

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
n-ГЕКСИЛОКСИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА *n*-ОКТИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТЫ

© 2012 г. М. А. Гунина, Н. С. Кучерепа, С. М. Пестов*, Л. Г. Кузьмина

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

E-mail: mellela@inbox.ru

*Московская государственная академия тонкой химической технологии

Поступила в редакцию 02.06.2011 г.

Определена рентгеновская структура *n*-гексилорифенилового эфира *n*-октилоксифенилового кислоты $C_8H_{17}O-C_6H_4-COO-C_6H_4-OC_6H_{13}$, относящегося к жидкокристаллическим соединениям и образующего при плавлении смектическую и нематическую фазы. Анализ кристаллической упаковки выявил два типа структуроформирующих элемента – π -стэкинг- взаимодействие и $C-H \cdots \pi$ -система, образующихся в центросимметричных парах молекул. На пару молекул, объединенных взаимодействиями второго типа, приходится два таких взаимодействия, а на пару молекул, объединенных π -стэкинг-взаимодействием, – одно. Поэтому первая пара молекул в большей мере стабилизирована за счет слабых направленных взаимодействий, чем вторая пара.

ВВЕДЕНИЕ

n-Гексилорифениловый эфир *n*-октилоксифенилового кислоты $C_8H_{17}O-C_6H_4-COO-C_6H_4-OC_6H_{13}$ относится к жидкокристаллическим (ЖК) соединениям. При плавлении он образует смектико-нематическую мезофазу. Фазовые переходы кристалл–смектик, смектик–нематик и нематик–изотроп происходят при температурах 56.0, 65.5 и 89.3 °C [1]. В кристаллической фазе отсутствуют фазовые переходы, следовательно, кристаллическая упаковка является предшественницей смектической мезофазы. Поэтому знание расположения молекул в кристалле может дать представление о том, как устроена мезофаза данного соединения и по какому механизму осуществляются фазовые переходы. Подход к изучению мезофазы и фазовых переходов на базе анализа кристаллических упаковок соединений развит в [2–7] для представителей гомологических рядов алкилоксифениловых кислот, алкилбензойных кислот, алкилоксифенилиден толуидинов, алкил и алкилоксицианобифенилов. Этот подход основан на представлениях супрамолекулярной химии о самоорганизации структурированных ансамблей в жидкой фазе за счет слабых направленных взаимодействий – вторичных связей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы соединения получены при медленном испарении из изопропанола. Монокристалл помещали на диффрактометр Bruker SMART CCD и проводили измерение кристалло-

графических параметров и интенсивностей рентгеновских отражений. Характеристики рентгеновского эксперимента, расшифровки и уточнения структуры приведены в таблице.

Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода уточнялись по схеме “наездника”.

Экспериментальные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ CCDC 838584).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярная структура. Строение молекулы показано на рис. 1. В молекуле можно выделить три плоских фрагмента – алифатическая цепь C22...C27 с атомом кислорода O(4) (плоскость 1), бензольное кольцо C8...C13 (плоскость 2), группа COO (плоскость 3), бензольное кольцо C2...C7 (плоскость 4), алифатическая цепь C14...C21 с атомом кислорода O(3) (плоскость 5). Двугранный угол 1–2 равен 8.5°, угол 2–3 – 67°, угол 3–4 – 4.6°, угол 4–5 – 14.7°. Сложноэфирная группа находится в сопряжении с бензольным кольцом C2...C7, с которым она связана через атом углерода, и не участвует в сопряжении со вторым бензольным кольцом.

Тепловые эллипсоиды концевых атомов алифатических цепей значительно увеличены по сравнению с тепловыми эллипсоидами атомов центрального фрагмента молекулы. Это свидетельствует о свободе тепловых движений этих

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнение структуры $C_{27}H_{38}O_4$

M	426.57
Сингония, пр. гр., Z	триклинная, $P\bar{1}$, 2
$a, b, c, \text{Å}$	5.5828(14), 10.370(3), 22.932(6)
α, β, γ , град	86.217(6), 83.121(4), 75.499(4)
$V, \text{Å}^3$	1275.2(6)
D_x , г/см ³	1.111
Излучение; λ , Å	MoK α 0.71073
μ , см ⁻¹	0.073
T , К	173(2)
Размер образца, мм	0.45 × 0.10 × 0.01
Дифрактометр	Bruker SMART-APEX-2
Тип сканирования	ω
Учет поглощения; T_{\min}, T_{\max}	не учитывалось
θ_{\max} , град	28.00
Пределы h, k, l	$-7 \leq h \leq 7, -14 \leq k \leq 14,$ $-30 \leq l \leq 30$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{int}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	15051/7389/1726/0.0854
Метод уточнения	МНК по F^2
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0934P)^2 + 0.0000P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число параметров	280
Учет экстинкции, коэффициент	не учитывалась
R_1/wR_2 по N_2	0.2684/0.2061
R_1/wR_2 по N_1	0.0688/0.1514
S	0.764
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$	-0.269/0.246
Программы	SAINT [8] SHELXTL-Plus [9]

атомов в менее плотном кристаллическом окружении.

