00347967 1

На правах рукописи

КУЧЕРЕПА НИКОЛАЙ СТЕПАНОВИЧ

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЗОГЕННОГО СОСТОЯНИЯ И РОЛЬ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

15 ОКТ 2009

Москва – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Научные руководители: **доктор химических наук, профессор**
Чумаевский Николай Алексеевич

доктор химических наук
Кузьмина Людмила Георгиевна

Официальные оппоненты: **доктор химических наук, профессор**
Фурманова Нина Георгиевна (*ИК РАН*)

доктор химических наук, профессор
Маренкин Сергей Федорович (*ИОНХ РАН*)

Ведущая организация: **Российский университет дружбы народов**

Защита состоится «27» октября 2009г. в 11^{00} часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу г. Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте www.igic-ras.ru.

Автореферат разослан: «24» сентября 2009г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Кандидат химических наук, доцент **Л.И. Очертянова**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Жидкие кристаллы широко распространены в живой и неживой природе и находят многочисленное практическое применение в технике, медицине, химии. Их исследования начались более 100 лет назад и к настоящему времени привели к формированию теоретических представлений, которые, в основном, сводятся к классификации типов мезофазы, в частности, по тому, каков вид и симметрия предшествующего мезофазе кристаллического состояния вещества. Необычные свойства мезофазы объяснялись ее структурированностью. Однако до настоящего времени не выработано адекватной модели, которая, хотя бы на качественном уровне, объясняла физические принципы, лежащие в основе этой структурированности.

Цель работы – создание качественной модели мезофазы на основе рентгеноструктурных исследований трех гомологических рядов жидкокристаллических (ЖК) соединений, включая анализ кристаллических упаковок и возможных слабых направленных взаимодействий в них. Доказательство моделей мезофазы потребовало также ИК спектроскопических исследований соединений в мезофазе и ДСК исследований некоторых представителей жидких кристаллов.

Научная новизна работы: состоит в том, что впервые кристаллическая упаковка ЖК соединений была рассмотрена как модель супрамолекулярного ансамбля, самоорганизующегося в расплаве или в растворе в результате кооперативного действия слабых направленных взаимодействий, которые и определяют сохранение структурированности мезофазы. Это позволило создать систему графов, наглядно описывающих структуру мезофазы и объясняющих фазовые переходы в ней.

Практическая значимость работы. На основе развитых теоретических представлений показана возможность предсказания типов образующихся мезофаз и фазовых переходов в них. На этой основе возможно предсказание и создание новых видов ЖК соединений путем модификации их молекул. Это также послужит развитию новых подходов в теории конденсированных фаз.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты рентгеноструктурного исследования соединений следующих гомологических рядов:

n-н-алкилоксибензойные кислоты C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-COOH;

n-(н-алкилоксибензилиден)-n′-толуидины C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3;

n-(н-алкилокси)-n′- цианобифенилы C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-C_6H_4-CN;

n-(н-алкил)-n′- цианобифенилы C_nH_{2n+1}-C_6H_4-C_6H_4-CN.

2. Доказательство отсутствия прямой связи между молекулярной структурой и типом образующейся мезофазы.

3. Общие особенности кристаллической упаковки, обусловливающей появление однотипной мезофазы за счет наличия идентичной системы слабых направленных взаимодействий.

4. Системы графов, описывающих структуру кристалла и мезофазы и устанавливающих механизм фазовых переходов как кристалл-мезофаза, так и в самой мезофазе.

5. Влияние конформационных переходов на механизм фазовых переходов в мезофазе.

Методы исследования: При выполнении работы использованы: рентгеноструктурный анализ (РСА), ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Личный вклад автора. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальной работы по ИК-спектроскопии, обработке экспериментальных данных РСА, ДСК и анализ полученных результатов.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на XVII Международной Школе-Семинаре «Спектроскопия Молекул и Кристаллов» (с. Береговое, Крым, Украина, 2005), 5th INTERNATIONAL MEETING ON LYOTROPIC LIQUID CRYSTALS (г. Иваново, 2003), XXII Съезде по спектроскопии (г. Звенигород, 2005), XIII Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. (г. Санкт-Петербург, 2006). VI Международной научной конференции по лиотропным жидким кристаллам совместно с симпозиумом «Успехи в изучении термотропных жидких кристаллов» (г. Иваново, 2006г).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 6 печатных работах в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, и 6 тезисах докладов на Международных и Российских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, приложения. Общий объем диссертации 213 страниц, включая 111 рисунков, 25 таблиц и список литературы из 212 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, изложены цели диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора в исследование.

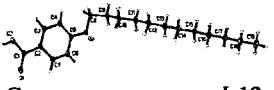
Первая глава представляет обзор литературы, в котором рассмотрено развитие представлений о жидкокристаллическом состоянии вещества. Отдельный раздел посвящен слабым направленным взаимодействиям, обусловливающим самоорганизацию молекул в растворе или расплаве в супермолекулы.

Во второй главе изложены результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) соединений. Основной задачей исследования явилось отыскание возможных корреляций между жидкокристаллическими (ЖК) свойствами изученных соединений и их структурой (молекулярной и/или кристаллической), основываясь на анализе полученных структурных данных.

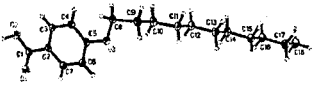
Первый раздел этой главы посвящен РСА алкилоксибензойных кислот (гомологический ряд I). Соединения с алкильными цепями от $C_{12}H_{25}$– до C_7H_{15}– (рис. 1) обнаруживают свойства смектиков-нематиков, а соединения с более короткими алкильными группами от C_6H_{13}– до C_3H_7– проявляют свойства нематиков.

Молекулы с I-12 по I-7 имеют неплоское строение. Двугранный угол между бензольным кольцом и плоским алифатическим зигзагом (φ, град.) изменяется в последовательности 104, 106, 108, 106, 121 и 107 для соединений I-12, I-11, I-10, I-9, I-8, I-7, соответственно (здесь и в дальнейшем

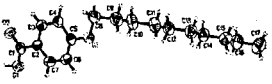
в обозначении соединения число после римской цифры соответствует длине алкильной цепи).



