

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

ДИЗАЙН МЕЗОФАЗЫ. II. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА  
И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ УПАКОВКА 4-АЛКИЛОКСИЦИАНОБИФЕНИЛОВ

© 2012 г. Л. Г. Кузьмина, Н. С. Кучерепа, А. В. Чураков

*Институт общей и неорганической химии РАН, Москва**E-mail: kuzmina@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 17.01.2011 г.

Совместный анализ молекулярной геометрии и кристаллических упаковок членов гомологического ряда 4-алкилокси-цианобифенила  $C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-C_6H_4-CN$  с  $n = 5-12$  не обнаруживает прямой связи молекулярной геометрии с мезогенными свойствами соединений. Кристаллические упаковки всех этих соединений построены из чередующихся рыхлых алифатических и плотных ароматических областей. В плотно упакованных ароматических областях кристаллов обнаружены слабые межмолекулярные направленные взаимодействия разной природы, ответственные за появление мезофазы. Тип мезофазы зависит от числа ( $s$ ) структуроформирующих элементов и в случае  $s > 1$  от соотношения их энергий, а также от температуры плавления соединения. Для описания кристаллических упаковок и мезофазы использована система графов. Показано, что, хотя граф мезофазы подобен графу кристалла, между ними могут быть различия, обусловленные тем, что в расплаве снимаются некоторые симметрические ограничения (например, кристаллическая решетка) на структуру молекулярного ассоциата.

## ВВЕДЕНИЕ

Ранее с целью обнаружения корреляций между структурой и жидкокристаллическими (ЖК) свойствами соединений гомологического ряда 4-алкилцианобифенила (АЦБ- $n$ ,  $n$  — число атомов углерода в алкильной цепи) и установления механизма фазовых переходов с участием мезофазы были проанализированы молекулярные структуры и кристаллические упаковки его представителей [1]. В продолжение этих исследований в данной работе проведен аналогичный анализ молекулярной и кристаллической структуры гомологов ряда 4-алкилоксицианобифенилов общей формулы  $C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-C_6H_4-CN$  (АОЦБ- $n$ ). Гомологи этого ряда с  $n = 5-12$  относятся к ЖК-соединениям; их мезофаза представлена или смектик-нематиками или нематиками. Выводы, полученные из анализа рентгеновской структуры соединений, также потребовали проведения для соединений с  $n = 7$  и 8 исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Как и в предыдущем сообщении, в основу подхода к решению поставленной задачи положены уже установленный факт существования генетической связи между мезофазой и кристаллической фазой и предположение о том, что характерные свойства мезофазы обусловлены ее структурированностью. Согласно представлениям супрамолекулярной химии [2, 3], формирование надмолекулярных ансамблей в жидкой фазе в значительной мере обусловлено совокупностью слабых направленных взаимодействий разных

типов. Такие надмолекулярные ансамбли определяют структурированность расплава и задают ЖК-свойства системы. Ранее мы успешно применили эту идеологию к анализу соединений гомологических рядов 4-алкилоксибензойной кислоты [4] и  $p$ -( $n$ -алкилоксибензильден)- $n'$ -толуидина [5–7], установив взаимосвязь между видом мезофазы, образуемой этими соединениями, и особенностями их кристаллической упаковки. На этой основе было предложено описание фазовых переходов с участием мезофазы, базирующееся на представлении структур кристалла и мезофазы в виде графов. Во всех случаях не наблюдалось прямой корреляции между геометрией молекул соединений и их ЖК-свойствами. Однако конформация молекул часто определяется требованиями кристаллической упаковки, задающей также структуру мезофазы, поэтому непрямая связь между конформацией молекул и ЖК-свойствами веществ существует, что было показано на примере алкилоксибензойных кислот [4] и соединений ряда АЦБ- $n$  [1]. Проведенные ИК-спектроскопические исследования в мезофазе гомологов АОЦБ- $n$  показали сосуществование двух конформаций бифенильного фрагмента [8, 9], что позволяет предполагать определенную роль конформационных изменений в механизме фазовых переходов кристалл-мезофаза-изотроп. Было предпринято комплексное исследование представителей гомологического ряда АОЦБ- $n$  для выявления механизма фазовых переходов в данном ряду соединений.

**Таблица 1.** Данные ДСК анализа для АОЦБ-7 и АОЦБ-8

Вещество, скорость нагрева град/мин	Температура пика		
	кристалл–нематик	нематик–изотроп	
АОЦБ-7			
3	54.7	73.5	
5	55.7	73.7	
5	53.4 *30.2	73.7 *72.4	
7	56.1 *29.5	73.8 *72.2	
0	53.0 *32.0	73.3 *72.9	
литературные данные [12]	53.5	75.0	
АОЦБ-8	кристалл–сметтик	сметтик–нематик	нематик–изотроп
3	53.6 *24.8	64.8 *63.7	78.2 *77.3
5	54.1 *27.5	65.0 *64.0	78.4 *77.2
7	53.8 *26.4	65.0 *63.3	78.4 *76.9
0	53.6 *24.2	64.7 *64.2	78.1 *77.6
литературные данные [12]	54.5	67	80

\* Температура фазовых переходов по данным ДСК-анализа в режиме охлаждения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Рентгеноструктурные исследования.** В Кембриджском банке структурных данных (КБСД) [10] содержатся данные о кристаллических структурах всех представителей гомологического ряда АОЦБ-*n*, что дало возможность не проводить собственных рентгеноструктурных исследований, а воспользоваться имеющимися данными. Большинство структур исследовано при комнатной температуре, поэтому они не отличаются высокой точностью, которой вполне достаточно для изучения кристаллической упаковки и довольно грубых оценок конформационных параметров молекул. Расчет кристаллических упаковок проведен по программе XP в рамках пакета SHELXTL-Plus [11].

Для некоторых соединений обнаружены фазовые переходы в кристаллическом состоянии. Это указывает на возможность их полиморфизма или перехода соответствующих кристаллов в мезофазу из высокотемпературной кристаллической фазы с неизвестной структурой. Поэтому существу-

ет определенный риск, что обсуждения, касающиеся характера фазовых переходов и выводов о природе таких переходов, сделанные на основании анализа кристаллической структуры при комнатной температуре, могут оказаться не вполне корректными. Для случаев, вызывающих определенные сомнения такого рода, были проведены исследования методом ДСК.

**ДСК-эксперименты** проводили на приборе фирмы NETZSCH DSC 204 F1. Использовали алюминиевые ячейки (диаметр дна 6 мм, объем 56 мм<sup>3</sup>). Образцы взвешивали на аналитических весах SARTORIUS RESEARCH R 160P с точностью до  $1 \times 10^{-2}$  мг. Эксперименты проводили в потоке аргона (содержание Ar > 99.998%, O<sub>2</sub> < 0.0002%, N<sub>2</sub> < 0.001%, водяного пара < 0.0003%, CH<sub>4</sub> < 0.0001%).

Температурную калибровку калориметра осуществляли по точкам фазовых переходов стандартных веществ (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, Hg, KNO<sub>3</sub>, In, Sn, Bi, CsCl, чистота 99.99%), согласно норме ISO/CD 11357-1.

Калибровку по тепловому потоку проводили с использованием в качестве стандарта сапфира (ISO/CD 11357-1) по соотношению:

$$E(T) = (DSC_{St}(T) - DSC_{BL}(T)) / m_{St} C_{p, St}(T) \beta,$$

где индексы *St* и *BL* относятся к ячейке со стандартом и пустой ячейке соответственно, *E(T)* – калибровочный коэффициент, зависящий от температуры, *DSC* – экспериментально измеренный сигнал ДСК, *m* – масса, *C<sub>p</sub>* – изобарная теплоемкость,  $\beta$  – скорость нагревания печи. Калибровку по тепловому потоку проводили перед каждым измерением во всем интересующем диапазоне температур. Для обработки экспериментальных данных использовали пакет программ NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Точность определения температуры аномалий на кривых зависимости теплового потока от температуры составляла  $\pm 0.5^\circ$ , точность определения тепловых эффектов – 3–7%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Исследование методом ДСК.** Результаты ДСК-анализа АОЦБ-7 и АОЦБ-8 приведены в табл. 1. Температуры фазовых переходов определялись по кривым ДСК в режиме нагревания, так как данные соединения в меньшей степени склонны к перегреванию, но в качестве дополнительных величин приводятся температуры фазовых переходов, определенные по кривым в режиме охлаждения. Точная температура фазовых переходов вычислялась при экстраполяции температуры пиков на нулевую скорость нагрева.

