

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
4-АЦИЛФЕНИЛ-4'-АЛКИЛОКСИБЕНЗОАТОВ

© 2013 г. И. И. Константинов, А. В. Чураков*, Л. Г. Кузьмина*

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва

E-mail: konst@ips.ac.ru

* Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

Поступила в редакцию 16.03.2011 г.

Определена кристаллическая структура четырех жидкокристаллических соединений класса 4-ацилфенил-4'-алкилоксибензоатов $C_nH_{2n+1}-C(O)-C_6H_4-O-C(O)-C_6H_4-O-C_mH_{2m+1}$ – 1/6, 1/7, 2/7, 3/7 (числа в шифре соединения – это отношение числа звеньев алкильных цепей n/m). Соединения 1/6 и 1/7 образуют смектическую и нематическую фазы, но являются монотропными мезогенами, соединения 2/7 и 3/7 образуют только энантиотропную смектическую фазу. Соединение 3/7 кристаллизуется в двух кристаллических модификациях – триклинной с $Z = 2$ (3/7_{тр}) и моноклинной (пр. гр. $P2_1$, 3/7_{мон}) с $Z = 4$. Во всех кристаллах наблюдается чередование ароматических и алифатических областей, а также наличие слабых направленных взаимодействий: водородных связей $C-H \cdots O$ и π -стэкинг-взаимодействий. Это создает необходимые условия для образования мезофазы, а существование двух видов структуроформирующих элементов соответствует образованию смектической фазы. Предложено объяснение монотропных свойств 1/6 и 1/7.

DOI: 10.7868/S0023476113010098

ВВЕДЕНИЕ

4-Ацилфенил-4'-алкилоксибензоаты ($C_nH_{2n+1}-C(O)-C_6H_4-O-C(O)-C_6H_4-O-C_mH_{2m+1}$ относятся к классу жидкокристаллических (ЖК) соединений (n/m – шифр соединения, n и m – числа звеньев двух алкильных цепей) [1–3] и представляют большой интерес для исследования их кристаллической упаковки, поскольку именно она может определять некоторые особенности этих соединений. Во-первых, в данном гомологическом ряду образование смектической A фазы (S_A) характерно уже для низших его представителей [2]. Во-вторых, для этих соединений наблюдается отчетливое повышение температуры перехода в изотропную фазу (t_i) с удлинением алкилокси-группы, что характерно для гомологических рядов ЖК-соединений с низкими значениями t_i ($t_i < 70^\circ C$) [4]. В-третьих, некоторые из соединений ряда образуют несколько кристаллических модификаций, что, по-видимому, является причиной нерегулярного изменения у них как $t_{пл}$, так и $\Delta H_{пл}$ [2]. Как известно, явление полиморфизма наиболее характерно для кристаллов органических соединений, склонных к образованию водородных связей [5].

Для проведения рентгеноструктурного исследования удалось получить монокристаллы четырех гомологов 1/6, 1/7, 2/7, 3/7. Соединение 3/7 кристаллизуется в двух кристаллических модификациях – триклинной с $Z = 2$ (3/7_{тр}) и моноклинной (пр. гр. $P2_1$, 3/7_{мон}) с $Z = 4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез промежуточных и конечных продуктов описан в [1]. Соединения очищали хроматографически с последующей перекристаллизацией из циклогексана или метанола. Химическую чистоту соединений проверяли методом тонкослойной хроматографии. Параметры фазовых переходов измерены методом калориметрии на приборе DSC 832^e (Mettler) при скорости изменения температуры 5 К/мин и представлены в табл. 1. Мо-

Таблица 1. Параметры фазовых переходов по данным ДСК (фазовые переходы по схеме [3]; а – температура, $^\circ C$, б – энтальпия, кДж моль⁻¹)

n/m	K	S_A	N	I
1/6 (а)	• 86.1*	(• 75.7	• 82.9)	•
(б)	28.6	1.9	0.9	
1/7 (а)	• 97.4*	(• 84.7	• 85.8)	•
(б)	15.3	2.9	0.7	
1/8 (а)	• 82.4*	• 86.8		•
(б)	34.3	2.8		
2/7 (а)	• 95.0	• 121.1		•
(б)	41.0	5.4		
3/7(а)	• 101.2	• 107.4		•
(б)	43.6	6.3		

Примечание. Жирные точки указывают на наличие соответствующей фазы, скобки свидетельствуют о монотропном характере мезофазы.

* Фазовый переход в твердом состоянии: для 1/6 при $75.5^\circ C$, $\Delta H = 2.7$ кДж моль⁻¹, для 1/7 при $96.8^\circ C$, $\Delta H = 28.3$ кДж моль⁻¹, для 1/8 при $75.1^\circ C$, $\Delta H = 4.7$ кДж моль⁻¹.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнение структуры для **1/7** и **1/6**

Химическая формула/шифр	C ₂₂ H ₂₆ O ₄ /1/7	C ₂₁ H ₂₄ O ₄ /1/6
<i>M</i>	354.45	340.42
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	триклинная, $P\bar{1}$, 4	моноклинная, $P2_1/c$, 4
<i>a, b, c</i> , Å	5.765(9), 14.88(2), 23.33(3)	20.73(3), 4.167(6), 21.39(3)
α, β, γ , град	81.60(2), 87.19(2), 88.76(3)	90, 97.64(2), 90
<i>V</i> , Å ³	1978(5)	1832(4)
<i>D_x</i> , г/см ³	1.190	1.234
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073	MoK α ; 0.71073
μ , см ⁻¹	0.081	0.084
<i>T</i> , К	296(2)	173(2)
Размер образца, мм	0.70 × 0.12 × 0.01	0.32 × 0.22 × 0.03
Дифрактометр	Bruker SMART–APEX-2	Bruker SMART–APEX-2
Тип сканирования	ω	ω
θ_{\max} , град	25.00	24.00
Пределы <i>h, k, l</i>	$-6 \leq h \leq 6, -17 \leq k \leq 17, -27 \leq l \leq 27$	$-23 \leq h \leq 23, -4 \leq k \leq 4, -24 \leq l \leq 24$
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁), <i>R</i> _{int} / <i>c I</i> > 2 σ (<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	13967/6798, 0.1692/1935	10337/2825, 0.0367/1505
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²	МНК по <i>F</i> ²
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1396P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1108P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число параметров	469	227
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.3394/0.3549	0.1035/0.1912
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₂	0.1343/0.3006	0.0587/0.1643
<i>S</i>	0.922	0.982
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$	-0.261/0.488	-0.200/0.363
Программы	SAINT [6] SHELXTL–Plus [7]	SAINT [6] SHELXTL–Plus [7]

нокристаллы выращивали медленным изотермическим испарением растворителя при комнатной температуре из раствора в метаноле или изопропанолем.

Характеристики рентгеновских экспериментов, расшифровки и уточнения структур приведены в табл. 2–4. Кристаллы **1/7**, **3/7_{мон}** и **3/7_{тр}** представляют собой тонкие пленки, третье измерение которых определить невозможно, для него в таблицах приведено наименьшее значение шкалы измерения. Такая форма образцов приводит к снижению точности рентгеноструктурных исследований. Кристаллы **1/6** при малейшем прикосновении расслаиваются на еще более тонкие пластинки, которые видны под микроскопом только в поляризованном свете и практически не дают дифракционной картины даже при длительной экспозиции. Тем не менее удалось отобрать объемный кристалл, который давал скудную, но хорошо индицируемую дифракционную картину;

точность определения его структуры априори предполагалась невысокой. При исследовании этих соединений, кристаллизующихся в основном в виде тонких пластинок, авторы сознательно шли на риск получения не слишком высокоточных экспериментов, поскольку интересны только особенности кристаллических упаковок и отдельные конформационные параметры молекул, что не требует высокой экспериментальной точности.

