

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

ДИЗАЙН МЕЗОФАЗЫ. I. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ УПАКОВКА 4-АЛКИЦИАНОБИФЕНИЛОВ

© 2011 г. Л. Г. Кузьмина, Н. С. Кучерепа

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

E-mail: kuzmina@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 16.06.2010 г.

Сравнительное изучение кристаллической и молекулярной структуры 4-алкилцианобифенилов (АЦБ- n) $C_nH_{2n+1}-C_6H_4-C_6H_4-CN$ ($n = 2, 4-12$), относящихся к классу жидкокристаллических соединений, выявило отсутствие прямой связи между их молекулярной геометрией и жидкокристаллическими свойствами. Появление мезогенных свойств предопределено чередованием в кристалле рыхлых алифатических и плотных ароматических областей. Для АЦБ- n предложены графы, описывающие кристалл и мезофазу. Граф нематических мезогенов АЦБ- n ($n = 5-7$) имеет только один структуроформирующий элемент. Граф смектико-нематических ($n = 8, 9$) и смектических ($n = 10-12$) мезогенов имеет более одного структуроформирующего элемента. При равенстве энергий разных вторичных связей смектической мезофазы их разрушение при повышении температуры происходит одновременно, и система переходит из смектической фазы в изотропную жидкость. Если эти энергии различаются, то разрушение мезофазы происходит поэтапно, и фазовые переходы становятся сложнее: смектик–нематик–изотроп.

ВВЕДЕНИЕ

Гомологи 4-алкилцианобифенила (АЦБ) имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}-C_6H_4-C_6H_4-CN$. Почти все они, за исключением первых четырех членов ряда, проявляют жидкокристаллические (ЖК) свойства. Соединения с $n = 5-7$ образуют при плавлении нематическую, с $n = 8$ и $n = 9$ смектико-нематическую, а с $n = 10-12$ только смектическую мезофазы.

Ранее исследовались молекулярная и кристаллическая структуры гомологов 4-алкилоксибензойной кислоты (АОБК, $C_nH_{2n+1}O-C_6H_4COOH$) [1] и n -(алкилоксибензилиден)- n' -толуидинов (АОБТ, $C_nH_{2n+1}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$) [2–4]. Высшие гомологи ряда АОБК ($n = 7-12$) являются смектико-нематическими мезогенами, низшие ($n = 4-6$) образуют только нематическую мезофазу, а первые три члена этого ряда мезофазы не образуют. Высшие гомологи ряда АОБТ ($n = 9-12$) являются смектико-нематическими мезогенами, а низшие гомологи ($n = 4-8$) – нематическими мезогенами. Для этих двух гомологических рядов отсутствует прямая связь между молекулярной структурой соединений и проявляемыми ими ЖК-свойствами. Особенности их кристаллической упаковки позволили объяснить возникновение мезофазы, ее вид и механизм фазовых переходов кристалл–мезофаза–изотроп, а также сделали понятными причины отсутствия ЖК-свойств у первых представителей гомологических рядов.

Основным признаком кристаллических упаковок АОБК и АОБТ является разделение кристаллического пространства на чередующиеся рыхлые алифатические и плотно упакованные ароматические области. При анализе кристаллических упаковок учитывался тот факт, что жидкокристаллическая фаза соединений генетически связана с их кристаллическим состоянием и что, согласно современным представлениям супрамолекулярной химии [5, 6], существование надмолекулярных структур как в растворе, так и в расплаве в значительной мере обусловлено совокупностью слабых направленных взаимодействий разных типов. Плавление кристаллов начинается с алифатических областей, а ароматические области некоторое время сохраняют свою структурированность вследствие кооперативного эффекта слабых направленных взаимодействий, осуществляющихся между соседними ароматическими фрагментами. Такие структурированные расплавы и являются мезофазой.

В настоящей работе поставлена задача установить наличие или отсутствие корреляции между ЖК-свойствами АЦБ- n (n – длина алкильной цепи) и структурой (молекулярной и/или кристаллической), основываясь на анализе данных их рентгеноструктурных исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кембриджский банк структурных данных (КБСД, версия 5.29) [7] содержит информацию обо всех представителях гомологического ряда

АЦБ-п. Поэтому для решения поставленной задачи не потребовалось проведения собственных рентгеноструктурных исследований. Были проанализированы имеющиеся данные о геометрических параметрах и особенностях кристаллической упаковки представителей указанного гомологического ряда, используя программу XP комплекса SHELXTL-Plus [8]. Рентгеноструктурные данные для этих соединений, во многих случаях полученные при комнатной температуре, не отличаются высокой точностью, поскольку для **АЦБ-п** плавление и переход к мезофазе происходит при довольно низких температурах (~24–48°C).

Для некоторых из соединений существуют фазовые переходы и в кристаллическом состоянии, что указывает на полиморфизм и не исключает возможности фазовых переходов в монокристалле. Поэтому важно понимать, что, поскольку неизвестно, к какой конкретной полиморфной модификации относятся литературные данные по температурам фазовых переходов, выводы об их природе, сделанные на основании этих результатов и анализа кристаллической структуры, могут и не совпадать между собой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулярная геометрия. На рис. 1 показаны структуры всех представителей ряда алкилциано-бифенилов. Кристаллы **АЦБ-6**, **АЦБ-7**, **АЦБ-9** и **АЦБ-11** содержат по две кристаллографически независимые формульные единицы. Наиболее важные для последующего обсуждения характеристики соединений представлены в таблице. Данные о фазовых переходах взяты из [9]. Конформация бифенильного фрагмента описывается двугранным углом φ , характеризующим непланарность бифенильного ядра, и расстояниями d_1 и d_2 между *орто*-водородными атомами. Еще одним конформационным параметром молекул является двугранный угол τ между плоскостями алифатического зигзага и ближайшего к нему бензольного кольца.

Из приведенных геометрических данных видно, что в соединениях преимущественно осуществляется скрученная структура бифенила с углом $\varphi \approx 30^\circ$ и более. Кроме того, в **АЦБ-10** молекула имеет плоскую структуру бифенила, а в кристалле **АЦБ-6** две независимые молекулы имеют разную конформацию: в одной из них бифенильный фрагмент почти плоский, а в другой – скрученный.

Таким образом, для молекул гомологического ряда **АЦБ-п** существуют две возможные конформации по углу скручивания (φ) бензольных колец системы дифенила: φ или близок к 0° (плоская конформация), или имеет значение $\sim 30^\circ$ (26° – 40°) (скрученная конформация). Тип конформа-

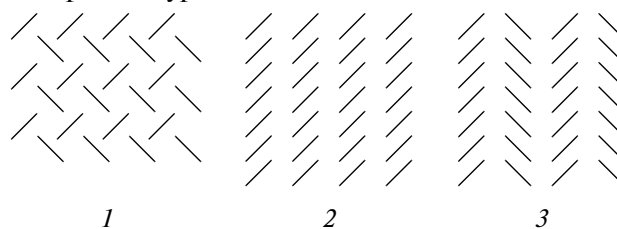
ции не коррелирует с видом мезофазы соединения. В молекулах с малыми значениями угла φ расстояния между атомами водорода в *орто*-положениях связанных между собой бензольных колец (d_1 и d_2) хотя и сокращены (удвоенный ван-дер-ваальсов радиус $\sim 2.4 \text{ \AA}$), но имеют значения, вполне допустимые даже для межмолекулярных контактов $\text{H}\cdots\text{H}$. По-видимому, минимизация стерического напряжения в таких молекулах может достигаться не только за счет торсионной степени свободы, но и за счет совокупности малых деформаций разного типа: изгиба бициклической системы, отклонения атомов водорода в плоскости и из плоскости бензольного кольца. Существование плоской системы бифенила доказывает, что совокупность малых деформаций может оказаться энергетически более выгодной, чем потеря энергии при выключении сопряжения между бензольными кольцами в результате их скручивания относительно связи $\text{C}_{Ar}-\text{C}_{Ar}$. Однако различия энергий, по-видимому, несущественны.

