mar 2000, Appl. 1998/256,410, 10 Sep 1998; 16 p. (Japan).
662. **Jones J.C., Stanley A.J., Minter V.** Liquid crystal composition for shutter // PCT Int. Appl. WO 99 25,789 (Cl. C09K19/44), 27 May 1999, GB Appl. 97/23,949, 13 Nov 1997; 19 p. (Eng).
663. **Kobayashi H., Senno E.** Polymer dispersed liquid crystal display and its manufacture // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 36,847 [98 36,847] (Cl. C09K19/44), 10 Feb 1998, Appl. 96/196,801, 25 Jul 1996; 16 p. (Japan).
664. **Nakajima S., Takashima A., Sugiyama Y., Ichinose H.** Liquid crystalline medium based on mixture of polar compounds with positive dielectric anisotropy suitable for liquid crystal display // PCT Int. Appl. WO 01 12,751 (Cl. C09K19/44), 22 Feb 2001, EP Appl. 1999/115,828, 11 Aug 1999; 46 p. (Eng).
665. **Coates D., Greenfield S., Goulding M., Jolliffe E.** Liquid crystal composition based on mixture of polar compounds having negative dielectric anisotropy // Brit. UK Pat.

- Appl. GB 2,300,642 (Cl. C09K19/44), 13 Nov 1996, EP Appl. 95/107,058, 10 May 1995; 24 p. (Eng).
666. **Shimano F., Kojima A., Numata H.** Liquid crystal mixture and high-duty multiplex-drive super-twisted nematic display using it // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09, 241,642 [97,241,642] (Cl. C09K19/02), 16 Sep 1997, EP Appl. 96/103,642, 8 Mar 1996; 21 p. (Japan).
667. **Ichinose H., Nakajima S., Namiki Y., Ikedo Y., Takashima A.** Liquid crystal medium showing negative dielectric anisotropy and electrooptical display device using it // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11 236,567 [99 236,567] (Cl. C09K19/44), 31 Aug 1999, P Appl. 1997/120,092, 17 Nov 1997; 10 p. (Japan).
668. **Iwamatsu M., Kobayashi N., Ueda H.** Liquid crystal material and optical modulator // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2001 03,052 (Cl. C09K19/42), 9 Jan 2001, Appl. 1999/170,659, 17 Jun 1999; 18 p. (Japan).
669. **Tanaka Y., Numata H.** Nematic liquid crystal mixture based on laterally fluorinated terphenyls // Brit. UK Pat. Appl. GB 2,296,253 (Cl. C09K19/12), 26 Jun 1996, EP Appl. 94/120,360, 22 Dec 1994; 26 p. (Eng).
670. **Ichinose H., Takashima A., Ikedo Y.** Mixture of non-cyano high birefringence laterally fluorinated terphenyl and cyclohexylbiphenyl liquid crystalline compounds having halogenated terminal groups // Brit. UK Pat. Appl. GB 2,310,428 (Cl. C09K19/44), 27 Aug 1997, EP Appl. 96/102,523, 20 Feb 1996; 32 p. (Eng).
671. **Tanaka M.** Liquid-crystal materials and electrooptical displays using them // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11 302,653 [99 302,653] (Cl. C09K19/44), 2 Nov 1999, EP Appl. 1997/117,197, 4 Oct 1997; 10 p. (Japan).
672. **Yamada S., Kobayashi H., Numata H., Tanaka Y.** Nematic liquid crystal composition for polymer-dispersed LCD // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 53,771 [98 53, 771] (Cl. C09K19/44), 24 Feb 1998, EP Appl. 96,119,288, 2 Dec 1996; 5 pp. (Japan).
673. **Ogawa S., Takehara S., Takatsu H.** Alkenyl terphenyl derivative for liquid crystal composition // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11 61,132 [99 61,132] (Cl. C09K19/12), 5 Mar 1999, Appl. 97/230,898, 27 Aug 1997; 10 p. (Japan).
674. **Takehara S., Takatsu H., Oosawa M., Takeuchi K.** Preparation of (cyclohexyl-alkyl)-p-terphenyl derivatives and nematic liquid crystal compositions containing them for active matrix liquid crystal device // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09 30,996 [97 30,996] (Cl. C07C25/18), 4 Feb 1997, Appl. 95/181,522, 18 Jul 1995; 23 p. (Japan).
675. **Takehara S., Takatsu H., Oosawa M., Takeuchi K.** Preparation of terphenyl compounds as liquid crystals // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09 30,997 [97 30,997] (Cl. C07C25/18), 4 Feb 1997, Appl. 95/189,046, 25 Jul 1995; 39 p. (Japan).
676. **Gough N., Hird M., Newsome C.J., O'Neill M., Samra A.K.** Novel ferroelectric mixtures for fast switching devices // *Ferroelectrics*. – 1998. – V. 212. – P. 293–300.
677. **Jones J.C., Slaney A.J., Hird M., Glendenning M.E., Goodby L.W., Toyne K.J., Lewis R.A., Gough N.** Fluorinated terphenyl derivative liquid crystal for display device // PCT Int. Appl. WO 00 04,111 (Cl. C09K19/00), 27 Jan 2000, GB Appl. 1998/15,536, 17 Jul 1998; 79 p. (Eng).
678. **Azumai T., Minamii M., Tani T., Sekine C., Fujisawa K.** Optically active ester derivative and its preparation for optical imaging devices // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 07 278,058 [95 278,058] (Cl. C07C69/86), 24 Oct 1995, Appl. 94/70,622, 8 Apr 1994; 10 p. (Japan).
679. **Tsucha K., Suzuki K., Kuroiwa K.** Trifluoromethyl benzene derivative and liquid crystal composition for liquid crystal display // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08 40, 953 [96 40,953] (Cl. C07C22/08), 13 Feb 1996, Appl. 94/211,660, 3 Aug 1994; 27 p. (Japan).
680. **Yamada S., Chino E., Kobayashi H., Yazaki M., Iizaka H., Tsucha Y.** Quarter-phenyl derivatives and polymer-dispersed liquid crystal display devices using the same

