

УДК 532.783:548.3

Св. А. Сырбу^{1,5}, А. С. Анцышкина², Г. Г. Садиков², М. Н. Родникова²,
М. Р. Киселев³, В. А. Бурмистров⁴, С. А. Кувшинова⁴, А. А. Сырбу⁵

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА
4-(ω -ГИДРОКСИ)ОКТИЛОКСИ-4'-ЦИАНАЗОБЕНЗОЛА**

**CRYSTALLINE STRUCTURE AND MESOMORPHIC PROPERTIES
OF 4-(ω -HYDROXY)OCTYLOXY-4'-CYANAZOBENZENE**

¹Ивановский государственный университет, кафедра неорганической
и аналитической химии, 153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39.

²УРАН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова,
119991 Москва, В-71, Ленинский пр., д. 31.

³УРАН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина,
119991 Москва, Ленинский пр., д. 31.

⁴Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

⁵Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС России,
кафедра физики и теплотехники, 153040 Иваново, пр. Строителей, д. 33

Методом рентгеноструктурного анализа исследована упаковка молекул в кристаллической фазе 4-(ω -гидрокси)октилокси-4'-цианазобензола. Показано, что из двух конкурирующих межмолекулярных взаимодействий определяющее действие на упаковку молекул оказывает водородная связь. Мезоморфные свойства соединения изучены методами поляризационной термомикроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено наличие энантиотропной нематической фазы.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, водородная связь, мезоморфные свойства, рентгеноструктурный анализ, упаковка молекул в кристаллической фазе, поляризационная термомикроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия.

The molecular packing in the crystalline phase of 4-(ω -hydroxy)octyloxy-4'-cyanazobenzene is studied by X-ray-structural analysis method. It is shown, that determined influence on the molecular packing is putting up H-bond of compete intermolecular interactions. Mesophase properties of the compound are studied by polarization thermomicroscopy and differential scanning calorimetry methods. The enantiotropic nematic phase presence is established.

Key words: liquid crystals, H-bond, mesophase properties, X-ray-structural analysis, molecular packing in the crystalline phase, polarization thermomicroscopy, differential scanning calorimetry.

В последнее время наряду с традиционными подходами к молекулярному дизайну мезоморфных соединений все большее значение приобретает направление, связанное с конструированием жидкокристаллических супрамолекулярных систем. Само-

сборка мезогенов за счет специфических взаимодействий позволяет существенно и целенаправленно изменять их мезоморфные и физические свойства с целью использования жидкокристаллических материалов в различных областях. Одним из наиболее сильных специфических взаимодействий является водородная связь [1].

Следует отметить, что особенности термотропного мезоморфизма соединений и их физико-химические свойства во многом определяются характером упаковки молекул в кристаллической фазе и типом направленных взаимодействий между ними. В связи с этим представляет интерес рентгеноструктурное исследование мезоморфных соединений.

Исходя из вышесказанного, целями данной работы явилось рентгеноструктурное исследование 4-(ω -гидрокси)октилокси-4'-цианазобензола, а также изучение его мезоморфных свойств методами поляризационной термомикроскопии и дифференциального термического анализа.

Экспериментальная часть

Кристаллы $C_{21}H_{25}N_3O_2$ в форме тонких пластинок, очень хрупкие, склонны к двойникованию. Исследование выполнено на образце, содержащем двойниковую примесь.

Структура расшифрована прямым методом (SHELXS-86 [2], уточнена полноматричным МНК в анизотропном варианте для неводородных атомов (SHELXL-97 [3]). Положение атомов водорода установлено геометрически и уточнено по модели «наездника» с параметром B_H , равным 1,2 B_j ; базисных атомов для групп CH_2 и 1,5 B_j для групп CH_3 .

Кристаллографические данные, описание эксперимента содержатся в таблице и вместе с результатами исследования депонированы в Кембриджском Банке структурных данных (№ 843519).