Кристаллическая упаковка. Общий вид кристаллической упаковки показан на рис. 2. Отчетливо видно разделение кристалла на ароматические и алифатические области. В ароматических областях упаковка плотная, тогда как алифатические области характеризуются рыхлой упаковкой, что типично для кристаллов ЖК-соединений и является предпосылкой образования мезофазы [2–7].

Рассмотрим детально кристаллическую упаковку в области ароматических фрагментов. В этой области молекулы упакованы в бесконечные цепи. Фрагмент такой цепи показан на рис. 3.

Каждая пара соседних молекул связана центром симметрии. Поскольку соседние центры симметрии относятся к разным кристаллографическим системам, пары молекул, связанные этими центрами симметрии, неидентичны. В паре молекул с нумерацией атомов nA (n – номер атома) и nC сближенные бензольные кольца расположены Т-образно. В то же время в соседней паре молекул с нумерацией атомов nC и nB два сближенных бензольных кольца расположены параллельно. В последней паре молекул такое расположение указанных бензольных колец благоприятно для π -стэкинг-взаимодействия. Межплоскостное расстояние равно 3.51 Å, что характерно для систем с π -стэкинг-взаимодействием [10–12].

В паре молекул с нумерацией атомов nA и nC взаимное расположение соседних бензольных колец благоприятно для систем с взаимодействием С–Н $\cdots\pi$ -система (рис. 4). Действительно, расстояние от атома Н12А до атомов С2С, С3С, С4С, С6С, С7С составляют 3.14, 3.32, 3.43, 3.12, 3.03 Å, что соответствует указанному взаимодействию.

Бесконечный ассоциат молекул, объединенных поочередно взаимодействиями $\pi\cdots\pi$ -стэкинг и С–Н $\cdots\pi$ -система, описывается следующим графом (зигзаг – алифатическая цепь, прямоугольник – бензольное кольцо, ломаная линия между прямоугольниками – сложноэфирная группа, штриховая линия – взаимодействие С–Н $\cdots\pi$ -си-

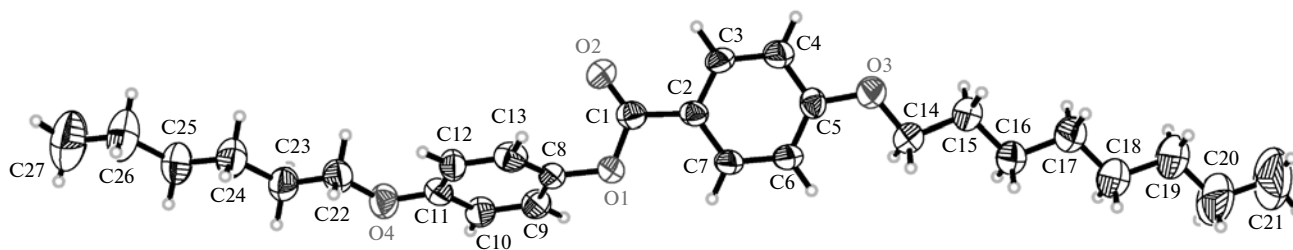


Рис. 1. Строение молекулы. Эллипсоиды тепловых колебаний приведены на уровне вероятности 50%.

