

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

На правах
рукописи

ПОЛИЩУК Аркадий Петрович

СТРУКТУРНАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЙ
ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

01.04.07 – физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Киев – 1994



00756791 (Z)

Трудового Красного Знамени
Ордена

доктор физико-математических наук,
профессор А.И.Перцин

доктор физико-математических наук,
профессор М.В.Курик

доктор физико-математических наук,
А.А.Герасимов

Ведущая организация:
Ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский
физико-химический институт им.Л.Я.Карпова (г.Москва)

Защита диссертации состоится " ____ " _____ 1994 г.
в ____ часов на заседании специализированного Ученого Совета
Д 016.04.01 при Институте физики НАН Украины (252650, ГСП,
г. Киев-22, проспект Науки, 46).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
физики НАН Украины.

Автореферат разослан " ____ " _____ 1994 г.

Ученый секретарь специализированного Совета
кандидат физико-математических наук

В.А.Ищук

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Исследования в области жидких кристаллов (ЖК) в 1988г. перешагнули свой столетний юбилей, однако только 25 - 30 лет назад стало ясно, что ЖК - отнюдь не экзотический феномен. Они широко распространены в живой и неживой природе и нашли многочисленные практические применения в технике, медицине, биологии, химии и, конечно, в физике. Отметим, что интенсивное изучение ЖК привело к формированию теоретических представлений, составляющих неотъемлемую и важнейшую часть физики твердого тела. В последние годы феноменологические исследования ЖК уступают место исследованиям на молекулярном уровне. Такого рода исследования имеют принципиальное значение как для создания общей теории жидкокристаллического состояния, так и для объяснения конкретных физических явлений. По этой причине крайне важными становятся рентгенографические исследования, которые позволяют устанавливать как статистическое строение собственно мезофаз, так и полную молекулярную и кристаллическую структуру мезогенных соединений. Сейчас уже можно констатировать, что в рамках физики твердого тела выделяется самостоятельный раздел, именуемый "строение мезофаз". Необходимость такого введения вызвана тем, что основные свойства ЖК обусловлены надмолекулярной структурой, которая, в свою очередь, формируется совокупностью элементарных единиц. Такими структурными единицами в ЖК являются отдельные молекулы, строение которых обуславливает надмолекулярное упорядочение.

К сожалению, установление полной молекулярной структуры непосредственно в мезофазе даже при помощи современных физических методов (релаксационная ЯМР-спектроскопия, неупругое рассеивание нейтронов, дифракция рентгеновских лучей и т.д.) невозможно. Из-за "бедности" дифракционной картины мезофаз (приблизительно от одного до десяти дифракционных отображений в зависимости от типа мезофазы) объяснение полученных экспериментальных результатов неоднозначно и требует введения различных предположений (взаимное проникновение слоев, наклон молекул, их конформационная перестройка и т.д.). В этой связи важное значение приобретают рентгеноструктурные исследования мезогенных монокристаллов, где дифракционная картина несравненно богаче (тысячи дифракционных отражений), что дает возможность объективно устанавливать строение молекул и их организацию в кристалле. Наличие такой информации позволяет с большей

достоверностью выбирать модель строения мезофазы, а также выявлять структурную взаимосвязь между кристаллическим и жидкокристаллическим состояниями вещества, поскольку сохранение в ЖК анизотропных свойств, присущих кристаллу, предполагает наличие надмолекулярной структуры, в которой присутствуют в той или иной степени элементы квазикристаллического порядка. Для достоверного выявления таких ассоциатов молекул, сохраняющихся при фазовом переходе кристалл \rightarrow мезофаза, необходимы расчеты энергии межмолекулярного взаимодействия, например, методом атом-атомных потенциалов. Достоинство этого расчетного метода состоит в том, что он оперирует реальными молекулами, найденными в ходе рентгеноструктурных экспериментов на монокристаллах. Кроме того, используя структурные данные о молекуле, можно провести конформационные расчеты с целью нахождения ее минимальной энергии, что позволяет прогнозировать наиболее вероятную форму молекул в мезофазе.

Таким образом, указанные возможности использования рентгеноструктурных данных о мезогенах для развития физики жидких кристаллов на молекулярном уровне предопределяют актуальность выбранной темы исследований.

Целью работы явилось установление взаимосвязи между кристаллической структурой, конформациями молекул и мезоморфными свойствами.

Основной акцент сделан на решение следующих задач:

1. Экспериментально установить кристаллические и молекулярные структуры мезогенных соединений бензоатов и п-н-алкоксибензоатов холестерина, ряда толуидинов и металлокомплексов с основаниями Шиффа, ионных соединений на основе карбоксилатов и алкильных производных дисилоксанов.

2. Селективные свойства холестерических жидких кристаллов (ХЖК) связаны с образованием планарной текстуры и величиной шага спирали. Задача состояла в комплексном исследовании структурных особенностей холестерогенных кристаллов и их молекул, определяющих строение ХЖК и влияющих как на формирование планарной структуры, так и на шаг спирали. При этом в первую очередь учитывался характер ассоциации молекул, их анизометрия и конформационная подвижность.

3. Модель сферического свободного объема, используемая для интерпретации спектров электрон-позитронной аннигиляции, не позволяет количественно описывать экспериментальные данные. На примере кристаллов толуидина необходимо было обосновать справедливость

использования модели свободного объема, учитывающей анизотропный характер распределения пустот в исследуемой среде.

4. Мезогенные металлокомплексы Шиффа относятся к необычному классу жидкокристаллических соединений, сочетающих в себе как свойства органических ЖК, так и свойства, обусловленные присутствием атома металла. Так, например, наличие атомов меди предопределяет парамагнетизм данных объектов. Для такого класса ЖК представлялось необходимым выяснение зависимости мезоморфных свойств от конфигурации центрального металлоузла.

5. Ионные жидкие кристаллы (ИЖК) представляют собой новый класс мезогенов, где, в отличие от классических ЖК, кулоновские силы доминируют над ван-дер-ваальсовыми. Задача заключалась в установлении характера расположения катионов металла и карбоксильных групп анионов, обуславливающего анизотропное взаимодействие в ИЖК.

6. Необычность низкомолекулярных кремнийорганических соединений на основе дисилоксанов состоит в отсутствии анизометричной формы молекул, характерной для классических ЖК. Задача состояла в изучении свойств и определении конкретного строения как кристаллического, так и жидкокристаллического состояния алкильных производных дисилоксанов.

Научная новизна предложенной работы заключается прежде всего в новом методологическом подходе изучения строения мезофазы, где наряду с непосредственным исследованием жидкокристаллического состояния проводятся структурные исследования мезогенных кристаллов-предшественников этого состояния. Совокупность данных, полученных для обоих фазовых состояний, позволила выявить наличие структурной преемственности между ними, а также впервые установить строение мезофаз ряда новых мезогенных соединений.

В ходе выполнения диссертационной работы получены следующие новые результаты:

1. На основании структурных исследований ряда мезогенных кристаллов, образующих холестерические, смектические и гексагональные фазы, найдены ассоциаты молекул, характерные для данных типов мезофаз.

2. Экспериментально обнаружено образование планарной текстуры ХЖК при поэтапном плавлении монокристалла п-метилоксибензоата холестерина, где сохранявшаяся кристаллическая часть образца выполняла роль ориентирующей подложки.

3. Установлена общая модель строения холестерогенных кристаллов, включающая в себя в виде элементарных структурных единиц стопки

наиболее сильно взаимодействующих молекул. Совокупность таких стопочных ассоциатов в кристалле приводит к образованию "холестерических плоскостей", являющихся прообразами квазиэпитаксиальных слоев в ХЖК.

4. Для четных и нечетных гомологов мезогенных кристаллов толудинов выявлено различное заполнение молекулами объема элементарной ячейки, послужившее основанием для интерпретации спектров электрон-позитронной аннигиляции.

5. Для парамагнитных медных комплексов с основаниями Шиффа экспериментально установлено присутствие двух конформационных форм молекул - плоских и тетраэдрически искаженных как в кристаллическом, так и в смектическом состояниях.

6. Установлено строение бислоев в ИЖК, в состав которых входят электростатически заряженные пласты, разделенные друг от друга алкильной прослойкой.

7. Обнаружено новое строение гексагональной мезофазы в алкильных производных дисилоксанов.

Практическая значимость работы. Представленные в данной работе новые рентгеноструктурные данные о мезогенных молекулах, в первую очередь, являются необходимой базой для интерпретации результатов, полученных в ходе изучения мезофазы другими физическими методами (ИК, УФ, ЯМР, ЭПР и т.д. спектроскопия). Сочетание рентгеноструктурных и спектральных данных дает возможность проследить за изменениями структуры молекул при переходе из кристаллического в ЖК и изотропное состояние, что очень важно для интерпретации свойств на молекулярном уровне.

Разработанная программа, позволяющая осуществлять поиск оптимальной упаковки молекул в стопках с учетом их истинной формы, может быть использована для моделирования строения дискотических мезофаз, стопочных ассоциатов в ХЖК, в комплексах с переносом заряда и т.д. Данная программа прошла апробацию в ИНЭОС РАН и в Институте монокристаллов АНУ.

Наконец, накопление конкретных структурных данных о мезогенных соединениях формирует основы целенаправленного синтеза новых ЖК-композиций с заранее заданными свойствами, что представляет интерес для прикладных задач материаловедения.

На защиту выносятся:

1. Структуры 35 мезогенных кристаллов, установленных методом рентгеноструктурного анализа, на базе которых проведен поиск

структурных аспектов, присутствующих как в кристаллическом, так и в жидкокристаллическом состояниях изученных объектов.

2. Обоснование модели и компьютерное моделирование на основании реального строения молекул, показавшее возможность трансформации стопочных ассоциатов в холестерогенных кристаллах в микроспирали ХЖК.

3. Расчеты свободного пространства в мезогенных кристаллах толуидинов, позволившие доказать справедливость применения модели анизотричного свободного объема для количественного описания спектров электрон-позитронной аннигиляции.

4. Установление взаимосвязи между мезоморфными свойствами металлокомплексов с основаниями Шиффа от конфигурации центрального узла и дополнительной межмолекулярной координации атома металла.

5. Экспериментальное определение строения электростатически заряженных пластов в ионных жидких кристаллах, расположение которых способствует анизотропному распределению кулоновских сил, что обуславливает мезогенность данных соединений.

6. Установление нового строения колончатой гексагональной мезофазы в алкильных производных дисилоксанов, где собственно колонки сформированы кооперативной системой водородных связей.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на VIII и XII Европейских кристаллографических конференциях (Льеж, Франция, 1983; Москва, 1989), IV, V Международных конференциях социалистических стран по жидким кристаллам (Тбилиси, 1981; Одесса, 1983), Европейской летней конференции по жидким кристаллам (Вильнюс, Литва, 1991), V, VI Всесоюзных конференциях "Жидкие кристаллы и их практическое использование" (Иваново, 1985; Чернигов, 1988), VII, VIII Всесоюзных симпозиумах по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Пушино, 1986, Новосибирск, 1990), а также на Общественных семинарах по жидким кристаллам в Институте кристаллографии РАН, семинарах в Институте элементоорганических соединений РАН (Москва), Институте монокристаллов (Харьков) и Институте физики (Киев) НАН Украины.

Публикации. По теме диссертации автором опубликовано 39 работ, включая 3 обзора. Основные результаты изложены в работах, список которых приведен в конце реферата.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, списка цитируемой литературы из _____ наименований. Объем диссертации - _____ страниц, включая _____ рисунков и _____ таблиц.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту, обсуждены научная новизна и практическая значимость работы.

Глава I. Холестерические жидкие кристаллы.

В начале главы I кратко описаны исторические аспекты открытия жидких кристаллов и дана общая характеристика строения нематической, холестерической и смектических А и С типов мезофаз и их кристаллических прототипов. Отмечается, что в основе подхода о структурной преемственности между кристаллическим и жидкокристаллическим (ЖК) состоянием вещества лежат представления Бернала и Кроуфут [1], согласно которым кристаллическая упаковка мезогенов может являться предшественником структурной организации мезофазы или особенностей ее строения.