Например, в кристаллической ячейке структуры **АЦБ-6** осуществляются оба способа минимизации стерической энергии. В одной из независимых молекул угол φ равен 2° , а в другой – 29° . Это означает, что сосуществующие в едином кристаллическом поле альтернативные конформеры сопоставимы по энергии. Поэтому реальная геометрия молекулы будет определяться тонким балансом разных факторов, включая небольшие различия кристаллического поля.

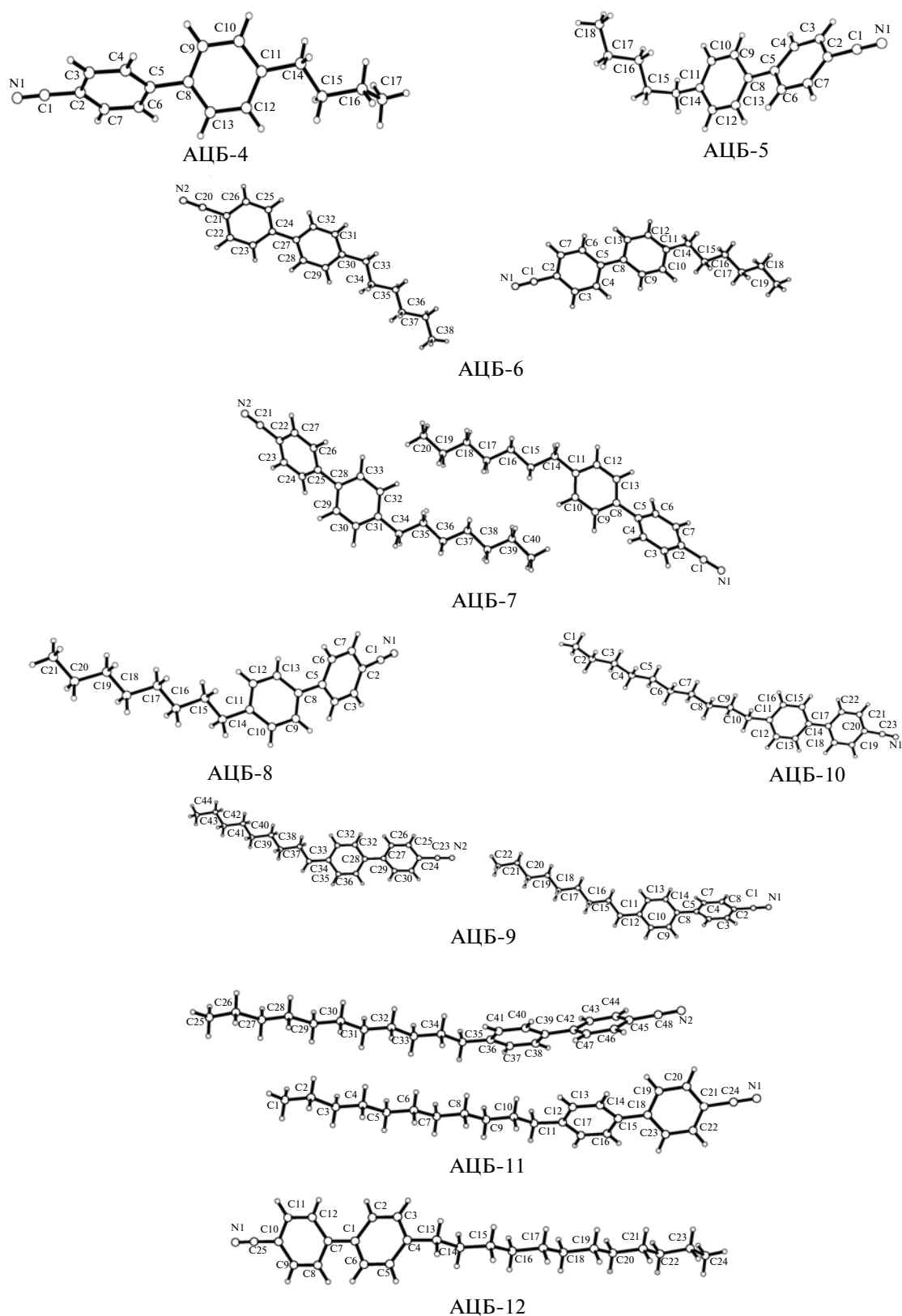
Во всех рассмотренных молекулах алифатическая цепь имеет плоское зигзагообразное строение. Двугранный угол между ней и плоскостью ближайшего к ней бензольного кольца может варьировать в очень широких пределах: от $\sim 2^\circ$ до $\sim 90^\circ$, что характерно для всех типов мезогенов данного ряда.

Таким образом, и для данной группы соединений отсутствует прямая связь между конформационными параметрами молекул и их принадлежностью к определенному виду мезофазы.

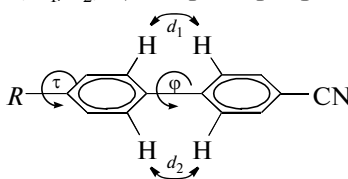
Кристаллическая упаковка. Для кристаллической упаковки простых ароматических соединений [18] наиболее типичные следующие мотивы: 1 – паркетная упаковка, 2 и 3 – варианты стопочной архитектуры



За формирование в жидкой фазе (раствор, расплав) стопочных архитектур ответственны π -стэкинг-взаимодействия ароматических фрагментов, а за формирование паркетных архитектур – слабые

Рис. 1. Строение молекул АЦБ-*n* с *n* = 4, 5...12.

Конформационные параметры (φ и τ , град; d_1/d_2 , Å) и параметры фазовых переходов соединений АЦБ-*n*

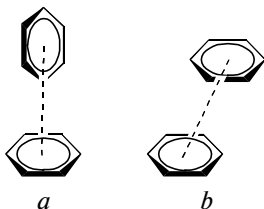


Соединение	REFCOD, литература	T-фазовых переходов**, °C	φ	d_1/d_2 , Å	τ	Мезоген
АЦБ -2	KUZVID, [10]	<i>Cr/Is</i> 75.0	0.6	2.02/1.99	74.1	нет
АЦБ -4	DUMROS, [11]	<i>Cr/Is</i> 48.0	40.4	2.43/2.28	5.4	нет
АЦБ -5	RUGFII, [12]	<i>Cr/N/Is</i> 24.0; 35.3	26.4	2.24/2.18	91.1	нематик
АЦБ -6*	REJGOC, [13]	<i>Cr/N/Is</i> 14.3; 30.1	2.1 28.8	2.04/2.01 2.25/2.21	14.2 10.6	нематик
АЦБ -7*	REJHAP, [13]	<i>Cr/N/Is</i> 30.0; 42.8	29.7 36.0	2.17/2.17 2.27/2.28	21.3 3.7	нематик
АЦБ -8	GIDGOP, [14]	<i>Cr/S/N/Is</i> 21.5; 33.5; 40.5	39.1	2.39/2.41	34.4	смектик нематик
АЦБ -9*	GIDGUV, [15]	<i>Cr/S/N/s</i> 42.0; 48.0; 49.5	36 29.9	2.36/2.33 2.23/2.24	2.1 21.5	смектик нематик
АЦБ -10	RABSUI, [15]	<i>Cr/S/Is</i> 44.0; 54.5	2.2	1.97/2.08	73.2	смектик
АЦБ -11*	RABSIW, [16]	<i>Cr/S/Is</i> 53.0; 57.5	30.2 35.8	2.23/2.24 2.35/2.32	2.5 23.0	смектик
АЦБ -12	XERBUR, [17]	<i>Cr/S/Is</i> 48.0; 58.5	31.7	2.28/2.25	84.6	смектик

* В кристаллической ячейке две независимые молекулы.