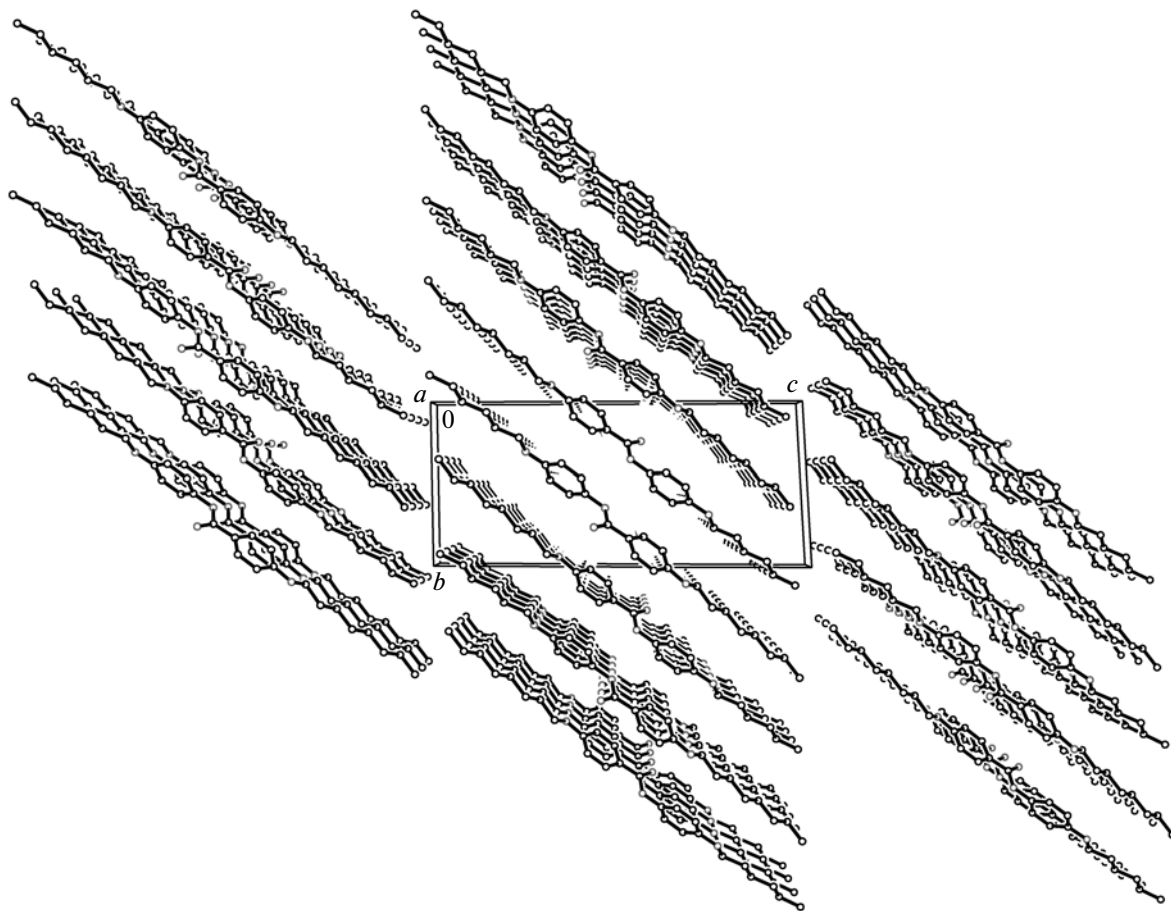


Рис. 2. Общий вид кристаллической упаковки.

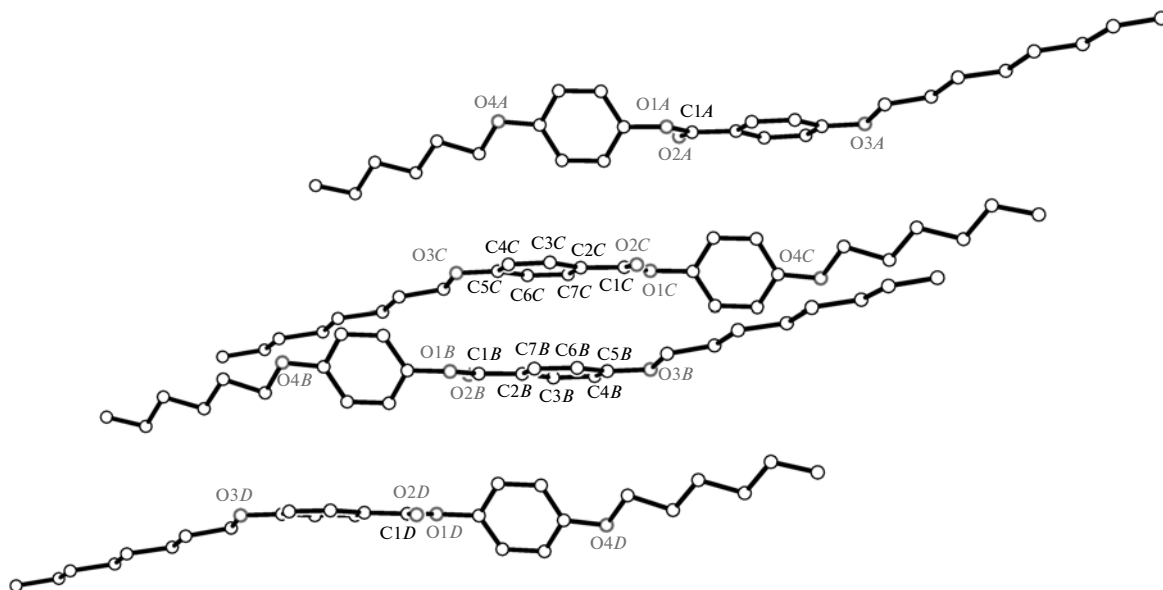


Рис. 3. Взаимное расположение молекул в цепи.

