

УДК 532.783:548.0

## СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОНФОРМАЦИОННЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ АЗОМЕТИНОВ В НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Е.М. Аверьянов

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск  
E-mail: aver@iph.krasn.ru

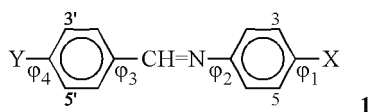
Статья поступила 8 июня 2013 г.

Исследовано взаимодействие конформационных степеней свободы азометинов в нематической фазе, индуцированное электронными донорно-акцепторными свойствами концевых заместителей бензилиденанилинового остова. Данные степени свободы, связанные с углами  $\varphi_k$  вращения вокруг связей между заместителем и анилиновым кольцом ( $\varphi_1$ ), а также между мостиком  $\text{CH}=\text{N}$  и анилиновым кольцом ( $\varphi_2$ ), характеризуются параметрами  $Q_k = \langle \cos^2 \varphi_k \rangle$ . Установлено, что взаимодействие этих степеней свободы проявляется в линейной зависимости  $Q_2(Q_1)$ . В рамках феноменологической теории выяснено влияние этого взаимодействия на изменения  $\delta_k$  величин  $Q_k$  при фазовом переходе нематический жидкий кристалл—изотропная жидкость, температуру  $T_{\text{НИ}}$  и характер этого перехода. Дан вывод установленных ранее эмпирических зависимостей  $T_{\text{НИ}}(Q_k)$  при наличии прямого и косвенного стерических эффектов боковых заместителей, влияющих на значения  $Q_k$ . Показано многообразное сочетание знаков  $\delta_k$  в нематической фазе, что является предпосылкой конформационного полиморфизма нематических фаз азометинов.

**Ключевые слова:** азометины, бензилиденанилин, конформация, стерические эффекты заместителей, переход нематик—изотропная жидкость, конформационный полиморфизм.

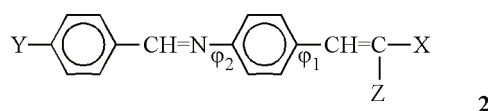
### ВВЕДЕНИЕ

Производные азометинов с приведенным ниже фрагментом



образуют термотропные жидкие кристаллы (ЖК) различного типа [ 1, 2 ] с широким спектром практических применений. Технологические характеристики этих материалов зависят от углов внутреннего вращения  $\varphi_k$ , определяющих степень сопряжения фрагментов и электронную структуру молекул, анизотропию поляризуемости и межмолекулярных взаимодействий. В соединениях **1** угол  $\varphi_2$  между плоскостями мостика  $\text{CH}=\text{N}$  и фенильного кольца зависит от силы донорно-акцепторных электронных свойств фрагментов X, Y и может изменяться от 0 до 90°, а угол  $\varphi_3$  нечувствителен к электронным свойствам фрагментов X, Y [ 2—8 ]. При X=H усиление донорных (акцепторных) свойств фрагмента Y приводит к росту (снижению)  $\varphi_2$ . При Y=H усиление донорных (акцепторных) свойств фрагмента X вызывает снижение (рост)  $\varphi_2$ .

Зависимость  $\varphi_2$  от донорно-акцепторных свойств фрагментов X, Y приводит к зависимости  $\varphi_2$  от степени сопряжения этих фрагментов с фенильными кольцами. Здесь возможны два случая. В первом из них фрагмент X (или Y) непосредственно связан с кольцом и имеет структуру типа  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ . Поворот X (Y) относительно плоскости фенильного кольца характеризуется углом  $\varphi_1$  ( $\varphi_4$ ). Изменение последнего из-за стерического эффекта заместителя Z в положениях 3 или/и 5 (3' или/и 5') изменяет степень сопряжения X (Y) с кольцом и угол  $\varphi_2$ . В результате прямой стерический эффект заместителя Z (изменение  $\varphi_1$  или  $\varphi_4$ ) сопровождается косвенным стерическим эффектом этого заместителя (изменением  $\varphi_2$ ). Во втором случае фрагмент X связан с фенильным кольцом через мостиковую группу, передающую сопряжение, как в соединении **2**.



Прямой стерический эффект объемного заместителя Z увеличивает угол  $\varphi_1$  и уменьшает сопряжение X с кольцом. При донорном (акцепторном) фрагменте X это приводит к увеличению (уменьшению) угла  $\varphi_2$  — косвенному стерическому эффекту заместителя Z.

