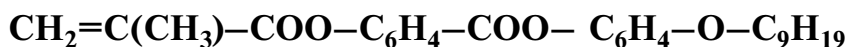


СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОТЕНЦИАЛЬНО МЕЗОМОРФНОГО 4-НОНИЛОКСИФЕНИЛ-4'-МЕТАКРИЛОИЛОКСИ-БЕНЗОАТА



© 2019 г. Л. Г. Кузьмина^{1,*}, М. А. Навасардян¹, И. И. Константинов^{1,2,**}

¹Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

*E-mail: kuzmina@igic.ras.ru

**E-mail: konst@ipc.ac.ru

Поступила в редакцию 06.03.2018 г.

После доработки 26.03.2018 г.

Принята к публикации 16.04.2018 г.

По данным рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая структура 4,4'-замещенного фенилбензоата $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_9\text{H}_{19}$. Кристаллическая упаковка соединения обнаруживает чередование рыхлых алифатических и плотных ароматических областей, что обычно для кристаллов мезогенных соединений. Однако в ароматических областях отсутствуют слабые направленные взаимодействия, ответственные за формирование структурированного расплава. Поэтому соединение не проявляет мезоморфных свойств как при плавлении, так и при охлаждении изотропного расплава.

DOI: 10.1134/S002347611901017X

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением изучения кристаллической структуры потенциально мезогенных алкилзамещенных фенилбензоатов с длинными алкильными цепями. Известно, что линейные молекулы, построенные из жесткого ядра и одной или двух достаточно длинных алифатических цепей, могут проявлять жидкокристаллические свойства, т.е. образовывать мезофазу при плавлении. Поскольку кристаллическая упаковка предшествует мезофазе, естественно предположить, что какие-то специфические особенности кристаллической упаковки являются, с одной стороны, причиной формирования структурированного расплава (мезофазы), а с другой — определяют его специфику.

Поэтому представлялось важным исследовать кристаллическую упаковку потенциально мезоморфных соединений, опираясь на методы рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Настоящая работа состоит в изучении молекулярной и кристаллической структуры одного из фенилбензоатов, а именно $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_9\text{H}_{19}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Соединение получено этерификацией 4-метакрилоксибензойной кислоты с 4-*n*-нонилоксифенолом с использованием *N,N*-дициклогексилкарбодиимина в растворе дихлорметана согласно методике [1]. Продукт очищали в хроматографической колонке, а затем перекристаллизацией из этанола. Чистота продукта проверялась тонкослойной хроматографией: $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_5$. М 124.542.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллографические характеристики и параметры расфигуровки и уточнения структуры приведены в таблице.

Структура расфигурована прямым методом. Уточнение структуры проведено в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически, и они включены в окончательные этапы уточнения по модели наездника.

Координаты атомов и другие экспериментальные данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 1825117).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулярная структура. Строение молекулы показано на рис. 1. Молекула неплоская. Двугранный угол между плоскостями бензольных ко-

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $C_{26}H_{32}O_5$

Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, Cc , 4
$a, b, c, \text{\AA}$	54.52(2), 7.341(4), 5.828(3)
β , град	95.820(7)
$V, \text{\AA}^3$	2320.2(19)
D_x , г/см ³	1.215
Излучение; λ , $\text{\AA}$	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073
μ , см ⁻¹	0.083
T , К	120
Размер образца	$0.24 \times 0.12 \times 0.02$
Дифрактометр	Bruker SMART Apex-II
Тип сканирования	ω
Учет поглощения,	SADABS; 0.65, 0.75
$T_{\min}$, $T_{\max}$	
$\theta_{\max}$, град	27
Пределы h, k, l	$-69 \leq h \leq 28, -9 \leq k \leq 19,$ $-7 \leq l \leq 7$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), R_{int} /с $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	10 471/4989, 0.0792/ 2547
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число параметров	282
Параметр Флэка	-0.3(17)
R_1/wR_2 по N_1	0.1562/0.1676
R_1/wR_2 по N_2	0.0646/0.1314
S	0.962
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$	-0.23/0.28
Программы	SAINT [2], SADABS [2], Olex-2 [3]

лец C2—C7 (кольца *A*) и C8—C13 (кольцо *B*) равен $59.2(1)^\circ$. Сложноэфирная группа O1—C1—O2 практически копланарна бензольному кольцу *A* (двугранный угол равен $2.4(2)^\circ$) и повернута к плоскости кольца *B* на угол $60.7(1)^\circ$. Таким образом, указанная сложноэфирная группа находится в сопряжении с бензольным кольцом *A*. Вторая сложноэфирная группа O4—C23—O5 выведена из сопряжения с бензольным кольцом *A* — двугран-

ный угол между плоскостями O4—C23—O5/C2—C7 составляет $57.6(2)^\circ$.