Термоанализ проводился на приборах Q100 (дифференциальная сканирующая калориметрия) и Q500 (термогравиметрический анализ) фирмы TA Instruments (USA) в среде аргона. При исследовании образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 2,5 °С в минуту. Измерения проводились в температурном интервале от 25 до 185 °С. При исследовании образцов методом термогравиметрического анализа скорость нагревания образцов составляла 10 °С в минуту. Для обоих методов использовались навески в пределах 10 мг. Результаты эксперимента по термогравиметрическому анализу представлены одноступенчатой интегральной кривой с обозначенными температурой и предельными массовыми потерями.

Идентификация мезофаз проводилась методом поляризационной термомикроскопии на поляризационном микроскопе «ПОЛАМ Р 211» с термостолком.

Кристаллографические параметры и данные эксперимента кристалла I

Химическая формула	$C_{42}H_{50}N_6O_4$
M	351,44
Цвет, габитус	оранжевый, пластинки
Размер образца, мм	0,20 x 0,10 x 0,03
Температура, К	293
Сингония	триклинная
Пр. гр.	$P-1$

Продолжение табл.

Параметры элементарной ячейки:	
$a, \text{Å}$	5,960(3)
$b, \text{Å}$	11,233(6)
$c, \text{Å}$	15,719(10)
$\alpha, \text{град}$	108,16(5)
$\beta, \text{град}$	90,17(5)
$\gamma, \text{град}$	104,51(5)
$V, \text{Å}^3$	964,2(1,1)
Z	2
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,210
$\mu, \text{см}^{-1}$	0,629
$F(000)$	376
Дифрактометр	Enraf-Nonius Cad-4
Излучение	$\lambda\text{Cu-K}\alpha$
Интервал сканирования θ , град	4,30/ 71,99
Интервал индексов	$-6 \leq h \leq 2, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16$
Поправка на поглощение	не вводилась
Общее число измеренных отражений	3404
Число независимых отражений	891 ($R_{\text{int}}=0,0226$)
Число отражений	$c I > 2\sigma(I)$
Число уточняемых параметров	236
$Goof$ по F^2	1,186
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1=0,0998, wR2=0,1294$
R (по всем отражениям)	$R1=0,2864, wR2=0,3092$
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$ $e/\text{Å}^3$	0,434 -0,448

Обсуждение результатов

К настоящему времени структурно изучена серия мезогенных молекул, содержащих чередующиеся алифатическую и ароматическую области и разные терминальные заместители [4 – 14].

В данной работе приводятся результаты структурных исследований кристалла 4-(ω -гидрокси)октилокси-4'-цианобифенила $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_8\text{OH}$ (I).

Подобно исследованным ранее кристаллам 4(3-(акрилоилокси)алкилокси-4'-цианобифенила, имеющего структурную формулу $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $n=8$ (II) и $n=6$ (III) [4], молекулы I имеют протяженную форму и содержат ароматическую и алифатическую части (рис. 1). В роли терминальных заместителей в молекулах I присутствуют группы $-\text{O}-(\text{CH}_2)_8-\text{OH}$ и $-\text{C}\equiv\text{N}$.

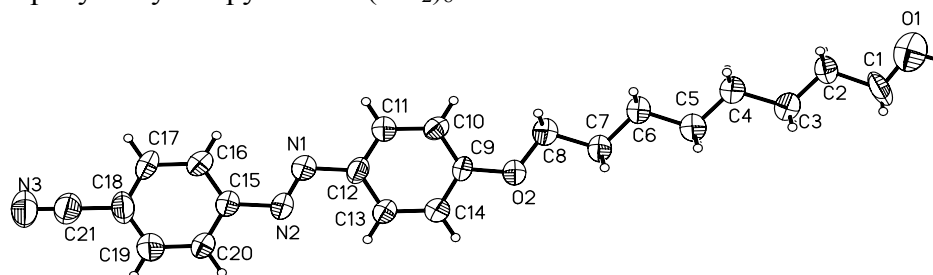


Рис. 1. Структура молекулы 4-(ω -гидрокси)октилокси-4'-цианобифенила $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_8\text{OH}$ (I)

Молекула **I** плоская, концевой фрагмент Н(1)С(1)С(2) существенно разупорядочен в направлении, перпендикулярном общей плоскости. Связи С-С и С-О, составляющие алифатическую часть, и связи группировки -N(1)=N(2)-, находятся в *анти*-конформации.