Фазовый переход кристалл–мезофаза характеризуется большим температурным гистерезисом (15–30°C), тогда как фазовый переход мезофаза–

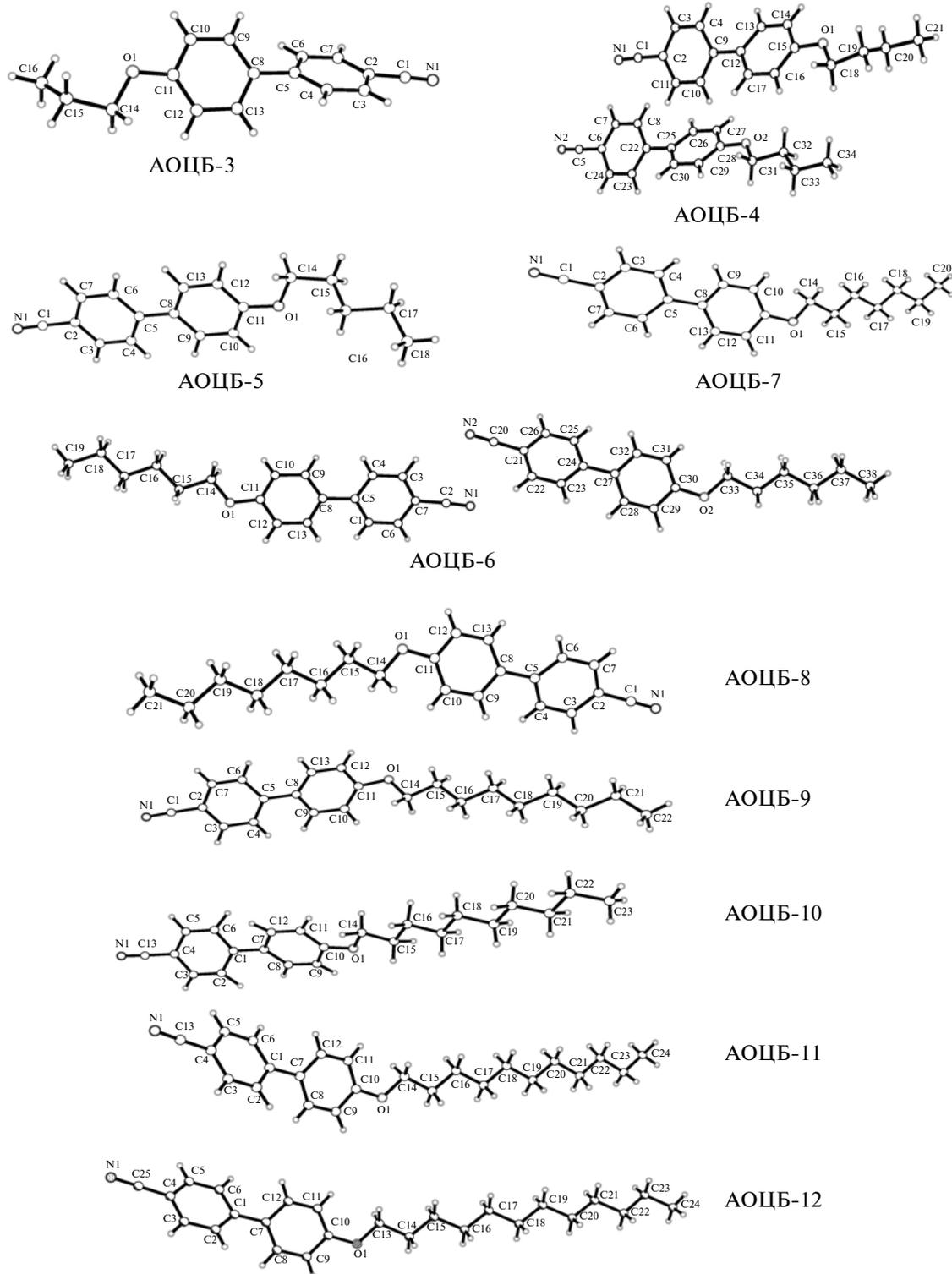
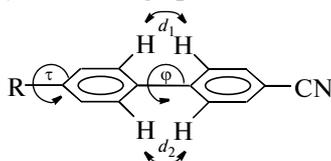


Рис. 1. Строение молекул АОСБ- $n$  с  $n = 3, 4, \dots, 12$ .

изотроп и фазовые переходы внутри мезофазы – малым температурным гистерезисом ( $1\text{--}3^\circ\text{C}$ ).

*Молекулярная структура АОСБ- $n$ .* На рис. 1 показаны структуры всех представителей ряда ал-

килоксицианобифенила. Наиболее важными для обсуждения геометрическими параметрами молекул являются: двугранный угол между плоскостями бензольных колец ( $\varphi$ ), двугранный угол

**Таблица 2.** Конформационные параметры ( $\varphi$  и  $\tau$ , град.,  $d_1/d_2$ , Å) и параметры фазовых переходов соединений АОЦБ-*n*

Соединение	REFCOD Литература	Температура фазовых переходов, °С**	$\varphi$	$d_1/d_2$	$\tau$	Фазовый переход
АОЦБ-3	GAXWIL [13, 14]	Cr/Is 71.5				отсутствует
АОЦБ-4*	GAZWOR [13]	Cr/Is 78.0	29.8 39.1	2.30/2.21 2.37/2.38	8.5 2.7	отсутствует
АОЦБ-5	DIJWOO [15, 14]	Cr'/Cr/N/Is 48.0; 53.0; 68.0	0.8	2.05/2.03	1.8	нематик
АОЦБ-6*	POFHON [16]	Cr'/Cr/N/Is 44.0; 57.0; 75.5	35.9 36.2	2.38/2.33 2.24/2.23	1.7 0.6	нематик
АОЦБ-7 ( $\alpha$ ) АОЦБ-7* ( $\beta$ )	POFHUN [16] POFHUN01 [17]	Cr'/Cr/N/Is 47.5; 53.5; 75.0	31.1 37.1 39.6	2.23/2.30 2.28/2.38 2.47/2.40	2.8 2.3 1.7	нематик
АОЦБ-8* ( $\alpha$ ) АОЦБ-8 ( $\gamma$ ) АОЦБ-8 ( $\beta$ )	WIRXAW и WIRXAW02 [18, 19] WIRXAW01 [18] WIRXAW03 [20]	Cr'/Cr/S/N/Is 51.0; 54.5; 67.0; 80.0	38.2 38.9 2.2 31.1	2.41/2.35 2.40/2.45 2.00/2.05 2.24/2.32	1.3 2.2 1.6 11.4	смектик—не- матик
АОЦБ-9	COQRUV [21]	Cr/S/N/Is 64; 77.5; 80.0	30.9	2.22/2.30	6.4	смектик—не- матик
АОЦБ-10	ELIPOE [22]	Cr/S/Is 59.5; 84.0	31.0	2.00/2.01	6.4	смектик
АОЦБ-11	IMIXAD [23]	Cr/S/Is 71.5; 87.5	31.4	2.34/2.23	6.7	смектик
АОЦБ-12	ELIDUK [22]	Cr/S/Is 70.0; 90.0	30.9	2.31/2.26	7.3	смектик

\* В кристаллической ячейке две независимые молекулы.

\*\* Символы Cr, S, N, Is означают вид фазы – кристалл, смектик, нематик, изотроп соответственно, косая черта – фазовый переход между ними.

между плоскостью алифатического зигзага и плоскостью ближайшего к нему бензольного кольца ( $\tau$ ) и расстояния между *орто*-водородными атомами в системе бифенила ( $d_1$  и  $d_2$ ). Эти геометрические параметры данных соединений и характеристики фазовых переходов кристалл–нематик–изотроп в них по данным [12] представлены в табл. 2. Для большинства исследованных соединений найдено по одной кристаллической модификации. Для соединения АОЦБ-7 изучены две кристаллические формы с одной (пр. гр.  $C2/c$  [16], рис. 1) и двумя (пр. гр.  $P\bar{1}$  [17]) независимыми молекулами. Соединение АОЦБ-8 исследовано в виде трех кристаллических модификаций с пр. гр.

$P\bar{1}$  ( $\gamma$ -модификация [19, 19]),  $P2_1/a$  ( $\beta$ -модификация [18]) и  $C2/c$  ( $\alpha$ -модификация [20]). В первой из них содержатся две независимые молекулы, а в двух остальных по одной независимой молекуле. На рис. 1 показано строение молекулы в кристаллической модификации  $C2/c$ . В кристаллах АОЦБ-4 и АОЦБ-6 содержится по две кристаллографически независимые молекулы.

