



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им.Л.В.КИРЕНСКОГО

ПРЕПРИНТ № 493Ф

СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МЕЗОГЕНАХ
И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОТРОПНОГО
МЕЗОМОРФИЗМА

Часть I

Е.М. Аверьянов

Красноярск 1988

Данный обзор написан по материалам доклада, прочитанного автором на Всесоюзном семинаре по химии и термодинамике жидкких кристаллов. Проведено обсуждение и количественная интерпретация комплекса проявлений стерического эффекта латеральных и терминалных заместителей в изменении геометрических, конформационных, электронных, спектральных, полярных, электрооптических свойств мезогенных молекул и, соответственно, их мезоморфных свойств, что ведет к изменению фазовой диаграммы жидкких кристаллов, температур фазовых переходов и интервалов существования отдельных термотропных фаз.

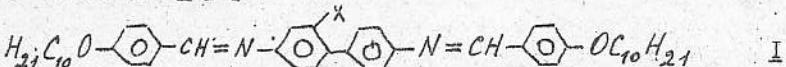
На основе анализа данных для нескольких сотен мезогенных соединений различных химических классов подтверждена универсальная зависимость температур фазовых переходов изотропная жидкость - нематик - смектик A от молекулярных конформационных параметров. Эта зависимость является следствием взаимодействия параметров порядка жидкокристаллических фаз с внутримолекулярными степенями свободы. Тем самым решена проблема стерического эффекта заместителей в сопряженных мезогенах, поставленная Вейгандом около 40 лет назад.

Обсуждается практическое использование стерического эффекта заместителей в компонентах жидкокристаллических смесей для получения композиций рабочим интервалом нематической фазы от -50 до +100 °C, малой вязкостью, приемлемыми временами переключения при отрицательных температурах и хорошими мультиплексными характеристиками.

ВВЕДЕНИЕ

Расширение области практического применения жидкких кристаллов (ЖК) и задачи направленного синтеза мезогенов требуют установления взаимосвязи особенностей молекулярного строения с термодинамическими (тип мезофазы, её положение на температурной шкале и ширина интервала существования, характер фазовых переходов), структурно-статистическими и макроскопическими физическими параметрами ЖК. Близкодействующий характер межмолекулярных сил, определяющих устойчивость жидкокристаллического состояния, позволяет - с одной стороны - существенно изменять мезоморфные свойства молекул путем замены отдельных атомов или фрагментов [1], а с другой - является причиной аддитивности вкладов отдельных фрагментов молекул в некоторые свойства мезофазы, например, температуру фазового перехода нематический ЖК - изотропная жидкость ($N-I$) [2]. Это свидетельствует о возможности выделения, анализа и аналитического описания роли отдельных внутримолекулярных степеней свободы в термодинамических и физических свойствах ЖК.

Особый интерес в этом аспекте представляет стерический эффект заместителей в сопряженных мезогенах, т.е. изменение конформации отдельных π -сопряженных молекулярных фрагментов путем замены одного или нескольких атомов в этих фрагментах. Влияние стерического эффекта на мезоморфные свойства молекул поражает воображение каждого, кто впервые знакомится с вопросами взаимосвязи молекулярных свойств и мезоморфизма. Действительно, замена одного (из 110!) атома X=H на Y в молекуле I [1],



X	K	S_A	N	I	ΔT_{NI} (H-X)	ΔT_{SN} (H-X)
H		220,5	311,5	324		
Y		102 (- 91)		208,5	115,5	220,5

приводит к снижению температур фазовых переходов $N-I$ и нематик - смектик A ($N-S_A$) на сотни градусов и расширению температурного интервала нематической фазы на порядок: от 12,5 до 117,5°. Большая величина эффекта и возможность дискретного изменения конформационных параметров замещаемого фрагмента путем варьирования заместителя позволяет управлять температурами фазовых переходов и шириной интервалов существования мезофаз, что реализуется при синтезе низкотемпературных однокомпонентных нематических ЖК [3,4] и в низкотемпературных нематических смесях [5,6] с рабочим нематическим интервалом от -50 до

+100 °C, малой вязкостью, приемлемыми временами переключения при отрицательных температурах и хорошими мультиплексными характеристиками.

Интерес к стерическому эффекту был стимулирован работами Вейгандта [7] и особенно Грея [1], собравшего и проанализировавшего большой фактический материал. На качественном уровне стерический эффект заместителей обсуждался в числе других молекулярных свойств в ряде последующих обзоров и монографий [1, 2, 8–17], его количественная интерпретация и аналитическое описание даны в работах [18, 19]. К этому времени было экспериментально установлено, что не только изменение конформации отдельных фрагментов мезогенных молекул существенно влияет на температуры фазовых переходов и полиморфизм ЖК, но и переходы между различными фазами ЖК и изменение упорядоченности молекул в пределах отдельных фаз сопровождаются изменением конформации тех же фрагментов [20–24]. Таким образом, стала очевидной необходимость взаимосогласованного описания молекулярных и структурных превращений в ЖК при фазовых переходах, что было реализовано в рамках представления о взаимодействии параметров горизонта ЖК с внутримолекулярными степенями свободы [18, 19].

В плане химического синтеза, экспериментальных физических исследований и технических приложений интерес к стерическому эффекту заместителей в мезогенах в последнее время значительно возрос [5, 6, 25–28], что обусловлено общей тенденцией развития микроскопических представлений о природе ЖК состояния и отмеченными выше перспективами использования стерического эффекта для оптимизации технологических параметров ЖК-материалов. Вместе с тем, в отечественной и зарубежной литературе нет обзора, посвященного обсуждению комплекса проявлений стерического эффекта заместителей в изменении конформационных, электронных, спектральных, полярных, электрооптических свойств мезогенных молекул и, как следствие, их мезоморфных свойств, проявляющихся в изменении фазовой диаграммы, температур фазовых переходов и интервалов существования отдельных фаз.

Целью данного обзора является частичное заполнение этого пробела. Стремление автора 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 к двум естественным ограничениям:

Во-первых, из рассмотрения выпали соединения, у которых отсутствует надежная количественная информация о конформационных параметрах для представляющих интерес фрагментов. Не обсуждаются и стери-

ческие эффекты заместителей, способных образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи или комплексы с переносом заряда, а также приводящие 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 обсуждались в ряде недавних обзоров [15, 27, 29–32].

Во-вторых, недостаточное развитие современной микроскопической теории ЖК ограничило количественное сравнение теоретических и экспериментальных термодинамических параметров в основном температурами фазовых переходов $I-N(CH)-S_A$. В этом аспекте настоящий обзор является расширенным за счет включения новых классов ЖК (нейтральных ЖК, азометилов, ЖК с насыщенными циклическими фрагментами) вариантом и продолжением работы [33].

1. ВЛИЯНИЕ ЛАТЕРАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ОДНООСНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

Замещение атомов в молекуле приводит к изменению целого комплекса её 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 нематических и смектических А фаз лишь в той мере, насколько это необходимо для понимания стерического эффекта заместителей.

Изменение конформации несопряженных фрагментов, вызванное стерическими затруднениями объемных заместителей, может сопровождаться изменениями 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 за-

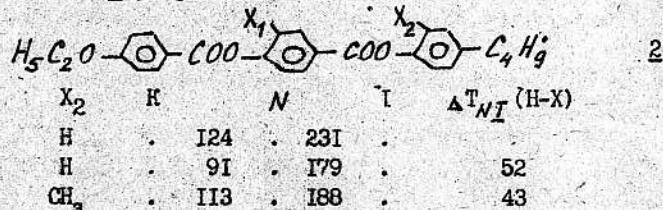
висит от особенностей молекулярной структуры и места введения заместителя.

I. I. Одиночное замещение

При фиксированной длине молекулы изменение термостабильности мезофазы зависит от места введения заместителя. В отсутствие экранирования заместителя понижение термостабильности

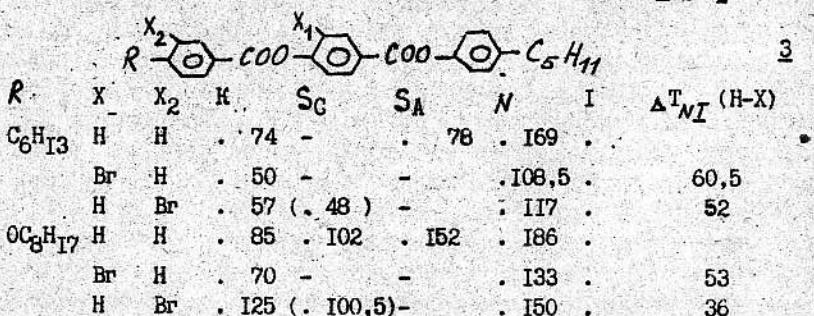
$$\Delta T_{NI}^{(H-X)} = T_{NI}^{(H)} - T_{NI}^{(X)}$$

больше при замещении центрального фрагмента молекулы. Это видно на примере соединения 2 [34],



для которого даже при X=H плоскость фрагмента COO почти перпендикулярна плоскости бензольного кольца [35] и замещение приводит лишь к уширению молекулы, не изменения анизотропию её поляризуемости из-за отсутствия π -электронного сопряжения мостикового фрагмента с замещаемым бензольным кольцом.

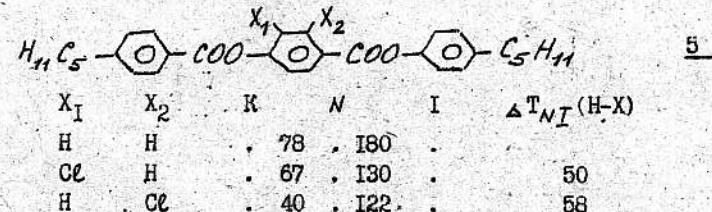
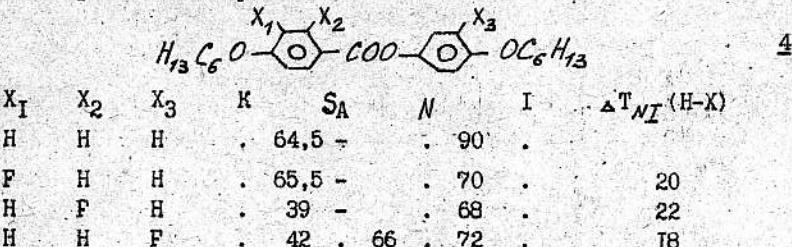
Аналогичный эффект наблюдается и для соединений 3 [34],



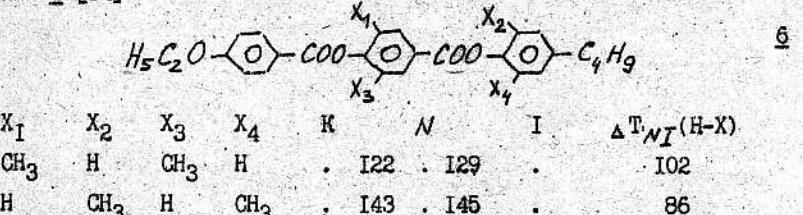
в которых заместители X₁ и X₂ уширяют молекулу в двух взаимно-перпендикулярных направлениях. Из-за вращения молекул вокруг продольной оси в нематической и смектической А фазах это различие не проявляется в различном влиянии на нематогенные и мектогенные свойства: в обоих случаях центральное положение заместителя приводит к

исчезновению фазы S_A. Однако в фазе S_C, где вращение молекул заторможено, стабильность фазы чувствительна к положению связи С-Х в плоскости наклона молекул в слое, или перпендикулярно этой плоскости. В первом случае, соответствующем замещению X₂, монотропная фаза S_C сохраняется, а во втором — фаза S_C разрушается из-за сильного увеличения межмолекулярных расстояний в направлении, перпендикулярном плоскости наклона молекул.