Особая структурообразующая роль в кристалле принадлежит водородной связи, образующейся между атомом водорода гидроксигруппы О(1)-Н(1) и атомом азота цианогруппы N(3) (расстояние между атомами О(1) и N(3) составляет 2,856 Å, между атомами Н(1а) и N(3) – 2,047 Å, угол 196°) (рис. 2).

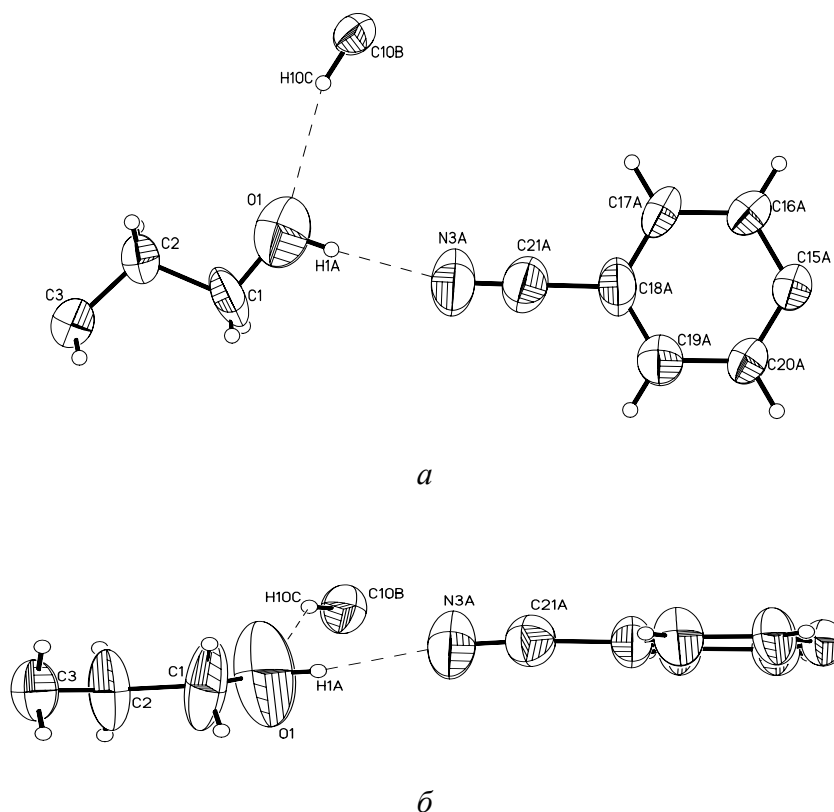


Рис. 2. Схема образования водородных связей на границе:
а – ароматических зон, б – алифатических зон

Н-связь объединяет молекулы по типу «голова к хвосту» в длинные цепочки, пронизывающие весь кристалл вдоль одного из произвольных диагональных направлений (рис. 3).

Следует отметить, что рассмотренная водородная связь способна повлиять на тип мезоморфизма, которым обладает 4-(ω-гидрокси)октилокси-4'-цианазобензол. Поэтому на рис. 2 подробно показана геометрия образуемой водородной связи.

Цепочки объединены между собой π-π-стэкинг взаимодействиями двух видов (рис. 4). При одновременном участии обоих ароматических фрагментов замещенного азобензола образуются супрамолекулярные димерные ассоциаты с расстоянием между параллельными плоскостями 3,5 Å (рис. 4, а). Второй π-π-стэкинг контакт (рис. 4, б), образующийся только между «головными» фрагментами, объединяет димерные ассоциаты в супрамолекулярные слоевые ансамбли (расстояние 3,54 Å).

