



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им.Л.В.КИРЕНСКОГО

ПРЕПРИНТ № 494Ф

СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МЕЗОГЕНАХ
И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОТРОПНОГО
МЕЗОМОРФИЗМА

Часть П

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 с рабочим интервалом нематической фазы от -50 до +100 °C, малой вязкостью, приемлемыми временами переключения при отрицательных температурах и хорошими мультиплексными характеристиками.



Институт физики им. Л. В. Киренского СО АН СССР

4. СТЕРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЛАТЕРАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В НЕПОЛЯРНЫХ МЕЗОГЕНАХ

В данном разделе будут рассмотрены неполярные соединения, в которых электронные эффекты терминальных заместителей и степень их сопряжения с молекулярным остовом не оказывают существенного влияния на конформационное состояние последнего.

Ниже приведены структурные формулы исследованных соединений с указанием (буквенным - X, Y, Z или цифровым) позиций введения заместителя, номера гомолога (n), порядкового номера (№) и литературных источников с данными по T_c для ЖК с соответствующими замещенными и незамещенными молекулами.

Соединение	п	№	Лит.
	7-10	52	[34]
	7-10	53	[34]
	7-10	54	[34]
	8,9	55	[34]
	2,3	56	[5]
	-	57	[5,34,87]
	7-10	58	[34]
	1-4	59	[34]
	-	60a	[34]

Соединение	П.	№	Лит.
<chem>H3CO-C(=O)-C1=COC=C1CX=C(C=C1OC(=O)C2=CC=CC=C2)OC2H5</chem>	-	60в	[34]
<chem>H3CO-C(=O)-C1=COC=C1CX=C(C=C1OC(=O)C2=CC=CC=C2)C5H11</chem>	-	61а	[34]
<chem>H3CO-C(=O)-CH=CX-C(=O)-C4H9</chem>	-	61в	[34]
<chem>H5C2=C1=COC=C1CX=C(C=C1OC(=O)C2=CC=CC=C2)C4H9</chem>	-	61с	[34]
<chem>H5C2O-C(=O)-CH=CX-C(=O)-C2H5</chem>	-	62	[34]
<chem>C(=O)-CX=C(H)-C(=O)-COO-C(=O)-C1=CC=C2=C1C=C2</chem>	63а	[88]	
<chem>C(=O)-CX=C(H)-C(=O)-COO-C(=O)-C1=CC=C2=C1C=C2</chem>	63в	[88]	
<chem>[H_{2n+1}C_n]-C(=O)-CY=CX-COOH</chem>	4-6	64	[34]
<chem>[H_{2n+1}C_nO]-C(=O)-CY=CX-COOH</chem>	1,3-10,12	65	[34]
<chem>H_{2n+1}C_nO-C(=O)-CH=CX-COO-C(=O)-CN</chem>	1-8	66	[34]
<chem>C(=O)-CH=CX-COO-C(=O)-C1=CC=C2=C1C=C2</chem>	-	67	[89]
<chem>C(=O)-COO-C(=O)-N=N-C(=O)-R,</chem>			
$R = -CH=CX-COO-CH_2CH(CH_3)C_2H_5$	-	68	[34]
$R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}=\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{R},$			
$R = -CH=CX-COO-C_nH_{2n+1}$	1-3	69	[34]

Выбор этих объектов был продиктован следующими соображениями. В ароматический остаток этих соединений входят бифенильный и стиленовый фрагменты, являющиеся классическими объектами конформационного анализа [90] и входящие в состав многих мезогенов, широко используемых в электрооптических устройствах [91]. Производные фенантрена (62), флуорена (53) и бифенила (54-58) имеют один актуальный фрагмент в молекулярном осте, для которого значения угла φ между плоскостями бензольных колец и его изменение за счет стерического эффекта объемных орто-заместителей хорошо известны из независимых экспериментальных данных (Таблица I). Варьированием заместителя можно дискретно изменять параметр $\alpha = \cos^2 \varphi$ во всем интервале возможных значений 0-1.

В соединениях 52-55 актуальный фрагмент занимает периферийное, в 56 и 57 - промежуточное, а в 58 - центральное положение в молекуле. Представляет интерес выяснить, влияет ли это на производную $dT_c/d\alpha$ с учетом отмеченной выше зависимости изменения ΔT_g (Н-Х) от положения заместителя в осте (п. I.I).

В соединениях 52-54 и 57 бифенильный фрагмент связан, а в 55 и 56 - не связан π -сопряжением с другими фрагментами осте, что интересно с точки зрения влияния вкладов отдельных фрагментов осте на величину $dT_c/d\alpha$. Наконец, выбранные соединения позволяют выяснить зависимость $dT_c/d\alpha$ от длины гибких цепей при фиксированной длине осте (52-55), от длины осте при фиксированной длине цепей (54,58), либо от изменения того и другого (54-58).

У производных стиленана 59-63 в ароматическом осте имеется два актуальных фрагмента (две одинарных связи между мостиковой группой $\text{CH}=\text{CH}$ и бензольными кольцами), связанных сильным сопряжением, причем введением одного или двух заместителей в мостиковую группу конформация этих фрагментов может изменяться по отдельности или одновременно. Здесь представляет интерес выяснить эквивалентность этих фрагментов для симметричной (59) и асимметричной (60а) молекул при одинаковых концевых цепях и при изменении силы донорных свойств концевых цепей с переходом от 59 к 60, 61, а также влияние сильного взаимодействия двух степеней свободы на температуру перехода T_c в 62.

Соединения 63(а,в) отличаются от 59-62 химической структурой осте и нецентральным положением стиленового фрагмента в осте, как в производных бифенила 52-55. Исследование нематогенов 59-62 и холестерогенов 63 позволяет сравнить влияние стерического эффекта одних и тех же заместителей на изменение температур пере-

Таблица I. Значения внутреннего угла φ между бензольными кольцами в бифенильном фрагменте и между бензольным кольцом и мостиковой группой в стильбеновом фрагменте для различных заместителей X.

#	Фрагмент	X	φ , град.	Лит.	#	Фрагмент	X	φ , град.	Лит.
1		-	4	[92]	4.1		C _E	67-69	[94]
2		-	0-13	[70-74]	4.2		Br	69-72	[94]
3.1		H	30-36	[22, 72, 73, 93, 94]	5.1		CH ₃	67-79	[70-73, 92, 93, 97, 98]
3.2		F	46-48	[72, 73]	5.2		CP	69-79	[95, 99, 100]
3.3		CH ₃	47-58	[70-73, 93]	5.3		Br	70-80	[95]
3.4		C _E	60-63	[72, 73]	6		C _E	87	[101]
3.5		Br	63-66	[72, 73]	7.1		H	0	[70-73]
3.6		J	83-90	[72, 73, 95, 96]	7.2		CH ₃	35	[70]
					7.3		C _E	39	[70]

ходов N-I и C_h-I.

У коричных кислот 64, 65 из-за димеризации молекул за счет водородных связей между фрагментами COOH π -сопряжение этих фрагментов с мостиковой группой CH=CH существенно ослаблено и имеется только одна актуальная степень свободы на молекуле, связанная с вращением бензольного кольца вокруг его связи с мостиком.

Для соединений 66-69 актуальной степенью свободы является вращение вокруг связи бензольное кольцо - мостовая группа CH=CH, причем в 66-68 на молекуле приходится одна степень свободы, а в 69 - две степени свободы, не связанные непосредственно π -сопряжением, как в производных стильтбена. Причем в 66 актуальный фрагмент занимает центральное положение в осте, а в 67 и 68 - асимметричное.

За неимением данных по φ_i для изотропной фазы ЖК, изотропного расплава или раствора, в Таблице I для фрагментов 5.2, 5.3 и 6 использованы значения φ для газовой и кристаллической фаз, что оправдано из-за высоких барьеров переориентации $\mathcal{U}(\varphi=0)$ для данных фрагментов [90, 92] и, соответственно, слабой чувствительности их конформации к фазовому состоянию, а также по причине больших значений φ и узкой области возможного изменения φ .

4.1. Выделение вклада стерического эффекта заместителей в изменение термостабильности мезофазы

Проведенный в разделах I-3 анализ показал, что замещение атома H в бензольном кольце или мостиковой группе мезогеной молекулы приводит к изменению T_c по ряду следующих причин.

I. Увеличение молекулярной ширины и межмолекулярных расстояний в мезофазе с уменьшением анизотропии геометрической формы молекулы, 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 уменьшением среднего значения и анизотропии молекулярной поляризуемости.

5. Изменение параметра молекулярной двусоности λ вследствие зависимости параметров $\Delta\chi'$ и $\Delta\chi$ от конформации молекулы.

Первый из этих эффектов приводит к близкому изменению T_c для мезогенов с одинаковой анизотропией молекулярной формы независимо

от наличия или отсутствия сопряжения замещаемого фрагмента с другими фрагментами остова (сравните значения $\Delta T(H-X)$ для 20 и 21, 18 и 26). Орто- или мета-замещение бензольного кольца, не связанного сопряжением с мостиковым фрагментом, не приводит к заметному изменению изотропии молекулярной поляризуемости (п.3.1). Изменение полярности молекулы при замещении не является существенным фактором влияния на термостабильность нематической и холестерической фаз, но должно учитываться при анализе термостабильности смешанных фаз (рис. I,3). Для представляемых в Таблице I заместителей мезомерные моменты малы (п.2.3), как и спектроскопические моменты, характеризующие индуктивное влияние заместителей на электронную систему бензольного кольца [54]. Поэтому суммарное влияние трех первых отмеченных выше факторов на изменение T_c можно условно назвать "геометрическим" эффектом заместителя.

Количественное разделение двух последних факторов затруднительно в случае сопряжения фрагментов. Поэтому их суммарное влияние на термостабильность мезофазы можно назвать "стериическим" эффектом заместителя.