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

направленные взаимодействия С–Н... π -система. Энергия таких взаимодействий оценивается в 5–10 кДж/моль [19]. Согласно неэмпирическим квантовохимическим расчетам [20], глобальному минимуму энергии отвечает *T*-образное (*a*) взаимное расположение молекул, а параллельное сдвинутое расположение (*b*) энергетически менее выгодно:



Наращивание числа молекул, взаимодействующих по типу *a*, приводит к возникновению паркетной архитектуры супрамолекулярного ассоциата, а взаимодействующих по типу *b*, генерирует стопочную архитектуру.

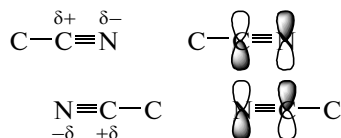
Однако соотношение энергий димеров типа *a* и *b* можно изменять путем введения гетероатома или гетероатомного заместителя в бензольное кольцо, что должно приводить к повышению

вклада переноса заряда в π -стэкинг-димерах и увеличивать их энергетическую выгодность [20]. Тогда возможен переход от паркетных супрамолекулярных архитектур к архитектурам, включающим π -стэкинг-элементы, например параллельные димеры наряду с паркетными формированиями, или к исключительно стопочным упаковочным мотивам.

Отметим, что как паркетные, так и стопочные кристаллические упаковки являются плотными. Это довольно очевидно для стопочных архитектур, в которых обычно наблюдаются короткие межплоскостные расстояния между соседними ароматическими фрагментами. Согласно оценкам [21], где проанализированы данные КБСД для азотсодержащих ароматических молекул, межплоскостные расстояния в стопочных системах могут изменяться в пределах 3.3 – ~3.8 Å. Что касается паркетной упаковки, то она является аналогом плотнейшей гексагональной упаковки, поскольку каждая формульная единица окружена шестью соседями.

В группе гомологов АЦБ-*n* помимо двух рассмотренных типов слабых направленных взаимо-

действий возможны еще и взаимодействия с участием нитрильных групп. Взаимодействия двух $C\equiv N$ -групп могут иметь разную природу: это или диполь-дипольные, или орбитальные взаимодействия (за счет связывающей линейной комбинации НСМО фрагментов $C-C\equiv N$):



Оба механизма требуют антипараллельного расположения соответствующих атомных фрагментов и характеризуют направленное взаимодействие. Кроме того, нитрильная группа вовлечена в π -сопряжение со своим бензольным кольцом, и эта сопряженная система может участвовать в π -стэкинг-взаимодействии с π -системой соседнего параллельно расположенного ароматического фрагмента. Из рассмотрения литературных данных можно заключить, что вторичные связи, образуемые самой нитрильной группой, довольно слабые и редко учитываются при анализе кристаллических упаковок. Однако их кооперативный эффект может быть не менее значим для формирования упаковки, чем кооперативный эффект взаимодействий $C-N\cdots\pi$ -система и $\pi\cdots\pi$ -стэкинг.

Таким образом, в соединениях АЦБ-*n* может возникать несколько видов слабых направленных взаимодействий. В соответствии с предложенной ранее системой графов для описания кристаллической упаковки и структуры мезофазы [1, 4] число таких взаимодействий равно числу структуроформирующих элементов графа. Если на графе число структуроформирующих элементов больше одного, то это граф, соответствующий смектической мезофазе. Граф нематической мезофазы содержит только один структуроформирующий элемент.

Для алкилоксибензойных кислот графы кристалла и мезофазы принципиально не различаются [1]. То же самое отмечено и для большинства *n*-(алкилоксибензилиден)-*n*'-толуидинов. Однако для представителя с $AlkO = C_{10}H_{21}O$ возникли сложности с объяснением появления смектической фазы при наличии только одного структуроформирующего элемента графа, описывающего кристалл. Одним из возможных объяснений этого несоответствия явилось предположение о том, что структура мезофазы отлична от структуры кристалла. В [4] описаны те изменения, которые логически могут происходить в супрамолекулярном ансамбле, переходящем от кристалла к мезофазе. При этом переходе снимается такое жесткое ограничение по симметрии, как кристаллическая решетка, т.е. устраняются требования дальнего порядка.

Поскольку для кристаллов гомологов АЦБ-*n* возможно возникновение большого числа слабых взаимодействий структур как самих кристаллов, так и мезофазы, а вследствие этого и система фазовых переходов будет довольно сложной. Поэтому группа соединений АЦБ-*n* может оказаться источником новых данных о возможных различиях графов, описывающих кристалл и мезофазу, получающуюся непосредственно после плавления кристалла.

Рассмотрим кристаллические упаковки высших представителей гомологического ряда АЦБ-*n*, содержащих длинные алкильные цепи АЦБ-12 — АЦБ-10 и характеризующихся фазовыми переходами кристалл—смектик—изотроп.

В кристаллической упаковке АЦБ-12 происходит отчетливое разделение пространства кристалла на чередующиеся ароматические и алифатические области (рис. 2). Алифатические области очень рыхлые, в них обнаруживается малое число межмолекулярных контактов, соизмеримых с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов. Это обусловлено тем, что плоскость алифатической цепи почти перпендикулярна средней плоскости ароматической системы, а потому расстояния между алифатическими зигзагами соседних стопок оказываются очень большими.

Ароматические фрагменты имеют трансляционно связанную стопочную архитектуру. Обычно такие стопки формируются со сдвигом в параллельных плоскостях, поэтому в данной стопке группа $C\equiv N$ проектируется на бензольное кольцо (Bz_1) соседней молекулы. Само кольцо Bz_1 исходной молекулы смещено в сторону алкилзамещенного бензольного кольца (Bz_2) бифенильного фрагмента соседней молекулы. Однако в силу того, что фрагмент Bz_1-Bz_2 имеет в молекуле скрученную конформацию, соседние в стопке разноименные кольца Bz_1 и Bz_2 не параллельны, что неблагоприятно для π -стэкинг-взаимодействий $Bz_1\cdots Bz_2$. Остается лишь небольшая периферическая область взаимного проектирования $Bz_2\cdots Bz_2$, включающая также нитрильную группу. Расстояния между атомами группы $C\equiv N$ и плоскостью бензольного кольца составляют 3.30 и 3.27 Å, а расстояния между плоскостями $Bz_2\cdots Bz_2$ 3.32–3.34 Å. В итоге можно говорить о существовании в этой системе относительно слабого π -стэкинг-взаимодействия с участием как части бензольных колец, так и их заместителей.

