

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

СВЯЗЬ СТРОЕНИЯ ДВУХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ  
*N*-БУТИЛ-2-ЦИАНО-3-[4-(ДИМЕТИЛАМИНО)ФЕНИЛ]-2-  
ПРОПЕНАМИДА С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2013 г. Я. А. Михлина, Б. М. Болотин, Л. Г. Кузьмина\*

“НИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ” (“ФГУП ИРЕА”), Москва

E-mail: atlik@inbox.ru

\* Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

E-mail: kuzmina@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 03.04.2013 г.

Проведены рентгеноструктурные и спектрально-люминесцентные исследования двух кристаллических модификаций (**1о** и **1ж**) *N*-бутил-2-циано-3-[4-(диметиламино)фенил]-2-пропенамида, различающихся окраской и цветом люминесценции. Длины связей и валентные углы в молекулах обеих кристаллических форм фактически совпадают. В обеих кристаллических упаковках найдены две системы слабых межмолекулярных взаимодействий —  $\pi$ -стэкинг-взаимодействия и водородные связи типа —CN $\cdots$ H—N с участием нитрильных групп и групп NH. Пары водородных связей формируют в кристаллах centrosymmetric димеры. Расстояния N $\cdots$ H равны 2.21 Å в **1о** и 2.41 Å в **1ж**. Межплоскостное расстояние в  $\pi$ -стэкинг-взаимодействующих системах **1о** и **1ж** равны 3.33 и 3.41 Å соответственно. Оба типа слабых взаимодействий сильнее в кристаллах **1о**, чем **1ж**, что объясняет более существенное смещение полос поглощения и люминесценции для первого из них.

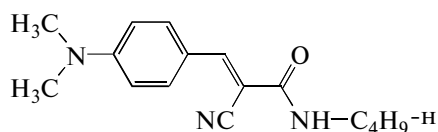
DOI: 10.7868/S002347611305007X

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы супрамолекулярные ансамбли вызывают повышенный интерес в связи с возможностью их практического использования в различных оптических и оптоэлектронных устройствах [1–3]. Такие ансамбли представляют собой полимолекулярные структуры, в которых ассоциация осуществляется за счет взаимодействий нековалентной природы, таких как водородная связь,  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг, электростатические, ван-дер-ваальсовы и другие. В [4–7] изучены структура и свойства подобных ассоциатов.

В [8] сообщалось о влиянии межмолекулярных водородных связей (МВС) на формирование люминесцентных свойств  $\alpha$ -(*n*-хлорбензоил)-4-диэтиламиноциннамонитрила и  $\alpha$ -этоксикарбонил-4-диметиламиноциннамонитрила. В кристаллах обоих соединений имеет место МВС, влияющая на перераспределение электронной плотности и приводящая к поляризации зарядов, что сказывается на спектрально-люминесцентных свойствах кристаллов по сравнению с разбавленными растворами.

Настоящая работа посвящена выяснению типа межмолекулярных взаимодействий в кристаллах *N*-бутил-2-циано-3-[4-(диметиламино)фенил]-2-пропенамида и влиянию этих взаимодействий на спектрально-люминесцентные свойства.



Это вещество было выделено нами в виде двух кристаллических модификаций. Одна модификация (**1ж**) обладает зеленой люминесценцией ( $\lambda_{\max}$  500 нм), другая (**1о**) — оранжевой ( $\lambda_{\max}$  610 нм). В растворе существует только мономерная форма с синей люминесценцией ( $\lambda_{\max}$  460 нм). В то же время *N*-пропил-2-циано-3-[4-(диметиламино)фенил]-2-пропенамид образует только одну кристаллическую модификацию с оранжевой люминесценцией.