Слабая асимметрия эффекта наблюдается и при замещении терминальных или центрального бензольных колец в соединениях 4 и 5 [34] с симметрическими молекулами.



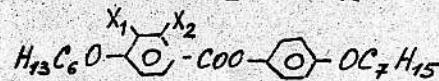
Асимметрия эффекта усиливается при замещении нескольких атомов, если это ведет к усилению асимметрии молекулярной формы. Для соединения 6 [34]



сравнение с 2 показывает аддитивное влияние заместителей на T_{NI} при замещении одного и того же кольца, а также более высокую термостабильность нематической фазы асимметрично-замещенных молекул.

Свойство более высокой термостабильности нематической фазы ме-

эзогенов несимметричной формы по сравнению с симметричными мезогенами является следствием молекулярно-статистической теории [36], учитывающей эту асимметрию и качественно соответствующей рассмотренным выше примерам. Однако в теории асимметрия молекул учитывается феноменологически без конкретизации связи соответствующего параметра в ориентационном псевдопотенциале с молекулярными характеристиками. Это исключает возможность количественного сравнения теории с экспериментом. Латеральное замещение терминальных бензольных колец приводит к появлению стерического диполя, характеризующего асимметрию распределения массы или поляризуемости. В нематической фазе тенденция к антипараллельному спариванию стерических диполей понижает энергию мезофазы и увеличивает T_{NI} . Но более сильного проявления этого спаривания следует ожидать в повышении устойчивости фазы S_A для асимметрично-замещенных молекул по сравнению с симметрично-замещенными. Это видно на примере соединений 4 и изоморфного ему соединения 7 [5].

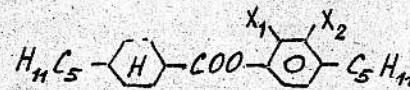


7

X_1	X_2	K	S_A	N	I	ΔT_{NI} (H-X)
H	H	.	55	-	87	.
F	H	.	63	(56,5)	71,5	15,5
H	F	.	44	-	70,9	16,1

Малое удлинение терминальной цепи незамещенного бензольного кольца увеличивает стерический диполь молекулы 7 настолько, что X_1 -замещение приводит к появлению фазы S_A , в отличие от 4 с симметричной незамещенной молекулой. В то же время значения T_{NI} для X_1 - и X_2 -заместителей в 7 близки между собой.

Направление стерического диполя симметричной незамещенной молекулы типа 4 зависит от направления связи C=O в мостике COO. Так X_1 -замещение 4 ведет к уменьшению, а X_3 -замещение - к увеличению стерического диполя незамещенной молекулы. Последнее и объясняет появление фазы S_A при X_3 -замещении в отличие от X_1 . Замена бензольного кольца на циклогексановое при переходе от 4 к 8 [5] усиливает асимметрию распределения поляризуемости по длине молекулы и приводит к появлению фазы S_A даже в отсутствие заместителя и при меньшей длине цепей.



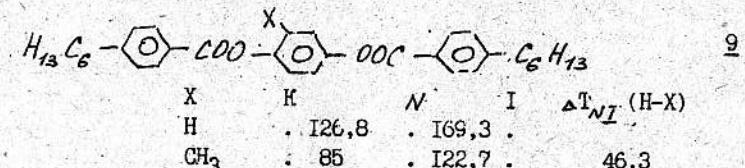
8

X_1	X_2	K	S_A	N	I	ΔT_{NI} (H-X)
H	H	.	36,8	(28,3)	47,1	.
F	H	.	17,5	-	33,5	10,6
H	F	.	27,5	(18,7)	26,3	20,8

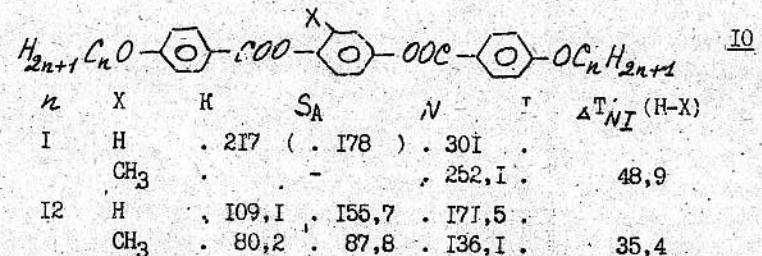
Отличие значения ΔT_{NI} (H-F) для X_1 -замещения в сравнении с 4 обусловлено частичным экранированием заместителя большой шириной циклогексанового кольца по сравнению с бензольным (см. ниже).

Для фиксированного заместителя удлинение молекулы за счет ароматического остова или концевых цепей приводит к уменьшению величины ΔT_{NI} (H-X) [1], что видно при сравнении соединений 4,9 и 10 [34].

X_1	X_2	K	N	I	ΔT_{NI} (H-X)
H	CH ₃	.	28	(26)	65

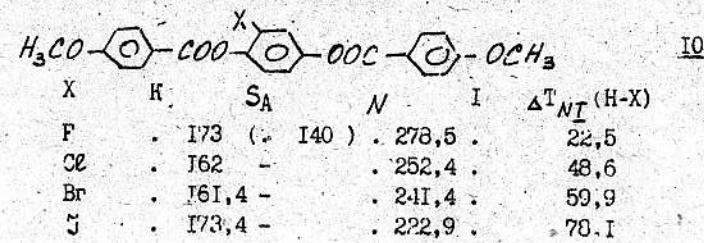


X	K	N	I	ΔT_{NI} (H-X)
H	.	126,8	169,3	.
CH ₃	.	85	122,7	46,3

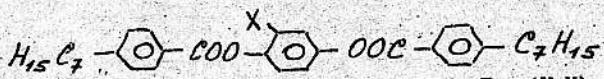


n	X	K	S_A	N	I	ΔT_{NI} (H-X)
I	H	.	217	(178)	301	.
	CH ₃	.	-	-	252,1	48,9
II	H	.	109,1	155,7	171,5	.
	CH ₃	.	80,2	87,8	136,1	35,4

При фиксированной длине молекулы увеличение объема вводимого заместителя приводит к понижению температуры стабильности нематической и смектической A фаз [I, II, 37, 38]. В качестве примера рассмотрим трехкольчатые соединения 10, II [34, 39] с разной длиной гибких цепей и четырехкольчатое соединение II [I, 34].

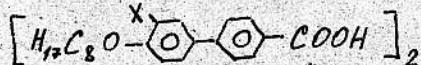


X	K	S_A	N	I	ΔT_{NI} (H-X)
F	.	173	(140)	278,5	22,5
Cl	.	162	-	252,4	48,6
Br	.	161,4	-	241,4	59,9
I	.	173,4	-	222,9	78,1



X	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	.	.	160	.
Cl	.	79	124	36
CH ₃	.	79	122	38
Br	.	82	113	47

II



I2

X	K	S _C	N	I	$\Delta T_{SN}(H-X)$	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	.	183	255	264,5.	.	.
F	.	119,5	254,5	255,5.	0,5	9
Cl	.	146	225	233	30	31,5
CH ₃	.	.	213	237	42	27,5
Br	.	160	214	224	41	40,5
J	.	180,5	192,5	214	62,5	50,5
NO ₂	.	173,5	179,5	214 ⁶	41	50,5
$\Delta T(S_C - S_A)$, $\Delta T(S_A - I)$						

Отметим, что как и в соединении 3, замещение терминального бензольного кольца в I2 не приводит к исчезновению фазы S_C даже для объемных заместителей. Это свидетельствует о преимущественном совпадении плоскости арматического остова молекул I2 с плоскостью, образованной длиной осью молекулы и нормалью к смектическому слою.

Из-за симметричной формы димеров I2 замещение не приводит к изменению стерического диполя молекулы. На примере соединений I0-I2 хорошо видно отмеченное выше уменьшение величины $\Delta T_{NI}(H-X)$ для фиксированного заместителя с ростом длины молекулы.

На рисунке I представлены зависимости температур переходов I - N-S_A для соединений I0-I2 от диаметра d замещенной молекулы, определяемого как минимальный диаметр цилиндра, в котором помещается остов замещенной молекулы без учета влияния концевых фрагментов. В отсутствие экранирования заместителя учет различия диаметров d₀ незамещенных молекул I0-I2 приводит к сдвигу графиков рис. I как целиком параллельно оси абсцисс, не изменения их формы. Для перехода N-I зависимости $\Delta T(H-X)$ от d имеют линейный характер, причем с ростом длины молекулы l в ряду I0-I1-I2 параметр $|\Delta T|/d$ уменьшается от 46 до 34 и 30 град.°⁻¹. Отметим также отсутствие корреляции параметра $|\Delta T|/d$ с абсолютным значением $T_{NI}(X=H)$. В ряду I0-I1-I2 первый меняется как 1,53:I,13:I, а второй как 1,07:

I,32:I.

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 [40] и в ряду X F Cl Br J CH₃ NO₂ CN M, D I.4-I,66 I.4-I,7 0,1-0,6 3,6-4,4 I,2-I,7 I,0-I,7 2,0-4,3

изменяются нерегулярно. Орто-, мета-замещение бензольных колец в большей степени увеличивает поперечную составляющую дипольного момента молекулы и способствует усилинию корреляции ориентаций поперечных молекулярных осей.

Изменение $T_{SN}(d)$ имеет нерегулярный характер. Для заместителей-галогенов с близкими значениями дипольных моментов наблюдается довольно регулярное изменение T_{SN} , однако для H- и CH₃-производных I2 термостабильность фазы S_A ниже, а для NO₂ - выше ожидаемой. Эти особенности можно связать с важной ролью дипольных взаимодействий в относительной стабильности смектических фаз [I, II]. Увеличение дипольного момента связи C-NO₂ и энергии диполь-дипольного взаимодействия молекул частично компенсирует эффект увеличения межмолекулярного расстояния за счет уширения молекул. С другой стороны, замена H на CH₃(F) сопровождается заметным (малым) уширением молекулы при малом (заметном) изменении d , что объясняет понижение (повышение) температуры $T_{SN}(X)$.

Отмеченные выше особенности изменения $T_{NI}(d)$ в зависимости от молекулярной структуры пока не находят объяснения в рамках существующих молекулярно-статистических теорий ЖК, учитывающих анизотропное дисперсионное притяжение и стерическое отталкивание молекул в различных приближениях. Краткий обзор последних и библиографию можно найти в работе [32]. Так, например, учет в рамках теории Майера-Заупе(M-3) эффекта исключенного объема молекул сфероцилиндрической формы с полной длиной l и диаметром d приводит к зависимости T_{NI} от отношения d/l [41]. При фиксированном l теория предсказывает уменьшение T_{NI} с ростом d/l , что качественно соответствует эксперименту, однако в теории с ростом l параметр $|\Delta T_{NI}|/d$ увеличивается, тогда как в эксперименте наблюдается его уменьшение. Далее, теория предсказывает увеличение $|\Delta T_{NI}|/d$ с ростом абсолютной величины T_{NI} для незамещенной молекулы, что также противоречит рассмотренным выше примерам. При фиксированном d с ростом $l/d > 3,5$ теория предсказывает рост T_{NI} , что качественно может соответство-

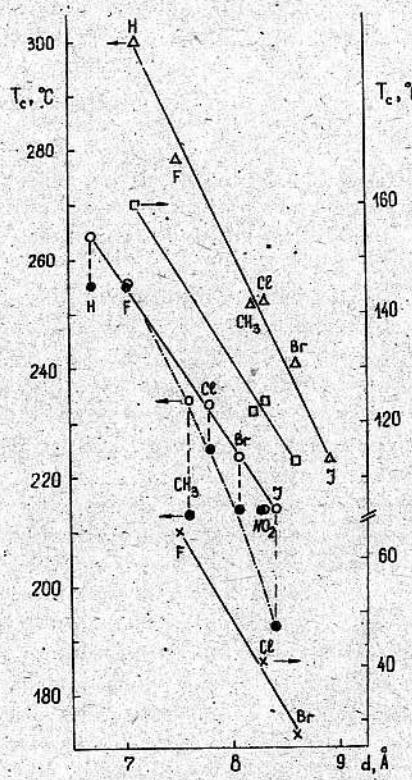


Рис. I. Зависимости температур фазовых переходов $N-I$ (Δ , \square , O , x) и S_A-N (\bullet) для соединений I₁₀ (Δ), I₁₁ (\square), I₁₂ (O , \bullet) и I₁₄ (x) от диаметра d замещенной молекулы.

