

УДК 548.737

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО *n*-ОКТИЛОКСИФЕНИЛ-*n*'- ПЕНТИЛОКСИБЕНЗОАТА

© 2011 г. И. И. Константинов, Э. Х. Лермонтова\*, Л. Г. Кузьмина\*

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва

E-mail: konst@ips.ac.ru

\* Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

Поступила в редакцию 02.06.2010 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая и молекулярная структура *n*-октилоксифенил-*n*'-пентилоксибензоата  $C_5H_{11}-O-C_6H_4-C(O)-O-C_6H_4-O-C_8H_{17}$ , образующего при плавлении нематическую мезофазу. В кристалле обнаружена только одна система слабых направленных межмолекулярных взаимодействий,  $C-H \cdots \pi$ , обуславливающих формирование нематической фазы.

### ВВЕДЕНИЕ

Гомологи алкилоксибензойной кислоты (АОБК) и алкилбензойной кислоты (АБК), включая несколько первых членов, являются представителями класса жидкокристаллических (ЖК) соединений. Высшие гомологи ряда АОБК образуют смектическую и нематическую фазы, а более низкие только нематическую фазу [1]. Члены ряда АБК образуют исключительно нематическую фазу [1]. Ранее было проведено рентгеноструктурное исследование всех ЖК-представителей ряда АОБК и проанализировано изменение геометрических параметров молекул, а также особенности их кристаллических упаковок [2]. Эти исследования позволили объяснить механизм и последовательность фазовых переходов в системе кристалл–мезофаза–изотроп, а также предложить способ описания мезофазы и кристаллической фазы с помощью графов. Аналогичная идеология была применена к исследованию структурно изученных гомологов АБК, что позволило объяснить отсутствие смектической фазы в этом гомологическом ряду и причину того, что переход в изотропный расплав в этой группе соединений происходит при значительно более низких температурах (на  $\sim 30-50^\circ C$ ) [3]. Расширение круга исследуемых объектов логически приводит к производным АОБК, в первую очередь, к сложным эфирам и ангидридам, причем для последних можно было бы ожидать получение нового вида мезогенов, в частности банановидной формы.

Структурное исследование *n*-гексилоксибензойного ангидрида показало невозможность формирования в этом соединении кристаллической упаковки, которая характерна для ЖК-соединений [4].

В настоящей работе продолжено изучение структур *n*-алкилоксифенил-*n*'-алкилоксибензоатов, начав его с соединения, имеющего формулу  $C_5H_{11}-O-C_6H_4-C(O)-O-C_6H_4-O-C_8H_{17}$ .

Ранее было показано, что формирование мезофазы в органических соединениях может происходить при плавлении таких кристаллов, в которых упаковка молекул может быть охарактеризована двумя свойствами: разделенность кристаллического пространства на плотно упакованные ароматические и рыхло упакованные алифатические области и наличие в ароматических областях слабых направленных взаимодействий [2–7]. Плавление кристалла начинается в рыхлых алифатических зонах с разрушения в них порядка, тогда как ароматические области некоторое время продолжают сохранять свою структурированность, обуславливающую существование мезофазы, в результате действия в них слабых направленных взаимодействий ( $\pi$ -стэкинг и/или  $C-H \cdots \pi$ -взаимодействия, обычные водородные связи) [8, 9]. При повышении температуры слабые взаимодействия разрушаются и система переходит в фазу изотропного расплава.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение получали взаимодействием *n*-октилоксифенола с *n*-*n*-пентилоксибензойной кислотой в растворе метилхлорида в присутствии каталитической системы  $N,N'$ -дициклогексилкарбодиимид – диметиламинопиридин [10]. Полученный эфир очищали хроматографически на силикагеле. Чистоту проверяли методом ТСХ. Выход 91%.  $M = 412.57$ .  $C_{26}H_{36}O_4$ . Температуры фазовых переходов ( $K 52.3^\circ C$   $N 82.8^\circ C$   $L$ ) из-

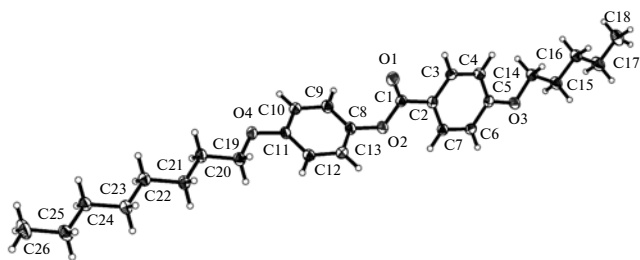


Рис. 1. Строение молекулы; тепловые эллипсоиды даны на уровне вероятности 50%.

мерены методом калориметрии на приборе DSC 823<sup>е</sup> (Mettler) при скорости нагревания 5 К/мин.

Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного исследования, выращены из раствора в изопропане методом изотермического выпаривания при комнатной температуре. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов (МНК) в полноматричном анизотропном приближении. Атомы водорода уточнялись по модели “наездника”. Характеристики съемки эксперимента, кристаллографические параметры и параметры расшифровки и уточнения структуры приведены в таблице.

Координаты атомов и другие экспериментальные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 779390).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Молекулярная структура.** Молекулярная структура соединения показана на рис. 1. В целом молекула неплоская, два бензольных кольца со своими заместителями значительно повернуты (на 57.8°) по отношению друг к другу вокруг ординарной связи C1–O2. Конформация молекулы может быть описана следующими двугранными углами:  $\varphi_1$  – угол между плоскостью алифатического зигзага O4–C19…C26 и плоскостью бензольного кольца C8…C13;  $\varphi_2$  – угол между плоскостью алифатического зигзага O3–C14…C18 и плоскостью бензольного кольца C2…C7;  $\varphi_3$  – угол между плоскостью бензольного кольца C2…C7 и плоскостью группы O1C1O2;  $\varphi_4$  – угол между плоскостью бензольного кольца C8…C13 и плоскостью группы O1C1O2.

Углы  $\varphi_1$  (2.4(2)°) и  $\varphi_2$  (8.4(2)°) имеют малые величины вследствие сопряжения неподеленной электронной пары соответствующего атома кислорода с  $\pi$ -системой своего бензольного кольца. Малое значения угла  $\varphi_3$  (12.1(1)°) свидетельствует о сопряжении в системе бензольного кольца C2…C7 и фрагмента COO. В то же время между последним фрагментом и вторым бензольным кольцом, C8…C13, сопряжение отсутствует, поскольку соответствующий двугранный угол равен

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнение структуры

Химическая формула	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>
<i>M</i>	412.57
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Триклинная, $P\bar{1}$ , 2
<i>a</i> , Å	5.6132(5)
<i>b</i> , Å	13.5726(11)
<i>c</i> , Å	15.9505(13)
$\alpha$ , град	77.0400(10)
$\beta$ , град	83.3950(10)
$\gamma$ , град	88.4110(10)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1176.38(17)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	1.165
Излучение; $\lambda$ , Å	MoK $\alpha$ , 0.71073
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	0.077
<i>T</i> , К	153(2)
Размер образца, мм	0.34 × 0.32 × 0.12
Дифрактометр	Bruker SMART-6K
Тип сканирования	$\omega$
Учет поглощения; <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	не учитывалось
$\theta$ <sub>max</sub> , град	30.00
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Число отражений: измеренных/независимых ( <i>N</i> <sub>1</sub> ), <i>R</i> <sub>int</sub> / <i>c I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ) ( <i>N</i> <sub>2</sub> )	25320/7218, 0.0375/3032
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>
Весовая схема	1/[ $\sigma^2(F^2) + (0.0894P)^2$ ], $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число параметров	271
Учет экстинкции, коэффициент	не учитывалась
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i> <sub>1</sub>	0.0506/0.1333
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i> <sub>2</sub>	0.0793/0.1479
<i>S</i>	0.935
$\Delta\rho$ <sub>min</sub> / $\Delta\rho$ <sub>max</sub>	-0.189/0.339
Программы	SAINT [11], SHELXTL-Plus [12]

69.1(2)°. В соответствии с этим связь O2–C8 (1.413(1) Å) значительно длиннее связи C1–O2 (1.363(1) Å), вовлеченной в сопряжение с бензольным кольцом C2…C7.

Существенное электронное влияние двух заместителей в *para*-положении бензольного кольца C2…C7 приводит к тому, что в нем достаточно отчетливо прослеживается вклад *para*-хиноидной структуры. Действительно, две противоположные связи C3–C4 и C6–C7 несколько сокращены (1.384(2) и 1.381(2) Å) по сравнению с четырьмя

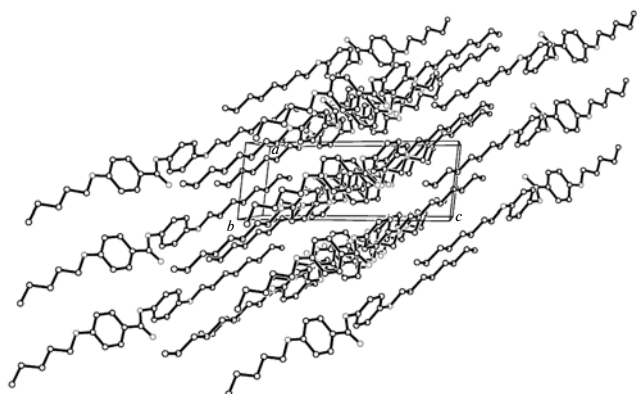


Рис. 2. Общий вид кристаллической упаковки.