Нонилокси-группа имеет протяженное практически плоское строение. Эта группа повернута к плоскости бензольного кольца *B* на малый угол ($10.5(2)^\circ$), что свидетельствует о сопряжении неподеленной пары атома кислорода O3 с бензольным кольцом *B*. Такая геометрия обычна для кристаллов мезогенных соединений, содержащих алкилокси-заместитель [4–10]. Все длины связей и валентные углы в молекуле обычны для мезогенных фенилбензоатов [6–9].

Кристаллическая упаковка. Отличительным свойством кристаллических упаковок мезогенных соединений является чередование в них рыхлых алифатических и плотных ароматических областей [4–10], что может приводить к аномальному плавлению таких соединений — плавление начинается по рыхлым областям.

Кристаллическая упаковка исследованного соединения показана на рис. 2. Из рисунка видно, что и в данной структуре упаковка разделяется на чередующиеся алифатические и ароматические области, причем первые из них имеют очень рыхлое строение. На рис. 3 показан фрагмент алифатической области с самыми короткими межмолекулярными расстояниями — короче $4.2 \text{ \AA}$. Только одно из них, C2...C26, соответствует вандер-ваальсовому контакту.

Но для того чтобы плавление действительно было аномальным, т.е. приводило бы к образованию мезофазы, необходимо выполнение следующего условия — в ароматических областях должны существовать структуроформирующие контакты. Такими контактами являются слабые направленные взаимодействия разных типов. В органических соединениях они представлены обычными водородными связями, слабыми водородными связями C—H...O, π -стэкинг, C—H... π , гетероатом...гетероатом взаимодействиями [11–15]. Эти слабые направленные взаимодействия могут не разрушаться при температуре плавления, обуславливая структурированность образовавшегося расплава, т.е. мезофазы.

Анализ ароматических областей кристалла не обнаруживает существования в них указанных

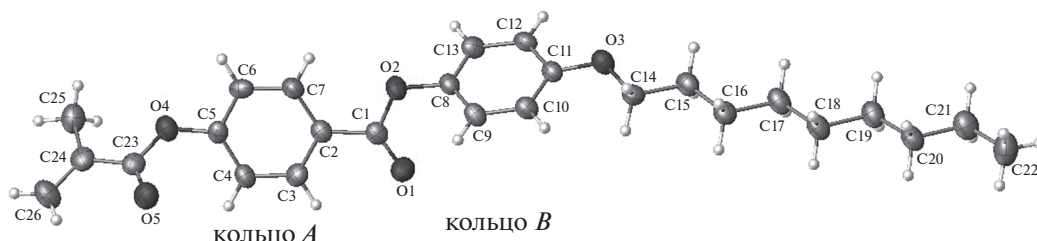


Рис. 1. Строение молекулы; эллипсоиды среднеквадратичных смещений атомов приведены на уровне вероятности 50%.

