

**ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ:  
ДИСКОТИЧЕСКИЕ МЕЗОГЕНЫ**

**Под редакцией Н.В. Усольцевой**

**2004 г.**

### ***Усольцева Надежда Васильевна***



Доктор химических наук, профессор, руководитель (с 1983 г.) Проблемной лаборатории жидких кристаллов Ивановского государственного университета. Специалист в области физической химии жидкокристаллических материалов. Автор свыше 600 публикаций, в том числе первой в России монографии по лиотропным жидким кристаллам (1994 г.). Имеет более 12 авторских свидетельств и патентов по практическому применению жидких кристаллов. Главный редактор международного научного журнала «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Награждена медалью В. К. Фредерикса Международного жидкокристаллического общества «Содружество».

### ***Акопова Ольга Борисовна***

Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Проблемной лаборатории жидких кристаллов Ивановского государственного университета. Основные области научных исследований – химия мезоморфных материалов, направленный синтез мезогенов. Автор 370 публикаций. Имеет 12 авторских свидетельств и патентов в области практического применения жидких кристаллов.



### ***Быкова Венера Васильевна***



Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Проблемной лаборатории жидких кристаллов Ивановского государственного университета. Сфера научных интересов – синтез и исследование мезоморфизма каламитных и дискотических мезогенов. Имеет более 370 публикаций. Ответственный секретарь международного научного журнала «Жидкие кристаллы и их практическое использование».

### ***Смирнова Антонина Игоревна***

Кандидат физико-математических наук, докторант Проблемной лаборатории жидких кристаллов Ивановского государственного университета. Занимается синтезом и изучением амфотропных свойств мезогенов, формирующих колончатые мезофазы. Имеет 75 публикаций.



### ***Пикин Сергей Алексеевич***



Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий отделом и заместитель директора Института Кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (Москва). Занимается вопросами теории физики конденсированного состояния. Автор многочисленных статей и ряда монографий, в т.ч. «Структурные превращения в жидких кристаллах» (1981 г.) и др. Лауреат премии академика А.В. Шубникова (1991 г.). Награжден почетным дипломом Фонда А. Гумбольдта (2000 г.) и медалью В.К. Фредерикса жидкокристаллического общества «Содружество» стран СНГ (2001 г.).

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию  
Ивановский государственный университет

**ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ:  
ДИСКОТИЧЕСКИЕ МЕЗОГЕНЫ**

*Под редакцией доктора химических наук,  
Профессора Н. В. Усольцевой*

Иваново  
Издательство «Ивановский государственный университет»  
2004

УДК 532.783

ББК 22.371.23.5

Ж 695



*Издание осуществлено при финансовой поддержке  
Российского фонда фундаментальных исследований  
по проекту № 04-03-46003*

**Жидкие кристаллы: дискотические мезогены** / Н. В. Усольцева, О. Б. Аكوпова, В. В. Быкова, А. И. Смирнова, С. А. Пикин; Под ред. Н. В. Усольцевой. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. – 546 с. ил.

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Ивановского государственного университета*

Рассмотрены важнейшие аспекты жидкокристаллического состояния нового типа органических мезогенных соединений, обладающих дискотической формой молекул. Обобщены результаты изучения взаимосвязи химического строения этих соединений с их надмолекулярной организацией и свойствами, в том числе полученные в течение последних двадцати лет в Ивановском государственном университете и Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН.

В монографии впервые в мировой литературе подробно представлены данные по лиотропному мезоморфизму различных химических классов дискотических соединений в водных системах и органических растворителях, а также по соотношению термотропного и лиотропного мезоморфизмов в каждом из этих классов. Описан новый критериальный подход к направленному конструированию мезогенных дискотических соединений и основные пути их синтеза. Рассмотрены некоторые разработанные и перспективные области практического применения дискотических мезогенов.

Монография написана крупными российскими специалистами в области жидких кристаллов по замыслу и под редакцией Н.В. Усольцевой, и адресована студентам, аспирантам, научным и инженерно-техническим работникам, занимающимся химией, физикой и технологией жидкокристаллических материалов.