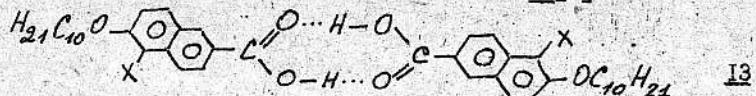
-12-

вать изменению T_{NI} с увеличением длины ароматического молекулярного остива, но противоречит уменьшению T_{NI} с ростом длины концевых цепей. Наконец, теория предсказывает абсолютную стабильность нематической фазы при всех температурах для $l/d > 5,2$, чего также не наблюдается в действительности.

При анализе зависимостей $T_{NI}(l/d)$ в теории не учитывается изменение констант дисперсионного взаимодействия и молекулярного объема с изменением параметров l и d , что важно при анализе зависимости T_{NI} от изменения молекулярных параметров [42]. Успех теоретических предсказаний существенно зависит от степени соответствия молекулярной модели реальной форме молекул и корректного учета их исключенного объема. Известные выражения для последнего получены лишь для идеализированных моделей типа стержней, дисков, эллипсоидов, тогда как введение заместителя приводит к локальному асимметричному изменению формы молекулы.

1.2. Экранирование заместителя

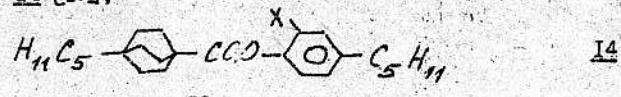
Если латеральный заместитель полностью или частично экранируется особенностями молекулярной формы, то изменение термостабильности мезофаз определяется комплексом геометрических, полярных и электронных свойств замещенной молекулы. В соединении I₃ [1]



X	K	S_c	N	I	$\Delta T_{SN}(H-X)$	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	. 139,8	. 147	: 181	.	-	-
Cl	. 167	. 186,5	. 192,5	.	-39,5	-II,5
Br	. 167	. 192,5	. 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 удлинения 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 фазы S_A .

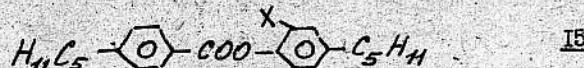
В качестве другого примера экранирования заместителя можно привести соединение I₁₄ [17],



-13-

X	K	N	I	ΔT_{NI} (H-X)
H	31	64,5	.	
F	26	65	.	-0,5
Cl	35,5	41	.	23,5
Br	14,5	27	.	37,5
CN	27,5	29,5	.	35

в некотором полностью экранируется только атом F, а более объемные заместители экранируются только частично. Отметим, что здесь зависимость ΔT_{NI} (d) также имеет линейный характер (рис. I) с параметром $|AT|/dd = 34 \text{ град.} \cdot \text{\AA}^{-1}$, несколько заниженным из-за экранирования атома F. Сравнение F-замещенных соединений 8, 14 и 15 [34]

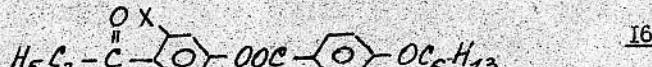


X	K	N	I	ΔT_{NI} (H-X)
H	.	38,4 (25,9)	.	
F	.	1,5	4,7	21,2

показывает, что замена бензольного кольца на циклогексановое и бициклооктановое снижает ΔT_{NI} в каждом случае на 11° за счет усиления экранирования заместителя. Действительно, для бензольного кольца ширина $d_1 = 6,7 \text{ \AA}$, а толщина $d_2 = 3,4 \text{ \AA}$; для циклогексанового $d_1 = 6,7 \text{ \AA}$, $d_2 = 5,3 \text{ \AA}$; для бициклооктанового $d_1 = d_2 = 6,3 \text{ \AA}$. Это увеличение площади перечного сечения молекулы и приводит к экранированию эффекта замещения.

I.2.1. Внутримолекулярная водородная связь

Образование водородной связи между группой OH в орто- или метаположениях бензольных колец с атомами концевых или центрального фрагментов может привести к экранированию влияния заместителя на геометрию молекулы и повышению термостабильности мезофазы в результате увеличения анизотропии поляризуемости, жесткости молекулы за счет ограничения свободы внутренних вращений, возможного изменения конформации молекулы и т.п. В соединении 16 [34]

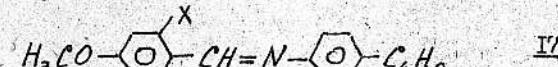


X	K	S _A	N	I	ΔT_{SN} (H-X)	ΔT_{NI} (H-X)
H	.	88	116,5	120	.	
OH	.	46	58,5	88	58	32

возможное образование водородной связи O...H - O незначительно вли-

яет на электронную структуру и конформацию молекулы. Эффект замещения сводится к уширению молекулы, уменьшению ее геометрической анизотропии и термостабильности кристаллической и мезоморфных фаз.

В соединении 17 [43]



X	K	N	I	ΔT_{NI} (H-X)
OH	.	22	47	.
		44,6	65	-18

водородная связь заместителя с атомом азота мостиковой группы стабилизирует азометиновую группировку за счет образования устойчивого шестичленного цикла, повышая анизотропию поляризуемости ароматического остова (при малом уширении молекулы) и термостабильность кристаллической и нематической фаз. Аналогичное проявление внутримолекулярной водородной связи наблюдается в гидрооксизамещенных азосоединениях [44,45].

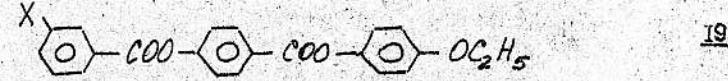
I.3. Относительное влияние заместителей на термостабильность нематической фазы

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 3, 10-12, 14, 18 и 19 [1,34].

R	=OC ₈ H ₁₇	X ₁	X ₂	K	N	I	ΔT_{NI} (H-X)	
		Cl	H	.	75	142	.	44



X	S _A	N	I	ΔT_{SN} (H-X)	ΔT_{NI} (H-X)
H	.	122	142	.	
F	.	112	116	.	10
Cl	.	86	90,5	36	25,5



X	K	N	I	ΔT_{NI} (H-X)
H	.	153	167	.
F	.	146	153	.
Cl	.	154	120	47

Ниже для рассматриваемой группы соединений приведены средние значения $\Delta T_{NI}(H-X)$ и $\Delta T_{NI}(X_1-X_2)$ абсолютных и относительных величин ΔT_{NI} :

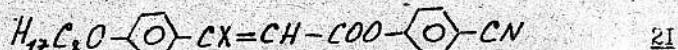
X	F	Ce	Bг	J	CH ₃
$\Delta T_{NI}(H-X), ^\circ C$	18	43	50	64,3	43,5
X_1-X_2	F-Ce	Ce-Bг	Bг-J	Ce-CH ₃	
$\Delta T_{NI}(X_1-X_2)$	26,2	II	I4	I,2	

Данные по $\Delta T_{NI}(H-X)$ для соединения 14 с вкраплением заместителя не принятые во внимание при определении $\Delta T_{NI}(H-X)$, но данные по $\Delta T_{NI}(X_1-X_2)$ для этого соединения учитывались при определении величины $\Delta T_{NI}(X_1-X_2)$.

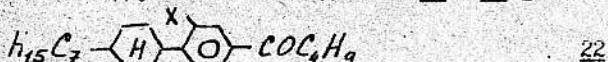
Для рассматриваемых соединений значение $\Delta T_{NI}(H-X)$ обусловлено увеличением молекулярной ширины и межмолекулярных расстояний в мезофазе, что приводит к снижению анизотропии молекулярной формы, а также энергии анизотропных стерических и дисперсионных межмолекулярных взаимодействий. Поэтому рассматриваемое изменение T_{NI} , не сопровождаемое изменением π -электронного сопряжения молекулярных фрагментов и анизотропии молекулярной поляризуемости, можно назвать геометрическим эффектом латеральных заместителей.

Вследствие димеризации, молекулы соединений 12 и 18 имеют в мезофазе эффективную двух- и четырехкольчатую структуру. Поскольку соединения рассматриваемой группы существенно отличаются геометрической анизотропией остова и длиной алфатических цепей, наличием одной или двух цепей и положением заместителя, то полученные средние значения $\Delta T_{NI}(H-X)$ и $\Delta T_{NI}(X_1-X_2)$ можно считать усредненной характеристикой влияния соответствующих заместителей на термостабильность нематических и холестерических ЖК, состоящих из молекул с двумя-четырьмя циклическими фрагментами в остове.

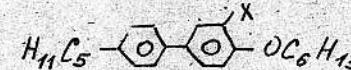
Например, для соединений 20 и 21 [34]



с близкими продольными размерами соответствующие значения $\Delta T_{NI}(H-X)$ для X=CH₃ равны 43 и 45,6° в хорошем согласии с приведенной выше средней величиной 43,5°. Двухкольчные соединения 22 и 23 [38],



X	K	S	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	.	53,6 (. 50,9)	63,5	.	
F	.	41,4	-	44,5	19

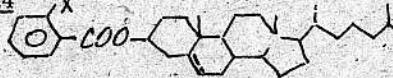


23

X	K	S	N	I
H	.	82	84	-
F	.	37,9 (. 35,8)	36	.
Ce	.	1,7	-	II, I

24

отличаются от 20 отсутствием мостикового фрагмента и длиной молекул, однако характеризуются значениями $\Delta T_{NI}(H-F)=19^\circ$ и $\Delta T_{NI}(F-Ce)=24,9^\circ$, близкими к приведенным выше средним параметрам. Для производных колестерина 24



с заместителями X=CH₃, Bг и J соответствующие значения $\Delta T_{NI}(H-X)$ = 44,3 [I, 46], 53 [46] и 65,5° [I, 34] также хорошо согласуются со средними значениями этих величин для рассмотренной выше группы неполярных соединений.

На примере соединений 12, 16 и 18 видно, что геометрический эффект заместителя не приводит к регулярному изменению $\Delta T_{SN}(H-X)$ при увеличении объема заместителя для фиксированного соединения. Для разных соединений при фиксированном заместителе значения $\Delta T_{SN}(H-X)$ могут быть сравнимы с $\Delta T_{NI}(H-X)$ (соединение 12), а также значительно меньше последних (18) или больше (16). Это не позволяет установить типичные средние значения $\Delta T_{SN}'(H-X)$ и $\Delta T_{SN}(X_1-X_2)$ и затрудняет количественное разделение вкладов различных проявлений эффекта замещения в изменение $T_{SN}(X)$.