В § 1.1 критически проанализирована структурная систематика характера упаковки молекул в кристаллах п-н-алканоатов холестерина, при плавлении которых образуется либо монотропная, либо энантиотропная холестерическая мезофаза.

В большинстве случаев при выяснении структурной взаимосвязи между кристаллическим и ЖК состояниями используется традиционный геометрический анализ упаковок молекул. Физически более оправданным является энергетический, где на основании структурных данных о кристалле проводится расчет ЭММВ методом атом-атомных потенциалов ($U = -A_1 r^{-6} + B \exp(-ar)$). Рассчитывается взаимодействие отдельной молекулы с ее ближайшим окружением, и сумма энергий всех парных взаимодействий представляет потенциальную энергию решетки кристалла

(метод предложен А.И.Китайгородским). Знание компонент ЭММВ позволяет конкретно описать молекулярную упаковку, выделив в ней энергетически наиболее сильно взаимодействующие молекулы, группирующиеся в определенные ассоциаты (димеры, стопки, слои и т.д.). Такие энергетические соотношения позволяют с большой достоверностью находить степени свободы молекул, появляющиеся при плавлении мезогенных кристаллов.

Указанный подход впервые был применен автором для ряда монозамещенных бромбензоатов холестерина, описание которых представлено в § 1.2. Как и в случае п-н-алканоатов холестерина, в данных мезогенных кристаллах обнаружены стопки наиболее сильно взаимодействующих молекул, где расстояние между ними вдоль стопки составляет $h \approx 4.5 - 5.0 \text{ \AA}$. Полученные результаты показывают, что стопочная организация молекул в исследованных холестерогенных кристаллах является одной из основных структурных единиц, совокупность которых образует холестерические плоскости (рис.1), являющиеся прообразами квазинематических слоев в ХЖК. При этом собственно стопки можно рассматривать как зародыши микроспиралей, сумма которых формирует макроспираль холестерической мезофазы.

Бензоат холестерина (БХ) - это соединение, для которого впервые обнаружили ЖК состояние. Уникальность этого вещества проявилась еще в том, что для него существуют шесть полиморфных модификаций, для трех из которых автором проведено полное рентгеноструктурное исследование (табл. 1). Структурное изучение БХ (§ 1.3) показало, что данный объект характеризуется разнообразием упорядочения молекул, что редко встречается в холестерогенных кристаллах, однако стопочная организация молекул наблюдается во всех изученных модификациях I - III .

В отличие от н-алканоатов и монозамещенных бензоатов холестерина, где стопки молекул образуют холестерические плоскости, чередующиеся через $\approx 5.0 \text{ \AA}$, в ромбической (II) и моноклинной (III) модификациях БХ стопки молекул формируют холестерические плоскости с периодичностью $h \approx 3.0 \text{ \AA}$ (рис.2). Заметно меньшее значение h объясняется сдвигом стопок друг относительно друга, хотя расстояние между молекулами в отдельной стопке составляет $\approx 6.0 \text{ \AA}$. Напомним, что расстояние между квазинематическими слоями в ХЖК вдоль оси спирали принято считать постоянным ($h \approx 5.0 \text{ \AA}$). Наличие в БХ холестерических плоскостей (прообразы квазинематических слоев) с периодичностью

≈3.0 Å - расширяет модельное представление о возможном характере расположения молекул в холестерике (детально эта проблема обсуждена в § 1.7).

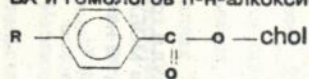
Анализ молекулярных структур полиморфных модификаций I-III позволил установить конформационные степени свободы молекул БХ. Наибольшая конформационная подвижность проявляется при вращении вокруг эфирной связи C(3)-O(3), где торсионный угол C(2)-C(3)-O(3)-C(28) = φ_2 (рис 3) может варьировать в пределах 80 - 160°. В этом интервале конформационная энергия молекул изменяется не более, чем на 0.5 ккал/моль, а сами молекулы фактически не меняют своей анизотричной формы (рис.3). Это позволяет считать, что в кристаллическом состоянии БХ проявляется многообразие конформационных форм молекул, которые с большой вероятностью реализуются в мезофазе, поскольку энергетические затраты на изменение конформации малы.

Структурное исследование (табл.1) гомологического ряда п-алкоксибензоатов холестерина отражено в § 1.4. Установлено, что кристаллы гомологов C₁, C₂, C₄-C₆, образующие энантиотропную холестерическую мезофазу, характеризуются также наличием энергетически выделяющихся стопок молекул, из которых сформированы холестерические плоскости. Период повторяемости таких плоскостей вдоль направления, перпендикулярного им, колеблется от 3.8 до 5.5 Å, что еще раз указывает на непостоянство величины h.

Особенностью гомологов C₈ и C₁₆ является образование ими наряду с холестерической фазой смектической А мезофазы (См А). Кристаллическая упаковка этих гомологов, как и подавляющее большинство мезогенных кристаллов, характеризуется антипараллельным расположением молекул, но при этом в них выделяются наклонные слои. Расчеты ЭММВ показали, что внутрислоевая энергия превышает межслоевую в 3.5 раза для C₈ и в 8 раз для C₁₆ гомолога. Полученные результаты доказывают, что наличие четко энергетически выделяющихся слоев в C₈ и C₁₆ является одним из важнейших факторов, определяющих появление

Таблица 1

Кристаллографические данные полиморфных модификаций
БХ и гомологов п-н-алкоксибензоата холестерина



(chol - остаток молекулы холестерина)

№	R	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α°	β°	γ°	Пр.гр.,z	V(Å ³)	R-ф.р.*
I	H	10.520(3)	10.520(3)	54.42(2)	90	90	90	P4 ₁ 2 ₁ 2, 8	6023(6)	0.106
II	H	5.941(1)	9.473(1)	53.772(5)	90	90	90	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , 4	3026(1)	0.098
III	H	19.516(1)	6.067(1)	27.828(2)	90	116.45(1)	90	C2, 4	2950(1)	0.071
IV	OCH ₃	11.030(4)	11.080(4)	13.082(4)	75.69(3)	83.52(3)	77.12(3)	P1, 2	1507(2)	0.067
V	OC ₂ H ₅	10.742(3)	9.984(3)	15.096(4)	90	105.93(2)	90	P2 ₁ , 2	1557(1)	0.044
VI	OC ₄ H ₉	10.918(3)	10.582(3)	30.194(9)	90	90	90	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , 4	3488(3)	0.062
VII	OC ₅ H ₁₁	11.173(1)	10.883(3)	28.430(4)	90	90	90	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , 4	3441(2)	0.061
VIII	OC ₆ H ₁₃	35.95(1)	7.584(2)	13.341(5)	90	94.76(3)	90	C2, 4	3625(3)	0.072
IX	OC ₈ H ₁₇	19.004(8)	10.601(5)	19.701(8)	90	111.18(3)	90	P2 ₁ , 4	3701(5)	0.068
X	OC ₁₆ H ₃₃	20.977(1)	10.455(1)	21.748(1)	90	97.25(1)	90	P2 ₁ , 4	4732(1)	0.129

R-ф.р.* - R-фактор расходимости

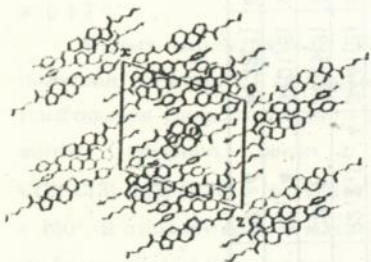


Рис. 1 Упаковка молекул в кристаллической структуре 4-бромбензоата холестерина. Молекулы, изображенные линиями разной толщины, расположены в холестерических плоскостях, чередующихся вдоль оси z через $\approx 4.8 \text{ \AA}$.

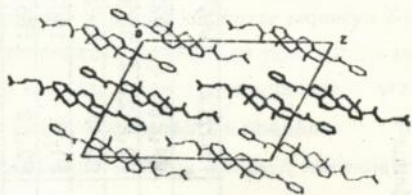


Рис. 2 Расположение молекул в моноклинной модификации БХ, где периодичность холестерических плоскостей вдоль оси z составляет $\approx 3.0 \text{ \AA}$. Аналогичная периодичность наблюдается для ромбической модификации БХ.

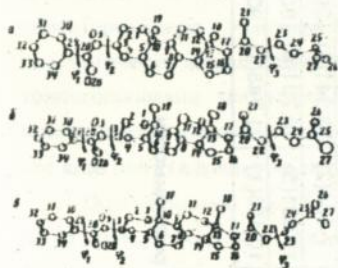


Рис. 3 Молекулярное строение БХ в тетрагональной (а), ромбической (б) и моноклинной (в) модификациях.



Рис. 4 Упаковка молекул в кристаллической структуре МОБХ (C_1 -гомолог). Молекулы на разных высотах по оси x образуют холестерические плоскости.

смектической мезофазы. Очевидно, что при образовании См А фазы наклон молекул исчезает, но слоистая структура кристаллов наследуется мезофазой. Более того, хвосты молекул в исследованных кристаллических объектах находятся в "жидком состоянии", о чем свидетельствуют высокие значения параметров тепловых колебаний концевых атомов, величины которых в 5 - 7 раз превышают аналогичные тепловые параметры в жестком стероидном ядре. В ходе нагревания кристаллов этот фактор способствует свободному скольжению слоев друг относительно друга, что является необходимым для формирования ЖК состояния данного типа.

При описании полиморфных модификаций БХ в § 1.3 отмечалась высокая конформационная подвижность молекул, связанная с разворотом бензоатного фрагмента вокруг эфирной связи (угол φ_2 , рис.3). Этот факт нашел свое подтверждение в ИК спектральных исследованиях как кристаллов полиморфных модификаций, так и ХЖК при различных температурах. В § 1.5 проведен анализ ИК-спектров кристаллов тетрагональной (I) и ромбической (II) модификаций БХ, который показал их различие в области поглощения карбонильной группы $C=O$. Частоты соответствующих полос поглощения кристаллов I и II при комнатной температуре оказались различными: 1706 см^{-1} для I ($\varphi_2=154^\circ$) и 1712 см^{-1} для II (85°). При медленном нагреве кристаллов I, II полоса поглощения расщепляется ($1708, 1709\text{ см}^{-1}$) и в ходе дальнейшего нагрева наблюдается перераспределение интенсивностей компонент дублета, и, наконец, при переходе в мезофазу в спектре остается одна полоса с максимумом 1719 см^{-1} . Полученные результаты показывают, что дублетная структура поглощения в области $C=O$ группы в кристаллах I, II обусловлена набором конформаций молекул, связанных с разворотом бензоатного фрагмента с преобладанием двух из них, которые реализуются по отдельности в указанных кристаллах при комнатной температуре.

Наблюдение одной полосы поглощения $C=O$ в области мезофазы свидетельствует, что в ХЖК присутствуют молекулы преимущественно одной конформации. Однако в области существования ХЖК ($145 - 178^\circ\text{C}$) замечена тенденция к ее сужению и увеличению интенсивности при

нагревании до температуры ≈ 160 °С, т.е. указанное явление происходит не при самой низкой температуре существования мезофазы. Дальнейший рост температуры приводил к уширению этой полосы и падению ее интенсивности вплоть до перехода в изотропную жидкость (ИЖ). Интересно, что при ≈ 160 °С наблюдается наиболее узкая полоса селективного отражения, которая имеет немонотонную зависимость от температуры, что обусловлено изменением упорядочения молекул в мезофазе. Одной из вероятных причин такого поведения является присутствие в мезофазе поворотных конформеров молекул, связанных с различной величиной угла ψ_2 . Действительно, при образовании ХЖК различные конформеры, наблюдаемые в кристаллическом состоянии, частично сохраняются в начальном интервале существования мезофазы, что ухудшает степень ориентационного упорядочения в этом температурном интервале. С увеличением температуры (≈ 160 °С) мезофаза становится более однородной в конформационном плане, что влечет за собой более высокую степень упорядочения. При дальнейшем повышении температуры степень упорядочения ухудшается из-за увеличения роли теплового фактора. Отметим, что подобный эффект наблюдали в мезофазе 4-нитроциклопентаноата холестерина, где присутствие различных поворотных S-цис и S-транс- изомеров (дублетная полоса C=O) ухудшало степень ориентационного упорядочения ХЖК. В случае БХ аномальное поведение полуширины селективного отражения может быть также частично связано с макроэффектами, т.е. возникновением неоднородностей шага спирали. Очевидно, что указанные причины взаимосвязаны и разделить их вклад в наблюдаемый эффект сложно, однако ясно, что конформационные изменения молекул играют в этом случае не последнюю роль.