Все кристаллические структуры расшифровывались методом тяжелого атома и уточнялись в анизотропном приближении. Во всех структурах атомы водорода, позиции которых рассчитаны геометрически, уточнялись по модели “наездника”.

Экспериментальные данные для структур **1/6**, **1/7**, **2/7**, **3/7_{мон}**, **3/7_{тр}** депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номерами 819017, 819018, 819019, 819020 и 819021 соответственно.

Таблица 3. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнение структуры для **2/7** и **3/7_{тр}**

Химическая формула/шифр	C ₂₃ H ₂₈ O ₄ /2/7	C ₂₄ H ₃₀ O ₄ /3/7 _{тр}
<i>M</i>	368.45	382.5
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	триклинная, $P\bar{1}$, 4	триклинная, $P\bar{1}$, 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	5.6799(10), 14.574(3), 24.360(4)	5.7231(14), 14.890(4), 25.547(6)
α , β , γ , град	83.267(3), 86.178(3), 88.515(3)	83.224(4), 85.226(5), 89.115(5)
<i>V</i> , Å ³	1997.9(6)(5)	2154.4(9)
<i>D_x</i> , г/см ³	1.225	1.179
Излучение; λ , Å	MoK α (0.71073)	MoK α (0.71073)
μ , см ⁻¹	0.082	0.079
<i>T</i> , К	296(2)	296(2)
Размер образца, мм	0.42 × 0.38 × 0.04	0.60 × 0.08 × 0.01
Дифрактометр	Bruker SMART–APEX-2	Bruker SMART–APEX-2
Тип сканирования	ω	ω
θ_{\max} , град	28.00	27.00
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-7 \leq h \leq 7$, $-19 \leq k \leq 19$, $-32 \leq l \leq 31$	$-7 \leq h \leq 7$, $-19 \leq k \leq 19$, $-32 \leq l \leq 32$
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁), <i>R</i> _{int} /с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	20570/9641, 0.077/4126	18328/9160, 0.0918/2800
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²	МНК по <i>F</i> ²
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0868P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0502P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число параметров	487	505
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.1853/0.1993	0.2465/0.1608
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₂	0.0688/0.1434	0.0692/0.1184
<i>S</i>	0.903	0.792
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$	-0.328/0.322	-0.163/0.185
Программы	SAINT [6] SHELXTL–Plus [7]	SAINT [6] SHELXTL–Plus [7]

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярная структура. Строение молекул показано на рис. 1. В структурах **1/7**, **2/7**, **3/7_{тр}** содержится по две кристаллографически независимых молекулы, в структуре **3/7_{мон}** – четыре независимые молекулы. В кристаллической ячейке **1/6** одна независимая молекула.

Наиболее важными параметрами молекул являются торсионный угол $Csp^3-O-Csp^2-Csp^2$ с участием алкилоксизаместителя и бензольного кольца (τ), двугранный угол между плоскостями бензольного кольца C2...C7 и COO-группой (ϕ) и двугранный угол между плоскостями бензольных колец (δ). Эти параметры для всех молекул приведены в табл. 5.

Соответственные конформационные параметры во всех исследованных структурах имеют небольшой разброс. Угол τ изменяется в пределах от 2° до 17°, причем в подавляющем большинстве молекул этот разброс еще меньше – от 2° до 13°,

и только в одной из независимых молекул **3/7_{мон}** его значение максимально. Все полученные значения τ удовлетворяют геометрическому условию сопряжения неподеленной электронной пары атома кислорода алкилоксигруппы с бензольным кольцом. Подобный малый разброс данного конформационного параметра наблюдается во всех ранее исследованных ЖК-соединениях, включающих алкилоксизаместитель в бензольном кольце [8, 9]. Как обычно, бензольное кольцо находится в сопряжении со сложноэфирной группой, связанной с ним через атом углерода [10]. Соответствующий двугранный угол ϕ имеет очень малый разброс от 3° до 9°. Наиболее удивительным выглядит тот факт, что двугранный угол δ между бензольными кольцами, который не определяется электронными эффектами внутри молекул, а зависит лишь от влияния кристаллической упаковки, имеет очень малый разброс: 52°–56° почти во всех молекулах. И только в единственной

Таблица 4. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнение структуры для $3/7_{\text{мон}}$

Химическая формула/шифр	$C_{24}H_{30}O_4/3/7_{\text{мон}}$
M	382.5
Сингония, пр. гр., Z	моноклинная, $P2_1$, 8
$a, b, c, \text{Å}$	14.5157(6), 5.6596(2), 50.8014(17)
β , град	96.007(2)
$V, \text{Å}^3$	4150.6(3)
$D_x, \text{г/см}^3$	1.224
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha$; 0.71073
$\mu, \text{см}^{-1}$	0.082
$T, \text{К}$	123(2)
Размер образца, мм	$0.38 \times 0.18 \times 0.01$
Дифрактометр	Bruker SMART-6
Тип сканирования	ω
θ_{max} , град	27.00
Пределы h, k, l	$-17 \leq h \leq 18, -7 \leq k \leq 7, -64 \leq l \leq 64$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	39484/18063, 0.0603/11751
Метод уточнения	МНК по F^2
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0515P)^2 + 7.31P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число параметров	1009
R_1/wR_2 по N_1	0.1276/0.2021
R_1/wR_2 по N_2	0.0837/0.1871
S	1.074
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$	$-0.427/0.302$
Программы	SAINT [6] SHELXTL—Plus [7]

Таблица 5. Конформационные параметры молекул τ , φ и δ (град)

Соединение	τ	φ	δ
1/7	13.2	5.5	54.6
	11.5	8.7	53.8
1/6	3.4	6.9	63.5
2/7	8.4	5.0	54.9
	9.1	5.2	53.5
3/7_{тр}	11.6	3.9	54.5
	8.8	4.1	56.0
3/7_{мон}	17.0	5.8	52.4
	2.2	4.7	52.4
	10.2	3.2	52.4
	7.5	6.3	51.8

независимой молекуле структуры **1/6** угол δ имеет большее значение — 64° . Это косвенно свидетельствует о сходстве упаковочных мотивов в кристаллах **1/7**, **2/7**, **3/7_{тр}**, **3/7_{мон}** и его отличии от упаковочного мотива в кристаллах **1/6**.

Фазовые переходы. В табл. 1 приведены параметры фазовых переходов, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Соединения **1/6**, **1/7** и **1/8**, кристаллы которых выращены из раствора, существуют в двух кристаллических модификациях, причем число таких модификаций увеличивается в соединениях **1/6** и **1/8** при кристаллизации из S_A -фазы. Кроме того, соединения **1/6** и **1/7** проявляют ЖК-полиморфизм, образуя S_A - и нематическую N -фазы, но они монотропны. Это означает, что вторая кристаллическая модификация при нагревании переходит сразу в изотропный расплав, а мезофаза возникает только при его охлаждении. Иными словами кристаллическая структура второй модификации **1/6** и **1/7** не является предшественником S_A -фазы.