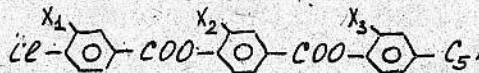
I.4. Многократное замещение

При симметричном относительно продольной оси остова двукратном замещении центрального или терминальных бензольных колец одинаковыми заместителями наблюдается их аддитивное влияние на изменение T_{NI} (соединение 6). Правило аддитивности приближенно выполняется при однократном замещении двух бензольных колец, разделенных мостиковым фрагментом, что видно на примере соединения 2,

X ₁	X ₂	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
CH ₃	CH ₃	.	160 (. 143)	.	86

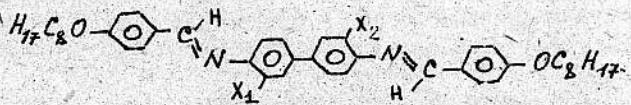
2

а также соединений асимметричного и симметричного - 25 и 26 [34]:



25

X ₁	X ₂	X ₃	K	S _A	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$	$\Sigma \Delta T(H-X)$
H	H	H	.	II3	.	I39	. 212	.
H	H	Ce	.	II2	-	.	I55	. 55
H	Ce	H	.	87	-	.	I53,5	. 58,5
Ce	H	H	.	III	.	I29	. I49,5	. 62,5
H	Ce	Ce	.	82	-	.	I89	. I23
Ce	H	Ce	.	I09	-	.	II2	. I00
								I15,5
								I19,5

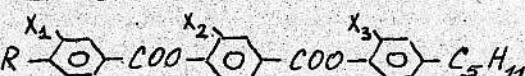


26

X ₁	X ₂	K	S _A	N	I	$\Delta T_{SN}(H-X)$	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	H	.	202,5	.	314	. 353	.
Ce	H	.	77	.	212,5	. 302,5	. 101,5
Ce	Ce	.	88,5	.	I03	. 256,5	. 211

Отметим, что двукратное замещение усиливает асимметрию молекулы 25, а аддитивное влияние заместителей выполняется, причем в последнем (26) случае и для T_{SN} . Близость величин $\Delta T_{NI}(H-X)$, приходящихся на один заместитель в 26, к среднему значению $\Delta T_{NI}(H-X)$ для несопряженных молекул свидетельствует о показанной на рисунке конформации замещенной молекулы с отсутствием стерического взаимодействия заместителей с атомами H мостиковых азометиновых фрагментов. Аддитивное влияние заместителей X₁(X₂) и X₃ в 25 приводит к одновременному уширению молекулы в двух взаимно-перпендикулярных направлениях.

Те же закономерности выполняются и при однократном замещении двух бензольных колец разными заместителями, примером чего может служить соединение 27 [34].



27

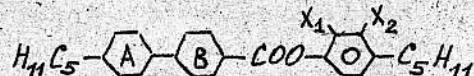
X ₁	X ₂	X ₃	K	S _c	S _A	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$	$\Sigma \Delta T$
H	H	H	.	79	-	.	II7	. I61	.
Bг	H	H	.	57	(. 48)	-	.	I04	. 57
H	H	CH ₃	.	92,5	-	.	I20	. 41	
Bг	H	CH ₃	.	61,5	-	.	68	. 93	98
CN	H	H	.	87	-	.	I20,5	. 40,5	
CN	H	CH ₃	.	84,5	-	(. 62	. 64)	. 97	81,5

-18-

R = OC ₈ H ₁₇	X ₁	X ₂	X ₃	K	S _c	S _A	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$	$\Sigma \Delta T$
H	H	H	.	.	85	.	I02	.	I52	. I86
Bг	H	H	.	I25	(. 105,5)	-	.	.	I50	. 36
H	CN	H	.	99	-	-	.	.	I36	. 50
Bг	CN	H	.	89	.	93,5	-	.	I13	. 73

Отсюда видно, что заметные отклонения от аддитивности как в ту, так и в другую 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 28-31 [36].



28-31

A	B	X ₁	X ₂	K	S _A	N	I
Bз	Bз	H	H	.	95	.	I52
		CN	H	.	85	-	.
		CN	CN	.	99	-	. II2,5
Цг	Бз	H	H	.	99	.	I35
		CN	H	.	69,5	-	. I23
		CN	CN	.	I06, I	-	(. I01,6)
Бз	Цг	H	H	.	77	.	I33,2
		CN	H	.	60,8	-	. 64,5
		CN	CN	.	II0,5	(. 87,5	. 87,7)
Цг	Цг	H	H	.	38	.	I76,8
		CN	H	.	61,5	-	. I59,6
		CN	CN	.	87,7	.	I64,2

28

30

31

В этих соединениях введение одного заместителя X₁=CN приводит к снижению температур плавления (исключая 31) и T_{NI} и исчезновению фазы S_A. Введение второго заместителя повышает температуры плавления даже по сравнению с незамещенными соединениями, и температуры T_{NI} (кроме 29) по сравнению с однократным замещением. Причем для соединений 30 и 31 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 6(2)

X_1	X_2	X_3	X_4	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$	$\Sigma \Delta T$
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	

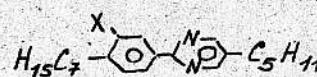
введение дополнительного заместителя в положение $X_2(X_1)$ при замещенных положениях $X_{1,3}(X_{2,4})$ не увеличивает диаметр эффективного цилиндра, в котором помещается молекулярный остов, но увеличивает меньший поперечник молекулы в направлении, перпендикулярном линии X_1-X_3 (X_2-X_4). Это приводит к дополнительному снижению T_{NI} , но несколько меньше, 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 6 по отношению к $X_{1-3}(X_{1,2,4})$ — замещенному такое же, как последнего к $X_{1,3}$ -замещенному соединению 6. 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 анизометрии молекулы поведение $T_{SN}(H-X)$ неоднозначно.

I.5. Латеральное замещение и температурный интервал нематической фазы

Изменение ширины интервалов смектической и нематической фаз залисит от объема и полярности заместителя, его влияния на мезоморфные свойства молекулы и относительное изменение термостабильности этих фаз.

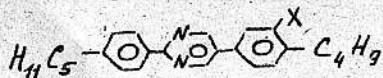
При наличии в незамещенном соединении только смектической фазы введение заместителя может сопровождаться исчезновением мезоморфных свойств, как это имеет место для низкотемпературного мезогена 32 [38];



32

X	K	I
H	. 30,6 . 47,7 -	.
C ₆	. 35,5 -	.

исчезновением смектической фазы и появлением монотропной или энантиотропной нематической фазы, как для соединений 23 и 33 [38],



33

-20-

X	K	S	N	I
H	.	106,4.	185,2	-
C ₆	:	III,3-	(. 102,7).	

причем для 23 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 привести к исчезновению её нематогенных свойств из-за усиления тенденции к продольной корреляции и расслоению мезофазы. С другой стороны замещение, ослабляющее эту асимметрию и приводящее к выравниванию электронной плотности вдоль молекулярной длины, дестабилизирует смектическую фазу. Это хорошо видно на примере соединения 34 [1,34].

X_4	X_2	$N=C=H-\text{[phenyl]}-OC_{10}H_{21}$			
X_1	X_2	K	S_A	N	I
H	H	.	139,8	157,5.	159,5.
C ₆	H	.	II4	139,5-	.
Br	H	.	124,5	139,5-	.
CH ₃	H	.	II2,5	122	-
H	C ₆	.	72	-	93
H	Br	.	63	-	85
H	CH ₃	.	85	-	99,5

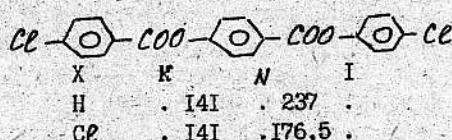
Здесь для X_2 -замещения дегреессия смектической фазы может быть также дополнительно связана и с возможным стерическим эффектом заместителя (см. ниже). Интересно отметить, что при асимметричном X_1 -замещении 25 фаза S_A сохраняется в отличие от более симметричных $X_{2(3)}$ -замещений той же молекулы. С ростом объема заместителя ширина индуцированной замещением фазы N в 34 уменьшается.

Если введение заместителя не изменяет мезогенных свойств молекулы, то ширина интервала нематической фазы зависит от относительного изменения T_{SN} и T_{NI} под влиянием замещения и может уменьшаться (8, 18, 25), изменяться нерегулярно в зависимости от объема заместителя (12) или увеличиваться (16, 26). Экранирование заместителя при наличии или отсутствии смектической фазы приводит к нерегулярному изменению $T_N(X)$ в зависимости от объема замести-

теля (13, 14).

Появление индуцированной заместителем смектической фазы при сохранении нематической может приводить как к уменьшению (4, 7), так и к увеличению (10) интервала нематической фазы.

Для чисто нематогенных соединений изменение нематического интервала зависит от влияния положения заместителя на относит льное изменение температур T_{KN} и T_{NI} . При асимметричном замещении молекулярного остова введением заместителя в терминалное бензольное кольцо наблюдается сужение нематического интервала или его исчезновение. Это видно на примере соединений 2, 4, 14, 19 с различной длиной гибких цепей, а также для соединения 35 [34]



35

без концевых цепей. У всех этих соединений с ростом объема заместителя нематический интервал сужается в основном за счет уменьшения T_{NI} , а T_{KN} меняется незначительно, т.е. продольно-поперечная взаимная корреляция молекул в кристалле экранирует эффект локально-го изменения свойств замещаемого фрагмента.

Симметричное относительно пара-оси молекулы двукратное замещение центрального или терминального бензольных колец приводит к сильному сужению нематического интервала (2). Одновременное замещение терминального и центрального бензольных колец приводит к дополнительному сужению нематического интервала и исчезновению смектогенных свойств, присущих молекуле с одним сильно полярным заместителем в терминальном бензольном кольце (27), т.е. наблюдается аддитивное влияние заместителей на мезогенность молекулы. При сохранении смектогенных свойств многократное симметричное замещение молекулярного остова может приводить к расширению нематического интервала (26) за счет более сильного снижения T_{SN} , чем T_{NI} .

2. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИНАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ОДНООСНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

Терминальное замещение молекулы может привести к изменению центрального комплекса ее свойств - размеров, формы, полярности, поляризуемости, электронной структуры и конформации. В ряде случаев относительный вклад каждого из этих факторов в изменение T_{SN} и T_{NI} мож-

но выделить и оценить отдельно. Как и для латеральных заместителей, здесь будут рассмотрены те эффекты терминальных заместителей, которые позднее будут обсуждаться в связи со стерическими эффектами латеральных и терминальных заместителей в сопряженных мезогенах.

2.1. Заместители малых размеров

Такие заместители не приводят к удлинению молекулы, заметному изменению её длины, формы и молекулярного объема. Поэтому результирующее изменение термостабильности мезофаз можно отнести к изменению межмолекулярного взаимодействия, связанного с изменением полярности, поляризуемости и электронной структуры молекулярного остова. Проведенный в работах [11, 12, 15] анализ большого эмпирического материала показывает, что значения T_{NI} для нематической и холестерической мезофаз убывают в следующей последовательности терминальных заместителей

фенил > $NHCOCH_3$ > CN > OCH_3 > NO_2 > Cl > Br > $N(CH_3)_2$ > CH_3 > F > H , (1)

хотя этот порядок заместителей не является универсальным для всех мезогенов и зависит от особенностей влияния заместителя на электронную систему замещаемой молекулы. Порядок следования заместителей - в соответствующей последовательности для смектической фазы А несколько отличается

$NHCOCH_3$ > фенил > Br > Cl > F > $N(CH_3)_2$ > CH_3 > H > NO_2 > OCH_3 > CN (2)

и для него также возможны исключения для отдельных соединений.

Расположение полярных групп NO_2 и CN в конце смектической последовательности 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 М-3 [47], согласно которой за возникновение ориентационной упорядоченности и устойчивость нематической фазы ответственно дисперсионное притяжение анизотропно-поляризуемых молекул или их агрегатов.