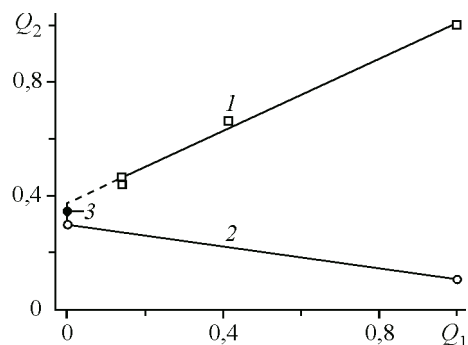
В обоих случаях связь  $\varphi_2$  ( $\varphi_1$ ) можно рассматривать как взаимодействие конформационных степеней свободы. В научном и прикладном аспектах актуально выяснить влияние этого взаимодействия на конформационное состояние молекул, температуры и характер фазовых переходов в структурно-упорядоченных средах при конкурентном влиянии анизотропных межмолекулярных взаимодействий и внутримолекулярных электронных эффектов на значения  $\varphi_{1,2}$ . Целью настоящей работы является исследование влияния взаимодействия конформационных степеней свободы в соединениях **1**, **2** на конформационное состояние молекул в нематической фазе, температуру  $T_{\text{NI}}$  и характер фазового перехода нематик—изотропная жидкость (N—I).

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНФОРМАЦИОННЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ В ЖК

В статистическом молекулярном ансамбле ЖК барьеры внутреннего вращения фрагментов для типичных мезогенных молекул сравнимы с энергией межмолекулярных взаимодействий или теплового движения [2]. Для отдельной молекулы углы  $\varphi_k(\mathbf{r}, \Omega)$  внутреннего вращения фрагментов флуктуируют вместе с положением  $\mathbf{r}$  и ориентацией  $\Omega$  молекулы относительно ее ближнего анизотропного координационного окружения или осей макроскопической анизотропии ЖК, связанных с дальним ориентационным порядком молекул. Значения  $\varphi_k$ , рассчитываемые для изолированных молекул [8], не связаны непосредственно с экспериментально измеряемыми величинами [2], что затрудняет использование теоретической зависимости  $\varphi_2$  ( $\varphi_1$ ) для интерпретации эксперимента. Для пар молекулярных фрагментов с углами относительного вращения  $\varphi_k$  при энергетической эквивалентности состояний  $[\pm\varphi_k]$  и  $[\pi\pm\varphi_k]$  параметрами конформационного состояния молекулярного ансамбля являются величины  $\langle \cos^{2n}\varphi_k \rangle$ , где скобки  $\langle \dots \rangle$  означают статистическое усреднение по ансамблю [2, 7]. Величины  $\langle \cos^{2n}\varphi_k \rangle$  характеризуют физические свойства среды, зависящие от конформационного состояния молекул, и определяются различными физическими методами [9, 10]. Поэтому для молекул типа **1** естественно рассматривать связь  $Q_2(Q_{1,4})$  между величинами  $Q_k = \langle \cos^2\varphi_k \rangle$ , от которых зависят измеряемые свойства молекул (например, силы осцилляторов молекулярных переходов и компоненты тензора поляризуемости [2], химические сдвиги ЯМР на  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  [4—6]) и температуры переходов между различным ЖК-фазами [2, 7]. С учетом того, что два заместителя в положениях X и Y молекулы **1** дают аддитивный вклад в измеряемое значение  $Q_2$  [5, 6], а влияние X значительно сильнее, чем влияние Y (как и при однократном замещении [4]), можно ограничиться связью  $Q_2(Q_1)$ .

Поскольку зависимость  $Q_2(Q_1)$  обусловлена электронным сопряжением фрагмента X (фрагмента  $\text{CH}=\text{CZ}$  в **2**) с фенильным кольцом, используем разложение функции  $Q_2(Q_1)$  в ряд

Зависимость (1) для производных **1** в растворе с  $X = N(CH_3)_2$ ,  $Y = NO_2$  (1) и  $X = C(O)O-CH_3$ ,  $Y = H$  (2), значение  $Q_{2i}$  в изотропной фазе нематического ЖК MBVA (**1**,  $X = C_4H_9$ ,  $Y = OCH_3$ ) (3). (Пояснения в тексте)



по степеням  $Q_1$  в окрестности точки  $Q_1 = 0$ , для которой это сопряжение отсутствует. В линейном приближении имеем связь

$$Q_2 = Q_2^{(0)} + \kappa Q_1 \quad (1)$$

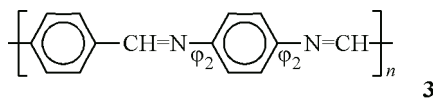
с коэффициентами  $Q_2^{(0)} = Q_2(Q_1 = 0)$ ,  $\kappa = (dQ_2/dQ_1)_{Q_1=0}$ .