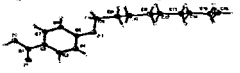
Строение молекулы I-12



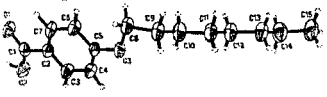
Строение молекулы I-11



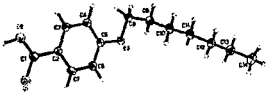
Строение молекулы I-10



Строение молекулы I-9



Строение молекулы I-8



Строение молекулы I-7

Рис. 1. Строение молекул с I-12 по I-7.

Большинство младших гомологов почти плоские. Исключение составляет соединение I-4 (рис. 2). В нем две кристаллографически независимые молекулы имеют разную конформацию. Одна из молекул по своей геометрии (угол φ ~108°) близка к высшим гомологам этого ряда, а другая имеет почти плоское строение. Это свидетельствует, что молекулярная геометрия не определяет мезофазу.

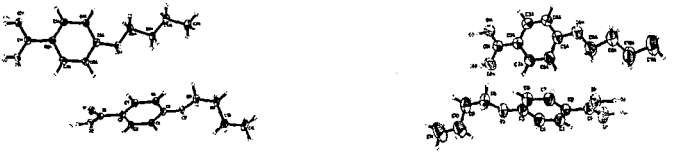


Рис. 2. Структура I-4 при -153 °С (слева) и при 23 °С (справа).

При увеличении температуры эксперимента (рис. 2) происходит более существенное увеличение тепловых эллипсоидов у атомов алифатических групп по сравнению с тепловыми эллипсоидами у атомов ароматических групп.

Кристаллические упаковки высших гомологов I-12 и I-11 принципиально одинаковы (рис. 3). В них обнаруживается отчетливое разделение кристалла на алифатические и ароматические области. Ароматические области образованы парами карбоксилбензольных фрагментов, объединенных водородными связями, уложенными в стопки (рис. 4).

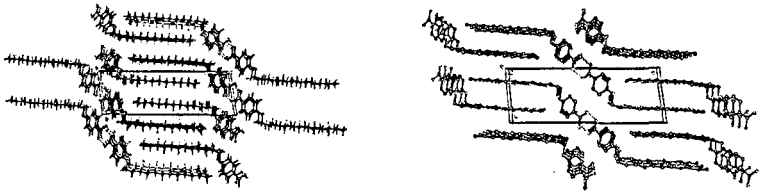


Рис. 3. Кристаллические упаковки I-12 (слева) и I-11 (справа).

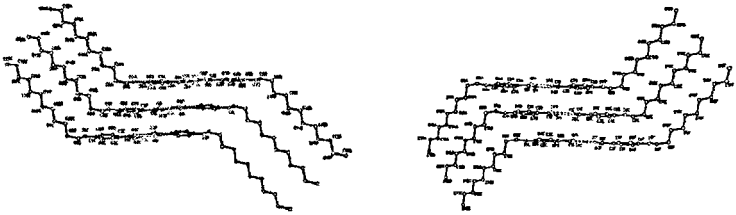


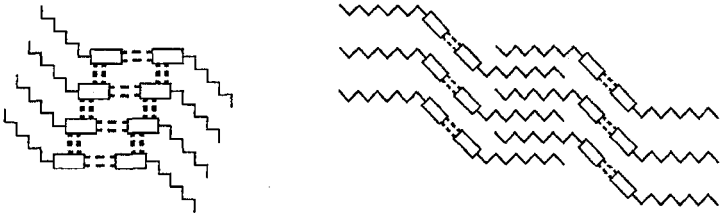
Рис. 4. Боковая проекция стопок ароматических фрагментов в I-12 и I-11.

Межплоскостные расстояния в стопочных системах ароматических областей короче, чем расстояния между атомами углерода соседних алифатических цепей, где кристаллическая упаковка значительно более рыхлая. Этот вывод подтверждается малым числом ван-дер-Ваальсовых контактов между атомами алифатических групп и согласуется с тем, что амплитуда тепловых колебаний атомов алифатических групп увеличивается значительно более существенно, чем атомов ароматических групп при повышении температуры рентгеноструктурного эксперимента.

В стопках молекул π–сопряженные системы попарно проектируются друг на друга. Межплоскостные расстояния между ними в I-12 и I-11 составляют 3,42 Å и 3,43 Å и отвечают довольно значительным π–стэкинг-взаимодействиям. Такие взаимодействия укрепляют плотно упакованную стопочную архитектуру.

Аналогичные кристаллические упаковки характерны и для кристаллов I-10 и I-9, I-8 и I-7 с межплоскостными расстояниями (Å) в стопках 3,52, 3,43, 3,38 и 3,45.

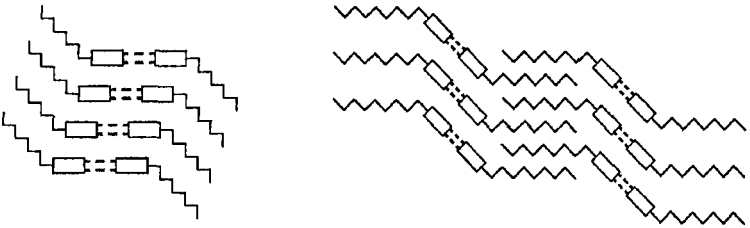
Рассмотренные упаковки I-12, I-11, I-10 и I-9 можно изобразить с помощью графа, который имеет следующий вид:



Он показывает в двух проекциях взаимное расположение в кристалле ароматических (прямоугольник), алифатических (зигзаг) фрагментов молекул и систему слабых взаимодействий (пунктирные линии), ответственных за формирование супрамолекулярной архитектуры.

