

УДК 532.783:548.3

Г. Г. Майдаченко, С. А. Сырбу, А. В. Курзанов

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛЯРНЫХ ТЕРМИНАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ЦЕНТРАЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ МЕЗОГЕННЫХ МОЛЕКУЛ НА ТИП И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ МЕЗОФАЗ

INTERINFLUENCE OF POLAR TERMINAL SUBSTITUENTS NATURE AND CENTRAL FRAGMENTS OF MESOGENIC MOLECULES ON THE TYPE AND THERMOSTABILITY OF MESOPHASES

Ивановский государственный университет, кафедра неорганической химии,
153025 Иваново, ул. Ермака, 39

Работа посвящена изучению взаимного влияния химической природы концевых полярных заместителей и центральных фрагментов молекул оснований Шиффа и замещенных нитрилов на тип и термостабильность образуемых ими мезофаз.

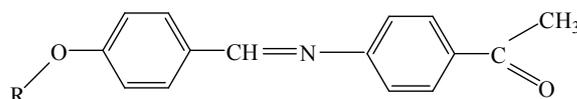
Ключевые слова: жидкие кристаллы, тип мезофазы, термостабильность мезофазы, терминальные заместители, центральные фрагменты, *p*-замещенные бензилиденаминоацетофенона, цианогруппа.

The research is devoted to the investigation of interinfluence of polar terminal substituents and central fragments of Schiff's bases and substituted nitriles molecules chemical nature on the type and thermostability of mesophases.

Key words: liquid crystals, mesophase type, mesophase thermostability, terminal substituents, central fragments, *p*-substituted benzylidene aminoacetophenone, cyano group.

Исследование указанной проблемы проводилось в двух направлениях. Остановимся на первом – зависимости типа и термостабильности мезофаз от структуры молекул *n*-замещенных бензилиденаминоацетофенона.

В качестве объектов исследования были выбраны *p*-*n*-алкилоксибензаль-*p*'-этанойланилины, имеющие структурную формулу



Изучались две серии соединений указанного гомологического ряда *A* и *B*. В серии *A* в качестве терминального заместителя *R* выступают алкильные фрагменты разной длины. Соответствующие члены в серии *B* содержат атом кислорода вместо метиленовой группы.

Так как углы и длины связей у большинства соединений почти идентичны, это позволяет считать молекулярную геометрию неизменной. Но в конформации молекулы возможны изменения. [1] Замена метиленовой группы атомом кислорода в структуре молекулы приводит к возникновению дополнительного дипольного момента, равного

по величине $\sim 1,2$ Д. Таким образом, значение результирующего дипольного момента молекулы будет зависеть от расположения замещенного метилена и конформации цепи. Следует отметить также, что введение атома кислорода, независимо от его положения и конформации молекулы, приводит к уменьшению ее полярности (рис. 1).

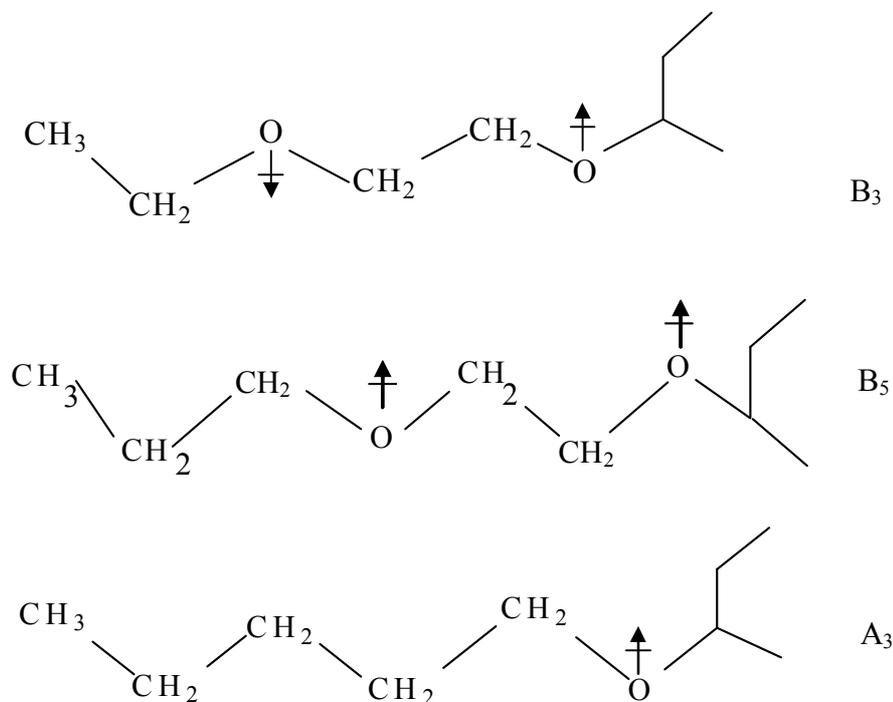


Рис. 1. Конформация цепи и направление дипольных моментов фрагментов терминального заместителя молекул некоторых соединений серий А и В

