

Научная статья

УДК 541.64.536.4

**СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ МЕЗОГЕННЫХ ХИРАЛЬНЫХ И АХИРАЛЬНЫХ
АКРИЛАТОВ И ИХ СМЕСЕЙ ПО РЕНТГЕНОВСКИМ ДАННЫМ**

Анатолий Иванович Александров^{1*}, Тамара Викторовна Пашкова^{1,2}

¹ Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

² Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Иваново, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 1.08.2022

Одобрена 15.08.2022

Принята 20.08.2022

Ключевые слова:

хиральные и ахиральные
жидкокристаллические
мономеры,
смеси,
дифракция рентгеновских
лучей,
структура

АННОТАЦИЯ

Методом рентгеновской дифракции проведены исследования структуры мезогенных хиральных и ахиральных акрилатов (дизамещенные бифенил и фенилбензоат) и их смесей при ориентирующем воздействии магнитного поля. Анализ дифракционных картин проводили с использованием хоземановской модели паракристалла. При определении параметров слоевых структур применялись структурное моделирование и дифракционные расчеты на моделях. Получены и проанализированы рентгеновские дифракционные данные всех фазовых состояний мезогенных акрилатов и их композиций с различным соотношением хиральных и ахиральных компонентов.

Хиральные и ахиральные акрилаты в кристаллическом состоянии образуют моноклинные решетки с полярной симметрией (пространственные группы $P2_1$ и $P2$, соответственно). В обеих структурах реализуется упаковка молекул «голова – хвост». В структуре хирального мономера поперечные дипольные моменты молекул, связанные с $C=O$ группами, оказываются скомпенсированными за счет стерического фактора. У молекулы ахирального акрилата из-за разориентации дипольных моментов $C=O$ групп суммарный поперечный дипольный момент меньше 1 Д. При нагревании полярная кристаллическая структура $M1$ превращается в геликоидальную структуру SmF^* , в которой сохраняется компенсация дипольных моментов. Полярная кристаллическая структура ахирального акрилата образует неполярные жидкокристаллические структуры SmA и N .

В смесевых композициях хиральных и ахиральных акрилатов фазовое разделение наблюдается только в кристаллическом состоянии при большом содержании хирального компонента. В исследованных смесях только в образцах с большим содержанием хирального компонента зафиксированы хиральные смектические фазы SmF^* и SmC^* , в которых возможно ослабление влияния стерического фактора на упаковку хиральных молекул и, как следствие, компенсация дипольных моментов.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.3.91

Для цитирования:

Александров А. И., Пашкова Т. В. Структура некоторых мезогенных хиральных и ахиральных акрилатов и их смесей по рентгеновским данным // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2022. Т. 22, № 3. С. 91–104.

*Адрес для переписки: anival@yandex.ru

© Александров А. И., Пашкова Т. В., 2022

Research Article

STRUCTURE OF SOME MESOGENIC CHIRAL AND ACHIRAL ACRYLATES AND THEIR MIXTURES ACCORDING TO X-RAY DATA

Anatoly I. Alexandrov^{1*}, Tamara V. Pashkova^{1,2}

¹ *Ivanovo State University, Ivanovo, Russia*

² *Ivanovo Fire Rescuer Academy of GFS MES of Russia, Ivanovo, Russia*

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 1 August 2022

Approved 15 August 2022

Accepted 20 August 2022

Key words:

chiral and achiral
liquid crystal monomers,
mixtures,
X-ray diffraction,
structure

ABSTRACT

X-ray diffraction method was used to study the structure of mesogenic chiral and achiral acrylates (disubstituted biphenyl and phenyl benzoate) and their mixtures under the orienting influence of a magnetic field. Diffraction patterns were analyzed using the Hosemann model of a paracrystal. Structural modeling and diffraction calculations on models were used to determine the parameters of layer structures. X-ray diffraction data of all phase states of mesogenic acrylates and their compositions with different ratios of chiral and achiral components were obtained and analyzed.

Chiral and achiral acrylates in the crystalline state form monoclinic lattices with polar symmetry (space groups $P2_1$ and $P2$, respectively). In both structures, the "head – tail" packing of molecules is implemented. In the structure of chiral monomer, the transverse dipole moments of molecules associated with C=O groups are compensated due to steric factor. The achiral acrylate molecule has a total transverse dipole moment less than 1 D due to the off-orientation of the dipole moments of C=O groups. The polar crystal structure of the chiral acrylate, when heated, changes into helicoidal SmF^* structure, in which the compensation of dipole moments is preserved. The polar crystal structure of achiral acrylate forms non-polar liquid crystal SmA and N structures.

In mixed compositions of the chiral and achiral acrylates, phase separation is observed only in the crystalline samples with a high content of the chiral component. Chiral SmF^* and SmC^* structures are formed in samples with high content of the chiral component but without phase separation. In these phase structures, we can expect the weakening of steric factor influence on the compensation of transverse dipole moments of the chiral molecules.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.3.91

For citation:

Alexandrov A.I., Pashkova T.V. Structure of some mesogenic chiral and achiral acrylates and their mixtures according to X-ray data. *Lig. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (3), 91–104 (in Russ.).

*Corresponding author: anival@yandex.ru

© Alexandrov A.I., Pashkova T.V., 2022

Введение

Интерес к исследованию хиральных мезогенов [1, 2] вызван обнаружением сегнето-, пиро- и пьезоэлектрических свойств у образуемых ими смектических фаз [3]. Одним из перспективных направлений исследований является поиск и определение структуры мезогенов, молекулы которых обладают существенным поперечным дипольным моментом и способны к образованию хиральной смектики. Присутствие в молекулах латеральных фрагментов с большими дипольными моментами является весьма важным при поиске соединений с сильными полярными свойствами, но кроме этого необходимо учитывать возможную компенсацию дипольных моментов, связанных с этими молекулярными фрагментами, что, однако, можно осуществить путем определенного расположения хиральных групп при синтезе молекул. Однако полярные молекулы за счет стерического фактора могут проявлять тенденцию к образованию структур с антипараллельной ориентацией диполей. Предотвращению этого эффекта может помочь использование комбинаций хиральных и ахиральных молекул. С учетом этих фактов задачей настоящего исследования является установление структуры хиральных и ахиральных мезогенов различной природы, их смесей и прогнозирование полярных свойств в этих системах на основе полученных данных, с ориентацией на дальнейшие исследования полимерных систем на их основе.

