

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ И ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЗОМОРФНОГО 4-АЦИЛФЕНИЛ-4'-НОНИЛОКСИБЕНЗОАТА



© 2020 г. Л. Г. Кузьмина^{1,*}, И. И. Константинов^{2,**}, П. Калле¹, М. А. Навасардян¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 02.09.2019 г.

После доработки 02.09.2019 г.

Принята к публикации 07.10.2019 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурного анализа изучены структура и термические свойства мезоморфного фенилбензоата $\text{CH}_3\text{—C(O)—C}_6\text{H}_4\text{—OC(O)—C}_6\text{H}_4\text{—OC}_9\text{H}_{19}$ (**I**). Кристаллическая упаковка **I** типична для мезоморфных кристаллов: она построена из чередующихся рыхлых алифатических и плотных ароматических областей, в последних имеются слабые направленные взаимодействия типа $\text{C—H}\cdots\pi$. Согласно данным ДСК соединение **I** при плавлении не образует мезофазу. Она образуется только при охлаждении изотропного расплава. Отсутствие энантиотропного мезоморфизма у кристалла **I** объясняется разрушением при температуре плавления невалентных взаимодействий $\text{C—H}\cdots\pi$, которые могли бы обеспечить структурированность расплава.

DOI: 10.31857/S0023476120030194

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа продолжает систематические исследования потенциально мезоморфных органических соединений. В ней исследуются термическое поведение и кристаллическая структура еще одного из серии ранее изученных алкилзамещенных фенилбензоатов [1–8], а именно — 4-ацилфенокси-4'-нонилоксибензоата $\text{CH}_3\text{—C(O)—C}_6\text{H}_4\text{—OC(O)—C}_6\text{H}_4\text{—OC}_9\text{H}_{19}$ (**I**). Установлено, что гомологи этого класса соединений имеют радикально разное термическое поведение в отношении плавления или охлаждения расплава. Часть из них образует мезофазу как при плавлении, так и при охлаждении изотропного расплава (энантиотропный мезоморфизм), другие образуют ее только при охлаждении изотропного расплава (монотропный мезоморфизм), третьи вообще не проявляют мезоморфизма. Исследование **I** с помощью рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) предпринято с целью определения возможных причин таких различий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения. 4-Ацилфенил-4'-нонилоксибензоат получали реакцией между *n*-гид-

роксияцетофеноном и хлорангидридом 4-*n*-нонилоксибензойной кислоты по методике, описанной в [9]. Продукт очищали хроматографически на силикагеле с последующей перекристаллизацией из метанола. Чистоту продукта проверяли с помощью тонкослойной хроматографии.

ДСК-исследование. Образец из нескольких монокристаллов соединения помещали на оптическую ДСК-систему Linkam DSC600, снабженную микроскопом Olympus BX43, где измеряли термограмму соединения при скорости сканирования 5 град/мин.

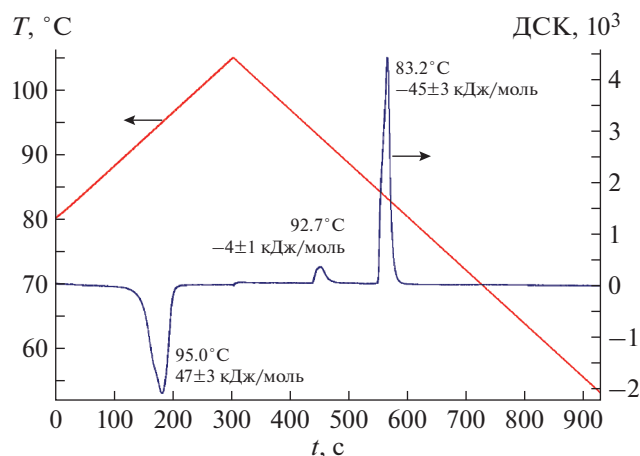
Рентгеноструктурный анализ. Бесцветные кристаллы **I** в виде бесформенных блоков получены путем кристаллизации из смеси растворителей толуол-ацетонитрил. Монокристалл **I** помещали на CCD-дифрактометр SMART Apex-II под потоком охлажденного азота и проводили измерение кристаллографических параметров и интенсивностей рентгеновских отражений (λMoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $T = 150 \text{ K}$). Обработку экспериментальных данных проводили по программе SAINT [10].

Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов (МНК) в анизотропном приближении. Положения ато-

Таблица 1. Кристаллографические параметры и параметры расшифровки и уточнения структуры

CCDC	1946203
Формула	$C_{24}H_{30}O_4$
<i>M</i>	382.48
Пр. гр., <i>Z</i>	$P\bar{1}$, 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	5.6740(2), 7.2618(3), 25.1737(10)
α , β , γ , град	93.3250(10), 95.0930(10), 91.0630(10)
<i>V</i> , Å ³	1031.12(7)
<i>D_x</i> , г/см ³	1.232
μ , см ⁻¹	0.082
<i>T</i> , К	150
Размеры кристалла, мм	0.44 × 0.38 × 0.34
<i>F</i> (000)	412.0
Число отражений:	
Измер./независ.	8924/4646
Число параметров	509
GoF	0.877
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (все отражения)	0.0404/0.1094
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0364/0.1049
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ⁻³	0.28/−0.15
Программы	SAINT [10], OLEX-2 [11], ShelXT [12] и XN [13].

мом водорода рассчитаны геометрически и включены в окончательное уточнение МНК в анизотропном приближении для неводородных ато-

**Рис. 1.** ДСК-кривая соединения I.

мов. Все атомы водорода уточняли по модели наездника.