Согласно данным ДСК, фазовые переходы в соединениях **2/7** и **3/7** имеют энантиотропный характер, т.е. появление ЖК-фазы обратимо. Изучение структуры кристаллов **2/7** и **3/7** необходимо для выстраивания реальной схемы связности молекул в мезофазе, которая зависит от очертания молекул и их способности вступать в слабые направленные взаимодействия, формирующие структурированные ассоциаты. Можно предположить, что число возможных схем не слишком велико, и ассоциаты, найденные в кристаллах монотропных соединений, не являющихся предшественниками мезофазы, могут быть элементами общей схемы связности молекул в мезофазе, образующейся при охлаждении расплавов.

Кристаллическая упаковка. Общий вид кристаллических упаковок соединений **1/7**, **2/7**, **3/7_{тр}**, **3/7_{мон}**, имеющих сходную упаковку, представлен на рис. 2, хотя пространственные группы в них ($P\bar{1}$, $P2_1/c$, $P\bar{1}$, $P2$ соответственно) различаются. Кристаллическая упаковка **1/6** (рис. 3) отлична от остальных, но общим свойством всех исследованных кристаллических упаковок является чередование областей, построенных из алифатических и ароматических фрагментов. Упаковка в области алифатических фрагментов очень рыхлая, так как в ней обнаруживается малое число ван-дер-ваальсовых контактов между атомами соседних алифатических цепей. В ароматических областях кристаллическая упаковка плотная. Разделение пространства кристалла на чередующиеся ароматические и алифатические области — это предпосылка того, что плавление кристалла начнется с рыхлых алифатических областей. В тех случаях, когда температуры плавления кристал-

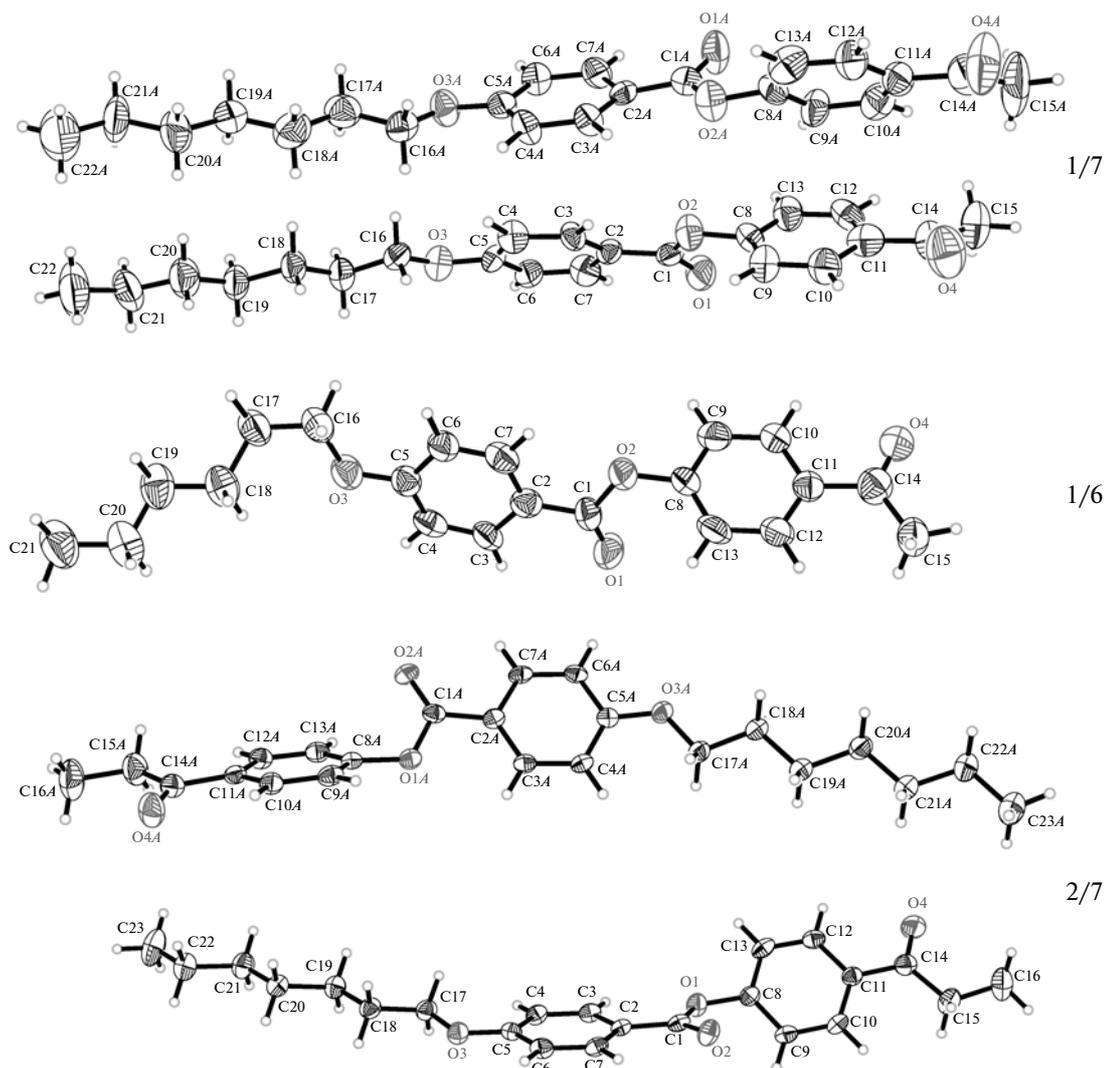


Рис. 1. Структура молекул. Тепловые эллипсоиды даны на уровне 50%-ной вероятности.

лов не слишком высоки, в расплаве могут сохраняться структурированные за счет слабых вторичных связей ассоциаты, которые и обуславливают существование мезофазы [8, 9, 11–15]. Структура мезофазы может быть выведена из структуры кристалла в том случае, если кристалл является предшественником мезофазы. На термограммах соединений **2/7** и **3/7** отсутствуют переходы в твердой фазе, поэтому на базе кристаллических упаковок для них может быть получена схема связности структурных единиц, соответствующая мезофазе. Термограммы монотропных соединений **1/6** и **1/7** свидетельствуют о существовании фазового перехода в твердой фазе, предшествующей плавлению. Это означает, что только на основе знания кристаллической упаковки этих соединений затруднительно делать вывод о структуре мезофазы в них. Такой вывод можно сделать при учете каких-то дополнительных фактов.

Рассмотрим кристаллические упаковки соединений **2/7** и **3/7**. Соединение **3/7**, как уже отмечалось, кристаллизуется в двух кристаллических модификациях: **3/7_{тр}** и **3/7_{мон}**. Кристаллы **3/7_{тр}** и **2/7** изоструктурны. Различие кристаллических ячеек в модификациях **3/7** состоит в том, что существующая в **3/7_{мон}** поворотная ось 2 в **3/7_{тр}** вырождается в псевдоось 2, а молекулы в **3/7_{тр}**, связанные трансляцией вдоль оси *c* кристалла, в кристаллах **3/7_{мон}** оказываются объединенными псевдотрансляцией. В итоге число независимых молекул и размер кристаллической ячейки в **3/7_{мон}** увеличены вдвое по сравнению с **3/7_{тр}**. Однако общая схема упаковки молекул (т.е. их взаимное расположение в пространстве) в двух модификациях **3/7** оказывается одинаковой и совпадающей с найденной в структуре **2/7**.