При отсутствии сопряжения фрагментов изменение и копланарности при введении заместителя не приводит к заметному дополнительному изменению T_c по сравнению с чисто геометрическим эффектом того же заместителя (сравните $\Delta T_{N,I}(H-X)$ для заместителей X_1 и X_2 в 5, а также для заместителей X_2 и X_3 в 25). Это свидетельствует об аддитивности вкладов геометрического и стериического эффекта заместителя в изменение T_c для сопряженных мезогенов и можно записать

$$\Delta T_c(H-X) = \Delta T_{cs}(H-X) + \Delta T_{cg}(H-X) \quad (27)$$

для каждой температуры переходов $I - N(CH_3) - S_A$. Здесь индексы "s" и "g" относятся к стериическому и геометрическому эффектам заместителя X. Правило аддитивности (27) выполняется лишь для заместителей, подобных указанным в Таблице I, которые не приводят к заметному изменению электронной структуры, поляризуемости и полярности молекул. Для заместителей типа NO_2 , NH_2 , CN , OH и других, имеющих сильную полярность, электро-о-донорные или акцепторные свойства, а также способных образовывать внутри- или межмолекулярные водородные связи, аддитивность (27) может нарушаться, поэтому подобные заместители здесь не рассматриваются.

В зависимости от имеющихся данных по $\Delta T_c(H-X)$ для исследованных объектов при различном числе и положении заместителей в актуальном фрагменте использовалось несколько способов определения

$\Delta T_{cs,g}(H-X)$, представленных в Таблице 2.

Таблица 2. Способы разделения вкладов геометрического и стериического эффектов заместителя в изменение $\Delta T_c(H-X)$ температуры фазовых переходов $I - N(CH_3) - S_A$ (последние в тексте)

#	$\Delta T_{cg}(H-X)$	#	$\Delta T_{cs}(H-X)$
a.	$\Delta T_3(3')$	d.	$\Delta T_2(2') - \Delta T_{cg}$
b.	$(\Delta T_3 + \Delta T_{3,3'})/2$	e.	$\Delta T_{2,5} - 2\Delta T_{cg}$
c.	$\overline{\Delta T_{cg}(H-X)}$	f.	$\Delta T_{2,3} - 2\Delta T_{cg}$
d.	$\Delta T_{cg}(H-Y) + \overline{\Delta T_{cg}(Y-X)}$	g.	$\Delta T_{2,6(6')} - 2\Delta T_{cg}$
e.	$\Delta T_c(H-Y)$, $X=H$	h.	$\Delta T_{2,2,3} - 3\Delta T_{cg}$
		i.	$\Delta T_c(H-X) - \Delta T_{cg}$

В ней обозначение $\Delta T_{m,n}$ ($\Delta T_{M,H}$) относится к изменению $\Delta T_c(H-X)$ при замещении одного атома (двух атомов) H в позициях m или n (m и n). Вариант (б) учитывает возможное различие значений ΔT_3 и $\Delta T_{3'}$, при замещении молекул типа 54 с периферийным положением актуального фрагмента в остове. Для Y-замещенных соединений 64 и 65 с X=H значения $\Delta T_{cg}(H-CH_3)$ для перехода N-I равны соответственно $44,3^\circ$ (усреднение по гомологам $n=4-8$) и 43° ($n=2,4-7$), что хорошо согласуется с найденными выше (п.1.3) средними значениями $\Delta T_{N,I}(H-X)$ для типичных нематогенов.

Представленные в Таблице 2 способы (б-г) выделения вклада стериического эффекта заместителей являются следствием (27) и основаны на использовании эмпирически установленной аддитивности геометрического эффекта заместителей при двукратном замещении молекулы неполярными одинаковыми или разными заместителями (п.1.4). Способ (г) менее точен, т.к. 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.1.4). Использованные ниже сочетания способов разделения вкладов геометрического и стериического эффектов заместителей в изменение тем-

ату переходов для объектов 52-69 приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Сочетания приведенных в Таблице 2 способов разделения вкладов геометрического и стерического эффектов заместителей в изменение температур фазовых переходов для соединений 54-69 с указанными в Таблице 1 фрагментами

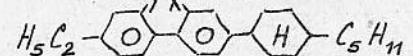
№	Фрагмент	Фазовый переход		№	Фрагмент	фазовый переход	
		$N-S_A$	$N-I$			$N-S_A$	$N-I$
54	3.2	-	c-d+, (Y=Cl)	58	3.2	-	c-d+, (Y=Cl)
	3.3	a, α	-		3.3	a, α	b, α - γ
	3.4	-	a, α		3.4	b, α	b, α - γ
	3.5	-	a, α		3.5	b, α	b, α , β
	3.6	-	d, α (Y=Br)		3.6	d, α (Y=Br)	c-d, α (Y=Br)
	3.2	-	c, α		4.1	-	b, δ
55	3.4	-	c, α		4.2	-	b, δ
	3.2	c, α		56,57	5.1	-	b, δ
59,60, 62,63 ⁺⁺	7.2	-	c, ω		5.2	-	b, δ
	7.2	-	c, ω	61	5.3	-	b, δ
64,65	7.2	-	e, ω		6	-	b, ε
	7.2	-	c, ω	66,69	67 ⁺⁺	7.3	-
66,69	7.2	-	c, ω		7.2	-	c, ω

+ пояснения в тексте ++ фазовый переход $S_h - I$

Для соединения 58 с фрагментом 3.6 при анализе перехода $N-S_A$ использовалось значение $\Delta T_{Cg}(Br-I) = 20^\circ C$ [1]. При некотором расхождении значений $\Delta T_{Cg}(H-X)$, найденных способами (с) и (d), бралось их среднее значение, соответствующее обозначению c-d в Таблице 3.

4.2. Производные фенантрена, флуорена и бифенила

Для соединений 52-58 зависимости $\Delta T_{Cg}(X-H)$ от параметра $\alpha = \cos^2\varphi$ представлены на рисунке 6. Локализация параметров α на оси абсцисс соответствует средним значениям углов φ в возможных интервалах их изменения, указанных в Таблице 1. Как видно из рисунка, в соответствии с (26) для изоморфных соединений 52-54 наблюдается линейная зависимость $\Delta T_{Cg}(\alpha)$ во всем интервале $\alpha=0-\pi$, причем взаимосогласованно для областей положительных и отрицательных значений $\Delta T_{Cg}(X-H)$ как для отдельных гомологов (штриховые линии на рис.6), так и для величин, усредненных по гомологам с $n=7-10$ (сплошные линии). Интересно отметить, что производная $dT_c/d\alpha$ и, соответственно, отношение χ/a в формуле (26) для перехода $N-I$ уменьшается при возрастании длины гибких цепей молекул. Это согласуется с известным фактом приближения температуры $T_c(n)$ перехода $N-I$ в гомологических рядах с ростом n к предельному значению T_p , слабо зависящему от химической и электронной структуры молекулярного остова [1,2,12,16,42]. Увеличение производной $dT_c/d\alpha$ с уменьшением длины цепей хорошо видно и на примере соединения 57



57

X	Y	K	S	N	I	$\Delta T_{Nf}(H-X)$
H	H	.	34	146	164	.
F	H	.	26	-	117	.
F	F	.	27	-	78	86

Используя значения $\Delta T_{Cg}(H-F) = 18^\circ C$, $\alpha_0(H) = 0,7$, $\alpha_I(X=F, Y=H) = 0,465$ (Таблица 1) и $\alpha_2(X, Y=F) = 0,25$ [102], получаем из первого и второго уравнений

$$T_c(H) - T_c(X=F) = \Delta T_{Cg} + (\alpha_0 - \alpha_I) dT_c/d\alpha,$$

$$T_c(H) - T_c(X, Y=F) = 2\Delta T_{Cg} + (\alpha_0 - \alpha_2) dT_c/d\alpha,$$

соответственно $dT_c/d\alpha = 123$ и $111^\circ C$, удовлетворительно согласующиеся между собой и превышающие величину $105^\circ C$ для гомологов 52-54 с $n=7$.

При однократном замещении и одинаковой эффективной длине цепей производная $dT_c/d\alpha = 85^\circ C$ для перехода $N-I$ в соединениях 52-54, 58 (Усреднение по гомологам $n=7-10$) и 55 ($n=8,9$), 56 ($n=2,3$) имеет одно и то же значение. Это означает, что для производных бифенила величина $dT_c/d\alpha$ не зависит от π -сопряжения бифенильного фрагмента с другими фрагментами остова (сравните 54 и 55, 56), периферийного

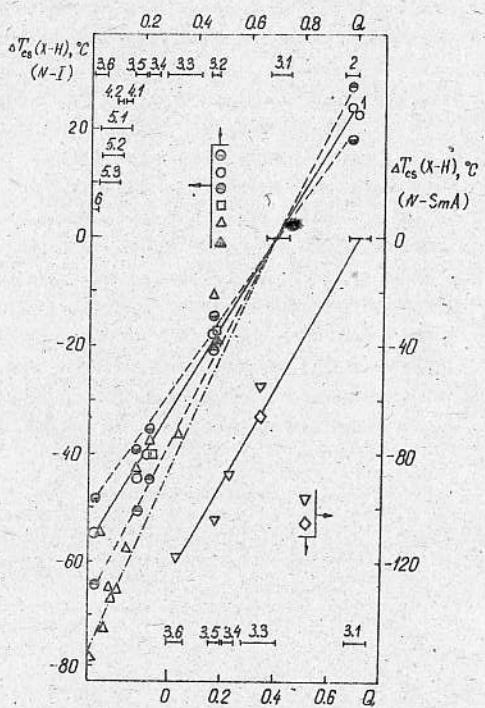


Рис. 6. Изменение температур фазовых переходов $N-1$ и $N-S_A$, обусловленное стерическим эффектом заместителей в соединениях 52-54 (переход $N-1$: \bullet - $n=7$, \bullet - $n=10$, \circ - усреднение по $n=7-10$; переход $N-S_A$ в 54 : \diamond - усреднение по $n=9,10$), 55 (\square - усреднение по $n=8,9$), 56 (\blacktriangle - усреднение по $n=2,3$), 58 (переход $N-1$: Δ - усреднение по $n=7-10$; переход $N-S_A$: ∇ - усреднение по $n=9,10$). Отрезками обозначены возможные интервалы изменения α для соответствующих фрагментов, приведенных в Таблице I.

(52-55), промежуточного (56, 57) или центрального (58) положения бифенильного фрагмента в осте, химической структуры других фрагментов (54-57) и размеров остеа (54, 58). Таким образом, производная dT_c/dQ является характеристикой актуального фрагмента и не зависит от абсолютной величины T_c , определяемой отмеченными здесь особенностями геометрической, электронной и химической структуры остеа.

