



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

ПРЕПРИНТ № 495Ф

СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МЕЗОГЕНАХ
И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОТРОПНОГО
МЕЗОМОРФИЗМА

Часть III

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 стереического эффекта латеральных и терминальных заместителей в изменении геометрических, конформационных, электронных, спектральных, полярных, электрооптических свойств мезогенных 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 сотен мезогенных соединений различных 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. Там самым решена проблема стереического эффекта заместителей в сорьяженных мезостях, поставленная Вейнцом около 40 лет назад.

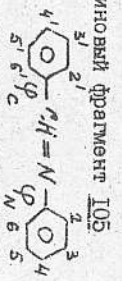
Обсуждается практическое использование стереического эффекта заместителей в компонентах жидкокристаллических смесей для получения композиций с рабочей интервалом нематической фазы от -50 до +100 °С, малой вязкостью, приемлемыми временами переключения при отрицательных температурах и хорошими мультиплексными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

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

7. СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АЗОМЕТИНАХ

В отличие от рассмотренных выше соединений конформационное соотношение азометинового фрагмента существенно зависит не только от стереического эффекта латеральных заместителей в орто-положенных виниловом кольце или α -положении мостикового фрагмента, но также от мезомерного влияния мета- и особенно пара-заместителей того или другого кольца на электронную систему азометинового фрагмента [127]. Это приводит к таким разным особенностям азометиниев, как следствием эффектом терминальных заместителей и сильному взаимодействию конформационных степеней свободы, которое нетривиальным образом проявляется в изменении термостабильности мезофаз. Перейдем к последовательному анализу этих аспектов.

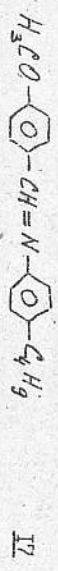
7.1. Конформация и электронная структура проводящих азометиниев



105

Имеет две актуальные степени свободы, связанные с относительно плоскостью азометинового мостика и характерными соответственно двугранными углами φ_1 и φ_2 , из которых первый мал и слабо чувствителен к электронным эффектам заместителей в 2'-6 или 2-6 положениях. Наибольший интерес представляет угол φ_3 , значение которого определяется комплексом трех факторов: стереическим и дисперсионным взаимодействиями атома Н (или заместителя X) в α -положении с орто-атомами заместителей в 2 или 6 положениях азометинового кольца; φ_4 -электронным сопряжением азометинового мостика и азометинового кольца; φ_5 -сопряжением неподеленной пары электронов азота с π -электроном азометинового кольца. Последнее два фактора приводят к сильной зависимости φ_3 от природы и положения заместителей в бензольных кольцах.

Расщепленным методом определения φ_3 в замещенных соединениях 105 является спектроскопия электронного поглощения. Наиболее показательный квантово-механический расчет электронных спектров 105 и МВРА [17],



17

проведенный в работе [128], показывает, что спектральные характеристики наиболее длинноволнового $\pi-\pi^*$ электронного перехода и более коротковолнового $n-\pi^*$ перехода в этих соединениях зависят от угла

φ_N . Причем возрастание φ_N от 0 до 90° приводит к слабому длинноволновому (I05) или коротковолновому (МВВ) смещению полос $\Sigma-\Sigma^*$ с сильным уменьшением интенсивности, хорошо подчиняющимся соотношению (17), или соотношению [54, 64, 71]

$$\varepsilon_{2\Sigma^*} = \varepsilon_0 \cos^2 \varphi_N \quad (33)$$

Для молярного коэффициента экстинкции ε . При этом в обоих соединениях полосу $\pi-\Sigma^*$ более сильно смещается в коротковолновую область и значительно возрастает по интенсивности согласно

$$\varepsilon_{\pi\Sigma^*} = \varepsilon_1 \sin^2 \varphi_N, \quad (34)$$

так что $\varepsilon_0 \approx \varepsilon_1$ и суммарная интенсивность полос обсуждаемого дублета приближенно сохраняется. При $\varphi_N = 0$ и 90° длинноволновая полоса дублета и более коротковолновая полоса имеют соответственно чистую $\Sigma-\Sigma^*$ и $\pi-\Sigma^*$ природу. При $0 < \varphi_N < 90^\circ$ эти переходы сильно взаимодействуют и полосу имеют смешанный характер, хотя обе подризованы вдоль длинной оси молекулы. Таким образом, по относительной интенсивности полос дублета или абсолютной интенсивности длинноволновой полосы (при соответствующей нормировке) можно исследовать изменение угла φ_N при изменении фазового состояния [123] или за счет стерического эффекта заместителей в орто положении анилинового кольца.