ISBN 5-7807-0458-9

© Н.В. Усольцева, О.Б. Аكوпова,  
В.В. Быкова, А.И. Смирнова,  
А.С. Пикин, 2004

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ (Н.В. Усольцева).....	4
<i>Список литературы</i> .....	8
<b>ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ТЕРМОТРОПНЫЙ МЕЗОМОРФИЗМ</b>	
<i>(Усольцева Н.В., Аконова О.Б.)</i>	
1.1. Введение.....	10
1.2. Взаимосвязь молекулярной структуры и жидкокристаллических фаз, формируемых каламитными мезогенами.....	12
1.2.1. Номенклатура и классификация фаз каламитных мезогенов...	13
1.2.2. Влияние особенностей молекулярного строения на проявление мезоморфных свойств.....	21
1.2.3. Каламитные молекулы с нарушенной линейностью.....	25
1.3. Термотропный мезоморфизм соединений с дискотической формой молекул.....	26
1.3.1. Классификация и номенклатура мезофаз, формируемых дискотическими мезогенами.....	26
1.3.2. Основные химические классы дискотических мезогенов.....	28
1.3.2.1. Производные шестичленных циклов с насыщенным и ненасыщенным ядром (1 группа).....	30
1.3.2.2. Многокольчатые безметалльные дискотические мезогены (2 группа).....	34
1.3.2.3. Макроциклические дискотические металломезоге- ны (3 группа).....	42
1.3.2.4. Металлоорганилы (4 группа).....	59
1.3.3. Колончатые фазы недискотических мезогенов.....	66
1.3.4. Индукция мезоморфизма при формировании комплексов с переносом заряда.....	75
Заключение.....	81
<i>Список литературы</i> .....	83

## ГЛАВА 2. ЛИОТРОПНЫЙ МЕЗОМОРФИЗМ СОЕДИНЕНИЙ С ДИСКОТИЧЕСКОЙ ФОРМОЙ МОЛЕКУЛ

(Н.В. Усольцева, В.В. Быкова, А.И. Смирнова)

2.1. Каламитные и планкообразные лиомезогены и основные типы их надмолекулярных упаковок в лиомезофазах (Усольцева Н.В.).....	97
2.1.1. Предмицеллярные ассоциаты и полиморфизм мицелл.....	98
2.1.2. Полиморфизм лиомезофаз.....	102
2.1.3. Хромонические лиомезогены и типы их лиомезофаз.....	116
Список литературы.....	124
2.2. Лиотропный мезоморфизм гидрофильных дискотических мезогенов в водных системах и полярных органических растворителях (Усольцева Н.В., Быкова В.В.).....	130
2.2.1. Производные трифенилена.....	131
2.2.2. Производные фталоцианина и порфина.....	132
2.2.2.1. Спектральные характеристики и лиотропный мезоморфизм карбоксипроизводных фталоцианина и его комплексов с металлами.....	136
2.2.2.2. Спектральные характеристики и лиотропный мезоморфизм сульфопроизводных фталоцианина и их металлокомплексов.....	172
2.2.2.3. Спектральные характеристики и надмолекулярная организация сульфопроизводных порфина и их металлокомплексов.....	178
2.2.2.4. Тетра[олиго(этиленокси)]производные фталоцианина.....	182
Список литературы.....	183
2.3. Амфотропные свойства и лиотропный мезоморфизм гидрофобных дискотических мезогенов в органических растворителях.....	187
2.3.1. Производные бензола и циклогексана (Усольцева Н.В., Смирнова А.И.).....	187
2.3.1.1. Гексазамещенные сложные эфиры сциллоинозитола.....	188
2.3.1.2. Гексазамещенные сложные эфиры бензола.....	201
2.3.1.3. Влияние вариации строения молекул, содержащих насыщенный шестичленный центральный фрагмент, на их лиотропный мезоморфизм.....	208

2.3.1.4.	Влияние протяженности заместителя на лиомезоморфные свойства производных сциллоинозитола.....	211
2.3.1.5.	Роль гетероатома парафиновой части заместителя в проявлении лиомезоморфных свойств.....	212
2.3.1.6.	Влияние циклического фрагмента в заместителе на фазовое состояние сцилло-инозитола.....	212
2.3.1.7.	Влияние пространственной изомерии на мезоморфизм производных инозитола.....	215
2.3.1.8.	Роль числа заместителей у производных сциллоинозитола в их способности формировать мезофазу.....	215
2.3.1.9.	Влияние типа мостиковых групп у латеральных заместителей на мезоморфные свойства производных сцилло-инозитола.....	217
2.3.1.10.	Гексамиды бензолгексамина.....	222
	<i>Список литературы</i> .....	226
2.3.2.	Производные фталоцианина (Усольцева Н.В., Смирнова А.И., Быкова В.В.).....	228
2.3.2.1.	Октазамещенные фталоцианины.....	229
2.3.2.2.	Тетразамещенные фталоцианины.....	236
	<i>Список литературы</i> .....	247
2.3.3.	Металлоорганилы (Усольцева Н.В., Смирнова А.И.).....	249
2.3.3.1.	Тетраядерные металлоорганилы.....	249
2.3.3.2.	Нематико-нематический фазовый переход в системах тетраядерных металлоорганилов с линейными алканами.....	258
2.3.3.3.	Лиотропные холестерические фазы тетраядерных органилов в тройных системах с хиральными акцепторами электронов и линейными алканами....	271
2.3.3.4.	Моно- и диядерные металлоорганилы.....	276
	<i>Список литературы</i> .....	285
2.4.	Лиотропный мезоморфизм колончатых мезогенов недискотической природы.....	287

2.4.1. Лиотропный мезоморфизм поли(пропилен иминовых) дендримеров (Усольцева Н.В., Быкова В.В., Смирнова А.И.)....	287
Список литературы.....	293
2.4.2. Лиотропный мезоморфизм поликатенарных комплексов алкоксистильбазола с серебром (I) (Смирнова А.И.).....	293
Список литературы.....	298
Заключение.....	299

### ГЛАВА 3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОЛОНЧАТЫХ МЕЗОФАЗ И ДИСКОИДНОЙ НЕМАТИКИ РАЗЛИЧНЫМИ КЛАССАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (Акопова О.Б.)