В данном случае можно пренебречь возможной слабой зависимостью коэффициента  $\kappa$  от фазового состояния среды и степени упорядоченности отдельной фазы. Для донорных (акцепторных) заместителей  $X$  в молекулах **1**, **2** имеем  $\kappa > 0$  ( $\kappa < 0$ ).

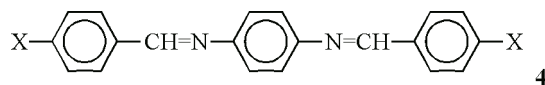
Формулу (1) подтверждает представленная на рисунке линейная зависимость  $Q_{2i}(Q_{1i})$  для молекул **1** с  $X = N(CH_3)_2$ ,  $Y = NO_2$  в растворе при варьировании  $Q_{1i}$  за счет заместителей  $CH_3$  в 3,5-положениях анилинового кольца при отсутствии заместителей в 3',5'-положениях бензильденевого кольца [2, 11]. Для фрагмента  $X$  ( $Y$ ) угол  $\varphi_1$  ( $\varphi_4$ ) характеризует отклонение нормали к плоскости фенильного кольца от плоскости, проходящей через связь  $C_{Ar}-N$  и ось симметрии неподеленной электронной пары атома  $N$ . При  $Q_{1i} = 0,140$  меньшее (большее) значение  $Q_{2i}$  на рисунке отвечает наличию (отсутствию) двух дополнительных заместителей  $CH_3$  в 3',5'-положениях бензильденевого кольца и значению  $Q_{4i} = 0,165$  ( $Q_{4i} = 1$ ). Незначительное снижение  $Q_{2i}$  при существенном снижении  $Q_{4i}$  показывает слабое влияние сильного акцептора  $Y = NO_2$  на величину  $Q_{2i}$ , определяемую сильным донором  $X = N(CH_3)_2$  и величиной  $Q_{1i}$ . По данным рисунка, для  $X = N(CH_3)_2$  имеем  $\kappa = 0,636$ . Экстраполяция зависимости (1) к  $Q_{1i} = 0$  дает величину  $Q_{2i}^{(0)} = 0,372$ , близкую к значению  $Q_{2i} = 0,345 \pm 0,033$  для нематического ЖК *p*-метоксибензильден-*p'*-бутиланилина (MBVA) в изотропной фазе [12].

При использовании значения  $Q_{2i}^{(BA)} = 0,297$  для растворенных молекул бензильденанилина (**1**,  $X=Y=H$ ) [4] в качестве репера  $Q_{2i}^{(0)}$  из формулы (1) следует, что предельно сильному акцептору  $X$  ( $Q_{1i} = 1$ ,  $Q_{2i} = 0$ ) отвечает величина  $\kappa = -0,297$ . Для молекулы **1** в растворе с  $Y = H$  и сильным акцептором  $X = C(O)O-CH_3$  ( $Q_{1i} = 1$ ,  $Q_{2i} = 0,106$  [2, 4]), типичным для мезогенных производных **1** и **2**, использование  $Q_{2i}^{(0)} = Q_{2i}^{(BA)}$  дает  $\kappa = -0,191$  и  $|\kappa| \ll 1$ .

Соотношение (1) актуально для полиазометинов  $[-(Ar_1)-CH=N-(Ar_2)-N=CH-]_n$  с разнообразными ароматическими циклическими фрагментами  $Ar_{1,2}$  [13–16]. Экспериментальные значения  $Q_2$  для них неизвестны, хотя определяют характеристики электронной структуры, важные для приложений в оптоэлектронике [14–16]. Для наиболее известного полимера [15, 16]



значение  $Q_{1i} = Q_{2i}$  должно быть близко к величине  $Q_{2i} = 0,513$  в изотропной фазе нематических ЖК, состоящих из молекул



с заместителями  $X = H, CH_3, OCH_3, Cl, Br, I$  [7]. Эта величина  $Q_{2i}$  заметно выше значения  $Q_{2i}^{(BA)}$  из-за взаимного влияния азометиновых фрагментов через фенильное кольцо. Квантово-