- operating at low voltage with good reflection performances // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08 81,416 [96 81, 416] (Cl. C07C69/653), 26 Mar 1996, JP Appl. 94/ 158,881, 11 Jul 1994; 10 p. (Japan).
681. **Manero J., Fuss R.W., Hornung B.** Preparation of trifluornaphthalene derivatives as liquid crystal components // Ger Offen. DE 19,522,195 (Cl. C07D405/12), 21 Dec 1995, DE Appl. 4,421,547, 20 Jun 1994; 69 p. (Ger).
682. **Osawa M., Takehara S., Takatsu H.** Ethynyl naphthalene derivative for liquid crystal display device // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2001, 10,997 (Cl. C07C25/24), 16 Jan 2001, Appl. 1999/185,441, 30 Jun 1999; 32 pp. (Japan).
683. **Kusumoto T., Saito Y., Nagashima Y., Negishi M., Takegara S., Iwashita Y., Takeuchi K., Takatsu H., Pithart C., Frings R.B., Lachowith A., Grahe G.F.** Design, synthesis and physical properties of new liquid crystal materials having a fluorosubstituted tetrahydronaphthalene structure for active matrix liquid crystal display // 19th Int.Liq.Cryst.Conf., Edinburgh. – 2002. – Abstr. C71.
684. **Takehara S., Ohsawa S., Takatsu H.** Alkylphenyl (naphthalene) derivative for liquid crystal display device and method for preparation thereof // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2000 23,304 (Cl. C07C25/13), 29 Feb 2000, Appl. 1998/229,681, 14 Aug 1998; 12p. (Japan).
685. **Lewis R.A., Goodby J.W., Hird M., Toune K.** The synthesis and properties of fluorinated quinoline liquid crystals // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. – 1999. – V. 332. – P. 339–345.
686. **Hanna J., Funahashi M., Kafuku K., Kogo K.** Liquid crystal compound for display device // Eur. Pat. Appl. EP 860,417 (Cl. C07C43/20), 26 Aug 1998, JP Appl. 97/49,593, 19 Feb 1997; 8 p. (Eng).
687. **Totani Y., Nakatsuka M.** Liquid crystal composition containing naphthalene and tolan compound and liquid crystal element // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2001 49,257 (Cl. C09K19/18), 20 Feb 2001, Appl. 1999/223,983, 6 Aug 1999; 24 p. (Japan).
688. **Nakagawa E., Sawada S.** Liquid-crystal composition and liquid-crystal display element // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08 03,558 [96 03,558] (Cl. C09K19/42), 9 Jan 1996, Appl. 94/164,512, 23 Jun 1994; 19 p. (Japan).
689. **Nakagawa E., Sawada S.** A liquid-crystal composition for active matrix liquid-crystal display // Eur. Pat. Appl. EP 688,850 (Cl. C09K19/30), 27 Dec 1995, JP Appl. 94/164,513, 23 Jun 1994; 35 p. (Eng).
690. **Miyazaki Y., Suyama K.** Liquid crystal display device using chiral nematic liquid crystal // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2001 66,641 (Cl. G02F1/139), 16 Mar 2001, Appl. 1999/244,187, 31 Aug 1999; 7 p. (Japan).
691. **Fujimoto Y., Miyamoto Y., Minamii M.** Fluorostilbenes, their preparation, and liquid crystal compositions and elements containing them // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09 278,688 [97 278,688] (Cl. C07C25/24), 28 Oct 1997, Appl. 96/88,028, 10 Apr 1996; 15 p. (Japan).
692. **Shimizu T., Yokokoji O., Kumai S.** Preparation of trans-difluoroethylene derivatives // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08,119,887 [96 119,887] (Cl. C07C22/00), 14 May 1996, Appl. 94/252,539, 18 Oct 1994; 20 p. (Japan).
693. **Kirsch P., Hirschman H., Krause J.** Liquid crystal composition containing novel α,β -difluorocinnamate for liquid crystal display // Ger Offen. DE 19,906,254 (Cl. C07C69/65), 16 Sep 1999, DE Appl. 19,810,625, 12 Mar 1998; 34 p. (Ger).
694. **Heckmeier M., Schuler B., Goetz A., Kirsch P.** Liquid crystalline medium for liquid crystal display // Ger Offen. DE 10,058,661 (Cl. C09K19/06) 13 Jun 2001, DE Appl. 19,959,797, 11 Dec 1999; 28 p. (Ger).
695. **Kirsch P., Krause J., Hirschman H., Yagupolskii L.M.** Diarylfluorobutadiene derivative suitable for liquid crystal display // Ger Offen. DE 10,102,630 (Cl. C07C25/24), 25 Oct 2001, DE Appl. 10,011,040, 7 Mar 2000; 12 p. (Ger).