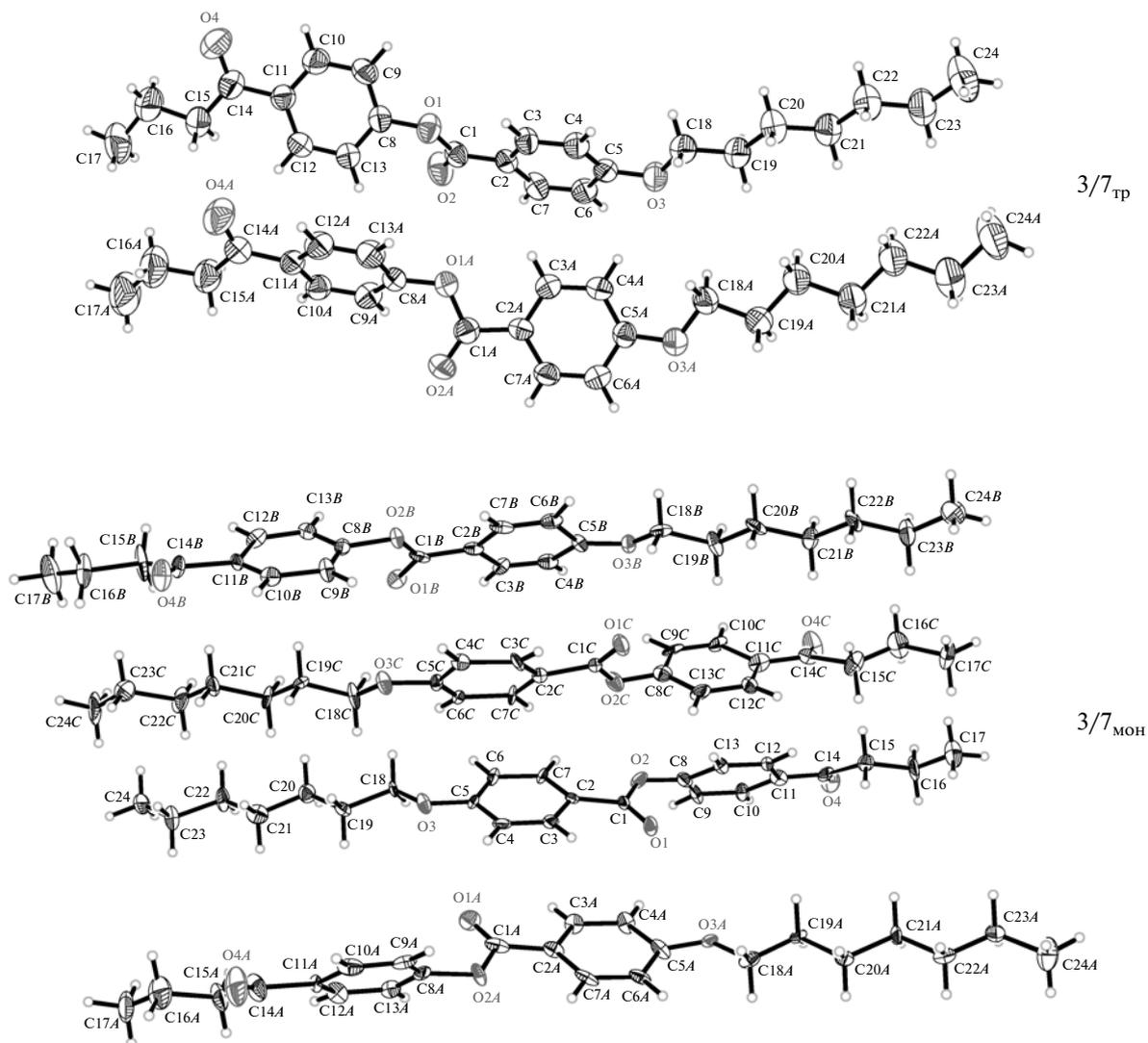
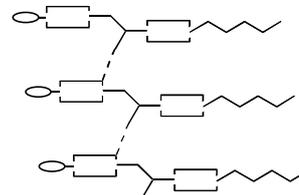


Рис. 1. Окончание.

В кристаллах $2/7$, $3/7_{\text{тр}}$ и $3/7_{\text{мон}}$ формируются одинаковые трансляционно связанные ленты за счет водородных связей типа $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ (рис. 4, сверху). В их образовании участвует атом водорода бензольного кольца, находящийся в *орто*-положении к сложноэфирной группе. Поскольку данное бензольное кольцо имеет два электроноакцепторных заместителя, его атомы водорода являются довольно “кислыми”, т.е. обладают повышенной способностью участвовать в водородных связях. Расстояния $\text{O}\cdots\text{H}$ в кристаллах $2/7$ и $3/7_{\text{тр}}$ составляют 2.66 и 2.47 Å соответственно, а в кристаллах $3/7_{\text{мон}}$ 2.44–2.65 Å. Данный структуроформирующий элемент создает ассоциат (ленту), граф которого показан на схеме (прямоугольники – бензольные кольца, зигзаг – алифатическая цепь, ломаные линии – сложноэфирные

группы, овал – заместитель $R-\text{C}(\text{O})-$, штриховые линии – водородные связи):



В этих кристаллах имеется еще один тип ассоциатов, а именно – димеры, сформированные за счет π -стэкинг-взаимодействий (рис. 4, снизу), которые получаются в $2/7$ и $3/7_{\text{тр}}$ путем центрального наложения друг на друга соседних лент. Межплоскостные расстояния между проектируемыми друг на друга бензольными кольцами в парах независимых молекул составля-