В ходе исследований, проведенных методами поляризационной термомикроскопии и ДТА, были определены энтальпии и температуры фазовых переходов синтезированных соединений и типы образуемых ими мезофаз (табл. 1).

Для нематической фазы была обнаружена мозаичная текстура. Сметическая фаза показала фокально-коническую морфологию. У большинства соединений в обеих сериях наблюдалась тенденция к переохлаждению их расплавов.

Анализ данных табл. 1 показывает, что температуры фазового перехода из сметической фазы в изотропную соединений B₃, B₄, и B₅, B₆ отличаются соответственно на 3,1 °С и 0,9 °С. Температура перехода из сметической фазы в изотропную или нематическую для соединений, имеющих идентичную длину алкилоксильных цепей, а именно A₃ и A₄, уменьшается примерно на 30 °С и 40 °С.

Таблица 1

Значения энтальпий и температур фазовых переходов соединений

Соединение	R -	Растворитель для перекристаллизации	$\Delta H_{\text{ф.п.}}$ ккал / моль	Температуры фазовых переходов, °С
A_2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$	изопропанол	7,16 0,43 0,14	K • 82,4 S S • 96,4 N N • 108,8 I
A_3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-$	метанол	7,52 0,73 0,12	K • 80,2 S S • 104,4 N N • 106,3 I
A_4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-$	метанол	7,72 0,71 0,17	K • 70,9 S S • 112,1 N N • 113,3 I
B_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$	изопропанол	7,28 1,02 0,31	K • 73,2 S ₁ S ₁ • 76,6 I S ₂ • 55,6 S ₁
B_4	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_3-$	_____	6,41 0,92	K • 71,6 S S • 73,5 I
B_5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$	_____	6,41 0,95	K • 47,5 S S • 71,9 I
B_6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$	_____	4,73 0,96	K • 58,5 S S • 72,8 I

Из рис. 2, на котором приведены зависимости температур фазовых переходов от длины алкильной цепи терминального заместителя видно, что для соединений серии *A* температуры фазовых переходов как внутри мезофазы, так и из мезофазы в изотропную жидкость значительно выше по сравнению с аналогичными температурами соединений серии *B*. Таким образом, было определено, что введение атома кислорода в состав терминального заместителя мезогенной молекулы дестабилизирует одновременно и нематическую, и смектическую фазы.

Также видно чет – нечетное альтернирование температур фазовых переходов из нематической в изотропножидкую фазу. В отличие от соединений серии *A*, температуры фазового перехода из кристаллической фазы в смектическую у соединений серии *B* уменьшаются с ростом длины алкоксицепи (кривая 3, рис. 2).

В заключение следует отметить, что при рассмотрении суммы вкладов, вносимых атомами кислорода, в величину дипольного момента молекулы (рис. 1) можно предположить, что, с одной стороны, расположение атома кислорода оказывает небольшое влияние на термостабильность мезофазы. С другой стороны, при замещении метиленовой группы атомом кислорода поляризуемость молекулы уменьшается равномерно, следовательно, ослабляются и дисперсионные взаимодействия, ответственные за существование мезоморфного состояния вещества.