Предположим, что различие в спектрально-люминесцентных свойствах форм **1ж** и **1о** обусловлено различным характером межмолекулярных взаимодействий в кристаллах этих двух форм.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*N*-бутиламид  $\alpha$ -циануксусной кислоты. К 27 мл (0.25 моль) охлажденного до 0°C этилового эфира  $\alpha$ -циануксусной кислоты добавили при перемешивании по каплям 30 мл *n*-бутиламина (0.03 моль). Выпавший осадок отфильтровали и промыли на фильтре 20 мл охлажденного этилового спирта. Выход 22.43 г (64% от теории).

*N*-бутил-2-циано-3-[4-(диметиламино)фенил]-2-пропенамид. 8.40 г (0.06 моль) *N*-бутиламида  $\alpha$ -циануксусной кислоты и 8.94 г (0.02 моль) *n*-диметиламинобензальдегида кипятили в течение 3 ч в 50 мл этилового спирта с добавлением двух капель пиперидина. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровали и промыли на фильтре

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур **1о** и **1ж**

Соединение	<b>1о</b>	<b>1ж</b>
Химическая формула	$C_{16}H_{21}N_3O$	$C_{16}H_{21}N_3O$
$M$ , кг/кмоль		271.36
Сингония, пр. гр., $Z$	Моноклинная, $C2/c$ , 8	триклинная, $P\bar{1}$ , 2
$a$ , Å	19.8889(10)	6.3317(3)
$b$ , Å	9.2114(4)	11.5786(6)
$c$ , Å	17.8931(9)	11.7171(6)
$\alpha$ , град	90	62.559(3)
$\beta$ , град	110.5530(10)	79.057(3)
$\gamma$ , град	90	78.925(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	3069.4(3)	743.08(6)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	1.174	1.213
Излучение; $\lambda$ , Å		MoK $\alpha$ , 0.71073
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	0.075	0.078
$T$ , К	123(2)	120(2)
Размер образца, мм	0.60 × 0.38 × 0.14	
Дифрактометр	Bruker SMART APEX II	Bruker SMART 6K
Тип сканирования		$\omega$
$\theta_{max}$ , град		27.0
Пределы $h, k, l$	$-27 \leq h \leq 27, -12 \leq k \leq 12, -24 \leq l \leq 24$	$-8 \leq h \leq 8, -14 \leq k \leq 14, -14 \leq l \leq 14$
Число отражений: измеренных/независимых ( $N_1$ ), $R_{int}/I > 2\sigma(I)$ ( $N_2$ )	16439/4075, 0.0282/3155	6678/3214, 0.0514/1937
Метод уточнения		МНК по $F^2$
$R_1/wR_2$ по $N_2$	0.0585/0.1179	0.1192/0.2092
$R_1/wR_2$ по $N_1$	0.0424/0.1113	0.0727/0.1864
$S$	1.045	0.936
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ , е/Å <sup>3</sup>	-0.222/0.337	-0.420/0.479
Программы	SAINT [9] SHELXTL-Plus [10]	SAINT [9] SHELXTL-Plus [10]

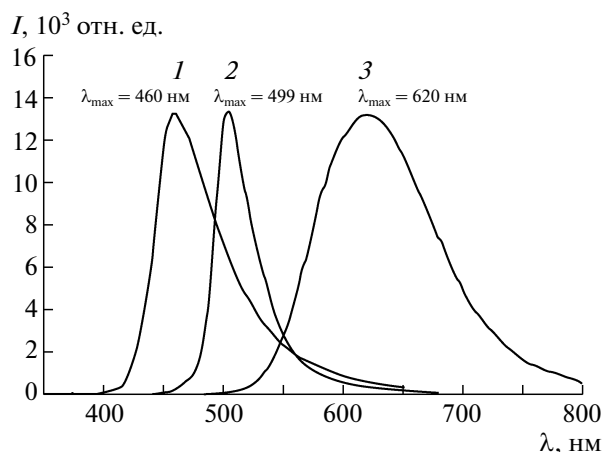
10 мл охлажденного этилового спирта. Продукт перекристаллизовали из 30 мл этилового спирта. Выход 13.46 г (78% от теории).

