

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
*n*-ГЕПТИЛОКСИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА *n*-ГЕКСИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ  
КИСЛОТЫ И *n*-БУТИЛОКСИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА  
*n*-ГЕПТИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ. ДИЗАЙН МЕЗОФАЗЫ

© 2013 г. Л. Г. Кузьмина, М. А. Гунина, А. В. Чураков, С. М. Пестов\*

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

E-mail: kuzmina@igic.ras.ru

\* Московский государственный университет тонких химических технологий

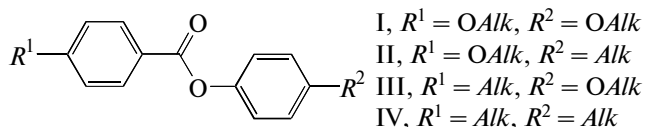
Поступила в редакцию 05.04.2012 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование двух ароматических сложных эфиров –  $C_6H_{13}-O-C_6H_4-C(O)O-C_6H_4-O-C_7H_{15}$  (**1**) и  $C_7H_{15}-O-C_6H_4-C(O)O-C_6H_4-O-C_4H_9$  (**2**), относящихся к классу нематических жидкокристаллических соединений. Соединение **1** кристаллизуется в двух модификациях – моноклинной (**1-м**) и триклинной (**1-тр**). В кристаллической упаковке **1** и **2** наблюдается разделение на чередующиеся рыхлые алифатические и плотные ароматические области. Ароматические области в **1-м** и **2** объединены в цепи за счет водородных связей с участием карбонильного атома кислорода сложноэфирной группы и фрагмента С–Н бензольного кольца, но в **1-м** эти водородные связи существенно слабее, чем в **2**. В **1-м** существуют  $\pi$ -стэкинг-взаимодействия, объединяющие молекулы в centrosymmetric димеры с межплоскостным расстоянием 3.45 Å. В **1-тр** найден паркетный тип упаковки ароматических фрагментов, благоприятный для двумерной системы направленных взаимодействий С–Н $\cdots$  $\pi$ .

DOI: 10.7868/S0023476113020148

## ВВЕДЕНИЕ

Ароматические сложные эфиры, содержащие алкильный или алкилокси-заместитель в положениях 4 и 4' бензольных колец, являются типичными представителями жидкокристаллических (ЖК) соединений:



Наиболее часто они образуют нематическую фазу, однако известны и более сложные схемы фазовых превращений. Ранее было установлено, что тип мезофазы и характер фазовых переходов в ней в значительной мере определяется структурой предшествующего кристалла, т.е. видом его кристаллической упаковки: наличием систем слабых направленных межмолекулярных взаимодействий, их числом, а также соотношением энергий слабых взаимодействий [1–7]. Кристаллическая упаковка структурно родственных соединений существенно зависит от формы молекул, которая в рядах I–IV определяется электронными эффектами в них. К числу эффектов относится сопряжение между  $\pi$ -системами бензольных колец и неподеленными электронными парами атомов кислорода *OAlk*-заместителей в положении 4 и/или 4'. Этот эффект приводит к

тому, что плоскость заместителя *OAlk*, имеющего, как правило, конформацию плоского зигзага, образует малый двугранный угол (не более  $\sim 20^\circ$ ) с плоскостью соответствующего бензольного кольца. В случае, когда заместитель бензольного кольца  $R = Alk$ , ничто в самой молекуле не ограничивает взаимной ориентации плоскостей бензольного кольца и плоского зигзага заместителя, которая определяется условиями кристаллической упаковки. В связи с наличием или отсутствием этого эффекта форма молекул в рядах I–IV должна различаться, поэтому различными должны быть и мотивы кристаллических упаковок в них. В настоящей работе с целью установления корреляций между кристаллической структурой и мезогенными характеристиками соединений проведено рентгеноструктурное исследование двух представителей группы соединений I:  $C_6H_{13}-O-C_6H_4-C(O)O-C_6H_4-O-C_7H_{15}$  (**1**) и  $C_7H_{15}-O-C_6H_4-C(O)O-C_6H_4-O-C_4H_9$  (**2**). Эти соединения образуют только нематическую фазу с температурами фазовых переходов кристалл–нематик–изотропная жидкость 55 и 88 и 68 и 86°C соответственно [8].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы **1** и **2** выращивались из различных смесей органических растворителей – этанола, *n*-гексана, диэтилового эфира, ацетона, ацетонит-