Зависимость $\Delta T_{CS}(Q)$ для соединения 58 (усреднение по $\lambda=7-10$) с двух- и трехкратным замещением фрагментов 4.I-б также имеет линейный характер в интервале $0 \leq Q \leq 0,7$, однако величина dT_C/dQ в этом случае больше, чем при однократном замещении (штрих-пунктирная линия на рис.6). Причиной этого может быть 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. Отметим, что для двукратно-замещенного соединения 57 заместителем малого объема дополнительного увеличения $\Delta T_{CS}(\text{H}-\lambda)$ не наблюдается.

Значение $\Delta T_{Cs}(Q)$ для фрагмента 3.3 соединения 58 (п-7-10) имеет величину, несколько большую ожидаемой на основании имеющихся данных по φ , что отмечалось и ранее [1]. Величина $\Delta T_{Cs}(Q)$ для фрагмента 3.2 сильно анизотропного соединения 58 (п-7-10) получилась, вероятно, несколько заниженной вследствие использования значения $\Delta T_{Cs}(H-F) = 18^{\circ}C$, не учитывавшего уменьшения $\Delta T_{Cs}(H-X)$ при увеличении аниэлектрической замещенности молекулы (п. I.1).

Как видно из рис. 6, зависимости $\Delta T_{Cs}(Q)$ для перехода $N-S_A$ в соединениях 54, 58 также описываются формулой (26) с одинаковым значением производной $dT_c/dQ = 185^\circ\text{C}$, вдвое большим, чем для перехода $N-I$. Это свидетельствует о сильном влиянии взаимодействия параметров Ψ и Q и обусловлено сильным влиянием взаимодействия ароматических остовов молекул на стабильность слоистой смектической структуры.

4.3. Производные стильтбена

Для соединений 59-69 зависимости $\Delta T_{CS}(X-H)$ от Q приведены на рисунке 7. Изменение dT_c/dQ в гомологических рядах 59, 60 проявляется в гораздо меньшей степени, чем для соединений 54 и 58, что может быть обусловлено более близкими к T_c значениями $T_c(p)$. Параметры $\Delta T_{CS}(X-H)$ для соединений с двумя (59) и одной (60) концевыми цепями хорошо согласуются между собой, что отмечалось выше для бифенилов. Замещение молекул 61 в позициях X и Y для каждого из заместителей C_6I_3 и C_6 приводит к одинаковому изменению T_c при различии силы

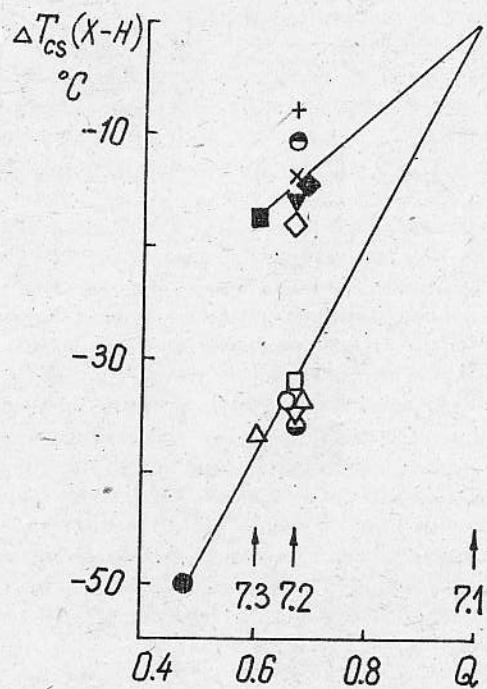


Рис. 7. Изменение температуры фазового перехода $N-I$, обусловленное стерическим эффектом заместителей в соединениях 59 (\circ - усреднение по $n=1-4$), 60 (\square - усреднение по 60a,b), 61 (Δ - усреднение по 61a,b,c), 62 (\bullet - Y -замещение молекулы с $X=H$, $Z=CH_3$; \ominus - X -замещение молекулы с $Y=$, $Z=CH_3$; \bullet - Y,Z -замещение молекулы с $X=H$, $Q=Q_1 Q_2$), 63 (∇ - усреднение по 63a,b), 64 (x - усреднение по $n=4-6$), 65 ($+$ - усреднение по $n=1,3-10,12$), 66 (\blacktriangledown - усреднение по $n=1-8$), 67 (\blacksquare), 68 (\diamond) и 69 (\blacklozenge - усреднение по $n=1-3$). Стрелками отмечены значения Q для соответствующих фрагментов, приведенных в Таблице I.

электронодонорных свойств алкильной и алcoxильной цепей. Это свидетельствует об эквивалентности двух конформационных степеней свободы в стильтеновом фрагменте, описываемых параметрами $Q_{1,2}$, а также с независимости производной $dT_c/dQ_{1,2}$ от степени π -сопряжения соответствующего бензольного кольца с другими фрагментами молекулы. Однако производная dT_c/dQ_i весьма чувствительна к величине параметра Q_j ($i,j=1,2$). Так X -замещение молекулы 62 ($Y=H$, $Z=CH_3$) и уменьшение Q_1 при $Q_2=1$ приводят к той же величине dT_c/dQ_1 , что и для соединений 59-61. Однако Y -замещение 62 ($X=H$, $Z=CH_3$) и уменьшение Q_2 при $Q_1=0,67$ приводят к гораздо меньшей величине dT_c/dQ_2 . Таким образом, в стильтеновом фрагменте имеется сильное взаимодействие двух конформационных степеней свободы через систему π -сопряжения с мостиковым фрагментом $CH=CH$ и следует ввести эффективную обобщенную координату $Q = Q_1 Q_2$ для описания конформационного состояния всего стильтенового фрагмента. Действительно, в этом случае для двукратного замещения соединения 62 ($X=H$, $Y=CH_3$, $Z=CH_3$) значение $\Delta T_{cs}(Q)$ укладывается на соответствующий график для соединений 59-61 и отмеченное противоречие устраняется. Для стильтенового фрагмента значение $dT_c/dQ=93$ °С несколько выше, чем для бифенильного.

Значения $\Delta T_{cs}(H-X)$ для 63 согласуются с теми же для 59-62, что свидетельствует о независимости производной dT_c/dQ от положения актуального фрагмента в осте и химической структуры остеа при наличии в нем хиральных фрагментов.

4.4 Коричные кислоты и их эфиры, циннаты холестерина

В гомологических рядах 64 и 65 с ростом n наблюдается соответственно слабое увеличение и уменьшение значений $\Delta T_{cs}(H-X)$. Поэтому использование средней величины $\overline{\Delta T_{cs}(H-X)}$ для выделения $\Delta T_{cs}(H-X)$ в широком интервале значений n приводит к вероятному занижению величины $\Delta T_{cs}(H-X)$ для 65 при усреднении по гомологам $n=1-12$. Это видно из рис. 7 при сравнении значений $\Delta T_{cs}(H-X)$ для соединений 64 и 65.

Производная $dT_c/dQ_1=40$ °С одинакова для соединений 64-69 и более чем в два раза меньше соответствующей величины для производных стильтена с $Q_2=1$, однако сравнима с dT_c/dQ_2 для 62 с $Q_1=0,67$. Поскольку для соединений 64-69 нет оснований считать $Q_2 < 1$, т.к. плоскости фрагментов $CH=CH$ и COO копланарны [103], то это свидетельствует о более слабом π -сопряжении фрагментов $COOH$ (64) и COO (66-69) с мостиком $CH=CH$ в сравнении с сопряжением последнего с бензольным кольцом в стильтене. Соответствие результатов для соединений 64-69 показывает слабое влияние димеризации молекул 64, 65 и образования ассоциатов молекулами 66 на величину dT_c/dQ . Последнее объясня-

ется тем, что актуальный фрагмент в полярном соединении 66 не связан с терминалной CN -группой и не участвует в образовании ассоциатов. В соединении 69 два актуальных фрагмента не взаимодействуют между собой. Одновременное изменение их конформации при замещении приводит к аддитивному изменению $\Delta T_{CS}(H-X)$ и приходящаяся на одну степень свободы величина $dT_c/d\alpha_{1,2}$ согласуется с той же для соединений 64-68. В этом отношении соединение 69 существенно отличается от 62.

4.5. Обсуждение

Представленные результаты подтверждают зависимость (26) температуры переходов $I-N(CH_3)-S_A$ от внутримолекулярного конформационного параметра $\alpha = \cos^2\varphi$ во всей области изменения $\alpha = 0-1$. Для исследованных соединений величина $dT_c/d\alpha$ не зависит от следующих факторов:

- 1) центрального или периферийного положения актуального фрагмента в ароматическом осте молекулы;
- 2) степени π -сопряжения актуального фрагмента с другими фрагментами остава;
- 3) химической структуры других фрагментов остава, содержащего, в частности, хиральные фрагменты;
- 4) геометрической анизотропии остава при фиксированной длине концевых цепей;
- 5) абсолютной величины T_c , определяемой химической, электронной и геометрической структурой остава;
- 6) наличия других актуальных фрагментов в осте при отсутствии взаимодействия соответствующих степеней свободы.

Поэтому величина $dT_c/d\alpha$ является характеристикой фрагмента и имеет то же самое значение для различных мезогенов, содержащих данный фрагмент. Это означает, что энергия межмолекулярного взаимодействия в мезофазе является, вероятно, 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 [104], позволяет более детально учесть эффекты ближнего порядка [105] и успешно используется в молекулярно-статистической теории ориентационной упорядоченности нематических ЖК с гибкими молекулами [106].