**Рентгеноструктурный анализ.** Кристаллы **1ж** и **1о** для рентгеноструктурного анализа выращены медленным испарением из хлороформа. Параметры кристаллических ячеек и интенсивностей рентгеновских отражений измерены на дифрактометрах Bruker SMART APEX II и Bruker SMART 6K в случае оранжевых (**1о**) и желтых (**1ж**) кристаллов соответственно. Характеристики рентгеноструктурных экспериментов и кристаллографические параметры приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении. Атомы водорода найдены в разностном синтезе Фурье и в структурах **1ж** и **1о** уточнялись в изотропном приближении. Структуры **1ж** и **1о** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ CCDC 931069 (**1ж**), № CCDC 931070 (**1о**)).

**Спектроскопические исследования.** Спектры возбуждения и люминесценции кристаллических форм **1ж** и **1о** при 293 К, а также раствора при 77 К измеряли на спектрофотометре “Солар СМ 2203”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза образуется только одна кристаллическая модификация *N*-бутил-2-циано-3-[4-(диметиламино)фенил]-2-пропенамида — желтые кристаллы с зеленой люминесценцией **1ж**. В процессе кристаллизации независимо от использованного растворителя (бензол, толуол, ацетонитрил, ацетон, хлороформ, дихлорэтан) образуется смесь двух кристаллических модификаций. Кристаллы формы **1о**, представляющей собой оранжевые кристаллы с оранжевой люминесценцией, всегда имеют хорошие огранку и качество и образуются в больших количествах, чем желтые кристаллы. Желтые кристаллы представляют в основном дефектные кристаллические об-



**Рис. 1.** Спектры люминесценции *N*-бутил-2-циано-3-[4-(диметиламино)фенил]-2-пропенамида: 1 – раствор в  $\text{CHCl}_3$  (77 K), 2 – форма **1ж** (293 K), 3 – форма **1о** (293 K).

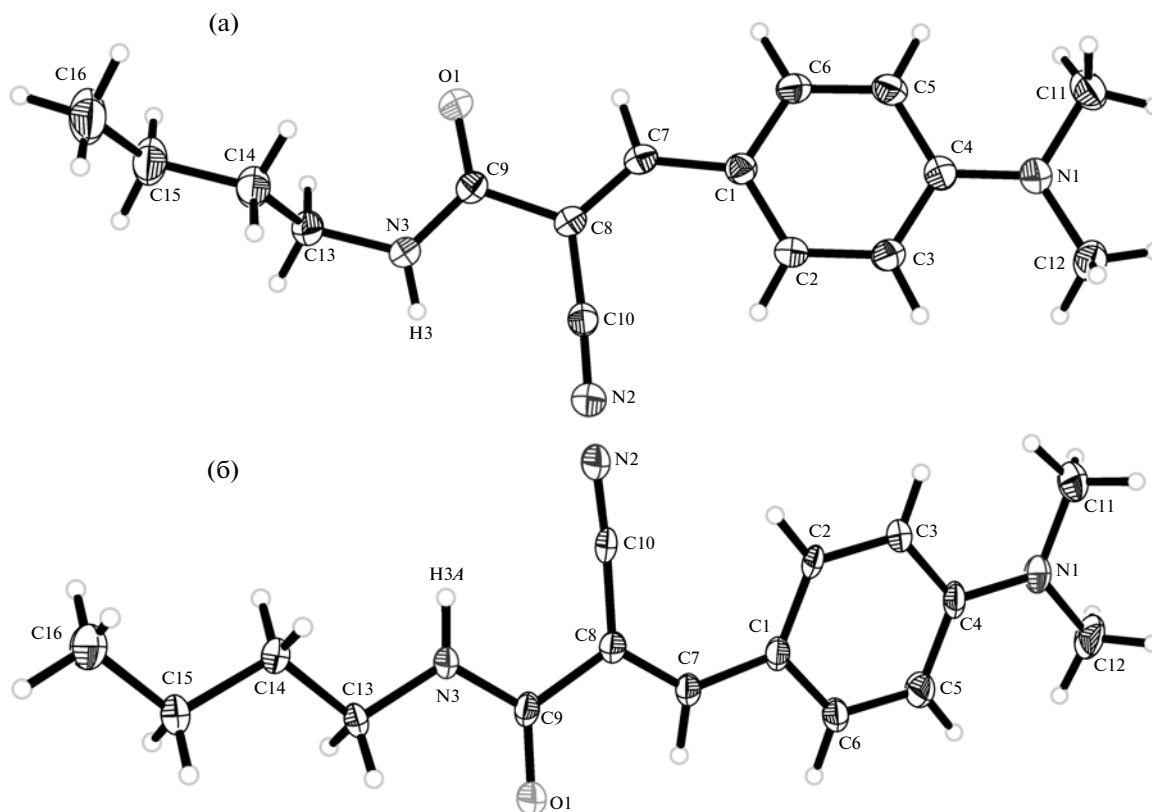
разования, или кристаллические сростки. Различие в окраске и цвете люминесценции кристаллов обусловлено различиями кристаллической упаковки, в которой осуществляются разные по природе и/или структуре слабые межмолекулярные взаимодействия, влияющие на распределение  $\pi$ -электронной плотности.