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур  $C_{26}H_{36}O_4$  (**1-м**),  $C_{26}H_{36}O_4$  (**1-тр**) и  $C_{24}H_{32}O_4$  (**2**)

Структура	<b>1-м</b>	<b>1-тр</b>	<b>2</b>
Сингония, пр. гр., $Z$	Моноклинная, $C2/c$ , 8	Триклинная, $P\bar{1}$ , 4	Моноклинная, $P2_1/c$ , 4
$a, b, c, \text{Å}$	19.5422(6), 5.5455(2), 43.3471(2)	7.4045(6), 12.4962(9), 26.282(2)	20.462(2), 5.4167(6), 21.058(2)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град	90, 90.38(10), 90	99.991(4), 95.616(4), 95.801(4)	90, 113.398(2), 90
$V, \text{Å}^3$	4697.5(3)	2366.1(3)	2142.0(4)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	1.167	1.158	1.192
Излучение; $\lambda$ , Å		MoK $\alpha$ , 0.71073	
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	0.077	0.076	0.080
$T$ , К	120(2)	120(2)	123(2)
Размер образца, мм	0.36 × 0.24 × 0.18	0.36 × 0.08 × 0.06	0.22 × 0.18 × 0.05
Дифрактометр		Bruker SMART-APEX-2	
Тип сканирования		$\omega$	
$\theta_{\max}$ , град		30.00	
Пределы $h, k, l$	$-27 \leq h \leq 23, -7 \leq k \leq 7,$ $-60 \leq l \leq 58$	$-9 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 16,$ $-32 \leq l \leq 34$	$-28 \leq h \leq 28, -6 \leq k \leq 7,$ $-29 \leq l \leq 29$
Число отражений: измеренных/независимых ( $N_1$ ), $R_{int}/c I > 2\sigma(I)$ ( $N_2$ )	16522/6478, 0.0407/1765	16437/11164, 0.0841/4005	20749/6256, 0.0616/3555
Метод уточнения		МНК по $F^2$	
Число параметров	415	542	253
$R_1/wR_2$ по $N_2$	0.1024/0.1024	0.2598/0.2200	0.1173/0.1516
$R_1/wR_2$ по $N_1$	0.0597/0.1664	0.1005/0.1765	0.0533/0.1275
$S$	1.007	0.914	0.945
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ , э/Å <sup>3</sup>	-0.470/0.563	-0.495/0.675	-0.289/0.302
Программы		SAINT [9], SHELXTL-Plus [10]	

рила. Независимо от вида растворителя для **2** получена только одна кристаллическая модификация, а **1** кристаллизуется в двух модификациях —  $C2/c$  (**1-м**) и  $P\bar{1}$  (**1-тр**). Кристаллографические параметры, характеристики рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры приведены в таблице.

Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в окончательное уточнение структуры по модели “наездника” в **1-тр** и **2** и в изотропном приближении в **1-м**.

Экспериментальные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номерами CCDC 868342 (**1-м**), 868343 (**1-тр**) и 868344 (**2**).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Молекулярная структура.** Строение молекул **1-м**, **1-тр** и **2** показано на рис. 1. Кристаллы **1-м** и **2** со-

держат одну независимую молекулу, а **1-тр** — две. В молекулах **1-м**, **1-тр** оба алкилокси-фрагмента представляют собой плоский зигзаг, а в молекуле **2** только один, более длинный, заместитель имеет такую конформацию. Более короткий бутилокси-заместитель имеет иную геометрию. Торсионные углы C10–C11–O3–C14, O3–C14–C15–C16 и C14–C15–C16–C17 соответственно равны  $-2.6^\circ$ ,  $-65.7^\circ$  и  $178.6^\circ$ . Таким образом, эта цепь имеет *син-син-анти*-конформацию, т.е. бутилокси-фрагмент O3...C17 неплоский. Неплоская конформация алкильной цепи наблюдается в других молекулах, в которых эта цепь не слишком длинная [3].