На графе (слева) присутствуют два структуроформирующих элемента: π–взаимодействия ароматических систем, создающие протяженные архитектуры, и более сильные водородные связи, обусловливающие возникновение димерных мотивов. Кристалл разделяется на плотно упакованные ароматические и рыхлые алифатические области. Такое распределение областей кристалла существенно влияет на характер его плавления. Оно начинается с нарушения порядка в рыхлых алифатических областях. При этом слабые направленные взаимодействия между ароматическими частями молекул, а также водородные связи, некоторое время способны «удерживать» от разрушения структуру крупных димерно-стопочных ассоциатов. Эти структуры обусловливают появление смектической фазы. При дальнейшем нагревании стопочная архитектура разрушается и в расплаве из упорядоченных систем остаются только димеры кислот, которые удерживаются водородными связями. Поскольку водородные связи являются существенно более прочными, чем π–стэкинг взаимодействия, их разрушение требует большего повышения температуры до ~ 20° и более. При дальнейшем повышении температуры разрушаются и эти димеры и возникает изотропная жидкость.

Кристаллические упаковки низших гомологов этой группы соединений описываются иным графом. Хотя упаковка I-5 имеет внешнее сходство с уже рассмотренными, в ней межплоскостное расстояние в стопке составляет 3,64 Å, которое заметно длиннее, чем в высших гомологах и отвечает очень слабому π–стэкинг взаимодействию или его отсутствию. Это означает, что соответствующий этой упаковке граф имеет следующий вид:



Он отличается от предыдущего графа отсутствием π–стэкинг-взаимодействия в качестве структуроформирующего элемента. Кристалл, описываемый таким графом, начинает плавиться при более высокой температуре (> 20°) и его плавление сопровождается образованием только нематической мезофазы.

Аналогичным графом описываются и другие младшие гомологи этого ряда, также дающие при плавлении только нематическую мезофазу, хотя конкретный вид упаковки ароматических фрагментов в них является не стопочным, а паркетным, обусловленным слабыми C–H... π–система взаимодействиями.

При наличии в алкилоксибензойных кислотах длинной (> C_6H_{13}) алифатической цепи более выгодным в кристалле оказывается π–стэкинг взаимодействие ароматических фрагментов. При уменьшении длины алифатической цепи (< C_6H_{13}) уменьшаются рыхло упакованные алифатические области, а, следовательно, плавление кристалла в алифатических областях требует большего повышения температуры. Между ароматическими фрагментами в этих структурах существует как Т-образное, так и стопочное взаимное расположение. Однако кооперативный эффект направленных взаимодействий здесь оказывается недостаточным, чтобы поддерживать структуру как стопочных, так и паркетных образований при этих более высоких температурах. В таком случае единственным типом взаимодействий, обусловливающих структурированность расплава, являются водородные связи между карбоксильными группами кислот. Они и определяют свойства нематика для кристаллов с более короткими алифатическими цепями.

Во втором разделе этой главы рассмотрены кристаллические и молекулярные структуры n-(алкилоксибензилиден)-n'-толуидинов (группа

II). В основном эти соединения проявляют свойства нематиков. Исключение составляет лишь член ряда с R = $C_{10}H_{21}$, который является смектиком и нематиком.

Кристалл II-4 содержит две независимые молекулы (рис. 5). В одной из них обнаружена неупорядоченность н-бутановой цепи по двум положениям с равной заселенностью. Во второй молекуле такой неупорядоченности нет.

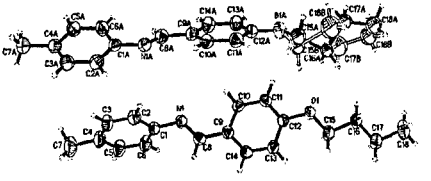


Рис. 5 Строение двух независимых молекул II-4.

Это свидетельствует о рыхлости кристаллической упаковки в области алифатических групп.

Строение молекул II-5 и II-8 показано на рис. 6. В II-8 метильная группа $C(7)H_3$ имеет ротационную неупорядоченность по двум положениям.

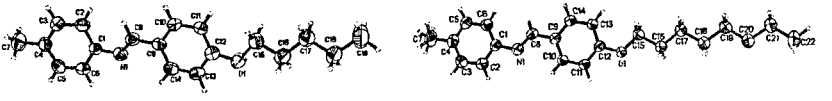


Рис. 6. Строение молекул II-5 (слева) и II-8 (справа).

Кристалл II-10 исследован дважды при низкой и комнатной температурах (рис. 7).

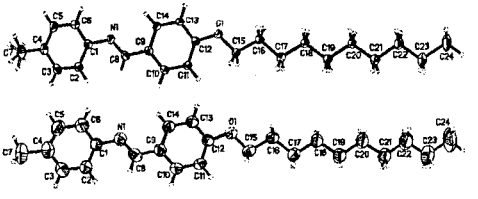


Рис. 7. Строение молекулы II-10 при -153 °С (сверху) и при 23 °С (снизу).

При повышении температуры происходит усиление теплового движения атомов, в особенности атомов алифатической цепи. Амплитуда теплового движения увеличивается по мере продвижения от атома O(1) к периферии алкильной цепи.

В кристалле II-2, включающем четыре независимые молекулы, отсутствует разделение на ароматические и алифатические области, что

вполне согласуется с тем, что это соединение при плавлении не образует мезофазы.

В кристаллической упаковке II-4 наблюдается отчетливое разделение на алифатические и ароматические области (рис. 8).

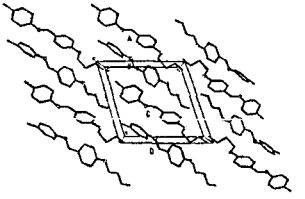
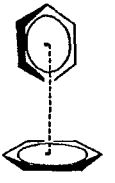


Рис. 8. Фрагмент одного слоя кристаллической упаковки II-4

В кристалле формируются слои паркетной упаковки, которая возникает как результат самосборки молекул в растворе или расплаве в надмолекулярное образование и далее в кристалл под действием слабых направленных С–Н...π–система взаимодействий, требующих Т-образное взаимное расположение двух ароматических систем взаимодействующих молекул. (схема):



Наращивание числа молекул, взаимодействующих по такому типу, приводит к возникновению паркетной архитектуры супрамолекулярного ансамбля.