Независимость производной $dT_c/d\alpha$ от абсолютной величины T_c коррелирует с эмпирически установленной аддитивностью вкладов молекулярных фрагментов в величину T_{NI} [2, 14]. Для перехода S_A-II возможность подобной аддитивности пока не проверялась. Отметим аналогию изменения $\Delta T_{CS}(\alpha)$ с линейной зависимостью $T_{NI}(\Delta\gamma_X)$ для терминальных заместителей (рис. 2). Это указывает на изменение анизотропии T_c в исследованных объектах (п. 3.1). Особенностью последних является большая величина изменения T_c и, вероятно, изменения $\Delta\gamma$, тогда как в случае терминальных заместителей относительное изменение этих величин мало. С другой стороны, при больших изменениях анизотропии $\Delta\gamma$ за счет замены бензольных колец насыщенными циклами корреляция между T_c и $\Delta\gamma$ нарушается (пример – объекты 41-43). Кажущееся несоответствие этих данных объясняется тем, что фактически сравниваются существенно разные ситуации. В отличие от стерического эффекта заместителей замена бензольных колец существенно изменяет электронную структуру мезогенной молекулы и расширяет спектр возможных конформационных состояний, а в случае полярных мезогенов типа 41-43 дополнительно приводит к изменению характера межмолекулярных корреляций и размеров димеров [68, 69, 107]. Кроме того, в молекулах 41-43 замена бензольных колец на насыщенные циклические фрагменты не приводит к заметному изменению средней поляризуемости $\bar{\gamma}$ [60], тогда как уменьшение α в нСВ (41) сопровождается уменьшением и $\Delta\gamma$ и $\bar{\gamma}$ (п. 3.1) [24, 67]. Это существенно, т.к. в рамках обобщенной Ван-дер-ваальсовой теории нематических ЖК [108] параметр А в формулах (3), (4) в основном определяется изотропной составляющей энергии дисперсионного межмолекулярного взаимодействия и, следовательно, параметром $\bar{\gamma}$. Поэтому стерический эффект заместителей обусловлен, вероятно, изменением обоих величин $\Delta\gamma$ и $\bar{\gamma}$ при изменении конформации π -сопряженных фрагментов.

Интересно отметить уменьшение производной $dT_c/d\alpha$ с ростом длины гибких цепей молекул. Как известно, удлинение цепей приводит к усилению продольных смектических корреляций молекул в нематической и изотропной фазах [109]. 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.

5. ОСОБЕННОСТИ СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ЛАТЕРАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ПОЛЯРНЫХ МЕЗОГЕНАХ

Ниже будут рассматриваться только полярные мезогены с терминальной группой CN , для которой отсутствуют стерические эффекты, харак-

терные для неплоских групп N_0_2 и $M(CH_3)_2$ [64]. Особенностью полярных мезогенов является их способность к ассоциации в виде димеров с частичным перекрытием ароматических остовов и антипараллельной ориентацией дипольных моментов. На это указывают следующие факты.

1). Нарушение зависимостей

$$\varepsilon_i, \bar{\varepsilon} \sim \mu^2/T, \quad \Delta\varepsilon \sim \mu^2 S/T, \quad (28)$$

предсказываемых теорией диэлектрических свойств нематических ЖК с полярными неассоциированными молекулами [110]. Здесь ε_i , $\bar{\varepsilon}$ и $\Delta\varepsilon$ - среднее значение и анизотропия тензора диэлектрической проницаемости, μ - дипольный момент изолированной молекулы. В действительности для полярных соединений типа 41-44 величины ε_i и $\bar{\varepsilon}$ уменьшаются с понижением температуры [67].

2). Для изотропной фазы ЖК корреляционный фактор Кирквуда g , определяемый из соотношения [111]

$$\frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_i - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_i(\varepsilon_\infty + 2)^2} = \frac{\pi}{g_k T} \left(\sum_k \sum_e \vec{\mu}_k \vec{\mu}_e \right) = \frac{4\pi N}{g_k T} g \mu^2, \quad (29)$$

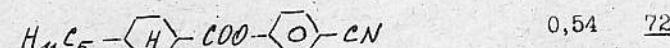
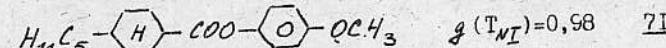
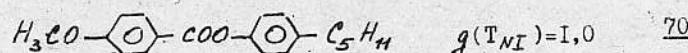
для полярных мезогенов оказывается меньше единицы, что свидетельствует об антипараллельной корреляции диполей. Здесь N - число молекул в единице объема, $\varepsilon_\infty \approx 1,05 n_i^2$ для полярных и $\varepsilon_\infty = n_i^2$ для неполярных мезогенов, n_i - показатель преломления изотропной фазы. Предельные значения $g=1$ и 0 соответствуют отсутствию корреляций и полной антипараллельной взаимной корреляции диполей.

3). Межплоскостное расстояние d в смектиках А, образованных полярными молекулами мезогенов, превосходит полную молекулярную длину ℓ и изменяется для разных мезогенов от 1,1 ℓ до 1,6 ℓ [107], что хорошо коррелирует с моделью взаимного перекрытия полярных остовов. На относительную устойчивость димеров указывает их наличие в нематической и изотропной фазах полярных мезогенов [112]. По-видимому, на микроскопическом уровне имеется динамическое равновесие между концентрацией димеров и мономеров, и константа скорости реакции

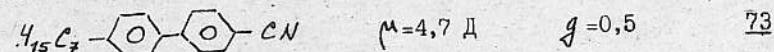
$$d \geq 2M \quad (30)$$

зависит от температуры и фазового состояния.

Различие корреляционных факторов для полярных и неполярных мезогенов хорошо видно на примере следующих соединений [113].



При фиксированной длине молекулы с уменьшением длины цепи сопротивления и мезомерного дипольного момента молекул тенденция к антипараллельной корреляции ослабляется, что видно на примере соединений 73-75 [67].



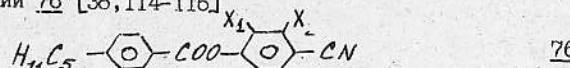
Изменение g свидетельствует об изменении константы скорости реакции (30) и концентрации димеров, что в свою очередь влияет на температуры переходов I- $N(CH_3)-S_A$ из-за различия как геометрической анизотропии формы димеров и мономеров, так и их дисперсионных, полярных и электронных свойств. Таким образом, замещение полярных мезогенов наряду с геометрическим и стерическим эффектами заместителей может приводить к изменению их способности к димеризации, смещению равновесия реакции (30) и результирующему дополнительному изменению температур переходов.

5.1. Геометрический эффект заместителей в полярных мезогенах

Введение заместителя в орто- или мета-положения полярного бензольного кольца наряду с изменением μ существенно влияет на распределение электронной плотности кольца. Мезомерный эффект акцепторных полярных групп типа CN и N_0_2 приводит к недостатку электронной плотности в орто- и пара-положениях кольца, не изменяя её в мета-положениях. Поэтому введение донорных заместителей 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 связи C-X и момента μ замещаемой молекулы.

Индукцируемая заместителем компенсация гетерогенности мезомерного разделения зарядов должна приводить в обоих случаях орто- и мета-замещения к снижению степени ассоциации молекул и возрастанию фактора β , 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.

В соединении 76 [38, II4-II6]

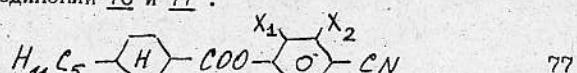


76

X_1	X_2	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$	$\beta(T_{NI})$
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

заместитель в позиции X_2 гораздо сильнее снижает T_{NI} , чем в позиции X_1 , то коррелирует с увеличением фактора β , причем для заместителя X_2 наблюдается отсутствие ассоциатов. Величина $\Delta T_{NI}(H-X_2)$ здесь значительно больше типичных средних значений $\Delta T_{NI}(H-F) \approx 18^{\circ}\text{C}$ для неполярных мезогенов. Кроме того, здесь в отличие от неполярного соединения 15 наблюдается экранирование геометрического эффекта заместителя X_1 , что приводит к незначительному изменению T_{NI} .

Как и в случае неполярных соединений 15-8-14 замена циклических фрагментов приводит к усилию экранирования заместителя X_1 [38, II6]. Это видно из соединений 76 и 77.

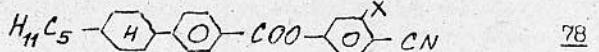


77

X_1	X_2	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$	$\beta(T_{NI})$
H	H	.	47,2	.	79,4	0,6
F	H	.	75,5	.	93,5	-14,1
H	F	.	40	.	42	0,75 . 0,7

Здесь как и в 76 замещение приводит к увеличению β , но соотношение параметров $\beta(X_1)$ и $\beta(X_2)$ противоположно. Поэтому прямой корреляции между изменением параметров β и T_{NI} не наблюдается.

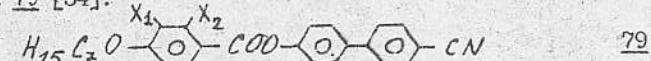
Относительные значения $\Delta T_{NI}(X-Y)$ для полярных мезогенов больше, чем для неполярных. Для соединения 78 [38]



78

X	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	.	III	.	225
F	.	91	.	195
Ce	.	82	.	142

величины $\Delta T_{NI}(H-Ce)$ и $\Delta T_{NI}(F-Ce)$ вдвое большие средних значений для неполярных мезогенов (п. I.3). Значительное увеличение $\Delta T_{NI}(H-X)$ при ориентации связи C-X параллельно связи $C=N$ по сравнению с ориентацией связи C-X антипараллельно связи $C=N$ наблюдается и при замещении бензольного кольца, не связанного с полярной группой, в соединении 79 [34].

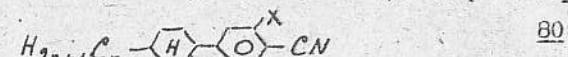


79

X_1	X_2	K	S_A	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	H	.	89	-	.	245
Ce	H	.	89	. 133,5	. 191	.
H	Ce	.	101	-	.	171,5 . 74,5

Наличие смектической фазы при X_1 -замещении указывает на более высокую степень антипараллельной корреляции молекул в этом случае, чем при X_2 -замещении, что коррелирует с факторами β для 77.

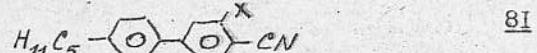
Сравнение X_2 -замещенных соединений 76, 78 и 79 показывает уменьшение $\Delta T_{NI}(H-X)$ для фиксированного заместителя с ростом длины молекулы, как и в случае неполярных соединений. Вследствие этого сильное отклонение $\Delta T_{NI}(H-X)$ от средних значений $\Delta T_{NI}(H-X)$ для неполярных соединений наблюдается для замещенных цианобифенилов 80 [38].



80

n	X_1	X_2	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
5	H	H	.	31	.	55
	H	F	.	17 (. II)	.	44
7	H	H	.	30	.	59
	F	H	.	39,5	.	58,6 . 0,4

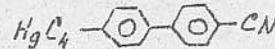
В отличие от неполярного соединения 22 здесь наблюдается сильное экранирование заместителя X_1 . Еще более сильное изменение $\Delta T_{NI}(H-X)$ характерно для замещенного соединения 81 [27].



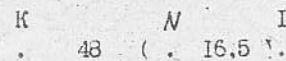
81

где 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.