В молекуле **1-м** можно выделить четыре плоских фрагмента: бензольное кольцо C2...C7 со сложноэфирной группой C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C(O)O– (плоскость 1), бензольное кольцо C8...C13 (плоскость 2), OAlk-заместитель кольца C14...C19 (плоскость 3) и OAlk-заместитель кольца C20...C26 (плоскость 4). Двугранные углы между плоскостями 1–2, 1–3 и 2–4 равны  $59.0^\circ$ ,  $163.1^\circ$  и  $7.2^\circ$ . В независимых молекулах **1-тр** эти двугранные углы

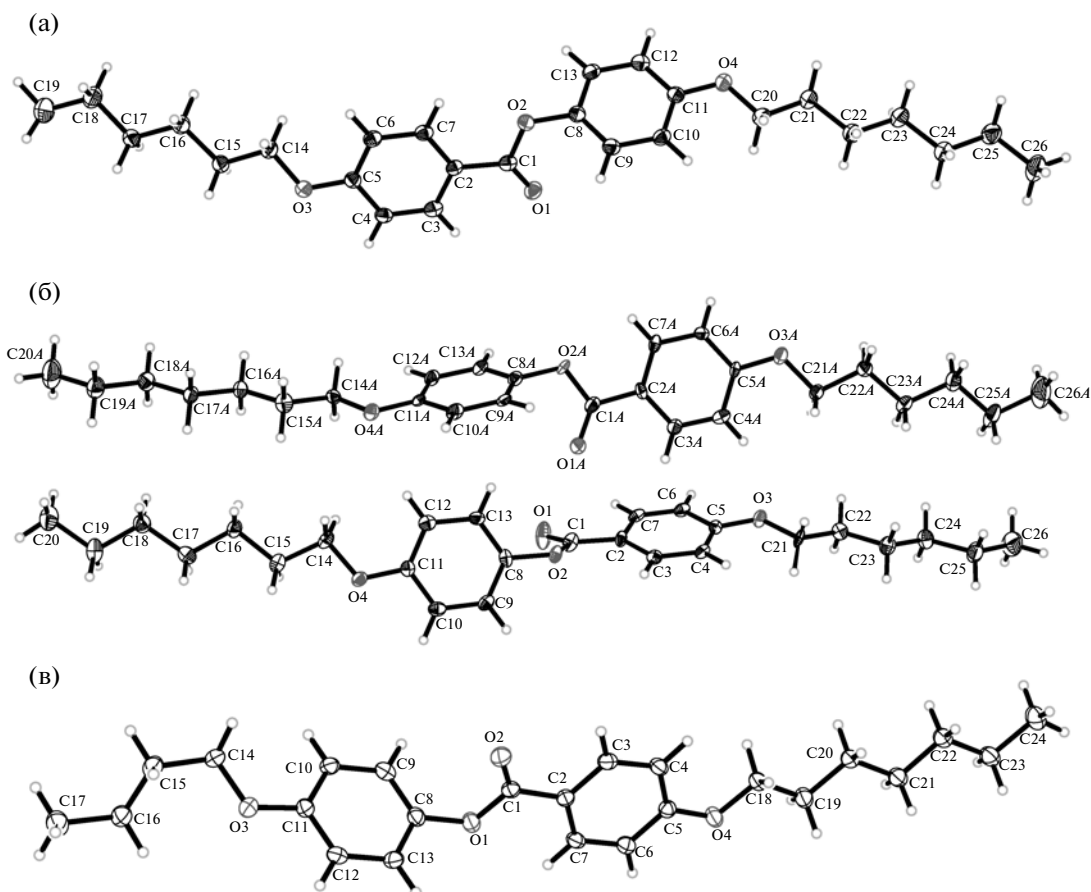


Рис. 1. Строение молекул в кристаллах **1-м** (а), **1-тр** (б) и **2** (в); параметры анизотропных атомных смещений приведены на уровне вероятности 50%.

равны  $65.1^\circ$ ,  $167.4^\circ$ ,  $13.6^\circ$  и  $66.3^\circ$ ,  $171.8^\circ$ ,  $8.9^\circ$  соответственно.