Данная кристаллическая упаковка может быть описана следующим графом, где вертикальные “пружинки” между структурными элементами графа соответствуют единственному π -стэкинг-взаимодействию, прямоугольники — бензольные кольца, зигзаг — алифатическая цепь, затененные кружки — нитрильные группы

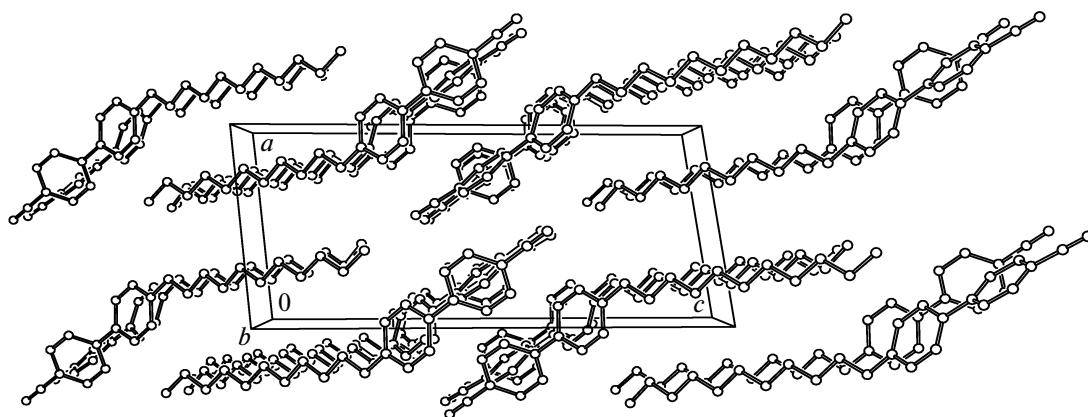
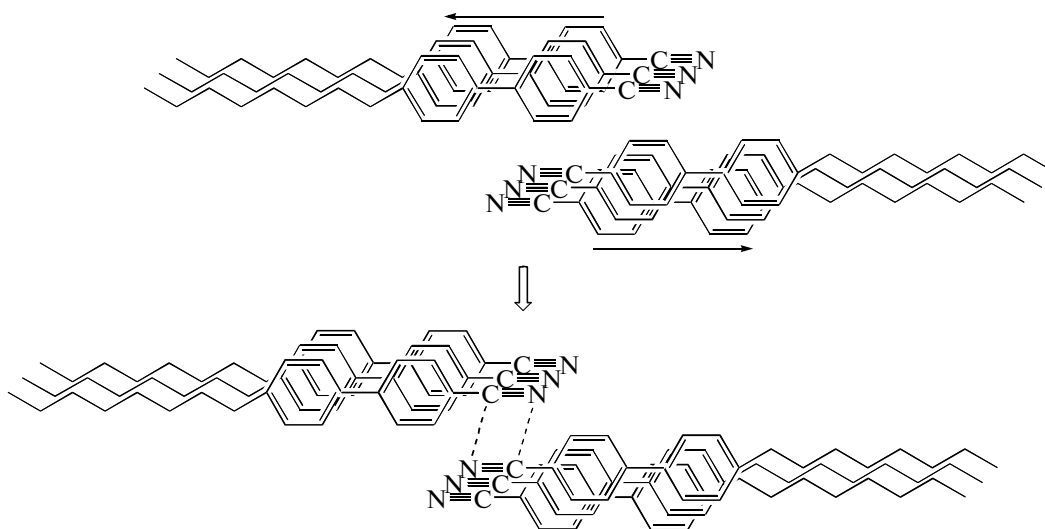


Рис. 3. Кристаллическая упаковка АЦБ-11.

какой-то элемент симметрии, в данном случае решетка и связанные с ней ограничения дальнего порядка, две соседние стопки в мезофазе могут

сдвинуться в сторону сокращения расстояний между CN-группами и появления между ними вторичной связи:

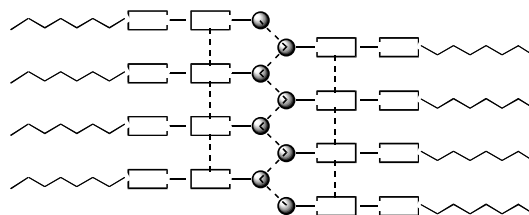


сверху дано взаимное расположение молекул в кристалле, а внизу – ситуация в мезофазе; горизонтальными стрелками обозначено направление сдвига супрамолекулярных ансамблей в кристалле при его переходе в мезофазу.

Ответ на вопрос о том, почему это может происходить, также довольно очевиден. В самом начале движущей силой этого процесса является стремление к усреднению плотности расплавленной среды во всем ее объеме. Поскольку в данном случае это движение приводит к постепенному сокращению расстояний между нитрильными группами, то при каком-то расстоянии они начинают взаимодействовать. Таким образом, к исходным движущим силам добавляются еще и взаимодействия нитрильных групп. Тогда структуру

данной мезофазы будет определять не один, а два вида вторичных связей.

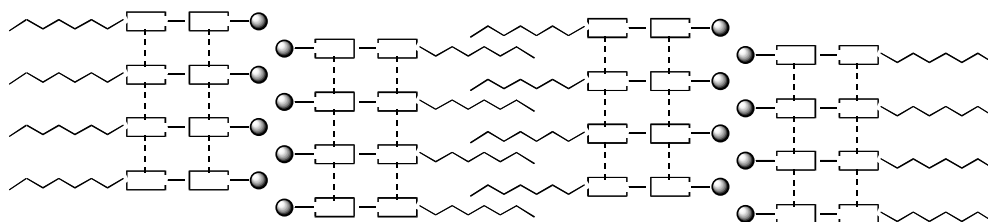
Граф получающейся мезофазы содержит два структуро-формирующих элемента – π -стэкинг-взаимодействие (вертикальные штрихи) и взаимодействие нитрильных групп (наклонные штрихи):



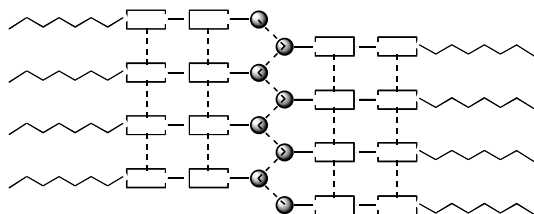
Такой граф соответствует смектической мезофазе в отличие от графа, описывающего кристал-

лическую фазу. Поскольку при дальнейшем повышении температуры происходит переход к изотропной жидкости, минуя нематическую мезофазу, можно заключить, что два типа взаимодействий на этом графе сопоставимы по энергии, а потому разрушаются одновременно.