Объекты исследования и методика эксперимента

В качестве объектов исследования выбраны способные к полимеризации мезогенные акрилаты: хиральный паразамещенный бифенил М1, паразамещенный ахиральный фенилбензоат М4 (табл. 1) и их смеси. Соединения синтезированы в Институте нефтехимического синтеза РАН И.И. Констан-

тиновым. Оба соединения содержат латеральные $C=O$ связи, дающие основной вклад в поперечный дипольный момент молекулы. Бифенил, кроме того, содержит хиральную группу C^*-CH_3 . Отличительная его особенность – присутствие хиральной группы не в *хвосте* молекулы, а со стороны акрилатной группы.

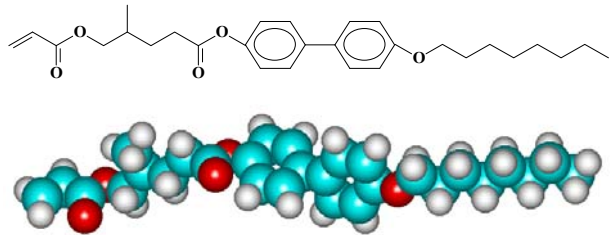
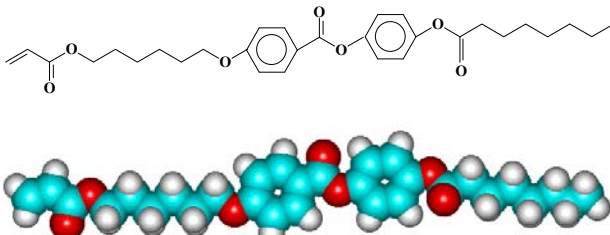
Пространственные характеристики молекул, необходимые при анализе данных рентгеновской дифракции и построении моделей структурной организации, определялись с помощью компьютерной программы молекулярного моделирования *HyperChem* (метод ММ+, геометрическая оптимизация). С использованием этой программы проводилась и энергетическая оценка стабильности моделируемых структур. В таблице 1 приведены структурные формулы, молекулярные массы (m_M), длины (l_M) и компьютерные модели исследуемых соединений.

Следует отметить, что у молекулы М1 направления дипольных моментов $C=O$ групп практически параллельны друг другу и перпендикулярны направлению хиральной C^*-CH_3 группы, что дает суммарный поперечный дипольный момент $\approx 4,7$ Д. У молекулы М4 из-за разнонаправленной ориентации $C=O$ групп величина суммарного поперечного дипольного момента оказывается меньшей 1Д.

Рентгеновские исследования объемных образцов хиральных и ахиральных мономеров и их смесей проводили на установке УРС-2.0 с регистрацией рассеянного излучения с помощью изогнутого координатного детектора ИКД-55°. Рассеяние ориентированными образцами регистрировалось на плоскую пленку с последующей обработкой рентгенограмм на автоматизированном денситометрическом комплексе. Ориентация осуществлялась при медленном охлаждении образцов в магнитном поле 1,2 Тл из изотропного расплава. Во всех случаях использовалось фильтрованное (Ni фильтр) излучение CuK_{α} .

Таблица 1. Молекулярные параметры мономеров

Table 1. Molecular parameters of monomers

Мономер	Молекулярная формула и компьютерная модель	m_M , г/мол	l_M , *Å
M1		466,62	31,6
M4		510,62	35,5

*Молекулярные длины приведены без учета ван-дер-ваальсовых радиусов водородов

При индифицировании дифракционных данных кристаллических фаз использовался маятниковый метод Ито [4]. Дифракционные картины жидкокристаллических фаз анализировали с использованием хоземановской модели паракристалла (оценивалась величина трансляционных нарушений дальнего порядка g_1 в слоевой и внутрислойной укладках молекул) [5]. Из азимутального распределения интенсивности в рефлексах ориентированных мезофаз по углу разброса молекулярных осей и нормалей к смектическим плоскостям относительно оси текстуры [6] рассчитывали соответственно степень ориентации S молекул и слоевых пакетов. При анализе рентгеновского рассеяния слоевыми структурами применялись структурное моделирование и дифракционные расчеты на моделях. На основании экспериментально полученного периода строился структурообразующий фрагмент для слоевой структуры с использованием программы *HyperChem*, а рассчитанная от нее дифракционная картина подгонялась к экспериментальной путем варьирования подгоночными параметрами (наклоном молекул, азимутальным углом при наклоне, перекрытием концевых фрагментов молекул и их конформацией) с контролем подгонки по фактору расхожимости (R-фактору) [7].

Результаты и обсуждение

Хиральный мономер M1 по результатам рентгеновского эксперимента имеет следующую схему фазовых превращений: Cr – 38,2 °C – SmF* – 72,9 °C – Iso.

Рентгенограмма образца в кристаллической фазе (образец, ориентированный магнитным полем 1,2 Т, представляет собой аксиальную текстуру с размерами кристаллитов 385 Å и 350 Å, соответственно, вдоль и перпендикулярно оси текстуры) содержит ряд кратных рефлексов вдоль оси текстуры, соответствующих упаковке молекулярных слоев (экваториальные и слоевые рефлексы, рис. 1). Так как максимальный период ($d = 52,5$ Å) почти вдвое больше молекулярной длины (см. табл. 1), то элементарная ячейка пространственной решетки должна соответствовать бислоевой структуре с наклонным расположением молекул. Если предположить, что решетка моноклинная, то вдоль меридиана рентгенограммы будут располагаться рефлексы 00L, вдоль экватора – рефлексы 0K0, а на слоевых будут находиться рефлексы H00, HK0 и HKL. Результаты индифицирования рентгенограммы с учетом этих предположений приведены в табл. 2.

