



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

ПРЕПРИНТ № 495Ф

СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МЕЗОГЕНАХ
И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОТРОПНОГО
МЕЗОМОРФИЗМА

Часть III

Е.М.Аверьянов

Красноярск 1988

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

На основе анализа данных для нескольких сотен мезогенных соединений различных химических классов подтверждена универсальная зависимость температур фазовых переходов изотропная жидкость - нематик - смектик А 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 к компонентам жидкокристаллических смесей для получения композиций с рабочим интервалом нематической фазы от -50 до +100 °С, малой вязкостью, приемлемыми временами переключения при отрицательных температурах и хорошими мультиплексными характеристиками.

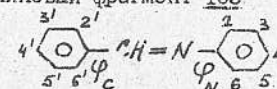
© Институт физики им. Л. В. Киренского СО АН СССР

7. СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АЗОМЕТИНАХ

В отличие от рассмотренных выше соединений конформационное состояние азометинового фрагмента существенно зависит не только от стерического эффекта латеральных заместителей в орто-положениях анилинового кольца или α -положении мостикового фрагмента, но также от мезомерного влияния мета- и особенно пара-заместителей того или другого кольца на электронную систему азометинового фрагмента [127]. Это приводит к таким важным особенностям азометинов, как стерическим эффектам терминальных заместителей и сильному взаимодействию конформационных степеней свободы, которое нетривиальным образом проявляется в изменении термостабильности мезофаз. Перейдем к последовательному анализу этих аспектов.

7.1. Конформация и электронная структура производных азометинов

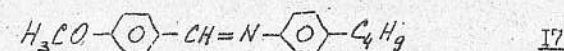
Бензилиденанилиновый фрагмент 105



105

имеет две актуальные степени свободы, связанные с относительным поворотом бензилиденного и анилинового колец относительно плоскости азометинового мостика и характеризующиеся соответственно двугранными углами φ_C и φ_N , из которых первый мал и слабо чувствителен к электронным эффектам заместителей в 2'-6' или 2-6 положениях. Наибольший интерес представляет угол φ_N , значение которого определяется компромиссом трех факторов: стерическим и дисперсионным взаимодействиями атома Н (или заместителя Х) в α -положении с орто-атомами заместителей в 2 или 6 положениях анилинового кольца; π -электронным сопряжением азометинового мостика и анилинового кольца; $n\pi$ -сопряжением неподеленной пары электронов азота с π -электронами анилинового кольца. Последние два фактора приводят к сильной зависимости φ_N от природы и положения заместителей в бензольных кольцах.

Распространенным методом определения φ_N в замещенных соединениях 105 является спектроскопия электронного поглощения. Наиболее последовательный квантово-механический расчет электронных спектров 105 и МВВА (17),



проведенный в работе [128], показывает, что спектральные характеристики наиболее длинноволнового $\pi-\pi^*$ электронного перехода и более коротковолнового $n-\pi^*$ перехода в этих соединениях зависят от угла

φ_N . Причем возрастание φ_N от 0 до 90° приводит к слабому длинноволновому (105) или коротковолновому (MBVA) смещению полосы $\pi-\pi^*$ с сильным уменьшением интенсивности, хорошо подчиняющимся соотношению (17), или соотношению [54,64,71]

$$\varepsilon_{\pi\pi^*} = \varepsilon_0 \cdot \cos^2 \varphi_N \quad (33)$$

для молярного коэффициента экстинкции ε . При этом в обоих соединениях полосы $n-\pi^*$ более сильно смещаются в коротковолновую область и значительно возрастает по интенсивности согласно

$$\varepsilon_{n\pi^*} = \varepsilon_1 \cdot \sin^2 \varphi_N, \quad (34)$$

так что $\varepsilon_0 \approx \varepsilon_1$ и суммарная интенсивность полос обсуждаемого дублета приблизительно сохраняется. При $\varphi_N = 0$ и 90° длинноволновая полоса дублета и более коротковолновая полоса имеют соответственно чистую $\pi-\pi^*$ и $n-\pi^*$ природу. При $0 < \varphi_N < 90^\circ$ эти переходы сильно взаимодействуют и полосы имеют смешанный характер, хотя обе поляризованы вдоль длинной оси молекулы. Таким образом, по относительной интенсивности полос дублета или абсолютной интенсивности длинноволновой полосы (при соответствующей нормировке) можно исследовать изменение угла φ_N при изменении фазового состояния [128] или за счет стерического эффекта заместителей в орто-положении анилинового кольца.

В последнем случае следует учитывать возмущение электронной структуры кольца заместителем и вызванное этим изменение угла φ_N и коэффициента экстинкции полосы. Из двух выражений типа (33), записанных для пара- орто-положений одного и того же заместителя в анилиновом кольце,

$$\varepsilon_{ortho} = \varepsilon_0 \cdot \cos^2 \varphi_N, \quad \varepsilon_{para} = \varepsilon_0 \cdot \cos^2 \varphi_{NP} \quad (35)$$

получаем, исключив ε_0 , следующее широко используемое соотношение [129,132]

$$\cos^2 \varphi_N = \cos^2 \varphi_{NP} \cdot \varepsilon_{ortho} / \varepsilon_{para}. \quad (36)$$

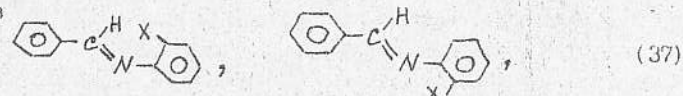
Стерический эффект заместителей в α , 2 или 6 положениях соединения 105 зависит от характера заместителей в положениях 4, 4' и силы их донорно- акцепторных свойств.

7.1.1. Орто-замещение анилинового кольца

Ниже представлены значения φ_N для моно- и ди-орто-замещенных производных 105, найденные по (36) из спектральных данных [130] с фиксированным значением $\varphi_{NP} = 57^\circ$ (см. ниже) для всех 4-галоген-замещенных 105 в отличие от значения $\varphi_{NP} = 30^\circ$, принятого в работе [130] на основе данных теоретического расчета.

положен. замест.	φ_N°	положен. замест.	φ_N°
2-F	60	2-Cl	69,4
2-Cl	63,8	2,6-Cl	75,2
2-Br	66,7	2,6-Br	78,2

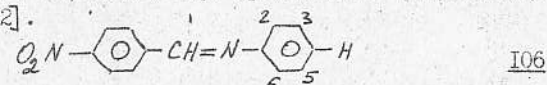
откуда видно, что в отличие от бифенилов, одиночное орто-замещение анилинового кольца приводит к незначительному изменению угла $\varphi_N \approx 57^\circ$ незамещенной молекулы, что связано с возможностью существования двух конформеров



из которых во втором стерический эффект заместителя исключен. Получаемые из эксперимента эффективные значения ε содержат вклады от обоих конформеров, т.к. из-за большой ширины соответствующие этим конформерам полосы $\pi-\pi^*$ переходов неразрешимы. О малой концентрации конформеров первого типа свидетельствует и близость значений $\Delta T_{NI}(\text{H-X})$ для соединения 26 к среднему значению $\Delta T_{cg}(\text{H-X})$.

При двукратном 2,6-замещении наблюдается значительное возрастание эффективного угла φ_N в результате исключения конформеров второго типа. Отметим близость углов φ_N в замещенных 105 и φ в бифенилах (Таблица I) при 2- или 2,6-замещении хлором и бромом, которые слабо влияют на φ_N при их 4- или 4'-положении в 105 (см. ниже). Это свидетельствует об определяющей роли стерических и невалентных дисперсионных взаимодействий H с 2-Cl или 2-Br в стабилизации оптимальной конформации молекулы при больших углах φ_N , φ .

Аналогичное рассмотренному здесь различие эффективных углов φ_N , найденных по (36), наблюдается при сравнении 2- и 2,6-замещенных соединений 106 [132].

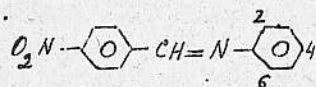


X_2	X_6	φ_N°	X_2	X_6	φ_N°
H	H	40,5	CH ₃	CH ₃	69
CH ₃	H	47,5	CH ₃	C ₂ H ₅	69
C ₂ H ₅	H	48,5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	70
и-C ₃ H ₇	H	50	и-C ₃ H ₇	и-C ₃ H ₇	70,5
трет-C ₄ H ₉	H	52,5			

Здесь 2-X-замещение приводит к незначительному изменению φ_N , тогда как 2,6-(X)₂-замещение резко увеличивает акопланарность фрагментов. Слабое изменение φ_N с ростом объема заместителя наблюдается как при однократном, так и при двукратном замещении.

Двукратные 2,3-(CH₃)₂- и 2,5-(CH₃)₂-замещения 106 приводят к одинаковым значениям угла $\varphi_N = 47,5^\circ$ [131], совпадающим со случаем 2-CH₃-замещения. Это говорит об эквивалентности позиций 3 и 5 и отсутствии влияния заместителя CH₃ в этих позициях на угол φ_N в 106. Это подтверждается снижением φ_N от 47,5° до 41° при переводе заместителя из положения 2 в положение 3 [131]. Последнее значение φ_N совпадает с тем же в незамещенной молекуле 106.

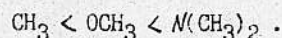
Величина стерического эффекта одного и того же орто-заместителя существенно зависит от типа заместителей в 4,4'-положениях 105 и силы их донорно-акцепторных свойств. Это видно на примере соединения 107 с X₆=H [132].



107

X ₂	X ₄	φ_N°	X ₂ X	X ₄	φ_N°
H	N(CH ₃) ₂	0	H	Br	28
CH ₃	N(CH ₃) ₂	19,5	CH ₃	Br	44
H	OCH ₃	25,5	H	Cl	32,5
CH ₃	OCH ₃	35,5	CH ₃	Cl	43,5
H	CH ₃	36			
CH ₃	CH ₃	43			

С ростом силы донора X₄ относительное изменение φ_N увеличивается в той же последовательности



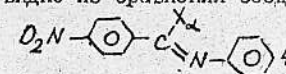
Эта закономерность выполняется и для 2,4,6-замещенных соединений 107 [132].