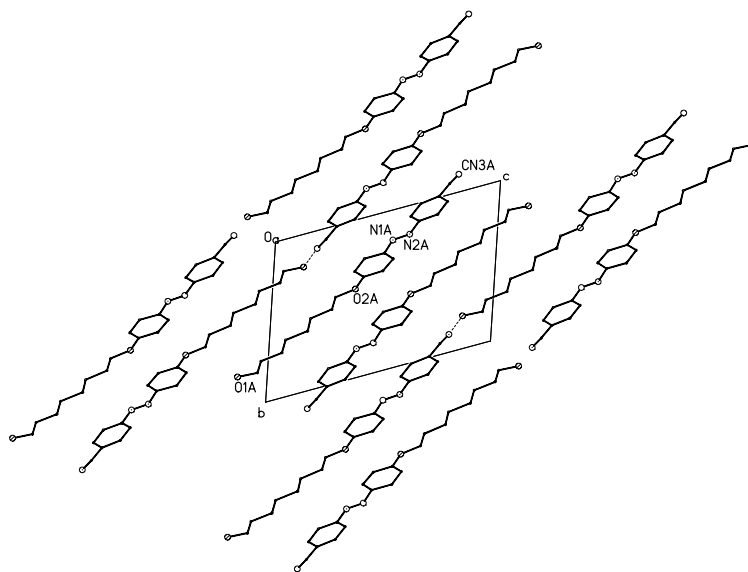


Рис. 3. Игольчатые цепочечные ансамбли, образованные за счет водородной связи между молекулами **I**

Ароматические части молекул при этом выстраиваются в супрамолекулярные столбцы, протяженные вдоль оси *b* кристалла (рис. 5). Столбцы плотно примыкают друг к другу. Таким образом, в пакете слоев выделяются зоны кристалла, в виде своеобразных параллельных (001) «стенок» (рис. 5), занятых только ароматическими фрагментами структуры. В пространстве между слоями образуются непрерывные области, в которых находятся только алифатические части молекул. Границами данной зоны, с которой начинается плавление кристалла и переход его в мезофазу, являются водородные связи и середины алифатических фрагментов молекул.

В смысле разбивки объема кристалла на специфические зоны соединение **I** полностью совпадает с соединениями **II** и **III**, исследованными ранее [4].

В centrosymmetric кристалле с одной молекулой в общей позиции все алифатические цепочки параллельны друг другу. Также в пределах 5° параллельны плоскости всех фенильных колец. Средние линии протяженности молекул направлены в одну сторону, а все цепочки идентичны и разнятся только началом отсчета. Поэтому игольчатое представление структуры выглядит весьма симптоматично (рис. 6).

Даже при недостаточной глубине проектирования и без учета местоположения атомов водорода фенильных колец на рис. 6, обращает на себя внимание плоскостная корреляция молекул (в горизонтальной плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка). Плоскость содержит разные центры инверсии. В таком ракурсе видно, что ни один из центров инверсии не попадает на цепочечные иглы.