В молекуле **2** аналогичные двугранные углы  $I-2$  и  $I-3$  равны  $67.1^\circ$  и  $9.0^\circ$ , а аналогом угла  $2-4$  является приведенный ранее торсионный угол  $C10-C11-O3-C14$  ( $-2.6^\circ$ ).

Таким образом, в обеих молекулах наблюдается непланарность центрального фрагмента. Такая геометрия характерна для ароматических сложных эфиров. Согласно данным Кембриджской базы структурных данных [11], максимум распределения двугранных углов между плоскостями бензольных колец в ароматических сложных эфирах находится в интервале  $60^\circ-90^\circ$ , а минимальное значение близко к  $40^\circ$ . Это означает отсутствие электронных эффектов сопряжения между бензольным кольцом  $C7...C13$  и сложноэфирной группой с бензольным кольцом  $C2...C7$ , а потому взаимный поворот этих фрагментов молекул задается эффектами кристаллической упаковки.

В молекуле **1** алкилокси-группы почти копланарны соответствующим бензольным кольцам. В молекуле **2** более длинная цепь почти копла-

нарна соответствующему бензольному кольцу, а в более короткой цепи торсионный угол  $C10-C11-O3-C14$  ( $-2.6^\circ$ ) указывает на планарность этого фрагмента. Это свидетельствует о возможности сопряжения между орбиталью неподеленной электронной пары каждого из атомов кислорода с  $\pi^*$ -системой соответствующего бензольного кольца.

**Кристаллическая упаковка.** Общий вид кристаллических упаковок **1-м**, **1-тр** и **2** показан на рис. 2. Во всех этих упаковках наблюдается разделение кристалла на рыхлые алифатические и плотно упакованные ароматические области, что характерно для кристаллических упаковок ЖК-соединений [1–7].

Рассмотрим строение ароматических областей в кристаллах этих соединений. Соединения **1** и **2** образуют только нематическую фазу. Это должно означать наличие в мезофазе только одного типа слабых направленных взаимодействий. В кристаллической упаковке **2** имеются водородные связи  $O2...N13-C13$  (рис. 3).

Расстояние  $O2...N13$  в равно  $2.37 \text{ \AA}$ , а угол при атоме  $N13$  равен  $168^\circ$ . При этом угол  $C1=O2...N13$