Паркетная структура ароматических слоев найдена и в кристаллах II-5. В них также разделены ароматические и алифатические области (рис.9).

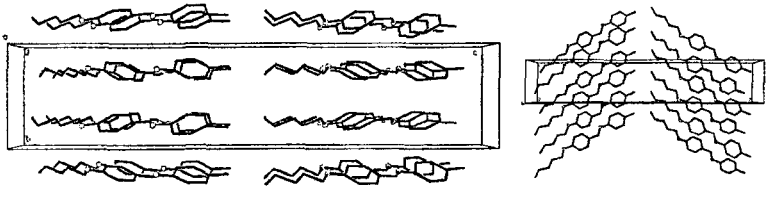
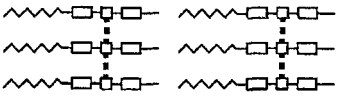


Рис. 9. Две проекции кристаллической упаковки II-5.

Хотя энергия взаимодействия С–Н...π–система очень мала (менее 4,2 кДж/моль), кооперативный эффект этих направленных взаимодействий

обусловливает плотную упаковку молекул и существенно ее стабилизирует. В то же время в алифатических слоях отсутствуют какие-либо слабые направленные взаимодействия. О рыхлости этих слоев свидетельствует вся совокупность имеющихся данных: малое число межмолекулярных контактов с участием атомов С и Н алифатических групп, наличие независимых молекул в кристалле с разной конформацией алифатических групп, конформационная неупорядоченность алкильной цепи в одной из независимых молекул (кристалл II-4) и большие размеры эллипсоидов тепловых колебаний атомов алкильных групп, в особенности концевых атомов, по сравнению с таковыми для атомов ароматических фрагментов.

Кристаллические упаковки двух рассмотренных соединений можно представить в виде графа, на котором ароматическая часть молекул изображена в виде трех прямоугольников, связанных небольшими отрезками. Зигзаг соответствует алифатической цепи. Концевой отрезок четырехугольника – метильный заместитель, а штрихи обозначают слабые взаимодействия.



Для сопряженных молекул ряда II нельзя было исключить существования и π–стэкинговых элементов в их кристаллических упаковках. Они появляются уже в следующем представителе данного гомологического ряда.

Кристаллическая упаковка II-8 (рис. 10) также характеризуется разделением кристалла на алифатические и ароматические области. Даже в тех участках упаковки, где осуществляется контакт соседних молекул по коротким алифатическим фрагментам – метильным группам С(7), упаковка сохраняет свою рыхлость, на что указывает ротационная неупорядоченность этой группы.

Упаковка ароматических фрагментов в II-8 является стопочной, хотя π–стэкинг взаимодействие в стопке осуществляется только в параллельных димерах 1-2 и 3-4, уложенных в стопку (рис. 10 справа). В этих стэкинговых димерах осуществляется проектирование друг на друга

оксибензойных π–систем и, следовательно, слабое направленное π–π взаимодействие.

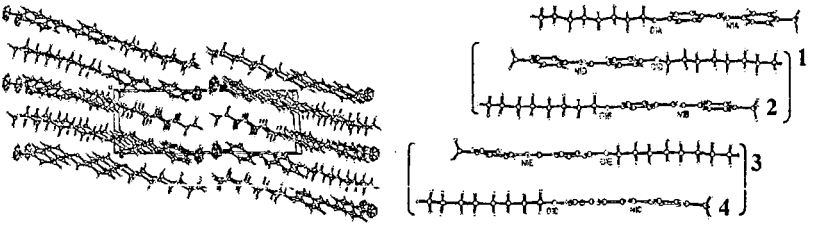
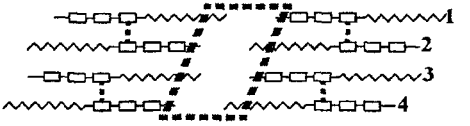


Рис. 10. Кристаллическая упаковка II-8 (слева) и структура стопки (справа)

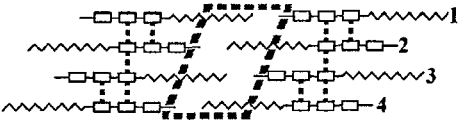
Идентичный упаковочный мотив установлен и для II-10. Различие этих упаковок состоит лишь в том, что межплоскостное расстояние между бензольными кольцами в II-10 составляет 3,52 Å, а в II-8 оно несколько больше – 3,57 Å.

Эти упаковки можно изобразить в виде графа, приведенного на следующей схеме (короткая линия – метильный заместитель бензольного кольца; штрихованный наклонный четырехугольник показывает область алифатических контактов; остальные элементы такие же, как и в предыдущем графе).



Рыхло упакованные алифатические области образуют слой алифатических контактов, пронизывающих кристалл насквозь. Структуроформирующим элементом в упаковке, описываемой этим графом, являются только π–стэкинг-взаимодействия в димерах. В силу подобия структур II-8 и II-10 можно с большой степенью уверенности предположить, что их свойства в отношении плавления должны быть одинаковыми. Описываемые приведенным графом кристаллы могут давать только нематическую фазу. Именно это и наблюдается для кристаллов II-8, которые имеют температуры перехода из кристалла в нематик и из нематика в изотропную жидкость 70°С и 77°С. Однако, согласно литературным данным, соединение II-10 образует при плавлении вначале смектическую, а потом нематическую фазы. Объяснением этому может быть полиморфизм у

соединения II-10, в результате чего мы исследовали не ту полиморфную модификацию, для которой проведено исследование фазовых переходов. Возможно и второе объяснение. Исходя из вида графа, мы можем прогнозировать одну из возможных структур, которая должна привести к появлению свойств смектика и нематика у данного соединения и которая, возможно, реализуется в супромолекулярном ансамбле в расплаве. Ее можно представить графом, который получается из предыдущего путем смещения каждого нечетного слоя относительно четных в параллельных плоскостях до возникновения взаимного проектирования (то есть π–взаимодействия), охватывающего как бензольное кольцо C(9)...C(14), так и фрагмент –CH=N– в каждой из соседних пар слоев 1-2, 3-4, и т. д. В таком случае появляются π–перекрывания слоев типа 2-3, и т. д., между которыми до этого сдвига никаких специфических взаимодействий не было.