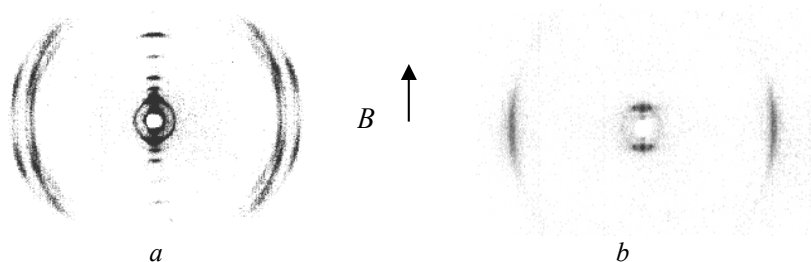


Рис. 1. Рентгенограммы хирального акрилата M1 в кристаллической (a) и смектической (b) фазах

Fig. 1. X-ray patterns of chiral acrylate M1 in crystal (a) and smectic (b) phases

Таблица 2. Индексирование рентгенограммы M1

Table 2. Indexing of the X-ray pattern of M1

№ рефл.	$D_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$	HKL	$D_{\text{расч.}}, \text{\AA}$	решетка
1	52,45	001	52,37	моноклинная $a=5,40 \text{ \AA}$ $b=8,36 \text{ \AA}$ $c=56,6 \text{ \AA}$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=112,3^\circ$
2	26,23	002	26,18	
3	17,51	003	17,46	
4	13,07	004	13,09	
5	10,48	005	10,47	
6	8,74	006	8,73	
7	7,48	007	7,48	
8	6,56	008	6,55	
9	4,98	100	5,00	
10	4,62	102	4,60	
11	4,51	-113, 11-5 (11-4)	4,52 (4,54)	
12	4,33	110 (11-8) 103	4,29 (4,28) 4,38	
13	4,18	020	4,18	
14	4,17	021, 104 (022)	4,17 (4,13)	
15	4,03	112 (023)	4,03 (4,06)	
16	3,30	-124, 12-3, -125 (117)	3,30 (3,29)	

Индексирование дает решетку с параметрами: $a = 5,40 \text{ \AA}$, $b = 8,36 \text{ \AA}$, $c = 56,6 \text{ \AA}$ и $\beta = 112,4^\circ$. Закону погасаний (погасание нечетных K в $0K0$ рефлексах) соответствуют как полярная $P2_1$, так и неполярная $P2_1/m$ пространственные группы. На элементарную ячейку приходится 4 молекулы. Расчетная плотность $\rho = 1,31 \text{ г/см}^3$. Упаковка молекул бислойная смектогенная.

С учетом симметрии молекулы M1 могут быть упакованы в такую ячейку только в соответствии с группой $P2_1$. Отличия в упаковках, соответствующих группе $P2_1$, определяются взаимными азимутальными поворотами молекул и их продольными контактами «голова – хвост» или «голова – голова». Упаковка «голова – голова» при переходе в смектическую фазу должна дать бисловую периодичность, но так как этого не наблюдается, то этот вариант в дальнейшем не рассматривается. При продольных контактах типа «голова –

хвост» возможны два варианта: когда хиральные группы лежат в плоскости наклона молекул и когда они перпендикулярны этой плоскости. Первый вариант предпочтительней, так как при упаковке молекул в решетку возникает меньше стерических затруднений и пустот, рис. 2, а.

Учитывая, что хиральная молекула M1 имеет поперечный дипольный момент, структура с симметрией $P2_1$ формально может проявлять сегнето-, пиро- или пьезоэлектрические свойства. Однако следует отметить, что боковые дипольные моменты соседних молекул M1, основной вклад в которые дают моменты, связанные с $C=O$ группами, за счет стерического фактора оказываются скомпенсированными (см. рис. 2, а, сечение bc). Тот факт, что пиро- и пьезоэлектрические измерения на образцах M1 не дали существенных положительных результатов, подтверждает наши выводы.

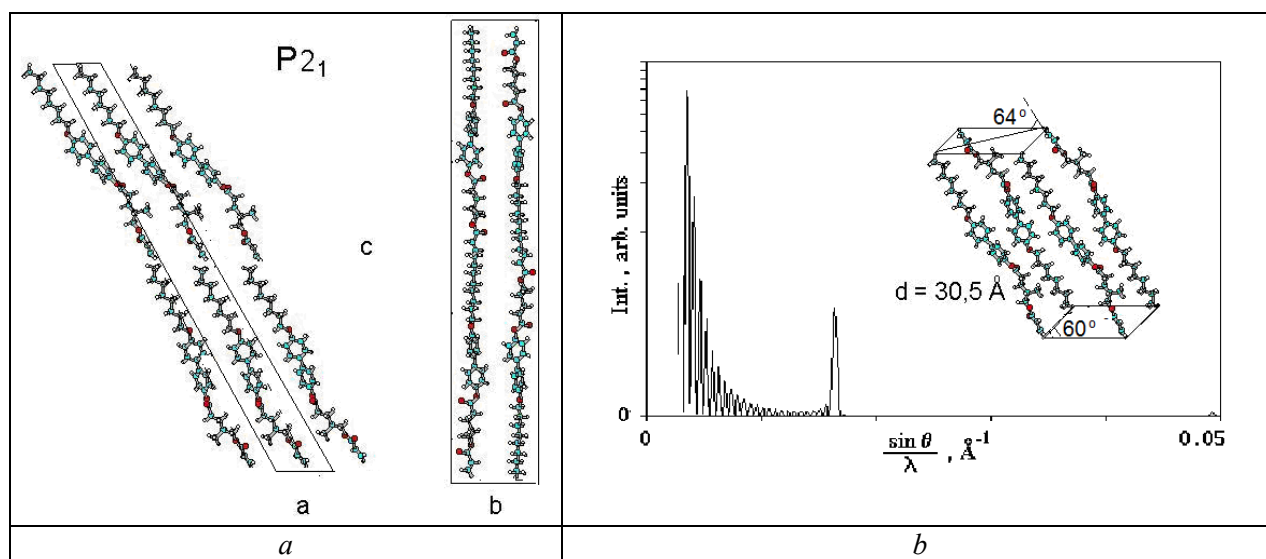


Рис. 2. Упаковка молекул M1 в кристаллической ячейке (a), упаковка в смектическом слое и межслоевая дифракция на модельной SmF структуре (b)

Fig. 2. Molecular packing of M1 in crystalline cell (a), the packing in smectic layer and interlayer diffraction by model structure of SmF (b)

Рентгенограмма, полученная от образца M1 в жидкокристаллической фазе, ориентированного при охлаждении из изотропной фазы в магнитном поле (рис. 1, b), содержит пару острых серповидных экваториальных рефлексов в области больших углов рассеяния и пару интенсивных точечных меридиональных малоугловых рефлексов, каждый из которых имеет пару сателлитов, расположенных вдоль слоевой линии. Малоугловые меридиональные рефлексы соответствуют смектической структуре со слоевым периодом 30,5 Å, что предполагает наклон молекул в слоях ~ 64° (NNN наклон). Наличие острых широкоугольных рефлексов на экваторе при отсутствии широкоугольных рефлексов на слоевых линиях указывает на существование позиционной корреляции только в расположении молекул внутри отдельного слоя. Корреляция с расположением молекул в соседних слоях отсутствует. Так как слои ориентированы нормально по отношению к направлению магнитного поля, а межмолекулярные рефлексы находятся на экваторе, то это позволяет говорить о наличии геликоидальной смектической структуры. С учетом всех признаков эту мезофазу можно отнести к хиральной смектической F-фазе (SmF*).