Проведенные структурные исследования показывают, что кристаллы холестериков содержат холестерические плоскости, которые можно рассматривать как прообразы квазинематических слоев. Расстояние между этими плоскостями варьируется от ≈ 3.0 до 6.0 Å. Существенно, что в подавляющем большинстве случаев эти холестерические плоскости построены стопками антипараллельных молекул. Внутри стопочных

ассоциатов молекулы достаточно эффективно связаны, что доказано расчетами ЭММВ.

Известно, что физическая обоснованность выбора наиболее прочно связанных фрагментов структуры (стопки, слои) находит свое подтверждение в габитусе кристаллов. Холестерогенные кристаллы, где четко выделяются стопки молекул, за редким исключением имеют форму игл или вытянутых пластинок, т.е. направление вытянутости совпадает с направлением стопок. В этой связи получение качественной планарной текстуры при плавлении таких кристаллов затруднено, поскольку множество иглоподобных кристалликов невозможно одновременно расположить перпендикулярно подложке. Именно направление стопок, т.е. направление, перпендикулярное холестерическим плоскостям, должно определять ориентацию оптической оси ХЖК при отсутствии каких-либо других ориентирующих воздействий. Для получения в этом случае планарной текстуры очень часто применяют сдвиг покровных стекол, поскольку такое механическое воздействие наиболее эффективно ориентирует микроспираль в одном направлении.

В случае кристалла п-метоксибензоата холестерина (МОБХ , табл.2,) удалось наблюдать образование планарной текстуры без каких-либо ориентирующих воздействий. Описание этого эксперимента приведено в § 1.6 , где указывается, что холестерические плоскости (рис.4) в данном кристалле оказались параллельными развитой грани (101). Это позволило указанный монокристалл, находящийся на покровном стекле, поместить развитой гранью на сплошной нагреватель в поляризационном микроскопе. За счет вертикального градиента температуры достигалась ситуация, в которой нижняя часть монокристалльного образца толщиной более 100 мкм плавилась с образованием слоя холестерической фазы, а верхняя оставалась в твердокристаллическом состоянии. При образовании границы раздела кристалл-мезофаза слой холестерика всегда приобретал характерный вид планарной текстуры. При полном расплавлении монокристалла образовывалась конфокальная текстура, в которой фактически отсутствовали участки с планарной ориентацией молекул. Особо подчеркнем, что планарная текстура достигалась именно за счет

существования верхней поверхности твердого монокристалла, а не из-за специального ориентирования, т.е. в данном случае ориентирующим фактором выступала кристаллическая часть нерасплавленного монокристалла. Таким образом, проведенный эксперимент показывает, что холестерические плоскости могут трансформироваться в квазинематические слои ХЖК, тем самым доказывая существование структурной приемственности между этими двумя фазовыми состояниями.

В предыдущих параграфах отмечалось, что стопки молекул, формирующие холестерические плоскости, можно рассматривать как зародыши микроспиралей. Однако между этими двумя структурными единицами существует принципиальное различие. В ХЖК длинные оси молекул в микроспиралах развернуты друг относительно друга на небольшой угол ($\approx 30^\circ$), что равноценно развороту на этот же угол соседних квазинематических слоев. В кристаллических стопках таких разворотов быть не может, молекулы в них расположены строго параллельно или антипараллельно. В связи с этим принципиальным было выяснение возможности трансформации кристаллических стопок в микроспираль ХЖК. С этой целью в § 1.7 было проведено моделирование спиральной структуры ХЖК. В качестве примера стопки, построенной из реальных молекул, выбрана стопка молекул БХ.

Для расчета строения изолированной стопки была специально составлена программа на языке ФОРТРАН, которая адаптирована для IBM PC/AT. Программа позволяла находить оптимальную упаковку молекул в стопке, отвечающую минимуму ЭММВ. Энергия рассчитывалась в атомном приближении с использованием потенциала "б-ехр". В ходе поиска минимума варьировались шесть параметров: ρ - расстояние от центра тяжести молекул до оси стопки, h - расстояние между проекциями на ось стопки центров тяжести соседних молекул, γ - угол между проекциями длинных осей соседних молекул на плоскость, перпендикулярную оси стопки, а также три эйлеровых угла (θ , ϕ , ψ), определяющих ориентацию системы координат молекулы относительно системы координат стопки.

Расчеты показали, что наиболее выгодным является близкое к антипараллельному расположение молекул в стопке, где $h \approx 2.98 \text{ \AA}$. Это

соответствует расстоянию между холестерическими плоскостями в ромбической и моноклинной модификациях БХ (§ 1.3). При этом направление взаимного поворота длинных осей молекул в спирали против часовой стрелки оказалось предпочтительней аналогичного поворота по часовой стрелке ($U_{\text{спир лев.}} = -10.9$; $U_{\text{спир прав.}} = -6.4$ ккал/моль), т.е. молекулы образуют левую спираль, что совпадает с реальным знаком холестерической мезофазы БХ. Минимальный угол закручивания $\gamma = 3.6^\circ$ на полпорядка превышает угол закручивания в реальных холестериках. Такое расхождение связано с расчетом отдельной изолированной стопки, но если учесть аналогичные стопки, входящие в окружение исходной (такие расчеты пока ограничены возможностями существующих ЭВМ), то молекулам в исходной стопке будет труднее осуществлять взаимный разворот, что приведет к меньшим значениям угла γ .

Таким образом, проведенное моделирование с учетом истинной молекулярной структуры БХ показало возможность трансформации кристаллических стопок в микроспирали, при этом энергетически наиболее выгодной является микроспираль с приблизительно антипараллельной укладкой молекул и строго определенным их закручиванием (левая спираль). Очевидно, что величина шага микроспирали P , сформированной из спиральных стопок, будет зависеть как от угла закручивания γ , так и от расстояния h между молекулами в стопке; $P = 2lh/\gamma$, где h есть аналог расстояния между квазинематическими плоскостями в ХЖК. В этой связи отметим, что постоянство величины h в ХЖК представляется не совсем корректным, поскольку структурные данные и компьютерное моделирование свидетельствуют, что она может меняться в пределах $\approx 3.0 - 6.0 \text{ \AA}$ (последнее значение получено в ходе моделирования спиральных стопок при строгом расположении молекул на оси ; $\rho = 0$). При реальных значениях шага спирали в ХЖК ($3000 - 5000 \text{ \AA}$) даже незначительное изменение h может привести к заметным изменениям величины P . Однако в конечном итоге характер поведения шага спирали определяется температурной зависимостью отношения h/γ , которое может зависеть от конформационных изменений молекул.

В последнее десятилетие активно развиваются исследования молекулярных систем методом электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА). Использование ЭПА позволяет получать уникальную информацию о локальной структуре и динамических процессах, характеризующихся малыми временами ($\approx 10^{-10}$ - 10^{-8} сек) в упорядоченных, неупорядоченных и частично упорядоченных молекулярных средах. Однако развитие ЭПА как структурно чувствительного метода сдерживается неоднозначностью интерпретации результатов аннигиляционных экспериментов.

В § 2.1 дан анализ состояния проблемы изучения микроструктуры ЖК методом ЭПА. Отмечается, что в мезофазе, как правило, имеют место два механизма аннигиляции медленных позитронов:

- а) квазисвободное соударение с электронами окружающей среды ;
- б) образование атома позитрония (P_S).

Распад P_S в молекулярных системах рассматривают в основном с помощью нескольких моделей, описывающих влияние температуры, плотности среды, фазовых переходов и т.д. на свойства P_S , которые можно объединить под общим названием модели " свободного объема " (CO). Все эти модели рассматривают зависимость времени жизни P_S от размеров CO с точки зрения взаимодействия локализованного в ловушке P_S с окружающей средой. Ловушками для атома P_S как раз являются ячейки CO . Размер этих ячеек может быть оценен из экспериментальных данных времени жизни P_S или полуширины узкой компоненты аннигиляционного излучения (УКАИ). Однако модели CO в сферическом приближении, которые применяются для интерпретации этих экспериментальных данных, не позволяют достичь количественного согласия с реальными размерами пустот в мезогенах, сопоставимых с величинами межмолекулярных расстояний (≈ 5 - 6 \AA). В этой связи авторы работы [2] разработали модель CO , учитывающую анизотрию локальной упаковки молекул.

Для проверки этой модели в § 2.2 представлены результаты рентгеноструктурного исследования гомологического ряда толуидинов

(табл.2), для которых в поликристаллических образцах методом ЭПА обнаружено альтернирование CO (рис.5). Считается, что наблюдаемое альтернирование связано с изменением упаковки молекул, которое формирует ячейки CO, где происходят аннигиляционные процессы. Модель анизометричного (несферичного) CO будет экспериментально обоснована, если в данных кристаллах обнаружится подобное альтернирование CO, выявленное рентгеноструктурным методом.

Для анализа CO, т.е. пустот, присутствующих в изученных монокристаллических образцах, проведены расчеты, в ходе которых величины кристаллических пустот оценивали на основании срезов, перпендикулярных длинным осям ячеек. Толщина срезов определялась размерами элементарного кубика $l=0.5 \text{ \AA}$ ($V_{\text{куб.}}=0.125 \text{ \AA}^3$), при этом разбиение осей в каждом гомологе осуществлялось таким образом, чтобы объем кубика во всех случаях оставался постоянным. Это позволило корректно проводить сравнение пустот в срезах для всех кристаллических структур. Результаты расчета, представленные на рис.6, показывают, что у четных гомологов наблюдаются большие величины CO, чем у нечетных, хотя это различие выражается для высших гомологов $C_8 - C_{10}$. При этом в нечетных гомологах объем, занятый молекулами,

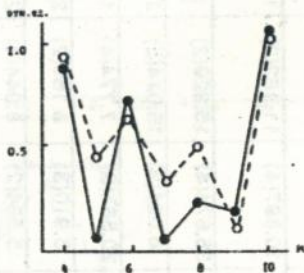
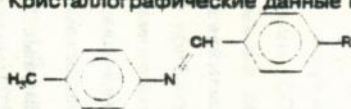


Рис.5 Свободный объем по данным аннигиляционных экспериментов в твердой фазе толуидинов :

O- $\tau_{21/2}$. ●- I_N / Γ_N^I ; N- номер гомолога.

Таблица 2**.