химический расчет для изолированной молекулы полимера **3** также дает меньшее значение  $\varphi_2$  [ 15 ], чем для бензилиденанилина. Для соединений **3** и **4** с  $Q_1 = Q_2$  из формулы (1) получаем

$$\kappa = (Q_2 - Q_2^{(0)})/Q_2. \quad (2)$$

Использование здесь величин  $Q_{2i}$  и  $Q_{2i}^{(0)} = Q_{2i}^{(BA)}$  вместо  $Q_2$  и  $Q_2^{(0)}$  дает  $\kappa = 0,421$ , т.е. группа N=CH является более слабым донором, чем заместитель X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в молекуле **1**.

### КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ И ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА N—I

Рассмотрим следствия связи (1) для перехода N—I в рамках феноменологического подхода [ 12 ]. В нематической фазе с относительно плотной упаковкой молекул анизотропные межмолекулярные взаимодействия (эффекты плотной упаковки, анизотропные дисперсионные взаимодействия) обуславливают наличие дальнего ориентационного порядка длинных молекулярных осей **l** относительно макроскопической оси **n** их преимущественной ориентации (директора). Ориентационная упорядоченность молекул характеризуется величиной  $S = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$  [ 17 ], где  $\theta$  — угол между осями **l** и **n**. Те же межмолекулярные взаимодействия ответственны за изменения  $\delta_1 = Q_1 - Q_{1i}$ ,  $\delta_2 = Q_2^{(0)} - Q_{2i}^{(0)}$  параметров  $Q_1$  и  $Q_2^{(0)}$  относительно их равновесных значений  $Q_{1i}$  и  $Q_{2i}^{(0)}$  в изотропной фазе. Поэтому изменения  $\delta_{1,2}$  можно рассматривать как следствие зависимости  $Q_k(S)$ . В произвольной системе координат тензорный параметр порядка нематика **S** имеет компоненты  $S_{ij} = S(3n_i n_j - \delta_{ij})/2$ , где  $n_{ij}$  — компоненты директора **n** в данной системе координат [ 17 ]. В системе координат *xuz* директора **n**||*z* диагональный тензор **S** имеет компоненты  $S_{xx} = S_{yy} = -S/2$ ,  $S_{zz} = S$ . Зависимости  $Q_k(S)$ , обусловленные связью тензора **S** с параметрами  $Q_k$ , минимизируют плотность свободной энергии нематика [ 12 ]

$$\Delta F = \Delta F_S + \Delta F_Q + \Delta F_{SQ}. \quad (3)$$

Слагаемое  $\Delta F_S$ , отражающее ориентационную упорядоченность молекул в отсутствие связи **S** и  $Q_k$ , имеет вид [ 17 ]

$$\Delta F_S = a(T - T_0^*)S^2/2 - BS^3/3 + CS^4/4 + \dots \quad (4)$$

с постоянными коэффициентами  $B$ ,  $C$ , ... в узком интервале нематической фазы. Вклад  $\Delta F_Q$  связан с изменениями  $\delta_k$ . В отличие от молекул с одной актуальной конформационной степенью свободы [ 12 ], в рассматриваемом здесь случае функция  $\Delta F_Q(\delta_k)$  с минимумом при  $\delta_k = 0$  дается в низшем приближении положительно определенной квадратичной формой

$$\Delta F_Q = \delta_1^2/2\chi_1 + \delta_1\delta_2/\chi_m + \delta_2^2/2\chi_2 \quad (5)$$

с коэффициентами  $\chi_k > 0$  и  $\chi_m^2 > \chi_1\chi_2$ . В силу не критического характера изменений  $\delta_k$  по отношению к нематическому упорядочению молекул температурной зависимостью коэффициентов  $\chi_{k,m}$  можно пренебречь. Слагаемое  $\propto \delta_1\delta_2$  учитывает корреляцию между  $\delta_1$  и  $\delta_2$  за счет межмолекулярных взаимодействий. Слагаемое  $\Delta F_{SQ}$  обусловлено связью тензора **S** со скалярными параметрами  $Q_k$ . В низшем порядке по  $S$  и  $Q_k$  функция  $\Delta F_{SQ}(I_k)$  зависит от инвариантов  $I_k = Q_k \text{Sp}(\mathbf{S}^2) = 3Q_k S^2/2$  и имеет вид  $\Delta F_{SQ} = -2(\mu_1 I_1 + \mu_2 I_2)/3$ . С учетом (1) эта функция состоит из двух частей