**Спектральные исследования.** Полученные спектры люминесценции замороженного раствора *N*-

бутил-2-циано-3-[4-(диметиламино)фенил]-2-пропенамида ( $\text{CHCl}_3$ ), а также кристаллических форм **1ж** и **1о** представлены на рис. 1. Люминесценция замороженного раствора – синяя с максимумом при 460 нм. При переходе от раствора к кристаллическому состоянию происходит bathochromное смещение спектров люминесценции, свидетельствующее об образовании агрегированных структур. Такое изменение в спектрах люминесценции наблюдалось в [8]. Уширенный и в большей степени смещенный по сравнению с формой **1ж** смещенный в длинноволновую область спектр формы **1о** присущ люминесценции эксимеров. Таким образом, можно утверждать, что в обеих кристаллических модификациях осуществляется тот или иной тип межмолекулярных взаимодействий. Кроме того, можно предположить существование димерных ассоциатов в форме **1о**.

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Геометрия молекулы.** Строение молекулы в кристаллах **1о** и **1ж** показано на рис. 2. В табл. 2 приведены наиболее важные геометрические параметры молекулы в **1о** и **1ж**. Одноименные длины связей и валентные углы в молекулах совпадают с высокой точностью. Имеется лишь одно конформационное различие молекул, состоящее в неодинаковой ориентации бутильной группы



**Рис. 2.** Строение молекулы в кристаллических модификациях **1о** (а) и **1ж** (б); параметры анизотропных атомных смещений приведены на уровне вероятности 50%.