Средний наклон молекул относительно нормали к смектической плоскости, определенный из азимутального распределения в экваториальных рефлексах, составляет лишь 17°, что существенно меньше наклона, определенного из соотношения межслоевого периода и длины молекулы (26°), то есть шаг геликоидальной структуры, по-видимому, весьма велик и не укладывается в размер домена. В структуре мезофазы в целом реализуется антипараллельная продольная упаковка молекул. Такая модель подтверждается расчетом межслоевой дифракции: и экспериментальная (рис. 1, b) и расчетная (рис. 2, b) межслоевая дифракция содержит лишь один малоугловый максимум в меридиональном направлении. Следует отметить, что в SmF фазе с доминирующей антипараллельной продольной упаковкой молекул в слоях в целом имеет место компенсация дипольных моментов, связанных с C=O группами.

Ахиральный мономер M4 по данным ДСК имеет следующую схему фазовых превращений: Cr – 49,8 (45)°C – SmA – 58,5°C – N – 68,7°C – Iso. Рентгенограмма M4 в кристаллической фазе представлена на рис. 3, a.

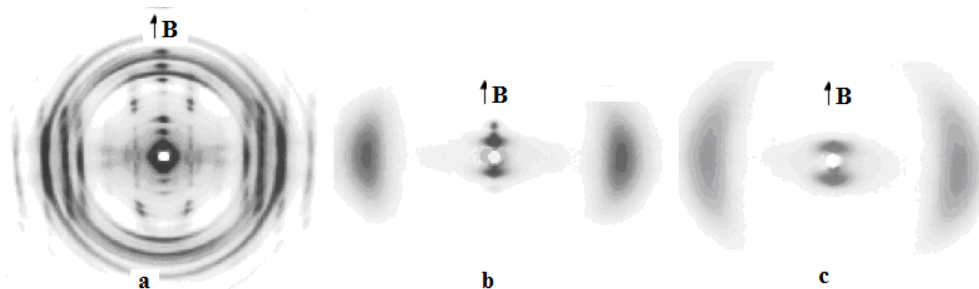


Рис. 3. Рентгенограммы ахирального акрилата М4, ориентированного магнитным полем: кристаллическая (а), смектическая (b) и нематическая (c) фазы

Fig. 3. X-ray patterns of achiral acrylate M4 oriented by magnetic field: crystal (a), smectic (b) and nematic (c) phases

При индiciровании учитывалось, что молекулы М4 обладают положительной диамагнитной анизотропией и должны ориентироваться вдоль магнитного поля. Рефлекс с самым большим периодом на меридиане и кратные ему рефлексy индiciровались как рефлексy $00L$. Необходимо заметить, что присутствие рефлексy с большими периодами на экваторе рентгенограммы обусловлено ориентацией части образца поверхностью. При выборе рефлексy $0K0$ и $H00$ соответствующие периоды сопоставлялись с размерами молекулы М4. Результа-

ты индiciрования приведены в табл. 3. Индiciрование в рамках моноклинной решетки дает элементарную ячейку с параметрами: $a = 16,0 \text{ \AA}$, $b = 4,96 \text{ \AA}$, $c = 37,2 \text{ \AA}$ и $\beta = 113^\circ$. В ячейку укладываются 4 молекулы. Расчетная плотность $\rho = 1,246 \text{ г/см}^3$. При отсутствии закономерных погасаний рефлексy пространственная группа кристалла может быть $P2$, Pm или $P2/m$, но с учетом симметрии молекул М4 в такую ячейку они могут быть упакованы только в соответствии с группой $P2$.

Таблица 3. Индiciрование рентгенограммы М4

Table 3. Indexing of the X-ray pattern of M4

№ рефл.	$d_{\text{эксп.}}$	hkl	$d_{\text{расч.}}$
1	34,3	001	34,24
2	17,19	002	17,12
3	14,73	100	14,73
4	11,41	003	11,41
5	8,58	004	8,56
6	7,69	103	7,68
7	7,32	200	7,36
8	6,37	104	6,39
9	5,75	20-6	5,72
10	5,37	30-3	5,33
11	4,96	010 (300)	4,96 (4,91)
12	4,73	11-1	4,74
13	4,43	112	4,40
14	4,00	40-4; 40-3; 211	4,00; 3,99; 3,98
15	3,84	206 (212)	3,84 (3,82)
16	3,70	400; (115)	3,68 (3,67)
17	3,29	312	3,25

С группой P2 в элементарную ячейку можно упаковать 4 молекулы различным способом, но при этом необходимо принимать во внимание действие стерического фактора. С учетом конформации M4 предпочтительными являются антипараллельная и продольная, и боковая укладки молекул (рис. 4).

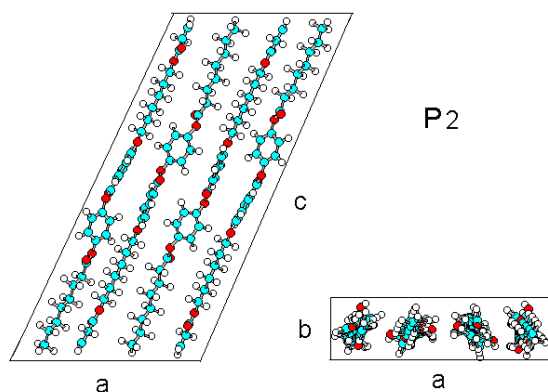


Рис. 4. Упаковка молекул M4 в элементарной ячейке с пространственной группой P2

Fig. 4. Molecular packing of M4 in a crystal cell according to space group P2

Следует отметить, что несмотря на то что пространственная группа P2 относится к полярному классу точечной симметрии, из-за малой величины поперечного дипольного момента молекулы

M4 не следует ожидать обнаружения у этого соединения существенных пьезо-, пиро- или сегнето-электрических свойств.

В кристаллической структуре M4 явно выражена слоистость, и при плавлении она должна трансформироваться в смектическую структуру. Рентгенограмма смектической фазы M4 является типичной для смектики с жидкоподобными нарушениями во внутрислоевой упаковке молекул (по наличию диффузных широкоуголовых и острых малоуголовых рефлексов), рис. 3, *b*. Дифракционные и структурные параметры для этой фазы приведены в табл. 4.