Скрученная конформация (угол  $\varphi \sim 30^\circ$ ) является преобладающей. Только молекула АОЦБ-5, а также молекула АОЦБ-8 в одной из трех своих кристаллических модификаций имеют плоскую структуру. В целом для бифенилов, не несущих заместителей в *орто*-положениях, согласно ана-

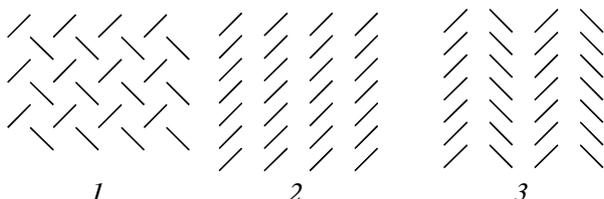
лизу данных КБСД [10], выделяются два статистически значимых значения. В одном из них разброс значений угла  $\varphi$  составляет  $30^\circ$ – $46^\circ$  (скрученная конформация), а в другом  $0^\circ$ – $15^\circ$  (плоская конформация). Скрученная конформация позволяет минимизировать стерические взаимодействия между *орто*-водородными атомами соседних колец за счет поворота вокруг соединяющей их ординарной связи, но при этом подавляется сопряжение между двумя  $\pi$ -системами бифенила. При плоской конформации условия для сопряжения сохраняются, а минимизация стерических взаимодействий происходит за счет серии таких малых деформаций, как перегиб бензольных колец, деформация валентных углов (в плоскости и из плоскости бензольного кольца) при углеродных атомах, несущих *орто*-водородные атомы.

По-видимому, энергии этих двух конформаций близки, а вопрос о выборе одной из них зависит от тонкого баланса большого числа слабых взаимодействий как направленных, так и ненаправленных, существующих в реальном кристалле.

Алкилокси-заместитель в основном имеет плоское строение, а двугранный угол  $\tau$  изменяется в узком интервале значений ( $0^\circ$ – $11^\circ$ ). Малые значения угла  $\tau$  типичны для алкилоксизамещенных арилов, что обусловлено сопряжением неподеленной электронной пары кислорода *AlkO*-группы с  $\pi$ -системой бензольного кольца. По этой причине молекулы АОЦБ-*n* имеют более жесткий скелет, чем молекулы АЦБ-*n*, в которых угол  $\tau$  варьирует в широких пределах  $\sim 2^\circ$ – $90^\circ$  [1]. Как следствие этого различия, можно было ожидать, что виды кристаллических упаковок этих двух групп соединений будут различаться.

Из анализа данных, приведенных в табл. 2, вытекает несомненный вывод об отсутствии корреляции между приведенными конформационными параметрами молекул и их принадлежностью к смектик-нематикам или нематикам.

**Кристаллическая упаковка АОЦБ-*n*.** Наиболее часто встречающимися мотивами кристаллической упаковки для простых ароматических и плоских сопряженных соединений [1] являются паркетный (1) и стопочный (2 или 3):



Эти структуры формируются в жидкой фазе, предшествующей кристаллической, в результате действия между молекулами слабых направленных взаимодействий, таких как  $\pi$ -стэкинг-взаимодействия ароматических фрагментов (стопоч-

ные структуры) и слабых водородных связей  $C-H \cdots \pi$ -система (паркетные структуры). Для исследуемых соединений в процесс формирования кристаллической упаковки могут также вмешаться слабые направленные взаимодействия с участием нитрильных групп. Подробнее этот вопрос обсуждается в предыдущем сообщении [1].

Отметим, что как паркетные, так и стопочные кристаллические упаковки являются плотными. Межплоскостные расстояния в стопочных структурах обычно изменяются в пределах  $3.3$ – $\sim 3.8$  Å. Паркетная упаковка является аналогом плотнейшей гексагональной упаковки с межмолекулярными расстояниями, сопоставимыми с ван-дер-ваальсовыми контактами.

В соединениях АОЦБ-*n* принципиально возможно возникновение трех типов слабых направленных взаимодействий:  $C-H \cdots \pi$ -система,  $\pi \cdots \pi$ -стэкинг, а также взаимодействий с участием нитрильных групп.

Рассмотрим кристаллические упаковки высших представителей гомологического ряда АОЦБ-*n*, содержащие длинные алкильные цепи АОЦБ-12, АОЦБ-11, АОЦБ-10 и характеризующиеся фазовыми переходами кристалл–смектик–изотроп.

Кристаллическая упаковка АОЦБ-12 показана на рис. 2а. Как и в исследованных ранее ЖК-соединениях, здесь наблюдается разделение кристалла на плотно упакованные ароматические и рыхлые алифатические области. Ароматические области образуют сдвоенные слои, наложенные друг на друга по нитрильным группам (рис. 2б). Бифенильные фрагменты молекул формируют слои с паркетной упаковкой, как показано на рис. 3, в двух проекциях.

Подобное взаимное расположение бензольных колец создает множество взаимодействий типа  $C-H \cdots \pi$ -система как между кольцами, несущими нитрильный заместитель, так и кольцами, несущими алкилокси группы.

Два таких слоя, смещенных друг относительно друга по диагонали, “вдвинуты” один в другой так, что образуется слой из антипараллельно расположенных групп  $C \equiv N$ . Каждая нитрильная группа имеет по четыре антипараллельных контакта. Ближайшие контакты  $C \cdots N$ , расположенные во взаимно перпендикулярных направлениях, составляют  $3.42$  и  $3.50$  Å, что отвечает слабым направленным взаимодействиям.

Кристаллические упаковки АОЦБ-11, АОЦБ-10 и АОЦБ-9 аналогичны упаковке АОЦБ-12, в них межмолекулярные расстояния  $C \cdots N$  ( $3.35$ – $3.62$  Å) также отвечают слабым направленным взаимодействиям. Граф, описывающий такую упаковку, показан на схеме:

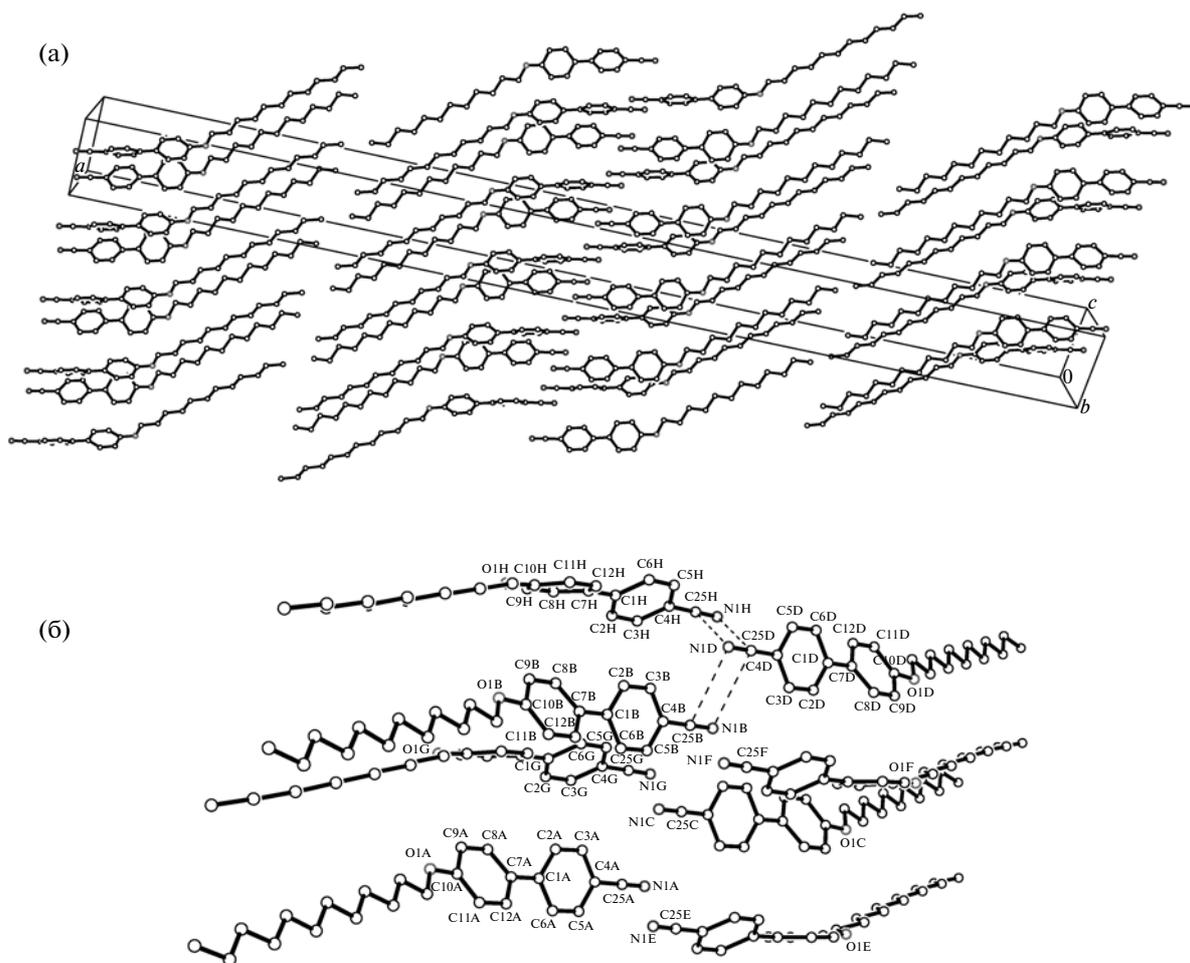


Рис. 2. Кристаллическая упаковка АОЦБ-12 (а) и ее фрагмент в области ароматических групп (б).