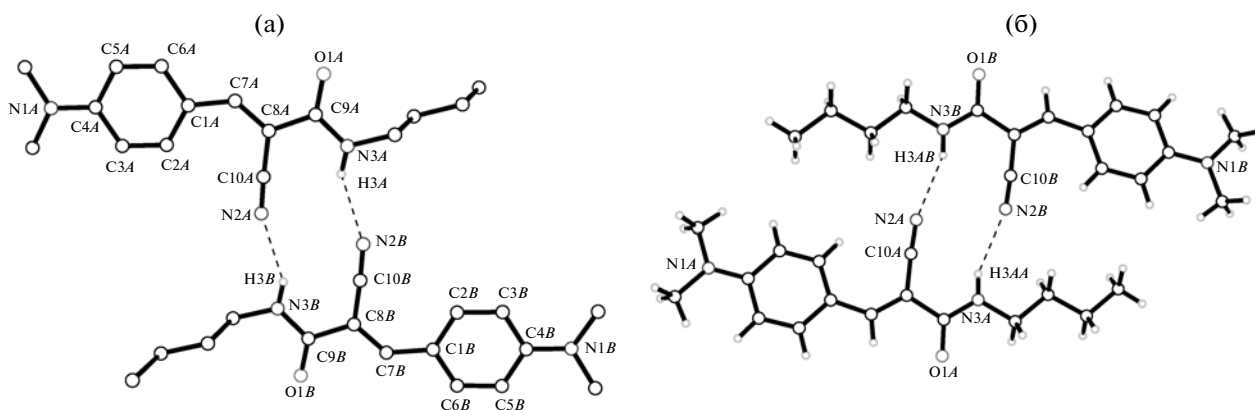
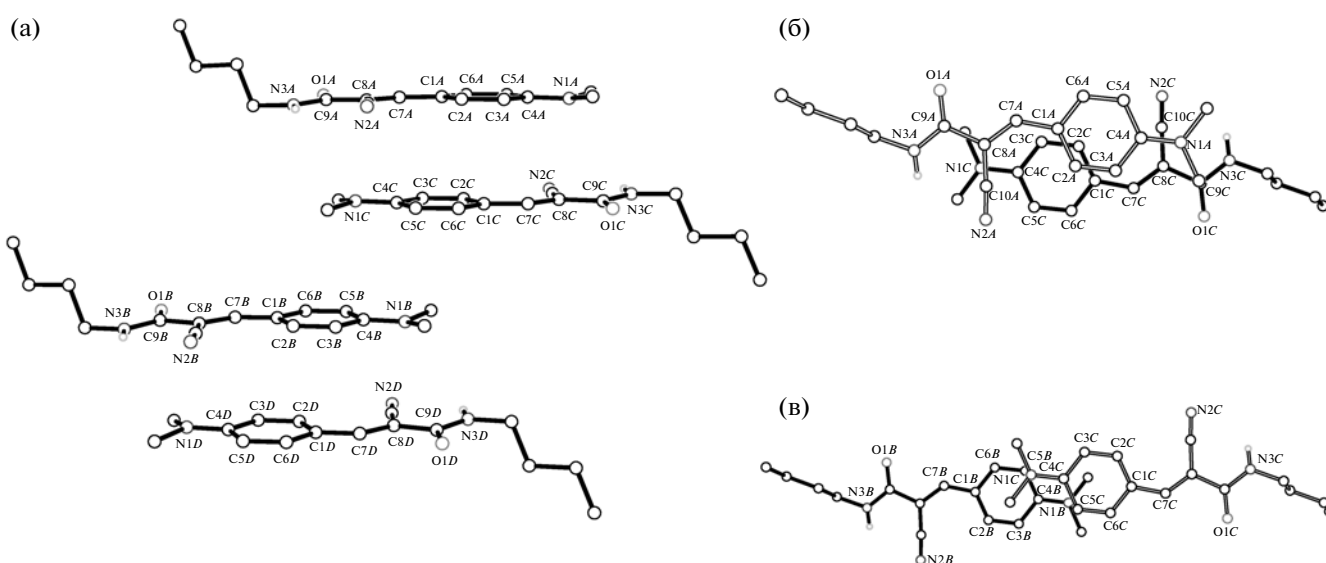
**Таблица 2.** Отдельные длины связей ( $d$ , Å) в молекулах кристаллов **1o** и **1ж**