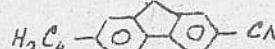
Рассмотренное здесь влияние заместителей на процессы димеризации при современном уровне понимания и контроля последних исключают корректное количественное выделение вклада стерического эффекта заместителей в изменение T_{NI} . Например, переход от неплоской молекулы 82 [34]:



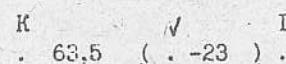
82



к плоской молекуле 83 [34]



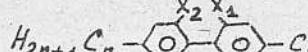
83



увеличивает T_{KN} на $15,5^\circ$, но уменьшает T_{NI} на 39° вследствие невозможности образования ассоциатов молекулами 83 из-за стерического влияния флуоренового мостика $-\text{CH}_2-$ и продольного изгиба оси $\pi-\pi'$.

5.2. Стерический эффект заместителей в полярных бифенилах, терфенилах, стильбенах и эфирах алкилкоричных кислот

Как и для рассмотренных выше соединений 82 и 83, отличительной особенностью замещенных алкилцианобифенилов 84 [25]

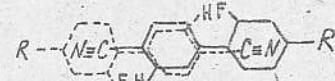


84

n	X ₂	K	A	I	T _c (H-X)
3	H	.	66	(. 25)	
	F	H	71	[. 7]	18
	H	F	90	[. -II]	36
5	H	H	22	-	35
	F	H	51	(. 22)	13
	H	F	59	[. 35]	35
7	H	H	30	-	43
	F	H	56	(. 29)	14
	H	F	46	[. 4]	39
12	H	H	43	58	-
	F	H	67	(. 47)	-
	H	F	63	(. 24)	34

являются более высокие температуры плавления кристаллической фазы фторированных объектов, чем нефторированных. Для X₁-замещенных соединений депрессия T_{NI} составляет $13-18^\circ$ и значительно меньше, чем

для X₂-замещенных ($35-39^\circ$), что выше отмечалось для соединений 76-79 и обусловлено, видимо, влиянием положения заместителя на способность молекул к образованию ассоциатов. Как показывает анализ [25], X₂-замещение 84 препятствует образованию димеров из-за стерического взаимодействия атома F одной молекулы с орто-атомами H (по отношению CN группе) второй молекулы димера.

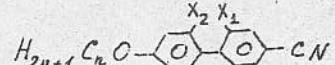


При X₁-замещении таких затруднений не возникает. Это может привести к понижению степени димеризации X₂-замещенных молекул и вызванному этим дополнительному снижению T_{NI} по сравнению с X₁-замещением. По данным [6], корреляционный фактор g для X₂-F5CB (0,67) больше, чем для X₁-F5CB (0,62), что согласуется с такой интерпретацией. На более высокую концентрацию димеров для гомологов с n=12 при X₁-замещении, чем при X₂-замещении, указывает также сохранение смектической A фазы в первом случае и её упразднение с появлением нематической фазы – во втором случае. Наконец, при X₁-замещении для гомологов n=5 и 7 нематическая фаза остается в виде монотропной, а при X₂-замещении её нет и приведенные значения T_{NI} получены экстраполяцией границ фазовой диаграммы смесей.

Отметим, что для неполярных соединений 54, 56 введение заместителя в положения 2 или 2' оказывает почти одинаковое влияние на T_{NI} .

Изменение T_{SN} для 84 зависит от положения заместителей так же, как и изменение T_{NI} , причем соответствующие значения $\Delta T(H-X)$ для этих переходов близки. Переход от энантиотропных к монотропным или виртуальным переходам I-N при замещении связан с повышением T_{KN} и понижением T_{NI} .

В отличие от алкильных производных, в аллоксицианобифенилах 85 [25]



85

n	X ₁	X ₂	K	S _A	N	I	$\Delta T_c(H-X)$
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

п	X_1	X_2	K	S_A	N	I	$\Delta T_c(H-X)$
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
II	H	H	.	71	. 87	-	.
	F	H	.	78	. 68	-	19
	H	F	.	56	(. 47	. 52)	35

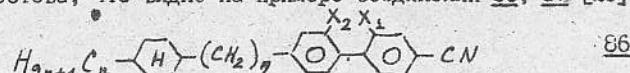
наблюдается понижение температур плавления нематогенов при замещении независимо от положения заместителя. Этим объясняется сохранение энантиотропных и монотропных фаз при замещении.

Для X_1 - и X_2 -заместителей депрессии температур T_{NI} составляют соответственно 15-20 и 34-41° и близки к тем же для алкильных производных.

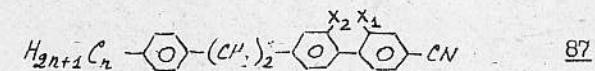
Для гомолога п=8 наблюдается типичное для неполярных молекул с достаточно короткими цепями упразднение фазы S_A при замещении в оба положения X_1 и X_2 . Депрессии температур T_{NI} и T_{NI} имеют близкие значения.

На ослабление димеризации молекул при X_2 -замещении по сравнению с X_1 -замещением указывает появление нематической фазы гомолога п=II, а также энантиотропный характер нематической фазы в X_2 -замещенных гомологах п=6,8.

В отличие от неполярных аналогов 54-57 в гомологических рядах 84, 85 наблюдается более слабая зависимость $\Delta T_c(H-X)$ от длины цепей для обоих переходов $N-I$ и S_A-N . Величина $\Delta T_c(H-X)$ зависит от длины остова, что видно на примере соединений 86, 87 [25].



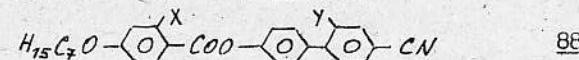
п	X_1	X_2	K	S_A	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
3	H	H	.	77	-	194	.
	F	H	.	89	-	168	26
	H	F	.	65	-	161	33
5	H	H	.	79	. 86	184	.
	F	H	.	76	-	166	18
	H	F	.	71	-	157	27
7	H	H	.	73	. 153	175	.
	F	H	.	74	. 108	157	18
	H	F	.	72	-	150	25



п	X_1	X_2	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
3	H	H	.	82	. 143	.
	F	H	.	92	. 122	21
5	H	H	.	60	. 136	.
	F	H	.	82	. 116	20

Значения $\Delta T_{NI}(H-X)$ для X_1 -замещенных 86, 87 (18-26°) несколько больше, а для X_2 -замещенных (25-33°) меньше тех же для соединений 84, 85. Для седьмого гомолога 86 наблюдается упразднение смектической фазы при X_2 -замещении и её сохранение при X_1 -замещении, что указывает на более слабую способность к димеризации для X_2 -замещенных молекул. Замена циклического фрагмента в 86, 87 практически не влияет на величину $\Delta T_{NI}(H-X_1)$.

Трудность выделения вклада $\Delta T_{CS}(H-X)$ из общего изменения $\Delta T_c(H-X)$ при замещении полярного актуального фрагмента показывает сравнение соединений 86, 87 с соединением 88 [34].

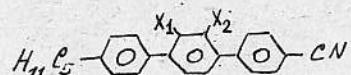


X	Y	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	H	.	89	. 246	.
CH_3	H	.	79	. 170,7	75,4
H	CH_3	.	105	. 160	86

Если для 86 и 87 значение $\Delta T_{NI}(H-X_1)$ близко к типичным средним значениям для F-замещенных неполярных мезогенов (рис.6), то $\Delta T_{NI}(H-Y)$ в 88 значительно превосходит соответствующее ожидаемое значение $\Delta T_{CS} \approx 30^\circ$ для заместителя CH_3 . С другой стороны, используя (27) и величину $\Delta T_{NI}(H-CH_3) = 43,5^\circ$ в качестве $\Delta T_{CS}(H-X)$, получаем из $\Delta T_{NI}(H-Y)$ для 88 величину $\Delta T_{CS}(H-Y) = 32^\circ$, близкую к ожидаемой для неполярных мезогенов. Однако использование в качестве $\Delta T_{CS}(H-Y)$ значения

$\Delta T_{NI}(H-X)$ для 88 дает с учетом (27) значительно меньшую величину $\Delta T_{CS}(H-Y) = 10,6^\circ$. Наконец, использование для 88 в качестве $\Delta T_{CS}(H-Y)$ значения $\Delta T_{NI}(H-X_1)$ для 79 на основании близости величин $\Delta T_{NI}(H-CF_3)$ и $\Delta T_{NI}(H-CH_3)$ для неполярных мезогенов (п.1.3) дает с учетом (27) для Y-замещения 88 величину $\Delta T_{CS}(H-Y) = 31^\circ$, близкую к найденной выше для первого способа учета ΔT_{CS} . Таким образом, в случае полярных мезогенов результат оценки $\Delta T_{CS}(H-X)$ неоднозначен и существенно зависит от способа учета вклада $\Delta T_{CS}(H-X)$.

Пример полярного производного терфенила 89 [34]



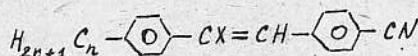
89

X_1	X_2	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	H	.	130	.	239 .
CH ₃	H	.	84,5	.	101,8 .
H	CH ₃	.	118,3	.	126,6 .

показывает, что влияние замещения на способность молекул к димеризации является для полярных ассоциированных мезогенов столь же существенным механизмом изменения T_c , как изменение ширины молекулы, её поллярных и дисперсионных свойств. Для 89 при обоих типах замещения

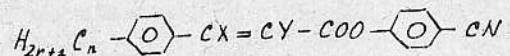
$\Delta T_{NI}(H-X)$ существенно больше ожидаемого значения $\approx 75^{\circ}$, типично го для неполярных мезогенов-аналогов. В отличие от 84-87 здесь более сильная депрессия T_{NI} наблюдается при антипараллельной ориентации связей C-X и C≡N, что связано с меньшим перекрытием остовов молекул 89 при 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 уменьшение в этом случае мезомерного момента молекулы M_x (I9a).

Сильная зависимость $\Delta T_{NI}(H-X)$ от размеров и степени перекрытия остовов, содержащих сопряженные фрагменты, видна при сравнении соединений 90 и 91 [34].