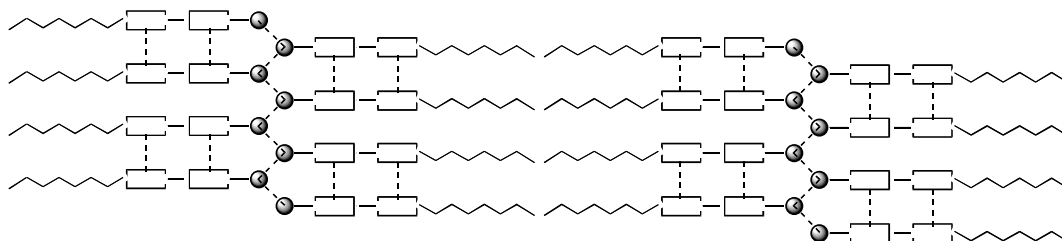
В кристаллической упаковке второго смектического мезогена **АЦБ-11** (рис. 3) также наблюда-



В этой структуре расстояние между соседними нитрильными группами также велико ($\sim 4.9 \text{ \AA}$), хотя заметно короче, чем в **АЦБ-12**. Поэтому причина образования смектической фазы при плавлении **АЦБ-11** может быть такой же, как и в предыдущем случае, а именно, некоторый сдвиг молекул, приводящий к возникновению слабых взаимодействий между нитрильными группами. Тогда граф мезофазы **АЦБ-11** будет содержать два вида структуроформирующих элементов – вертикальные и наклонные штрихи:



По-видимому, и в этом случае энергии двух видов слабых направленных взаимодействий близки, и их деструкция происходит одновременно, что объясняет переход от смектика сразу к изотропной жидкости.



На начальной стадии плавления **АЦБ-10** в расплаве сохраняются ассоциаты, объединенные двумя системами слабых взаимодействий; т.е. образуется смектическая мезофаза, граф которой

есть разделение кристалла на рыхлые алифатические и плотные ароматические области.

Ароматические области **АЦБ-11** в отличие от **АЦБ-12** характеризуются паркетным упаковочным мотивом, обусловленным системой слабых взаимодействий типа $C-H \cdots \pi$ -система. Никаких иных структуроформирующих элементов в этой упаковке нет, и она может быть описана следующим графом:

АЦБ-10 является третьим представителем группы мезогенов с фазовым переходом смектик–изотроп. Упаковка молекул имеет сложный вид, поэтому на рис. 4 приведены два наиболее важных ее фрагмента.

Напомним, что молекула **АЦБ-10** – одна из немногих с плоской конформацией бифенильного фрагмента, что благоприятно для π -стэкинг-взаимодействия между обширными ароматическими областями. Однако такое взаимодействие осуществляется в упаковке лишь в стэкингвых димерах (рис. 4, верх). Эти димеры сдвинуты по отношению друг к другу, поэтому стопки здесь не возникают.

Кроме этого, в кристаллической упаковке отчетливо выделяются бесконечные ленты, образованные за счет взаимодействий соседних нитрильных групп (рис. 4, низ). Чередующиеся расстояния между атомами N и C нитрильных групп составляют 3.27 и 3.44 \AA , что, несомненно, отвечает слабым направленным взаимодействиям, формирующим цепи.

В данной упаковке присутствуют два структуроформирующих элемента:

аналогичен графу кристалла. Как и в двух предыдущих случаях, последующее поведение системы зависит от соотношения энергий двух типов слабых взаимодействий. При их сопоставимости

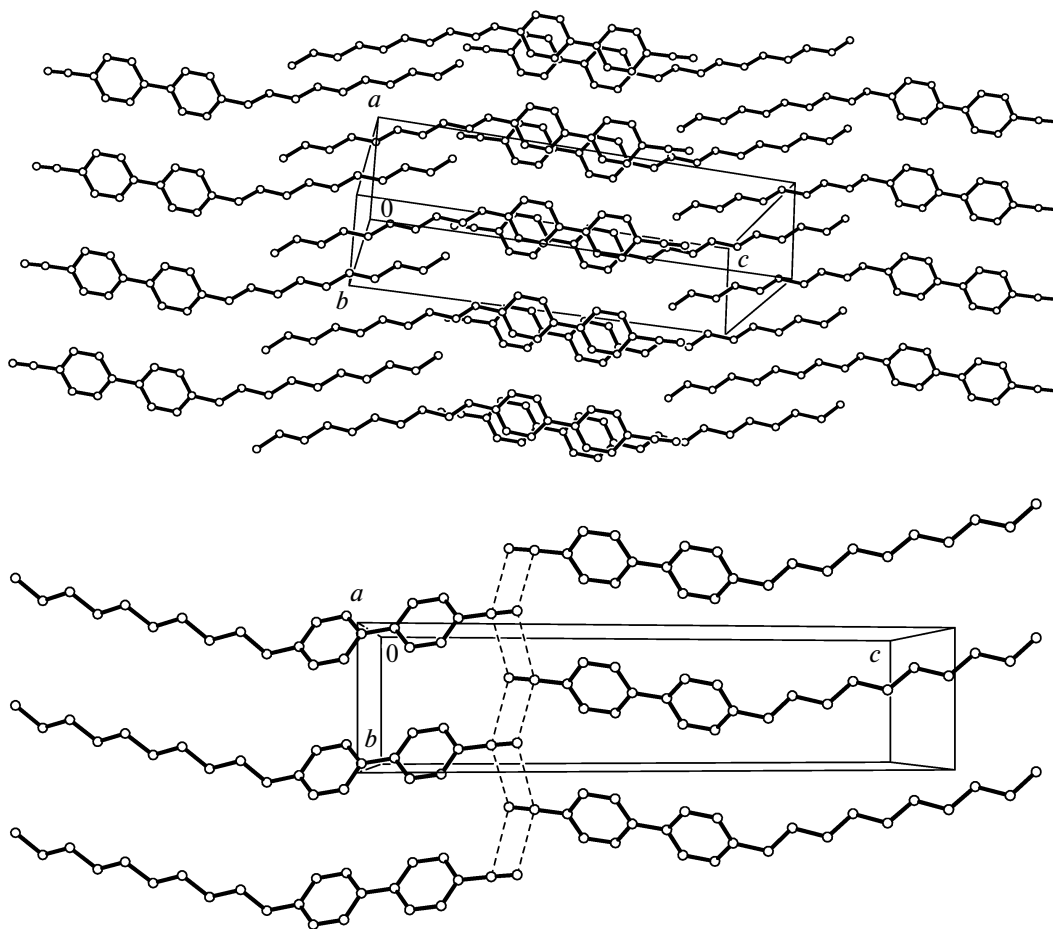


Рис. 4. Два фрагмента упаковки АСБ-10.

происходит разрушение обоих типов взаимодействий с переходом сразу к изотропной жидкости. Именно так и происходит в АСБ-10.

Случай, когда смектическая мезофаза переходит в нематическую, представлен структурой АСБ-9, в которой в отличие от предыдущих разрушение двух типов слабых взаимодействий происходит не одновременно. На рис. 5 изображена упаковка кристаллов АСБ-9.

Этот упаковочный мотив почти точно повторяет упаковочный мотив АСБ-11: в ароматических областях бензольные кольца образуют слои паркетной упаковки, соответствующие взаимодействиям С–Н \cdots π -система, а ближайшие друг к другу антипараллельные нитрильные группы расположены на больших расстояниях друг от друга (4.86 Å для АСБ-11; 4.78 и 4.83 Å для АСБ-9) и не образуют структуроформирующих элементов. По-видимому, и в данном случае следует допустить возможность смещений в мезофазе структурированных фрагментов в сторону областей с менее плотной упаковкой, приводящих к сокращению расстояний между соседними нитрильными

группами до появления слабых направленных взаимодействий между ними. Этому также способствует то обстоятельство, что слабые направленные взаимодействия в отличие от ненаправленных дисперсионных являются еще и дальнедействующими, а потому могут ориентировать движение фрагментов в нужную сторону.