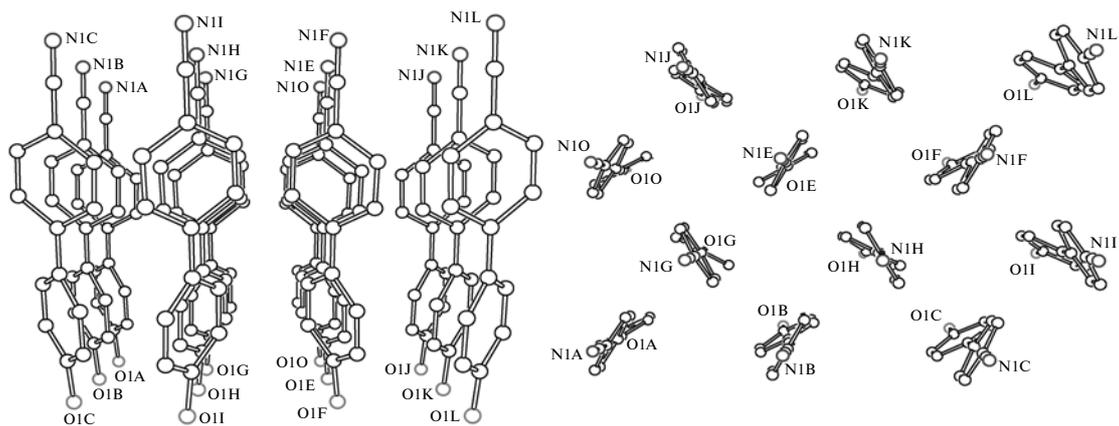
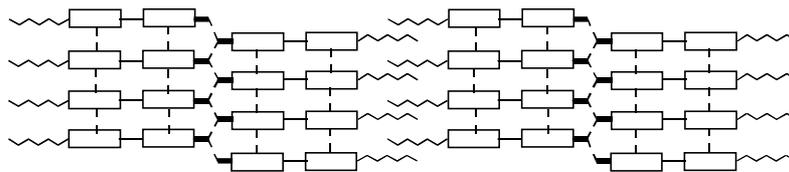
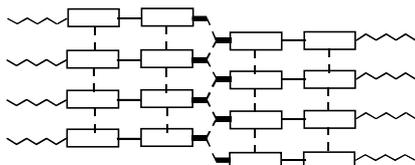


Рис. 3. Слой паркетной упаковки ароматических фрагментов в двух разных проекциях; для простоты восприятия алифатические цепи молекул удалены.



Здесь и далее используются следующие обозначения: прямоугольники – бензольные кольца, толстые отрезки – нитрильные группы, зигзаг – алифатическая цепь, штрихи – слабые направленные взаимодействия. В данном случае вертикальные штрихи соответствуют слабым взаимодействиям С–Н $\cdots$ π-система, а наклонные штрихи – слабым взаимодействиям между нитрильными группами.

Слой, состоящий из контактов нитрильных групп, находится между слоями, состоящими из контактов ароматических фрагментов. Эти образования отделены друг от друга рыхлыми областями, создаваемыми алифатическими цепями. Кристалл начинает плавиться по алифатическим областям с сохранением структурированности в ароматических областях. Граф мезофазы будет иметь следующий вид:



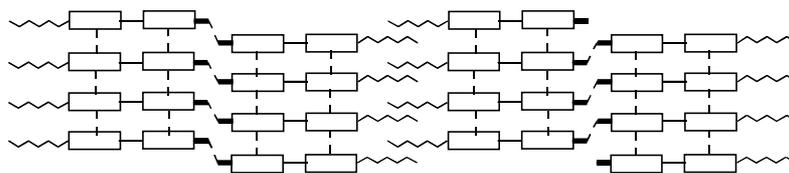
Наличие двух структуроформирующих элементов свидетельствует, что данная мезофаза является смектиком. Однако фазовые переходы в группе соединений АОЦБ- $n$  с  $n = 12, 11, 10$  отличны от фазовых переходов в соединении с  $n = 9$ . Соединения с  $n = 12, 11, 10$  из смектической фазы сразу переходят к изотропной жидкости, а соединение с  $n = 9$  претерпевает более сложный фазовый переход – кристалл–смектик–нематик–изотроп.

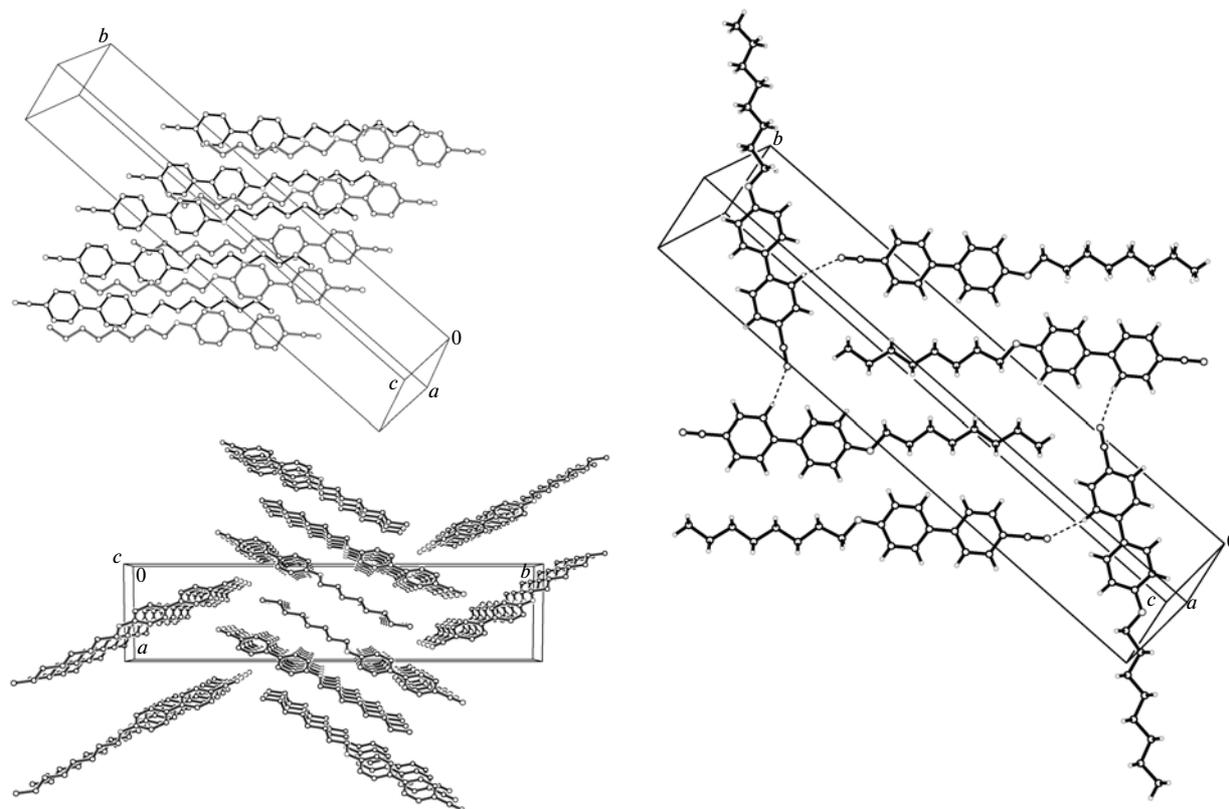
Естественно предположить, что характер фазовых переходов в смектической мезофазе зависит от соотношения энергии структуроформирующих элементов. При достаточном различии энергии двух разных типов слабых взаимодействий сначала будут разрушаться структуры, обусловленные более слабыми из них. Если более слабыми являются взаимодействия между нитрильными группами, то их разрушение вначале приведет к двукратному уменьшению размеров структурированных областей, в которых продол-

жают существовать взаимодействия С–Н $\cdots$ π-система, и в этом случае система от смектика перейдет к нематику. То же самое будет происходить и в случае, если взаимодействия С–Н $\cdots$ π-система окажутся слабее, чем взаимодействия между нитрильными группами. Если разница энергий двух этих взаимодействий мала, то оба структуроформирующих элемента могут разрушаться одновременно. Тогда система из смектической мезофазы сразу перейдет к изотропной жидкости, что и наблюдается в случае трех высших гомологов АОЦБ- $n$  ( $n = 12, 11, 10$ ). Иная ситуация в мезофазе гомолога АОЦБ-9, описываемого таким же графом. В этом соединении происходит переход из смектика в нематик и только потом в изотроп. Поскольку область существования нематической фазы оценивается всего лишь в  $2.5^\circ$ , можно заключить, что это именно тот случай, когда вопрос о характере фазовых переходов с участием мезофазы зависит от тонкого баланса взаимодействий в ней, т.е. этот баланс оказывается в пользу некоторого увеличения энергетического различия между структуроформирующими элементами, так что уже удается зарегистрировать появление нематической мезофазы.