Это π–перекрывания не слишком обширны и охватывают только бензольные кольца C(9)...C(14) двух соседних слоев. В такой структуре нечетные-четные слои взаимодействуют между собой сильнее (показано двумя штриховыми линиями), чем слои четные-нечетные. Плавление кристалла начинается с создания беспорядка в алифатических областях и усиления порядка в ароматических областях вследствие исчезновения кристаллической решетки, жестко фиксирующей взаимное расположение молекул в стопках. Дальнейшее повышение температуры приводит к разрушению стопок и сохранению стэкинговых димеров, которые, в свою очередь, разрушаются при дальнейшем повышении температуры. Так может выглядеть механизм возникновения при плавлении кристалла вначале смектической, потом нематической фаз, и уже потом образование изотропной жидкости. Такое предположение косвенно подтверждается тем фактом, что разница температур образования смектической и нематической фаз соединения II-10 очень мала и составляет всего лишь 4°.

В третьем разделе данной главы мы применили методику анализа кристаллических упаковок к группе соединений III по известным данным из

Кембриджской базы структурных данных (КБСД). Рассмотрены соединения IIIа, содержащие заместитель $C_nH_{2n+1}O$- и IIIб с заместителем C_nH_{2n+1}. Характерной особенностью геометрии молекул этих рядов является возможное сосуществование двух конформаций – плоской и скрученной. Их энергия настолько близка, что две такие конформации могут реализоваться даже в независимых молекулах в одном кристалле (рис. 11). Поскольку расстояния между орто-водородными атомами в плоской конформации не слишком сильно сокращены по сравнению с их значениями в скрученной конформации, можно заключить, что потеря в энергии сопряжения в скрученной конформации сопоставима с потерями энергии, связанной с деформациями молекулярного каркаса в плоской структуре.

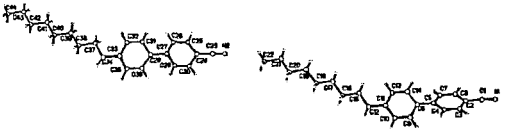


Рис. 11. Строение двух независимых молекул IIIб-9 (слева плоская, а справа скрученная конформация).

В двух данных рядах соединений появляется новый потенциально структуроформирующий элемент – слабая связь с участием C≡N группы.

В кристаллической упаковке IIIб-10 раздельно существуют ароматические и алифатические области. В ароматических областях выделяются стэкинговые димеры (рис. 12).

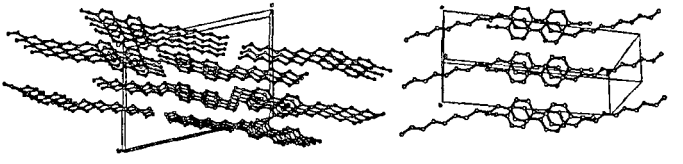


Рис. 12. Кристаллическая упаковка IIIб-10 (слева) и стэкинговые димеры в ней (справа)

Кроме этого в кристалле отчетливо выделяются бесконечные ленты, образованные за счет взаимодействий соседних нитрильных групп (рис. 13).

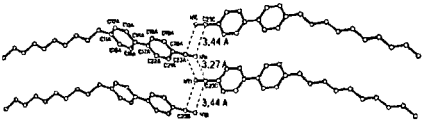
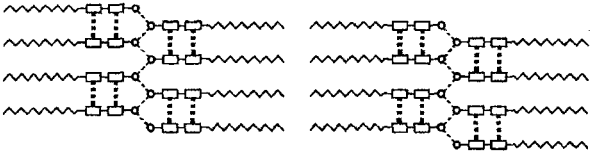


Рис. 13. Взаимное расположение в кристалле молекул IIIб -10, объединенных взаимодействиями между C≡N группами.

В этой кристаллической упаковке присутствуют два структуроформирующих элемента, поэтому она может быть описана следующим графом:



(прямоугольники – бензольные кольца, кружочки – нитрильные группы, зигзаг – алифатическая цепь, штрихи – взаимодействия между нитрильными группами и взаимодействия C–H…π–система). При плавлении этого кристалла, которое начинается по алифатическим областям, в расплаве сохраняются ассоциаты, объединенные двумя системами слабых взаимодействий. Наличие двух структуроформирующих элементов означает, что данная мезофаза является смектиком. Дальнейшее поведение системы зависит от соотношения энергий двух типов слабых взаимодействий. Если разница энергий существенна, то при дальнейшем повышении температуры разрушаются более слабые взаимодействия и система переходит в нематическую фазу. Если же эти энергии сопоставимы, то может происходить одновременное разрушение обоих типов взаимодействий с переходом системы сразу к изотропной жидкости, минуя нематическую мезофазу. Именно такая ситуация отмечена для соединения IIIб-10.

Кристаллическая упаковка IIIб-8 аналогична упаковке IIIб-10. В ней, также как в упаковке IIIб-10, возникают слабые взаимодействия с участием нитрильных групп на расстояниях 3,28 Å и 3,34 Å. Разница упаковок состоит лишь в том, что упаковку III-10a образуют плоские, а упаковку III-8a скрученные молекулы. В результате структура димера одинаково не благоприятна как для π–стэкинг взаимодействий, так и для C–H…π водородных связей (рис. 14).