90

n	X	K	S _A	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
I	H	.	70,5	-	.	82,3 .
	CH ₃	.	47	-	(. 41) .	41,3
8	H	.	51,5	. 78,7	.	29,4 .
	CH ₃	.	39	-	(. 37) .	52,4



91

n	X	Y	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X(Y))$
4	II	H	.	83,9	. 113,6	.
	CH ₃	H	.	56,7	(. 22,2) .	91,4
	H	CH ₃	.	39,6	(. 23,0) .	90,6
8	H	H	.	61,1	. 111,1	.
	CH ₃	H	.	56,8	(. 33,2) .	77,9

В незамещенной молекуле 90 из-за непрерывной цепи сопряжения всех фрагментов остова при образовании димеров остовы перекрываются полно-

стью, чему способствует и мезомерное сопряжение донорной алкильной и акцепторной нитрильной групп. В 91 из-за разрыва цепи сопряжения мостиком COO вероятными областями перекрытия в димере являются бензонитрильные фрагменты. В результате при одинаковой длине цепей димеры молекул 91 имеют гораздо большую длину, чем димеры 90. Индуцированное замещением уменьшение концентрации димеров в мезофазе того и другого соединений приводит к более сильному уменьшению длины молекул в мезофазе 91 и, соответственно, большему снижению T_{NI} .

С другой стороны, наличие цепи сопряжения фрагментов остова 90 может способствовать более высокой стабильности димеров, в результате чего суммарный эффект уширения молекулы и изменения $\Delta\chi$ при введении заместителя приводит к значительно (≈ 2 раза) меньшему изменению T_{NI} , чем для неполярных аналогов 59-62. Механизмом стабилизации димеров за счет усиления сопряжения фрагментов можно объяснить и эффект двукратного уменьшения величины $\Delta T_{NI}(H-X)$ при переходе от восьмого гомолога 91 к 21. Действительно, замена алкильной цепи на алкооксильную с более сильными донорными свойствами приводит к усилению её полярного сопряжения с акцепторной группой COO, что увеличивает пространственное разделение зарядов и момент M_x молекулы, стабилизируя структуру димера.

Изменение $\Delta T_{NI}(H-X)$ 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 86, 91 с большими продольными размерами остова по сравнению с длиной цепей естественной является тенденция уменьшения величины $\Delta T_{NI}(H-X)$ с ростом длины цепей, как и для неполярных мезогенов 4, 9-II. Однако с ростом длины цепей усиливается тенденция к расслаиванию мезофазы с пространственным разделением областей, содержащих ароматические и алифатические фрагменты молекул [117]. Эта тенденция не зависит от полярности и способствует установлению продольной корреляции молекул [109] и стабилизации димеров. Но в полярных мезогенах эта тенденция усиливается за счет повышения асимметрии молекул-мономеров с удлинением цепей. Сумнешением длины ароматического остова или более полном перекрытии остовов в димере роль цепей в стабилизации димеров усиливается, что может привести к ослаблению тенденции уменьшения $\Delta T_{NI}(H-X)$ с ростом длины цепей или даже её изменению на противоположную. Это и наблюдается для соединений 86 и 90.

6. СТЕРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ЛАТЕРАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ЖК

6.1. Потенциальная мезогенность молекулярных оставов

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 [118]

$$\bar{J} = \frac{1}{2} \chi \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \quad (31)$$

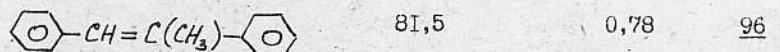
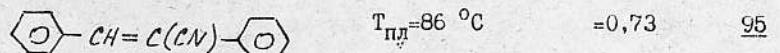
где θ — угол между продольной осью данной молекулы и осями её χ ближайших соседей. Параметр \bar{J} можно определить путем сравнения интенсивности молекулярного анизотропного рассеяния I_1 в чистом расплаве исследуемого соединения и интенсивности I_0 в растворе данного вещества в инертном растворителе в пределе бесконечного разбавления [118]

$$\bar{J} = (I_1 - I_0)/I_0. \quad (32)$$

Параметр $\bar{J}=0$ соответствует отсутствию взаимной корреляции длинных осей, а $\bar{J}>0$ и $\bar{J}<0$ характеризуют соответственно тенденции к взаимно-параллельной и перпендикулярной упаковке исследуемых молекул.

Ниже приведены результаты измерения параметра \bar{J} для ряда ароматических оставов мезогенных молекул [119], представляющие интерес с точки зрения взаимосвязи величины \bar{J} и конформационного состояния молекул.

	$T_{\text{пл}}=60^{\circ}\text{C}$	=0,39	45
	69	0,49	92
	70	0,43	93
	52	0,53	46
	124	0,58	47
	50	0,62	94



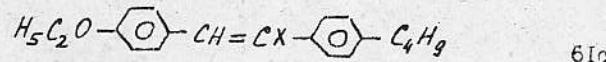
Сравнение этих данных с представленными выше (п.2.2) показывает отсутствие корреляции между параметрами J и $\Delta\gamma$. Действительно, при переходе от 45 к 46 и 47 анизотропия поляризуемости практически не изменяется, а J заметно возрастает. Далее, при переходе от 47 к 94-96 $\Delta\gamma$ уменьшается, а J возрастает.

Отсутствует корреляция и между температурой плавления и J , также между длиной остава ℓ и J . На фоне возрастания J параметр ℓ при переходе от 45 к 93 уменьшается, а в ряду 46-96 остается неизменным.

Важно, что стерический эффект заместителей при переходе от 47 к 94-96 увеличивает J , снижая $T_{\text{пл}}$, причем полярность заместителя в ряду 94-96 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.

6.2. Относительное изменение термостабильности нематической и смектической А фаз и ширина нематического интервала

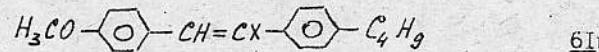
Поскольку стерический эффект латеральных заместителей в отсутствии экранирования всегда сопровождается геометрическим эффектом, то влияние замещения на фазовую диаграмму в основных чертах то же, что и рассмотренное выше (п.1.5) для латеральных заместителей в ненаспряненных мезогенах. Новые особенности являются следствием проявления 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 61с [34].



X	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$	$\Delta T(N)$
H	.	137	-	.	-
CH_3	.	64	(. 59)	78	-
$C\ell$.	29	. 58 .	79	29

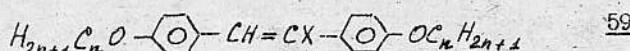
Здесь аналогично соединениям 94 и 96 Cl -замещение приводит к более сильному снижению температуры плавления, появлению энантиотропной нематической фазы и расширению её температурного интервала.

При наличии энантиотропной или монотропной нематической фазы в незамещенном соединении ширина интервала $\Delta T(N)$ нематика определяется относительным изменением T_{KN} и T_{NT} при замещении. В соединении 61в [34]



X	K	N	I	$\Delta T_{KN}(H-X)$	$T_{NT}(H-X)$
H	.	116	. 121	.	
Cl	.	40 (. 38)	.	76	83

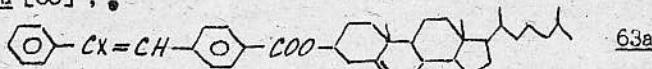
изменение T_{NT} больше, чем T_{KN} , и нематическая фаза становится при этом монотропной. В соединении 59 [34]



n	X	K	N	I	$\Delta T_{KN}(H-X)$	$\Delta T_{NT}(H-X)$
1	H	.	216 (. 176)	.		
	CH ₃	.	122 (. 98)	.	94	78
2	H	.	209 (. 189)	.		
	CH ₃	.	105 . 112	.	104	77

для гомологов n=1 и 2 при одинаковом соотношении $\Delta T_{KN}>\Delta T_{NT}$ более сильное во втором случае снижение T_{KN} ведет к стабилизации энантиотропной нематической фазы при замещении.

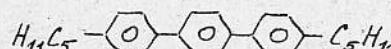
Следствием возрастания T при замещении может быть появление смектической A фазы в замещенном соединении при наличии в исходном только нематической (холестерической) фазы. Это видно на примере соединения 63а [88].



X	K	S _A	Ch	I	$\Delta T(\text{Ch})$
H	.	182,4	-	. 386	. 203,6
CH ₃	.	137,0	. 129,4	. 311	. 181,6

в котором появление смектической фазы приводит к сужению интервала виртуальной холестерической фазы.

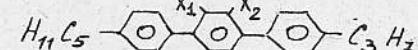
Как и для несопряженных мезогемов, или чисто геометрического эффекта заместителя, при наличии в незамещенном соединении смектической A фазы симметричное положение заместителя в осте приводит к исчезновению смектики и появлению нематики, как в соединении 97 [38].



97

X	K	S _A	N	I
H	.	192	. 213	-
Cl	.	56,1	(. 20,2)	.

или с сохранением смектики и появлению нематики, как в соединении 98 [26].

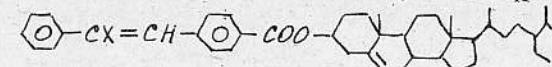


98

X ₁	X ₂	K	S _E	S _B	S _A	N	I
H	H	.	180	. 200	. 214	.	.
F	H	.	50	-	-	.	140,6
H	F	.	61	-	-	. 99,5	. 141,5

Отметим значительно большее снижение температур плавления и просветления при замещении 97, чем для изоморфного ему соединения 33, что обусловлено вкладом стерического эффекта заместителя. При замещении 98 сохранение смектической A фазы существенно зависит от близости заместителя к центру молекулы. Значение T_{NT} в индуцированной нематической фазе практически не зависит от положения заместителя.

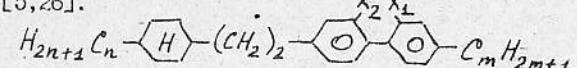
Аналогичный рассмотренному эффект индуцирования холестерической фазы при сохранении смектической A фазы наблюдается в соединении 63 в [88] при асимметричном положении актуального фрагмента в осте.



63b

X	K	S _A	Ch	I
H	.	190,6	. 228,4	. 339
CH ₃	.	135,9	. 176,4	. 257,7

При периферийном положении замещаемого фрагмента в осте влияние замещения на наличие и термостабильность смектических фаз существенно зависит от ориентации связи C-X по отношению к центру молекулы или в противоположном направлении [26]. Это видно на примере соединения 99 [5, 26].