Температура T_{NI} определяется уравнением

$$T_{NI} = \frac{A}{4.54kV^2}, \quad (3)$$

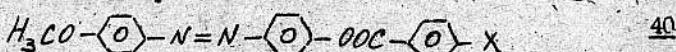
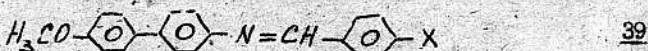
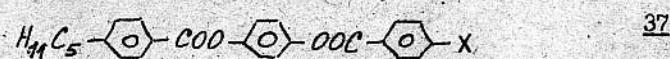
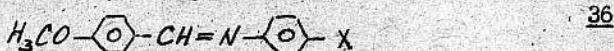
где V - молярный объем при T_{NI} , A - молекулярная константа, приближенно связанная с анизотропией молекулярной поляризуемости $\Delta\chi$ и средней энергией возбуждений молекулы J (потенциалом ионизации) выражением [41, 48]

$$A = \frac{4\pi^2}{735} (\Delta\gamma)^2 \gamma \quad (4)$$

В приближении аддитивности анизотропия поляризуемости замещенной молекулы $\Delta\gamma$ равна сумме вкладов основной части молекулы ($\Delta\gamma_o$) и связи C-X ($\Delta\gamma_x$). Вкладом малых заместителей в изменение γ можно пренебречь. Тогда из (3) и (4) следует зависимость

$$T_{NI} \sim (\Delta\gamma_o)^2 + 2\Delta\gamma_o \cdot \Delta\gamma_x, \quad (5)$$

которая экспериментально проверялась в ряде работ [2, 41, 49-51]. На рисунке 2 представлены зависимости T_{NI} ($\Delta\gamma_x$) для соединений 36 [49, 50], 37 [52], 38 [52, 53], 39 [34] и 40 [34].



Для этих соединений действительно наблюдается линейная зависимость T_{NI} ($\Delta\gamma_x$), причем для всех из них значения T_{NI} (Er) несколько занижены, а T_{NI} (CN) завышены. Последнее может быть связано с тенденцией к антипараллельному спариванию полярных молекул и появлениею димеров с более высокой анизотропией молекулярной формы. Для соединения 36 электронодонорные 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 (см. ниже), что вызывает дополнительное увеличение $\Delta\gamma$ и T_{NI} . Электроноакцепторная группа NO_2 в 36 приводит к увеличению $\Delta\gamma$ и снижению χ -сопряжения фрагментов остова, $\Delta\gamma$ и T_{NI} .

Кроме с тем, имеется ряд принципиальных несоответствий (5) с обсуждаемыми зависимостями T_{NI} ($\Delta\gamma_x$).

1. Экстраполированные к $\Delta\gamma_x=0$ значения T_{NI} лежат гораздо выше, чем T_{NI} (H). Например, для 38 T_{NI} (H)=171,4°C, тогда как T_{NI} (0)=245°C. Для 39 соответственно T_{NI} (H)=175,5, а T_{NI} (0)=265°C.

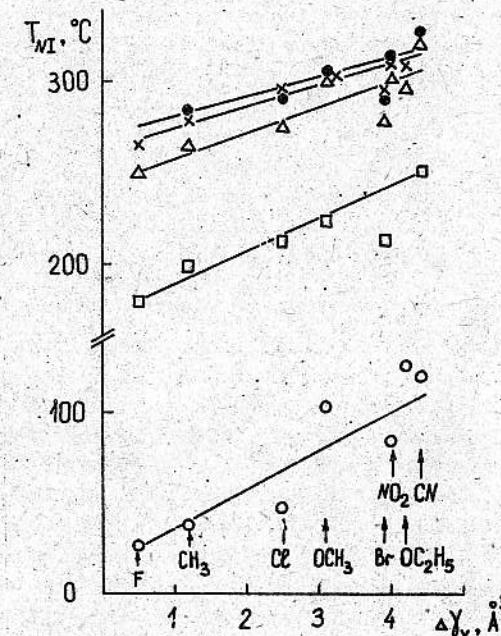


Рис. 2. Зависимости температуры перехода N-I от анизотропии поляризуемости $\Delta\gamma_x$ связи C-X для терминально-замещенных соединений 36 (○), 37 (□), 38 (△), 39 (x) и 40 (●).

2. С ростом длины молекулы и $\Delta\gamma_0$, на основании (5) следует ожидать увеличения производной $dT_{M1}(\Delta\gamma_x)/d\Delta\gamma_x$, а из рисунка видно, что она уменьшается.

3. Из (4) и (5) следует увеличение этой производной с ростом $T_{M1}(0)$, но при переходе от 36 к 39, 40 наряду с увеличением $T_{M1}(0)$ в 1,9 раз производная $dT_{M1}/d\Delta\gamma_x$ во столько же раз уменьшается.

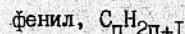
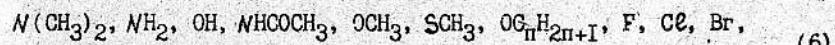
Эти эффекты свидетельствуют о несоответствии обсуждаемых теоретических представлений экспериментальным данным. Постоинство или некоторое уменьшение производных $dT_{M1}/d\Delta\gamma_x$ при сильном увеличении абсолютной величины T_{M1} свидетельствует об аддитивности вкладов различных молекулярных фрагментов в изменение T_{M1} и насыщении зависимости $T_{M1}(\Delta\gamma_x)$ при больших значениях $\Delta\gamma_0$. Линейная корреляция между T_{M1} и $\Delta\gamma_x$ здесь обусловлена относительно малым изменением $\Delta\gamma_0$, как одного из молекулярных параметров, определяющих энергию межмолекулярного взаимодействия.

2.2. Мезомерный эффект заместителей и электронная структура мезогенных молекул

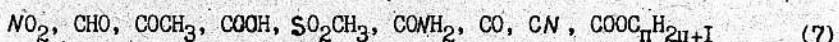
На примере соединения 36 с π -сопряженной системой фрагментов молекулярного остова видна необходимость учета изменений электронной структуры при замещении, приводящих к отклонениям от аддитивности. Большинство мостиковых и концевых фрагментов мезогенных молекул имеют π -электронные орбитали молекулярного типа (например, $\text{CH}=\text{CH}$, COO , NO_2), атомного (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 электронодонорными или акцепторными свойствами, основное состояние сопряженной системы становится поляризованным. Полярное сопряжение почти всегда выступает вместе с индукционным взаимодействием фрагментов, которое быстро уменьшается при удалении от заместителя и ниже рассматриваться не будет.

Донорные фрагменты занимают π -орбитали относительно высокой энергии с малым потенциалом ионизации. Сила донора увеличивается 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 как донорные, так и акцепторные свойства

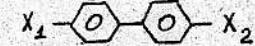
в зависимости от того, с чем он связан. Поскольку в большинстве мезогенных молекул в качестве циклического замещаемого фрагмента выступает бензольное кольцо, то по отношению к нему удобно определить сравнительную силу донорных и акцепторных свойств типичных терминальных заместителей. На основании спектральных, химических и радиоспектроскопических данных [54-56] можно составить две последовательности, приближенно отражающие тенденцию убывания слева направо донорных



и акцепторных свойств заместителей.



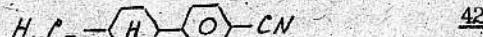
В мезогенах, содержащих ненасыщенные химические фрагменты, длинноволновые полосы спектра электронного поглощения обусловлены $\pi-\pi^*$ переходами ($\pi-\pi^*$, $\pi-\sigma^*$ -при наличии галогенов или гетероатомов) и лежат в видимой или ближней УФ областях. π -сопряжение фрагментов приводит к длинноволновому смещению и увеличению интенсивности полос $\pi-\pi^*$ переходов, поляризованных вдоль цепи сопряжения. К тем же эффектам приводит удлинение цепи сопряжения за счет 4,4'-замещения остова донорным и акцепторным заместителями. Смещение максимума длинноволновой полосы поглощения пропорционально удлинению цепи сопряжения, что хорошо видно на примере производных бифенила 41 [57].

 41						
X_1	X_2	K	N	I	$\ell, \text{\AA}$	$\lambda_{\max}, \text{nm}$
C_5H_11	H	.	II, 5	-	16, 3	250
C_5H_11	CN	.	22	35	19, 0	274
OC_5H_11	CN	.	53	67, 5	20, 3	290
C_5H_11	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$.	53	II, 2	21, 7	307
C_5H_11	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$.	66, 5	-	21, 5	257

Здесь нитрильный фрагмент является акцептором электронов, а алкил (алкокси) - донором. При наличии сопряжения заместителя с остовом наблюдается линейная корреляция между изменением T_{M1} и длиной молекулы ℓ , а также между T_{M1} и λ_{\max} [57]. Это может быть связано как с ростом анизотропии молекулярной формы, так и с ростом анизотропии

поляризуемости. Для трех первых производных 41 изменение T_{NT} обусловлено суммарным действием этих факторов. Различие мезоморфных свойств двух последних производных обусловлено их электронной структурой. Отметим также близкие значения λ_{max} для немезоморфных первого и последнего производных 41.

Если в молекуле два ненасыщенных фрагмента разделены переходным мостиком, нарушающим π -сопряжение, её спектр 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 $\lambda < 200$ нм, примером чего могут служить спектральные данные соединений 41, 42 и 43 [58, 59].



K	N	I	λ_{max} , нм
30	55	.	235

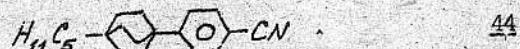


K	N	I	λ_{max} , нм
62	85	.	< 200

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

$$\gamma_{ij} \sim \sum \frac{A_{ok} \ell_i^K \ell_j^K}{\omega_{ok}^2 - \omega^2}, \quad (8)$$

связанных с частотами ω_{ok} и силами осцилляторов A_{ok} электронных переходов о-к из основного в к-е возбужденное состояние, а также с ориентацией ортов ℓ^K дипольных моментов переходов относительно осей молекулярной системы координат. Так при переходе от 5CB (41) к 5BCO (44), изоморфного соединению 42,

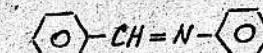


средняя поляризуемость $\bar{\gamma}$ молекулы несколько увеличивается [60], а отношение $\Delta\gamma/\bar{\gamma}$ при $\lambda=689$ нм в изотропной фазе уменьшается от 0,82 до 0,44 [61].

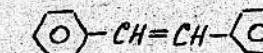
Ниже приведены значения компонент поляризуемости (\AA^3) для ряда немезоморфных и мезоморфных молекул, полученные методом светорассеяния в изотропном растворе при $\lambda=633$ нм [62, 63].



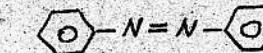
$\bar{\gamma}$	γ_{22}	γ_{xx}	γ_{yy}	γ	$\Delta\gamma'$	
25,15	36,96	24,97	13,52	13,52	II,45	



25,10	37,56	24,94	12,83	18,63	12,11
-------	-------	-------	-------	-------	-------



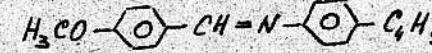
25,83	38,30	25,90	13,29	18,71	12,61
-------	-------	-------	-------	-------	-------



25,05	38,00	24,70	12,45	19,43	12,25
-------	-------	-------	-------	-------	-------



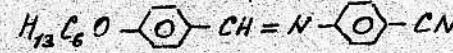
45,36	64,60	43,50	28,00	28,85	15,50
-------	-------	-------	-------	-------	-------



35,50	52,40	34,30	19,80	25,35	14,39
-------	-------	-------	-------	-------	-------



37,50	56,10	35,30	21,10	27,90	14,20
-------	-------	-------	-------	-------	-------



40,20	63,00	36,00	21,60	34,20	14,40
-------	-------	-------	-------	-------	-------

Здесь использованы обозначения

$$\bar{\gamma} = (\gamma_{xx} + \gamma_{yy} + \gamma_{zz})/3, \quad \gamma = \gamma_{22} - (\gamma_{xx} - \gamma_{yy})/2, \quad \Delta\gamma' = \gamma_{xx} - \gamma_{yy}, \quad (9)$$

причем x, y, z – оси собственной системы координат тензора $\bar{\gamma}$, не совпадающие в общем случае с молекулярными осями. Ось z близка к продольной оси молекулярного остова, а ориентация осей x и y зависит от конформации молекулярных фрагментов (см. ниже).