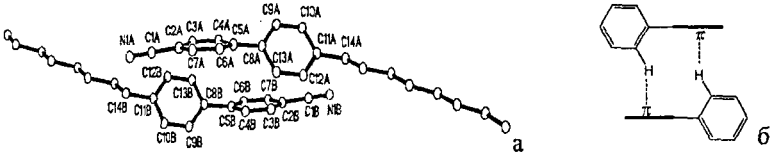
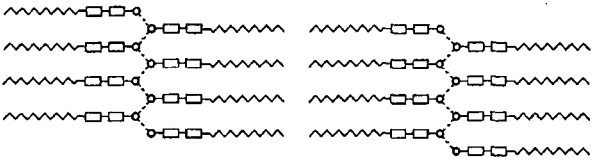


Рис. 14. а - строение димера в IIIб-8; б - взаимное расположение молекул, объединенных взаимодействиями С–Н…π-система.

Поэтому структуру кристалла можно характеризовать следующим графом:



Очевидно, что небольшая взаимная подстройка молекул в рассмотренных псевдодимерах, сопровождающаяся изменением конформации, могла бы привести к возникновению направленного взаимодействия внутри димера. Такое изменение геометрии псевдодимера, невозможное в кристалле, становится вполне вероятным в расплаве, где псевдодимер уже является не элементом жесткой кристаллической решетки, а составной частью более рыхлого и менее организованного супрамолекулярного ансамбля. При этом возникают два варианта взаимной подстройки молекул в димерах: или принять параллельную плоскую структуру стэкингового димера (как в IIIб-10) или – взаимно-*перпендикулярную структуру димера, объединенного парой* С–Н…π–взаимодействий. В любом случае возникающая мезафаза имеет два структуроформирующих элемента, то есть уже является смектиком, который описывается таким же графом, как и для IIIб-10.

В кристаллах IIIб-10 дальнейшее повышение температуры сопровождается переходом к изотропной жидкости. В отличие от IIIб-10, в IIIб-8, вслед за смектической мезофазой, наблюдается образование нематической мезофазы. Это означает, что энергии разных взаимодействий в данном случае различаются настолько, что при повышении температуры не происходит их одновременного разрушения. Поэтому можно заключить, что димеры, возникающие в смектической мезофазе IIIб-8, имеют иную, скорее всего не π–стэкинговую, а Т-образную структуру.

Кристаллические упаковки IIIб-11 и IIIб-9 имеют большое внешнее сходство (рис. 15).

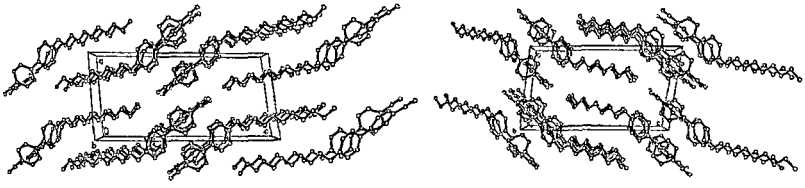


Рис. 15. Кристаллические упаковки IIIб-11 (слева) и IIIб-9 (справа).

В ароматических областях этих кристаллических упаковок образуется слой паркетной упаковки ароматических фрагментов. Плавление IIIб-11 сопровождается появлением нематической фазы с последующим переходом к изотропной жидкости. Можно предположить, что нематическая фаза обусловлена структурированием за счет C–H…π-взаимодействий с образованием паркетной структуры. Однако для соединения IIIб-9 описаны фазовые переходы кристалл-смектик-нематик-изотропная жидкость, что никак не следует из структуры его кристалла. Вероятно, что и в этом случае мы имели дело с другой кристаллической модификацией. Но также возможно и иное объяснение. В данных кристаллах существуют центросимметричные формирования (рис. 16). Расстояния между группами C≡N (4,78 – 4,86 Å) в них слишком велики, чтобы соответствовать слабым взаимодействиям.

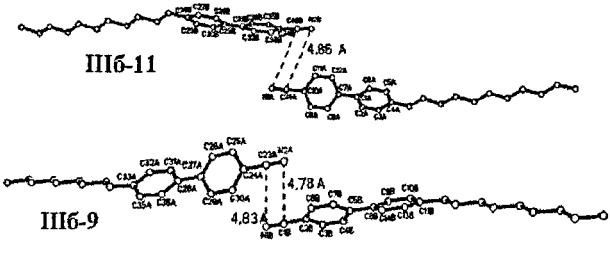
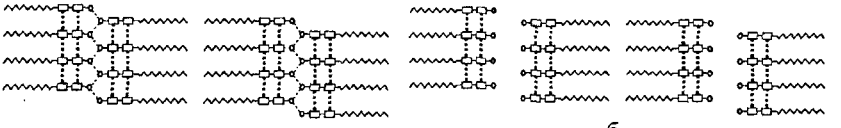


Рис. 16. Расположение пар молекул, объединенных центром симметрии.

Однако при почти полном сходстве упаковочных мотивов эти расстояния несколько различаются. Это означает, что переход в расплав, возможно, сопровождается смещением молекул, а также их конформационной подстройкой, поскольку надмолекулярные образования в расплаве приобретают подвижность в отличие от кристалла, где их положение жестко фиксировано кристаллической решеткой. Учитывая

большое дальнодействие слабых направленных взаимодействий, не следует пренебрегать возможностью дальнейшего сближения соседних паркетных слоев до равновесных расстояний между принадлежащими им группами C≡N. Это фактически означает повышение степени упорядоченности надмолекулярного образования при его переходе в расплав. Тогда структура смектической фазы может описываться более сложным графом (а), чем граф (б), описывающий структуру кристалла:



а б

Граф типа (а) соответствовал бы схеме фазовых переходов в мезофазе смектик-нематик-изотропная жидкость или же смектик-изотропная жидкость.