$$\Delta F_{SQ}(Q_{ki}) = -S^2[\mu_1^* Q_{1i} + \mu_2 Q_{2i}^{(0)}], \quad (6)$$

$$\Delta F_{SQ}(\delta_k) = -S^2[\mu_1^* \delta_1 + \mu_2 \delta_2], \quad (7)$$

где  $\mu_1^* = \mu_1 + \kappa\mu_2$ . Подстановка слагаемого  $\Delta F_{SQ}(Q_{ki})$  в (3) и включение его в  $\Delta F_S$  (4) дают

$$T^* = T_0^* + (2/a)[\mu_1^* Q_{1i} + \mu_2 Q_{2i}^{(0)}]. \quad (8)$$

Экспериментальное различие температур  $T_{NI}$  и  $T^*$  составляет порядка градуса [ 17 ], и зависимость (8) справедлива также для  $T_{NI}$ . Линейная зависимость  $T_{NI}(Q_{1i})$  с  $\mu_1 > 0$  соответствует экспериментальным данным для мезогенных коричных кислот и их эфиров, а также других соеди-

нений с  $\kappa = 0$  [2, 18], у которых конформация ароматического остова не зависит от сопряжения фрагмента X с остовом и величины  $Q_{1i}$ . При фиксированном значении  $Q_{1i}$  линейная зависимость  $T_{\text{NI}}(Q_{2i})$  с  $\mu_2 > 0$  подтверждается известными данными для мезогенных производных азометинов при варьировании параметра  $Q_{2i}$  во всем интервале изменения  $Q_{2i} = 0 - 1$  за счет донорно-акцепторных свойств терминальных заместителей [7]. Согласно экспериментальным данным [2, 18], производная  $\partial T_{\text{NI}}/\partial Q_{ki} \propto \mu_k/a$  равна нулю при отсутствии влияния углов  $\varphi_k$  на электронное сопряжение молекулярных фрагментов и поляризуемость молекул. Таким образом, в (8) имеем  $\mu_k > 0$  независимо от электронной природы заместителей X.

Для мезогенных производных **2** в формуле (8) значения  $T_0^*(Z)$ ,  $Q_{1i}(Z)$  зависят от заместителя Z. При замене атома H заместителем Z изменение  $\Delta Q_{1i} = Q_{1i}(H) - Q_{1i}(Z)$  сопровождается изменением  $\Delta T_0^*(H-Z) = T_0^*(H) - T_0^*(Z)$  и суммарным изменением

$$\Delta T^*(H-Z) = \Delta T_0^*(H-Z) + (2/a)\mu_1^* \Delta Q_{1i}. \quad (9)$$

С учетом  $T_{\text{NI}} \approx T^*$  это соотношение можно переписать в следующей форме

$$\Delta T_{\text{NI}}(H-Z) = \Delta T_{\text{NI}}^{(g)}(H-Z) + \Delta T_{\text{NI}}^{(s)}(Q_{1i}) + \Delta T_{\text{NI}}^{(s)}(Q_{2i}), \quad (10)$$