X ₂	X ₄	X ₆	φ_N°
H	N(CH ₃) ₂	H	0
CH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃	54
H	Br	H	28
CH ₃	Br	CH ₃	66,5
H	CH ₃	H	36
CH ₃	CH ₃	CH ₃	66,5

Здесь φ_N значительно возрастает по сравнению с 2,4-замещением. Меньшие значения φ_N для более сильных X₄-доноров приводят к более сильному влиянию стерического эффекта 2- или 2,6-заместителей на интенсивность π - π^* полос и, соответственно, анизотропию поляризуемости $\Delta\chi$ молекулы.

7.1.2. α -замещение азометинового мостика

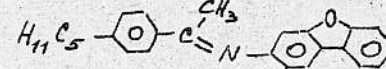
При введении заместителя X в α -положение азометинового мостика наблюдается такое же изменение угла φ_N , как при двукратном замещении 2,6-(X)₂. Это видно из сравнения соединений 107 и 108 [131, 132].



108

X ₂	X ₄	φ_N°
CH ₃	N(CH ₃) ₂	56,5
CH ₃	OCH ₃	64,5
CH ₃	CH ₃	66
CH ₃	Cl	65,5

Отметим здесь слабую зависимость φ_N при α -замещении от силы донора в 4-положении, что следует также из сравнения 108 и 109 [133].

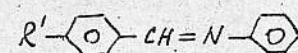


109

для которого $\varphi_N = 68^\circ$. Это укладывается на предпочтительность количественной интерпретации стерического эффекта одиночного заместителя в α -положении в сравнении с 2- или 6-положениями анилинового кольца.

7.1.3. Влияние электронных свойств терминальных заместителей на конформацию бензильденанилинового фрагмента

Согласно расчетным [134], спектроскопическим [127, 131, 132, 135-138], радиоспектроскопическим (ЭПР) [139] и другим экспериментальным данным вариация терминального заместителя в том или другом фенильном кольце молекулы 105 меняет угол φ_N . Электронодонорные заместители в альдегидном кольце увеличивают угол φ_N , электроноакцепторные - уменьшают. Для тех же заместителей в анилиновом кольце наблюдается обратная картина. Ниже приведены наиболее точные данные по φ_N , полученные методом ЭПР [139] для соединений 110 и 111.



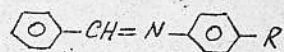
110

R'	N(C ₂ H ₅) ₂	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	H	Cl	Br	I	NO ₂
φ_N°	62	62	60	57	58	57	55	45

Для R' = NO₂ приведенное значение φ_N согласуется с найденным спектроскопическим методом $\varphi_N = 41^\circ$ для незамещенного соединения 106. Отметим для 110 отсутствие влияния галогенов R' на φ_N и слабое влияние доноров R' на изменение φ_N .

Гораздо более сильное влияние заместителей на φ_N наблюдается

для соединений III.

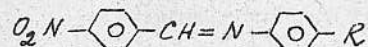


III

R	N(C ₂ H ₅) ₂	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	H	Cl	Br	COOCH ₃	NO ₂
φ_N°	0	3	29	30	41	57	55	61	63	71 82

Как и в II, здесь наблюдается слабое влияние галогенов на угол φ_N . Однако амплитуда изменения φ_N в зависимости от силы донора R, а также при переходе от сильных доноров к сильным акцепторам здесь гораздо больше, чем в II.

Полярное сопряжение акцептора R' с донором R₄ в IO5 уменьшает φ_N в сравнении с однократным замещением в II, III. Это видно из сравнения данных по φ_N для II, III и II2 [132].



II2

R	N(CH ₃) ₂	ONCH ₃	Cl	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	H
φ_N°	0	25,5	32,5	28	36	36,5	38	39	40,5

Здесь значения φ_N для соответствующих заместителей R значительно ниже (кроме сильных доноров N(CH₃)₂ и ONCH₃), чем для III при отсутствии полярного сопряжения заместителей.

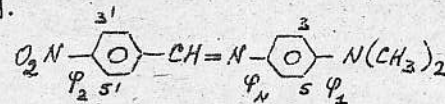
В случае донора R' и акцептора R₄ в IO5 следует ожидать более высоких значений φ_N , чем в случае однократно-замещенных соединений II, III. Наконец, при обоих донорных или акцепторных заместителях в 4,4-положениях изменение φ_N определяется частичной взаимной компенсацией влияния каждого заместителя на φ_N . Пример этого дает сравнение φ_N для соединений II, III и MBVA (IV), для которого в изотропной фазе ЖК угол $\varphi_N = 52-56^\circ$ [19, 20, 128], что ниже, чем в метокси-производном II, но выше, чем в метил-производном III.

7.1.4. Взаимодействие конформационных степеней свободы в азометинах

Высокая чувствительность φ_N к силе донорно-акцепторных свойств терминальных заместителей в IO5 приводит к зависимости φ_N от степени сопряжения этих заместителей с фенильными кольцами. Здесь возможны два случая.

В первом случае терминальный заместитель непосредственно связан с кольцом и имеет разветвленную структуру типа NO₂, NH₂, N(CH₃)₂, COOH, COOC_nH_{2n+1} и т.п. Новая конформационная степень свободы, связанная с поворотом плоскости терминального заместителя относительно плоскости сопряженного с ним фенильного кольца вокруг соединяющей их

связи, характеризуется углом φ_2 . Изменение последнего в результате стерического эффекта латерального заместителя X, введенного в положения 3 или (и) 5, приводит к изменению степени сопряжения терминального заместителя с кольцом и соответствующему изменению угла φ_N . Таким образом, прямой стерический эффект латерального заместителя X приводит к косвенному стерическому эффекту заместителя - изменению угла φ_N в другом фрагменте молекулы. Такое взаимодействие конформационных степеней свободы можно проиллюстрировать на примере соединения II3 [131].



II3

X ₃	X ₅	X _{3'}	X _{5'}	φ_N°	φ_1°	φ_2°
H	H	H	H	0	0	0
CH ₃	H	H	H	35,5	50	0
CH ₃	CH ₃	H	H	47	68	0
H	H	CH ₃	H	15	0	34
H	H	CH ₃	CH ₃	15	0	66
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	48,5	68	66

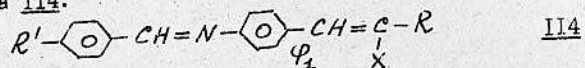
Здесь также приведены значения $\varphi_{1,2}$ для замещенных нитробензола и NN-диметиланилина [64, 71]. Исходная конформация латерально-незамещенного соединения II3 плоская. Изменение φ_2 при X_{3'}- или X_{5'}-замещении оказывает слабое влияние на φ_N , причем введение дополнительного заместителя при двукратном 3',5'-замещении и увеличение φ_2 не приводит к изменению φ_N . Это согласуется со слабым влиянием заместителей в II на угол φ_N .

При изменении φ_1 наблюдается более сильное взаимодействие конформационных степеней свободы в II3. Значительное возрастание угла φ_N происходит как при однократном X₃-замещении, так и при дополнительном введении второго заместителя в положение 5. Значение $\varphi_N = 47^\circ$ в последнем случае хорошо согласуется с величиной $\varphi_N = 45^\circ$ для R-NH₂-замещенного соединения II в отсутствие фрагмента N(CH₃)₂.

Дополнительное введение заместителей в положения 3' и 5' слабо увеличивает φ_N , величина которого приближается к значению $\varphi_N = 57^\circ$ для незамещенного бензилиденанилина. Отметим, что некоторая неопределенность абсолютных значений φ_N для II3 связана с эффективным смыслом этого угла, определяемого по интенсивности длинноволновой полосы поглощения и отражающего в определенной степени изменение конформации всех трех связанных сопряжением фрагментов.

Во втором случае терминальный заместитель R связан с альдегид-

ным или анилиновым кольцом через мостиковую группу, передающую сопряжение, например, $\text{CH}=\text{CH}$. Как ясно из проведенного выше рассмотрения, интерес представляет терминальное замещение анилинового кольца в молекуле типа II4.



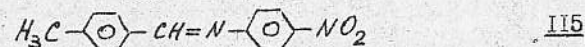
Здесь при $\text{X}=\text{H}$ $\varphi_1=0$. Прямой стерический эффект заместителя X в мостиковом фрагменте увеличивает угол φ_1 и уменьшает сопряжение R с кольцом. В случае донорного (акцепторного) заместителя R это должно привести к увеличению (уменьшению) угла φ_N - косвенному стерическому эффекту заместителя X . При донорном заместителе R прямой и косвенный стерические эффекты заместителя X уменьшают сопряжение фрагментов молекулы и анизотропию поляризуемости. При акцепторном заместителе R уменьшение сопряжения R с кольцом за счет прямого стерического эффекта заместителя X может компенсироваться увеличением сопряжения фрагментов бензильденевого остова за счет косвенного стерического эффекта X . Амплитуду изменения угла φ_N и анизотропии поляризуемости за счет косвенного стерического эффекта определяется типом заместителя R' и силой его донорно-акцепторных свойств. Ниже будут рассмотрены примеры влияния обсуждаемого взаимодействия конформационных степеней свободы на термостабильность нематической и смектической А фаз в мезогенных производных азометин, содержащих фрагмент II4 с акцепторной группой R .