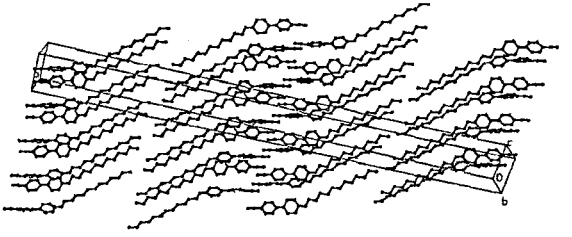
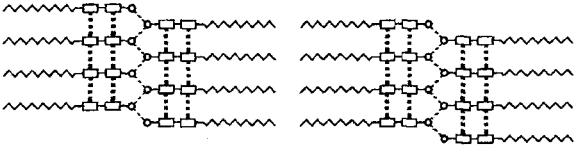


Рис. 17. Кристаллическая упаковка IIIa-12.

Кристаллические упаковки IIIa-12, IIIa-11, IIIa-10, и IIIa-9 одинаковы (рис. 17) и могут быть описаны одним графом

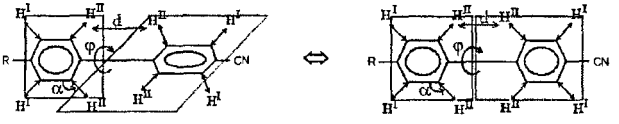


Несомненно, что плавление таких кристаллов начинается в алифатических областях с сохранением структурированности ароматических областей. При определенном различии энергии двух рассмотренных типов слабых взаимодействий вначале будут разрушаться структуры, созданные более слабыми из этих взаимодействий. В любом случае разрушение одного

из двух структуроформирующих элементов приведет к переходу от смектической к нематической мезофазе.

Третья глава посвящена подтверждению возможности конформационных переходов в мезофазе. Было проведено ИК исследование гомологических рядов I, II, IIIa. Для соединений II-5, II-8, II-10, IIIa-5 и IIIa-8 получена температурная зависимость ИК спектров.

Для дифенильного фрагмента молекул возможен конформационной переход между плоской структурой ($\angle\varphi \approx 0^{\circ}$) и скрученной ($\angle\varphi > 25^{\circ}$). Этот переход может быть охарактеризован методом ИК-спектроскопии, так как в этих конформациях орто-водородные атомы имеют разную частоту колебаний (рис. 18.).



Повернутая конформация Плоская конформация

В кристаллической фазе в области валентных С–Н колебаний дифенильного фрагмента наблюдаются две полосы 3034, 3058 см$^{-1}$ (на рис. 18 отмечены вертикальными линиями).

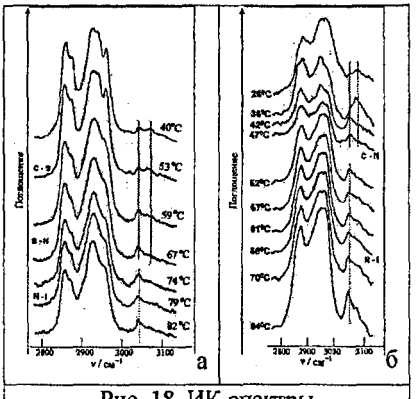


Рис. 18. ИК спектры
а- IIIa-8 (T_{C-S} =53°C, T_{S-N} =66°C, T_{N-I} =78.5°C),
б- IIIa-5 (T_{C-N} = 47^{0}C, T_{N-I} = 66^{0}C)

Для IIIa-8 в кристаллической фазе наблюдается две полосы, что отвечает плоской конформации. В смектической фазе наблюдается перераспределение интенсивностей между пиками, что свидетельствует о конформационном переходе. В нематической и изотропной фазах имеется одна полоса, т.е. присутствует, в основном, скрученная конформация. Для IIIa-5 в кристаллической фазе фиксируется перераспределение интенсивностей между пиками, что отражает конформационный переход.

В нематической и изотропной фазах представлена одна полоса, что говорит о наличии одной скрученной конформации.

Для соединения IIIа-8 проведен термодинамический расчет энтальпии конформационного перехода в дифенильном фрагменте по температурной зависимости интенсивности валентных С–Н колебаний этого фрагмента. Полученная таким образом энтальпия конформационного перехода равна 25,1 кДж/моль. Это значение удовлетворительно согласуется с литературными данными, рассчитанными квантовохимическим методом (12,5 кДж/моль.)

В четвертой главе описаны результаты ДСК исследований представителей I, II, IIIа групп соединений. Для них установлены фазовые переходы в режиме нагревания и охлаждения (рис. 19)

Для соединения II-10 показано отсутствие фазовых переходов в кристаллической фазе, что свидетельствует в пользу второго объяснения (см. выше) о возможности появления смектической фазы при его плавлении. Структура фазовых переходов кристалл-смектик-нематик в режиме нагрева и охлаждения различна. При нагревании фазовые переходы кристалл-смектик и смектик-нематик дают один пик, а при охлаждении им соответствуют два пика. При этом площадь пика при нагревании больше, чем суммарная площадь пиков при охлаждении. Это позволяет сделать вывод о том, что вследствие конформационной подвижности алифатических групп затормаживаеся формирование идеального кристалла и происходит вначале формирование рыхлой дефектной кристаллической упаковки.

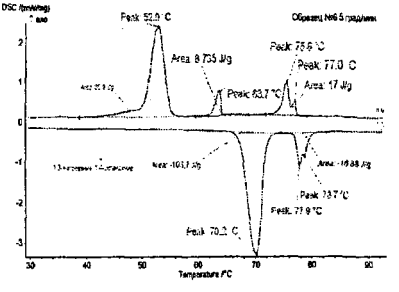


Рис. 19. Кривая ДСК для II-10 в режиме нагревания (нижняя кривая) и охлаждения (верхняя кривая) со скоростью 5град/мин.

Для соединений I-10, I-7, напротив, обнаружены фазовые переходы в кристаллической фазе, причем для соединения I-7 этот факт зафиксирован впервые.