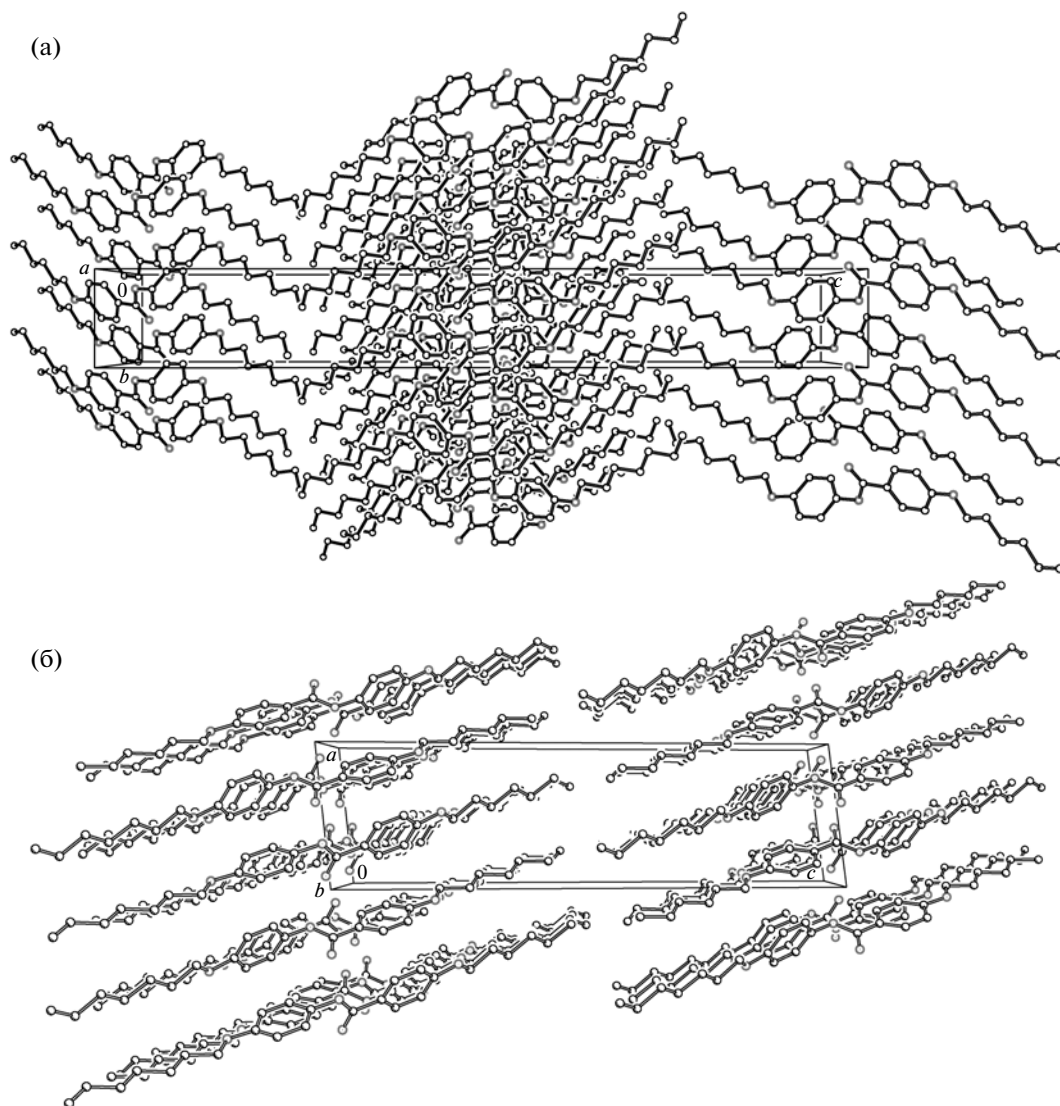
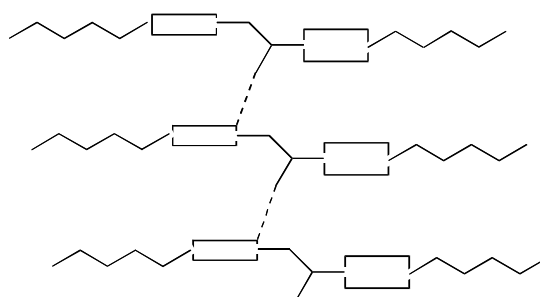


Рис. 2. Общий вид кристаллической упаковки **1-м** (а), **1-тр** (б) и **2** (в).

составляет  $127^\circ$ , что указывает на ориентированность  $sp^2$ -гибридизованной орбитали неподеленной электронной пары атома кислорода на атом N13. Эти геометрические параметры соответствуют водородной связи средней силы. Наличие в бензольном кольце C8...C13 двух акцепторных заместителей делает атомы водорода в нем достаточно “кислыми” для того, чтобы участвовать в образовании водородных связей, объединяющих трансляционно связанные молекулы в бесконечные цепи, параллельные оси  $b$  кристалла. Иных слабых взаимодействий в кристаллической упаковке **2** не обнаружено.

Таким образом, в мезофазе, образующейся из **2**, присутствует только один структуроформирующий элемент, который определяет ее вид, а именно – нематик. Граф мезофазы **2** показан на схеме (прямоугольники – бензольные кольца, зигзаг –

алифатическая цепь, ломаные линии – сложноэфирные группы, штриховые линии – водородные связи).