7.2. Конформация азометин в конденсированном состоянии

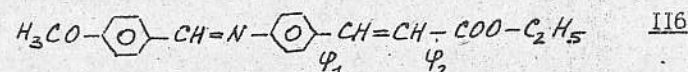
* Отличительной особенностью незамещенного бензильденанилина в сравнении с бифенилом или стильбеном является соотношение барьеров $U_0(\varphi=0)$ и $U_1(\varphi=\pi/2)$ переориентации анилинового кольца. Результаты квантово-химических, молекулярно-динамических и полумпирических расчетов показывают [128, 134, 140-142], что для свободной молекулы бензильденанилина минимум потенциальной энергии молекулы $U(\varphi_N)$ соответствует $\varphi_{N0}=45-60^\circ$, причем $U(\pi/2) - U(\varphi_{N0}) = U_1 < 1$ ккал/моль и $U_1 \ll U_0$. Это подтверждается результатами исследования бензильденанилина в газовой фазе методом дифракции электронов с последующим моделированием зависимости $U(\varphi_N)$ [143], что дает $\varphi_{N0} = 52 \pm 5^\circ$ и $\varphi_C = 0 \pm 15^\circ$.

Пологий минимум $U(\varphi_N)$ в окрестности $\varphi = \varphi_{N0}$, малая величина U_1 и асимметричный характер зависимости $U(\varphi)$ для $\varphi \geq \varphi_{N0}$ приводят к высокой чувствительности конформации азометин к межмолекулярным взаимодействиям в конденсированной фазе, или взаимосогласованности над- и внутримолекулярных структур.

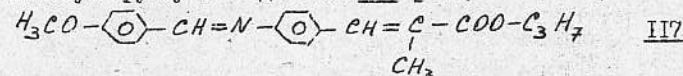
В кристаллическом состоянии немезогенных и мезогенных азометин это приводит к возможности существования нескольких стабильных или метастабильных полиморфных модификаций, отличающихся конформацией молекул (конформационный полиморфизм), или наличием нескольких типов конформеров в одной полиморфной модификации (контактная конформерия) [90]. Причем в том и другом случаях влияние межмолекулярных корреляций на конформацию молекулы оказывается более сильным, чем влияние электронных свойств терминальных фрагментов. Так в кристаллической фазе незамещенного бензильденанилина IO5 $\varphi_N = 55,2^\circ$ и $\varphi_C = -10,3^\circ$, а для соединения II5



с сильным акцепторным заместителем в анилиновом кольце $\varphi_N = 50,2^\circ$ и $\varphi_C = -8,1^\circ$ [144], хотя на основании приведенных выше данных для III в случае II5 следовало ожидать более высоких значений φ_N , чем для IO5. Аналогичные примеры можно найти среди мезогенных соединений. Незамещенная молекула II6 [145]

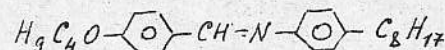
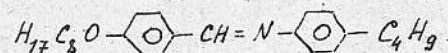


в кристаллической фазе имеет почти плоскую конформацию с углами $\varphi_C = 3,0^\circ$, $\varphi_N = -8,7^\circ$, $\varphi_1 = 5,1^\circ$, $\varphi_2 = 178,3^\circ$, тогда как введение заместителя в мостиковую группу в соединении II7 [146]



сопровождается увеличением обоих углов $\varphi_N = -36,1^\circ$ и $\varphi_1 = 20,8^\circ$ и слабым уменьшением $\varphi_2 = 172,6^\circ$. На основании косвенного стерического эффекта заместителя CH_3 в изолированной молекуле II7 следовало ожидать уменьшения φ_N с ростом φ_1 .

Высокая чувствительность конформации ароматического остова азометин к межмолекулярным корреляциям обуславливает и сильную зависимость конформации остова от длины концевых цепей, влияющих на эти корреляции. При одинаковой полной длине цепей и неизменных донорно-акцепторных свойствах терминальных фрагментов в соединениях [147]



молекулы первого из них в кристаллической фазе почти плоские ($\varphi_C =$

2° , $\varphi_N = -0,2^\circ$) с углом между бензольными кольцами $\theta = 2,2^\circ$, тогда как для двух разных молекул в кристаллической модификации второго из этих соединений $\theta_1 = 13,3^\circ$ и $\theta_2 = 29,2^\circ$.

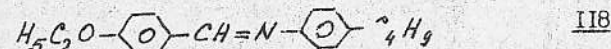
В частично-упорядоченных фазах отмеченные выше особенности функции $U(\varphi_N)$ приводят к возможности самозахвата конформеров за счет незначительной перестройки локального координационного окружения молекулы с измененной конформацией и дальнейшим развитием кооперативного процесса взаимосвязанного изменения внутри- и надмолекулярной структуры конденсированного состояния в большом объеме образца. Кооперативный процесс перестройки структуры обусловлен близкойдействующим характером межмолекулярных сил в мезофазе и отсутствием глубоких минимумов суммарной энергии $E(\varphi_N)$ внутри- и межмолекулярных взаимодействий, характерных для кристаллической фазы. Этим объясняется типичное для мезогенных азометинов большое разнообразие смесительных фаз [148] и полиморфизм застеклованных быстрым охлаждением нематогенов типа МББА [149].

При изменении фазового состояния или упорядоченности молекул в пределах одной фазы изменяется число минимумов функции $E(\varphi_N)$, соответствующие им значения углов φ_{Nk} , а также форма зависимостей $E(\varphi_N)$ в окрестности минимумов. Все это осложняет получение корректной информации о $U(\varphi_N)$ в конденсированной фазе из экспериментальных данных УФ, ИК, КРС, ЯМР и других методов. Предпринятая в работе [128] попытка восстановления зависимости $U(\varphi_N)$ для МББА с использованием данных этих методов в разных фазовых состояниях, характеризующихся различными значениями φ_N , привела к эффективной функции

$U(\varphi_N)$ с числом локальных минимумов в интервале $45^\circ \leq \varphi_N < 90^\circ$, соответствующим числу принятых во внимание фаз. Эвристическое значение такой процедуры ограничено необходимостью наличия априорной информации об известных фазовых состояниях объекта и соответствующих им углах φ_N .

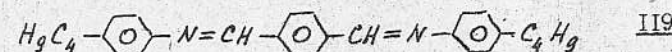
В нематической и смектической А фазах относительно свободное вращение молекул вокруг продольной оси ослабляет роль поперечных межмолекулярных корреляций в формировании дискретных минимумов функции $E(\varphi_N)$ и соответствующих стабильных конформеров с локальным изменением структуры. Поэтому здесь механизм изменения конформации молекул обусловлен сопутствующим изменением энергии универсальных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Поскольку анизотропная часть последней определяется средним значением $\bar{\gamma}$ и анизотропией $\Delta\gamma$ молекулярной поляризуемости, возрастающими с уменьшением угла φ_N (пл.2.1 и 3.1), то с увеличением степени упорядоченности нематической фазы и при фа-

зовом переходе $N \rightarrow S_A$ следует ожидать уменьшения угла φ_N в производных азометинов. Это подтверждается данными различных модификаций метода ЯМР [20,21,150-152]. В МББА угол φ_N изменяется при переходе $I \rightarrow N$ от 55 до 52° [19] и затем уменьшается с ростом S до 33° при $\Delta T = T_c - T = 25^\circ$ [20,150]. Близкое значение $\varphi_N \approx 43^\circ$ наблюдается в нематической фазе соединения II8 [152].



т.е. для обоих этих соединений изменение упорядоченности молекул и выигрыш в энергии межмолекулярных взаимодействий является более сильным фактором изменения φ_N , чем электронные эффекты терминальных заместителей для изолированной молекулы или молекулы в изотропном растворителе (п.7.1.3).

Для изолированной молекулы соединения II9



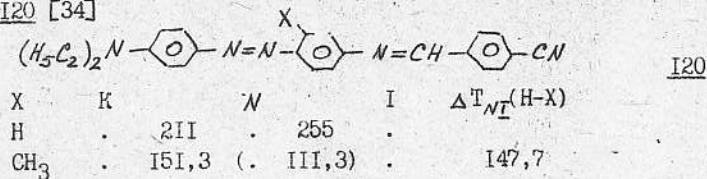
расчет [153] дает функцию $U(\varphi_N)$ с пологим минимумом при $\varphi_N \approx 50-80^\circ$ и барьером $U_1 \approx 0,5$ ккал/моль. Согласно данным ЯМР [21], в нематической, смектической А и смектической С фазах среднее значение угла φ_N равно, соответственно, 75 , 60 и 45° , т.е. фазовые переходы $I \rightarrow N \rightarrow S_A \rightarrow S_C$ сопровождаются уменьшением φ_N . Это указывает на взаимодействие параметров порядка этих фаз с обсуждаемой конформационной степенью свободы азометинов и наличие зависимости (26) температур переходов от конформации молекул.

7.3. Влияние латеральных заместителей на термостабильность нематической фазы азометинов

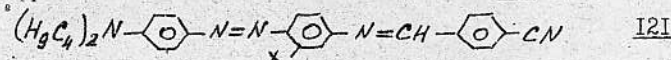
Рассмотренная выше высокая чувствительность конформации азометинов к межмолекулярным взаимодействиям и эффектам плотной упаковки приводит к особенностям проявления геометрического и стерического эффектов латеральных заместителей в этих объектах.

7.3.1. Геометрический эффект латеральных и α -заместителей

Замещение центрального бензольного кольца в полярном соединении II20 [34]



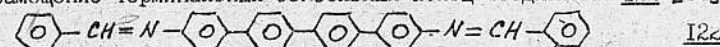
приводит к очень большому снижению T_{NI} в сравнении со средним значением $\Delta T_{NI}^{C_9}(H-X)$ для рассмотренных выше типичных трехкольчатых неполярных соединений и полярных соединений 79, 88 и 91. Однако геометрический эффект того же заместителя в соединении 121 [34],



X	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	.	72	175	.
CH ₃	.	54	125	50

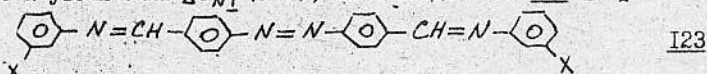
незначительно отличающемся от 119, приводит к величине $\Delta T_{NI}(H-X)$, близкой к среднему значению $\Delta T_{NI}^{C_9}(H-X)$.