3.1. Молекулярная структура как основа дизайна дискотических мезогенов.....	302
3.2. Молекулярные дескрипторы и мезоморфизм органических соединений.....	308
3.3. Количественные молекулярные критерии поиска дискотических мезогенов.....	322
3.4. Полизамещенные производные бензола.....	327
3.1.1. Построение моделей полизамещенных производных бензола известного строения с иминными и сложноэфирными группами. Расчет и анализ молекулярных параметров.....	327
3.1.2. Прогнозирование существования колончатого мезоморфизма у полизамещенных производных бензола гипотетического строения.....	329
3.1.3. Синтез и исследование производных бензола с прогнозируемым типом мезоморфизма.....	335
3.5. Полярные дискотические мезогены.....	340
3.5.1. Расчет и анализ молекулярных параметров простых эфиров гексаокситрифенилена с различными типами симметрии.....	341
3.5.2. Гексаалкокситрифенилены с полярными группами известного строения и гипотетические структуры: молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма.....	344
3.5.3. Особенности прогнозирования появления колончатого мезоморфизма у производных гексаокситрифенилена со сложноэфирными группировками.....	351

3.5.4. Синтез и исследование полизамещенных производных трифенилена с прогнозируемым типом мезоморфизма.....	353
3.6. Макроциклические соединения. Молекулярные параметры и колончатый мезоморфизм.....	365
3.6.1. Производные порфина. Прогнозирование мезоморфизма, синтез и исследование мезогенности.....	365
3.6.2. Полизамещенные краун-эфиры, полиимины, циклофаны и цикловератрилены.....	382
3.7. Количественные критерии отбора соединений с дискоидной нематикой.....	388
3.7.1. Расчет и анализ МР новой серии дискотических соединений неизвестного строения с предполагаемым нематическим мезоморфизмом.....	391
3.8 Программный модуль молекулярных параметров для конструирования дискотических мезогенов: примеры его реализации.....	395
<i>Список литературы</i> .....	399

## ГЛАВА 4. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ДИСКОТИЧЕСКИХ МЕЗОГЕНОВ

(Акопова О.Б.)

4.1. Полизамещенные производные бензола, инозитола и нафталина.....	412
4.2. Полиядерные дискотические мезогены.....	418
4.2.1. Антрахиноны и фенантрены.....	418
4.2.2. Трифенилены.....	420
4.2.3. Пирены, дибензопирены, перилены и коронены.....	433
4.2.4. Труксены, их окса- и тиоаналоги.....	437
4.2.5. Дискотические мезогены с центральным ядром в виде бензоциклов и различных макроциклов.....	439
4.2.6. Дискотические мезогены с гетероциклическими центральными фрагментами.....	443
4.2.7. Металломезогены.....	449
4.2.8. Дискотические мезогены с другими центральными ядрами.....	460
Заключение.....	462
<i>Список литературы</i> .....	462

ГЛАВА 5. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ  
ДИСКОИДНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ:  
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ (Пикин С.А.)

5.1. Свойства течения нематической и колончатых фаз.....	473
5.1.1. Ориентационная неустойчивость ламинарного течения нематической жидкости.....	474
5.2. Двумерная кристаллическая решетка.....	479
5.2.1. Одноосные колончатые гексагональные фазы.....	480
5.2.2. Упругая энергия колончатых фаз.....	481
5.2.3. Акустические волны в гексагональной колончатой фазе.....	483
5.3. Термодинамика фазовых переходов в системах дискоидных молекул.....	484
5.3.1. Позиционные флуктуации в колончатых фазах.....	485
5.3.2. Взаимодействие ориентационного и позиционного параметров порядка.....	485
5.4. Индуцированная неустойчивость по отношению к изгибу молекулярных колонок.....	487
<i>Список литературы</i> .....	489

ГЛАВА 6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСКОТИЧЕСКИХ  
МЕЗОГЕНОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
(Усольцева Н.В., Аконова О.Б., Быкова В.В.).....

6.1. Проводимость и электрооптические свойства.....	491
6.2. Поверхностные явления.....	495
6.2.1. Применение дискотических мезогенов в хроматографии.....	495
6.2.2. Применение дискотических мезогенов в трибологии.....	508
6.3. Дискотические стеклующиеся материалы для применения в оптоэлектронике.....	523
6.3.1. Молекулярный дизайн стеклующихся соединений.....	525
<i>Список литературы</i> .....	533