696. **Kitano K., Tanaka M., Goto Y., Ogawa T.** New liquid crystalline compounds incorporating some fluoroalkenyl wing groups // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 1990. – V. 191. – P. 205–209.
697. **Weissflog W., Weigeleben A., Diele S., Demus D.** Liquid crystalline swallow-tailed compounds (I) // *Cryst. Res. and Technol.* – 1984. – V. 19, N 4. – P. 583–591.
698. **Demus D., Diele S., Hauser A., Latif I., Selbman Ch., Weissflog W.** Thermotropic liquid crystalline compounds with lateral long-chain substituents (IV). Physical properties of 1,4-bis-[4-n-octyloxybenzoyloxy]-2-n-alkylbenzenes // *Ibid.* – 1985. – V. 20, N 11. – P. 1547–1558.
699. **Weissflog W., Demus D.** New lateral long-chain substituted liquid crystals // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* – 1985. – V. 129. – P. 235–243.
700. **Weissflog W., Demus D.** Liquid-crystalline compounds with lateral aromatic branches // *Liq. Cryst.* – 1988. V. 3, N 2. – P. 275–284.
701. **Weissflog W., Demus D.** Thermotropic liquid crystalline compounds with lateral long-chain substituents (II). Synthesis and liquid crystalline properties of 1,4-bis-[4-substituted-benzoyloxy]-2-n-alkylbenzenes // *Cryst. Res. and Technol.* – 1984. – V. 19, N 1. – P. 55–64.
702. **Bergague P., Perez F., Bayle J.-P., Ho M.-S., Fung B.M.** Influence of a lateral aliphatic chain on the ordering in some nematic compounds // *New J. Chem.* – 1995. – V. 19, N 4. – P. 383–390.
703. **Perez F., Bayle J.-P., Fung B.M.** Orientational ordering of laterally dialkoxy branched nematics studied by one and two dimensional C-13 NMR // *Ibid.* – 1996. – V. 20, N 5. – P. 537–544.
704. **Canlet C., Judeinstein., Bayle J.-P., Fung B.M.** Unusual thermal behavior of mesogens containing an N,N-dialkylaminomethylene lateral substituent // *Liq. Cryst.* – 1999. – V. 26, N 2. – P. 281–289.
705. **Perez F., Berdague P., Bayle J.-P., Brauniger T., Khan M.A., Fung B.M.** Orientational ordering of some biforked nematic liquid crystals // *New J. Chem.* – 1997. – V. 21, N 12. – P. 1283–1290.
706. **Diele S., Roth K., Demus D.** Thermotropic liquid crystalline compounds with lateral long chain substituents (VII). X-Ray studies in 1,4-bis-(4-n-octyloxybenzoyloxy)-2-n-alkylbenzenes // *Cryst. Res. and Technol.* – 1986. – V. 21, N 1. – P. 97–101.
707. **Мандельброт Б.** Фрактальная геометрия природы. – М.: Ин-т компьютер. иссл., 2002. – 656 с.
708. **Федер Е.** Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 262 с.
709. **Demus D.** One century liquid crystal chemistry: from Vorlander's rods to disks, stars and dendrites // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* – 2001. – V. 364. – P. 25–91.
710. **Аверьянов Е.М.** Взаимосвязь молекулярной структуры дискоидных нематиков с их ориентационной упорядоченностью и особенностями фазового перехода нематик – изотропная жидкость // *ФТТ.* – 2004. – Т. 46, № 8. С. 1509–1513.
711. **Акопова О.Б., Земцова О.В., Усольцева Н.В.** Молекулярные параметры дискотических соединений в прогнозировании нематического мезоморфизма // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* – 2002. – Вып. 1. – С. 25–32.
712. **Li J.-F., Percec V., Rosenblatt Ch., Lavrentovich O.D.** Biaxiality in a cyclic thermotropic nematic liquid crystal // *Europhys. Lett.* – 1994. – V. 25, N 3. – P. 199–204.
713. **Chandrasekhar S., Nair G.G., Shankar Rao D.S., Krishna Prasad S., Praefcke K., Blunk D.** Schlieren textures in free-standing nematic films: evidence of biaxiality // *Liq. Cryst.* – 1998. – V. 24, N 1. – P. 67–70.
714. **Chandrasekhar S., Nair G.G., Shankar Rao D.S., Krishna Prasad S., Praefcke K., Blunk D.** A thermotropic biaxial nematic liquid crystal // *Current Sci.* – 1998. – V. 75, N 10. – P. 1042–1046.