Замещение терминальных бензольных колец соединения 122 [34]



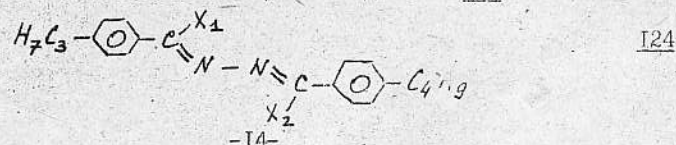
X ₁	X ₂	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	H	.	249	> 360	.
CH ₃	H	.	200	> 360	0
Br	H	.	203	242	> 118
H	C ^o	.	164	170	> 190

груп. CH_3 не изменяет T_{NI} , но приводит к большим величинам $\Delta T_{NI}(H-X)$, приходящимся на каждый из заместителей C_6H_4 и Br , причем соотношение этих величин для трех заместителей не коррелирует с диаметрами замещенных молекул (рис. I). Если здесь замена $X=\text{CH}_3$ на C_6H_4 приводит к увеличению $\Delta T_{NI}(H-X)$, то в соединении 123 [34]



X	K	S _A	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	.	218	288	305	.
Cl	.	208	-	222	83
CH ₃	.	157	-	162	143

ситуация противоположная. Аномалии изменения T_{NI} наблюдаются и при α -замещении азометинов. Замещение соединения 124 [34]

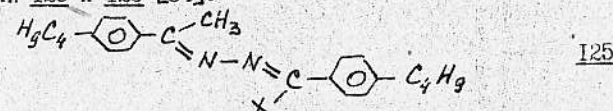


-14-

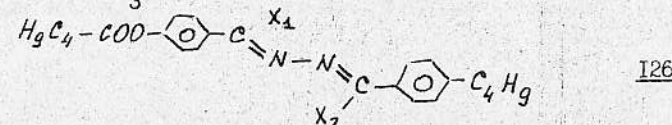
X ₁	X ₂	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	H	.	37	95	.
CH ₃	H	.	39	76	19
H	CH ₃	.	44	77	18

в α - или α' -положениях приводит к незначительному по сравнению с 120-123 уменьшению T_{NI} , хотя длина молекулы 124 меньше, чем, например, молекулы 122, и следовало бы ожидать увеличения $\Delta T_{NI}(H-X)$.

Для α -замещенных азометинов в отличие от 26 не выполняется аддитивность геометрических эффектов заместителей, что видно на примере соединений 125 и 126 [34].



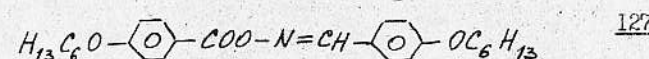
X	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	.	50,5	69,9	.
CH ₃	.	53	67	2,9



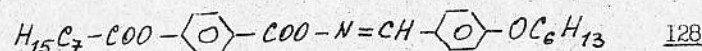
X ₁	X ₂	K	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	H	.	142,5	158,4	.
CH ₃	CH ₃	.	100,2	135,9	22,5

Введение второго заместителя в 125 практически не изменяет T_{NI} , а двукратное замещение 126 дает величину $\Delta T_{NI}(H-X)$, сравнимую с той же для однократно-замещенного соединения 124.

Если в рассмотренных выше примерах α -замещения температура T_{NI} уменьшалась, то на примере соединений 127 и 128 [34]

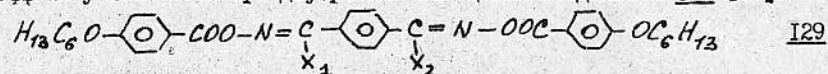


X	K	S _c	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	.	70 (66)	120	.	.
CH ₃	.	80	124	.	-4



X	K	S _c	N	I	$\Delta T_{NI}(H-X)$
H	.	77	87	121	.
CH ₃	.	74	-	125	-4

видно, что возможна и обратная ситуация с симбатным (127) или антибатным (128) изменением температур переходов К-*N* и *N*-*I*. Последний эффект усиливается при двукратном замещении соединения 129 [34].

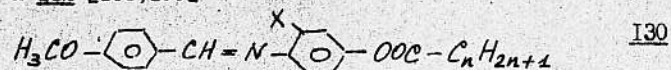


X _I	X ₂	K	N	I	ΔT _{NI} (H-X)
H	H	203	205	.	.
CH ₃	CH ₃	168	230	.	-30

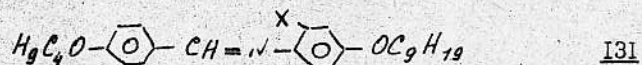
Таким образом в отличие от рассмотренных выше соединений других химических классов для азометинов характерно аномальное качественное и количественное проявление геометрического эффекта латеральных и α-заместителей, что исключает корректный количественный анализ стерического эффекта этих заместителей в азометинах.

7.3.2. Стерический эффект орто- и α-заместителей

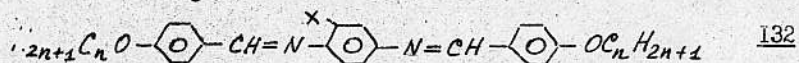
При орто-замещении двух- и трех-кольчатых азометинов с терминальными гибкими цепями величина ΔT_{NI}(H-X) снижается с ростом длины цепей, как и в гомологических рядах 52-54. Из сравнения соединений 130, 131 [34, 154] и 132 [155, 156]



p	X	K	N	I	ΔT _{NI} (H-X)
1	H	82	III	.	.
	CH ₃	75,5 (26,5)	.	.	84,5
5	H	84,5	105,5	.	.
	CH ₃	48,5 (47)	.	.	58,5
9	H	76	96	.	.
	CH ₃	62 (47,5)	.	.	48,5



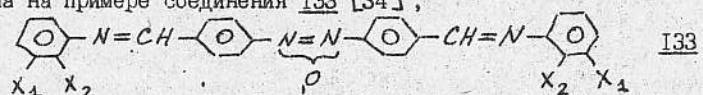
X	K	N	I	ΔT _{NI} (H-X)
H	102	113	.	.
CH ₃	62	64	.	49



p	X	K	S ₄	S ₃	S ₂	S ₁	N	I	ΔT _{NI}
5	H	175	-	-	-	(171,5)	271	.	.
	Cl	96,8	-	-	-	-	205	.	60
8	H	143	150	154	164	203	238	.	.
	Cl	59	-	-	-	(56)	179	.	59
	CH ₃	82	-	-	-	-	183	.	55
12	H	122	131	134	157	204	209	.	.
	Cl	86,5	-	-	-	(131,5)	158	.	51
	CH ₃	80	-	-	-	113,5	159	.	50

видно, что с ростом длины цепей величина ΔT_{NI}(H-X) для обоих заместителей CH₃ и Cl приближается к предельному значению ≈ 50°, не зависящему от длины ароматического остова. Это характерно для вклада ΔT_{CS}(H-X) стерического эффекта заместителей в изменение T_{NI} (п. 4.2-5). Отметим также, что переход от 130 (n=9) к 131 не изменяет предельного значения ΔT_{NI}(H-X), т.е. изменение T_{NI} более чувствительно к удлинению цепи, связанной с анилиновым кольцом.

Считая, что предельное значение ΔT_{NI}(H-X) ≈ 50° целиком обусловлено стерическим эффектом заместителя, и используя значения φ_N = 57° для незамещенных молекул 130-132 и φ_N ≈ 65° для обоих заместителей Cl и CH₃ (п. 7.1.1), получаем нереально большое значение ΔT_{NI}/Δα = 422° в сравнении с производными бифенила, стильбена, коричных кислот. Сложность разделения вкладов геометрического и стерического эффектов заместителей в изменение T_{NI} для азометинов хорошо видна на примере соединения 133 [34],

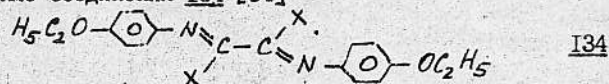


X _I	X ₂	K	S _C	S _A	N	I	ΔT _{NI} (H-X)
H	H	190	-	234	300	.	.
Cl	H	185	-	-	215	.	85
CH ₃	H	142 (120,6)	167,7	169,8	.	.	130,2
H	Cl	168	-	-	223	.	77
H	CH ₃	185	-	-	219	.	81

где значения ΔT_{NI}(H-X) для X_I-замещения больше, чем для X₂-замещения, хотя во втором случае уширение молекулы сопровождается и изменением конформации её фрагментов. Отметим, что приходящиеся на один X_I-заместитель значения ΔT_{NI}(H-X) здесь близки к средним величинам ΔT_{CS}(H-X). Вероятно, структурными единицами нематической фазы азометинных являются не отдельные молекулы, а их конгломераты с опреде-

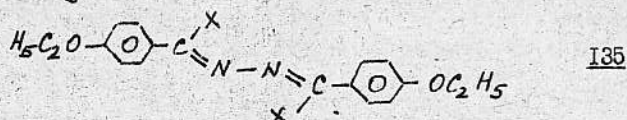
леним дискретным набором возможных типов ближнего порядка, а выигрыш в энергии межмолекулярного взаимодействия за счет увеличения φ_N при стерическом эффекте латерального заместителя компенсируется выигрышем в энергии упаковки молекул в конгломерате за счет перестройки ближнего порядка. Существование таких конгломератов в мезофазе азометинов подтверждается спектральными исследованиями [157].

При α -замещении азометинов изменение φ_N более определенное из-за наличия только одного типа конформеров (37) и слабой зависимости угла φ_N от природы терминальных заместителей (п.7.1.2). Двукратное замещение соединения 134 [34]



X	R	N	I	$\Delta T_{NI}(\text{H-X})$
H	.	150	.	162
CH ₃	.	111	.	114
				48

с двумя взаимодействующими степенями свободы приводит к увеличению каждого из углов $\varphi_{1,2}$ от 30 до $\approx 67^\circ$ (сравните 108, 109 и 111). Считая фрагмент $\text{N}=\text{CX}-\text{CX}=\text{N}$ плоским, будем аналогично случаю 62 описывать конформационное состояние остова 134 обобщенной координатой $Q = Q_1 Q_2$, 5,62 (X=H) и 0,023 (X=CH₃). Корректную для 134 оценку эличины $\Delta T_{cs}(\text{H-X})$ можно получить из рассмотрения соединения 135 [34].