Отсутствие дальней позиционной корреляции молекул внутри смектического слоя характерно для смектических структур SmA и SmC. Так как межплоскостной период ($d = 34,8 \text{ \AA}$) меньше, чем расчетная длина молекулы M4 ($l_m = 37,9 \text{ \AA}$), то из их соотношений можно определить наклон молекул (угол наклона к нормали смектической плоскости 23°) в слое и таким образом прийти к SmC. Но так как широкоуголовые рефлексы имеют относительно узкое азимутальное размытие ($S = 0,92$), соответствующее среднему статистическому углу разброса 13° , что заметно меньше угла наклона 23° , то смектическая структура может быть и SmA структурой с проникновением концевых групп молекул в соседние слои на $3,1 \text{ \AA}$.

Таблица 4. Структурные параметры M4 в смектической и нематической фазах

Table 4. Structure parameters of M4 in smectic and nematic phases

Фаза	№ рефл.	$d, \text{ \AA}$	g_l	S	$I_{\text{эксп.}}, \text{ отн. ед.}$
SmA 46 °C	M ₁	34,8	0,015	0,92	13,1 \AA 00
	M ₂	17,38			5
	E	4,46	0,135		34
N 60 °C	M	32,6	0,21	0,73	100
	E	4,52	0,18		58

Расчет межслоевой дифракции от моделей SmC (наклон молекул 23°) и SmA (проникновение концевых групп молекул в соседние слои на $3,1 \text{ \AA}$) структур показал, что по соотношению интенсивности в рефлексах последняя модель лучше соответствует (рис. 5) экспериментальным данным (табл. 4).

При нагреве выше $58,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (и до $68,7 \text{ }^\circ\text{C}$) M4 дает рентгенограмму с одной парой диффузных малоуголовых рефлексов на меридиане и одной па-

рой диффузных широкоуголовых рефлексов на экваторе, что типично для нематической фазы, рис. 3, *c*. В этой фазе слоевая структура полностью разрушена, так как параметр нарушений g_l , характеризующий продольную упаковку молекул, превосходит по величине аналогичный параметр для боковой упаковки молекул (табл. 4), то есть нематическая фаза M4 является классической нематической фазой.

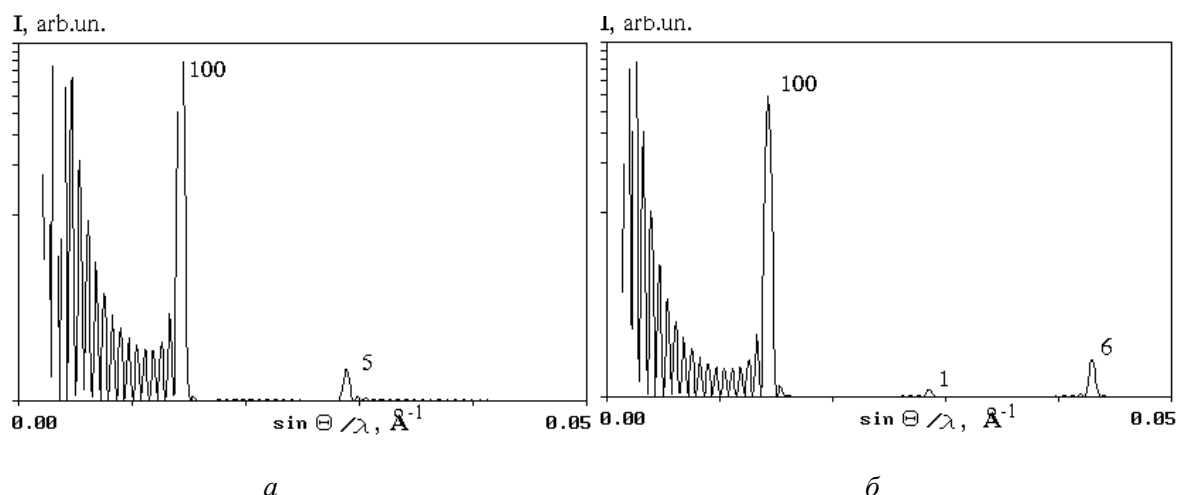


Рис. 5. Межслоевая дифракция на модельных структурах M4: а – SmA, проникновение молекул в соседние слои на 3,1 Å, R-фактор – 0,01 и б – SmC, наклон – 23°, R-фактор – 0,11

Fig. 5. Diffraction by the model structures of M4: а – SmA phase, molecular penetrating into adjacent layers is 3,1 Å, R-factor is 0,01 and б – SmC phase, molecular tilting is 23°, R-factor is 0,11

Смеси M1 с M4 (цифрами 75, 50 и 25 указано процентное содержание M1 в смеси) по данным ДТА имеют следующие схемы фазовых превращений:

MIX₁₋₄₇₅: Cr 27 °C → Sm1 34,5 °C → Sm2 54,5 °C → N 60,5 °C → Iso.

MIX₁₋₄₅₀: Cr 26 °C → Sm1 35,5 °C → Sm2 54,0 °C → N 56,8 °C → Iso;

MIX₁₋₄₂₅: Cr 28 °C → Sm1 39,5 °C → Sm2 52 °C → N 57,0 °C → Iso.

В отношении жидкокристаллического полиморфизма можно видеть, что набор фаз в смеси складывается из набора фаз отдельных компонентов. Можно также отметить, что с уменьшением концентрации M1 в смеси заметна тенденция к понижению термостабильности жидкокристаллического состояния.

Рентгенограммы смесей в кристаллическом состоянии отличаются различным набором дифракционных максимумов. Соответствующие им наборы межплоскостных расстояний приведены в табл. 5. В смесях MIX₁₋₄₇₅ или MIX₁₋₄₅₀ явно выражено фазовое разделение. На рентгенограмме MIX₁₋₄₂₅ присутствуют дифракционные максимумы с периодами, очень близкими периодам кристаллической решетки M4, что позволяет утверждать, что в этой смеси практически все молекулы M1 встроены в решетку M4. Это связано с заметной разницей в длинах молекул M1 и M4. Длинные молекулы M4

не могут встроиться в решетку, образованную относительно короткими молекулами M1.