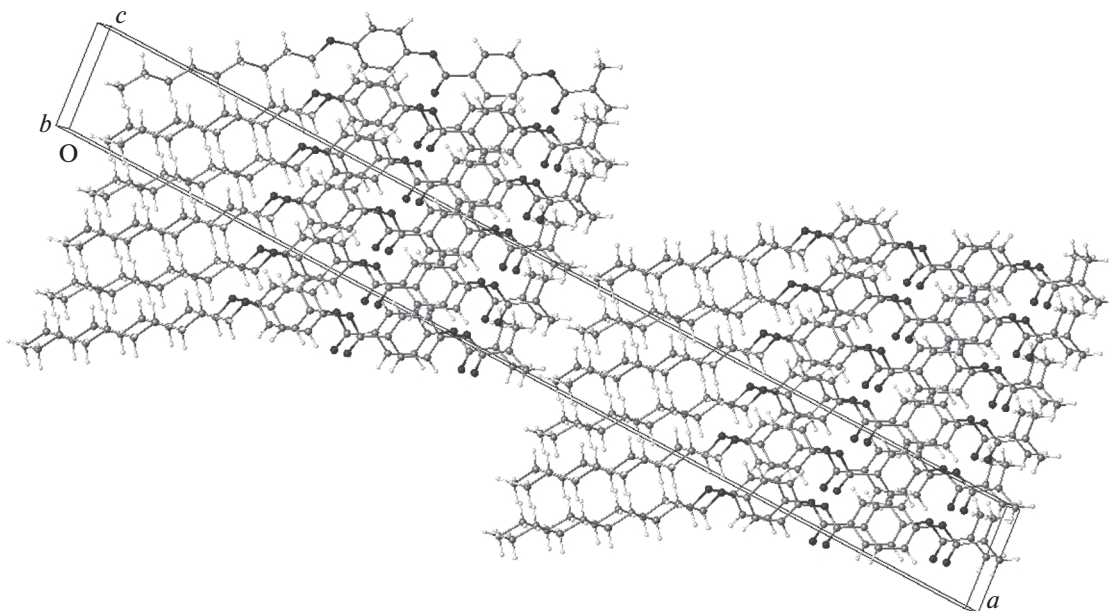


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки соединения.

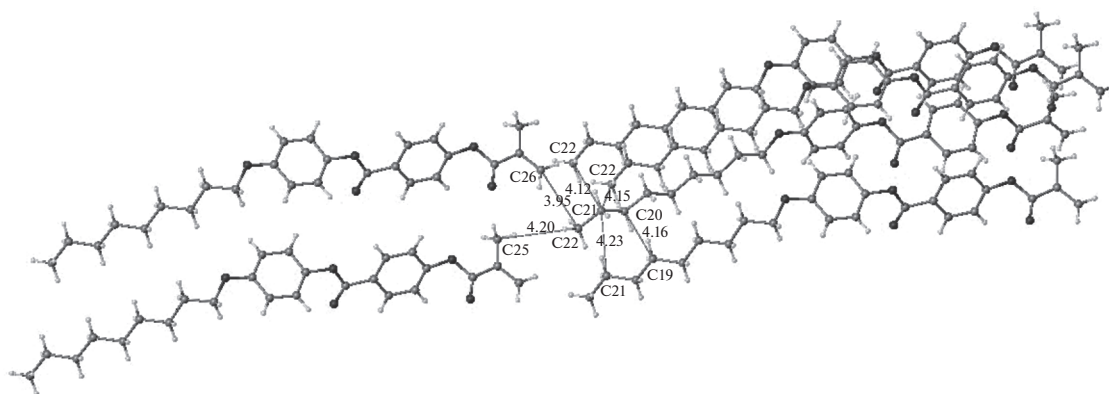


Рис. 3. Самые короткие межмолекулярные расстояния в алифатических областях кристалла; расстояния даны в Å.

направленных взаимодействий. По этой причине плавление данного кристалла не должно сопровождаться формированием мезофазы. Согласно калориметрическим данным соединение не является мезоморфным; оно плавится при температуре 72.2°C, давая изотропный расплав, при охлаждении которого при 59.2° образуется кристаллическая форма [1], т.е. данное соединение не образует мезофазу не только при плавлении, но и при охлаждении расплава.

Таким образом, формирование соединением мезофазы при плавлении кристалла определяется не только спецификой кристаллической упаковки, обусловленной чередованием рыхлых алифатических и плотных ароматических областей, но

и наличием в последних элементов структурированности (слабых направленных взаимодействий).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10273).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hassner A., Alexanian V. // *Tetrahedron Lett.* 1978. P. 4475.
2. Bruker (2008). APEX2, SADABS and SAINT. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
3. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.

4. Кочетов А.Н., Кузьмина Л.Г., Чураков А.В. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 1. С. 59.
5. Kuz'mina L.G., Navasardyan M.A., Churakov A.V., Howard J.A.K. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2016. V. 638. P. 60.
6. Константинов И.И., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 1. С. 89.
7. Kuz'mina L.G., Konstantinov I.I., Lermontova E.Kh. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2014. V. 588. P. 1.
8. Kuz'mina L.G., Konstantinov I.I., Churakov A.V., Navasardyan M.A. // Acta Cryst. E. 2017. V. 73. P. 1052.
9. Кузьмина Л.Г., Константинов И.И., Беззубов С.И. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 6. С. 478.
10. Кузьмина Л.Г., Кучерена Н.С. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 267.
11. Nangia A. // Cryst. Eng. Commun. 20024. V. 17. P. 93.
12. Muller-Dethlefs K., Hobza P. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 143.
13. Janiak Ch. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. P. 3885.
14. Chen Z., Lohr A., Saha-Moller Cr., Wurthner F. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 564.
15. Oxtoby N.S., Blake A.J., Champness N.R., Wilson C. // Cryst. Eng. Commun. 2003. V. 5(17). P. 82.