В последнем случае следует учитывать возможность электронной структуры кольца заместителем и вызванное этим изменение угла φ_N и коэффициента экстинкции полусы. Из двух выражений типа (33), записанных для пары орто-положений одного и того же заместителя в анилиновом кольце,

$$\varepsilon_{ortho} = \varepsilon_0 \cos^2 \varphi_N, \quad \varepsilon_{para} = \varepsilon_0 \cos^2 \varphi_N \quad (35)$$

получаем, исключив ε_0 , следующую широко используемую соотношение [129, 132]

$$\cos^2 \varphi_N = \cos^2 \varphi_{NP} \cdot \varepsilon_{ortho} / \varepsilon_{para} \quad (36)$$

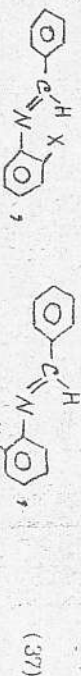
Стерический эффект заместителей в α , 2 или 6 положениях соединения I05 зависит от характера заместителей в положениях 4, 4' и 5' для их донорно-акцепторных свойств.

7.1.1. Орто-замещение анилинового кольца

Ниже представлены значения φ_N для моно- и ди-орто-замещенных производных I05 , найденные по (36) из спектральных данных [130] с фиксированным значением $\varphi_{NP} = 57^\circ$ (см. ниже) для всех 4-галоген-замещенных I05 в отличие от значения $\varphi_{NP} = 30^\circ$, принятого в работе [130] на основе данных теоретического расчета.

положен. замест.	φ_N°	положен. замест.	φ_N°
2-F	60	2-7	69,4
2-Cl	63,8	2,6-Cl	75,2
2-Br	66,7	2,6-Br	78,2

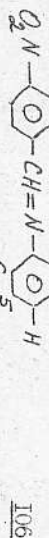
отсюда видно, что в отличие от бифенилов, единичное орто-замещение анилинового кольца приводит к незначительному изменению угла $\varphi_N \Delta 37^\circ$ незамещенной молекулы, что связано с возможностью существования двух конформеров



из которых во втором стерический эффект заместителя исключен. Получаемые из эксперимента эффективные значения ε содержат вклады от обоих конформеров, т.к. из-за большой ширины соответствующих этим конформерам полос $\Sigma-\Sigma^*$ переходов неразрешимы. О малой конформерной конформеров первого типа свидетельствует и близость значений $\Delta^T_{NI}(\text{H-X})$ для соединения 26 к среднему значению $\Delta^T_{SI}(\text{H-X})$.

При двукратном 2,6-замещении наблюдается значительное возрастание эффективного угла φ_N в результате исключения конформеров второго типа. Отметим близость углов φ_N в замещенных I05 и φ в бифенилах (Таблица I) при 2- или 2,6-замещении хлором и бромом, которые слабо влияют на φ_N при их 4- или 4'-положении в I05 (см. ниже). Это свидетельствует об определяющей роли стерических и невалентных дисперсионных взаимодействий Н с 2-Cl или 2-Br в стабилизации оптимальной конформации молекулы при больших углах φ_N , φ .

Аналогичное рассуждению здесь различие эффективных углов φ_N , найденных по (36), наблюдается при сравнении 2- и 2,6-замещенных соединений I06 [132].



X_2	φ_N°	X_2	X_6	φ_N°
H	40,5	CH ₃	CH ₃	69
CH ₃	47,5	CH ₃	C ₂ H ₅	69
C ₂ H ₅	48,5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	70
и-C ₂ H ₅	50	и-C ₂ H ₅	и-C ₂ H ₅	70,5
трет-C ₂ H ₅	52,5	и-C ₂ H ₇	и-C ₂ H ₇	

Здесь 2-X-замещение приводит к незначительному изменению φ_N , тогда как 2,6-(X)2-замещение резко увеличивает асимметричность фректангов. Слабое изменение φ_N с ростом объема заместителя наблюдается как при однократном, так и при двукратном замещении.