Все исследованные смеси M1 с M4 имеют по три жидкокристаллические фазы (две смектики и нематику), рентгенограммы которых аналогичны приведенным на рис. 1, б и 3, б, с. Рентгенограммы однотипных жидкокристаллических фаз смесей различаются лишь численными параметрами (табл. 5). Фазового разделения в жидкокристаллических фазах не наблюдается.

Низкотемпературные смектические фазы смесей дают рентгенограммы, типичные для смектики со структурированными слоями: SmB или SmF. Все брэгговские межслоевые периоды в низкотемпературных смектических фазах смесей (табл. 5) меньше длины молекулы M4 (37,9 Å). На этом основании при рассмотрении этих структур необходимо предполагать наклон молекул в слоях (как в SmF). Углы наклона молекул в слоях, рассчитанные из соотношения длины молекулы M4 (более длинной, чем M1) и межслоевых периодов лежат в пределах 26–28,5°. Но так как межслоевые периоды сравнимы с длиной молекулы M1 (33,9 Å), то можно предположить, что в этих структурах молекулы (их длинные оси) могут быть расположены нормально в смектических слоях (как в SmB) с небольшим перекрытием концевых групп молекул M4 в соседних слоях. Послед-

ная структура должна давать межслоевую дифракцию, отличающуюся от дифракции наклонной смектической структурой.

Расчет дифракции на моделях наклонной смектической структуры и нормальной смектической структуры с перекрытием молекул показал, что по соотношению интенсивности в рефлексах первая модель лучше соответствует эксперименту для MIX₁₋₄₇₅, а вторая модель для MIX₁₋₄₅₀ и MIX₁₋₄₂₅ (табл. 5 и рис. 6–8). То есть низкотемпературные смектические структуры MIX₁₋₄₅₀ и MIX₁₋₄₂₅ относятся к SmB типу, а низкотемпературная смектика MIX₁₋₄₇₅ относится к SmF* типу.

Так как для MIX₁₋₄₇₅ величина наклона молекул, оцененная из азимутального размытия широкоугловых рефлексов (~ 8–9° с учетом азимутального размытия малоугловых рефлексов), существенно меньше, чем рассчитанная из соотношения длины молекулы M4 и межслоевого периода (28°) и подтвержденная дифракционным расчетом (рис. 6), то ее геликоидальная структура должна иметь шаг геликоида, превосходящий размер высвечиваемого пучком участка образца. Здесь возможно ожидание некоторого ослабления влияния стерического фактора на компенсацию дипольных моментов у хирального компонента.

Таблица 5. Дифракционные и структурные параметры смесей M1 с M4

Table 5. Diffraction and structure parameters of the mixtures of M1 with M4

Смеси	Фаза	№ рефл.	I , отн. ед.	d , Å	$\Delta(2\theta) \cdot 10^{-3}$, радн.	g_l , %	S
MIX ₁₋₄₇₅	Cr 20 °C	<u>1</u>		<u>53,4</u>			
		2		33,3			
		<u>3</u>		<u>27,2</u>			
		<u>4</u>		<u>18,2</u>			
		5		14,00			
		6		11,36			
		<u>7</u>		<u>6,62</u>			
		<u>8</u>		<u>5,04</u>			
		9		4,89			
		10		4,56			
		<u>11</u>		<u>4,39</u>			
		<u>12</u>		<u>4,01</u>			
		13		3,78			
		14		3,22			
	SmF* 27 °C	M ₁	100	33,29	8,7	3,0	0,96
		M ₂	5	16,75	11,2		
		E		4,40	6,6	4,4	0,94
	SmC* 40 °C	M		32,14	9,5		0,90
		E		4,46	57,0	14,1	0,87
	N 56,5 °C	M		31,89	12,0	18,7	
		E		4,67	69,0	16,4	
MIX ₁₋₄₅₀	Cr 20 °C	<u>1</u>		<u>53,3</u>			
		2		33,94			
		<u>3</u>		<u>26,68</u>			
		<u>4</u>		<u>17,40</u>			
		<u>5</u>		<u>13,63</u>			
		6		11,47			
		7		5,23			
		<u>8</u>		<u>4,49</u>			
		<u>9</u>		<u>4,04</u>			
		10		3,81			
	SmB 26 °C	M ₁	100	33,58	9,7	3,2	0,95
		M ₂	7	16,64	10,0		
		E		4,40	10,0	5,4	0,95
	SmA 49 °C	M		32,00	9,8		0,91
		E		4,48	66,0	15,5	0,86

	N 55 °C	M E		31,56 4,71	11,0 71,0	17,4 16,9	
MIX ₁₋₄₂₅	Cr 20 °C	1		33,33			
		2		17,26			
		3		11,43			
		4		4,73			
		5		4,36			
		6		3,78			
	SmB 30 °C	M ₁	100	34,10	8,3	3,1	0,93
		M ₂	11	16,95	13,0		
		E		4,41	9,6	5,4	0,90
	SmA 45 °C	M		32,68	9,8		0,91
		E		4,52	69,0	16,4	0,83
	N 57 °C	M E		31,33 4,65	11,0 78,0	17,3 17,1	

* Подчеркнутые данные принадлежат кристаллической решетке M1

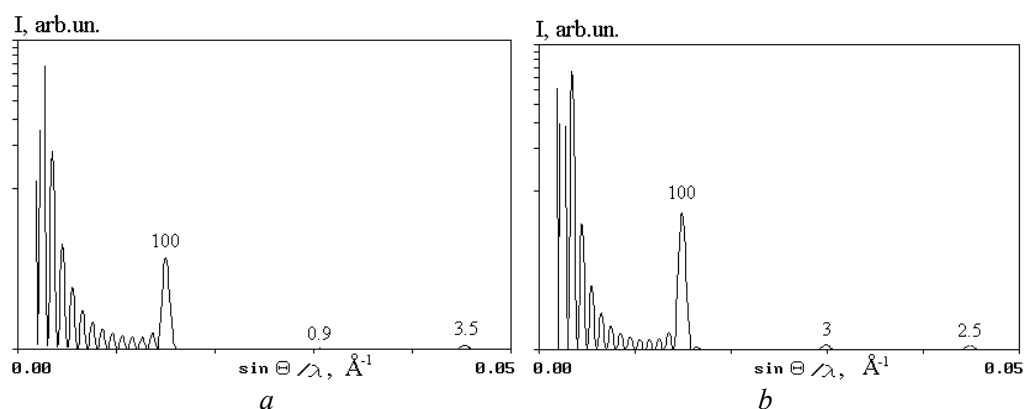


Рис. 6. Межслоевая дифракция для моделей низкотемпературной смектики MIX₁₋₄₇₅:
a – SmB (перекрытие 3,8 Å, R-фактор 0,057), *b* – SmF (наклон 28°, R-фактор 0,048)