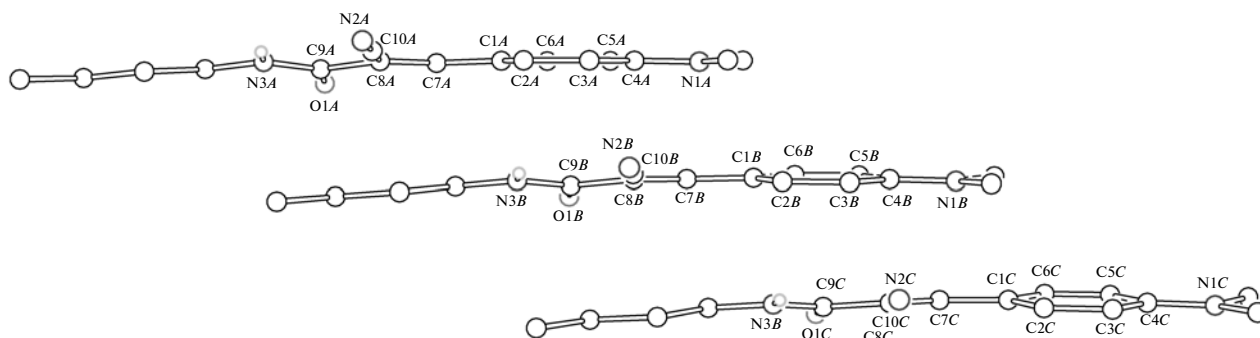
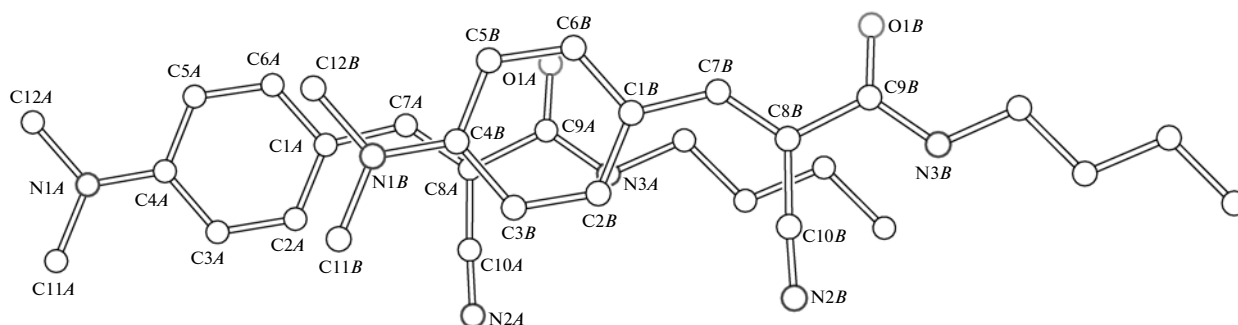
Связь	<b>1o</b>	<b>1ж</b>	Связь	<b>1o</b>	<b>1ж</b>
C1–C2	1.405(1)	1.404(3)	C8–C10	1.428(1)	1.430(3)
C2–C3	1.376(2)	1.377(3)	C10–N2	1.147(1)	1.155(3)
C3–C4	1.414(2)	1.409(4)	C9–O1	1.229(1)	1.227(3)
C4–C5	1.413(2)	1.409(3)	C9–N3	1.342(1)	1.342(3)
C5–C6	1.376(2)	1.376(4)	N3–C13	1.459(1)	1.463(3)
C6–C1	1.408(2)	1.402(3)	N1–C11	1.454(2)	1.444(3)
C4–N1	1.368(1)	1.375(3)	N1–C12	1.449(2)	1.450(5)
C1–C7	1.441(2)	1.439(3)	C13–C14	1.517(2)	1.512(3)
C7–C8	1.355(2)	1.355(3)	C14–C15	1.523(2)	1.517(3)
C8–C9	1.505(1)	1.501(3)	C15–C16	1.519(2)	1.509(4)

по отношению к остальной планарной части молекулы. Бутильная группа при атоме N3 в **1o** образует с плоскостью сопряженной системы молекулы угол  $78^\circ$ , а в молекуле **1ж** этот угол равен  $11^\circ$ .

Распределение длин связей в бензольном кольце свидетельствует о существенном вкладе *пара*-хиноидной структуры молекулы, что типично для данного класса соединений [8].