715. **Sadashiva B.K.** Biaxial nematic liquid crystals // Handbook of Liquid Crystals . Ed. by D. Demus, J.W. Googby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill. – London; New York: Willey – VCH, 1998. – Ch. XV. – P. 932–943.
716. **Madsen L.A., Dingemans T.J., Nakata M., Samulski E.T.** Thermotropic biaxial nematic liquid crystals // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 92, N 14. – P. 145505/1–4.
717. **Acharya B.R., Primak A., Kumar S.** Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens // Ibid. – 2004. – V. 92, N 14. – P. 145506/1–4.
718. **Шафрановский И.И.** Симметрия в природе. – Л.: Недра, 1985. – 168 с.
719. **Вульф Ю.В.** Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. – М.; Л.: Гос. Изд.-во техн.-теор. лит., 1952. – С. 242–320.
720. **Toledano P., Figueiredo Neto A.M.** Topological metamorphosis in the phase diagram of a liquid of biaxial micellar aggregates // Phys. Rev. Lett. – 1994. – V. 73, N 16. – P. 2216–2219.
721. **Toledano P., Figueiredo Neto A.M., Lorman V., Mettout B., Dmitriev V.** Theory of the phase diagrams of lyotropic nematic and lyotropic cholesteric system // Phys. Rev. E. – 1995. – V. 52, N 5. – P. 5040–5052.
722. **Longa L., Trebin H.R., Zelazna M.** Phenomenological approach to the phase transitions in complex fluids // Phase transitions in complex liquids / Ed. by P. Toledano and A.M. Figueiredo Neto. – Singapore: River Edge; NJ: World Sci., 1998. – P. 219–243.
723. **Аверьянов Е.М.** Структурная и оптическая анизотропия двuosных нематиков // Ж. структ. хим. – 2001. – Т. 42, № 4. – С. 719–722.

Научное издание

АВЕРЬЯНОВ Евгений Михайлович

**СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ
И МЕЗОМОРФИЗМ**

ЛР № 020909 от 01.09.99. Подписано в печать с авторского оригинал-макета 01.06.04. Бумага офсетная. Формат 70×108 1/16. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 41.2. Уч.-изд. л. 32. Тираж 250 экз. Заказ № 23.