Для соединения АОЦБ-8, характеризующегося такой же структурой фазовых переходов, как АОЦБ-9, обнаружено три кристаллических модификации. Структура  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций изучена при комнатной температуре, структура  $\beta$ -модификации – при низкой температуре (230 К).

Кристаллическая упаковка  $\alpha$ -модификации АОЦБ-8 имеет внешнее сходство с кристаллическими упаковками высших гомологов (АОЦБ-9–АОЦБ-11). Ее отличие от упаковки АОЦБ-9 состоит в том, что чередующиеся независимые расстояния между нитрильными группами заметно различаются и составляют 3.39 и 4.76 Å. Более длинное из этих расстояний уже не отвечает слабому направленному взаимодействию. Поэтому граф, описывающий упаковку данной кристаллической модификации, содержит не по две наклонные штриховые линии у нитрильных групп, а по одной, и имеет следующий вид:





**Рис. 4.** Две проекции кристаллической упаковки  $\beta$ -модификации АОЦБ-8 (слева) и слой кристаллической упаковки, формирующийся за счет слабых водородных связей  $C-H \cdots NC$  (справа).

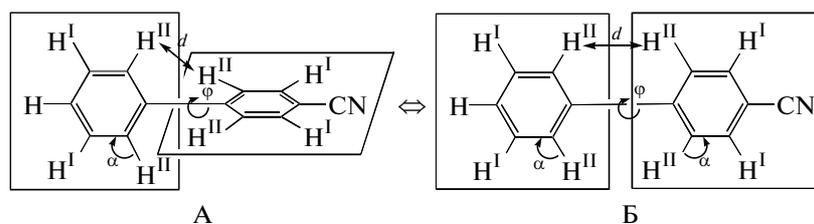
Хотя он отличен от графа кристаллических упаковок высших гомологов, но также содержит два структуроформирующих элемента. Поэтому получающаяся из такого кристалла мезофаза является смектиком.

Интересен факт, что температура перехода в изотропную жидкость для АОЦБ-8 и АОЦБ-9 —  $80^\circ C$ . Это может означать, что строение нематической мезофазы у них одинаково, но такое возможно лишь при сходстве кристаллических упаковок этих соединений. Именно  $\alpha$ -модификация АОЦБ-8 обнаруживает это сходство.

Следует принять в расчет тот факт, что для АОЦБ-8 наблюдается высокотемпературный фазовый переход типа кристалл—кристалл (табл. 2) при температуре  $51.0^\circ$ , т.е. всего за  $3.5^\circ$  до начала

плавления и перехода в мезофазу, тогда как рентгеноструктурное исследование для всех трех кристаллических модификаций проводилось либо при комнатной, либо при низкой температурах. Рассмотреть, какие изменения структуры данной кристаллической модификации будут происходить при ее фазовом переходе к высокотемпературной модификации и от нее к мезофазе можно, опираясь на данные ИК-спектроскопических исследований мезофазы АОЦБ-8 [8, 9].

В ИК-спектрах АОЦБ-8 и АОЦБ-7 наблюдается раздвоение пиков в области валентных колебаний  $CN$  бифенильного фрагмента ( $3000-3100\text{ см}^{-1}$ ) [8, 9], что свидетельствует о существовании в мезофазе не скрученной конформации бифенила (А), а плоской (Б):



Но в низкотемпературной фазе  $\alpha$ -модификации АОЦБ-8 бифенил имеет скрученную кон-

формацию (табл. 2). При переходе в мезофазу, а возможно, и при переходе в высокотемператур-

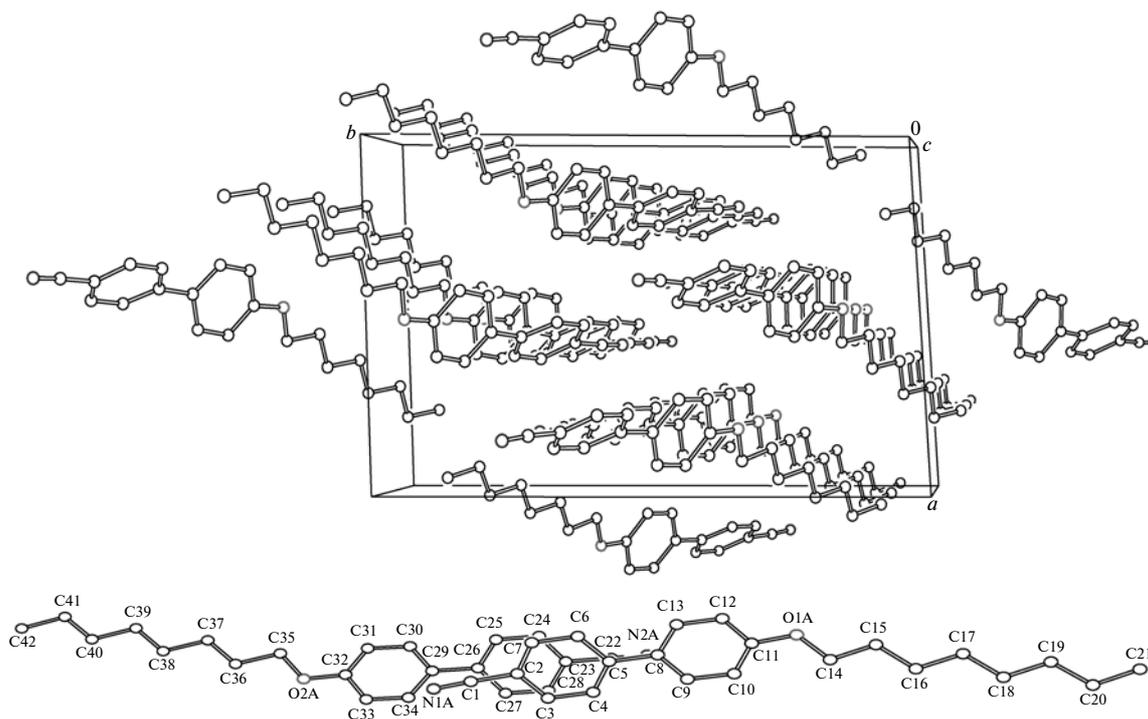


Рис. 5. Кристаллическая упаковка  $\gamma$ -модификации АОЦБ-8; внизу показан  $\pi$ -стэкинг димер.

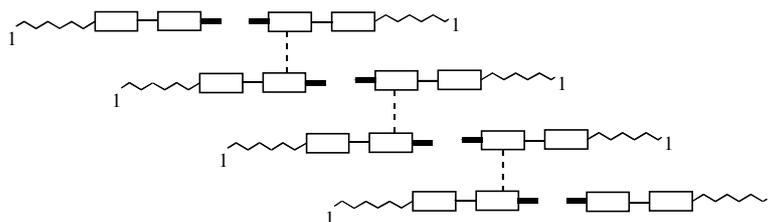
ную фазу кристалла, происходит конформационный переход в плоскую структуру. Что при этом может измениться в системе структуроформирующих элементов мезофазы? Из рис. 3 видно, что одновременное уплощение всех молекул ничего не меняет в характере их взаимодействий между собой, так как упаковка молекул должна оставаться паркетной, обусловленной взаимодействиями С–Н $\cdots$  $\pi$ -система.

В кристаллической упаковке  $\beta$ -модификации АОЦБ-8 (рис. 4) отсутствует четкое разделение на чередующиеся ароматические и алифатические области. По-видимому, в условиях кристаллизации этой кристаллической формы из совокупности слабых направленных взаимодействий преобладающее значение имели слабые водородные связи между группами С–Н и СN соседних молекул, а не типичные для ароматических соединений взаимодействия  $\pi\cdots\pi$ -стэкинг и С–Н $\cdots$  $\pi$ -система.