установленной экспериментально [2, 7]. Положительная величина  $\Delta T_{\text{NI}}^{(g)}(H-Z) \equiv \Delta T_0^*(H-Z)$  обусловлена геометрическим эффектом заместителя Z, отражающим совокупное проявление следующих факторов: снижения анизотропии молекулярной формы за счет роста поперечного размера молекул; увеличения среднего межмолекулярного расстояния в направлении перпендикулярно директору **n**; результирующего снижения анизотропии межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих стабильность ЖК. При отсутствии влияния  $Q_k$  на электронное сопряжение молекулярных фрагментов и поляризуемость молекул ( $\mu_k = 0$ ) выполняется равенство  $\Delta T_{\text{NI}}(H-Z) = \Delta T_{\text{NI}}^{(g)}(H-Z)$  [2, 18]. Положительное значение  $\Delta T_{\text{NI}}^{(s)}(Q_{1i}) = 2\mu_1 \Delta Q_{1i}/a$  обусловлено прямым стерическим эффектом заместителя Z — снижением  $Q_{1i}$ . Величина  $\Delta T_{\text{NI}}^{(s)}(Q_{2i}) = 2\mu_2 \Delta Q_{2i}/a$  связана с косвенным стерическим эффектом заместителя Z — изменением  $\Delta Q_{2i} = \kappa \Delta Q_{1i}$  за счет связи  $Q_2(Q_1)$ . Для донорных заместителей X с  $\kappa > 0$  и  $\Delta T_{\text{NI}}^{(s)}(Q_{2i}) > 0$  прямой и косвенный стерические эффекты заместителя Z приводят к увеличению  $\Delta T_{\text{NI}}(H-Z)$ . Для акцепторных заместителей X с  $\kappa < 0$  и  $\Delta T_{\text{NI}}^{(s)}(Q_{2i}) < 0$  положительный вклад  $\Delta T_{\text{NI}}^{(s)}(Q_{1i})$  в значение  $\Delta T_{\text{NI}}(H-Z)$  частично или полностью компенсируется отрицательным вкладом  $\Delta T_{\text{NI}}^{(s)}(Q_{2i})$ . Это объясняет аномально низкие значения  $\Delta T_{\text{NI}}(H-Z)$  для мезогенных азометинов типа **2** с акцепторными фрагментами X [2, 7], в том числе случай  $\Delta T_{\text{NI}}(H-Z) = 0$ . Сравнение формул (9) и (10) показывает, что соотношение  $\Delta T_{\text{NI}}(H-Z) < \Delta T_{\text{NI}}^{(g)}(H-Z)$  для молекул **2** с акцепторами X [2, 7] отвечает неравенству  $\mu_1^* = (\mu_1 - |\kappa|\mu_2) < 0$ . С учетом  $|\kappa| \ll 1$  отсюда следует соотношение  $\mu_2 \gg \mu_1$ .

Минимизация суммы  $\Delta F_Q + \Delta F_{SQ}(\delta_k)$  относительно  $\delta_{1,2}$  дает соотношения

$$\delta_1 = S^2 \frac{\chi_1(\mu_1^* - \mu_2 \chi_2 / \chi_m)}{1 - \chi_1 \chi_2 / \chi_m^2}, \quad \delta_2 = S^2 \frac{\chi_2(\mu_2 - \mu_1^* \chi_1 / \chi_m)}{1 - \chi_1 \chi_2 / \chi_m^2}. \quad (11)$$

Допустимые знаки величин  $\delta_k$  указаны в таблице. Они определяются знаками коэффициентов  $\mu_1^*$ ,  $\chi_m$  и условием  $\chi_m^2 > \chi_1 \chi_2$ . В дополнение к табличным данным при  $\kappa < 0$  для  $\mu_1^* = 0$  и  $\chi_m > 0$  ( $\chi_m < 0$ ) имеем  $\delta_1 < 0$ ,  $\delta_2 > 0$  ( $\delta_k > 0$ ). Измеряемое значение  $Q_2 = Q_{2i} + \delta_2^*$  включает слагаемые  $Q_{2i} = Q_{2i}^{(0)} + \kappa Q_{1i}$ ,  $\delta_2^* = \delta_2 + \kappa \delta_1$ . Допустимые знаки  $\delta_2^*$  указаны в таблице вместе с выражениями для  $\delta_2^*$ , когда их знак определяется конкретными значениями  $\delta_k$  и  $\kappa$ . Корреляция величин  $\delta_1$  и  $\delta_2^*$  за счет связи  $Q_2(Q_1)$  модифицирует значения  $\delta_2^* \neq \delta_2$  и индуцирует значения  $\delta_2^* \neq 0$  при  $\delta_2 = 0$ .



Допустимые знаки величин  $\delta_k, \delta_2^*$  в молекулах **1, 2** при различных знаках коэффициентов  $\mu_1^*, \chi_m, \kappa$

$\mu_1^* > 0$				$\mu_1^* < 0, \kappa < 0$						
		$\chi_m > 0$		$\chi_m < 0$		$\chi_m > 0$		$\chi_m < 0$		
$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_2^*$		$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_2^*$
		$\kappa > 0$	$\kappa < 0$							
-	+	$\delta_2 - \kappa \delta_1 $	+			-	+	-	+	+
<b>0</b>	+	+	+					<b>0</b>	+	+
+	+	+	$\delta_2 -  \kappa \delta_1$	+	+			+	+	$\delta_2 -  \kappa \delta_1$
+	<b>0</b>	+	-					-	<b>0</b>	+
+	-	$- \delta_2  + \kappa\delta_1$	-					-	-	$- \delta_2  + \kappa\delta_1$