Аналогичная система водородных связей найдена в структуре **1-м**. Однако в ней соответственное расстояние  $N13 \cdots O1$  равно  $2.54 \text{ \AA}$ , угол при атоме водорода  $161^\circ$  и угол  $C1-O1 \cdots N13$   $145^\circ$  от-



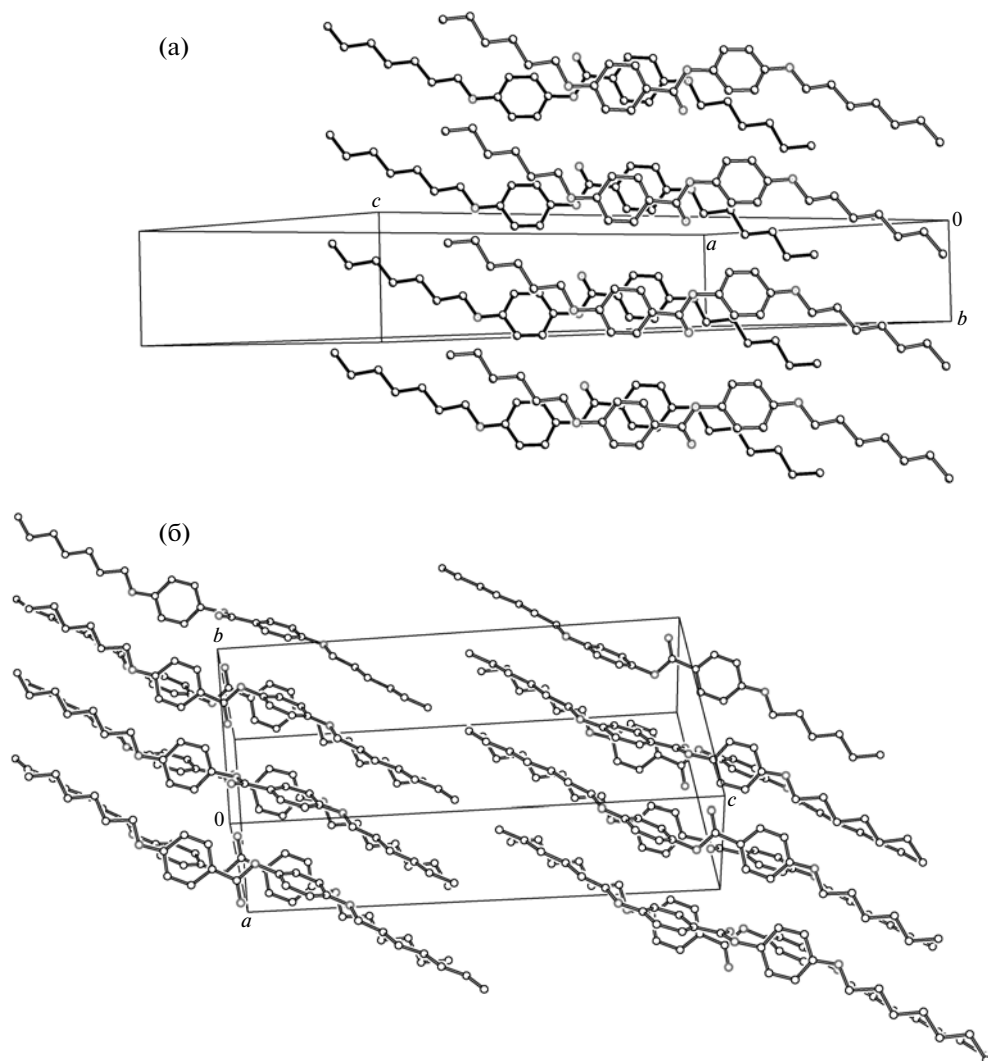


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки **1-м** (а) и **1-тр** (б).

(рис. 4б), благоприятная для формирования двумерной сетки молекул, объединенных взаимодействиями С–Н $\cdots$ п.

Других слабых направленных взаимодействий здесь не обнаруживается. Такая упаковка может отвечать только нематической фазе. Поэтому не исключено, что термограммы для **1** были сняты именно для триклинной модификации, а более симметричная моноклинная кристаллическая модификация возникает при медленном выращивании кристаллов из раствора.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Пестов С.М. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5 С. 908.
2. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Родникова М.Н. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1079.
3. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Родникова М.Н. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1072.
4. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Сырбу С.А. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 31.
5. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 267.
6. Константинов И.И., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 1. С. 89.
7. Носкова О.В., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 4. С. 687.
8. Blair T.T., Neubert M.E., Tsai M., Tsai C. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. № 1. P. 189
9. SAINT. Version 6.02A. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2001.
10. SHELXTL-Plus. Version 5.10. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2001.
11. Allen F.H. // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 380.