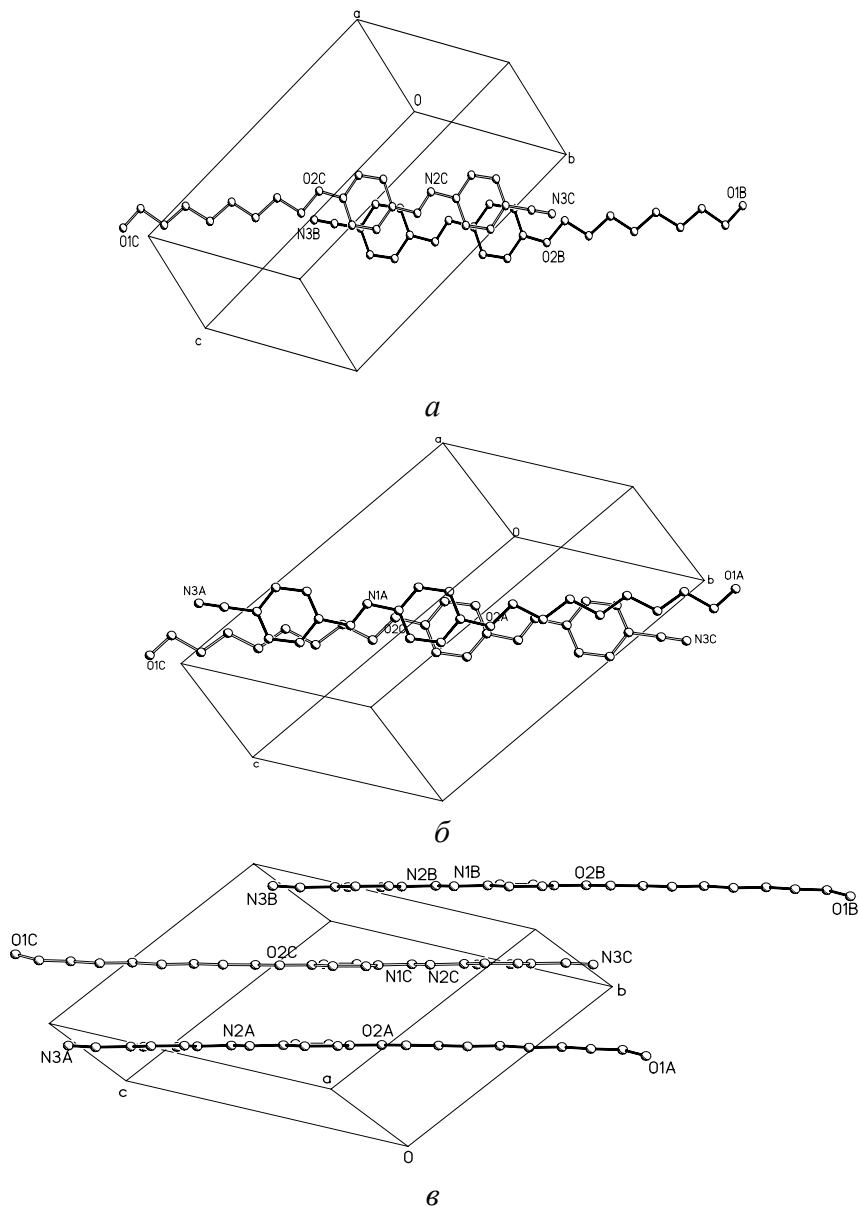


Рис. 4. π - π -стекинг взаимодействие в ароматической зоне кристалла

Развертка плоскости, в которой сосредоточены молекулы, приведена на рис. 7. Кроме водородных связей, формирующих игольчатые цепочки, на рис. 7 нанесены штриховыми линиями водородные связи, имеющие вспомогательное значение при связывании столбцов в «стенки». Это – псевдоводородные связи O(1)...H(10) длиной 2,765 Å, O(1)...C(10) длиной 3,52 Å, O(2)...H(14) длиной 2,57 Å и O(2)...C(14) длиной 3,50 Å. Величины углов при атомах водорода составляют 160 – 163°. На рис. 7 отмечен также нейтральный контакт N(1)...H(17) (при C(17) с расстоянием 3,20 Å и углом 157°), имеющий символическое значение.

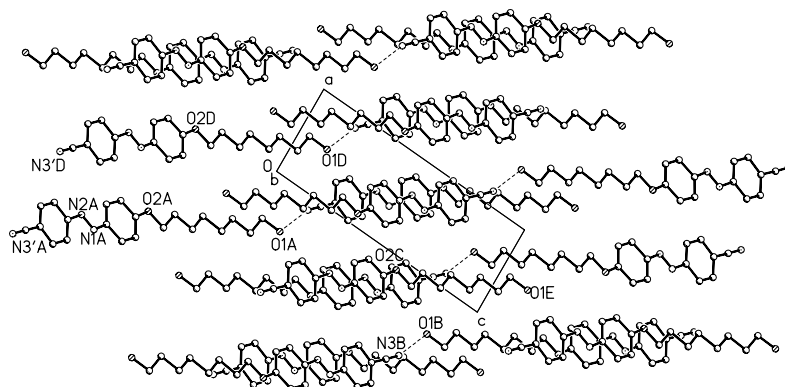


Рис. 5. Супрамолекулярные ансамбли в виде ароматической «стенки» молекулярных столбцов

