



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им.Л.В.КИРЕНСКОГО

ПРЕПРИНТ № 493Ф

СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛИИ В МЕЗОГЕНАХ
И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОТРОПНОГО
МЕЗОМОРФИЗМА

Часть I

Е.М. Аверьянов

Красноярск 1988

Данные обзор написан по материалам Доклада, прочитанного автором на Всесоюзном семинаре по химии и термодинамике жидких кристаллов. Проведено обсуждение и количественная интерпретация комплексов проявлений стереического эффекта датеральных и терминальных заместителей в изменении геометрических, конформационных, электронных, спектральных, полигрных, электрооптических свойств мезоотенных молекул и, соответственно, их мезоморфных свойств, что ведет к изменению фазовой диаграммы жидких кристаллов, температур фазовых переходов и интервалов существования отдельных термотропных фаз.

На основе анализа данных для нескольких классов мезоотенных соединений различия химических классов подтверждена универсальная зависимость температур фазовых переходов изотропная жидкость - нематик - смектик А от молекулярных конформационных параметров. Эта зависимость является следствием взаимодействия параметров порядка жидкокристаллических фаз с внутримолекулярными степенями свободы. Тем самым решена проблема стереического эффекта заместителей в сопряженных мезоотенных, поставленная Вейтандом около 40 лет назад.

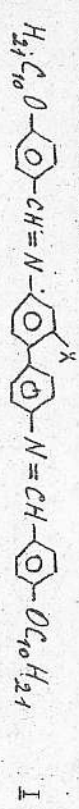
Обсуждается практическое использование стереического эффекта заместителей в компонентах жидкокристаллических смесей для получения композиций рабочим интервалом нематической фазы от -50 до +100 °С, малой вязкостью, приемлемыми временами переключения при оптимальных температурах и хорошими мультиплекционными характеристиками.

Институт физики им.Л.В.Киренского СО АН СССР

ВВЕДЕНИЕ

Расширение области практического применения жидких кристаллов (ЖК) и задачи направленного синтеза мезоотен требуют установления взаимосвязи особенностей молекулярного строения с термодинамическими (тип мезофазы, ее положение на температурной шкале и ширина интервала существования, характер фазовых переходов), структурно-статистическими и макроскопическими физическими параметрами ЖК. Визкодействующий характер межмолекулярных сил, определяющих устойчивость жидкокристаллического состояния, позволяет - с одной стороны - существенно изменить мезоморфные свойства молекул путем замены отдельных атомов или фрагментов [1], а с другой - является причиной аддитивности вкладов отдельных фрагментов молекулы в некоторое свойство мезофазы, например, температуру фазового перехода нематический ЖК - изотропная жидкость (N-I) [2]. Это свидетельствует о возможности выделения, анализа и эмпирического описания роли отдельных внутримолекулярных степеней свободы в термодинамических и физических свойствах ЖК.

Особый интерес в этом аспекте представляет стереический эффект заместителей в сопряженных мезоотенных, т.е. изменение конформации отдельных π -сопряженных молекулярных фрагментов путем замены одного или нескольких атомов в этих фрагментах. Видные стереического эффекта на мезоморфные свойства молекулы порождает возбуждение кактого, кто впервые знакомится с вопросами взаимосвязи молекулярных свойств и мезоморфизма. Действительно, замена одного (из II(1)) атома X=H на Y в молекуле I [1],



X	H	K	SA	N	I	ΔT_{NI} (H-X)	ΔT_{SN} (H-X)
H	220,5	311,5	324				
Y	102	(91)	208,5		115,5		220,5

приводит к снижению температур фазовых переходов N-I и нематик - смектик A (N-SA) на сотни градусов и расширению температурного интервала нематической фазы на порядок: от 12,5 до 117,5°. Дальнейшее различие эффекта и возможность дискретного изменения конформационных параметров замещения фрагмента путем варьирования заместителей позволяет управлять температурными фазовыми переходами и шириной интервалов существования мезофаз, что реализуется при синтезе низкомолекулярных однокомпонентных нематических ЖК [3, 4] и в низкотемпературных нематических смесях [5, 6] с рабочим нематическим интервалом от -50 до

+100 °С, малой вязкости, приемлемыми временами перекрытия при отращиваемых температурах и хорошими мультиплексными характеристиками.