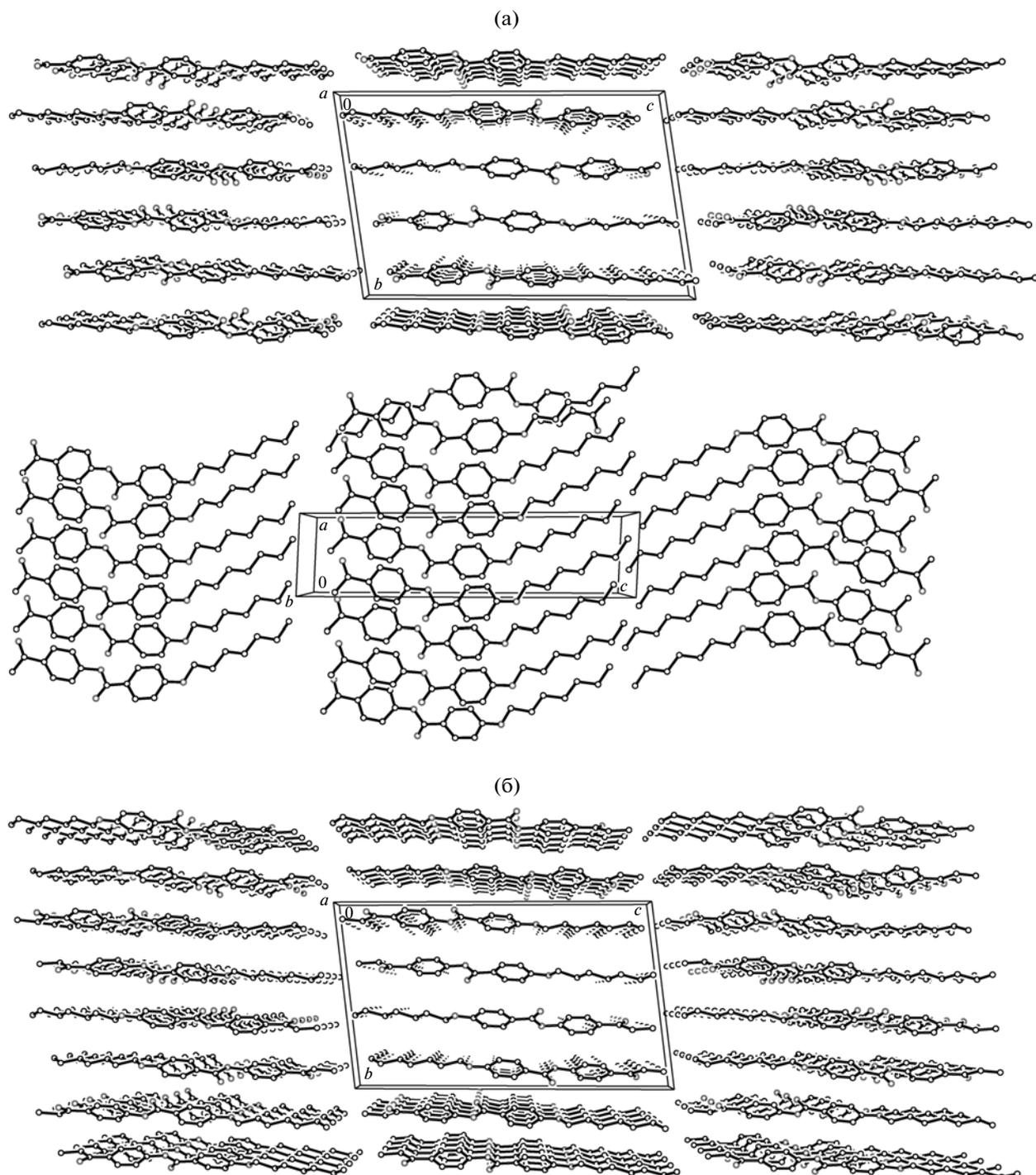


Рис. 2. Общий вид кристаллических упаковок: а – $1/7$ в двух проекциях; б – $2/7$, в – $3/7_{\text{тр}}$, г – $3/7_{\text{мон}}$.

ют 3.50/3.40 и 3.58/3.57 Å в $2/7$ и $3/7_{\text{тр}}$ соответственно. Подобным образом устроены и кристаллы моноклинной модификации $3/7_{\text{мон}}$. Как отмечалось ранее, отличие данной упаковки от упаковок $2/7$ и $3/7_{\text{тр}}$ состоит в большем количестве кристаллографически независимых молекул

(4 вместо 2), отсутствии центра симметрии и наличии оси 2. Образующиеся в этой упаковке стэкинг-димеры псевдоцентросимметричны, т.е. участвующие в них молекулы не связаны между собой соответствующими элементами симметрии кристалла. С другой стороны, имеющаяся в данной пространственной группе ось 2 не

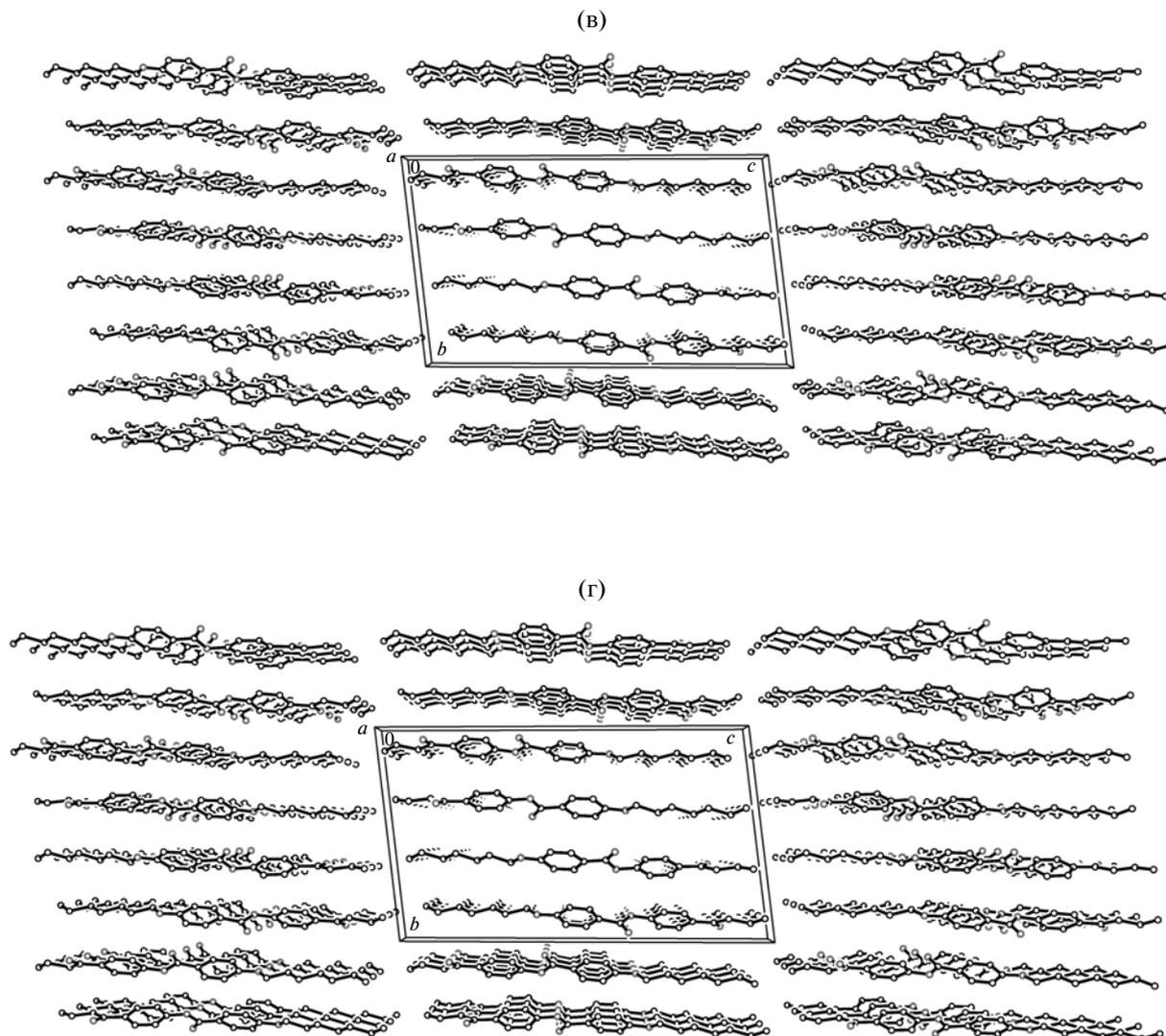


Рис. 2. Окончание.