Такой вид упаковки несовместим с образованием мезофазы при плавлении данного кристал-

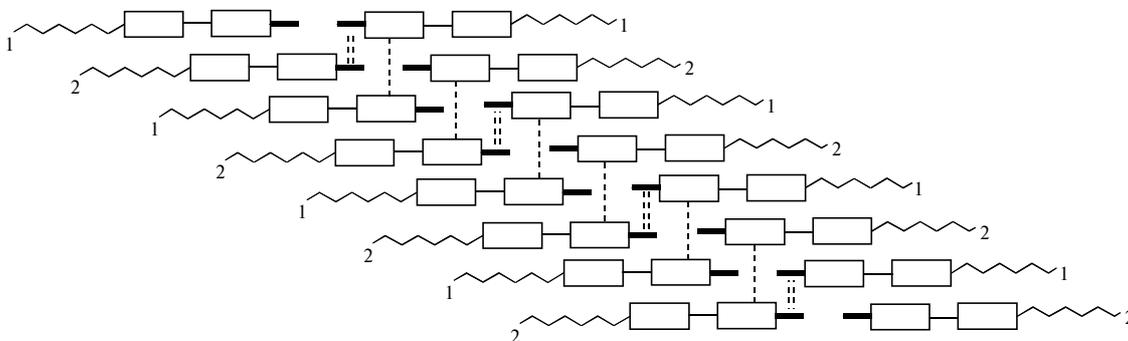
ла, поэтому эти кристаллы не проявляют ЖК-свойств. Данный результат означает, что при переходе к молекулярным системам, потенциально способным давать большое число слабых направленных взаимодействий, а потому характеризоваться более сложными фазовыми переходами в мезофазе, следует принимать в расчет риск того, что взаимодействия, создающие благоприятные для мезофазы структуры, могут конкурировать с другими слабыми взаимодействиями, не создающими нужных структур.

В  $\gamma$ -модификации АОЦБ-8 (рис. 5) кристалл разделен на чередующиеся ароматические и алифатические области, что является предпосылкой образования мезофазы при плавлении. В ароматических областях в качестве единственного вида структурированных ассоциатов выделяются  $\pi$ -стэкинг димеры, образующиеся между кристаллографически независимыми молекулами. Вид этой упаковки представлен графом (цифра 1 означает принадлежность к первому слою):



Естественно, что такой граф может соответствовать только нематической мезофазе. Но если предположить, что в высокотемпературной кристаллической модификации или мезофазе происходит сдвиг соседних слоев, то вид графа изменит-

ся и будет изображаться следующей схемой (штриховыми линиями, двойной и одинарной показаны взаимодействия между группами CN и  $\pi$ -стэкинг соответственно, цифры 1 и 2 обозначают принадлежность молекул к соответствующему слою):



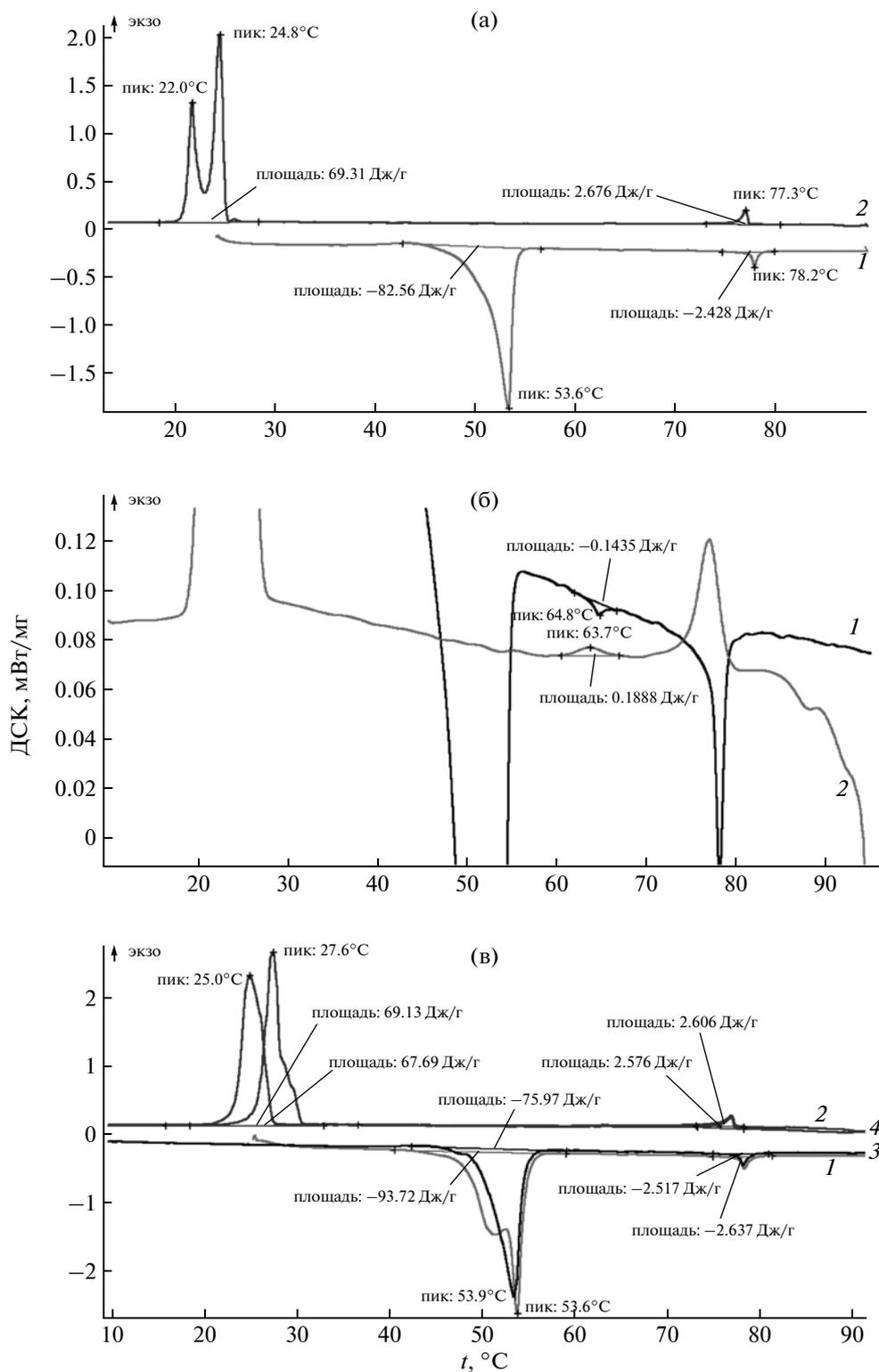
На этом графе обозначены уже два структуроформирующих элемента, что соответствует смектической мезофазе. Таким образом, и  $\gamma$ -модификация АОЦБ-8 может соответствовать системе фазовых переходов, наблюдаемой для этого соединения, хотя структурное подобие  $\alpha$ -модификации и высших гомологов делает именно ее более предпочтительной для наблюдаемого довольно плавного изменения мезогенных свойств соединений в ряду рассматриваемых гомологов.

Для выяснения того, по какой из кристаллических модификаций —  $\alpha$  или  $\gamma$ , установлены характеристики фазовых переходов в АОЦБ-8, проведено ДСК-исследование этого соединения по нескольким циклам (нагрев—охлаждение)—(нагрев—охлаждение) и т.д. (рис. 6). На рис. 6в область образования нематической мезофазы представлена в более крупном масштабе, поскольку в масштабе кривой ДСК на рис. 6а этот переход незаметен. Фазовый переход смектик—нематик характеризуется очень слабым пиком; он имеет площадь приблизительно в 650 раз меньшую, чем пик фазового перехода кристалл—смектик, и в 18 раз меньшую площади пика фазового перехода нематик—изотроп. На ДСК-кривой также обращает внимание раздвоение пика, соответствующего плавлению исходного образца и переходу его в смектическую мезофазу. Этот результат, свидетельствующий об осуществлении двух процессов, может соответствовать плавлению двух кристаллических модификаций. Характерно, что после осуществления первого цикла нагрев—охлаждение раздвоение пиков, отвечающих плавлению, исчезает. Это может свидетельствовать о том, что из расплава кристаллизуется только одна кристаллическая модификация. Все остальные особенности кривой ДСК воспроизводятся каждый раз независимо от скорости процесса и от масштаба его регистрации. Поскольку данные ДСК для соединений

АОЦБ-8 и АОЦБ-9 очень близки, а кристаллическая фаза  $\alpha$ -модификации АОЦБ-8 описывается тем же графом, что и АОЦБ-9, можно с уверенностью предположить, что именно  $\alpha$ -модификация формирует мезофазу АОЦБ-8.

Следующие представители гомологического ряда АОЦБ- $n$  с  $n = 7, 6$  и  $5$  образуют только нематическую мезофазу, и для них характерно существование фазовых переходов в кристаллической фазе (табл. 2).