Сравнение данных для молекул 45–48 показывает, что неполярный резонанс бензольных колец через мостиковые фрагменты, в разной степени передающие сопряжение, практически не обнаруживает этого различия в компонентах поляризуемости. Сопряжение бензольных колец с заместителями приводит к заметному различию компонент γ_{11} в молекулах с разными мостиковыми фрагментами. Полярное сопряжение акцептора CN с донором $OC_{n+1}H_{2n+1}$ сильно увеличивает продольную компоненту поляризуемости при переходе от 50 к 51, а обе поперечные компоненты меняются незначительно. Поэтому мезомерный эффект заместителей приводит к более быстрому увеличению анизотропии поляризуемости $\Delta\gamma$, чем среднего значения $\bar{\gamma}$. Как видно из (8), в коротковолновой области спектра этот эффект усиливается.

2.3. Мезомерный эффект заместителей и термостабильность мезофазы

Относительная сила донорных свойств терминальных фрагментов в последовательности (6) хорошо коррелирует с их влиянием на термостабильность нематической фазы в ряду (1). В частности, алcoxси-производные имеют всегда T_{NI} на 20–40° выше, чем соответствующие алильные производные [65]. Относительно низкое положение фрагмента $N(CH_3)_2$ в ряду (1) может быть обусловлено его неплоским строением [64] и возможным разворотом относительно плоскости фенильного кольца из-за стерических межмолекулярных взаимодействий, что приводит к ослаблению π -сопряжения этих фрагментов и уширению молекулы. Порядок следования донорных заместителей в смектической последовательности (2) противоположен ряду (6) (фенил, галогены, алcoxсигруппа), Для акцепторных заместителей NO_2 и CN наблюдается антикорреляция между рядами (1) и (7) и корреляция – между рядами (2) и (7).

Эти факты находят объяснение при учете различного влияния мезомерного эффекта донорных и акцепторных заместителей на распределение электронной плотности и полярность молекул. π -сопряжение приводит к выравниванию электронной плотности по системе сопряженных фрагментов за счет резонанса различных канонических валентных структур. Кроме того, наряду с дипольным моментом заместителя μ_e , обусловленного локализованными электронами δ -связей, возникает дипольный момент π -системы сопряженных фрагментов – мезомерный момент заместителя μ_π [65], представляющий собой разность дипольных моментов замещенной ароматической молекулы и соответствующей ей алифатической молекулы. Для π -донорных и акцепторных заместителей знаки μ_π различаются. Мезомерный момент доноров направлен от

заместителя к сопряженному с ним фрагменту, для акцепторов – в противоположном направлении. Поэтому, например, для заместителей F, Cl, Br, OH, SH момент μ_π направлен противоположно моменту μ_e и мезомерная поляризация π -системы снижает полярность замещенной молекулы. Для заместителей NO_2 , CN, CHO направления μ_π и μ_e совпадают и полярность сопряженной молекулы увеличивается. То же относится к донорным заместителям $N(CH_3)_2$, NH_2 , SCH_3 , OCH_3 , CH_3 .

Величина μ_π линейно зависит от длины цепи сопряжения. Ниже приведены абсолютные значения мезомерных моментов μ_π (Д) для ряда π -замещенных соединений [65, 66].

	$N(CH_3)_2$	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	0,8	0,6	0,37
Бифенил	2,14	1,44	1,16	0,73	0,35	0,37	–	–	–
Стильбен	2,54	1,73	1,31	0,82	0,33	–	–	–	–

С удлинением цепи сопряжения μ_π возрастает (для галогенов – убывает) и может достигать заметной величины. В отличие от дипольного момента δ -связей, мезомерная поляризация π -системы делокализована и пространственное разделение центров с избытком и недостатком электронной плотности растет с ростом цепи сопряжения. Это способствует установлению корреляции центров тяжести молекул вдоль директора и образованию димеров мезогенных молекул с антипараллельным перекрытием частей ароматического острова, участвующих в мезомерной поляризации [22, 67–69] (см. ниже п. 5.1.2). Поскольку знаки μ_π для донорных и акцепторных заместителей различаются, то 4,4'-замещение остова донорами или акцепторами приводит к частичной компенсации их влияния на π -систему остова и уменьшению результирующего дипольного момента молекулы. Сопряжение донора с акцептором, находящихся в положениях 4 и 4', усиливает поляризацию π -системы молекулы.

Одним из необходимых условий проявления мезоморфных свойств большинства мезогенных молекул является наличие у них достаточно длинных алильных или алcoxильных цепей, обладающих донорными свойствами. Поэтому 4'-замещение остова π -донорными группами уменьшает, а 4'-замещение акцепторными – увеличивает термостабильность смектической фазы. Это объясняет отмеченную выше антикорреляцию рядов (2) и (6) для донорных, а также корреляцию рядов (2) и (7) для акцепторных заместителей NO_2 и CN. объясняется неплоским строением фрагмента NO_2 , затрудняющим образование ассоциатов и связанного с этим понижения T_{NI} в сравнении с соединениями, замещенными фрагментом CN.

Кроме того, на термостабильность нематической фазы в большей степени влияет изменение электронной структуры и анизотропии поляризуемости молекул под влиянием донорных или акцепторных заместителей, чем изменение полярности (рис. 2).

3. СТЕРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ $I-N(CH_3)-S_A$

Проблема интерпретации стерического эффекта заместителей в со-пряженных мезогенах заключается в установлении и количественной проверке аналитической связи конформационных параметров замещенных молекул как непосредственно с температурами переходов $T-N(CH_3)-S_A$, так и с физическими молекулярными свойствами, определяющими изменение последних.

На рисунке 3 показана зависимость температур T_{NI} и T_{SN} для соединения I от диаметра d замещенной молекулы. Для этого соединения увеличение размера заместителя помимо уширения молекулы, как в соединениях 12 и 26, приводит к увеличению двугранного угла φ между плоскостями π -сопряженных бензольных колец и ослаблению со-пряжения молекулярных фрагментов. Несмотря на близкое продольные размеры этих соединений, для одного и того же заместителя значения $\Delta T(H-X)$ для обоих переходов в I значительно больше, чем в 12, 26. Причем в I , в отличие от 12, обе зависимости $T_{NI}(d)$ и $T_{SN}(d)$ имеют регулярный линейный характер и интервал нематической фазы ростом d увеличивается за счет более быстрого снижения $T_{SN}(d)$. Поскольку влияние заместителя на геометрическую форму молекул I и 26 подобно, то отмеченные особенности изменения температур переходов в I связаны с проявлением изменения молекулярных свойств в ре-зультате стерического эффекта заместителя. Аналогия влияния сильно полярной группы NO_2 на T_{SN} в 12 и I свидетельствует о важности из-менения дисперсионных, а не полярных свойств молекулы, при стериче-ском эффекте заместителей в неполярных мезогенах. С другой стороны, на необходимость анализа связи стерического эффекта заместителей и анизотропии поляризуемости замещенных молекул указывает и регуляр-ный характер изменения $T_{NI}(\Delta\chi)$ на рис. 2.

3.1. Стерический эффект заместителей и поляризуемость молекул

Латеральное замещение бензольного кольца или мостикового фраг-мента приводит к изменению компонент тензора поляризуемости γ_{ii} и ориентации осей его собственной системы координат относительно

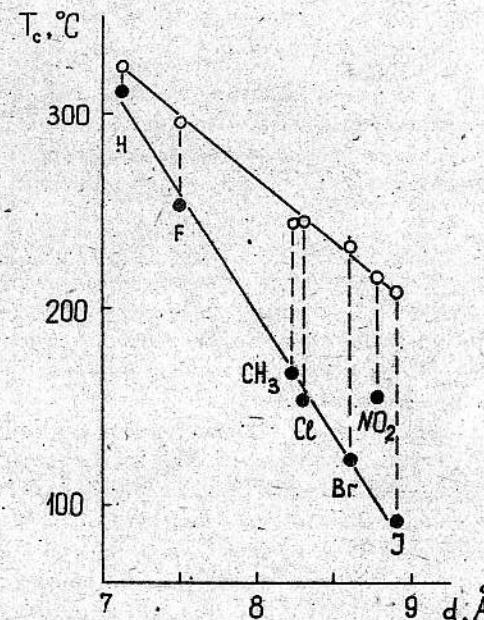
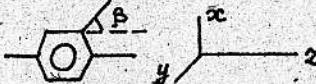


Рис. 3. Зависимости температур фазовых переходов $N-I$ (O) и S_A-N (●) для соединения I [34] от диаметра d замещенной молекулы.

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 несопряженных фрагментов. При орто- или мета-замещении бензольного кольца



замена атома H на X приводит к изменению продольной и поперечной компонент аксиального тензора поляризуемости α связи C-H на величины $\delta\alpha_{||}$ и $\delta\alpha_{\perp}$. В результате анизотропные параметры (9) тензора поляризуемости замещаемого фрагмента получают добавки

$$\delta\bar{\gamma} = \overline{\delta\alpha}, \quad \delta(\Delta\gamma) = (\delta\alpha_{||} - \delta\alpha_{\perp}) S_{\beta}, \quad \delta(\gamma') = (\delta\alpha_{||} - \delta\alpha_{\perp}) S_{\beta}^2 \beta, \quad (10)$$

где $S_{\beta} = (3\cos^2\beta - 1)/2$. При типичном для мезогенов малом угле между продольной осью молекулы Z и осями X 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 мало.

Если оси собственной системы поляризуемости замещаемого фрагмента не совпадают с собственными осями тензора молекулярной поляризуемости, то введение заместителя приводит к повороту последних относительно осей тензора незамещенной молекулы.

Влияние стерического эффекта заместителя на свойства молекулярной поляризуемости рассмотрим на примере двух несопряженных линейных фрагментов, развернутых на угол φ вокруг соединяющей их связи, направленной вдоль оси Z [33]. Примером такой системы может служить бифенильный остов мезогенных молекул. Предположим для простоты, что тензоры поляризуемости $\alpha_{1,2}$ фрагментов диагональны в системах координат $(xyz)_1$ и $(xyz)_2$ и оси $z_1 \parallel z_2 \parallel Z$ (рис. 4).

Тензор $\bar{\gamma}$ для системы фрагментов диагонализуется в системе координат XYZ, где ориентация оси X зависит от φ . Из представленной на рисунке схемы следует

$$\Delta\bar{\gamma}' = \Delta\alpha'_1 \cdot \sin 2\beta + \Delta\alpha'_2 \cdot \cos 2(\varphi - \beta). \quad (11)$$

Исключая отсюда угол β с использованием условия $\gamma_{XY}=0$, или

$$\Delta\alpha'_1 \cdot \sin 2\beta = \Delta\alpha'_2 \cdot \sin 2(\varphi - \beta), \quad (12)$$

получаем следующее соотношение

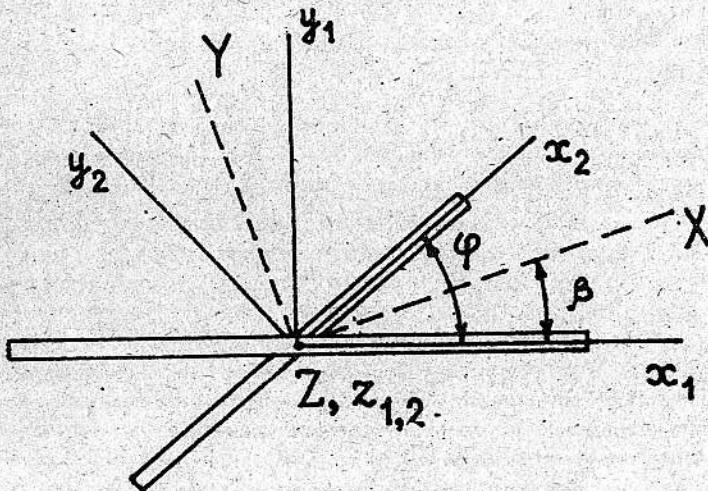


Рис. 4. Ориентация осей координат в системах $(xyz)_{1,2}$ двух фрагментов и в системе XYZ молекулы.

$$\Delta\bar{\gamma}' = \left[(\Delta\alpha'_1 - \Delta\alpha'_2)^2 + 4\Delta\alpha'_1 \cdot \Delta\alpha'_2 \cdot \cos^2 \varphi \right]^{1/2}. \quad (13)$$

Отсюда видно, что параметр $\Omega = \cos^2 \varphi$ является мерой двусмысличности тензора поляризуемости системы двух фрагментов. То же относится и к любому другому молекулярному свойству, описываемому симметричным тензором второго ранга. В рассматриваемом случае несопряженных фрагментов параметры

$$\bar{\gamma} = \overline{\Delta\alpha_1} + \overline{\Delta\alpha_2}, \quad \Delta\bar{\gamma} = \Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 \quad (14)$$

не зависят от φ . Из (12) следует поворот оси X с изменением одного или обоих параметров $\Delta\alpha'_{1,2}$ в результате замещения фрагментов даже при неизменном значении φ . В общем же случае изменение β и $\Delta\bar{\gamma}'$ при замещении определяется изменением обоих параметров $\Delta\alpha'_{1,2}$ и φ .