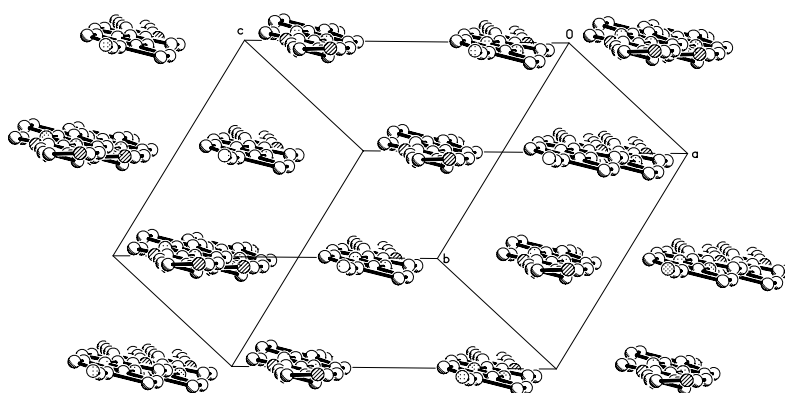


Рис. 6. Игольчатое представление структуры. Атомы водорода опущены

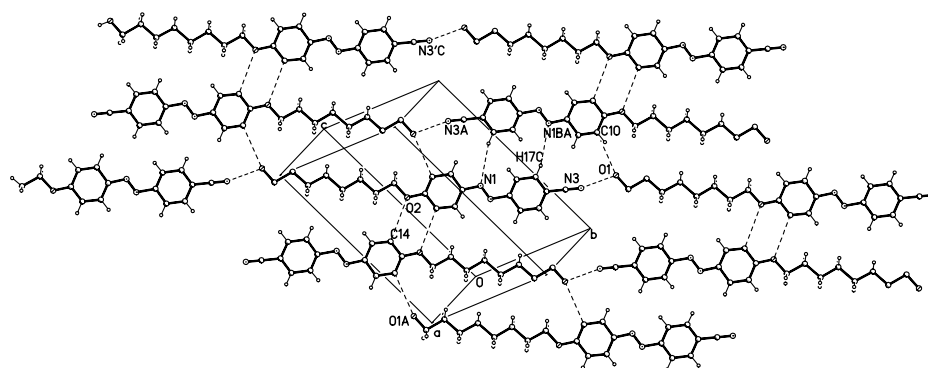


Рис. 7. Развёртка плоскости, включающей молекулы одного уровня

Мезоморфные свойства соединения исследовались методами поляризационной термомикроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Установлено, что в режиме нагревания при температуре 142,89 °С наблюдается фазовый переход из кристаллической фазы в нематическую, а при температуре 144,07 °С – нематико-изотропный фазовый переход. В режиме охлаждения интервал существования мезофазы расширяется до 5 °С (температура фазового перехода из изо-

тропной фазы в нематическую 135,81 °С, из нематической в кристаллическую 130,67 °С) (рис. 8).