Выводы

1. Показано, что происходит разделение кристалла на ароматические и алифатические области в соединениях I, II, IIIa, IIIb, образующих мезофазу.
2. Установлено, что алифатические области характеризуются чрезвычайно рыхлой упаковкой, а ароматические области – одной из двух плотнейших упаковок: стопочной или паркетной.
3. Доказано существование слабых направленных взаимодействий (π–стэкинг или С-Н…π–система) в кристаллах, образующих мезофазу, которые удерживают структуру супрамолекулярного ассоциата в расплаве.
4. Предложено описание структуры мезофазы с помощью графов, которые также позволяют наглядно представить механизм фазовых переходов во всех исследованных гомологических рядах. Структуроформирующими элементами графов являются слабые направленные взаимодействия, ответственные за создание порядка в мезофазе. Более упорядоченные смектические фазы характеризуются двумя или более структуроформирующими элементами, нематики – только одним. Когда структуроформирующих взаимодействий больше одного, система фазовых переходов зависит от соотношения энергий этих элементов.
5. Выявлено, что при переходе от кристалла к расплаву может происходить не только упрощение структуры надмолекулярного ассоциата, но и его усложнение. Граф мезофазы может характеризоваться большим числом струкутуроформирующих элементов, чем граф кристалла.
6. Установлено, что механизм фазовых превращений может содержать в качестве ключевого элемента конформационные превращения в молекулах, а также взаимные перемещения больших структурированных молекулярных фрагментов. Это означает, что данных РСА может быть недостаточно для создания адекватного представления о механизме фазовых превращений в ЖК соединениях.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

СТАТЬИ в журналах, рекомендованных перечнем ВАК.

1. Чумаевский Н.А., Сырбу С.А., Родникова М.Н., Минаева Н.А., Кучерепа Н.С. // Динамика температурных превращений молекул термотропных жидких кристаллов на примере n-н-алкилоксибензилиден-n`-метиланилинов. Журнал Жидкие кристаллы. 2003. Вып.2. С.113 – 116.
2. Чумаевский Н.А., Сырбу С.А., Родникова М.Н., Минаева Н.А., Кучерепа Н.С. // Роль конформационных превращений в мезогенезе цианобифенилов. Журнал физической химии. 2004 Т.78. №9. С.1654 – 1658.
3. Чумаевский Н.А., Кучерепа Н.С., Исаев А.Н., Сырбу С.А., Минаева Н.А, Сырбу А.А. // Конформационный анализ цианобифенилов по данным инфракрасной спектроскопии и квантово-химических расчетов. Журнал Жидкие кристаллы. 2008. Вып.1 (23). С.68 – 83.
4. Пестов С.М., Кочетов А.Н., Рукк Н.С., Кузьмина Л.Г., Кучерепа Н.С. // Алкилоксибензойные кислоты. I. строение твердых фаз. Журнал Жидкие кристаллы. 2008 г. Вып.3 (25). С.29 – 38.
5. Кузьмина Л.Г., Кучерепа Н.С., Родникова М.Н. // Рентгеноструктурное исследование n-(алкоксибензилиден)-n'-толуидинов C_2H_5O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3 и C_4H_9O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3. Кристаллография. 2008 г. Т.53. №6. С.1072 – 1078.
6. Кузьмина Л.Г., Кучерепа Н.С., Родникова М.Н. // Рентгеноструктурное исследование n-(алкоксибензилиден)-n'-толуидинов $C_5H_{11}O$-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3 и $C_8H_{17}O$-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3. Кристаллография. 2008 г. Т.53. №6. С.1079 – 1085.

ТЕЗИСЫ докладов на Международных и Российских конференциях.

1. Чумаевский Н.А., Сырбу С.А., Родникова М.Н., Минаева Н.А., Кучерепа Н.С. // Роль конформационных превращений в мезогенезе цианобифенилов. 5th INTERNATIONAL MEETING ON LYOTROPIC LIQUID CRYSTALS. г. Иваново 22-25 Сентября 2003. С.101.

2. Чумаевский Н.А., Сырбу С.А., Родникова М.Н., Минаева Н.А., Кучерепа Н.С. // Динамика температурных превращений молекул термотропных жидких кристаллов на примере n-н-алкилоксибензилиден-n`-метиланилинов. 5th INTERNATIONAL MEETING ON LYOTROPIC LIQUID CRYSTALS. г. Иваново 22-25 Сентября 2003. С.102.
3. Кучерепа Н.С., Чумаевский Н.А., Сырбу С.А., Родникова М.Н. // Конформацинoные превращения 4-циано-4`-н-алкилоксибифенилов как жидких кристаллов. Тезисы докладов на XVII Международной Школе-Семинаре "Спектроскопия Молекул и Кристаллов". с. Береговое. Крым. Украина 20-26 Июня 2005. С199.
4. Кучерепа Н.С., Чумаевский Н.А., Сырбу С.А., Родникова М.Н., Сырбу А.А. // Особенности колебательных спектров 4-алкокси-4-циа нобифенилов как жидких кристаллов. XXII Съезде по спектроскопии. г. Звенигород 17-21 Октября 2005. С.350.
5. Кучерепа Н.С., Чумаевский Н.А., Сырбу С.А., Сырбу А.А., Минаева Н.А., Родникова М.Н. // Сравнительное исследование ИК-спектров поглощения жидкокристаллических цианобифенилов $CH_3(CH_2)nOC_6H_4C_6H_4CN$ (n-2,3,4,6,7). XIII Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. г. Санкт-Петербург, 19-23 Июня 2006. С.140.
6. Кучерепа Н.С., Чумаевский Н.А., Сырбу С.А., Сырбу А.А., Минаева Н.А, Родникова М.Н. // Конформационный анализ жидкокристаллических термотропных соединений различных классов по данным из инфракрасных спектров поглощения. VI Международной научной конференции по лиотропным жидким кристаллам совместно с симпозиумом «успехи в изучении термотропных жидких кристаллов». г. Иваново 17-21 Октября 2006. С.104.

Сдано в печать 15.09.2009г.
Формат 60x84 1/16
Бумага офсетная.
Заказ № 46 от 15.09.2009г.
Тираж 120 экз.

Отпечатано в ООО «Фэд+»
115419, Москва, Ленинский пр-т.,29
Тел/факс: (495) 955-42-69; 211-26-57