Издательство СО РАН

630090, Новосибирск, Морской пр., 2

Отпечатано на ризографе в типографии Института физики СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок

Аверьянов Е.М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 552 с. Табл. 25. Ил. 69. Библиогр.: 885 назв. ISBN 5–02–031478–1.

Это первая в мировой литературе монография, посвященная комплексному анализу теоретических и экспериментальных аспектов проблемы локального поля световой волны в жидких кристаллах (ЖК) и анизотропных полимерных пленках. Выявлены свойства тензора локального поля в ЖК в рамках феноменологических, микроскопических и молекулярно-статистических теоретических подходов. Установлена связь анизотропии локального поля с молекулярными и макроскопическими параметрами ЖК, их ориентационной и трансляционной упорядоченностью, характером межмолекулярных корреляций ближнего и дальнего порядка. Сформулированы критерии адекватности моделей локального поля.

Подробно обсуждаются эффекты локального поля в рефрактометрии, абсорбционной спектроскопии, комбинационном рассеянии света и люминесценции ЖК. Показана тесная взаимосвязь эффектов локального поля во всех разделах оптики и спектроскопии ЖК, которая положена в основу разработанных автором методов определения параметров локального поля в ЖК из экспериментальных данных. Рассмотрены результаты определения параметров локального поля в ЖК различных типов, состоящих из стержнеобразных и дискообразных молекул, а также в примесных анизотропных полимерных пленках. На примере широкого круга объектов экспериментально установлена зависимость параметров локального поля от свойств молекул (формы, электронной структуры, физико-химических особенностей) и их структурной упорядоченности (координационной, одноосной или двуосной ориентационной, одномерной или двумерной трансляционной). Продемонстрирован различный характер проявления эффектов локального поля в свойствах нематических ЖК с различной локальной и одинаковой макроскопической симметрией.

Представлены результаты оптических и спектральных исследований молекулярных свойств, структуры и фазовых переходов в ЖК с учетом анизотропии локального поля. Показан взаимосогласованный характер молекулярных и структурных превращений в ЖК при фазовых переходах, проявляющийся в изменении конформации, электронной структуры и поляризуемости мезогенных молекул при изменении их ориентационной и трансляционной упорядоченности. Прослежено влияние учета анизотропии локального поля на экспериментально определяемые параметры, характеризующие ориентационный порядок молекул как целого (параметры порядка разного ранга) и их отдельных фрагментов, статистические свойства молекулярной упорядоченности, молекулярную динамику (значения ориентационных корреляционных функций и времена их релаксации, анизотропию ориентационной диффузии молекул), отклик нематических ЖК на внешние воздействия (линейную и нелинейные восприимчивости) и критическое поведение ЖК в области фазовых переходов (критические индексы). Даны ответы на острые вопросы, дискутировавшиеся в мировой литературе на протяжении десятилетий.

Крина адресуется тем, кто использует методы оптики, спектроскопии и нелинейной оптики в исследованиях структуры и свойств анизотропных статистически упорядоченных молекулярных сред.

По вопросу приобретения книги обращаться к автору по адресу «aver@iph.krasn.ru».