X	K	N	I	$\Delta T_{NI}(\text{H-X})$
H	.	173	.	197
CH ₃	.	142	.	163
				34

Откуда для 134 имеем $\Delta T_{cs}(\text{H-X})=14^\circ$ и $\Delta T_{cs}/\Delta Q=26^\circ$, что близко к соответствующим значениям для соединений 64-69 (рис.7).

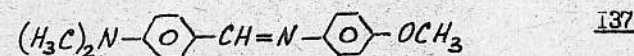
7.4. Стерический эффект терминальных заместителей в азометинах

В случае терминальных заместителей малых размеров необходимость учета их геометрического эффекта не требуется, а влияние поляризуемости связи C-X на изменение T_c (п.2.1, рис.2) исключается при анализе пар соединений, удовлетворяющих специальным требованиям I). Несимметричные молекулы, отличающиеся положением двух разных или одинаковых терминальных заместителей. Из результатов п.7.3.1

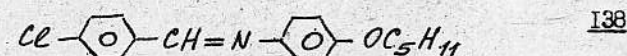
следует, что в этом случае для анализа целесообразно выбирать донорные заместители различной силы, либо доноры в сочетании с галогенами, не оказывающими заметного влияния на φ_N . В качестве примера рассмотрим пары соединений 136, 137 и 138, 139 [34].



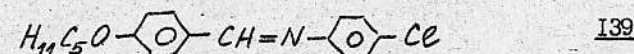
K	N	I	φ_N°
.	143,5	(. 60)	0



K	N	I	φ_N°
.	141	(. 55)	30



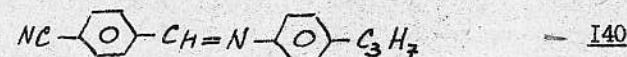
K	S _B	S _A	I	φ_N°
.	92,5	101	104	30



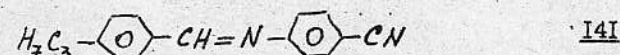
K	S _B	S _A	I	φ_N°
.	58,5	90,7	92,8	57

Для каждой из этих пар увеличение φ_N за счет ослабления донорных свойств заместителя в анилиновом кольце ведет к уменьшению T_{NI} . Для переходов N-I (136, 137) и S_A-I (138, 139) значения $\Delta T_c/\Delta Q=20^\circ$ и $24,7^\circ$ близки между собой в отличие от соединений 54, 58.

При замещении молекулы донором и акцептором полярное сопряжение между ними может приводить к образованию димеров, стабильность которых зависит от ориентации связи C-H азометинового мостика по отношению к полярному акцепторному заместителю. Для пары соединений 140 и 141 [34]



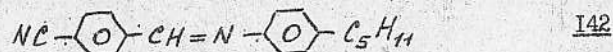
K	N	I
.	68	75



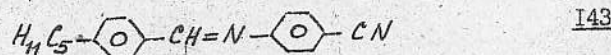
K	N	I
.	65,5	77,6

акцепторный заместитель в анилиновом кольце снижает температуру плавления, но повышает T_{NI} несмотря на увеличение φ_N . По аналогии с полярными соединениями 79, 84 и 85 это можно объяснить более слабым перекрытием остовов 141 и, следовательно, большей длиной димеров из-за ориентации связи C-N азометинового мостика в направлении заместителя C=N.

Стабилизация димеров за счет удлинения алкильной цепочки в соединениях 142 и 143 [34]

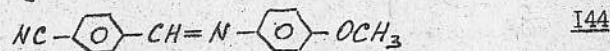


K	N	I
72,6	76,6	.

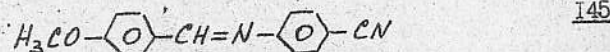


K	N	I
46,4	75	.

или за счет усиления сопряжения с более сильным донором в соединениях 144 и 145 [34]



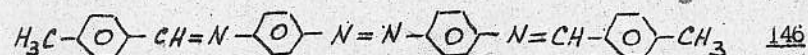
K	N	I
115	125	.



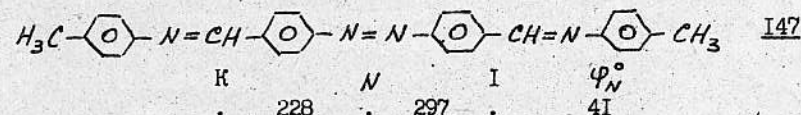
K	N	I
103	113,5	.

приводит к ослаблению влияния ориентации связи C-N на димеризацию молекул и снижению T_{NI} при замещении анилинового кольца акцептором C=N.

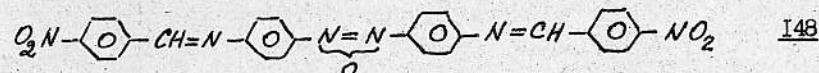
2). Симметричные молекулы с одинаковыми терминальными заместителями, отличающиеся ориентацией мостика -N=CH-. В качестве примера можно привести пары 4-кольчатых соединений 146 и 147 [34] с донорными заместителями



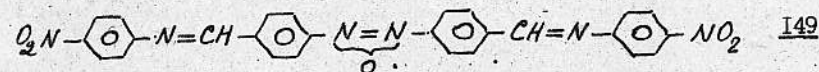
K	N	I	φ_N°
190	285	.	57



и соединений 148 и 149 [34] с сильными акцепторными заместителями.



K	N	I	φ_N°
215	255	.	45



K	N	I	φ_N°
197	238	.	82

В обоих парах наблюдается закономерное уменьшение температур плавления и T_{NI} с ростом φ_N . Соединения 146-149 имеют по две не взаимодействующие степени свободы на молекулу. Приходящиеся на одну степень свободы параметры $\Delta T_{NI}/\Delta \alpha = 22^\circ$ (146, 147) и 18° (148, 149) хорошо согласуются с найденными выше для соединений 136-139, что свидетельствует о независимости стерического эффекта терминальных заместителей в азометинах от размеров молекулярного остова, что выше отмечалось и для соединений 52-68.

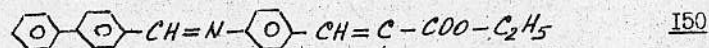
С учетом значения $\Delta T_{NI}/\Delta \alpha$ для соединений 134, 136-139 и 146-149 можно заключить, что средняя величина этого параметра для рассматриваемой степени свободы азометинов равна $\approx 22^\circ$, и близка к аналогичной величине для соединений 64-69. Для исследованных здесь соединений 136-139 и 146-149 зависимость (26) $T_c(\alpha)$ выполняется для перехода N-I во всем интервале изменения $\alpha = 0-1$, как и для соединений 52-68, однако механизмы изменения α в этих случаях совершенно разные. Это подтверждает универсальный характер зависимости (26).

Следует отметить, что при стерическом эффекте терминальных заместителей всегда наблюдается понижение температуры плавления с увеличением φ_N , причем, как правило, более сильное, чем понижение температуры T_{NI} . Это отмечалось ранее для ряда 4-алкоксибензильден-4-алкиланилинов [14] и хорошо видно на примере соединений 136-149.

7.5. Прямой и косвенный эффекты α -заместителя в терминальном мостиковом фрагменте

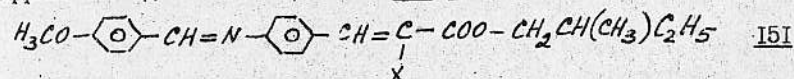
Предсказанное выше (п.7.1.4) взаимодействие конформационных степеней свободы в молекулах с фрагментом 114 реализуется среди извест-

ных мезогенов [34] для случая акцепторного фрагмента R. Прямой стерический эффект заместителя X в соединении 150 [34],

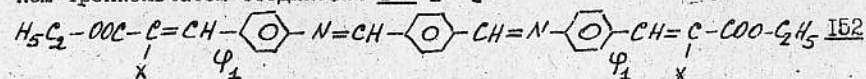


X	K	S _E	S _B	S _A	N	I	$\Delta T_{NI}(\text{H-X})$
H	143,3	(121)	181,9	211,3	217		
CH ₃	123	-	148	161	174		43

увеличивая угол φ_I , приводит к гораздо меньшему значению $\Delta T_{NI}(\text{H-X})$ по сравнению с величиной $\Delta T_{NI} = 63,2^\circ$, приходящейся на одну степень свободы в соединении 69 (n=2). Это несоответствие объясняется косвенным стерическим эффектом заместителя X, т.е. уменьшением угла φ_N и вызванной этим частичной компенсацией изменения T_{NI} . Аналогичный эффект наблюдается в соединении 151 [34],



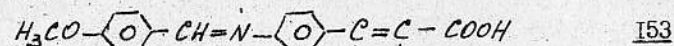
где замена X=H на CH₃ приводит к снижению T_{NI} только на 33°. Та же величина $\Delta T_{NI}(\text{H-X})$ приходится на одну степень свободы в симметричном трехкольчатом соединении 152 [34].



X	K	S _A	N	I	$\Delta T_{NI}(\text{H-X})$
H	230	305	-		
CH ₃	190	229	238		67

Отметим, что здесь на две степени свободы φ_2 приходится то же значение ΔT_{NI} , что на одну степень свободы в соединении 69.