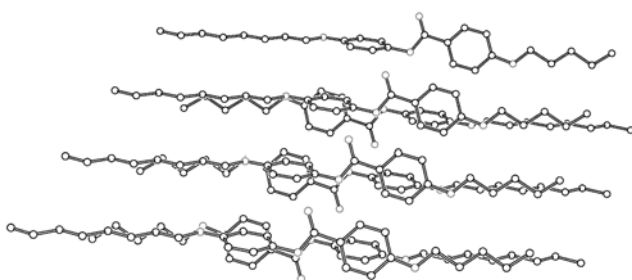


Рис. 3. Два слоя молекул, связанных в кристалле центрами симметрии.

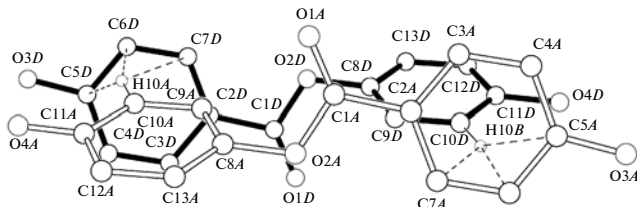


Рис. 4. Ароматические фрагменты двух соседних молекул, объединенных взаимодействием С–Н... $\pi$ -система; алифатические фрагменты молекул удалены.

остальными (1.395(2) и 1.396(2) Å при атоме С5, 1.393(2) и 1.399(2) Å при атоме С2). Не систематическое распределение длин связей С–С во втором бензольном кольце указывает на отсутствие согласованного электронного влияния заместителей на его  $\pi$ -систему.

**Кристаллическая упаковка.** Общий вид кристаллической упаковки (рис. 2) свидетельствует о разделенности кристаллического пространства на алифатические и ароматические области. Обычно алифатические области в таких кристаллах очень рыхлые, а ароматические образуют фрагменты плотных упаковок [3–7]. В этом отношении и данная упаковка не является исключением – в ее алифатических областях обнаружива-

ется малое число контактов, отвечающих ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, а ароматические области упакованы плотно.

Рассмотрим ограниченную кристаллическую область ароматических фрагментов. На рис. 3 показаны два слоя в кристалле, объединенные между собой центрами симметрии. Здесь отчетливо просматривается Т-образное взаимное расположение бензольных колец соседних молекул.

Более детально взаимное расположение соседних ароматических фрагментов показано на рис. 4. Поскольку две изображенные молекулы связаны центром симметрии, то одноименные бензольные кольца “димера” строго параллельны. Это означает, что двугранные углы между разноименными бензольными кольцами соседних молекул, которые пространственно приближены друг к другу, точно равны двугранному углу между бензольными кольцами в самой молекуле, т.е. 57.8(1)°. Такая геометрия близка к Т-образной, характеризующей слабое направленное взаимодействие С–Н... $\pi$ -система. Расстояния от атома Н10А до атомов С5D, С6D, С7D соседней молекулы довольно короткие и составляют 2.93, 2.85 и 3.00 Å, что типично для подобных взаимодействий [8, 9].

За счет взаимодействий С–Н... $\pi$ -система образуется слой, обуславливающий структурированность мезофазы. Разрушение кристаллической решетки при переходе от кристалла в мезофазу сопровождается повышением лабильности супрамолекулярного ансамбля мезофазы. Это дает возможность фрагментам, взаимодействующим по типу С–Н... $\pi$ -система, принять взаимную ориентацию, более благоприятную для данного взаимодействия. Таким образом, в данной мезофазе, как и в кристаллической упаковке, выделяется только один структуроформирующий элемент, и такая мезофаза должна быть нематической в полном соответствии с данными о типе мезофазы в этом соединении.

Как обычно, переход в нематическую фазу происходит при плавлении кристалла, которое начинается в алифатических областях, тогда как ароматические области некоторое время сохраняют структурированность. При дальнейшем повышении температуры система переходит в изотропный расплав.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Рособразования “Развитие научного потенциала высшей школы” (грант № 2.1.1/3207) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00086а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pestov S.M. Physical properties of liquid crystals/ Landolt-Börnstein. Numerical data and functional re-

- lationship in science and technology. New Series. Berlin: Springer, 2003. V. VIII/5 A. 492 p.
2. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Пестов С.М. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. С. 908.
  3. Кузьмина Л.Г., Пестов С.М., Кочетов А.Н. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 835.
  4. Константинов И.И., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 846.
  5. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Родникова М.Н. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1072.
  6. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Родникова М.Н. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1079.
  7. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С., Сырбу С.А. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 31.
  8. Janiak C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. V. 21. P. 3885.
  9. Müller-Dethlefs K., Hobza P. // Chem. Rev. 2000. V. 100(1). P. 143.
  10. Neises B., Steiglich W. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1978. V. 17. S. 522.
  11. SAINT. Version 6.02A. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2001.
  12. SHELXTL-Plus. Version 5.10. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 1997.