Интерес к стерическому эффекту был стимулирован работами Вейганца [7] и особенно Грей [1], собравшего и проанализировавшего большой фактический материал. На качественном уровне сферический эффект замечательней обсуждался в ряде других молекулярных свойствах в ряде последующих обзоров и монографий [1, 2, 8-17], его количественная интерпретация и аналитическое описание даны в работах [18, 19].

К этому времени было экспериментально установлено, что не только изменение конфигурации отдельных фрагментов, мезотенных молекул существенно влияет на температуру фазовых переходов и полиморфизм ЖК, но и переходы между различными фазами ЖК и изменение упорядоченности молекул в пределах отдельных фаз сопровождаются изменением конфигурации тех же фрагментов [20-24]. Таким образом, стала очевидной необходимость взаимосогласованного описания молекулярных и структурных превращений в ЖК при фазовых переходах, что было реализовано в рамках представления о взаимодействии параметров порядка ЖК с внутримолекулярными степенями свободы [18, 19].

В плане химического синтеза, экспериментальных физических исследований и технических прикладных интерес к стерическому эффекту заместителей в мезогенах в последнее время значительно возрос [5, 6, 25-28], что обусловлено общей тенденцией развития микроскопических преобразований в природе ЖК соотношения и отмеченными выше перспективами использования стерического эффекта для оптимизации технологических параметров ж-материалов. Вместе с тем, в отечественной и зарубежной литературе нет обзора, посвященного обсуждению комплекса проявлений стерического эффекта заместителей в изменении конфигурационных, электронных, спектральных, полярных, электрооптических свойств мезотенных молекул и, как следствие, их мезоморфных свойств, проявляющихся в изменении фазовой диаграммы, температур фазовых переходов и интересавших существующих отдельных фаз.

Целью данного обзора является частичное заполнение этого пробела. Стремление автора к установлению корреляций между молекулярными и термодинамическими параметрами ЖК, наиболее чувствительными к стерическому эффекту заместителей, и выяснению их качественного и количественного соответствия с предсказанными существующих теорий мезофаз привело к двум естественным ограничениям.

Во-первых, из рассмотренных выпали соединения, у которых отсутствует надежная количественная информация о конформационных параметрах для представляющих интерес фрагментов. Не обсуждаются и сфери-

ческие эффекты заместителей, способных образовывать внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи или комплексы с переносом заряда, а также приводящие к существенному изменению электронной структуры замещаемых фрагментов. В таких случаях корректное разделение различных проявлений замещения затруднительно даже на качественном уровне. Поэтому, например, не рассматриваются стерические эффекты заместителей в гетеродипольных соединениях. Эти объекты обсуждались в ряде недавних обзоров [15, 27, 29-32].

Во-вторых, недостаточное развитие современной микроскопической теории ЖК ограничило количественное сравнение теоретических и экспериментальных термодинамических параметров в основном температурами фазовых переходов $T-N(C_k) - S_A$. В этом аспекте настоящий обзор является расширенным за счет включения новых классов ЖК (толстых ЖК, азомети в, ЖК с насыщенными циклическими фрагментами) вариантом и продолжением работы [33].

1. ВЛИЯНИЕ ЛАТЕНАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ОДНООСНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

Замещение атомов в молекуле приводит к изменению целого комплекса ее свойств, которые можно условно разделить на три группы - геометрические, дисперсионные и полярные. Все они оказывают влияние на мезоморфные свойства молекул и дают вклад в стерический эффект заместителей. Однако их относительная важность зависит от особенностей химической, электронной и пространственной структуры молекул. Поэтому последовательный анализ каждой из этих групп свойств на примере соответствующих классов ЖК позволяет количественно оценить типичные значения вкладов той или иной группы свойств в наблюдаемый суммарный эффект изменения термостабильности мезофазы в результате замещения. Ниже будет рассмотрено влияние каждой из отмеченных групп свойств на термостабильность нематических и жетических А фаз лишь в той мере, насколько это необходимо для понимания стерического эффекта заместителей.

Изменение конфигурации несотряженных фрагментов, связанное стерическими затруднениями объемных заместителей, может сопровождаться изменением формы молекул и их геометрической анизотропии в результате нарушения коллинеарности фрагментов, увеличения гетического размера молекул при фиксированном продольном, либо при одновременно изменении продольного и поперечного размеров. Проявление этих факторов в мезоморфных свойствах молекул и термостабильности мезофаз за-