



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

ПРЕПРИНТ № 494Ф

СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МЕЗОГЕНАХ
И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОТРОПНОГО
МЕЗОМОРФИЗМА

Часть II

Е.М. Аверьянов

Красноярск 1988

Данный обзор написан по материалам доклада, прочитанного автором на Всесоюзном семинаре по химии и термодинамике жидких кристаллов. Проведено обсуждение и количественная интерпретация комплекса проявлений стерического эффекта дигеральных и терминальных комплексов в изменении геометрических, конформационных, электронных, спектральных, поларных, электрооптических свойств мезотенных молекул и, соответственно, их мезоморфных свойств, что ведет к изменению фазовой диаграммы жидких кристаллов, температур фазовых переходов и инвервалов существования оптических термотропных фаз.

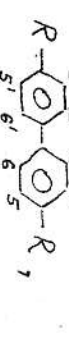
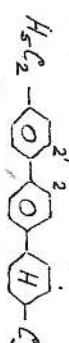
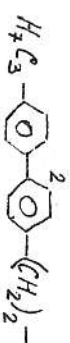
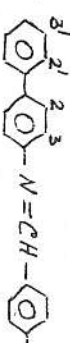
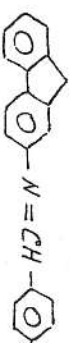
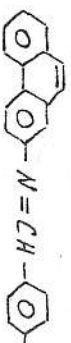
На основе анализа данных для нескольких сотен мезотенных соединений различных химических классов подтверждена универсальная зависимость температур фазовых переходов изотропная жидкость - нематик - смектик А от молекулярных конформационных параметров. Эта зависимость является следствием взаимодействия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

Обсуждается практическое использование стерического эффекта заместителей в компонентах жидкокристаллических смесей для получения композиций с широким интервалом неапатической фазы от -50 до $+100$ °С, малой вязкости, приемлемыми временами переключения при отрицательных температурах и хорошими мультипликационными характеристиками.

4. СТЕРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В НЕПОЛЯРНЫХ МЕЗОТЕНАХ

В данном разделе будут рассмотрены электронные эффекты сопряжения молекулярным образом на конформационное состояние

Ниже приведены структуры с указанием (буквенным - X, численным, номера готовности исходников с данными по ним и незамещенными молекулами



Соединение	п	№	Лит.
	-	60в	[34]
	-	61а	[34]
	-	61в	[34]
	-	61с	[34]
	-	62	[34]
	-	63а	[88]
	-	63в	[88]
	-	64	[34]
	2	1, 3-10, 12	65 [34]
	-	1-8	66 [34]
	-	-	67 [89]
	-	-	68 [34]
	-	-	69 [34]

-4-

Выбор этих объектов был продиктован следующими соображениями. В ароматический остов этих соединений входят бифенильный и стильбеновый фрагменты, являющиеся классическими объектами конформационного анализа [90] и входящие в состав многих мезогенов, широко используемых в электрооптических устройствах [91]. Производные фенантрена (52), флуорена (53) и бифенила (54-58) имеют один актуальный фрагмент в молекулярном остове, для которого значения угла φ между плоскостями бензольных колец, и его изменение за счет стерического эффекта объемных орто-заместителей хорошо известны из независимых экспериментальных данных (Таблица 1). Варьируя нами заместителя можно дискретно изменять параметр $\varphi = \alpha \varphi^2 \rho$ во всем интервале возможных значений 0-1.

В соединениях 52-55 актуальный фрагмент занимает периферийное, в 56 и 57 - промежуточное, а в 58 - центральное положение в молекуле. Представляет интерес выяснить, влияет ли это на производную $\Delta T_{11} / \Delta \varphi$ с учетом отмеченной выше зависимости изменения $\Delta T_{11} (H-X)$ от положения заместителя в остове (п. 1.1).

В соединениях 52-54 и 57 бифенильный фрагмент связан, а в 55 и 56 - не связан π -сопряжением с другими фрагментами остова, что интересно с точки зрения влияния вкладов отдельных фрагментов остова на величину $\Delta T_{11} / \Delta \varphi$. Наконец, выданные соединения позволяют выяснить зависимость $\Delta T_{11} / \Delta \varphi$ от длины гибких цепей при фиксированной длине остова (52-55), от длины остова при фиксированной длине цепей (54, 58), либо от изменения того и другого (54-58).

У производных стильбена 59-63 в ароматическом остове имеется два актуальных фрагмента (две одинарные связи между мостиковой группой $CH=CH$ и бензольными кольцами), связанных сильными сопряжением, причем введением одного или двух заместителей в мостиковую группу конформация этих фрагментов может изменяться по отдельности или одновременно. Здесь представляет интерес выяснить эквивалентность этих фрагментов для симметричной (59) и асимметричной (60а) молекул при одинаковых концевых цепях и при изменении силы донорных свойств концевых цепей с переходом от 59 к 60, 61, а также влияние силы взаимодействия двух степеней свободы на температуру перехода T_c в 62.

Соединения 63 (а, в) отличаются от 59-62 химической структурой остова и нецентральным положением стильбенового фрагмента в остове, как в производных бифенила 52-55. Исследование мезогенов 59-62 и холестерогенов 63 позволяет сравнить влияние стерического эффекта одних и тех же заместителей на изменение температур пере-

-5-