Наибольшее число возможных сочетаний знаков  $\delta_1$  и  $\delta_2^*$  имеет место при  $\mu_1^*, \chi_m > 0$  для доноров и достаточно слабых акцепторов X, а также при  $\mu_1^*, \chi_m < 0$  для достаточно сильных акцепторов X. Многообразное сочетание знаков  $\delta_1$  и  $\delta_2^*$  обусловлено корреляцией между  $\delta_1$  и  $\delta_2$  за счет межмолекулярных взаимодействий ( $1/\chi_m \neq 0$ ) и связи  $Q_2(Q_1)$ . В случае  $1/\chi_m = 0$  число возможных сочетаний знаков  $\delta_1$  и  $\delta_2^*$  уменьшается. При  $\mu_1^* > 0$  и  $\kappa > 0$  ( $\kappa < 0$ ) имеем  $\delta_k > 0$  и  $\delta_2^* > 0$  ( $\delta_2^* = \delta_2 - |\kappa|\delta_1$ ). При  $\kappa < 0$  и  $\mu_1^* < 0$  ( $\mu_1^* = 0$ ) получаем  $\delta_1 < 0$  и  $\delta_2^* > 0$  ( $\delta_1 = 0, \delta_2^* > 0$ ). Различные сочетания знаков  $\delta_1$  и  $\delta_2^*$  показывают возможность конформационного полиморфизма нематических азометинов, т.е. существования стабильных или метастабильных нематических модификаций с одним из допустимых сочетаний знаков  $\delta_1$  и  $\delta_2^*$ .

Сравнение табличных данных с наблюдаемым в эксперименте сочетанием знаков  $\delta_1$  и  $\delta_2^*$  позволяет судить о знаке  $\chi_m$ . Нематической фазе MBVA со слабым донором  $X=C_4H_9$  отвечает вариант  $\delta_1 \approx 0, \delta_2^* > 0$  [2, 12], который соответствует значению  $\chi_m > 0$ . Для молекул **2** с  $X=C(O)O-C_2H_5, Y=OCH_3, Z=H$  при переходе от раствора к кристаллу имеем  $\delta_1 = 0$  и  $\delta_2^* > 0$  [19], а при  $Z=CH_3$  такому же переходу соответствует  $\delta_1, \delta_2^* > 0$  [20]. С учетом акцепторной природы X и  $\mu_1^* < 0$  для этих соединений [7] из данных таблицы получаем  $\chi_m < 0$ .

Подстановка  $\delta_{1,2}$  (11) в (5), (7) приводит функционал (3) к однопараметрической форме

$$\Delta F_S = a(T - T^*)S^2/2 - BS^3/3 + C^*S^4/4 + \dots \quad (12)$$

с коэффициентами  $T^*$  (8) и  $C^* = C - \Delta C$ , где

$$\Delta C = \frac{2}{1 - \chi_1\chi_2 / \chi_m^2} [(\mu_1^*)^2\chi_1 + \mu_2^2\chi_2 - 2\mu_1^*\mu_2\chi_1\chi_2 / \chi_m]. \quad (13)$$

Для величин  $\mu_1^*, \chi_m$  одного (разного) знака последнее слагаемое в квадратных скобках отрицательно (положительно). При  $\mu_1^*, \chi_m > 0$  учет неравенств  $[(\mu_1^*)^2\chi_1 + \mu_2^2\chi_2] > 2\mu_1^*\mu_2(\chi_1\chi_2)^{1/2}$ ,  $\chi_m > (\chi_1\chi_2)^{1/2}$  дает  $\Delta C > 0$ . При  $\mu_1^*, \chi_m < 0$  замена этих величин их абсолютными значениями в формуле (13) и указанных неравенствах приводит к тому же результату. Снижение  $C^*$  и возможность смены знака  $C^*$  на отрицательный показывает необходимость учета следующих членов ряда (12) для адекватного описания экспериментальных зависимостей  $S(T)$  теоретической зависимостью  $S^*(T)$ , минимизирующей функционал (12). Это подтверждается аппроксимацией зависимости  $S(T)$  для MBVA ( $\mu_1^*, \chi_m > 0$ ) функцией  $S^*(T)$  для ряда (12) со слагаемым  $\propto S^6$  [21].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенное выше показывает эффективность использования параметров конформационного состояния молекул  $Q_k = \langle \cos^2 \varphi_k \rangle$  в нематическом ЖК при анализе взаимодействия конформационных степеней свободы и его влияния на свойства ЖК. В отличие от флуктуирующих значений  $\varphi_k(\mathbf{r}, \Omega)$  для отдельных молекул, измеряемые величины  $Q_k$  для взаимодействующих конформационных степеней свободы связаны простыми выражениями. Для азометинов взаимодействие двух актуальных степеней свободы выражается связью (1), позволяющей ранжировать доноры и акцепторы X в производных **1** и **2** по значениям коэффициента  $k$ .