Исследованы две кристаллические модификации АОЦБ-7:  $\alpha$  — с одной и  $\beta$  — с двумя кристаллографически независимыми молекулами. В кристаллах  $\beta$ -модификации отсутствует разделение на алифатические и ароматические области, поэтому она не может предшествовать мезофазе. Кристаллическая упаковка  $\alpha$ -модификации (рис. 7) обнаруживает большое внешнее сходство со структурой  $\alpha$ -модификации АОЦБ-8 (рис. 2). Хотя последняя структура содержит две кристаллографически независимые молекулы, а структура  $\alpha$ -модификации АОЦБ-7 — одну, обе они описываются одним и тем же графом. В ароматической области кристалла  $\alpha$ -модификации АОЦБ-7 существуют два типа слабых направленных взаимодействий типа C—H $\cdots$  $\pi$ -система и только одно взаимодействие (CN $\cdots$ CN) для каждой из C $\equiv$ N групп. Расстояние между антипараллельными нитрильными группами составляет 3.42 Å. Но существование двух типов слабых взаимодействий соответствует смектической мезофазе, тогда как мезофаза АОЦБ-7 является нематической. Напомним, что для этого соединения имеется высокотемпературный фазовый переход в кристалле, поэтому не данная структура является предшественницей мезофазы. Можно предположить, что фазовый переход в АОЦБ-7 сопровождается разрушением слабых взаимодействий одного типа при сохране-



**Рис. 6.** Кривая ДСК для АОСВ-8 в режимах нагревания (1) и охлаждения (2) со скоростью 3 град/мин (а), та же кривая в более крупном масштабе в области перехода от смектика к нематике (б). Два цикла нагрев/охлаждение со скоростью 5 град/мин. Первый цикл: режим нагревания (1); режим охлаждения (2). Второй цикл: режим нагревания (3); режим охлаждения (4) (в).

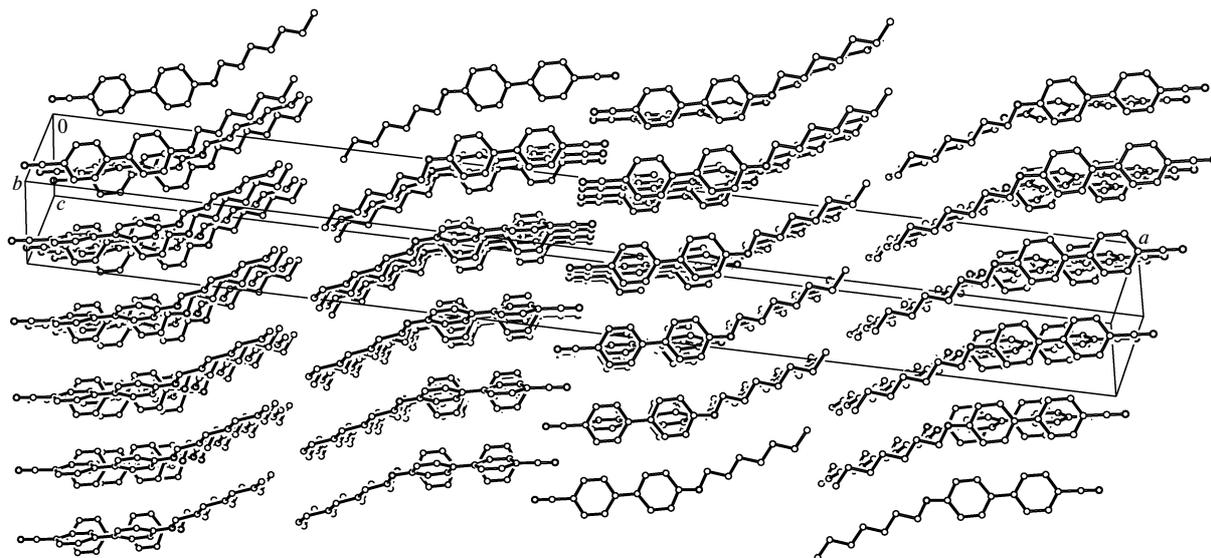
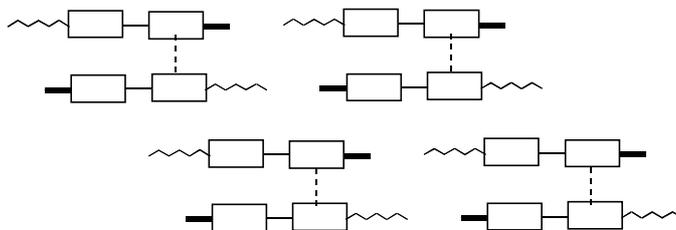


Рис. 7. Кристаллическая упаковка АОЦБ-7.

нии взаимодействий другого типа. Согласно данным ИК-спектроскопии, в мезофазе АОЦБ-7 бифенильный фрагмент молекулы плоский, тогда как в изученном кристалле он имеет скрученную конформацию. По-видимому, и в данном случае переход в плоскую конформацию ничего не меняет в структуре слабых взаимодействий типа  $C-H \cdots \pi$ , формирующих слои. Можно предположить, что именно эти взаимодействия сохраняются в мезофазе, поскольку они в большей мере стабилизируют систему за счет кооперативного эффекта, чем взаимодействия между нитрильными группами. Для объяснения нематической природы мезофазы АОЦБ-7 следует предположить, что именно последние взаимодействия в ней разрушаются, хотя вопрос, почему этого не происходит в кристаллах АОЦБ-8, остается открытым. Для его окончательного решения необходимо провести рентгеноструктурное исследование высокотемпературных модификаций этих соединений.

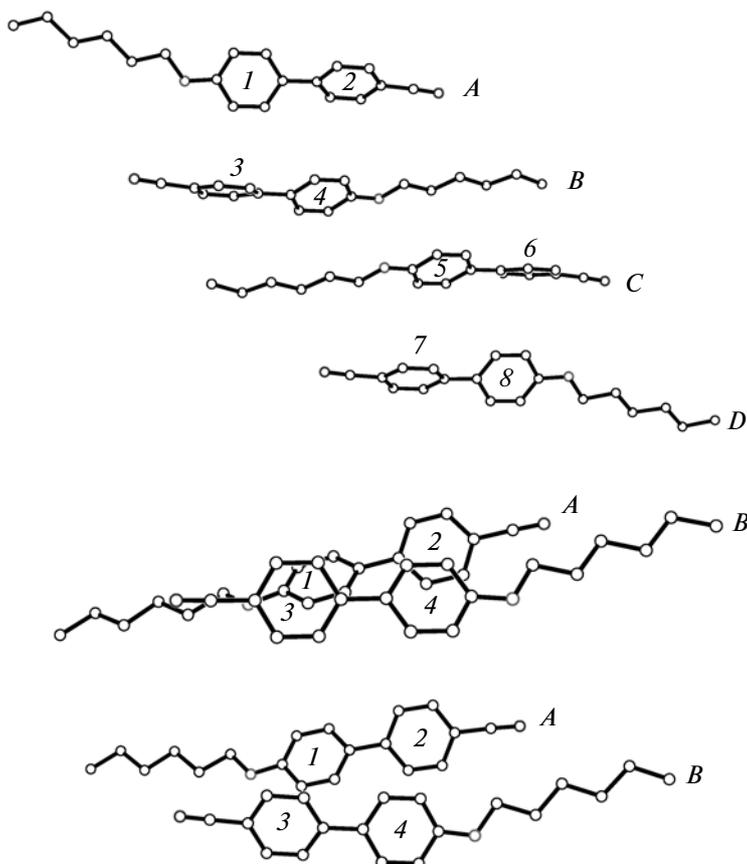
В кристаллической упаковке АОЦБ-6 имеется паркетный упаковочный мотив ароматических

областей. Получить наглядную проекцию кристаллической упаковки не удалось. В тех проекциях, где видно разделение кристалла на ароматические и алифатические области, затруднительно разглядеть взаимное расположение ароматических областей, и наоборот. Поэтому на рис. 8 показано взаимное расположение фрагментов кристаллической упаковки, а именно — четырех соседних молекул (вверху) и взаимное проектирование пары молекул  $A \cdots B$ . Взаимное расположение молекул  $C \cdots D$  такое же, как и молекул  $A \cdots B$ . Двугранный угол между кольцами 1–3 равен  $55.7^\circ$ , а между кольцами 2–4 он мал и составляет  $9.5^\circ$ . Первая из этих величин может соответствовать слабому взаимодействию  $C-H \cdots \pi$ -система. Что касается второй, то она не может соответствовать стэкинг-взаимодействию, поскольку кольца 2 и 4 не проектируются друг на друга (нижний рисунок). Поэтому в кристалле можно отметить разделение молекул на пары, объединенные слабым взаимодействием  $C-H \cdots \pi$ -система в соответствии со схемой:



Не исключено, что и в данном случае при переходе в мезофазу может произойти конформационное изменение бифенильного фрагмента,

которое обеспечит наилучшую подстройку друг относительно друга пары бифенильных систем, что может привести лишь к усилению имеющихся



**Рис. 8.** Вверху взаимное расположение четырех соседних молекул в кристалле АОЦБ-6; внизу проекция пары молекул *A* и *B* на плоскость бензольного кольца 3 (выше) и бензольного кольца 4 (ниже).