участвует в формировании структурных фрагментов, связанных слабыми направленными взаимодействиями, следовательно, ее присутствие никак не отражается на мезогенных характеристиках этого кристалла. В этой упаковке расстояния от атомов, проектирующихся на соседнее в димере бензольное кольцо, варьируют в пределах 3.47–3.53 Å.

Таким образом, все рассмотренные кристаллические упаковки характеризуются двумя структуроформирующими элементами. Это означает, что данные кристаллы должны быть предшественниками упаковки смектического типа в мезофазе, что соответствует действительности. Дальнейшие фазовые переходы в таких системах – смектик–нематик–изотроп или смектик–изотроп – зависят от соотношения энергий структуроформирующих элементов. Если эти энергии сопоставимы,

то смектическая фаза при нагревании сразу переходит в изотропный расплав. Поскольку в соединениях $2/7$ и $3/7$ смектическая фаза сразу переходит в изотропную, можно заключить, что энергия слабых взаимодействий двух типов в данных соединениях одинакова.

В тех случаях, когда энергия структуроформирующих элементов различается, они будут разрушаться при нагревании не одновременно, и тогда система должна вначале перейти в нематическую фазу и только при дальнейшем повышении температуры – в изотропный расплав. По-видимому, именно эта ситуация реализуется в обратном порядке при охлаждении изотропного расплава мезотропных соединений $1/6$ и $1/7$.

Как упоминалось ранее, сложность исследования соединений $1/6$ и $1/7$ состоит в том, что их кристаллические упаковки не являются предше-

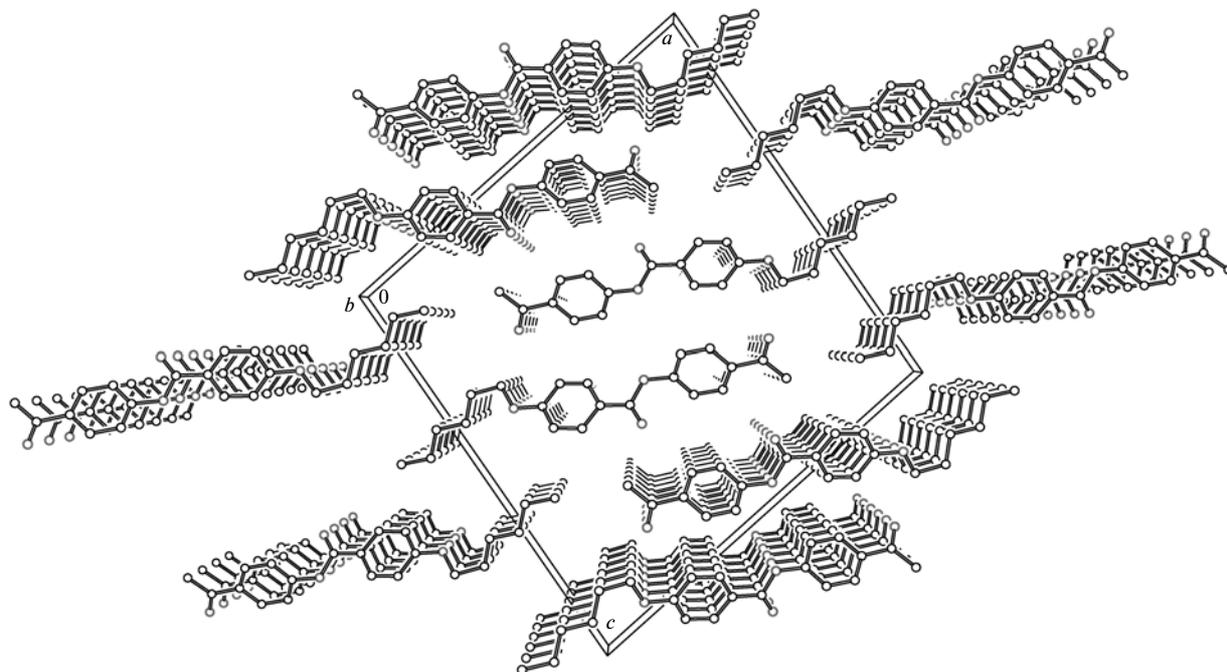


Рис. 3. Кристаллическая упаковка 1/6.

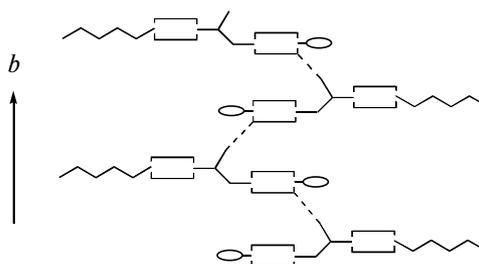
ственниками мезофазы. Тем не менее анализ кристаллических упаковок этих кристаллов может дать представление о том, какие структурные ассоциаты могут возникать в них при охлаждении расплава.

Кристаллическая упаковка 1/7 (рис. 2а) имеет очевидное сходство с упаковками уже рассмотренных соединений, т.е. в ней формируются трансляционно-связанные ленты за счет водородных связей типа $C-H \cdots O$ с расстояниями $O \cdots H$ 2.45 Å и centrosymmetric стэкинг-димеры (межплоскостные расстояния 3.58 и 3.59 Å). Поскольку параметры слабых взаимодействий в этом кристалле близки к полученным для 2/7 и 3/7, а соединение при плавлении ведет себя иначе, можно предположить, что при фазовом переходе в высокотемпературную кристаллическую модификацию происходят довольно глубокие изменения структуры кристалла. Отметим, что переход из мезофазы в изотропную фазу в соединениях 2/7 и 3/7 происходит при довольно высоких температурах – 121 и 107°C, а в соединении 1/8, для которого не удалось получить монокристалл и которое так же, как соединения 2/7 и 3/7, не является монотропным и образует только смектическую фазу. Эта температура ниже ~87°C и близка к температуре обратных фазовых переходов в монотропном соединении 1/7. В связи с этим представляется, что кристаллическая упаковка 1/8 – необходимое промежуточное звено; ее анализ мог бы помочь объяснить различие свойств рассмотренных соединений, связанных с

особенностями их плавления. Ясно, что более низкие температуры обратных фазовых переходов в 1/7 и 1/6 свидетельствуют о более низких энергиях структуроформирующих элементов мезофазы и что таких элементов должно быть по меньшей мере два, так как эти соединения характеризуются фазовыми переходами изотроп–нематик–смектик–кристалл.

Рассмотрим кристаллическую упаковку 1/6. В ней можно выделить два типа слабых направленных взаимодействий. Одним из них является водородная связь типа $C-H \cdots O$ между атомом водорода бензольного кольца C8...C13, находящегося уже не в *орто*- , как в 2/7 и 3/7, а в *мета*-положении к сложнойэфирной группе. За счет таких взаимодействий молекулы объединяются в зигзагообразные ленты вдоль винтовых осей 2_1 , параллельных оси b кристалла (рис. 8). Расстояние $H \cdots O$ равно 2.41 Å.