ОПЕЧАТКИ

| страница | строка | напечатано | следует читать |
|----------|---------------------------|--|--|
| 47 | перед молекулой 16 | пропущен абзац | Для фиксированного заместителя независимо от его положения в остоле удлинение молекулы за счет концевых цепей приводит к снижению величины $\Delta T_{\text{NI}}(\text{H-X})$ [3], что видно на примере соединений 8 с разной длиной цепей, 9 и 14 ($X_{1,2} = \text{F}$), 10 и 16 ($X = \text{Cl}$), гомологов 16 и 17 ($X = \text{CH}_3$) [58]. |
| 52 | 5 снизу | (2.1.17) | (2.1.7) |
| 55 | 3 сверху | [30] | [58] |
| 61 | 19 снизу | 38 и 40 | 39 и 40 |
| 66 | 3 снизу | электроно-акцепторного | электронно-акцепторного |
| 69 | 3 сверху | свидетельствует | свидетельствует |
| 76 | 5 снизу | π -электроннов | π -электронов |
| 78 | 2 сверху | эффектрам | эффектам |
| 81 | 15 сверху | 48 | 49 |
| 81 | 16 сверху | 49 | 48 |
| 83 | 7 сверху | определяющим | определяющем |
| 116 | 17 снизу | 24 | 25 |
| 119 | 5 снизу | нескольких | несколько |
| 123 | 15–16 снизу | исполь-зуется | исполь-зуется |
| 136 | Подпись к рис. 4.9 | D_2 | D_3 |
| 160 | 6–7 снизу | каламит-тных | каламит-ных |
| 160 | 5–6 снизу | немати-еских | немати-ческих |
| 169 | 10 снизу | соотношениям | соотношением |
| 170 | 13 сверху | приписывают | приписывают |
| 188 | 7 снизу | (3.5.38) | (4.5.38) |
| 192 | 9 снизу | изменения | изменения |
| 192 | 8 сверху | $\lambda_1 \leq 1.3$. | $\lambda_1 \leq 1/3$. |
| 206 | 5 снизу | взаимодействий | взаимодействий |
| 219 | 13 сверху | акцепторными | акцепторными |
| 228 | 6 сверху | $-\lambda_0 S \psi^2$ | $-\lambda S \psi^2$ |
| 229 | 8 снизу | T_{AI} | T_{NA} |
| 235 | 15 снизу | с $k = 5$ (7) | к $k = 5$ (7) |
| 246 | 8 снизу | $\gamma_{zz}^{(F)} > \gamma_{xx}^{(F)} > \bar{\gamma}^{(F)}$ | $\gamma_{zz}^{(F)} > \gamma_{xx}^{(F)} = \bar{\gamma}^{(F)}$ |
| 316 | 16 сверху | [534] | [524] |
| 332 | 14 снизу | симметричные | симметричные |
| 336 | 14 снизу | некомпланарностью | некопланарностью |
| 337 | 19 сверху | 4320b | 320b |
| 337 | 13 снизу | той же | с той же |
| 340 | 11 снизу | нематической | с нематической |
| 341 | 13 сверху | расслоению | микрорасслоению |
| 351 | 14 сверху | 71+349 | 71, 72, 347+349 |
| 367 | 21 сверху | SmA-N_R | SmA-N_{re} |
| 370 | молекула 386 | $\text{H}_{2n+1}\text{C}_n^-$ | $\text{H}_{2n+1}\text{C}_n\text{O}^-$ |
| 373 | 4 снизу | [370] | [365] |
| 375 | 4 сверху | [370] | [365] |
| 387 | 12 сверху | насыщенных | ненасыщенных |
| 387 | 13 сверху | ненасыщенными | насыщенными |
| 388 | 13 сверху | ненасыщенных | насыщенных |
| 389 | 10 сверху | поперечной | поперечный |
| 391 | 5 сверху | ненасыщенными | насыщенными |
| 392 | 10 снизу | ненасыщенных | насыщенных |
| 393 | 1 сверху | ненасыщенными | насыщенными |
| 397 | 12 сверху | ненасыщенные | насыщенные |

| | | | |
|-----|--------------|----------------------|-----------------------|
| 402 | 12 сверху | нафталиновым | нафталиновым |
| 403 | 16 сверху | эффективно | эффективно |
| 418 | 14 снизу | П1.1–П1.6 | П1.2–П1.6 |
| 420 | 11–12 снизу | компенсиру-ет | компенсиру-ет |
| 423 | 6 сверху | $(2n + 1)/$ | $2n$ |
| 433 | ссылка [84] | Plimorphisme | Polimorphisme |
| 440 | ссылка [205] | Bd. 40a | 1985. – Bd. 40a |
| 443 | ссылка [263] | structures | structures |
| 443 | ссылка [275] | хим. | хим. |
| 444 | ссылка [278] | n-benzylidenefnlines | n-benzylideneanilines |
| 444 | ссылка [288] | Basiansen | Bastiansen |
| 445 | ссылка [299] | внутреннего | внутреннего |
| 447 | ссылка [346] | Polarizanion | Polarization |
| 467 | ссылка [683] | tetranaththalene | tetranaphthalene |
| 468 | ссылка [702] | Bergague | Berdague |
| 468 | ссылка [704] | Judeinstein. | Judeinstein P. |
| 469 | ссылка [715] | Googby | Goodby |
| 469 | ссылка [717] | thermotropic | thermotropic |
| 471 | 4 снизу | Крина | Книга |