99

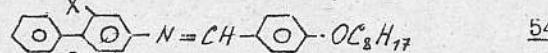
p	m	X ₁	X ₂	K	S _I	S ₂	N	I
3	3	H	H	.	67	-	. 119	. 144
		F	H	.	40	-	-	. 108
		H	F	.	59	-	(. 34)	. 103

п	м	X_1	X_2	к	S_1	S_2	N	I
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 её энантиотропных свойств или заметное снижение термостабильности по сравнению с X_2 -замещением. Здесь имеется определенная аналогия с влиянием заместителей на мезоморфные свойства соединения 34, однако значительно менее явно выраженная. По-видимому, такое влияние заместителей связано с усилением присущей молекуле 99 асимметрии при X_2 -замещении, что усиливает тенденцию к антипараллельной продольной корреляции замещенных молекул и стабилизации смектической структуры по сравнению со случаем X_1 -замещения, ослабляющего асимметрию незамещенной молекулы.

При наличии в незамещенном соединении нематической и смектической A фаз индуцированного стерическим эффектом более быстрое снижение T_{SN} , чем T_{NI} , приводит к расширению нематического интервала с ростом объема заместителя (рис.3). В этом проявляется качественное отличие стерического эффекта в сопряженных мезогенах от влияния чисто геометрического эффекта заместителей на относительную термостабильность этих фаз (рис.2).

Сильное снижение температур T_{SN} и T_{NI} при возрастании объема заместителя может привести к постепенному исчезновению смектической и нематической фаз. Это видно на примере соединения 54 [34].



54

X	K	S_A	N	I	ΔT_{SN} (H-X)	ΔT_{NI} (H-X)
H	.	142	. 155,5	. 164		
F	.	85,5	(. 85,5)	. 115	71	49
С6	.	63	(. 41	. 53,5)	114,6	110,5
CH ₃	.	68	-	(. 52)	-	112
Br	.	77,5	-	(. 35)	-	129
J	.	60	-	(. 17,5)	-	146

Чтим, что здесь как и для 1, 10, 12 заметное снижение T_{KS} наблюдается только при $X=F$, а при дальнейшем увеличении объема заместителя T_{KS} меняется мало. Для $X=F$ наблюдается и большее различие величин

ΔT_{SN} (H-X) и ΔT_{NI} (H-X), чем для $X=C6$. Поэтому использование фотора для замещения мезогенных молекул позволяет расширять интервал нематической фазы, незначительно смешая его по температурной шкале. Это объясняет возросший в последнее время интерес к исследованию стерического эффекта фотра и техническому использованию фторированных низкотемпературных ЖК [5,6,II,25,-28].

6.3. Стерический эффект заместителей в компонентах смесей и технические применения

Перспективы практического использования стерического эффекта заместителей связаны с возможностью получения смесей ЖК с широким интервалом нематической фазы, включая температуры ниже 0°C, низкой вязкостью, большими значениями двуплучепреломления, относительно малыми временами переключения и хорошими мультиплексными характеристиками.

Расширение нематического интервала основано на том, что даже в отсутствие смектических фаз в замещенном компоненте стерический эффект заместителя в нем приводит к сильному понижению термостабильности смектической фазы в смеси, содержащей этот компонент [5,6]. Причем смектическая фаза может индуцироваться при смешивании полярных и неполярных компонентов. Здесь возможны два случая и оба они реализованы в настоящее время.

В первом случае замещаемые компоненты смеси являются неполярными. Их эвтектическая композиция позволяет расширить интервал нематической фазы в качестве первого этапа. Примером такой композиции является смесь X_1 -F-замещенных гомологов 99 с составом [5] :

п	м	%	T_{KN}	T_{NI}	Δn	$\Delta \epsilon$
3	3	26				
3	5	35	-10,5°C	103,5°C	0,150	-0,02
5	3	39				

Добавление к этой смеси полярного компонента с положительным значением $\Delta \epsilon$ приводит к индуцированию смектической фазы, для которой Т понижается за счет стерического эффекта заместителя в неполярных компонентах. В результате можно получить смеси с представленными ниже характеристиками [5].

	E200	E203
T_{SN} (°C)	<-50	<-50
T_{NI} (°C)	88,5	95,6
Δn (cSt)	29,7	32,1
Δn	0,170	0,174
$\Delta \epsilon$	6,2	6,9

	E200	E203
V_{th} (в)	2,35	2,23
M_{20}'	1,34	1,35
t_f (-20 °C)	360 мс (6в)	740 мс (5в)
t_d (-20 °C)	496 мс	590 мс

Влияние стерического эффекта на стабильность индуцированной смектической фазы привело к понижению T_{SN} и расширению рабочего интервала нематической фазы с малой вязкостью и быстрым переключением при $T < 0$ °C. Особенностью этих материалов является и слабая температурная зависимость порогового напряжения V_{th} с величиной $(dV/dT)/V = -0,3$ %град⁻¹ [5].

Во втором случае соединение со стерическим эффектом заместителя является полярным компонентом смеси. В качестве примера можно привести слабо полярную смесь эфиров С-I [6] следующего состава

$H_{15}C_7-\text{[O]}-\text{COO}-\text{[O]}-\text{C}_7H_{15}$	тройная эвтектика	72 %
$H_{15}C_7-\text{[O]}-\text{COO}-\text{[O]}-\text{C}_5H_{11}$		
$H_{15}C_7-\text{[O]}-\text{COO}-\text{[O]}-\text{C}_3H_7$		
$H_{15}C_7-\text{[O]}-\text{COO}-\text{[O]}-\text{COO}-\text{[O]}-\text{C}_5H_{11}$		18 %
$H_7C_3-\text{[O]}-\text{COO}-\text{[O]}-\text{COO}-\text{[O]}-\text{C}_3H_7$		10 %

с нематическим интервалом от -10 до 58 °C. Добавление к ней незамещенных или F-замещенных гомологов полярного компонента 84 приводит к появлению индуцированной смектической фазы, для которой T_{SN} зависит от замещения и положения заместителя. Ниже приведены значения T_{SN} для смеси С-I с 5%-ной добавкой полярного компонента 84 [6].

Полярный компонент	T_{SN} , °C
3CB	+2
X_1 -F3CB	<-20
X_2 -F3CB	<-20
5CB	+11
X_1 -F5CB	-6
X_2 -F5CB	-11

Отсюда видно индуцированное стерическим эффектом заместителя понижение T_{SN} смеси примерно на 20° для обоих гомологов. В то же время влияние малой концентрации полярной добавки на величину T_{NI} незначительно. Ниже приведены некоторые физические характеристики обсуждаемых смесей с 5%-ной добавкой полярного компонента [6].

Физический параметр

полярная добавка		
2CB	X_1 -F3CB	X_2 -F3CB

T_{NI} (°C)	59	58	55
T_{SN} (°C)	-7,4	-20	-20
Δn (20 °C, 589 нм)	0,14	0,14	0,14
$\Delta \epsilon$ (20 °C)	1,86	1,27	1,94
K_{II} (10^{-12} H, 20 °C)	15,6	15,3	14,3
K_{33}/K_{II} (20 °C)	0,78	0,81	0,83
$\Delta \epsilon/\epsilon_L$ (20 °C)	0,44	0,30	0,45
M_{20}'	1,55	1,57	1,55
M_{20}	1,22	1,23	1,22

Здесь использованы обозначения параметров M_T

$$M_{20} = \frac{V_{10}(0)}{V_{90}(45)}, \quad M'_{20} = \frac{V_{50}(10)}{V_{90}(45)}$$

при $T=20$ °C. $V_P(\theta)$ – напряжение на твист-ячейке, соответствующее её P-процентному нормированному пропусканию $I(V)/I(0)$ при угле θ между осью наблюдения и нормалью к поверхности ячейки. Параметр M' связан с максимальным числом N_{max} мультиплексируемых строк дисплея соотношением

$$N_{max} = \left[\frac{(M')^2 + I}{(M')^2 - I} \right]^2$$

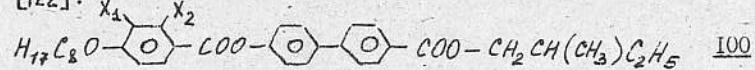
Идеальный дисплей соответствует значению $M'=1$. При $M'=1,3$ получаем достаточно высокую величину $N_{max} \approx 16$ для указанного широкого интервала изменения $0^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$. При уменьшении θ_{max} величина M' уменьшается и N_{max} быстро возрастает.

Фторирование полярного компонента не изменяет значения Δn и слабо влияет на величину и соотношение модулей упругости. Отношение $K_{33}/K_{II} < 1$ свидетельствует о перспективности данных материалов для мультиплексных дисплеев на твист-эффекте. Расширение нематического интервала смесей в обоих рассмотренных здесь аспектах использования стерического эффекта заместителей расширяет возможности вариирования состава смесей для оптимизации их физических параметров.

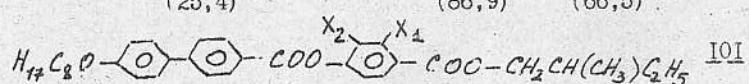
6.4. Влияние латеральных заместителей на термостабильность высокоупорядоченных смектиков

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 смекти C^* за счет допирования оптически-активными примесями [91, 120]. Влияние замещения на ширину интервала С-фазы определяется изменением термостабильности граничных с ней фаз и существенно зависит от места введения заместителя. Систематически этот вопрос исследован в работах [26, 121, 122].