Fig. 6. Diffraction by the model structures of MIX₁₋₄₇₅: *a* – SmB phase, molecular penetration into adjacent layers is 3,8 Å, R-factor is 0,057; *b* – SmF phase, molecular tilting is 28°, R-factor is 0,048

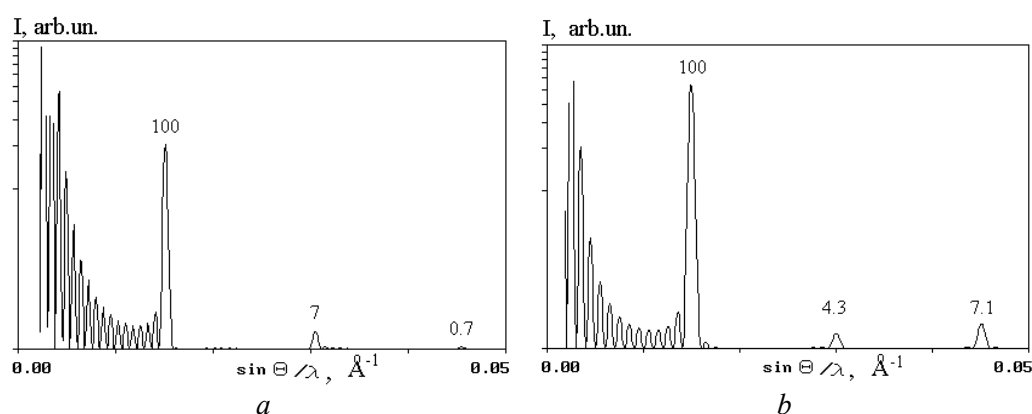


Рис. 7. Межслоевая дифракция для моделей низкотемпературной смектики MIX₁₋₄₅₀:
a – SmB (перекрытие 4,3 Å, R-фактор 0,013), *b* – SmF (наклон 29°, R-фактор 0,126)

Fig. 7. Diffraction by the model structures of MIX₁₋₄₇₅:
a – SmB phase, molecular penetration into adjacent layers is 4,3 Å, R-factor is 0,013;
b – SmF phase, molecular tilting is 29°, R-factor is 0,126

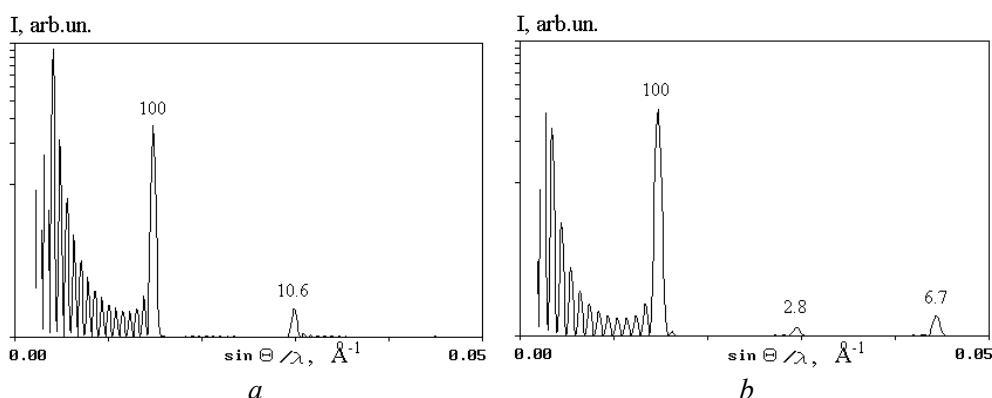


Рис. 8. Межслоевая дифракция для моделей низкотемпературной смектики MIX_{1.425}:
 а – SmB (перекрытие 3,6 Å, R-фактор 0,006), б – SmF (наклон 27°, R-фактор 0,094)

Fig. 8. Diffraction by the model structures of MIX_{1.475}: а – SmB phase, molecular penetration into adjacent layers is 3,6 Å, R-factor is 0,006; б – SmF phase, molecular tilting is 29°, R-factor is 0,094

Рентгенограммы высокотемпературных смектических фаз смесей M1 с M4 имеют особенности, характерные для смектических структур с жидкоподобными нарушениями во внутрислойной упаковке молекул (SmC или SmA). На это указывают большая радиальная ширина экваториальных рефлексов и величина нарушений дальнего порядка (параметр g_l), в разы превосходящие соответствующие величины для смектики со структурированными слоями (табл. 5). Брэгговские межслоевые периоды в высокотемпературных смектиках смесей меньше, чем длина молекулы M4 (как и в случае низкотемпературных смектиков). Высокотемпературные смектические фазы MIX_{1.450} и

MIX_{1.425} могут иметь только SmA структуру, так как при нагревании нормальная SmB структура не может трансформироваться в наклонную SmC структуру. Но эти SmA структуры необходимо рассматривать с учетом перекрытия молекул в соседних слоях (~ 5,2 Å и 4,5 Å соответственно для MIX_{1.450} и MIX_{1.425}). Ситуация с высокотемпературной фазой MIX_{1.475} неоднозначна, так как при нагревании SmF структура может трансформироваться как в SmC, так и в SmA структуру. Очевидно, что при моделировании здесь необходимо учитывать и наклон, и перекрытие молекул в слоях. Результаты дифракционных расчетов на модельных структурах представлены на рис. 9.