Для нематического ЖК учет связи (1) в рамках феноменологической теории позволил вывести эмпирически установленные выражения (8) и (10) для температуры  $T_{NI}$  перехода N—I и ее изменения  $\Delta T_{NI}(H-Z)$  при наличии прямого и косвенного стерических эффектов боковых заместителей Z в молекулах типа **2**. Корреляция между изменениями  $\delta_k$  параметров  $Q_k$  в нематической фазе, обусловленная внутримолекулярными электронными свойствами заместителя X и межмолекулярными взаимодействиями, приводит к возможности конформационного полиморфизма нематических фаз азометинов, зависящего от конкуренции этих факторов. Взаимосогласованное изменение параметра ориентационного порядка молекул S и величин  $\delta_k$  в нематической фазе проявляется в изменении зависимости  $S(T)$  и квадратичной зависимости  $\delta_k(S^2)$ , которая является следствием симметрии нематической фазы и отсутствия инварианта  $SpS = 0$ . Развитый здесь подход можно использовать для исследования смектических ЖК и других статистически-упорядоченных сред азометинов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demus D., Demus H., Zschke H. Flüssige Kristalle in Tabellen. DDR: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974. – Vol. 1; 1984. – Vol. 2.
2. Аверьянов Е.М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
3. Минкин В.И., Жданов Ю.А., Медянцева Е.И., Остроумов Ю.А. Азометины. Структура, свойства и применение / Под ред. Ю.А. Жданова. – Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1967. – С. 72 – 95.
4. Гартман Г.А., Пак В.Д. // Журн. структур. химии. – 1984. – **25**, № 3. – С. 39 – 42.
5. Пивоварова Н.С., Болдескул И.Е., Пеньковский В.В. и др. // Журн. общ. химии. – 1988. – **58**, № 6. – С. 1360 – 1367.
6. Pivovarova N.S., Boldeskul I.E., Shelyagenko S.V., Fialkov Yu.A. // J. Mol. Struct. – 1988. – **174**, N 2. – P. 297 – 302.
7. Аверьянов Е.М. // Журн. структур. химии. – 1993. – **34**, № 4. – С. 89 – 97. [J. Struct. Chem., **34**, No. 4, 567 – 574 (1993)].
8. Журко Г.А., Александрыйский В.В., Бурмистров В.А. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 642 – 647. [J. Struct. Chem., **47**, No. 4, 622 – 628 (2006)].
9. Aver'yanov E.M. // Mol. Mats. – 2001. – **14**, N 4. – P. 291 – 301.
10. Аверьянов Е.М. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 2. – С. 387 – 390. [J. Struct. Chem., **43**, No. 2, 360 – 363 (2002)].
11. Gawinecki R. // Polish J. Chem. – 1986. – **60**, N 3. – P. 831 – 836.
12. Аверьянов Е.М. // ФТТ. – 1982. – **24**, № 9. – С. 2839 – 2841. [Sov. Phys. Solid St., **24**, No. 9, 1609 – 1611 (1982)].
13. Pron A., Rannou P. // Progr. Polym. Sci. – 2002. – **27**, N 2. – P. 135 – 190.
14. Liu C.-L., Chen W.-C. // Macromol. Chem. Phys. – 2005. – **206**, N 21. – P. 2212 – 2222.
15. Liu C.-L., Tsai F.-C., Chang C.-C. et al. // Polymer. – 2005. – **46**, N 25. – P. 4950 – 4957.
16. Iwan A., Sek D. // Progr. Polym. Sci. – 2008. – **33**, N 3. – P. 289 – 345.
17. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. – М.: Мир, 1977.
18. Aver'yanov E.M. // Liq. Cryst. – 1987. – **2**, N 4. – P. 491 – 504.
19. Cotrait M., Pesquer M. // Acta Crystallogr. B. – 1977. – **33**, N 9. – P. 2826 – 2834.
20. Cotrait M., Sy D., Ptak M. // Acta Crystallogr. B. – 1975. – **31**, N 7. – P. 1869 – 1874.
21. Аверьянов Е.М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. – Новосибирск: Наука, 1999.