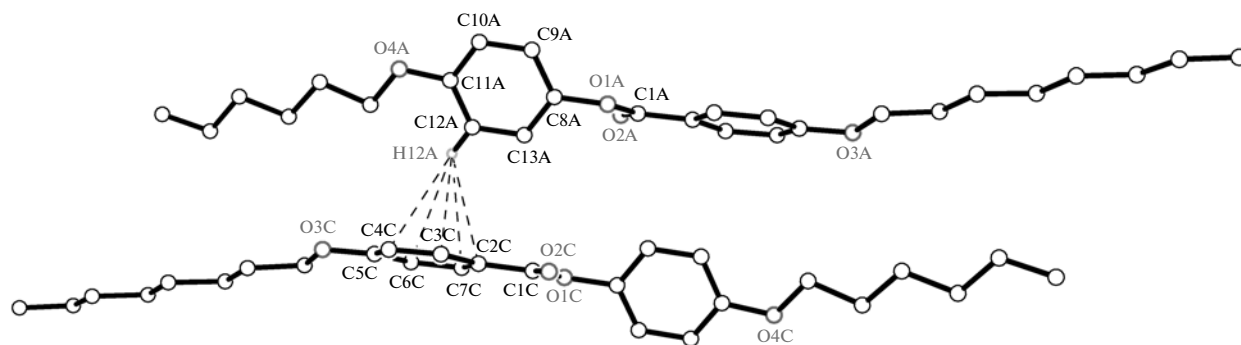
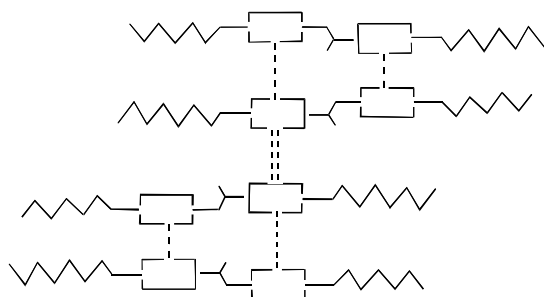


Рис. 4. Взаимное расположение молекул в центросимметричной паре с нумерацией атомов nA и nC .

стема, двойная штриховая линия — π -стэкинг-взаимодействие):



Поскольку на этом графе существуют два типа структуроформирующих элементов, мезофаза, образующаяся при плавлении кристалла, должна быть смектиком. Согласно данным квантово-химических расчетов, в системе двух бензольных колец взаимодействие $C-H \cdots \pi$ -система соответствует глобальному минимуму, а π -стэкинг-взаимодействию отвечает более высокая энергия, хотя величины этих энергий не сильно различаются. Как указывалось ранее, температурный интервал существования смектической фазы 9.5° свидетельствует о значимом различии энергий двух типов взаимодействий. Это обусловлено тем, что на пары молекул с нумерацией атомов $nA-nC$, а также $nB-nD$ (рис. 3) приходится два взаимодействия $C-H \cdots \pi$ -система, тогда как на пару молекул $nC-nB$ приходится только одно π -стэкинг-взаимодействие. Это приводит к тому, что взаимодействия двух типов, близкие по энергии, разрушаются не одновременно, и система переходит в изотроп не сразу из смектика, а через образование нематической фазы.

Таким образом, анализ кристаллической упаковки и представление ее через граф позволяет найти корреляцию между структурой кристалла и поведением соединения при плавлении.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flüssige Kristalle in Tabellen II. Leipzig: Deutscher Verlag für Grindstoffindustrie, 1984. 483 s.
2. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Родникова М.Н. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1072.
3. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Родникова М.Н. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1079.
4. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Пестов С.М. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5 С. 908.
5. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Сырбу С.А. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 31.
6. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 267.
7. Кузьмина Л.Г., Пестов С.М., Кочетов А.Н. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 842.
8. SAINT. Release 6.04A. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2001.
9. SHELXTL-Plus. Release 6.10. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2001.
10. Лен Ж.-М. // Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы, Новосибирск: Наука. Сиб. Предпр. РАН, 1998. С. 334.
11. Vögtle F. // Supramolecular Chemistry. An introduction. Chichester: Wiley, 1991. P. 334.
12. Müller-Dethlefs K., Hobza P. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 143.