Перейдем к случаю π -сопряженных фрагментов. Как видно из (8), теперь изменение поляризуемости является результатом влияния стерического эффекта заместителя на силы осцилляторов, положение уровней

и ориентацию моментов всех электронных и колебательных переходов. В молекулярной системе $X\bar{X}Z$ зададим ориентацию момента M_k к-го перехода полярным углом β_k между M_k и осью Z и азимутальным углом ε между осью X и проекцией M_k на плоскость Xy . Тогда из (8) получаем

$$\bar{\gamma} \sim \sum \frac{A_k/3}{\omega_{ok}^2 - \omega^2}, \Delta\gamma \sim \sum \frac{A_k S_B}{\omega_{ok}^2 - \omega^2}, \Delta\gamma' \sim \sum \frac{2A_k G_{Bk}\varepsilon_k/3}{\omega_{ok}^2 - \omega^2}, \quad (15)$$

где $G_{Bk} = (3S_B \sin \beta_k \cos \varepsilon_k)/2$. Параметры A , ω_0 , S_B и G_{Bk} для молекулярных переходов являются заранее неизвестными функциями обобщенных координат Q , соответствующих внутримолекулярным степеням свободы, связанным, в частности, с различными типами конформационных изменений.

Безразмерные координаты выбираются так, чтобы их область изменения ограничивалась интервалом 0–1, а связь Q с конформационными параметрами (валентными углами, углами внутреннего вращения, двугранными углами и т.п.) соответствовала симметрии системы и её изменению при соответствующем конформационном превращении. Так, например, для системы двух плоских фрагментов, повернутых на угол

φ вокруг соединяющей их связи, конформационным параметром является двугранный угол φ . Если конфигурации $[\pm\varphi]$ и $[\mp\varphi]$ энергетически эквивалентны, то обобщенной координатой, соответствующей этой степени свободы и удовлетворяющей отмеченным выше требованиям, является $Q = \cos^2 \varphi$ [18, 19]. Такая ситуация типична для бифенильного, стиленового, азометинового фрагментов мезогенных молекул, эфиров коричных кислот и ряда других рассматриваемых ниже объектов.

Если к изменению конформации наиболее чувствителен один из электронных переходов, то в области частот, близких к частоте этого перехода, можно (15) представить в виде

$$\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_\varphi + \frac{A/3}{\omega_0^2 - \omega^2}, \Delta\gamma = \Delta\gamma_\varphi + \frac{A S_B}{\omega_0^2 - \omega^2}, \quad (16)$$

$$\Delta\gamma' = \Delta\gamma'_\varphi + \frac{2A G_{Bk}/3}{\omega_0^2 - \omega^2},$$

где $\bar{\gamma}_\varphi$ – фоновое значение молекулярной поляризуемости, обусловленное всеми другими резонансами за исключением рассматриваемого. Обычно в молекулах с сопряженными фрагментами наиболее чувствительны к изменению этого сопряжения электронные переходы $X-\bar{X}^*$ и $n-\bar{X}^*$ типа, лежащие в видимой или ближней УФ области и определяющие значения компонент $\bar{\gamma}_\varphi$ в видимой области спектра. Причем относительное

изменение сил осцилляторов этих переходов и, соответственно, интенсивностей полос поглощения гораздо более чувствительно к изменению сопряжения фрагментов за счет изменения угла φ , чем положения максимумов этих полос [54, 64, 70, 71]. Поэтому зависимость $\bar{\gamma}(Q)$ в видимой области имеет тот же вид, что и зависимость $A(Q)$ для рассматриваемого перехода. Отсюда следует линейная корреляция между коэффициентом молярной экстинкции $\varepsilon \sim A$ данного перехода и молярной рефракцией $R \sim \bar{\gamma}$, что наблюдается в действительности [64].

Функциональную зависимость $A(\varphi)$ можно приближенно восстановить, разлагая функцию $A(Q)$ в ряд

$$A(Q) = A_0 + A'Q + \dots \quad (17)$$

и ограничиваясь соответствующим числом слагаемых. Для многих сопряженных молекул рассматриваемого типа достаточно точным оказывается линейное приближение [64, 70, 71], ограничиваясь которым и учитывая, что в этом случае $A = A_{\max}(Q=1) - A_0$, получаем из (16) и (17) формулу

$$\cos^2 \varphi = \frac{R - R_0}{R_{\max} - R_0}, \quad (18)$$

лежащую в основе известного эмпирического метода расчета конформации молекул типа бифенила и стибена по экзальтации молекулярной рефракции [72, 73]. Определенные таким образом значения углов φ для орто-замещенных бифенилов и α -замещенных стибенов хорошо согласуются с данными независимых измерений.

Для электронных переходов с $\beta=0$ из (12) следует независимость поперечных компонент $\gamma_{\perp i}$ от φ , что подтверждается экспериментом для алкилцианобифенилов [24]. Для этих же объектов количественно подтверждаются следующие из (16) и (17) зависимости $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma(\varphi)$ и соотношение $\delta(\Delta\gamma) = 3\delta(\bar{\gamma})$ между зависящими от φ вкладами в параметры $\Delta\gamma$ и $\bar{\gamma}$.

С учетом эмпирической линейной связи $T_{NI}(\Delta\gamma)$ (рис.2) следует ожидать линейной зависимости T_{NI} от инкремента $\Delta\gamma_\varphi$ анизотropии поляризуемости, обусловленного изменением φ за счет стericического эффекта заместителя, что с учетом (16) и (17) приводит к линейной зависимости $T_{NI}(Q)$. Однако этот вывод в рамках обсуждаемых представлений ограничен только нематической и холестерической фазой, для которой также наблюдаются подобные рис.2 линейные корреляции между температурой перехода $C_{\perp}-I$ и инкрементом поляризуемости $\Delta\gamma_X$ пара- и орто-заместителей в терминальном бензольном

кольце холестерин-бензоатов [74]. В отношении взаимосвязи T_{SN} и α такой подход ограничен отсутствием теоретического и эмпирического анализа корреляций T_{SN} с α .

3.2. Стерический эффект заместителей и мезомерная поляризация молекул

Для сопряженной системы заместителя с бензольным кольцом показано [75], что мезомерный момент M_x системы зависит от угла φ их относительной закрутки согласно

$$M_x = (\mu_0 \cdot \cos^2 \varphi - \mu_0 \cdot \alpha), \quad (19)$$

что можно рассматривать как приближенное соотношение типа (17). Учитывая линейную зависимость $\mu_x(\ell)$ от длины ℓ цепи сопряжения и принимая во внимание (17), (18), можно получить для линейной системы n сопряженных фрагментов, связанных попарно системой $n-1$ одинарных связей, следующее соотношение.

$$\begin{aligned} M_x &= Q_1(\mu_2 + Q_2(\mu_3 + \dots + Q_{n-1}(\mu_n)) \dots) \\ &= \sum_{m=1}^n (\prod_{k=1}^{m-1} Q_k) \mu_{m+1} \end{aligned} \quad (19a)$$

Здесь параметры $Q_k = \cos^2 \varphi_k$, $\mu_m = \ell_m d\mu/d\ell$, ℓ_m - длина m -го фрагмента ($m=1$ соответствует заместителю), $d\mu/d\ell$ - характеристика заместителя [66, 76] (п.2.3). Отсюда видно, что линейная зависимость $M_x(\ell)$ в рассматриваемой системе возможна при $Q_1 = \dots = Q_{n-1} = 1$. Изменение любого из параметров Q_k в результате стерического эффекта заместителя приводит к уменьшению M_x , причем тем более сильному, чем ближе соответствующая связь к заместителю. Уменьшение M_x приводит в свою очередь к изменению продольного дипольного момента молекулы, ослабляя или усиливая тенденцию к антипараллельному спариванию ароматических остатков молекул. Это может оказаться важным при интерпретации стерического эффекта латеральных заместителей в полярных мезогенах с терминалными группами CN.

Из (19a) следует, что в энергии межмолекулярных взаимодействий типа диполь-диполь ($\sim \mu^2 \text{ г}^{-3}$) и диполь-индцируемый диполь ($\sim \gamma \mu^2 \text{ г}^{-6}$) присутствуют члены, пропорциональные целым степенным параметрам Q_k и в низшем приближении соответствующие этим взаимодействиям вклады в температуры переходов I-N-S_A пропорциональны параметрам α_k .

3.3. Температура перехода N-I и двоенность мезогенных молекул. Молекулярно-статистический подход

Термин "молекулярная двоенность" отражает анизотропию молекулярных свойств в плоскости, перпендикулярной продольной молекулярной оси. Эти свойства могут быть связаны с двоенностью молекулярной формы, анизотропией распределения массы, поляризуемости и т.п. Конкретный тип двоенности, фигурирующий в рамках той или иной теории, определяется типом принимаемых во внимание межмолекулярных взаимодействий и соответствующей этому связи параметров ориентационного псевдопотенциала с молекулярными параметрами.

Для сравнения стерического эффекта заместителей с результатами соответствующих молекулярно-статистических теорий, учитывающих молекулярную двоенность, можно выделить два типа теорий. К первому относятся подходы, учитывающие двоенность формы молекул типа прямоугольных трехосных параллелепипедов [77] и трехосных эллипсоидов [78], а также двоенность квадрупольных тензоров однородного распределения молекулярной массы [79] или силовых центров [80] по объему молекулы эллипсоидальной формы. В этих случаях параметры псевдопотенциала, характеризующие молекулярную двоенность, зависят только от геометрических параметров молекулы - её полусоей a , b и c . Предсказываемые теорией вид фазовой диаграммы, величина T_{NI} и характер перехода N-I существенно зависят от соотношения молекулярных осей. Однако оценка параметров псевдопотенциала, исходя из размеров реальных мезогенных молекул, форма которых близка к сфероцилиндрической, дает слишком заниженные значения параметров молекулярной двоенности и показывает несущественную роль двоенности формы реальных молекул. С другой стороны, стерический эффект заместителей, приводя к развороту плоских фрагментов в коротких молекулах типа замещенных стильбена, снижает двоенность поперечного сечения молекул и двоенность тензора распределения молекулярной массы. Согласно [79], последнее должно приводить к некоторому повышению T_{NI} и расширению интервала существования одноосной нематической фазы за счет снижения температуры перехода двоеный нематик-одноосный нематик. Однако на опыте наблюдается снижение T_{NI} . Локальный разворот бензольных колец в больших мезогенных молекулах типа I за счет стерического эффекта заместителей слабо влияет на изменение формы молекулы, хотя индуцированное стерическим эффектом снижение T_{NI} и T_{SN} столь же сильное, как и для коротких молекул. Это указывает на отсутствие прямой связи между влиянием стерического эффекта заместителя на термостабильность мезофаз и изменением

молекулярной формы.