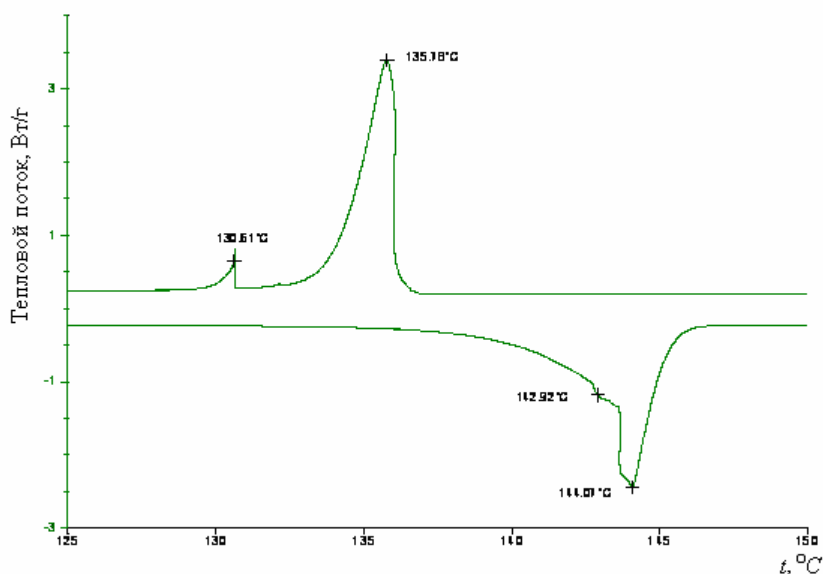


Рис. 8. Кривые ДСК, полученные в режимах нагревания и охлаждения

По данным термогравиметрического анализа температура начала разложения образца составляет 289,53 °С.

Представляет интерес сравнить мезоморфные свойства 4-(ω -гидрокси)октил-окси-4'-цианазобензола (**I**) и 4(3-(акрилоилокси)октилокси-4'-цианобифенила (**II**), молекулы которых отличаются мостиковой группой и фрагментом одного из терминальных заместителей. Соединение **I** обладает энантиотропной нематической фазой. У соединения **II** присутствуют три вида энантиотропных смектических фаз [4]. Нематогенности соединения **I**, на наш взгляд, способствует образование цепочечных ассоциатов в системе за счет водородной связи, образующейся между атомом водорода гидроксогруппы одной молекулы и атомом азота цианогруппы – другой.

Работа выполнена при поддержке Аналитической ведомственной целевой программы Рособразования на 2009-2011 годы «Развитие научного потенциала высшей школы»; проект РНП 2.1.1/3207 «Изучение механизмов фазовых переходов жидкокристаллических соединений с различными типами межмолекулярных взаимодействий».

Список использованной литературы

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия : Концепции и перспективы. Новосибирск : Наука, 1998. 334 с.
2. Sheldrick // SHELXS-86. Program for Solution of Crystal Structures. University Goettingen, Germany. 1986.
3. Sheldrick // SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University Goettingen, Germany. 1993.

- ~~~~~
4. Анцышкіна А. С., Садиков Г. Г., Сырбу С. А. и др. // Неорганическая химия. 2011. Т. 56. № 11. С. 1883 – 1894.
 5. Кочетов А. Н., Кузьмина Л. Г., Чураков А. В. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 1. С. 59 – 65.
 6. Кузьмина Л. Г., Кучерена Н. С., Родникова М. Н. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1072 – 1078.
 7. Кузьмина Л. Г., Кучерена Н. С., Родникова М. Н. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1079 – 1085.
 8. Кузьмина Л. Г., Кучерена Н. С., Пестов С. М. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5. С. 908 – 925.
 9. Bryan R. F., Hartley P., Miller R. W., Shen M. -S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. Vol. 62. P. 281 – 309.
 10. Song X., Li J., Liu G. and ets. // Liq. Cryst. 2002. Vol. 29. № 12. P. 1533 – 1537.
 11. Lokanath N. K., Revannasiddaiah D., Sridhar M. A., Prasad J. S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. Vol. 357. P. 299 – 304.
 12. Bryan R. F., Fallon L. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1975. P. 1175 – 1180.
 13. Носкова О. В., Чураков А. В., Кузьмина Л. Г. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 1. С. 95 – 100.
 14. Кузьмина Л. Г., Кучерена Н. С., Сырбу С. А. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 31 – 37.

Поступила в редакцию 31.10.2011 г.