Кристаллографические данные гомологического ряда толуидинов



81

№	R	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α°	β°	γ°	Пр.гр Z	V(Å ³)	R- ф.р.*
XI	OC ₄ H ₉	10.897(4)	11.162(2)	14.489(1)	88.94(1)	70.51(3)	72.47(3)	P1, 4	1577.6(4)	0.071
XII	OC ₅ H ₁₁	35.674(4)	15.329(2)	6.091(5)	90	90	90	P _{вса} , 8	3330(3)	0.085
XIII	OC ₆ H ₁₃	6.024(3)	15.014(5)	19.394(5)	83.22(2)	88.50(4)	86.06(4)	P1, 4	1737(5)	0.050
XIV	OC ₇ H ₁₅	20.587(3)	7.774(4)	11.872(3)	90	102.51(2)	90	P2 _{1/c} 4	1854(1)	0.045
XV	OC ₈ H ₁₇	5.910(3)	8.165(2)	20.759(5)	86.73(2)	90.70(3)	105.03(3)	P1, 2	965(2)	0.045
XVI	OC ₉ H ₁₉	5.584(2)	8.044(4)	24.109(9)	80.19(2)	90.84(3)	107.23(4)	P1, 2	1018(3)	0.064
XVII	OC ₁₀ H ₂₁	5.877(2)	8.272(2)	22.818(4)	90.74(2)	92.70(2)	103.54(2)	P1, 2	1077(1)	0.062

*R-ф.р. - R-фактор расходимости

** Гомологи C₈, C₉ приведены не в стандартной установке, которая выбрана для облегчения расчетов свободного объема.

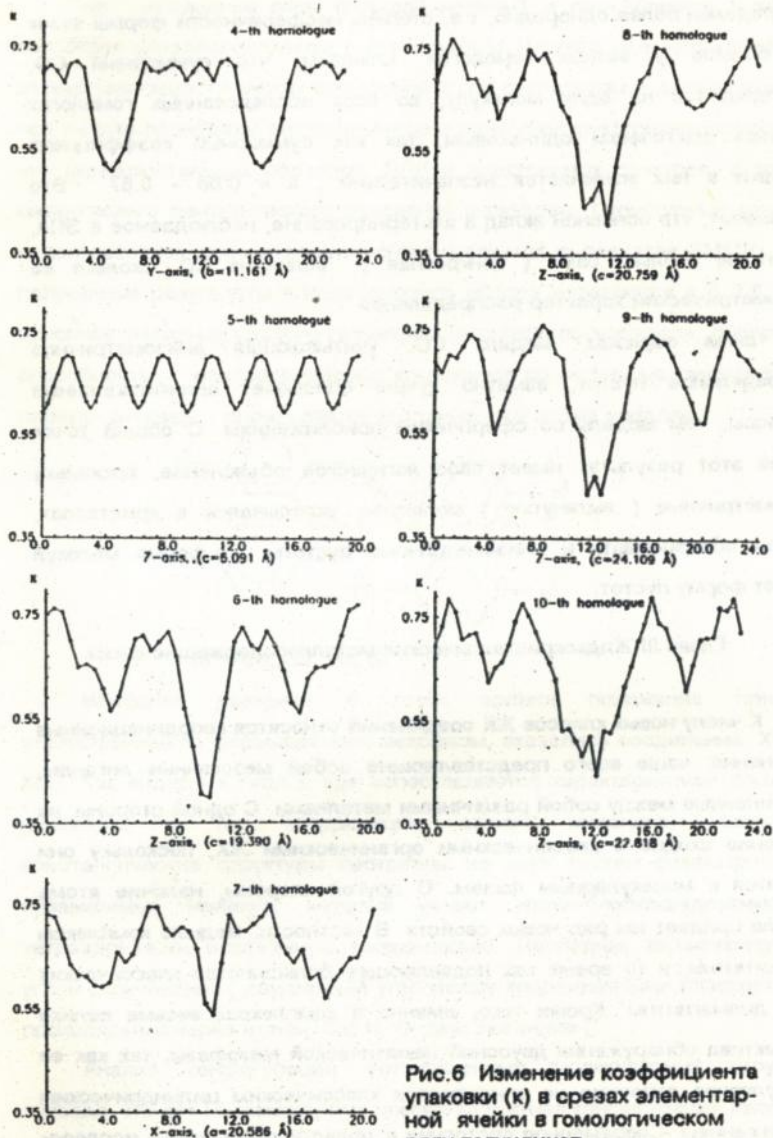


Рис.6 Изменение коэффициента упаковки (k) в срезах элементарной ячейки в гомологическом ряду толуидинов.

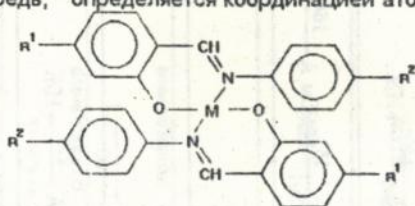
распределен более однородно, т.е. степень несферичности формы ячеек СО больше у четных гомологов. Отметим, что суммарный СО, приходящийся на одну молекулу, во всех исследованных гомологах оказался фактически одинаковым, так как суммарный коэффициент упаковки в них изменяется незначительно : $k \approx 0.66 - 0.67$. Это доказывает, что основной вклад в альтернирование, наблюдаемое в ЭПА, вносит не столько сама (конкретная) величина СО, сколько ее анизометрический характер распределения.

Таким образом, модель СО, учитывающая анизометричное распределение пустот, заметно лучше описывает аннигиляционные процессы, чем модель со сферичеким приближением. С общей точки зрения этот результат имеет свое логическое объяснение, поскольку анизометричные (вытянутые) молекулы, укладываясь в кристаллах, должны образовывать и анизометричные пустоты, т.е. форма молекул диктует форму пустот.

Глава III. Жидкокристаллические металлосодержащие фазы.

К числу новых классов ЖК соединений относятся координационные соединения, чаще всего представляющие собой мезогенные лиганды, объединенные между собой различными металлами. С одной стороны, их поведение сходно с классическими органическими ЖК, поскольку они относятся к молекулярным фазам. С другой стороны, наличие атома металла придает им ряд новых свойств. В частности, медные комплексы парамагнитны, в то время как подавляющее большинство классических ЖК - диамагнитны. Кроме того, именно в комплексах весьма велика перспектива обнаружения двуслойной нематической мезофазы, так как ее молекулярное строение не описывается классическим цилиндрическим приближением. Современное состояние в области структурных исследований всевозможных ЖК металлокомплексов анализируется в §§ 3.1-3.5.

В последние годы большой научный и практический интерес вызывают металлокомплексы с основаниями Шиффа. Для установления взаимозависимости между структурой и ЖК свойствами в диссертационной работе проведены систематические рентгеноструктурные исследования монокристалльных образцов, ЭПР и электронных спектров, а также малоуглового рентгеновского рассеяния мезофазы. Структурные данные использовались для конформационных расчетов и расчетов ЭММВ. Все полученные результаты в виде краткого обзора излагаются в § 3.6, где основное внимание уделено геометрии металлхелатного узла, поскольку способность рассматриваемых комплексов проявлять мезоморфизм, в первую очередь, определяется координацией атома металла.



$M = Cu, Co, Pd, Ni$

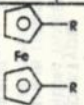
Наиболее важными с точки зрения понимания причин, ответственных за формирование мезофазы, оказались соединения XVIII, XIX. Как видно из табл.3, где сопоставляются характеристики фазовых переходов и тип координации атомов металлов, указанные кристаллические структуры построены из двух систем симметрически независимых молекул, которые имеют транс-плоскоквадратную и тетраэдрически искаженную координацию. Последняя характеризуется углом скручивания (двугранный угол между координатными плоскостями, проходящими через атомы Cu, N, O двух лигандов).

Анализ конфигурации установленных молекулярных структур показал, что для мезоморфизма плоскоквадратная конфигурация является предпочтительней по сравнению с тетраэдрической. В первом случае молекулы характеризуются максимально вытянутой формой в силу

Таблица 3.

Фазовые переходы и тип координации атомов металлов в комплексах с основаниями Шиффа.

N	M	R ¹	R ²	Фазовые переходы (°C)	Координация металла	R-фактор расходимости
XVIII	Cu	OC ₇ H ₁₅	OCH ₃	K $\xrightarrow{133}$ См А $\xrightarrow{140}$ ИЖ	Плоская+тетраэдрически искаженная	0.052
XIX	Cu	OC ₇ H ₁₅	OC ₅ H ₁₁	K $\xrightarrow{148}$ См С $\xrightarrow{151}$ См А $\xrightarrow{166}$ ИЖ	Плоская+тетраэдрически искаженная	0.084
XX	Co	OC ₇ H ₁₅	OCH ₃	K $\xrightarrow{137}$ ИЖ	Тетраэдрическая	0.093
XXI	Co	OC ₃ H ₇	OC ₇ H ₁₅	K $\xrightarrow{122}$ ИЖ	Октаэдрическая	0.100
XXII *	Rd	OC ₇ H ₁₅	OCH ₃	K $\xrightarrow{203}$ См А $\xrightarrow{226}$ ИЖ	Плоская	0.052
XXIII	Ni	OC ₇ H ₁₅	OCH ₃	K $\xrightarrow{138, 155}$ ИЖ две точки плавления	Плоская	0.053

XXIV	Cu	OC ₇ H ₁₅	F	K $\xrightarrow{130}$ См А $\xrightarrow{150}$ ИЖ	Квадратно-пирамидальная	0.086
XXV **	Cu	OC ₇ H ₁₅	CH ₃	K $\xrightarrow{150}$ ИЖ \rightarrow См А охлаждение	Квадратно-пирамидальная	0.063
XXVI	Cu	OC ₇ H ₁₅	CN	K $\xrightarrow{202}$ ИЖ $\xrightarrow{190}$ Н охлаждение	Квадратно-бипирамидальная	0.071
XXVII	Cu	OC ₇ H ₁₅	NO ₂	K $\xrightarrow{220}$ ИЖ	Квадратно-бипирамидальная	0.067
XXVIII	Cu	H	COOPh- OC ₉ H ₁₉	K $\xrightarrow{196}$ Н $\xrightarrow{201}$ ИЖ	Плоская, но близка к квадратно-бипирамидальной	0.066
XXIX***				K $\xrightarrow{210}$ Н $\xrightarrow{220}$ ИЖ		0.086

* Наблюдается фазовый переход в кристалле при 128 °С .

** СмА фаза образуется перед самым началом кристаллизации.

***R = C=N-N=CH-Ph-COO-Ph-OC₃H₇

Me

параллельности длинных осей лигандов (угол скручивания 0°). Во втором случае тетраэдрическая координация приводит к взаимному развороту лигандов, в результате чего молекулы теряют свою анизометрическую форму и способность подстраиваться друг под друга для образования мезофазы. Так, угол между длинными осями лигандов в тетраэдрически искаженной молекуле соединения XVIII составляет $\sim 20^\circ$, но наиболее ярко уменьшение анизотропии проявилось в тетраэдрическом комплексе кобальта (XX), в котором аналогичный угол разворота составляет $\sim 100^\circ$ (рис 7) Подобный разворот лигандов установлен и для Zn комплекса, имеющего лиганды комплекса XX (соединения изоструктурны). Октаэдрическая координация также приводит к отсутствию анизометричной формы молекул, что было доказано в ходе изучения комплекса XXI (табл.3).

Присутствие в комплексах XVIII, XIX двух типов координации Си свидетельствует о конформационной жесткости координационного узла. Не исключено, что в смектической мезофазе могут присутствовать как плоские, так и тетраэдрически искаженные молекулы. Это предположение подтверждено результатами исследований этих комплексов методом ЭПР, которые были проведены под руководством профессора Овчинникова И.В. в Казанском физико-техническом институте. Для интерпретации спектров в мезофазе решающую роль сыграло спектральное изучение монокристалльного образца XVIII. Несмотря на присутствие разных типов комплексов, спектр ЭПР характеризуется одной линией лоренцевой формы при всех ориентациях монокристалла XVIII. При этом значения g-факторов и их направления не соответствуют магнитным параметрам отдельных комплексов, а являются результатом частичного усреднения за счет спинового обмена молекулярных g-факторов. Знание структуры кристалла XVIII позволило воспроизвести молекулярные магнитные параметры каждого из двух типов комплексов. Эти восстановленные значения g-факторов дали возможность интерпретировать спектры ЭПР всех Си комплексов в различных фазовых состояниях. Установлено, что изотропный расплав состоит фактически из плоских молекул, дающих в спектре ЭПР лишь одну линию. В смектической фазе присутствуют уже две независимые линии с g-

факторами, близкими к восстановленным значениям g -факторов плоских и тетраэдрически искаженных молекул.

Конформационные изменения металлоузла (плоская \rightarrow тетраэдрически искаженная координация), возникающие у части молекул в ходе фазового перехода жидкость \rightarrow мезофаза, свидетельствуют об энергетической выгоде плоских молекул. Это нашло свое подтверждение при расчете конформационной энергии на основе реальных молекулярных структур соединения XVIII. Оказалось, что конформационная энергия плоских молекул на ~ 5 ккал/моль меньше тетраэдрически искаженных.