Замена слабой акцепторной группы COOC_2H_5 более сильным акцептором COOH в ряду (7) при переходе от соединений 150-152 к соединению 153 [34]



X	Y	K	N	I	$\Delta T_{NI}(\text{H-X})$
H	H	208	265		
H	CH ₃	170	240		25
CH ₃	H	180	265		0

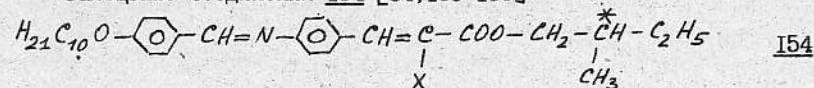
приводит к усилению косвенного стерического эффекта заместителя X и результирующей полной компенсации прямого стерического и геометрического

эфектов этого заместителя. Подчеркнем, что прямой стерический эффект заместителя X в соединениях 64-69 характеризуется близкими значениями $\Delta T_{CS}(\text{H-X})$ (рис.7). Интересно также отметить, что переход от Y-замещения 153 с чисто геометрическим эффектом заместителя, снижающим температуры плавления и T_{NI} , к X-замещению сопровождается симультанным возрастанием этих температур за счет более сильного проявления косвенного стерического эффекта заместителя X. Таким образом, учет взаимодействия конформационных степеней свободы в азометинах позволяет объяснить "аномальное" изменение термостабильности соответствующих соединений при их замещении. Для количественной интерпретации совместного влияния прямого и косвенного стерических эффектов заместителей на температуры переходов I-N-S_A-S_C необходимо обобщение подхода [18,19] с учетом взаимодействия внутримолекулярных степеней свободы между собой.

7.6. Стерический эффект заместителей в смектиках C

Большой интерес представляет влияние прямого и косвенного стерических эффектов заместителя X в азометинах на термостабильность, ширину температурного интервала смектических фаз C и C*, а также на их физические свойства, в частности, величину спонтанной поляризации P_c сегнетоэлектрических смектиков C*, поскольку фрагмент 114 входит в ароматический остов многих известных в настоящее время смектогенов с фазами C и C*.

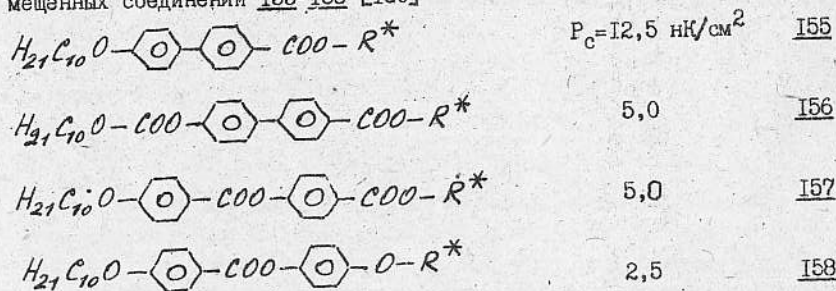
Замещение соединения 154 [34,158-160]



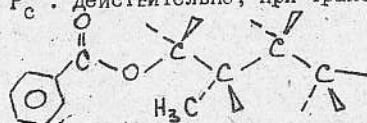
X	K	S _B	S _C *	S _A	I	P _c , нК/см ²
H	76	(63)	93	117		5,0
CH ₃	45	-	68	98,5		-
Cl	51	-	(45)	71		-
CN	92	-	(70)	104		0,6

приводит к исчезновению монофазной фазы S_B и более сильному снижению температуры перехода S_C*-S_A, чем для перехода S_A-I. Это согласуется с влиянием геометрического эффекта заместителя X₂ на температуры соответствующих переходов в соединениях 100 и 101, близких по структуре к 154. Однако в случае 154 значения $\Delta T_{CS}(\text{H-X})$ для переходов S_C*-S_A-I значительно меньше, чем для X₂-замещенных 100, 101 или 26. Это объясняется частичной компенсацией геометрического и прямого стерического эффектов заместителя X его косвенным стерическим эффектом уменьшения φ_N , как и в соединениях 150-153.

Периферийное положение полярного заместителя CN в остове 154 увеличивает температуру плавления и термостабильность смектических фаз в сравнении с неполярными заместителями, как и для соединений 27-31. Увеличение акопланарности концовго фрагмента 154 с анилиновым кольцом делает молекулу менее плоской, что способствует её свободному вращению вокруг продольной оси и приводит к сильному снижению спонтанной поляризации P_c в смектике C^* . Связь величины P_c с копланарностью молекулярных фрагментов хорошо видна на примере незамещенных соединений 155-158 [160]

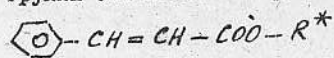


с хиральным фрагментом $R^* = -CH_2CH(CH_3)C_2H_5$. В смектике C^* бифенильный остов более плоский, чем эфирный или азометиновый. Связанный с остовом фрагмент COO в 155 копланарен с фенильным кольцом. Максимальная копланарность молекулы 155 приводит к большей заторможенности её вращения вокруг длинной оси в низкосимметричной фазе C^* и большему значению P_c . Действительно, при транс-конформации



фрагмента R^* все атомы C и O лежат в плоскости листа, совпадающей с плоскостью ℓn , образованной продольной осью молекулы ℓ и нормалью n к смектическому слою. Вектор P_c в этом случае перпендикулярен плоскости ℓn и величина P_c имеет максимальное значение.

В молекуле 156 плоскость фрагмента $H_{21}C_{10}COO$ перпендикулярна плоскости связанного с ним бензольного кольца, и молекула состоит из трех некопланарных фрагментов. В молекуле 157 плоскость фрагмента 159 перпендикулярна плоскости остальной части молекулы. Аналогичная ситуация характерна для незамещенного соединения 154, где из-за акцепторных свойств группы COO плоскость фрагмента



развернута на угол $\approx 70^\circ$ (III) относительно плоскости остальной части молекулы. Эта некопланарность молекулярных фрагментов приводит к уменьшению проекции P_c на нормаль к плоскости ℓn , а также к более свободному продольному вращению молекулы. В результате значение P_c уменьшается.

Переход от 157 к 158 приближает форму фрагмента, связанного с , к стержнеобразной и приводит к снижению P_c . Анализ соединений 154-158 свидетельствует также о слабом влиянии числа и типа полярных фрагментов (COO , $CH=N$, CN и т.п.) на величину P_c , которая в большей степени определяется дипольным моментом самого хирального фрагмента. Введение атома Cl вместо CH_3 во фрагмент R^* соединения 154 ($X=H$) увеличивает P_c в несколько раз [158, 160].

Дополнительным фактором роста P_c может быть усиление копланарности молекулярных фрагментов за счет использования донорных терминальных заместителей анилинового кольца в азометинах, либо использование молекул с более плоскими ароматическими остовами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный выше анализ более 500 немезогенных и мезогенных соединений показывает важную роль стерического эффекта заместителей в изменении целого комплекса молекулярных свойств, оказывающих существенное влияние на мезоморфные свойства молекул, что проявляется в изменении фазовой диаграммы ЖК, температур фазовых переходов и интервалов существования отдельных термотропных фаз. Подтвержденная на большом числе ЖК различных химических классов универсальная зависимость [18, 19]

$$T_c(Q) = T_c(0) + A Q_c$$

температур фазовых переходов $I-N(CH)-S_A$ от конформационного параметра $Q_c = \cos^2 \varphi$ решает проблему стерического эффекта заместителей в сопряженных мезогенах, поставленную Вейгандом около 40 лет назад [7]. В течение этого времени стерический эффект заместителей прошел естественный путь развития от объекта чисто научных исследований до практической реализации в управлении температурами фазовых переходов и получении жидкокристаллических материалов с рекордно низкими по температуре границами существования нематической фазы и хорошими технологическими характеристиками для использования в электрооптических устройствах отображения информации [5, 6].

Можно ожидать дальнейшего развития этих исследований в нескольких направлениях. Использование стерического эффекта заместителей в

молекулах красителей может привести к оптимизации цветовых и контрастных характеристик электрооптического эффекта "гость-хозяин". Имеющаяся на сегодняшний день информация показывает возрастание параметра ориентационного порядка молекул красителей с бифенильным фрагментом в остове за счет стерического эффекта орто-заместителей [161]. Намечившаяся в последнее время тенденция к изучению и использованию композитных материалов (ЖК+ краситель с большой концентрацией, ЖК + полимер ит.п.) позволяет использовать стерический эффект заместителей в одном из компонентов аналогично [5,6] для управления термодинамическими и физическими параметрами композита.

Более широкого применения стерического эффекта следует ожидать в оптимизации положения и ширины интервала холестерической фазы в чистых и примесных ЖК, в управлении величиной и температурной зависимостью шага спирали.

Стерический эффект заместителей является частью более общей проблемы взаимодействия параметров порядка различных фаз ЖК с внутримолекулярными степенями свободы. Здесь предстоит исследовать влияние этого взаимодействия на конформации молекул и степень их упорядоченности, период надмолекулярных структур в ЖК, характер фазовых переходов, топологию фазовой диаграммы в окрестности пересечения линий нескольких фазовых переходов и другие вопросы. Обнаруженные недавно эффекты температурной инверсии знака холестерической спирали [162-164] и спонтанной поляризации P_c смектиков C^* [160, 165-167], а также аномальные температурные зависимости $P_c(T)$ в целом ряде объектов [167, 168] обусловлены проявлением внутримолекулярных конформационных степеней свободы, сравнимым с эффектами межмолекулярных взаимодействий. В этом, в частности, состоит и важный практический аспект решения поставленных выше вопросов.

Наконец, интересных следствий стерического эффекта заместителей следует ожидать в жидкокристаллических полимерах, содержащих в основной или боковых цепях мезогенные бифенильный, стильбеновый, азо-метиновый и другие фрагменты [169].