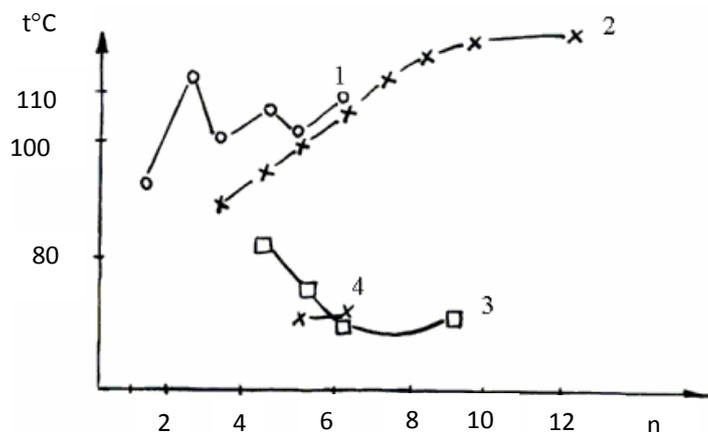


Рис. 2. Зависимости температур фазовых переходов от длины алкильной цепи терминального заместителя молекул соединений серии *A* ($R = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$), серии *B* ($R = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{O}(\text{CH}_2)_q$), где кривая 1 – температуры нематико – изотропного фазового перехода соединений серии *A*, кривая 2 – температуры фазового перехода из смектической фазы в нематическую соединений серии *A*, кривая 3 – температуры фазового перехода из смектической фазы в изотропножидкую соединений серии *B* ($q = 2$), кривая 4 – температуры фазового перехода из смектической фазы 1 в смектическую фазу 2 соединений серии *B* ($q = 3$)

Вторым направлением исследования явилось изучение взаимного влияния полярной цианогруппы и центрального фрагмента в молекулах ароматических нитрилов на тип и термостабильность образуемых ими мезофаз.

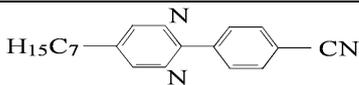
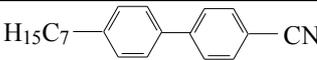
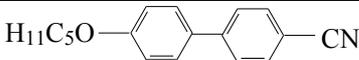
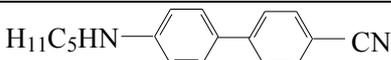
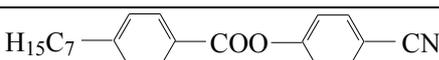
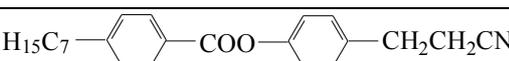
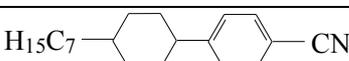
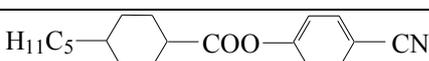
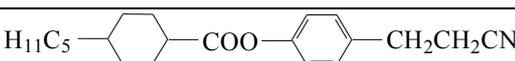
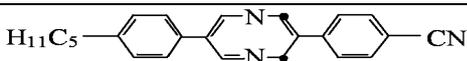
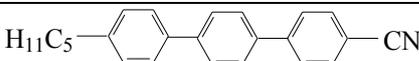
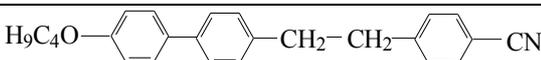
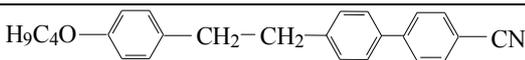
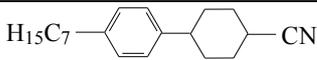
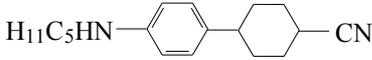
Вопрос о природе сил межмолекулярного взаимодействия имеет решающее значение для понимания природы и свойств жидкокристаллического состояния вещества. Эти силы обуславливают существование той или иной мезофазы, определяют термодинамические характеристики. Известно, что различия в упаковке молекул влияют на тип мезофазы и ее стабильность [2]. Поэтому весьма интересно и важно для исследователей жидкокристаллического состояния проследить влияние сильнополярной CN-группы в сочетании с природой центрального фрагмента на процесс ассоциации мезогенных молекул, который в значительной степени определяет их упаковку.

В табл. 2 приведены значения температур нематико–изотропного фазового перехода мезоморфных соединений, молекулы которых имеют в качестве одного из терминальных заместителей цианогруппу и различное строение жесткого ядра.

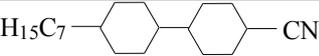
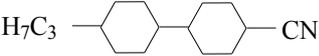
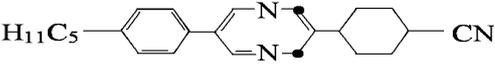
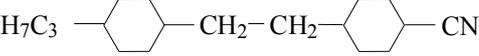
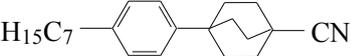
Анализ данных табл. 2 показывает, что мезогенные ароматические нитрилы имеют более высокие температуры просветления, чем соответствующие неполярные соединения. Нитрилы также проявляют тенденцию к образованию нематической фазы, тогда как алкильные производные, как правило, смектической. Например, 4-*n*-гептил-4'-метилбифенил имеет смектико-изотропный переход при температуре 29,4 °С по сравнению с нематико-изотропным переходом при 42 °С для 4-*n*-гептил-4'-цианобифенила (II). Это является следствием поляризации ароматической молекулы, вызванной CN-группой, которая ведет к молекулярной ассоциации [3].