Как уже упоминалось, граф на схеме для АСБ-11, может одинаково соответствовать как системе с фазовыми переходами смектик–нематик–изотропная жидкость, так и смектик–изотропная жидкость в зависимости от соотношения энергий его структуроформирующих элементов. При малом различии этих энергий последовательность разрушения структуроформирующих элементов, а значит, картина фазовых переходов может зависеть от малых влияний каких-то внешних факторов. По-видимому, именно это наблюдается при сравнении АСБ-11 и АСБ-9, описываемых одним и тем же графом, но при плавлении ведущих себя по-разному. В пользу этого предположения свидетельствует то, что область существования нематической мезофазы в АСБ-9 со-

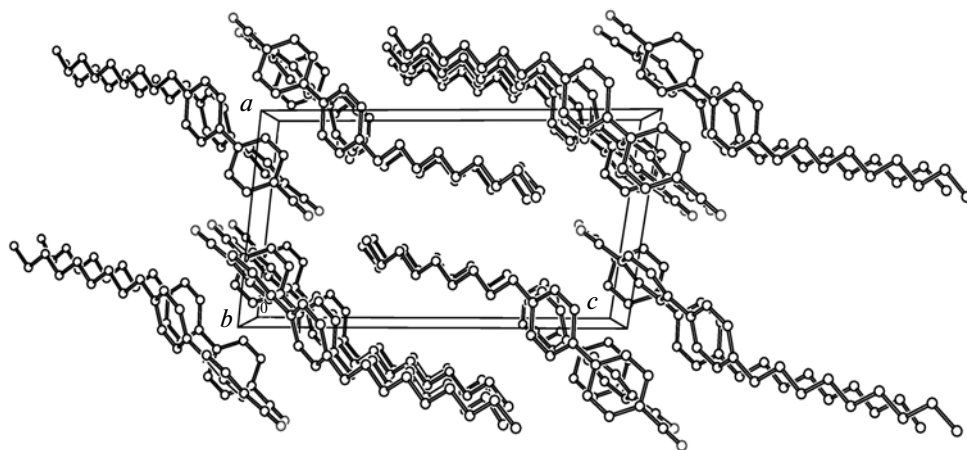
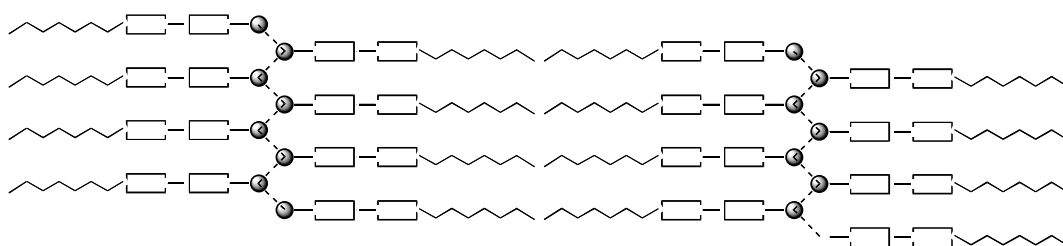


Рис. 5. Кристаллическая упаковка АЦБ-9.

ставляет всего 1.5° , а температура плавления АЦБ-9 на $\sim 10^\circ$ ниже, чем АЦБ-11, т.е. в данном случае в результате более низкой температуры плавления АЦБ-9 небольшого различия энергий структуроформирующих элементов оказалось достаточно, чтобы они разрушались не одновременно.

Тот факт, что температурные интервалы существования мезофаз в рассмотренной группе соединений малы (таблица), а температуры перехода в мезофазу низкие, показывает, что оба взаимодействия, поддерживающие структуру, сопоставимы по своей энергии и довольно слабы.

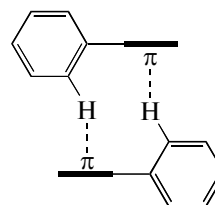
Кристаллическая упаковка следующего представителя данного гомологического ряда АЦБ-8 (рис. 6) имеет структурный мотив, близкий к установленному в АЦБ-10.



Очевидно, что небольшая взаимная подстройка молекул в рассмотренных псевдодимерах, сопровождающаяся изменением конформации, с неизбежностью приведет к возникновению направленного взаимодействия внутри димера. Такое изменение геометрии псевдодимера затруднено в кристалле, но возможно в расплаве, где псевдодимер является не элементом жесткой кристаллической решетки, а частью менее жесткого супрамолекулярного ансамбля. Возможны два варианта взаимной подстройки молекул: пе-

реход или в плоскую структуру стэкингового димера (как в АЦБ-10), или к взаимно перпендикулярной структуре димера, объединенного парой $C-H \cdots \pi$ -взаимодействий:

Поэтому структуру кристалла можно характеризовать графом, имеющим только один структуроформирующий элемент:



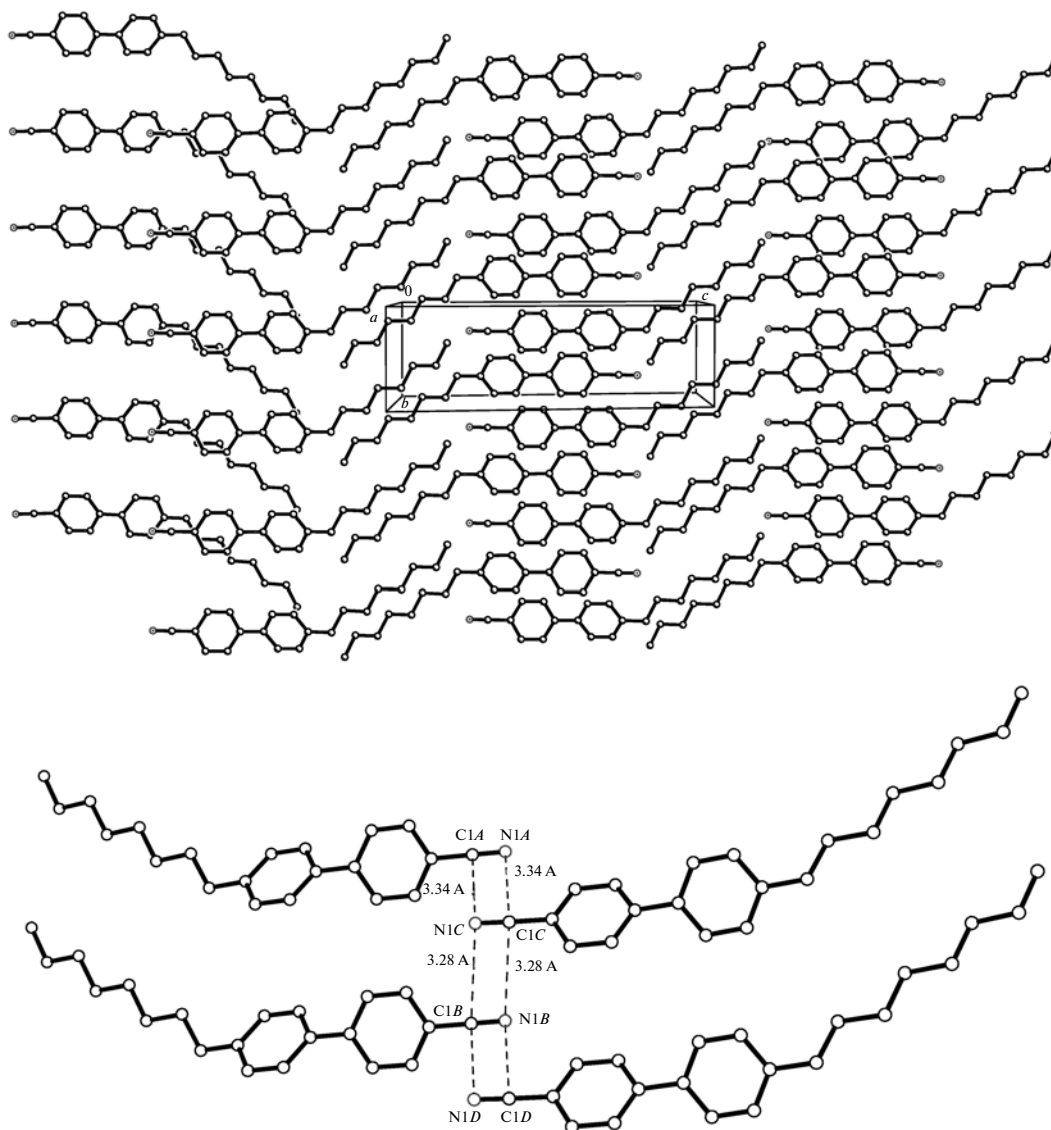


Рис. 6. Два фрагмента упаковки АСБ-8.

Независимо от конкретного вида взаимодействий внутри димера возникающая мезофаза имеет два структуроформирующих элемента, т.е. она является смектиком, который описывается тем же графом, что и смектическая мезофаза АСБ-10.

В кристаллах АСБ-10 дальнейшее повышение температуры сопровождается переходом к изотропной жидкости. В отличие от АСБ-10 в АСБ-8 вслед за смектической наблюдается появление нематической мезофазы. Это означает, что энергии двух типов взаимодействий в нем различаются в достаточной мере, чтобы при повышении температуры не происходило их одновременного разрушения. Поэтому можно заключить, что димеры, возникающие в смектической мезофазе АСБ-8, имеют геометрию, отличную от геомет-

рии димеров в АСБ-10. И если в АСБ-10 имеются стэкинг-димеры, то в смектической мезофазе АСБ-8 скорее всего образуются димеры *T*-образного строения. Это объясняет иное соотношение энергий слабых направленных взаимодействий разной природы в мезофазе, следовательно, иную картину фазовых переходов. В данном случае — это кристалл–смектик–нематик–изотроп.

Кристаллическая упаковка АСБ-7 (рис. 8) качественно похожа на упаковки кристаллов АСБ-9 и АСБ-11, хотя образует при плавлении только нематическую мезофазу. Ароматические области АСБ-7 также характеризуются паркетным упаковочным мотивом, обусловленным системой слабых взаимодействий типа С–Н \cdots π -система. Никаких иных структуроформирующих элементов в

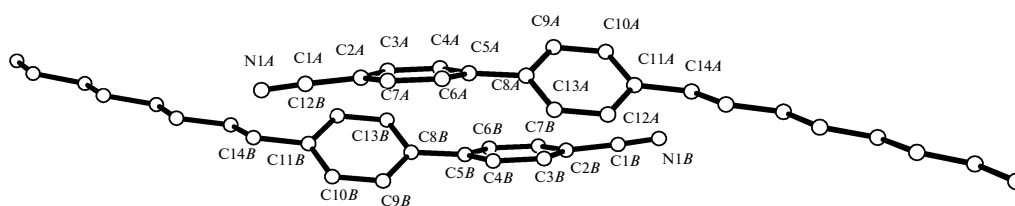


Рис. 7. Взаимное расположение бензольных колец в псевдодимере кристаллов АЦБ-8.

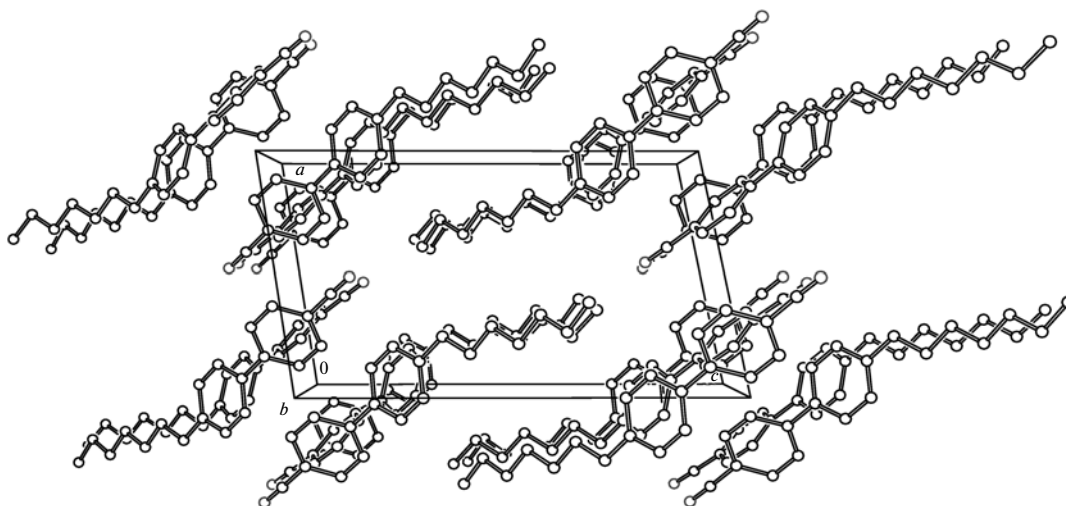


Рис. 8. Кристаллическая упаковка АЦБ-7.

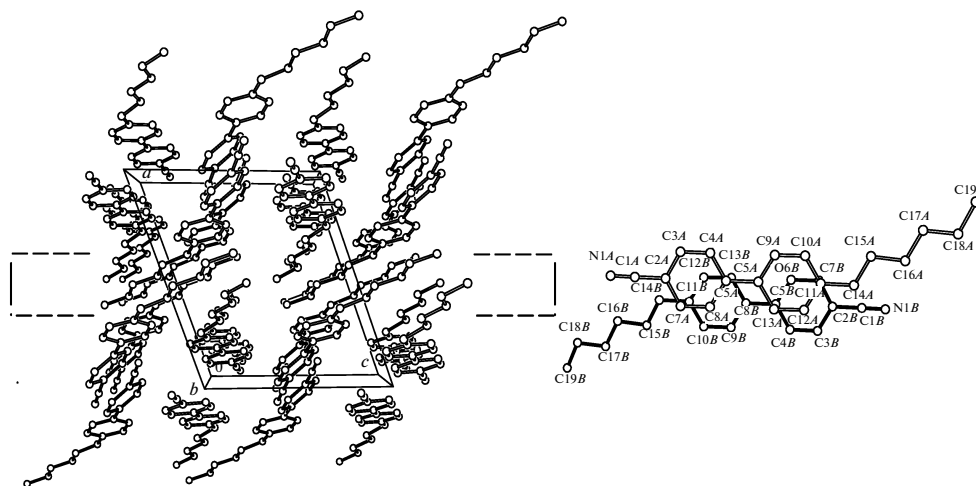


Рис. 9. Фрагмент кристаллической упаковки АЦБ-6; справа показан стэкингвый димер как элемент кристаллической упаковки.