**Кристаллическая упаковка 1o и 1ж.** В обоих кристаллах присутствуют centrosимметричные димеры, образованные парами водородных связей  $-\text{CN}\cdots\text{H}-\text{N}$  (рис. 3) с участием нитрильных групп и групп NH. Геометрические параметры этих водородных связей в кристаллах **1o** и **1ж** различаются. В кристаллах **1o** расстояния  $\text{N2A}\cdots\text{H3B}/\text{N2B}\cdots\text{H3A}$  равны 2.21 Å. В кристаллах **1ж** соответствующие расстояния  $\text{N2A}\cdots\text{H3AB}/\text{N2B}\cdots\text{H3AA}$  равны 2.41 Å. В обоих кристаллах приведенные параметры соответствуют довольно прочной водородной связи, но в кристаллах **1o** это взаимодействие сильнее. По-

**Рис. 3.** Димер, образованный водородными связями в кристаллах **1o** (а) и **1ж** (б).**Рис. 4.** Centrosимметрично связанная стопка молекул в **1o** (а) и взаимное проектирование молекул *A* и *C* (б) и молекул *C* и *B* (в).

Рис. 5. Трансляционно связанная стопка молекул в кристалле **1ж**.Рис. 6. Взаимное проектирование двух соседних молекул в трансляционно связанной стопке в кристаллах **1ж**.

мимо водородных связей в кристаллах существуют  $\pi$ -стэкинг-взаимодействия сопряженных фрагментов молекул.

В кристаллах **1о** можно выделить стопки, в которых каждая пара молекул связывается через центры симметрии, расположенные вдоль одной оси (рис. 4). Димер первой и второй молекулы ( $A-C$ ) кристаллографически эквивалентен димеру третьей и четвертой молекулы ( $B-D$ ). Димер из второй и третьей молекулы ( $C-B$ ) образуется через центр симметрии, относящийся к другой кристаллографической системе.

Взаимное проектирование сопряженных систем в димере  $A-C$  ( $B-D$ ) отвечает эффективному  $\pi$ -перекрыванию. Межплоскостное расстояние в нем равно 3.33 Å. В то же время в димере  $C-B$   $\pi$ -перекрывание затрагивает самую периферию молекул (диметиламиногруппы) и вряд ли является значимым. Поэтому стопка расчленяется на димеры, в которых осуществляется эффективное  $\pi$ -стэкинг-взаимодействие.

В кристаллах **1ж** также присутствует стопка, однако в ней молекулы связаны трансляционно (рис. 5).

Все пары соседних молекул в такой стопке идентичны. Их взаимное проектирование показано на рис. 6. Здесь также осуществляется эффективное  $\pi$ -стэкинг-взаимодействие между всеми молекулами в стопке. Межплоскостное расстояние в стопке составляет 3.41 Å. Это расстояние длиннее, чем расстояние в стэкинговом димере кристаллов **1о**, что должно указывать на менее интенсивное  $\pi$ -стэкинг-взаимодействие между каждой парой молекул.

Таким образом, структурное исследование кристаллических модификаций **1о** и **1ж** показывает, что, несмотря на одинаковый тип межмолекулярных взаимодействий, в случае оранжевых кристаллов имеют место более прочные водородные связи и  $\pi$ -взаимодействия, которые приводят к смещению спектров поглощения и люминесценции в длинноволновую область (батохромный сдвиг) по сравнению с желтой модификацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ГК № 14.513.11.0093 от 23.06.2013 г.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Würthner F. // Chem. Commun. 2004. P. 1564.
2. Li X.Q., Zhang X., Ghosh S., Würthner F. // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. P. 8074.
3. Hoeben F.M., Jonkheijm P., Meijer E.W., Schenning A.P.H.J. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 1491.
4. Shirakawa M., Kawano S., Fujita N. et al. // J. Org. Chem. 2003. V. 68. P. 5037.
5. Kaiser T.E., Wang H., Stepanenko V., Würthner F. // Ang. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 5541.
6. Yagai S., Seki T., Karatsu T. et al. // Ang. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 3367.
7. Feast W.J., Lövenich P.W., Puschmann H., Talianic C. // Chem. Commun. 2001. P. 505.
8. Михлина Я.А., Болотин Б.М., Ужунов Б.М. и др. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 2. С. 259.
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.