Таким образом, в мезофазе Cu комплексов, как и в кристаллах XVIII и XIX, реализуются два типа координации атомов металла. При этом тетраэдрически искаженные молекулы, хотя и в меньшей степени, чем плоские, но все-таки достаточно анизотричны, чтобы сосуществовать совместно с плоскими, формируя конформационно гетерофазную мезофазу. Это стало возможно, поскольку взаимный разворот длинных осей лигандов в тетраэдрически искаженных Cu комплексах ($\sim 20^\circ$ в XVIII и $\sim 10^\circ$ в XIX) не столь велик, как в классическом тетраэдрическом комплексе Co ($\sim 100^\circ$). Отсутствие же анизотричной формы в комплексах кобальта и цинка делает невозможным формирование ими ЖК состояния.

Упаковка молекул в кристаллах XVIII, XIX характеризуется слоевым упорядочением (рис.8), где внутрислоевая энергия превышает межслоевую в 3-5 раза. Это предопределяет смектический мезоморфизм данных соединений, а малоугловое рентгеновское рассеяние свидетельствует, что толщина слоев $d_{XVIII}=23.6$ и $d_{XIX}=26.0 \text{ \AA}$ определяется не общей длиной трансидных молекул, а размерами их лигандов. Такая периодичность мезофазы обусловлена укладкой молекул по типу выступ-впадина, что характерно для самих кристаллических структур (рис.8), где межслоевые расстояния в XVIII (21.8 \AA) и в XIX (24.7 \AA) близки к толщине слоев в мезофазах.

С целью подтверждения важности транс-плоскоквадратной координации атома металла для реализации ЖК свойств было проведено структурное и спектральное исследование Pd комплекса XXII (табл.3),

имеющего лиганды комплекса XVIII. Установлено, что замена Cu на Pd не приводит к существенному изменению структуры глоских молекул. Однако, в отличие от кристаллов XVIII ; XIX , в которых присутствуют как плоские, так и тетраэдрически искаженные молекулы, кристаллическая структура XXII построена только из плоских молекул. Причем транс-плоскоквадратная координация атома Pd остается неизменной во всех

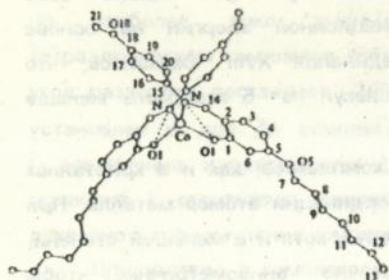


Рис.7 Молекулярная структура тетраэдрического комплекса кобальта (XX).

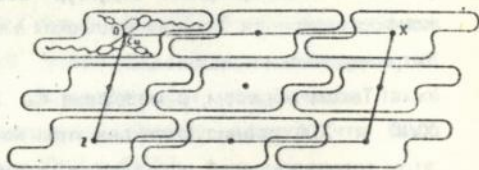


Рис.8 Расположение молекул в кристалле XVIII, находящихся в центрах симметрии. Молекулы укладываются по типу выступ-впадина. Аналогичный характер упаковки наблюдается и для молекул, находящихся на осях второго порядка.

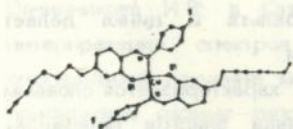


Рис.9 Структура молекулы комплекса меди XXIV и упаковка центральных частей комплексов в кристалле. Пунктиром обозначены центросимметричные димеры.

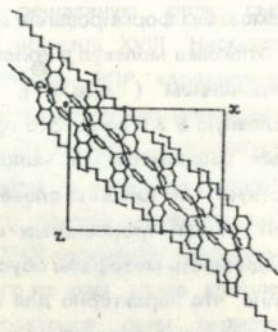


Рис.10 Упаковка молекул глазами в кристаллическом комплексе XXVI. Показан только центральный глаз, толщина которого определяется поперечными размерами молекул.

фазовых состояниях. Об этом свидетельствует присутствие полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}}=402$ нм в электронных спектрах обеих кристаллических модификаций, раствора и застеклованной мезофазы.

Слоистое расположение молекул в Pd комплексе подтверждено расчетами ЭММВ ($U_{\text{Cu}}/U_{\text{межсл}} \sim 5$). Как и в структурах XVIII, XIX, укладка молекул в XXII осуществляется по типу выступ-впадина. Характерные признаки такой упаковки сохраняются и в мезофазе, где толщина смектических слоев совпадает с аналогичной величиной в Cu комплексе XVIII (23.6 Å).

Неожиданным оказалось отсутствие мезоморфизма в Ni комплексе XXIII (табл.3), который изоструктурен Pd комплексу XXII. Кристаллы XXIII имеют две точки плавления - 138 и 155 °С. После первого плавления образуется темно-зеленая изотропная аморфная масса, внешний вид которой мало изменяется при втором фазовом переходе. Примечательно, что при повторном нагреве (через сутки) охлажденного расплава XXIII фазовый переход наступает при 348 °С и сопровождается разложением вещества. Установлено, что при фазовом переходе 138 °С исходное диамагнитное соединение никеля становится парамагнитным, что обусловлено изменением координации атома металла (плоские молекулы становятся неплоскими). Аналогичная ситуация возникает и при нагреве образца до 160 °С. Такое изменение координации, сопровождающееся потерей анизометричной формы молекул, является неблагоприятным для формирования ЖК состояния. Наконец, отметим, что при фазовых переходах возможна полимеризация вещества, что приводит как к отсутствию ЖК свойств, так и к высокой повторной точке плавления (348 °С).

Общезвестно, что плоскоквадратная координация Cu очень часто дополняется до тетрагонально-пирамидальной или октаэдрической за счет дополнительного межмолекулярного взаимодействия, которое в значительной мере имеет электростатический характер. На примере комплексов XXIV - XXVII (табл.3) проанализировано влияние дополнительной координации на ЖК свойства.

В изоструктурных кристаллах XXIV, XXV атомы Cu имеют транс-плоскоквадратную координацию, которая дополняется до квадратно-пирамидальной за счет межмолекулярного взаимодействия Cu ... O (атом O,

нходящийся в металлоузле, принадлежит соседней молекуле) 2.60 и 2.62 Å соответственно для XXIV и XXV. Такое дополнительное взаимодействие приводит к образованию центросимметричных димеров (рис 9), которые формируют слоевую структуру. Расчеты ЭММВ показали, что слои выделяются достаточно четко ($U_{сл}/U_{межсл}=3.5$ для XXIV и 4.5 для XXV), чтобы эти соединения образовывали смектическую мезофазу. Однако энантиотропная СМА фаза наблюдается только для XXIV (табл.3). При тщательном изучении соединения XXV удалось зафиксировать монотропную смектическую фазу, которая появляется в очень узком временном и температурном интервале перед самым началом кристаллизации образца. Различное мезоморфное поведение изоструктурных соединений XXIV, XXV объясняется разной энергией диссоциации координационных димеров. Это подтверждается расчетами ЭММВ: $U_{дим}(XXIV)=-13.9$; $U_{дим}(XXV)=-15.2$ ккал/моль. Отрицательное влияние на мезоморфизм димерной организации в комплексах XXIV, XXV проявляется в том, что димеры в этих соединениях имеют меньшую анизотропию, чем отдельные комплексы-мономеры. Длина координационных димеров фактически остается такой же, как мономера, а поперечные размеры (по крайней мере один из них) увеличивается приблизительно вдвое. В этом случае решающую роль в образовании мезофазы играет энергия диссоциации димеров. Ее величина не должна быть большой, чтобы в ходе нагрева кристаллов димеры разрушились еще до образования ИЖ. Это предположение подтверждено исследованиями ЭПР, которые показали, что спектры ЭПР соединений XXIV, XXV идентичны, они характеризуются наличием тонкой структуры и запрещенным переходом $\Delta M_s = \pm 2$. При нагревании кристаллов XXIV в момент образования мезофазы (табл.3) спектр ЭПР видоизменяется: тонкая структура исчезает и появляется спектр, характерный для мономерных комплексов Си. Это свидетельствует об отсутствии димеров во всем интервале существования СМА фазы, а также в ИЖ. При этом собственно сама СМА фаза соединения XXIV характеризуется слоевой периодичностью 22.4 Å, совпадающей с длиной отдельного лиганда. Данный факт, как и в случае соединений XVIII, XIX, XXII указывает на упаковку молекул по типу выступ-впадина.

При нагревании соединения XXV в его спектре ЭПР происходят аналогичные изменения. Однако в этом случае тонкая структура, обусловленная димерной организацией молекул, исчезает в момент перехода вещества в ИЖ, т.е. разрушение димеров происходит при более высокой температуре. Другими словами, температурный интервал возможного существования мезофазы в XXV при нагревании как бы проскакивается в силу более высокой энергии диссоциации димеров по сравнению с XXIV. При этом температуры изотропизации обоих соединений фактически совпадают (табл.3).

Отрицательное влияние дополнительной межмолекулярной координации на формирование мезофазы еще с большей очевидностью проявилось в изоструктурных Си комплексах XXVI, XXVII (табл.3), содержащих полярные лиганды. В данных кристаллах транс-плоскоквадратная координация атомов Си дополняется до квадратно-бипирамидальной за счет взаимодействия с концевыми полярными группами атома металла. Такая координация способствует образованию в этих кристаллах бесконечных координационных гластов (рис.10), разрушение которых сопровождается образованием мономеров при высоких температурах (табл.3). В процессе охлаждения изотропного расплава XXVI, в узкой области температур $\Delta T \sim 10^\circ\text{C}$, плоские молекулы-мономеры формируют нематическую мезофазу, которая исчезает по мере воссоздания дополнительной координации. В случае соединения XXVII межмолекулярная координация при охлаждении ИЖ восстанавливается быстрее, в результате чего сразу начинается кристаллизация без образования мезофазы. Различное фазовое поведение данных соединений связано с более сильным дополнительным взаимодействием в последнем случае. На это указывают межмолекулярные координационные расстояния, которые с учетом ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O(1.29) и N(1.50 Å) оказались для XXVII (Cu...O 2.88; 2.91 Å) меньше, чем для XXVI (Cu...N 3.10; 3.47 Å).

Высокая температура плавления и малый интервал нематической мезофазы для соединения XXVIII (табл.3) также обусловлены существованием бесконечных цепочечных ассоциатов, что доказано расчетами ЭММВ. Очевидно, что дисперсионное

взаимодействие между молекулами еще более усиливается за счет электростатической составляющей, поскольку координация атомов Си в цепях близка к квадратно-бипирамидальной из-за взаимодействия Си ... О (3.94 Å). Наконец, в заключении § 3.6 описан мезогенный ферроценовый комплекс XXIX (табл.3), который может иметь либо U-, либо S-форму. Структурное изучение кристаллов XXIX показало, что молекулы характеризуются U-образной формой, в которой длинные оси лигандов параллельны. Проведенный конформационный расчет подтвердил, что в свободном состоянии более выгодна U-форма молекул, на основании чего сделан вывод о цисоидном строении H фазы данного соединения.

Глава IV. Ионные жидкие кристаллы.

Ионными жидкими кристаллами (ИЖК) называют соли низших гомологов алкановых кислот, которые характеризуются рядом особенностей. В § 4.1 рассмотрены основные физико-химические свойства данных объектов. В частности, отмечается, что ИЖК образуют квазиглобулярные частицы, т.е. катионы металлов (Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Pb^+ , Cd^{2+} , Cs^+) и карбоксилат-анионы ($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$ $2 \leq n < 7$). В отличие от классических молекулярных ЖК, ионные жидкие кристаллы характеризуются высокой концентрацией электрического заряда. Это приводит к явному доминированию кулоновских сил над ван-дер-ваальсовыми, т.е. основную роль в стабилизации ЖК состояния играет электростатический фактор.

Низкие значения энтальпий и особенно энтропий плавления свидетельствуют о позиционном разупорядочении. Для ИЖК позиционное разупорядочение может проявляться в коллективном смещении групп соседних ионов из равновесного положения, в результате чего образуются локальные структуры или домены с ЖК упорядочением. Строение собственно мезофаз ИЖК установлено еще недостаточно хорошо, однако существует общая модель, согласно которой ионные группы должны соприкасаться, а неполярные органические карбоксилат-анионы должны упаковываться в соответствии с требованием плотной упаковки, что приводит к формированию в основном См А мезофаз.