Эта система водородных связей описывается следующим графом (обозначения элементов те же, что и ранее):



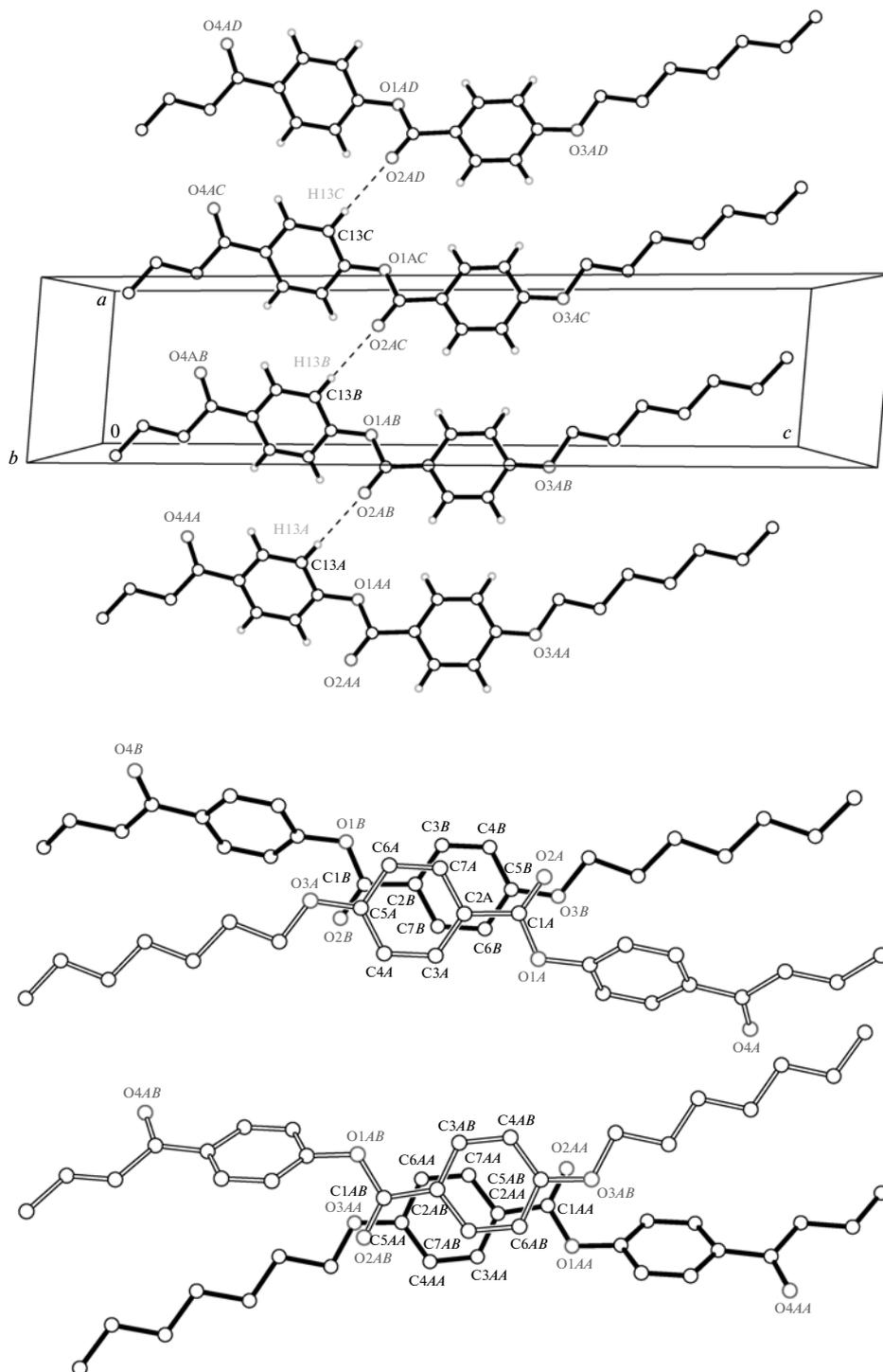


Рис. 4. Ассоциаты, формирующиеся в кристалле $3/7_{тр}$ за счет водородных связей C—H...O и стэкинг-взаимодействий.

Кроме этого, в кристалле $1/6$ выделяются лестничные упаковочные мотивы, в которых имеется периферическое перекрытие π -систем соседних бензольных колец, причем двух типов одновременно (рис. 6).

Межплоскостное расстояние между кольцами C2...C7 составляет 3.43 Å, а между кольцами C8...C13 — 3.38 Å. Хотя области взаимного перекрытия бензольных колец очень небольшие, короткие межплоскостные расстояния свиде-

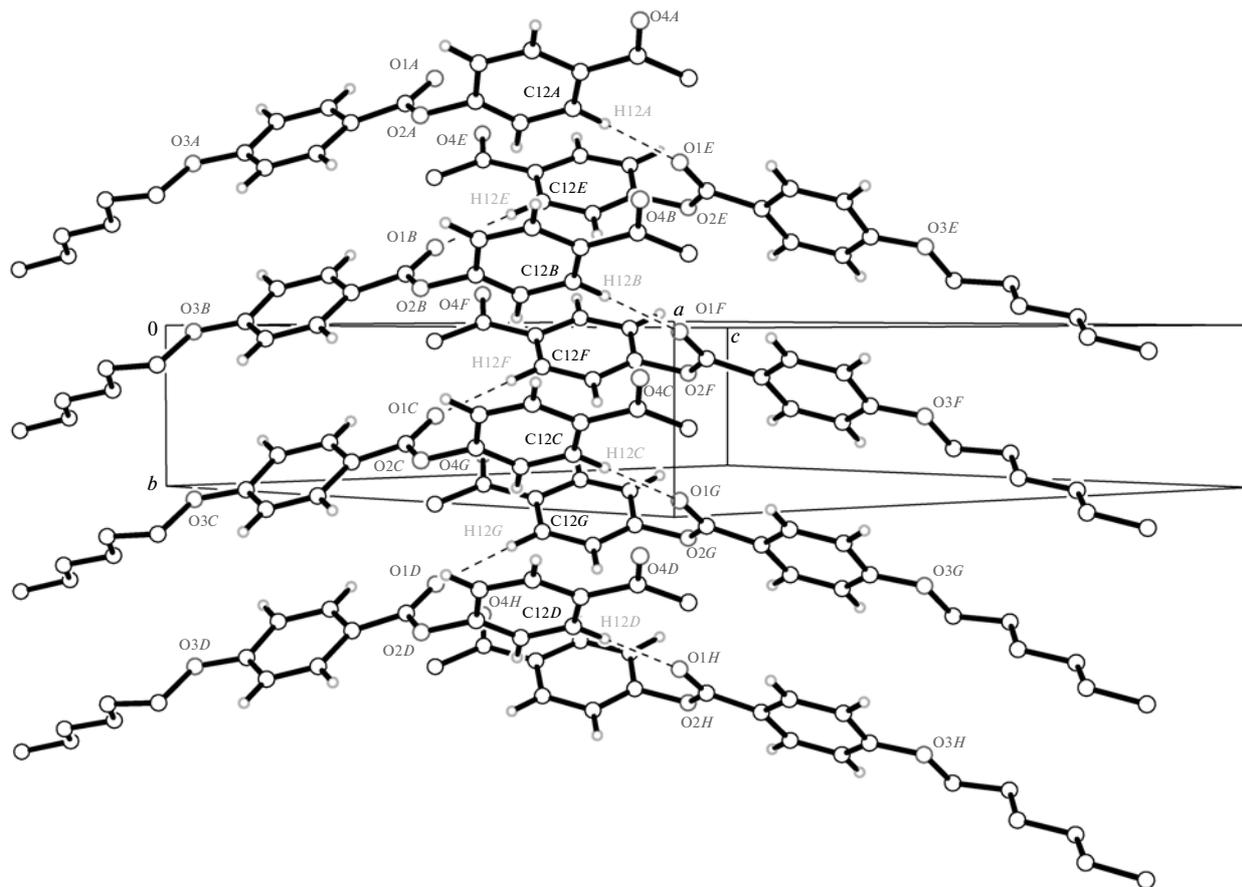


Рис. 5. Зигзагообразная лента, образованная за счет водородных связей типа С–Н...О между молекулами, объединенными винтовой осью 2_1 , в $1/6$.