Автор признателен участникам Всесоюзного семинара по химии и термодинамике ЖК за обсуждение данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gray G.W.// *Molecular structure and properties of liquid crystals.* Acad. Press. N.-Y.-London, 1962, 314 p.
2. Концев Е.И., Блинов Л.М., Титов В.В.// *Успехи химии*, 1977, **46**, 753.
3. Ung W.R., Aviram A., Cox R.J.// *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 1971, **10**, 410.
4. Young W.R., Aviram A., Cox R.J.// *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 3976.
5. Balkwill P., Bishop D., Pearson A., Sage I.// *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **123**, 1.
6. McDonnell D.G., Rayens E.P., Smith R.A.// *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **123**, 169.
7. Wiegand Ch.// *Z. Naturforsch.*, 1951, **6b**, 240; *Angew. Chem.*, 1957, **63**, 127.
8. Brown G.H., Shaw W.G.// *Chem. Rev.*, 1957, **57**, 1049.
9. Усольцева В.А., Чистяков И.Г.// *Успехи химии*, 1963, **32**, 1124.
10. De Jeu W.H., Van der Veen J.// *Philips Rev. Repts.*, 1972, **27**, 172.
11. Gray G.W.// *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Ed's G.W. Gray and P.A. Winsor, Ellis Horwood Publ., London, 1974, **4**, 103.
12. Gray G.W.// *Advances in Liquid Crystals*, Ed. G.H. Brown, Plenum Press, N.-Y.-London, 1976, **2**, 316.
13. Майдаченко Г.Г., Смирнов Р.П., Калининкова Т.Е., Котович Л.Н.// *Жидкие кристаллы*, Изд. ИГУ, Иваново, 1978, с. 132.
14. Болотин Б.М., Лосева М.В.// *Жидкие кристаллы*, под ред. С.И. Жданова, Наука, М., 1979, с. 9.
15. Gray G.W.// *Molecular physics of liquid crystals*, Ed's G.R. Luckhurst and G.W. Gray, Acad. Press, N.-Y.-London, 1979, ch's 1 and 12.
16. Америк Ю.В., Кренцель Б.А.// *Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем*, Наука, М., 1981, 288с.
17. Gray G.W.// *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1983, **A309**, 77.
18. Аверьянов Е.М.// *Препринт ИФ СО АН СССР №186Ф*, Красноярск, 1982, 32с.
19. Аверьянов Е.М.// *ФТТ*, 1962, **24**, 2839; 1983, **25**, 293.
20. Dong R.J., Tomchuk E., Waid C.G., Visintainer J.J., Bock E.// *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 4121.
21. Dianoux A.J., Volino F.// *J. de Phys.*, 1980, **41**, 1147.
22. Аверьянов Е.М., Муйков В.А., Адоменас П.В.// *Письма ЖЭТФ*, 1981, **33**, 262; *ЖЭТФ*, 1981, **81**, 210.

23. Volino F., Martins A.F., Dianoux A.J.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1981, 66, 37.
24. Аверьянов Е.М., Зырянов В.Я., Жуйков В.А., Руолене Ю.И.// ЖСХ, 1983, 24, №5, 101.
25. Fearon J.E., Gray G.W., Ifill A.D., Toyne K.J.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1985, 124, 89.
26. Gray G.W., Lacey D., Stanton J.E., Toyne K.J.// Liq.Cryst., 1986, 1, 407.
27. Gray G.W.// Wiss.Beitr.M.-Luther Univ.Halle-Wittenberg, 1986, N 17, 22.
28. Dunmur D.A., Hitchen D.A., Xi-Jun Hong // Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1986, 140, 303.
29. Byron D.J., Lacey D., Wilson R.C.// Liquid Crystal and Ordered Fluids, Ed.A.Griffin, Plenum Press, N.-Y.-London, 1984, 745.
30. Osman M.// Z.Naturforsch., 1983, 38a, 693.
31. Адоменас П.В.// ЖВХО, 1983, 28, 99.
32. Абдулин А.З., Везбородов В.С., Минько А.А., Рачкевич В.С.// Текстурирование и структурная упорядоченность в жидких кристаллах, Минск, Изд. Университетское, 1987, 176с.
33. Averyanov E.M.// Liq.Cryst., 1987, 2, 491.
34. Demus D., Demus H., Zaschke H.// Flüssige Kristalle in Tabellen, Veb.Deutscher Verlag, DDR, 1974, 1; 1984, 2.
35. Gransbergen E.F., De Jeu W.H., Als-Nielsen J.// J.de Phys., 1986, 47, 711.
36. Герасимов А.А., Лисецкий Л.Н.// ФТТ, 1983, 25, 872.
37. Demus D., Hanser A., Selbman Ch., Weissflog W.// Cryst.Res. and Technol., 1984, 19, 271.
38. Osman M.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1985, 128, 45.
39. Weissflog W., Demus D.// Cryst.Res.Technol., 1984, 19, 55.
40. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.// Справочник по дипольным моментам, Высшая школа, М., 1971, 416с.
41. De Jeu W.H., Van der Veen J.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1977, 40, 1.
42. Аверьянов Е.М.// ЖФХ, 1985, 59, 2145.
43. Торгова С.И., Лазарева В.Т., Титов В.В., Болотин Б.М.// Жидкие кристаллы и их практическое применение, Изд. ИВГУ, Иваново, 1976, с.130.
44. Van der Veen J., Hegge T.C.J.M.// Angew.Chem., 1974, 86, 378.
45. Kelker H., Schuerle B., Hatz R., Barschw.// Angew.Chem., 1972, 82, 984.
46. Черкашина Р.М.// Автореф. дисс. ... канд. хим. наук, 1983, ХГУ, Харьков.

47. Maier W., Saupe A.// Z.Naturforsch., 1959, 14A, 882; 1960, 15A, 287.
48. Kaplan J.I., Drauglis E.// Chem.Phys.Lett., 1971, 9, 645.
49. De Jeu W.H., Van der Veen J., Goosens J.A.// Solid State Comm., 1973, 12, 405.
50. Van der Veen J.// J.de Phys., 1975, 36, 61-375.
51. riffin A.C.// Mol.Cryst.Liq.Cryst.Lett., 1976, 34, 111.
52. Van Metter J.P., Klauderman B.H.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1973, 22, 285.
53. Schroeder J.P., Bristol D.W.// J.Org.Chem., 1973, 38, 3160.
54. Свердлов О.В.// Электронные спектры в органической химии, Химия, Л., 1985, 248с.
55. Марелл Дж., Кетти С., Теддер Дж.// Теория валентности, Мир, М., 1968, 380с.
56. Пальм В.А.// Основы количественной теории органических реакций, Химия, Л., 1977, 420с.
57. Dabrowski R., Zutynski E.// Biul.Woisk.Acad.Tech. (Poland), 1981, 30, 143, 161.
58. Pohl L., Eidenschime R., Krause G., Erdman D.// Phys.Lett., 1977, 60A, 421.
59. Pohl L., Eidenschime R., Krause G., Weber G.// Phys.Lett., 1978, 65A, 169.
60. Dunmur D.A., Tomes A.E.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1983, 97, 241.
61. Аверьянов Е.М., Адоменас П.В., Жуйков В.А., Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф.// ЖЭТФ, 1984, 87, 1686.
62. Вукс М.Ф., Рождественская Н.В., Эйнднер К.// Опт. и спектр., 1978, 45, 914.
63. Эйнднер К., Вукс М.Ф.// Опт. и спектр., 1978, 45, 697.
64. Webster B.M.// Progress in stereochemistry, ed's Klyne W., De la Mare P.B.D., Butterworths, Acad.Press, London, 1958, 2, 99.
65. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А.// Квантовая органическая химия, Мир, М., 1967, гл.8, с.170.
66. Everard K.B., Sutton L.E.// J.Chem.Soc., 1951, 625, 2818.
67. Schad Hp., Osman M.A.// J. Chem.Phys., 1981, 75, 880.
68. Carr N., Gray G.W., Kelly S.M.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1981, 66, 267.
69. Gray G.W.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1981, 63, 3.
70. Suzuki H.// Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules, Acad.Press, N.-Y.-London, 1967, Ch's 9,12,14,15.
71. Jaffe H.H., Orchin M.// Theory and applications of ultraviolet spectroscopy, J.Wiley & Sons, N.-Y.-London, 1964, Ch.15, pp.384-449.

72. Зайцев В.А.// Изв. АН СССР, Сер. хим., 1973, 9, 1968.
73. Зайцев В.А., Храмова Г.И.// Изв. АН СССР, Сер. хим., 1974, 12, 2722.
74. Кутуля Л., Черкашина Р., Тищенко В., Хандримайлова Т.// Жидкие кристаллы, Изд. ИВГУ, Иваново, 1985, с.100.
75. McRay E.G., Goodman L.// J.Chem.Phys., 1958, 22, 334.
76. Everard K.B., Sutton L.E.// J.Chem.Soc., 1951, 626, 2821.
77. Straley J.P.// Phys.Rev.A, 1974, 10, 1881.
78. Gelbart W.M., Barbov B.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1979, 55, 209; Acc.Chem.Res., 1980, 13, 290.
79. Mudler B.M., Ruijgrok Th.W.// Physika, 1982, 113A, 145.
80. Герасимов А.А.// УФЖ, 1982, 27, 1314.
81. Luckhurst G.R., Zannoni C., Nordio P.L., Segre U.// Mol.Phys., 1975, 30, 1345.
82. Bergensen B., Palffy-Muhoray P., Dummer D.A.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., in press.
83. Emsley J.W., Luckhurst G.R., Stockley C.P.// Mol.Phys., 1981, 44, 565.
84. Kiefer R., Baur G.// X-th Int.Liq.Cryst.Conf., York, England, 1984, Abstract A10.
85. Анисимов М.А., Городецкий Е.А., Запрудский В.М.// УФН, 1981, 133, 103.
86. Анисимов М.А.// Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах, Наука, М., 1987, 272 с.
87. Walz L., Neuve F., Haase W.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1987, 148, 111.
88. Takenaka S., Kodan M., Kusubayashi S.// J.Phys.Chem., 1986, 90, 660.
89. Галатина А.И., Деркач Л.Г., Крамаренко Н.Л., Цигулева О.М., Шкараба Н.М.// Кристаллография, 1984, 29, 1114.
90. Дашевский В.Г.// Конформационный анализ органических молекул, Химия, М., 1982, 272 с.
91. Gray G.W.// Proc.R.Soc.Lond.A, 1985, 402, 1.
92. Авоян Р.Л., Стручков Д.Т., Дашевский В.Г.// ЖСХ, 1986, 7, 289.
93. Schmid E.D., Thompson R.D.// J.Raman Spectrosc., 1983, 14, 191.
94. Field L.D., Sternell S., Tracey A.S.// J.Am.Chem.Soc., 1977, 99, 5249; 1981, 103, 738.
95. Gray G.W. (editor)// Steric effects in conjugated systems, Butterworth, London, 1958.
96. Littlejohn A.C., Smith J.W.// J.Chem.Soc., 1953, 2456; 1954, 2552.