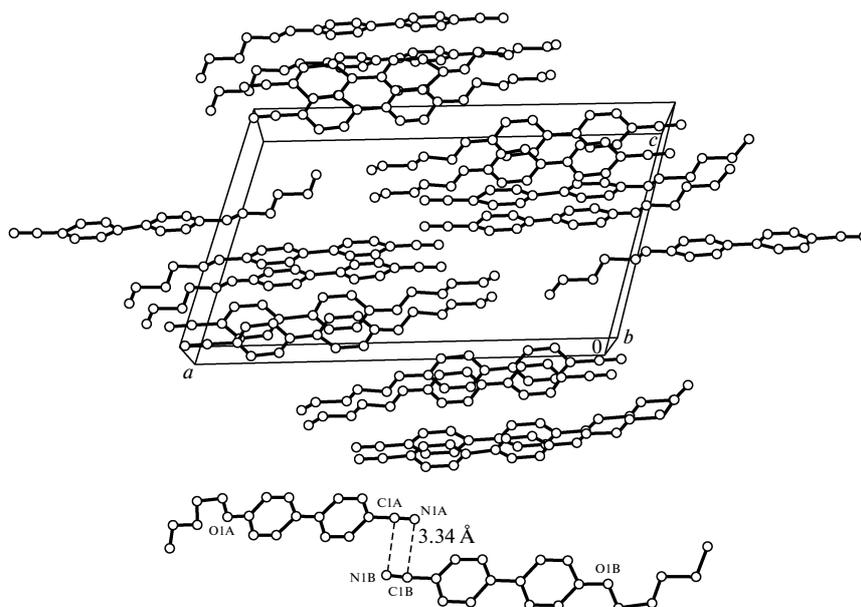
в димере слабых направленных взаимодействий. Вероятность таких смещений слоев, которые привели бы к возникновению других взаимодействий, подобных рассмотренным для  $\gamma$ -модификации АОЦБ-8, мала в силу значительного увеличения вязкости мезофазы в низших гомологах. Поэтому исследуемая мезофаза может быть только нематиком, структурированность которого определяется изолированными димерами.

Кристаллы АОЦБ-5 представляют первое в данном гомологическом ряду соединение (при движении от низших гомологов к высшим), в котором появляются ЖК-свойства. Это соединение при плавлении ( $53.0^\circ$ ) образует нематическую фазу, разрушающуюся при  $68^\circ$ . В упаковке отчетливо прослеживается ее разделение на ароматические и алифатические зоны (рис. 9). К сожалению, и для этой упаковки не удалось найти удачной проекции.

В ароматических областях кристалла обнаруживается паркетная упаковка, соответствующая взаимодействиям С–Н $\cdots$  $\pi$ -система. Между этими слоями возникают короткие контакты с участием антипараллельно расположенных нитрильных групп на расстояниях 3.34 Å. Наличие двух типов

слабых направленных взаимодействий должно соответствовать смектической мезофазе, хотя плавление кристаллов АОЦБ-5 приводит к образованию только нематической мезофазы. Однако и для этих кристаллов существует высокотемпературный фазовый переход в неизвестную кристаллическую модификацию. Поэтому описанная кристаллическая структура не является предшественницей мезофазы. В исследованном кристалле дифенильный фрагмент плоский, а в мезофазе, согласно данным ИК-спектроскопии [9], молекула имеет скрученную конформацию. Не исключено, что фазовый переход в кристалле связан с изменением конформации молекул и сопровождается упрощением структуры мезофазы до нематической. Для выяснения картины фазового перехода в кристалле АОЦБ-5 также необходимо проведение рентгеноструктурного исследования высокотемпературной модификации.

Кристаллы АОЦБ-4 и АОЦБ-3 не являются ЖК-соединениями, хотя в их кристаллах обнаруживаются слои паркетной упаковки ароматических фрагментов и даже просматривается некоторая разделенность алифатических и ароматических областей. По-видимому, короткие



**Рис. 9.** Кристаллическая упаковка АОЦБ-5; внизу показан димер, сформированный за счет слабых взаимодействий между  $C\equiv N$ -группами.

алифатические цепи не обеспечивают достаточно низкой вязкости расплава при температурах  $\sim 70^\circ\text{C}$  и сохранению в расплаве ассоциатов, обусловленных слабыми направленными взаимодействиями.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение данных рентгеноструктурных исследований позволяет установить, что для гомологов ряда АОЦБ- $n$  с  $n = 5-12$  в кристаллах наблюдается разделение на ароматические и алифатические области. Алифатические области характеризуются чрезвычайно рыхлой упаковкой, а ароматические имеют одну из двух плотнейших упаковок – стопочную или паркетную. В кристаллах между ароматическими фрагментами осуществляются слабые направленные взаимодействия. Это обычные для ароматических систем взаимодействия  $C-H\cdots\pi$ -система или  $\pi$ -стэкинг, кроме них имеются еще слабые направленные взаимодействия с участием нитрильных групп. Система таких слабых взаимодействий способна и в расплаве поддерживать его структурированность, определяющую существование мезофазы.

Для обобщенного описания структурированности кристалла и мезофазы предлагается представление их в виде графа. В основу графа положено схематическое изображение структурных единиц (молекул) и их взаимного расположения. В граф также включены структуроформирующие элементы – слабые направленные взаимодействия. Система фазовых переходов зависит от со-

отношения энергий структуроформирующих элементов. Достоинством предложенного описания мезофазы является то, что эта модель позволяет обобщенно рассмотреть кристаллы, имеющие разные пространственные группы. Кроме того, в рамках этой модели можно объяснить не только сохранение или понижение уровня структурированности при переходе от кристалла к мезофазе, но и его повышение. Это означает, что на ее основе могут найти объяснение как фазовые переходы от смектика к изотропной жидкости, минуя нематик, так и от смектика к нематику и даже от одного смектика к другому.

Сопоставление результатов анализа кристаллических упаковок и исследования соединений методами ДСК- и ИК-спектроскопии позволяют заключить, что конформационные переходы в системе бифенила в мезофазе мало влияют на механизм и характер фазовых переходов в соединениях АОЦБ- $n$ ; они являются лишь одним из элементов взаимной подстройки молекул, приводящей к упрочнению слабых взаимодействий в мезофазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Рособразования “Развитие научного потенциала высшей школы” (грант № 2.1.1/3207) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00086а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 267.

2. Лен Ж.-М. // Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1998. С. 333.
3. *Vögtle F.* // *Supramolecular Chemistry. An introduction.* Chichester: Wiley, 1991. P. 334.
4. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Пестов С.М. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 662.
5. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Родникова М.Н. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1072.
6. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Родникова М.Н. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1079.
7. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Сырбу С.А. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 680.
8. Чумаевский Н.А., Сырбу С.А., Родникова М.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1654.
9. Чумаевский Н.А., Кучерена Н.С., Исаев А.Н. и др. // Журн. жидкие кристаллы. 2008. Т. 1. № 23. С. 68.
10. *Allen F.H.* // *Acta Cryst.* B. 2002. V. 58. № 1. P. 380.
11. *SHELXTL-Plus. Version 5.10.* Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2001.
12. *Flüssige Kristalle in Tabellen II.* Leipzig Deutscher Verlag für Grindstoffindustrie, 1984. 483 p.
13. *Walz L., Paulus H., Haase W.* // *Z. Kristallogr.* 1987. B. 180. S. 97.
14. Краверс М.А., Кулишов В.И., Полищук А.О., Толочко А.С. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 4. С. 712.
15. *Mandal P., Paul S.* // *Mol Cryst. Liq. Cryst.* 1985. V. 131. P. 223.
16. *Hori K., Koma Y., Uhida A., Ohashi Y.* // *Mol Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A.* 1993. V. 225. P. 15.
17. *Hori K., Koma Y., Kurosaki M., Itoh K. et al.* // *Bull Chem. Soc. Jpn.* 1996. V. 69. P. 891.
18. *Hori K., Kurosaki M., Itoh K.* // *Acta Cryst. C.* 1996. V. 52. P. 1751.
19. Раджникант, Гупта В.К., Гупта Р. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 104.
20. *Davey R.J., Gillon A.L., Quayle M.J., Rashad O.* // *Acta Cryst.* 2005. V. 61. P. o143.
21. *Hori K., Wu H.* // *Liq. Cryst.* 1999. V. 26 P. 37.
22. *Pajnikant, Gupta V.K., Dinesh et al.* // *Mol Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A.* 2002. V. 383. P. 99.
23. Раджникант, Гупта В.К., Динеш и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 2. С. 321.