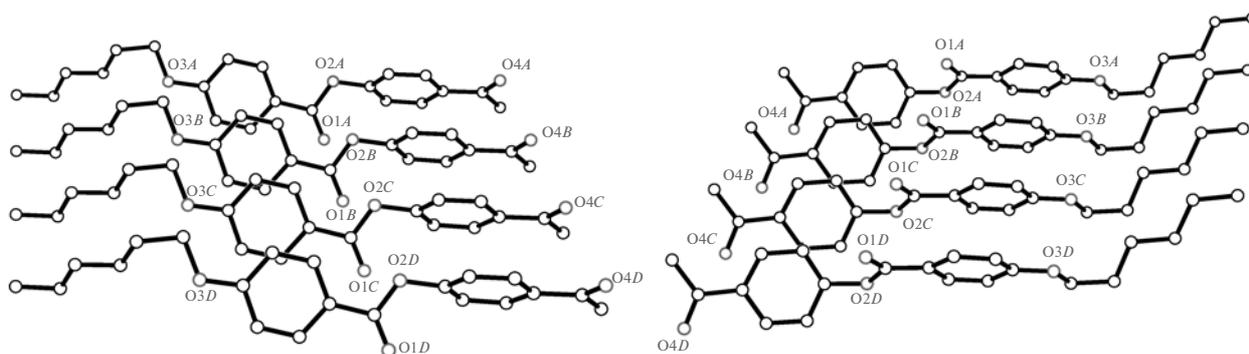
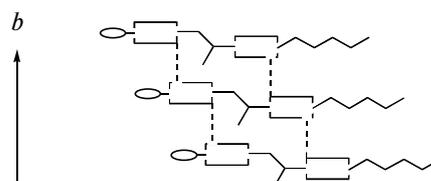


Рис. 6. Лестница, образованная в кристалле $1/6$ трансляционно-связанными молекулами, в двух проекциях – на плоскость бензольного кольца $C2...C7$ (сверху) и $C8...C13$ (снизу).

тельствуют о значимости слабых направленных взаимодействий в формировании данного элемента кристаллической структуры. Полученный структурный элемент описывается следующим графом (штриховая линия соответствует π -взаимодействию):



Таким образом, данная упаковка имеет два структуроформирующих элемента, и из нее можно ожидать формирования смектической мезофазы. Как отмечалось, данный кристалл не является предшественником мезофазы, и при его нагревании происходит фазовый переход в какую-то иную фазу, которая при плавлении также не дает мезофазы, но при охлаждении образующейся изотропной жидкости в ней появляется вначале нематическая, а затем и смектическая мезофаза. Логично допустить, что схема связности в этой смектической мезофазе описывается приведенными выше двумя графами, характеризующими кристаллическую упаковку $1/6$. Что касается вначале возникающей при охлаждении расплава нематической мезофазы, то она в таком случае должна описываться одной из этих двух приведенных схем связности.

Ранее отмечалось, что кристаллы данного соединения при манипулировании с ними расслаиваются на тончайшие пластинки. Вероятно, это расслаивание происходит перпендикулярно самой короткой оси b кристалла. Именно в направлении оси b развиваются структурные ассоциаты данного кристалла. Поэтому взаимный сдвиг плоскостей “чешуек” (механическое расслаивание кристалла на двумерные образования), который может происходить при нагревании монокристаллов, с неизбежностью приведет к разрушению ассоциатов, а следовательно, к тому, что в исходном расплаве не будет существовать заготовленных в исследованной кристаллической упаковке $1/6$ структурированных фрагментов, т.е. не будет возникать мезофазы. Разрушение слабых взаимодействий вполне может соответствовать фазовому переходу, который в действительности наблюдается для данного кристалла накануне его плавления. По-видимому, по такой схеме происходит плавление кристаллов $1/6$. Однако при охлаждении расплава в нем формируется мезофаза.

Не исключено, что подобный механизм образования монокристалла мезогена может быть и в соединении $1/7$, где оба структурированных ассоциата развиваются вдоль самой короткой оси a кристалла. Но эти кристаллы имеют уже несколько большую механическую устойчивость, а потому для них не наблюдается расслаивания. Однако эта устойчивость недостаточна для сохранения структурированных ассоциатов перед тем как происходит плавление кристалла. Учитывая, что соединение $1/8$, для которого не удалось получить монокристаллы, уже не проявляет монокристаллических свойств, можно отметить вполне определенную тенденцию, связанную с усилением механической прочности в ряду $1/8 > 1/7 > 1/6$.

Таким образом, слабые вторичные связи ответственны за формирование структуры вслед-

ствие своей направленности и дальности действия, но не более высокой энергии (за исключением обычных водородных связей, которых в данных соединениях нет). Большее дальнее действие вторичных связей обусловлено тем, что они имеют в основном электростатическую природу, а потому их энергия пропорциональна r^{-1} (r – межатомное расстояние), тогда как энергия дисперсионных, ненаправленных взаимодействий пропорциональна r^{-6} [16]. По энергии эти вторичные связи сопоставимы с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. По этой причине стабильность ассоциатов мезофазы обуславливается не только вторичными связями, но и совокупным действием всех возможных в них взаимодействий, включая ненаправленные. Более того, поскольку дисперсионных взаимодействий больше, они обеспечивают больший вклад в общую стабилизацию системы. Следовательно, не исключено разрушение ассоциата по вторичным связям, которое предположено в кристаллах $1/6$ для объяснения его монокристаллической природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00086а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Konstantinov I.I., Amerik Y.B., Krentsel B.A., Polulin E.V.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1974. V. 29. P. 1.
2. *Wiegeleben A., Deresh J., Demus D., Konstantinoff I.I.* // Z. Phys. Chem. 1979. B. 260. S. 357.
3. *Demus D., Demus H., Zschke H.* Flüssige Kristalle in Tabellen. Leipzig: VEB Deutscher Verlag Grundstoffindustrie, 1976.
4. *Demus D.* // Z. Chem. 1975. B. 15. S. 1.
5. *Берштейн Дж.* // Полиморфизм молекулярных кристаллов. М.: Наука, 2007. С. 83.
6. SAINT. Version 6.02A. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2001.
7. SHELXTL-Plus. Version 5.10. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 1997.
8. *Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Пестов С.М. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5. С. 908.
9. *Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Сырбу С.А.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 31.
10. *Allen F.H.* // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 407.
11. *Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1034.
12. *Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 267.
13. *Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Чураков А.В.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 2. С. 261.
14. *Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Родникова М.Н.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1072.
15. *Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Родникова М.Н.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1079.
16. Comprehensive supramolecular chemistry / Ed. Atwood J.L. Oxford: Pergamon, 1996. V. 3. 714 p.