Таблица 2

Значения температур нематико-изотропного фазового перехода исследуемых мезогенов

№ п/п	Формулы соединений	Температура нематико-изотропного фазового перехода (T_{NI}), °C
I		51,0
II		42,0
III		68,0
IV		90,7
V		57,0
VI		24,0
VII		58,0
VIII		79,0
IX		51,0
X		241,0
XI		240,0
XII		175,0
XIII		166,0
XIV		Нет мезофазы
XV		16,9

Окончание табл. 2

XVI		83,0
XVII		80,0
XVIII		176,0
XIX		Нет мезофазы
XX		48,0
XXI		50,0

Бифенильное производное **II** имеет более низкую температуру просветления (42 °С), чем соединение **I** с пиримидиновым кольцом (51 °С) вследствие развернутых плоскостей ароматических колец, а также отсутствия атомов азота в бифениле, что влияет на плотность упаковки и силу межмолекулярных взаимодействий.

Алкилокси- и алкиламинобифенилы **III**, **IV** имеют более высокие температуры нематико-изотропного фазового перехода по сравнению с 4-*n*-гептил-4'-циано-бифенилом (**II**) вследствие электронодонорного характера этих заместителей и их влияния на анизотропию молекулярной поляризуемости и величины эффективных зарядов на атомах в молекулах.

Исчезновение сопряжения между CN-группой и ароматическим кольцом при введении в структуру мезогенной молекулы двух метиленовых групп уменьшает ассоциацию, поэтому в соединениях **VI** и **IX** температуры нематико-изотропных переходов почти на 30 °С ниже температур аналогичных фазовых переходов мезогенов с системой сопряжения **V** и **VIII**. Замена фенильного синтона соединения **II** *транс*-циклогексиллом (соединение **VII**) увеличивает температурную устойчивость, вероятно, вследствие того, что «ступенчатая» форма циклогексана имеет аналогичное геометрическое строение с *транс*-конфигурацией алкильной группы и, тем самым, приводит к более плотной упаковке.

Удлинение молекул соединений **I** и **II** за счет введения в их структуру плоского фенильного кольца приводит к молекулярному дизайну мезогенов **X**, **XI**, увеличивает геометрическую анизотропию, усиливает ассоциацию и приводит к более сильным межмолекулярным взаимодействиям, тем самым значительно стабилизируя мезофазу.

Прерывание сопряжения бензольных колец двумя гибкими метиленовыми группами (нематогены **XII**, **XIII**) понижает температуру просветления (по сравнению с соединением **XI**) вследствие мезомерных и геометрических эффектов. Несмотря на то, что указанные группы увеличивают геометрическую анизотропию молекулы, они прерывают сопряжение между алкилоксизаместителем и π-электронной системой бензольных колец.

Однако присоединение цианогруппы к циклогексильному ядру значительно уменьшает стабильность мезофазы. Например, нематогены XV и XVIII показывают температуры нематико-изотропных фазовых переходов ~ на 70 °С ниже, чем соответствующие ароматические производные IV и X. А соединения XIV и XIX вообще не дают мезофазы.

Цианобициклогексилпроизводное (XVI) показывает более высокие температуры фазовых превращений по сравнению с мезоморфными соединениями VII и XIV, которые содержат фенильные кольца.

Замена циклогексилового фрагмента негибким алициклическим в нематогене XXI снова приводит к образованию жидкокристаллической фазы.

Итак, введение цианогруппы в молекулы мезогенов значительно влияет на термостабильность нематической фазы. Однако для более полного и корректного анализа необходимо рассматривать влияние полярной CN-группы в сочетании с природой остальных фрагментов мезогенных молекул [4].

Работа выполнена при поддержке Аналитической ведомственной целевой программы Рособразования на 2009 – 2010 годы «Развитие научного потенциала высшей школы»; проект РНП 2.1.1/3207 «Изучение механизмов фазовых переходов жидкокристаллических соединений с различными типами межмолекулярных взаимодействий».

Список литературы

1. Рочев В. Я. // Ж. хим. физ. 1993. № 6. С. 820 – 825.
2. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981. 288 с.
3. Быкова В. В., Жарова Г. Г., Майдаченко Г. Г. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 4. С. 130 – 133.
4. Tsykalo A. L. Thermophysical properties of liquid crystals / Trans. from the Russian by M. E. Alferieff. New – York etc.: Gordon and Breach Science Publ., 1991. 419 p.

Поступила в редакцию 11.02.2010 г.