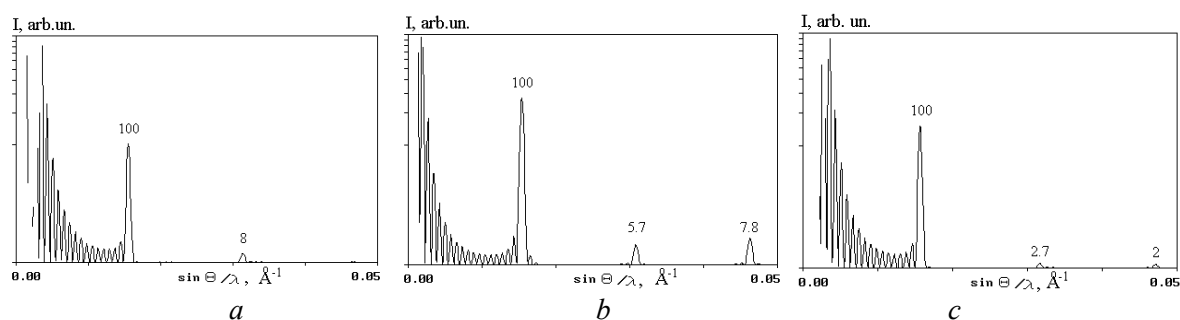


Рис. 9. Межслоевая дифракция для моделей высокотемпературной смектики MIX_{1.475}:
 а – SmA (перекрытие 5 Å, R-фактор 0,15; б – SmC (наклон 30°, R-фактор 0,25;
 в – SmC (наклон 12°, перекрытие 4,5 Å, R-фактор 0,09)

Fig. 9. Diffraction by the model structures of MIX_{1.475}: а – SmA phase, molecular penetration into adjacent layers is 5 Å, R-factor is 0,15; б – SmC phase, molecular tilting is 30°, R-factor is 0,25; в – SmC phase, molecular tilting is 12°, molecular penetration into adjacent layers is 4,5 Å, R-фактор is 0,09

Межслоевая дифракция на смектической структуре с наклоном 12° и перекрытием $4,5 \text{ \AA}$ молекул в слоях лучше соответствует эксперименту. Так как средний статистический наклон молекул в слое (8°), оцененный из азимутальной ширины экваториального и меридионального рефлексов, даже меньше модельного наклона (12°), то высокотемпературную смектику MIX₁₋₄₇₅ следует классифицировать как SmC* с очень большим шагом спирали.

Нематические фазы смесей имеют один и тот же тип структуры и принадлежат к классическим нематическим фазам, так как параметр паракристаллических нарушений g_1 для продольной упаковки молекул превосходит соответствующий параметр для боковой упаковки (табл. 5). Следует отметить, что разница в величинах параметров нарушений в продольной и боковой упаковках молекул уменьшается с уменьшением содержания M1 в смеси и становится малой для MIX₁₋₄₂₅.

Выводы

Проведенные исследования структуры хирального M1 и ахирального M4 мономеров показали, что в кристаллической фазе они образуют моноклинные структуры смектогенного типа с полярной симметрией (пространственные группы P2₁ и P2 соответственно). Во всех случаях реализуется упаковка молекул «голова – хвост». У хирального мономера M1 антипараллельная упаковка молекул с двухслойной периодичностью, в которой поперечные дипольные моменты молекул ($\mu_m \approx 4,7 \text{ Д}$) оказываются скомпенсированными за счет стерического фактора. У молекул M4 из-за разориентации дипольных моментов C=O групп суммарный поперечный дипольный момент $< 1 \text{ Д}$. По этим причинам от кристаллических фаз мономеров не следует ожидать сильных полярных свойств.

При нагревании полярная кристаллическая структура M1 превращается в геликоидальную структуру SmF* с большим шагом, в которой сохраняются антипараллельные контакты молекул и, как следствие, компенсация дипольных моментов, а полярная кристаллическая структура M4 образует не полярные мезоморфные структуры SmA и N.

В смесевых композициях хиральных и ахиральных молекул число образующихся мезофаз равно сумме мезофаз у исходных компонентов.

При этом в диапазоне исследуемых концентраций фазовое разделение в кристаллическом состоянии наблюдается при большом содержании хирального компонента, а в мезоморфном состоянии хиральный и ахиральный компоненты образуют общие структуры независимо от их соотношений. В исследованных смесях только при большом содержании хирального компонента (у MIX₁₋₄₇₅) зафиксированы хиральные мезофазы, в которых возможно ожидание более заметных полярных свойств, чем у чистого хирального компонента, за счет ослабления влияния стерического фактора на компенсацию дипольных моментов хиральных молекул.

Список источников / References

1. Finkelmann H., Koldehoff J., Ringsdorf H. Synthesis and characterization of liquid-crystalline polymers with cholesteric phase. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1978, **17**, 935.
2. Boiko N., Shibaev V. Cholesteric polymer liquid crystals and their optical properties. *Intern. J. Polymeric Mater.*, 2000, **45**, 553.
3. Alexandrov A.I., Andruzzi F., Konstantinov I.I., Magagnini P.L., Paci M., Pashkova T.V., Tassi E., Yablonsky S.V. Effect of the composition on the structure and ferroelectric properties of side chain liquid crystalline copolyacrylates. *Ferroelectrics*, 1998, **212**, 309–316.
4. Ito T. X-ray studies on polymorphism. Tokyo: Muruzen Co. Ltd., 1950. 187 p.
5. Bonart R., Hosemann R., McCulough R. The influence of particle size and distortions upon the X-ray diffraction patterns of polymers. *Polymer*, 1963, **4**, 199.
6. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Издательство АН СССР, 1963. 362 с. [Weinstein B.K. X-ray diffraction by chain molecules. Moscow: Publishing House of the USSR Academy of Sciences. 1963. 362 p. (in Russ.)].
7. Александров А. И., Пашкова Т. В., Дронов В. М., Курносов А. В. Структурные исследования мономер-полимерных превращений в объемных образцах и тонких пленках // *Известия Академии наук. Серия физическая* 1996. Т. 60, вып. 4. С. 4–11. [Alexandrov A.I., Pashkova T.V., Dronov V.V., Kurnosov A.V. Structure investigation of monomer-polymer transformation in bulk samples and thin films. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics*, 1996, **60** (4), 4–11. (in Russ.)].

Вклад авторов:

¹**Александров А. И.** – постановка эксперимента, общий анализ результатов, структурное и компьютерное моделирование мезофаз мономеров и смесей, написание и оформление статьи.

²**Пашкова Т. В.** – проведение эксперимента, расшифровка рентгенограмм кристаллических фаз мономеров и смесей, разбор вариантов упаковки молекул в кристаллических ячейках.

Authors' contribution:

¹**Akexandrov A.I.** – setting up the experiment, general analysis of the results, structural and computer modeling of the mesophases of monomers and mixtures, writing and design of the article.

²**Pashkova N.V.** – conducting an experiment, deciphering, X-ray patterns of crystalline phases of monomers and mixtures, analyzing options for packing molecules in crystalline cells.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

¹<http://orcid.org/0000-0002-7696-5381>

²<http://orcid.org/0000-0001-5645-291X>

Поступила 1.08.2022, одобрена 15.08.2022, принята 20.08.2022
Received 1.08.2022, approved 15.08.2022, accepted 20.08.2022