В теориях второго типа, учитывающих в общем виде анизотропию парного межмолекулярного взаимодействия, параметры ориентационного псевдопотенциала затем конкретизируются для анизотропного дисперсионного взаимодействия и выражаются через компоненты молекулярной поляризуемости [81,82]. В этом случае молекулярная двусность характеризуется в псевдопотенциале параметром

$$\lambda = \frac{\sqrt{6}}{4} \frac{\gamma_{xx} - \gamma_{yy}}{\gamma_{zz} - (\gamma_{xx} + \gamma_{yy})/2} = \frac{\sqrt{6}}{4} \frac{\Delta \gamma'}{\Delta \gamma}, \quad (20)$$

который изменяется в интервале значений от 0 до $(3/2)^{1/2}$, соответствующих предельным формам молекулы в виде стержня и диска ($\gamma_{xx} = \gamma_{zz}$). Реальные значения λ для мезогенных молекул, получаемые из сравнения теоретических и экспериментальных значений параметра

G при фиксированном S ,

$$S = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2, \quad G = \langle 3\sin^2\theta \cdot \cos 2\psi \rangle / 2 \quad (21)$$

имеют величину $\approx 0,1 - 0,2$ [81,83,84]. Значения γ_{ii} в (20) соответствуют величинам, усредненным по всему спектральному интервалу, поэтому полученные для соединений 17, 49-51 параметры λ из приведенных в п.2.2 значений γ_{ii} несколько завышены, но по порядку величины согласуются с отмеченными выше экспериментальными.

Соединение	17	49	50	51
λ	0,35	0,33	0,33	0,26

В теории [80] параметр двусности λ приводится к виду

$$\lambda = \frac{\sqrt{6}}{4} \frac{b^2 - a^2}{c^2 - (a^2 + b^2)/2}, \quad (22)$$

и значения λ , соответствующие реальным размерам молекул 17, 49-51, пренебрежимо малы в сравнении с экспериментальными.

В рамках подходов [80-82] ориентационный псевдопотенциал двусных молекул в одноосном нематике приводится к виду

$$U(\theta, \psi) = -\mu_0 [S + (\gamma_3)^{1/2} \lambda G] [\rho_2(\theta) + (\gamma_3)^{1/2} \lambda D(\theta, \psi)], \quad (23)$$

где $S = \langle \rho_2(\theta) \rangle$, $G = \langle D(\theta, \psi) \rangle$, θ и ψ - углы ориентации длинной оси молекулы относительно директора и вращения молекулы вокруг длинной оси. Численные расчеты, проведенные с потенциалом (23), показывают,

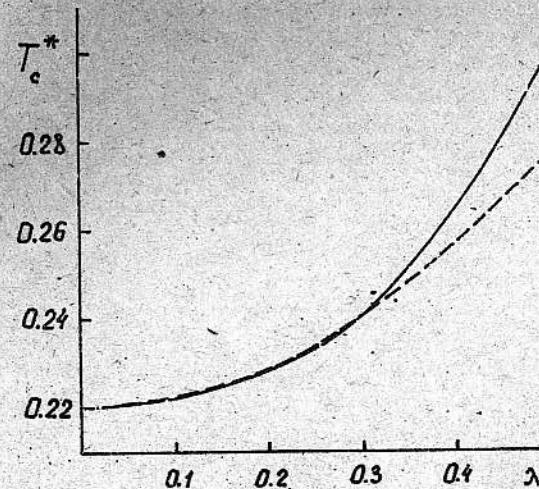


Рис. 5. Зависимости приведенной температуры $T_c^* = kT_{NI}^*/\mu_0$ перехода $N - I$ от параметра λ (20), рассчитанные с псевдопотенциалом (23) и по формуле (25) (соответственно сплошная и штриховая линии). что с ростом λ температура T_{NI}^* повышается, а скачок параметров порядка S , G и энтропии в точке перехода уменьшается и при критическом значении $\lambda_c = (6)^{-1/2} = 0,408$ переход $N - I$ становится переходом второго рода [33,81,82]. На рисунке 5 показана зависимость температуры перехода $N - I$ от параметра λ . Параметр μ_0 в (23) соответствует отношению A/γ^2 в формуле (3).

Аналитическая зависимость $T_{NI}^*(\lambda)$ для псевдопотенциала (23) получена в работе [82] путем разложения свободной энергии, приходящейся на частицу, в степенной ряд Ландау и дальнейшим учетом членов до S^4 и G^4 . В результате найдено

$$T_{NI}^* = \frac{1}{5} (1 + 2\lambda^2) + \frac{2(1 - 6\lambda^2)^2}{63(1 + 2\lambda^2)}, \quad (24)$$

где первое слагаемое в правой части представляет температуру T_{NI}^* расходимости восприимчивости изотропной фазы. При $\lambda = \lambda_c$ второе слагаемое и различие между T_{NI}^* и T_{NI}^+ исчезают. Влияние второго

слагаемого в (24), как и всех последующих, на функциональную зависимость $T_{NI}^*(\lambda)$ существенно зависит от характера среднеполевого приближения и числа учтенных членов в разложении свободной энергии. Хорошо известно, что при $\lambda=0$ все молекулярно-статистические теории дают существенно завышенные по сравнению с экспериментом значения $T_{NI}^* - T_{NI}^+$. Поэтому корректное предсказание зависимости $T_{NI}^*(\lambda)$ на основе (24) возможно лишь в области значений λ , достаточно близких к λ_c , когда вклад второго слагаемого в (24) мал.

$$T_{NI}^* \approx T_{NI}^+ = A + B\lambda^2. \quad (25)$$

Формула (24) при $\lambda = \lambda_c$ дает значение $T_{NI}^* = 0,2667$, точно совпадающее с результатами машинного расчета (рис.5), тогда как при $\lambda=0$ из (24) получаем $T_{NI}^* = 0,2317$ вместо точного значения 0,2202. Вместе с тем при малых λ , соответствующих типичным экспериментальным значениям, точная зависимость $T_{NI}^*(\lambda)$ незначительно отличается от рассчитанной по (25) со значением $B=0,2244$, полученным нормировкой T_{NI}^* при $\lambda=0,3$. Для $\lambda=0,1$ и $0,2$ различие между соответствующими величинами T_{NI}^* составляет только 0,18 и 0,52 %.

Зависимость (25) справедлива в предположении, что параметр α не зависит от λ [82]. Из (4), (14)-(17) следует, что в случае изменения γ_{ii} и λ за счет стерического эффекта заместителя это возможно лишь в отсутствии сопряжения между фрагментами. Для молекул в виде системы двух плоских фрагментов из (13) и (25) следует линейная зависимость $T_{NI}^*(Q)$. В реальных мезогенах при стерическом эффекте заместителей изменяются все параметры $\alpha\gamma$, $\alpha\lambda$, $\alpha\omega$ и анализ зависимостей $T_{NI}(\lambda)$ или $T_{NI}(Q)$ в рамках молекулярно-статистической теории до настоящего времени не проведен. С другой стороны, установление характера таких зависимостей в рамках обсуждаемого подхода осложнено необходимостью одновременного учета проявлений стерического эффекта заместителей в изменении всего комплекса молекулярных свойств, тогда как подробный анализ влияния каждого отдельного фактора представляет пока предмет самостоятельных исследований.

В этих условиях представляет интерес феноменологическая интерпретация стерического эффекта, основанная на общих свойствах симметрии мезофазы и обобщенных координат, соответствующих внутримолекулярным степеням свободы, без конкретизации механизмов влияния стерического эффекта на молекулярные свойства.

3.4. Температуры переходов $T - N(C_h) - S_A$ и конформация молекул. Феноменологический подход

Параметрами порядка нематического и смектического А ЖК являются, соответственно, бесследовой тензор $S_{\alpha\beta} = S (\pi_\alpha \pi_\beta - \delta_{\alpha\beta}/3)$ и комплексная величина $\hat{\Psi} = 1/\psi \exp(i\phi)$, где S – параметр ориентационного порядка молекул (21), π_α – компоненты директора, $1/\psi$ – амплитуда и ϕ – фаза волны плотности смектических слоев. Скалярные параметры Q_k характеризуют различные типы конформаций молекулярных фрагментов. Свойства симметрии рассматриваемых фаз и размерность параметров S , $\hat{\Psi}$, Q в рамках общей теории фазовых переходов с взаимодействующими параметрами порядка [85] определяют следующую зависимость [19]

$$T_c^+(Q) = T_c^+(0) + \frac{2Y}{a} Q_i, \quad (26)$$

где Q_i – среднее по всем молекулам значение параметра Q в изотропной фазе ЖК, Y – константа взаимодействия параметров Q и $S(\hat{\Psi})$, a – не зависящий от температуры коэффициент при $S^2(Y)^2$ в разложении плотности свободной энергии нематика (смектика А) по инвариантам параметра порядка $S(\hat{\Psi})$, T_c^+ – температура предельного переохлаждения изотропной (нематической) фазы. Для реальных нематиков (смектиков А) температура T_c^+ отличается от температуры перехода $T_{NI}(T_{SN})$ на величину порядка градуса (долей градуса) [86] и формула (26) должна выполняться для $T_{NI}(T_{SN})$.

Отметим, выше (пп. 3.1 и 3.2) этот вид зависимости $T_{NI}(Q)$ был получен с использованием полумпирических соображений, а также как следствие молекулярно-статистической теории для специальной модели молекулы (п. 3.3). Существенно, что в (26) фигурирует параметр Q_i для изотропной фазы, т.к. в мезофазе $Q = Q(S, Y)$ [19]. Формула (26) имеет универсальный характер, т.к. её вывод не зависит от конкретных особенностей влияния Q на геометрические, дисперсионные и другие молекулярные свойства, определяющие величину T_c . С другой стороны, вывод (26) не зависит и от конкретных причин изменения Q_i . Поэтому представляет интерес проверить выполнимость (26) во всем интервале изменения $Q=0-I$ в случае стерического эффекта латеральных заместителей для нематических (холестерических) и смектических А ЖК различных химических классов, а также в случае стерического эффекта, индуцированного в молекулярном остове азометинов мезомерным эффектом терминальных заместителей.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ВЛИЯНИЕ ЛАТЕРАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ОДНООСНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ	5
1.1. Одиночное замещение	6
1.2. Экранирование заместителя	13
1.2.1. Внутримолекулярная водородная связь	14
1.3. Относительное влияние заместителей на термостабильность нематической фазы	15
1.4. Многократное замещение	17
1.5. Латеральное замещение и температурный интервал нематической фазы	20
2. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИНАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ОДНООСНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ	22
2.1. Заместители малых размеров	23
2.2. Мезомерный эффект заместителей и электронная структура мезогенных молекул	26
2.3. Мезомерный эффект заместителей и термостабильность мелофазы	30
3. СТЕРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ I - N(CH ₃) - S _A	32
3.1. Стерический эффект заместителей и поляризуемость молекул	32
3.2. Стерический эффект заместителей и мезомерная поляризация молекул	38
3.3. Температура перехода N-I и двуосность мезогенных молекул. Молекулярно-статистический подход	39
3.4. Температуры переходов I - N(CH ₃) - S _A и конформация молекул. Феноменологический подход	43

Ответственный за выпуск Аверьянов Е.М.

Подписано в печать 11.05 .1983г. АИ С6145

Усл.печ.л. 2,9 Тираж 250 экз. Заказ №215

Отпечатано на ротапринте ИФ СС АИ СССР

660036, Красноярск-36, Академгородок