Подавляющее большинство органических ЖК имеют положительное двулучепреломление. В то же время характерной особенностью ИЖК является отрицательное значение двулучепреломления. В общем случае величина и знак двулучепреломления определяется значением анизотропии поляризуемости. Для ИЖК за эту величину отвечают два фактора: а) одноосное слоистое расположение полярных групп; б) взаимосогласованная конфигурация алкановых цепей между слоями. Первый фактор определяет отрицательную анизотропию поляризуемости, второй - положительную. В ИЖК, где отношение заряд/количество атомов высокое, преобладающим является первый фактор, и поэтому наблюдается отрицательное двулучепреломление.

Еще одной отличительной особенностью ИЖК является наличие собственной проводимости, которая на 6 - 8 порядков превышает примесную в классических органических ЖК. Перенос заряда осуществляется в основном катионами металла, при этом в ориентированных образцах наблюдается значительная анизотропия электропроводимости, которая максимальна вдоль слоев. Укажем также, что бинарные системы ИЖК образуют устойчивые анизотропные стекла, что позволяет использовать их в различных электрооптических системах.

Структурные исследования соединений алканоев металлов весьма ограничены. Полный рентгеноструктурный анализ монокристаллических образцов осуществлен только для некоторых немезогенных форм ацетатов и формиатов. Предпринятые в настоящей работе исследования впервые позволили установить взаимное расположение катионов металла и карбоксильных групп в ионных кристаллах, что дало возможность конкретизировать строение собственно мезофаз данных объектов.

В §§ 4.2, 4.3 представлены результаты структурного исследования алканоев Ва, Cd и Mg (табл.4), где основное внимание уделено координации атомов металла и ее роли в формировании ЖК состояния. Указывается, что в кристаллической структуре бутирата бария (BaBut_2 , XXX), образующего См А фазу, присутствуют два симметрически независимых атома Ва, каждый из которых координирован восемью атомами кислорода. Координация атомов Ва описывается полиэдром, в нижнем и верхнем основаниях которого лежат неправильные четырехугольники, повернутые друг

относительно друга (рис.11а). При такой координации атом Ва как бы зажат двумя "кислородными крышками", по обе стороны от которых располагаются алкильные цепи бутират-анионов.

Упаковка молекул в кристалле ВаBut₂ имеет явно выраженный бислойный характер, где внутри бислоя сетки из атомов Ва и О образуют электрически заряженные катион-анионные пласты, отделенные друг от друга слоями алкильных заместителей (рис. 11б). Последнее обстоятельство является особенно важным для ИЖК, поскольку в ходе нагревания кристалла плавление конформационно гибких, подвижных алкильных заместителей происходит раньше, чем разупорядочение жестких Ва-О пластов, прочность которых обусловлена кулоновским взаимодействием. В результате плавления органических хвостов анионов бислои приобретают возможность скольжения друг относительно друга, что способствует образованию слоистой (С_м А) мезофазы.

Малоголовое рассеяние застеклованной мезофазы ВаBut₂ показало, что толщина слоев в мезофазе (14.02 Å) близка к аналогичной величине в кристалле (14.63 Å). Данный факт свидетельствует как о неизменности координации атомов Ва, так и о незначительной переориентации хвостов молекул. Более того, межслоевое расстояние в

Таблица 4.

Фазовые переходы и координации атомов металла в ИЖК.

N	Ка- тион	Анион	Фазовые переходы (°С)	Коорди- нация	R- ф.р.*
XXX	Ba ⁺²	C ₃ H ₇ COO ⁻	K $\xrightarrow{240}$ С _м А $\xrightarrow{304}$ ИЖК	Полиэдр из восьми атомов кислорода	0.041
XXXI*	Cd ⁺²	(CH ₃) ₂ -CH- CH ₂ COO ⁻	K $\xrightarrow{180}$ С _м А $\xrightarrow{\approx 240}$ ИЖК	Полиэдр из шести атомов кислорода	0.040
XXXII*	Mg ⁺²	C ₃ H ₇ COO ⁻	K $\xrightarrow{294}$ ИЖК	Октаэдр из атомов кислорода	0.055

R-ф.р.* - R-фактор расходимости

*Соединения XXXI и XXXII содержат соответственно две и четыре молекулы воды.

бутиратной мезофазе остается неизменным при частичной замене в расплаве катионов Ва на катионы Na (20, 40 и 50 мол.%). Это объясняется близкими поляризующими способностями обоих катионов, а также тем, что при указанных вариациях состава не происходит заметных изменений характера электростатических взаимодействий в катион-анионном пласте, а следовательно, и объема пласта.

Смектическая мезофаза, обнаруженная в гидратированной форме изовалерата кадмия ($Cd(Val)_2 \cdot 2H_2O$; XXXI , табл. 4), встречается впервые для данного типа ИЖК. Мезоморфизм XXXI обусловлен специфическим строением вещества, характер которого установлен в ходе структурного исследования. Хотя конкретная координация атомов Cd и Ва в двух мезогенных солях различная, однако общий характер их расположения подобен. В кристаллической структуре XXXI атом Cd расположен в частном положении на оси второго порядка и координирован шестью атомами кислорода, два из которых принадлежат молекулам воды

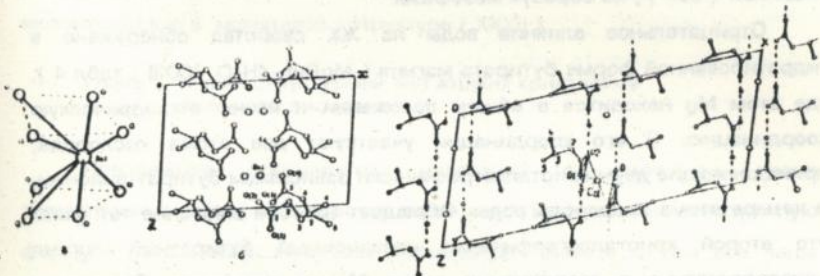


Рис. 11 Координация (а) и упаковка первой независимой молекулы $BaBut_2$ (б) в проекции на плоскость xz . Аналогичная координация и упаковка наблюдается для второй независимой молекулы.

Рис. 12 Бислоевое упорядочение молекул в кристаллической структуре $Cd(Val)_2 \cdot 2H_2O$. Штриховыми линиями обозначены водородные $O-H \dots O$ связи (2.705 и 2.700 Å).

(рис. 12). Координация атома Cd представляет собой полиэдр, в основаниях которого лежат одинаковые треугольники, плоскости которых образуют угол $\sim 15^\circ$. Как и в кристалле $BaBut_2$, атом Cd расположен

между двумя кислородными крышками, на поверхности которых находятся гибкие алкановые цепи. При этом в обоих кристаллах связи металл-кислород имеют существенно ионный характер. Наличие в структуре $Cd(Val)_2 \cdot 2H_2O$ молекул воды приводит к образованию бесконечных водородных цепочек, которые сшивают между собой изовалерат-анионы, в результате чего формируются электростатически заряженные пласты, разделенные в бислоях алкановыми цепями.

Толщина бислоев в мезофазе кадмиевого образца (14.1 \AA) заметно превышает их величину в кристалле (12.3 \AA). Это объясняется наклонным расположением молекул в кристалле к плоскости слоя (рис.12), которое меняется на ортогональное при переходе в $Cm A$ фазу. ИК-спектроскопические исследования показали, что в процессе нагревания кристаллов $Cd(Val)_2 \cdot 2H_2O$ и их перехода в мезофазу происходит незначительная потеря воды, присутствие которой обуславливает мезоморфизм. В то же время несколько раз переглавленный образец, из которого полностью удалена вода, при последующем нагревании плавился (237°), не образуя мезофазы.

Отрицательное влияние воды на ЖК свойства обнаружено в гидратированной форме бутирата магния ($MgBut_2 \cdot 4H_2O$; XXXII ; табл.4), где атом Mg находится в общем положении и имеет октаэдрическую координацию. В его координации участвуют два атома кислорода, принадлежащие двум кристаллографически зависимым бутират-анионам, и четыре атома кислорода воды. Обращает на себя внимание тот факт, что второй кристаллографически независимый бутиратный лиганд непосредственно в координации атома Mg не участвует. Его атомы кислорода задействованы только в образовании сложной системы водородных связей с молекулами воды. В данном случае последние экранируют катион Mg таким образом, что второй бутират-анион не связан с катионом металла. Согласно ИК-исследованиям, при нагревании кристаллов XXXII происходила непрерывная потеря воды, однако удалить ее полностью не удавалось вплоть до образования ИЖ ($294^\circ C$).

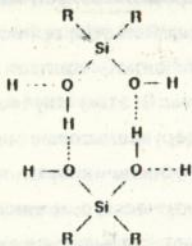
Таким образом, приведенные результаты позволяют заключить, что между кристаллическим и ЖК состояниями существует структурная преемственность, проявляющаяся в наличии в обоих фазовых состояниях

бислойного упорядочения молекул, где электростатически заряженные катион-анионные пласты разделены алкановыми цепями анионов. При этом алканоат анионы выступают по отношению к катиону металла как бидентатные и мостиковые лиганды одновременно. Существенно, что наличие мостиковых металл-кислородных связей как поперек, так и вдоль электростатических катион-анионных пластов приводит к формированию бесконечной металл-кислородной сетки, сшивая при этом алканоат-анионы в слои, а слои - в бислои. В этом случае мощные кулоновские силы в пластах и слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия между алкановыми цепями молекул обеспечивают стадийное плавление кристаллов с образованием смектического ионного расплава. Наличие молекул воды в ИЖК может двояко сказываться на ЖК свойствах. Если эти молекулы принимают участие в образовании бесконечной двумерной металл-кислородной сетки, как это наблюдалось в структуре кадмия (XXXI), то мезоморфизм возможен. В то же время экранировка ими катиона металла от одного из анионных лигандов приводит к разрушению бесконечных сшивок, что обусловило отсутствие мезоморфизма в магниевой структуре (XXXII).

Глава V. Новый структурный тип жидких кристаллов на основе дисилоксинов.

Подавляющее большинство известных в настоящее время термотропных мезофаз построено из молекул, имеющих анизометричную форму - стержнеобразную или дискоидную. Вместе с тем все чаще появляются сведения об образовании мезофаз соединениями, молекулы которых не имеют классической анизометрии. К их числу относится мезофаза, образуемая одним из представителей ряда силандиолов $R_2Si(OH)_2$ - диизобутилсиландиолом $R=i-Bu$ (ДИСД). В § 5.1 рассмотрено строение этой мезофазы и дан ее критический анализ. Нужно сказать, что еще в 1952 г. было обнаружено необычное поведение ДИСД, обусловленное существованием мезофазы [3]. Для других производных этого ряда с $R=Me, Et, Ph, i-Pr, t-Bu$ мезоморфизм не установлен. Первоначально мезофаза ДИСД была идентифицирована как

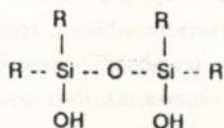
смектическая, построенная из протяженных цепей молекул, связанных Н-связями. Однако впоследствии она получила другую интерпретацию, согласно которой мезофаза ДИСД является дискотической, где роль дискоидных молекул выполняют димеры. Предполагается, что в кристалле



димеры объединены Н-связями в наклонные стопки с приблизительно гексагональным расположением. При плавлении кристаллов происходит разрушение междимерных Н-связей, но внутридимерные сохраняются, что и предопределяет дискотический мезоморфизм. Однако отсутствие полных структурных данных кристалла ДИСД не позволяет точно конкретизировать строение этой мезофазы, хотя очевидно, что она близка к дискотической. Дело в том, что не ясна причина, по которой происходит выборочное разрушение Н-связей, а именно - междимерных. В кристаллах, содержащих родственные О ... О-Н связи, как правило, их прочность приблизительно одинакова, о чем свидетельствуют полные структурные данные кристаллов с R=i-Pr и t-Bu. Представляется более реальным, что образование мезофазы ДИСД сопровождается хаотичным разрушением Н-связей, в результате чего образуются не отдельные димеры, а колончатые ассоциаты, внутри которых молекулы объединены Н-связями.