Рассмотрим сначала влияние геометрического эффекта заместителей на относительную термостабильность смектических фаз в соединениях 100 и 101 [122]:

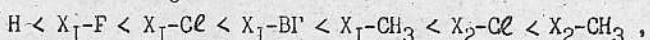


X_1	X_2	K	S_c	S_A	N	I
H	H	.	84,0	123,0	166,0	171,8
F	H	.	101,0	121,1	155,7	157,8
		(-I7)	(1,9)	(10,3)	(14,0)	
Cl	H	.	98,3	108,0	131,5	138,6
		(-4,3)	(15)	(34,5)	(33,2)	
H	Cl	.	85,6	-	74,8	113,6
		(-1,6)	(91,2)		(58,2)	
Br	H	.	77,3	96,9	119,6	130,1
		(6,7)	(26,1)	(46,4)	(41,7)	
CH ₃	H	.	106,0	(79,9)	107,0	129,1
		(-22)	(43,1)	(59)	(42,8)	
H	CH ₃	.	75,6	-	79,1	105,3
		(25,4)	(86,9)		(66,5)	

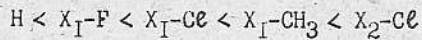


X_1	X_2	K	S_I	S_c	S_A	N	I
H	H	.	67,0	(61,5)	139,0	187,0	-
F	H	.	59,5	-	145,0	186,0	-
		(7,5)	(-6)		(-1)		
Cl	H	.	46,6	-	118,8	158,8	-
		(20,2)	(20,2)		(28,2)		
H	Cl	.	46,5	-	57,5	128,5	133,7
		(20,5)	(81,5)		(58,5)	(53,5)	
Cl ₃	H	.	57,9	-	104,0	140,2	-
		(9,1)	(35)		(37,8)		

Здесь в скобках указаны значения $\Delta T_c(H-X)$ для соответствующих переходов. Как и для рассмотренных выше соединений 2-7 с нематической фазой А введение заместителя в терминальное бензольное кольцо приводит к более сильной депрессии температур переходов S_c-S_A-N-I в случае X_2 -замещения соединений 100 и 101, когда связь С-Х направлена к центру ароматического острова молекулы. При этом для перехода $N-I$ величина $T_c(H-X)$ увеличивается в ряду:



который по местоположению $X_{1,2}-CH_3$ отличается от данных рис. I и средних значений $\Delta T_{c,g}(H-X)$ (п. I.3). В аналогичной последовательности изменяются значения $\Delta T_c(H-X)$ и для переходов S_c-S_A-N в 100. Для серии соединений 101 порядок изменения $\Delta T_c(H-X)$ для перехода S_A-N



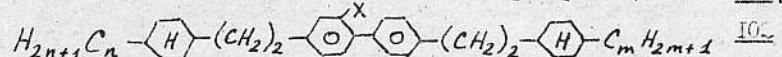
отличается от соответствующей последовательности для перехода S_c-S_A



взаимным положением X_1-F и H . Для каждого заместителя в обоих соединениях 100 и 101 при переходе от высокотемпературных к низкотемпературным мезофазам величина $\Delta T_c(H-X)$ последовательно увеличивается, если связь С-Х направлена к центру острова (X_2 -замещение), и уменьшается, если связь С-Х направлена в противоположном направлении (X_1 -замещение). При этом температура плавления T_{KS} меняется нерегулярно в зависимости от объема заместителя, но следует той же закономерности в отношении ориентации связи С-Х.

Упразднение фазы S_I при замещении 101 наряду со слабым смещением точки перехода S_c-S_A при X_1 -замещении ведет к расширению интервала смектической С фазы.

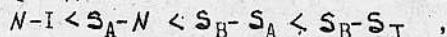
Рассмотренные здесь закономерности выполняются и в случае стерического эффекта заместителя, что видно на примере соединения 102 [24]



п	м	X	K	S_I	S_c	S_B	S_A	N	I
5	3	H	.	65,8	146,8	190,8	.	214,2	226,9
		F	.	.	81,3	110,1	.	139,0	206,0
			(7,5)	(-6)	(65,5)	(80,7)	(75,2)	(20,9)	
3	5	F	.	76,4	-	103,5	.	123,3	207,1
						(87,3)	(90,9)	(79,8)	
7	3	H	.	30,0	142,0	195,6	.	213,1	218,3

P	M	X	K	S _T	S _B	S _A	N	I
7	3	F	.	54,0 (88,0)	137,0 (58,6)	170,1 (43,0)	197,5 (20,8)	
3	7	F	.	66,4 (75,6)	128,6 (67,0)	165,0 (43,1)	198,1 (20,2)	

Для данной серии соединений за исключением гомолога $n=5$, $m=3$ наблюдается следующий порядок изменения значений $\Delta T_c(H-X)$ для соответствующих переходов

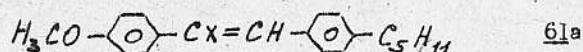


причем в отличие от 100 и 101 эта последовательность не зависит от ориентации связи C-X по отношению к центру молекулы. Однако абсолютная величина $\Delta T_c(H-X)$ для каждого перехода с участием ортогональных смектических фаз S_B и S_A зависит от ориентации связи C-X. Как и для соединений 100, 101, в серии производных 102 более термостабильны смектики A и B, у которых в молекулах связь C-X направлена в сторону короткой концевой цепи. В этом случае направление связи C-F увеличивает стерический диполь молекул в дополнение к асимметрии распределения плотности поляризуемости, что при тенденции к антипараллельной упаковке стерических диполей в монослоиной смектической структуре ведет к повышению устойчивости смектической фазы.

Для изомеров $p,m=3,7$ наклонного смектика J здесь наблюдается исключение, хотя порядок изменения $\Delta T(H-X)$ 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 заметное возрастание $\Delta T_c(S-S)$ с уменьшением длины концевых цепей.

В то же время значения $\Delta T_{N,I}(H-X)$ для 102 не зависят от направления ориентации связи C-X, длины гибких цепей и близки к соответствующим значениям $\Delta T_{CS}(H-X) \approx 17^{\circ}$ для соединений 54-58. Это объясняется, по-видимому, почти полным экранированием геометрического эффекта заместителей в 102 за счет большой длины молекул, разветвленных мостиковых фрагментов $-CH_2-CH_2-$ и терминальных циклогексановых колец в остове (п. I.2).

Сравнение соединений 98, 102 и 61a [34]



X	K	S _B	N	I
H	.	II8 (.	109 3°	. 124,7 .
Cl	.	35,9	-	. 52,5 .

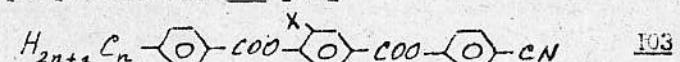
показывает, что стерический эффект заместителей приводит к потере устойчивости высокоупорядоченных ортогональных смектических B и E фаз, если они образованы молекулами с достаточно короткими гибкими цепями.

6.5. Стерический эффект заместителей и возвратный полиморфизм

Возвратные нематические фазы наблюдаются, как правило, для полярных мезогенов, способных к образованию ассоциатов, или в смесях мезогенов, в которых один из компонентов имеет асимметрию распределения поляризуемости, например, за счет неодинаковой длины концевых алкильных цепей [123]. При такой молекулярной структуре возникновение одномерного трансляционного порядка в смектической A фазе приводит к увеличению площади поперечного сечения остова по сравнению с поперечным сечением гибких цепей (в случае образования ассоциатов) и увеличению свободного объема, приходящегося на цепи в слоистой структуре по сравнению с нематической (как в случае ассоциатов так и в случае монослоиной смектики с антипараллельными асимметричными по длине цепей молекулами). Откликом системы на это изменение свободного объема является ориентационное плавление концевых фрагментов цепей, приводящее к уменьшению константы взаимодействия параметров трансляционного и ориентационного порядка молекул [124]. В результате смектическая упаковка молекул при низких температурах становится энергетически невыгодной и смектик A переходит в возвратную нематическую fazu N_R .

С другой стороны, в молекулярном остове возвратных мезогенов, как правило, присутствуют мостиковые фрагменты COO, плоскости которых почти перпендикулярны терминально связанным с ними O-фенильным кольцам, а также фрагменты CH=N, плоскости которых акопланары плоскостям N-фенильных колец. Это неслучайно, т.к. само наличие разветвленных мостиковых фрагментов и их акопланарность увеличивают поперечное сечение остова в сравнении с поперечным сечением концевых цепей в транс-конформации, что снижает устойчивость смектической A фазы. С учетом рассмотренного выше сильного влияния геометрического и стерического эффектов латеральных заместителей на стабильность смектических фаз отсюда следует возможность их влияния и на возвратный полиморфизм.

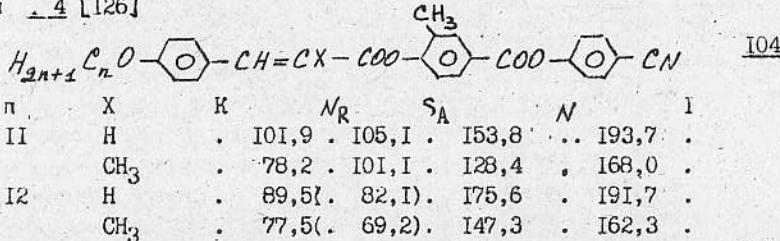
На примере соединения 103 [125]



<i>n</i>	<i>X</i>	<i>K</i>	<i>N_R</i>	<i>S_A</i>	<i>N</i>	<i>I</i>
II	H	.	95	-	196,5	.
	CH ₃	.	103 (.	78,5).	127	152,5 .
I2	H	.	91	-	17,5	-
	CH ₃	.	102 (.	59,8).	138,5	148 .

видно, что геометрический эффект заместителя приводит к потере устойчивости смектика А при низких (*n*=II,I2) и высоких температурах (*n*=I2), индуцируя появление монотропной возвратной нематической фазы *N_R* (*n*=II,I2) и обычной энантиотропной нематической фазы (*n*=I2). Отметим, что для гомолога *n*=II значение $\Delta T_{N\Gamma}(H-X)=48^{\circ}$ близко к соответствующему среднему значению $\Delta T_{cg}(H-X)$, что свидетельствует о слабом влиянии замещения на процесс димеризации молекул данного соединения.

Стерический эффект заместителя в близком по структуре соединении I-4 [126]



приводит к примерно одинаковому снижению температур переходов *N-I* и *S_A-N* и значительно меньшему снижению температуры перехода *N_R-S_A*, что для обоих гомологов проявляется в сужении температурного интервала смектической фазы. Для гомолога *n*=II более сильное снижение T_{KN_R} приводит к расширению интервала возвратной нематической фазы. Меньшая величина $\Delta T_{N\Gamma}(H-X)$ в сравнении со средним значением $\Delta T_{cg}(H-X)$ 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 аллоксильной приводит к мезомерной поляризации части остова, включенной в это сопряжение, причем возникающий мезомерный момент M_x имеет то же направление, что моменты M_c группы C≡N и M_π бензонитрильного фрагмента. Это увеличивает продольный дипольный момент молекулы и пространственное разделение зарядов, усиливая тенденцию к антипараллельному спариванию (димеризации) молекул. Стерический эффект заместителя *X* ослабляет полярное сопряжение фрагментов остова,

уменьшает M и ослабляет тенденцию к спариванию молекул. Это и приводит к уменьшению концентрации гомеров, стабилизирующих фазу *S_A*, и меньшей устойчивости последней, что проявляется в сужении температурного интервала её существования.