этой упаковке нет, и она может быть описана графом, аналогичным графу для АЦБ-11.

Расстояния между соседними антипараллельными группами $C\equiv N$ велики (4.72 и 6.00 Å) для взаимодействия между ними. Причиной того, что

при плавлении кристалла не происходит усложнения структуры его мезофазы и появления в ней взаимодействий между нитрильными группами, является, по-видимому, высокая вязкость расплава, что обусловлено значительно более коротки-

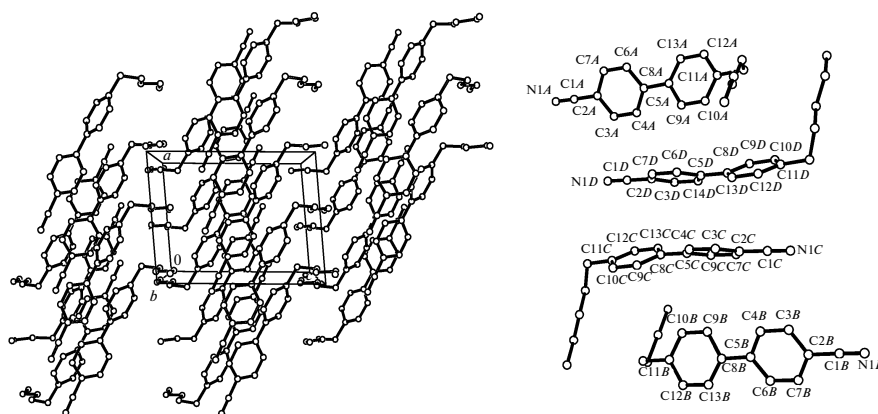


Рис. 10. Кристаллическая упаковка АСВ-5: справа показаны отдельные элементы этой упаковки.

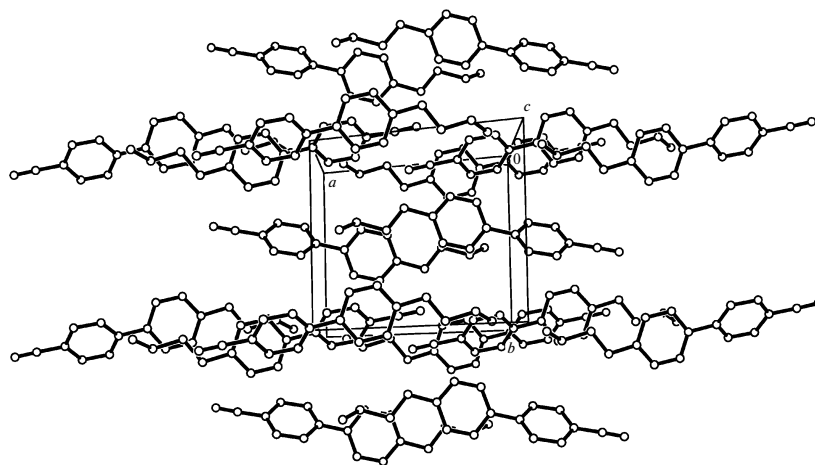


Рис. 11. Кристаллическая упаковка АСВ-4.

ми алифатическими цепями. Это ограничивает возможность взаимных смещений молекулярных фрагментов мезофазы. В результате при плавлении кристалла не происходит перехода к более структурированной смектической, а образуется только нематическая мезофаза и далее — изотропная жидкость.

Кристаллическая упаковка АСВ-6, образующего при плавлении только нематическую фазу, довольно сложна (рис. 9). Однако и здесь существует разделение кристалла на ароматические и алифатические области. В ароматических областях найдены стэкинговые димеры и отсутствуют антипараллельные контакты нитрильных групп. Поскольку в упаковке данного кристалла выделяется только один структуроформирующий элемент, его плавление может приводить лишь к образованию нематической фазы.

В кристаллах АСВ-5 (рис. 10, слева) также существуют разделенные алифатические и ароматические

области. В ароматическом слое (рис. 10, справа) ароматические фрагменты поочередно образуют стэкинговые пары и *T*-образные формирования. За счет таких взаимодействий в кристалле формируются ленты, обуславливающие структурированность нематической фазы.

В кристаллах АСВ-4 (рис. 11) отсутствует разделение кристалла на ароматические и алифатические области, и в полном соответствии с этим они не образуют мезофазы при плавлении.

ВЫВОДЫ

Рассмотрение данных рентеноструктурных исследований для соединений АСВ-*n* позволило установить, что в них, как и в кристаллах других ЖК-соединений, 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: С—Н... π -система или π -стэкинг-взаимодействия, которые и в расплаве удерживают структуру супрамолекулярного ассоциата.

Для обобщенного описания структурированности кристалла и мезофазы использовано представление их в виде графа, в который включены элементы, соответствующие слабым направленным взаимодействиям (структуроформирующим элементам), что вносит физический смысл в такое представление структуры. Система фазовых переходов зависит от соотношения энергий структуроформирующих элементов и соотношения “объема” ароматических и алифатических областей.

Достоинством использованного подхода является то, что степень структурированности в нем оценивается не столько по кристаллической симметрии, сколько по числу структуроформирующих элементов, т.е. по параметру, имеющему физический смысл. Такая модель позволяет объяснить не только сохранение или понижение уровня структурированности при переходе от кристалла к мезофазе, но допускает и повышение уровня структурированности. Она может объяснить переход от смектика к изотропной жидкости, минуя нематик, или даже переход от смектика к смектику и любые другие фазовые переходы.

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., Кучерепа Н.С., Пестов С.М. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5. С. 908.
2. Кузьмина Л.Г., Кучерепа Н.С., Родникова М.Н. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1072.
3. Кузьмина Л.Г., Кучерепа Н.С., Родникова М.Н. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1079.
4. Кузьмина Л.Г., Кучерепа Н.С., Сырбу С.А. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 31.
5. Лен Ж.-М. // Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1998. С. 334.
6. Vögtle F. // Supramolecular Chemistry. An introduction. Chichester: Wiley, 1991. S. 334.
7. Allen F.H. // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 407.
8. SHELXTL-Plus. Version 5.10. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2001.
9. Flüssige Kristalle in Tabellen II. Leipzig Deutscher Verlag für Grindstoffindustrie. 1984. 483 Kuzvid.
10. Haase W., Loub J., Paulus H. // Z. Kristallogr. 1992. B. 202. S. 7.
11. Vani G.V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. V. 99. P. 21.
12. Hanemann T., Haase W., Svoboda I., Fuess H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 19. P. 699.
13. Kuribayashi M., Hori K. // Liq. Cryst. 1999. V. 26. P. 809.
14. Kuribayashi M., Hori K. // Acta Cryst. C. 1998. V. 54. P. 1475.
15. Murty K.V.G.K., Manisekharan T., Srinivasan T.K.K. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A. 2004. V. 408. P. 83.
16. Manisekharan T., Bamezai R.K., Sharma N.K., Prasad J.S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A. 1995. V. 268. P. 45.
17. Gupta V.K., Gupta R., Kumar A., Bamezai R.K. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. C. 1999. V. 11. P. 165.
18. Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Лобова Н.А. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 6. P. 1179.
19. Burley S.K., Petsko G.A. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108(25). P. 7995.
20. Müller-Dethlefs K., Hobza P. // Chem. Rev. 2000. V. 100(1). P. 143.
21. Janiak C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. V. 21. P. 3885.