97. Modelli A., Distefano G., Jones D.// Chem.Phys., 1983, 82, 489.
98. Maier J.P., Turner D.W.// Faraday Discussion Chem.Soc., 1973, A5, 149.
99. Smare D.L.// Acta Cryst., 1948, 1, 150.
100. Lomming G., Seip H.M., Aanesen Fyomo A.M.// Acta Chem.Scand.A, 1974, 28, 507.
101. Redersen B.P.// Acta Cryst., 1975, B31, 2931.
102. Bastiansen O.// Acta-Chem.Scand., 1950, 4, 926.
103. Брайан Р.Ф.// ЖСХ, 1982, 23, №1, 154.
104. Warner M.// J.Chem.Phys., 1980, 73, 5874; Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1981, 80, 79.
105. Першин В.К., Скопинов С.А.// Кристаллография, 1981, 26, 178.
106. Luckhurst G.R.// NMR of liquid crystals, ed.J.W.Emsley, Riedel Publ.C., 1985, ch.3,
107. De Jeu W.H.// Phil.Trans.R.Soc.Lond., 1983, A309, 217.
108. Gelbart W.M.// J.Phys.Chem., 1982, 86, 4298.
109. Van der Meer B.M., Postma F., Dekker A., De Jeu W.H.// Mol.Phys., 1982, 45, 1227.
110. Блинов Л.М.// Электро- и магнитооптика жидких кристаллов, Наука, М., 1978, 384с.
111. Де Жё В.Г.// Физические свойства жидкокристаллических веществ, Мир, М., 1982, 152с.
112. Leadbetter A.J., Richardson R.M., Colling C.N.// J.de Phys.Collog., C1, 1975, 36, C1-37.
113. Schad H., Osman M.A.// J.Chem.Phys., 1983, 79, 5710.
114. Sasaki M., Takatsu H., Shimamura T., Toriyama K.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1984, 109, 169.
115. Kelly S.M.// Helv.Chim.Acta, 1984, 67, 1572.
116. Schad H., Kelly S.M.// J.de Phys., 1985, 46, 1395.
117. Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Шабанов В.Ф., Адоменас П.В.// Кристаллография, 1982, 27, 333.
118. Вукс М.Ф.// Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах, Изд. ЛГУ, Л., 1977, гл.2, с.140.
119. Destrade C., Tinh Nguyen Huu, Gasparoux H.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1980, 59, 273.
120. Береснев Л.А., Блинов Л.М.// ЖВХО, 1983, 23, 29.
121. LePesant J.P., Perbert J.N., Mourey B., Hareng M., Decobert G., Dubois J.C.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1985, 129, 61.
122. Coates D.// Liq.Cryst., 1987, 2, 423.
123. Майдаченко Г.Г., Котович Л.Н.// Жидкие кристаллы, Изд. ИВГУ, Иваново, 1987, с.5.

- I24. Аверьянов Е.М., Адсменас П.В., Жуйков В.А., Зырянов В.Я.// ЖЭТФ, 1986, 91, 552.
- I25. Sadashiva B.K.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1984, 110, 309.
- I26. Kalkura A.N., Shashidhar R., Subramanya R.U.N.// J.de Phys., 1983, 44, 51.
- I27. Измаильский В.А., Федоров Ю.Л.// Азотетины. Структура, свойства и применение, под ред. Ю.А.Жданова, Изд. РГУ, Ростов н/Д, 1967, с.96.
- I28. Mizuno M., Shinoda T.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1981, 69, 103.
- I29. Braude E.A., Soudheimer F.// J.Chem.Soc., 1955, 3754.
- I30. Favini G., Bellobono I.R.// Gazz. Chim. Ital., 1966, 96, 1423.
- I31. Gawinecki R.// Polish J.Chem., 1986, 60, 831.
- I32. Gawinecki R.// Can.J.Spectr., 1986, 31, 59.
- I33. Shimizu Y., Ikegami A., Nojima M., Kusabayashi S.// Mol.Cryst. Liq.Cryst., 1986, 133, 111.
- I34. Минкин В.И.// Автореф. дисс. ... докт. физ.-мат. наук, РГУ, Ростов н/Д, 1967.
- I35. Skrabal P., Steiger J., Zollinger H.// Helv.Chim.Acta, 1975, 58, 801.
- I36. Scheuer-Lamalle B., Durocher G.// Can.J.Spectr., 1976, 21, 165.
- I37. Gawinecki R.// Wiadomosci Chemiczne, 1977, 31, 685.
- I38. Gawinecki R., Muzalewski F.// Polish J.Chem., 1980, 54, 1177; 1981, 55, 565; 1984, 58, 1091.
- I39. Гартман Г.А., Пак В.Д.// ЖСХ, 1984, 25, №3, 39.
- I40. Berges J., Perrin H., Jaffrain M.// Comp.Rend.Acad.Sci.Paris, Ser.C, 1975, 281, 441.
- I41. Berges J., Perrin H.// J.Mol.Struct., 1981, 76, 299, 375.
- I42. Bernstein J., Engel Y.M., Hagler A.T.// J.Chem.Phys., 1981, 75, 2346.
- I43. Traettenberg M., Hilmo I., Abraham R.J., Ljunggren S.// J.Mol. Struct., 1978, 48, 395.
- I44. Bürgi H.B., Dunitz J.D.// Helv.Chim.Acta, 1970, 53, 1747.
- I45. Cotrait M., Pesquer M.// Acta Cryst., 1977, B33, 2826.
- I46. Cotrait M., Sy D., Ptak M.// Acta Cryst., 1975, B31, 1869.
- I47. Gane P.A.C., Leadbetter A.J.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1981, 78, 183.
- I48. Gray G.W., Goodby J.W.// Smectic liquid crystals-textures and structures, Heyden & Son, Inc., Philadelphia, 1984, 166 pp.
- I49. Rosta L., Kroo N., Dolganov V.K., Pacher P., Simkin V.G., Török G.Y., Papy G.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1987, 144, 297.

- I50. Lee Y.S., Hsu Y.Y., Dolphin D.// Liquid Crystals and Ordered Fluids, ed's J.F.Johnson and R.S.Porter, Plenum Press, N.-Y., 1974, 2, 357.
- I51. Hohener A., Müller L., Ernst R.R.// Mol. Phys., 1979, 38, 909.
- I52. Lasad J.S.// J.Chem.Phys., 1976, 65, 946.
- I53. Perrin H., Burges J.// Comp.Rend.Acad.Sci.Paris., Ser.B, 1981, 294, 1211.
- I54. Van der Veen J., Grobbs A.H.// Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1971, 15, 239.
- I55. Arora S.L., Ferguson J.L., Saupe A.// Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1970, 10, 243.
- I56. Neubert M.E., Maurer L.J.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1978, 45, 207.
- I57. Огородник К.З.// Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук, М., НИОПИК, 1979.
- I58. Береснев Л.А., Блинов Л.М.// ЖВХО, 1983, 28, 149.
- I59. Блинов Л.М., Береснев Л.А.// ЖН, 1984, 143, 391.
- I60. Patel J.S., Goodby J.W.// Optical Engineering, 1987, 26, 373.
- I61. Ivashchenko H.V., Rumyantsev V.G.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1987, 150A, 1.
- I62. Galatina A.I., Gerasimov A.A., Kondratyeva R.N., Kramarenko N.L., Shkaraba N.M.// 7-th Liq.Cryst.Conf.Soc.Count., Pardubice, ZhSSR, 1987, Abstract A21.
- I63. Galatina A.I., Gerasimov A.A., Kondratyeva R.V., Kramarenko N.L., // 7-th Liq.Cryst.Conf.Soc.Count., Pardubice, ZhSSR, 1987, Abs.A22.
- I64. Лисецкий Л.Н., Герасимов А.А.// ЖФХ, 1987, 61, 2832.
- I65. Patel J.S., Goodby J.W.// Phil.Mag.Lett., 1987, 55, 283.
- I66. Patel J.S., Goodby J.W.// J.Phys.Chem., 1987, 21, 5838.
- I67. Goodby J.W., Chin E., Geary J.M., Patel J.S., Finn P.L.// J.Chem.Soc.Faraday Trans.Part 1., 1987, 83, 3429.
- I68. Patel J.S., Goodby J.W.// Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1987, 144, 117.
- I69. Плате Н.А., Шибанов В.П.// Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы, Химия, М., 1980, 304с.

СОДЕРЖАНИЕ

7. СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АЗОМЕТИНАХ	3
7.1. Конформация и электронная структура производных азометинов	3
7.1.1. Орто-замещение анилинового кольца	4
7.1.2. α -замещение азометинового мостика	7
7.1.3. Влияние электронных свойств терминальных заместителей на конформацию бензилиденанилинового фрагмента ..	7
7.1.4. Взаимодействие конформационных степеней свободы в азометинах	8
7.2. Конформация азометинов в конденсированном состоянии ..	10
7.3. Влияние латеральных заместителей на термостабильность нематической фазы	13
7.3.1. Геометрический эффект латеральных и α -заместителей	13
7.3.2. Стерический эффект орто- и α -заместителей	16
7.4. Стерический эффект терминальных заместителей	18
7.5. Прямой и косвенный стерические эффекты α -заместителей в терминальном мостиковом фрагменте	21
7.6. Стерический эффект заместителей в смектиках C	23
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	25
ЛИТЕРАТУРА	27

Ответственный за выпуск Аверьянов Е.М.

Подписано в печать 11.05.1988г. АЛ 06147

Усл.печ.л.2,1. Тираж 250 экз. Заказ № 277

Отпечатано на ротапринте ИФ СО АН СССР

660036, Красноярск-36, Академгородок