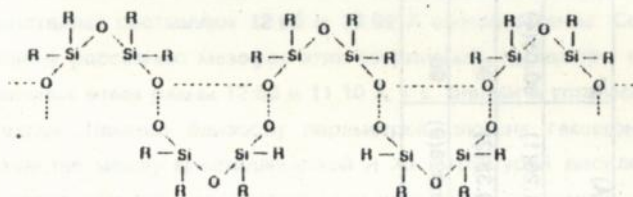
Возможность существования колончатых мезофаз, образуемых Н-связями, была доказана на примере родственных соединений дисилоксандиолов, описанных в § 5.2, где отмечается, что мезоморфизм в них оказался более общим свойством. Он обнаружен для соединений с алкильными заместителями нормального строения $R=n-C_nH_{2n+1}$, $n=2-4$,

но не найден для соединений с R=Me, Ph.



В отличие от ДИСД, для соединений дисиоксидиолов с R=Me, Et, n-Pr (XXXIII - XXXV) удалось получить подходящие монокристалльные образцы и провести для них полное рентгеноструктурное (табл. 5), а также ИК-спектроскопические, калориметрические и оптические исследования.

Несмотря на принадлежность изученных кристаллов XXXIII - XXXV к различным структурным классам, они имеют сходную упаковку молекул и абсолютно одинаковую систему межмолекулярных кооперативных Н-связей, где отсутствует димерная организация.



Систему Н-связей можно описать, как две цепочки Н-связанных молекул, объединенных поперечными Н-связями в бесконечные ленты, где расстояния O ... O попадают в достаточно узкий интервал 2.66 - 2.79 Å, что позволяет отнести все Н-связи к связям со средней прочностью.

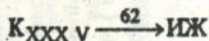
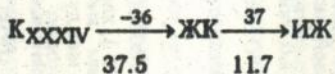
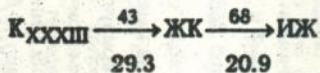
Молекулярные структуры, не имеющие классической анизотрической формы (рис. 13), характеризуются конформационной подвижностью, проявившейся между симметрически независимыми молекулами. На это указывают валентные SiOSi (интервал изменения 145 - 165°) и псевдоторсионные (H)OSi ... SiO(H) (от 90 до -90°) углы, характеризующие общую форму молекул, которые изменяются в достаточно широких пределах.

Таблица 5.

Кристаллографические данные и фазовые переходы (°С)
гомологов дисилоксанов $R_2(OH)SiOSi(OH)R_2$.

N*	R	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α°	β°	γ°	Пр.гр. z	V(Å ³)	R-фактор расходи- мости
XXXIII, -30	Pr	13.073(5)	19.98(1)	21.26(1)	90.05(4)	83.49(4)	88.09(4)	P1, 12	5515(5)	0.116
XXXIV -50	Et	9.57(1)	13.84(1)	20.38(2)	90	92.32(7)	90	P2 ₁ /n, 8	2697(9)	0.118
XXXV, -120	Me	8.442(4)	5.792(3)	19.308(9)	90	91.67(4)	90	P2 ₁ /n, 4	943.7(8)	0.028

* Температура эксперимента °С.



(цифры под стрелками соответствуют ΔH в Дж/г)

Наиболее интересным и важным в исследованных кристаллах является форма молекулярных лент при рассмотрении их вдоль длинной оси. Эти ленты имеют приблизительно цилиндрическую форму, поверхностный слой которых (особенно в гомологах с $R=n-Pr$ и Et) обрамлен конформационно гибкими алкильными заместителями (рис. 14). Алкильное окружение квазицилиндрических лент (колонок) очень сходно с алкильным окружением в колончатых дискотических мезофазах, где эти заместители имеют жидкостную структуру. В кристаллическом состоянии это проявляется в виде больших значений тепловых параметров атомов алкильных цепей, что приводит к неупорядоченному их расположению. По своей сути, конформационно неупорядоченные и подвижные алкильные хвосты, обрамляющие цилиндры, выполняют роль "смазки" между ними, что важно для формирования ЖК состояния.

Квазицилиндры, образованные H -связями, в кристаллах XXXIII - XXXV укладываются псевдогексагонально (см., например, рис. 14), при этом параметры плоских псевдогексагональных ячеек в мезогенных $n-Pr$ и Et - кристаллах составляют 12.66 и 10.69 Å соответственно. Согласно малоугловому рассеянию мезофаз этих соединений, параметры плоских гексагональных ячеек равны 12.58 и 11.10 Å, т.е. близки к установленным в кристаллах. Помимо близости параметров плоских гексагональных ячеек, сходство между кристаллической и ЖК структурой дисилоксанов было доказано оптическими измерениями показателя преломления вдоль и перпендикулярно колонкам. Оказалось, что, как в кристалле $R=n-Pr$ (XXXIII), так и в мезофазе $n_1 < n_2$. Более того, ИК-спектральные и калориметрические исследования свидетельствуют о сохранении значительного числа "кристаллических" H -связей при фазовом переходе кристалл \rightarrow мезофаза. Естественно, что в отличие от кристаллов, где колонки H -связанных молекул бесконечны, в ЖК состоянии они имеют конечную и различную длину, и вдоль их длинных осей нет дальнего трансляционного порядка, но существует некоторый ориентационный порядок. В перпендикулярном направлении дальний трансляционный порядок проявляется в реализации плоской гексагональной ячейки. Наконец, отсутствие мезогенных свойств у гомологов с $R=Ph$ и Me

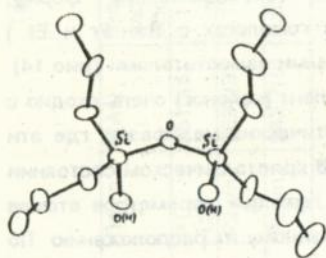


Рис.13 Структура одной из независимых молекул n-Pr (XXXIII) гомолога дисилоксанов. Молекула не имеет анизометричной формы.

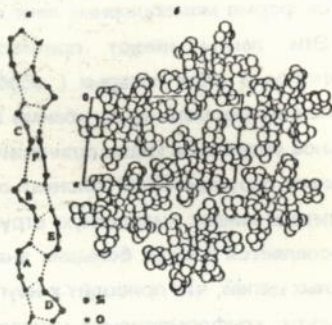


Рис.14 Проекция кристаллической структуры XXXIII на плоскости bc(a) и ac(b). а - вид перпендикулярно колонке Н-связанных молекул без Ph- заместителей; б - вид вдоль колонки.

обусловлено тем, что внешний слой колонок образован жесткими Ph- заместителями, а в Me-гомологе алкильное окружение минимально.

Полученные результаты показывают, что мезофазы дисилоксанов являются ярким примером зависимости ЖК свойств от характера агрегации молекул. Необычность этих объектов состоит в том, что их молекулы, не обладая какой-либо анизометрией, за счет межмолекулярных Н-связей формируют колончатые ассоциаты, образующие гексагональные мезофазы. Эти мезофазы отнесены к новому структурному типу ЖК, названных "мезофазы с колончатыми Н-ассоциатами" (аббревиатура H_h , Н - система водородных связей; h - гексагональный тип упаковки). Целесообразность такой классификации вызвана тем, что такие ЖК фазы существенно отличаются своим

строением как от фаз, построенных из стержнеобразных молекул, так и от фаз, сформированных из дискоидных молекул. В физическом аспекте отличие дисилоксановых мезофаз от классических дискотических проявляется в отсутствии на рентгенограммах мезофазы дифракционных максимумов, отвечающих междисковой периодичности.

Основные результаты и выводы.

1. Рентгеноструктурным методом впервые определено кристаллическое и молекулярное строение 35 мезогенных соединений, образующих холестерические, смектические и колончатые мезофазы.

2. Установлено, что кристаллы холестериков содержат реальные холестерические плоскости, преобразование которых в квазинематические слои ХЖК было экспериментально доказано путем получения плашарной текстуры на кристаллографической грани монокристалльного образца *p*-метоксибензоата холестерина. В ходе компьютерного моделирования, впервые учитывающего реальную форму молекул бензоата холестерина, доказано, что стопочные ассоциаты молекул, входящие в состав холестерических плоскостей, могут трансформироваться в микроспирали ХЖК, совокупность которых образует холестерическую мезофазу.

3. На основании расшифрованных мезогенных кристаллов толуидинов обнаружено альтернирование коэффициента упаковки в срезах элементарной ячейки между четными и нечетными гомологами, что соответствует данным электрон-позитронной аннигиляции. Это позволило экспериментально обосновать справедливость использования модели анизометричного свободного объема для интерпретации спектров электрон-позитронной аннигиляции.

4. В металлокомплексах с основаниями Шиффа установлено, что образование мезофазы зависит от координации атома металла. Молекулы с транс-плоскоквадратной координацией (Cu, Pd) ответственны за формирование мезоморфного состояния, поскольку они характеризуются максимальной анизометрией и анизотропией поляризуемости. В то же время металлокомплексы (Co, Zn) с классической тетраэдрической или октаэдрической координацией не обладают анизометричной формой, что обуславливает отсутствие у них ЖК свойств. Отрицательную роль в образовании мезоморфного состояния играет дополнительная межмолекулярная координация, так как координационные ассоциаты характеризуются меньшей анизометрией по сравнению с отдельными молекулами. В этом случае возможность организации мезофазы определяется величиной энергии диссоциации существующих ассоциатов.

5. Доказано, что смектогенность металлокомплексов обусловлена наличием энергетически четко выделяющихся слоев. При этом как в кристаллах, так и в мезофазе их толщина определяется не общей длиной трансoidных молекул, а размерами лигандов, что свидетельствует об упаковке молекул в См А фазе по типу выступ-впадина. Установлена конформационная неоднородность в металлокомплексах меди, проявляющаяся в совместном сосуществовании плоских и тетраэдрически искаженных молекул в обоих фазовых состояниях. Присутствие двух типов комплексов определяется конформационной жесткостью металлоузла, которая наглядно проявилась (транс-плоскоквадратная координация → тетраэдрически искаженная) в ходе фазового перехода ИЖ → См А. Данный экспериментальный факт, свидетельствующий об энергетической выгоде плоских молекул по сравнению с тетраэдрически искаженными, подтвержден конформационным расчетом ($\Delta U_{\text{конф.}} \sim 5$ ккал/моль).

6. Для ионного мезогенного кристалла бутирата бария установлено строение электростатически заряженных слоев, представляющих собой плоскости из атомов кислорода карбоксильных групп анионов, между которыми зажаты катионы бария. Образование таких слоев связано с существованием бесконечных двумерных мостиковых металл-кислородных связей, сшивающих алканоат-анионы в бислои, что предопределяет смектический мезоморфизм данного соединения. Впервые обнаружено, что См А фаза в гидратированной форме изовалерата кадмия

обусловлена исключительно присутствием молекул воды, которые за счет Н-связей задействованы в формировании двумерной металл-кислородной сетки (слоев), предопределяющей бислоевое упорядочение молекул. Вместе с тем отрицательное влияние молекул воды на мезоморфизм зафиксировано для гидрата бутирата магния, где эти молекулы, экранируя катион металла, разрушают металл-кислородные связи.

7. Проведенный комплекс исследований кристаллов и мезофаз низкомолекулярных кремнийорганических соединений производных дисилоксанов позволил экспериментально обосновать новое строение мезофазы. Доказано, что в кристаллическом и жидкокристаллическом состояниях данных объектов конформационно гибкие молекулы, не имеющие собственной анизотрии, объединены системой кооперативных водородных связей. Такие межмолекулярные Н-связи формируют жесткие, протяженные колонки, внешний слой которых обрамлен подвижными алкильными заместителями. Квазицилиндрическая форма колонок обуславливает их гексагональное расположение в мезофазе, которая способом построения существенно отличается как от ЖК фаз, построенных из стержнеобразных, так и от фаз, образованных из дискоидных молекул. Это позволило отнести мезофазы дисилоксанов к новому структурному типу, названному "мезофазы с колончатыми Н-ассоциатами" (аббревиатура H_{11}).

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

Обзоры обобщающего характера:

1. Зоркий П.М., Тимофеева Т.В., Полищук А.П. Структурные исследования жидких кристаллов //Успехи химии. 1989.Т.58. С.1971 - 2010.
2. Тимофеева Т.В., Зоркий П.М., Полищук А.П. Структурные исследования жидких кристаллов нового типа. Дискоидические мезофазы и жидкокристаллические колончатые Н-ассоциаты //В сб.: Проблемы кристаллохимии. М. Наука.1990.С.149 - 166.
3. Полищук А.П., Тимофеева Т.В. Жидкокристаллические металло-содержащие фазы //Успехи химии. 1993. Т.62. С.319 - 350.

Основные статьи по теме диссертации :

1. Polishchuk A.P., Kulishov V.I., Moiseenko A.A. Cholesteryl benzoate //Cryst.Struct.Comm. 1982. V.11. P.2069 - 2073.
2. Кутуля Л.А., Черкашина Р.М., Тищенко В.Г., Суров Ю.Н., Полищук А.П. Пространственное строение и мезоморфные свойства циннаматов холестерина // ЖОХ. 1983. Т.53. С.1655 - 1668.

3. Полищук А.П., Тимофеева Т.В., Антипин М.Ю., Кулишов В.И., Стручков Ю.Т. Сравнительный анализ строения молекул и кристаллов мезогенных производных холестерина // Кристаллография . 1984 . Т.29. С.86 - 93.
4. Полищук А.П., Тимофеева Т.В., Антипин М.Ю., Кулишов В.И., Стручков Ю.Т. Энергетический анализ упаковок в мезогенных производных холестерина // Кристаллография . 1984. Т.29 . С. 931 - 940.
5. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т., Кулишов В.И. Строение кристаллических предшественников мезофаз. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии п-н-октеноксibenзоата холестерина // Хим.физика. 1985 . Т.4 . С.329 - 336 .
6. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Кулишов В.И., Стручков Ю.Т. Структурный аспект превращений мезогенов в мезофазы. Структура и энергия в кристаллах п-н-бутил- и п-н-амилоксibenзоата холестерина // Хим.физика. 1985 . Т.4. С.1619 - 1625.
7. Polishchuk A.P., Kulishov V.I., Timofeeva T.V., Antipin M.Yu., Struchkov Yu.T. Solid state polymorphism of mesogenic cholesteryl benzoate // Mol.Cryst.Liq.Cryst. 1985. V.128. P.367 - 385.
8. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Кулишов В.И., Стручков Ю.Т. Строение кристаллических предшественников мезофаз. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии кристалла п-н-гексеноксibenзоата холестерина // Кристаллография. 1986 . Т.31. С.671 - 675.
9. Загайнова Л.И., Климушева Г.В., Крыжановский И.П., Кулишов В.И., Полищук А.П. Структура и спектры кристаллов производных бензоата холестерина . Препринт № 3 , ИФ АН УССР, Киев . 1987 . 50 с.
10. Дубчак И.Л., Тимофеева Т.В., Полищук А.П. Программа моделирования цепочечной организации молекул // ЖСХ . 1988 . Т.29 . С. 179 - 180 .
11. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Лаврентович О.Д., Котельчук А.С., Тараборкин Л.А., Стручков Ю.Т. Строение кристаллических предшественников мезофаз. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии кристаллов п-метокси и п-этоксibenзоатов холестерина // Кристаллография . 1988 . Т.33. С.1134 - 1143.
12. Головина Н.А., Загайнова Л.И., Полищук А.П., Пучковская Г.А., Татаринцов С.И. Упорядочение и конформационные превращения в бензоате холестерина // ЖПС. 1988. Т.49. С. 833 - 839.
13. Полищук А.П., Тимофеева Т.В., Антипин М.Ю., Герр Р.Г., Кулишов В.И., Стручков Ю.Т., Паюсова И.К., Толмачев А.В. Структурный аспект превращения мезогенов в мезофазы.

Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии кристалла п-н-гексадецилоксибензоата холестерина // ЖСХ . 1990. Т.31. С. 67 - 74.

14. Дубчак И.Л., Тимофеева Т.В., Полищук А.П., Стручков Ю.Т. Компьютерное моделирование относительного расположения молекул в холестерической жидкокристаллической фазе // Кристаллография. 1992. Т.37. С. 184 - 188.
15. Копелян Е.А., Скопинов С.А., Полищук А.П., Середа С.В. Свободный объем в кристаллах мезогенов. Сравнение результатов метода аннигиляции позитронов и рентгеноструктурного анализа // Ж.физ.химии. 1992. Т.66. С.406 - 410.
16. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т., Галяметдинов Ю.Г., Овчинников И.В. Строение кристаллических предшественников мезофаз. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии кристалла бис[4-(н-гептилокси)-N-(п-метоксифенил)бензальдимино-2-олета] меди(2+) // Кристаллография . 1986 . Т.31 . С.466 - 473.
17. Бикчантася И.Г., Полищук А.П., Овчинников И.В. Магнитные и структурные особенности монокристалла меди с основанием Шиффа - соединения, образующего мезофазу // ЖСХ . 1987 . Т.28 . С. 157 - 158.
18. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т., Галяметдинов Ю.Г., Овчинников И.В. Строение кристаллических предшественников мезофаз. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии кристалла бис[4-(н-гептилокси)-N-(п-фторфенил)бензальдимино-2-олета] меди(2+) // Кристаллография . 1988 . Т.33 . С.111'- 117' .
19. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Герр Р.Г. , Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т., Галяметдинов Ю.Г., Овчинников И.В. Строение кристаллических мезогенов. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле бис[4-(н-гептилокси)-N-(4-цианофенил)бензальдимино-2-олета] меди(2+) // Кристаллография . 1989 . Т.34 . С.122'- 130' .
20. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т., Галяметдинов Ю.Г., Овчинников И.В. Строение кристаллических мезогенов. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле бис[N-4-(4'-нонилоксибензоато)-фенилбензальдимино-2-олета] меди(2+) // Кристаллография . 1989 . Т.34 . С.353'- 359' .
21. Babkov L.M., Golovina N.A., Kosov A.V., Polishchuk A.P., Puchkovskaya G.A. Molecular structure and conformation of mesogen crystals // J.Molecular Structure . 1990 . V.218. P.207 - 212 .
22. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т.,

Галяметдинов Ю.Г., Овчинников И.В. Строение кристаллических мезогенов. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле бис[4-(н-гептилокси)-N-(4'-метоксифенил)бензальдимино-2-олета] палладия(2+) // Кристаллография . 1990 . Т.35 . С.699'- 704 .

23. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т., Бичкантаев И.Г., Галяметдинов Ю.Г., Овчинников И.В. Строение кристаллических мезогенов. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле бис[4-(н-гептилокси)-N-(4'-метилфенил)бензальдимино-2-олета] меди(2+) // Координационная химия . 1990 . Т.16 . С.490'- 498 .
24. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т., Галяметдинов Ю.Г., Бичкантаев И.Г., Овчинников И.В. Строение кристаллических предшественников мезофаз. Рентгеноструктурное исследование бис[4-(н-гептилокси)-N-(4'-метоксифенил)бензальдимино-2-олета] никеля(2+) // Кристаллография . 1991 . Т. 36. С.389 - 394.
25. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Яновский А.И., Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т., Галяметдинов Ю.Г., Овчинников И.В. Строение кристаллических мезогенов. Рентгеноструктурное исследование кристаллов бис[4-(н-гептилокси)-N-(4'-метоксифенил)- и трис[4-(н-пропилокси)-N-(4'-гептилоксифенил) бензальдимино-2-олета] кобальта(2+) // Кристаллография . 1991. Т.36. С.98 - 106.
26. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т., Галяметдинов Ю.Г., Овчинников И.В. Кристаллическая структура мезогенов. Рентгеноструктурное исследование смектогенного комплекса бис[4-(н-гептилокси)-N-(4'-амилоксифенил)бензальдимино-2-олета] меди(2+) // Кристаллография . 1991 . Т. 36. С.642 - 649.
27. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т., Галяметдинов Ю.Г., Овчинников И.В. Строение кристаллических мезогенов. Кристаллическая структура 1,1'-бис(4'-н-пропоксибензоил-4''-метилендиенфеноксазинометил) ферроцена // Кристаллография . 1992 . Т. 37. С.705 - 711.
28. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Стручков Ю.Т., Галяметдинов Ю.Г., Овчинников И.В. Строение кристаллических мезогенов. Кристаллическая структура бис[4-(н-гептилокси)-N-(4'-нитрофенил)бензальдимино-2-олета] меди(2+) // Кристаллография . 1990 . Т. 35. С.693 - 698.
29. Полищук А.П., Макарова Н.Н., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Краверс М.А., Стручков Ю.Т. Рентгеноструктурное исследование кристаллических мезогенов. Структура мезоморфного 1,3-диокси-1,1,3,3-тетра-н-пропилдисулфана // Кристаллография . 1990 . Т.35. С. 446 - 451.
30. Полищук А.П., Макарова Н.Н., Тимофеева Т.В., Антипин М.Ю.,

- Лаврентович О.Д., Головина И.А., Пучковская Г.А., Стручков Ю.Т., Годовский Ю.К. Новый тип структурной организации термотропной мезофазы. Физико-химическое исследование 1,3-диокси-1,1,3,3-тетра-н-пропилдисилоксана // Кристаллография. 1990 . Т.35. С.452 - 458.
31. Головина Н.А., Полищук А.П., Пучковская Г.А. Структура, Н-связи и мезоморфизм дисилоксанов // ЖПС . 1990. Т.52 С.627 - 635.
 32. Полищук А.П., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Макарова Н.Н., Головина Н.А., Стручков Ю.Т. Строение кристаллических мезогенов. Кристаллическая структура 1,3-диокси-1,1,3,3-тетразилдисилоксана // Кристаллография . 1991. Т.36. С.92 - 97.
 33. Полищук А.П., Тимофеева Т.В., Антипин М.Ю., Макарова Н.Н., Головина Н.А., Стручков Ю.Т., Лаврентович О.Д. Новый класс кремнийорганических термотропных жидких кристаллов. Фазы с колончатыми Н-связанными ассоциатами // Металло-органическая химия. 1991. Т.4. С. 147 - 159.
 34. Polishchuk A.P., Timofeeva T.V., Makarova N.N., Antipin M.Yu., Struchkov Yu.T. A new structural type of liquid crystals. Crystal structures and thermotropic mesophases of dihydroxytetraalkyldisiloxanes: columnar phases with hydrogen bonded assemblies // Liquid Crystals. 1991. V.9. P. 433 - 439.
 35. Мирная Т.А., Полищук А.П., Молочаева В.И., Толочко А.С. Кристаллическая структура бутирата бария и строение застеклованной мезофазы на его основе // Кристаллография . 1991 . Т.36. С.377 - 383.
 36. Мирная Т.А., Полищук А.П., Толочко А.С., Волков С.В. Кристаллическая структура и мезоморфизм алканоатов кадмия и магния// Кристаллография . 1993. Т.38 . С. 49 - 55.

Список цитируемой литературы

1. Bernal J.D., Crowfoot D. // Trans.Faraday Soc. 1933. V.29. P.1032.
2. Копелян Е.А., Скопинов С.А. // Хим.физика. 1991. Т.10. С.1490.
3. Eaborn C. // J.Chem.Soc. 1952. P.2840.

ПОЛИЩУК АРКАДИЙ ПЕТРОВИЧ СТРУКТУРНАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Подписано к печати 23.06.94 г. Формат бумаги 60x84/16. Фсетная печать. Усл. печ. лист 3,0. Уч. изд. листов 2,2. Тираж 100. Зак. 44. Бесплатно

Институт физики НАН Украины, ОНТИ.
252022 Киев 22, проспект Науки, 46.

ONTARIO

1100264

AB 30.626
AB 30.626

БЕСПЛАТНО