Учет или неучет поправок на аномальное рассеяние атомов (пр. гр. *P1*) никак не отражается на окончательных характеристиках уточнения.

Кристаллографические параметры и параметры расшифровки и уточнения кристаллов приведены в табл. 1.

Расшифровку и уточнение структур проводили по программам OLEX-2 [11], ShelXT [12] и XN [13].

Данные о структуре депонированы в Кэمبرиджской базе структурных данных (CCDC № 1946203).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ДСК-кривая соединения I приведена на рис. 1. Соединение I проявляет монотропный мезоморфизм. Оно плавится при температуре 95.0°, образуя изотропную жидкость. Охлаждение расплава со скоростью 5 град/мин сопровождается появлением мезофазы при температуре 92.7°. При дальнейшем охлаждении наблюдается фазовый переход в твердую фазу при температуре 83.2°, которая существенно ниже температуры плавления соединения I. Получение переохлажденного расплава — типичное явление для мезогенных соединений. Не исключено, что оно обусловлено тем, что из расплава кристаллизуется новая модификация, отличная от той, которая получена из раствора, т.е. при более низкой температуре. Эта иная кристаллическая модификация должна обладать более рыхлой кристаллической упаковкой, что может объяснить ее более низкую температуру плавления.

Строение молекулы показано на рис. 2. Структура содержит две кристаллографически независимые формульные единицы.

Двугранный угол между плоскостями бензольных колец в первой независимой молекуле равен 53.2°, а во второй — 52.4°. В обеих молекулах сложноэфирная группа лежит в плоскости бензольного кольца C2...C7 (C2A...C7A), а ацильный заместитель — в плоскости кольца C8...C13 (C8A...C13A). Соответствующие длины связей, валентные и торсионные углы в независимых молекулах совпадают в пределах экспериментальной ошибки. Казалось бы, две молекулы имеют одинаковое строение. Однако их наложение по центральному бензольному кольцу (рис. 3), включая ближайшие заместители (O и COO), обнаруживает существенные различия, связанные со взаимной ориентацией молекулярных фрагментов.

Независимые молекулы связаны между собой псевдоплоскостью зеркального отражения; строгой плоскости *m* в данном кристалле, имеющем

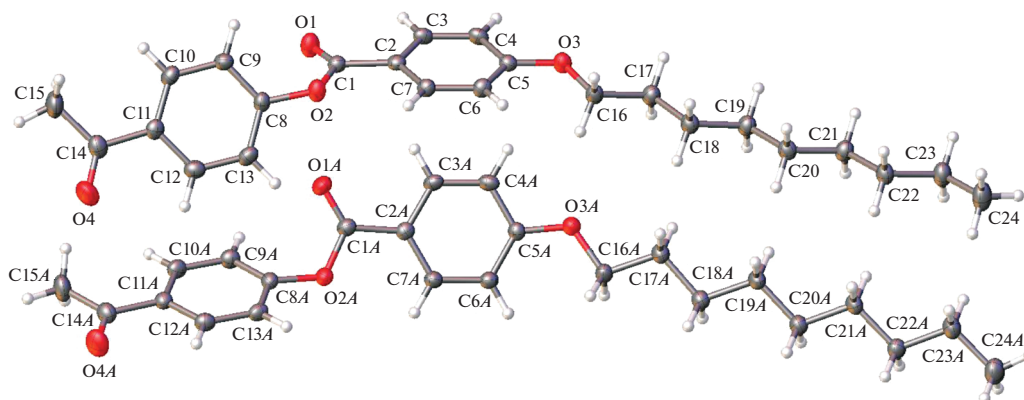


Рис. 2. Две кристаллографически независимые молекулы **I**; эллипсоиды анизотропных температурных отклонений атомов даны на уровне вероятности 50%.

пр. гр. $P\bar{1}$, не имеется. Совмещение двух независимых молекул по всем неводородным атомам (рис. 4) показывает, что торсионные углы С—С—С в алифатической цепи имеют небольшой разброс, свидетельствующий о некоторой конформационной свободе этого фрагмента.

Об этом также свидетельствует кристаллическая упаковка (рис. 5). В кристалле наблюдаются чередующиеся ароматические и алифатические области. Алифатические области имеют очень рыхлую упаковку. На рис. 6 в двух проекциях показаны кратчайшие межмолекулярные расстояния С...С, С...Н, О...Н и Н...Н между алифатическими цепями соседних молекул и для сравнения приведены отдельные короткие контакты с участием ароматических фрагментов.

Все расстояния между алифатическими цепями превышают принятые значения соответствующих ван-дер-ваальсовых контактов, что вообще характерно для кристаллов мезоморфных соединений.

В ароматических областях, напротив, осуществляется множество ван-дер-ваальсовых контактов. Кроме того, в данном кристалле обнаружены слабые направленные взаимодействия типа С—Н... π (рис. 7). Фрагменты С4А—Н и С6—Н независимых молекул приближены к связям С4—С5 и С2А—С7А соответствующих бензольных колец соседних молекул.

Как правило, для таких взаимодействий они осуществляются не со всей π -системой бензольного кольца, а только с ее периферическим фрагментом [14, 15]. Найденные расстояния Н...С (3.17, 2.87, 3.02 и 2.95 Å соответственно) лежат в характерных пределах. За счет этих взаимодействий молекулы объединены в цепи.

Таким образом, кристаллическая упаковка соединения обнаруживает все характерные признаки энантиотропного мезоморфа, а именно, разделение упаковки на рыхлые алифатические и плотные ароматические области и наличие в ароматических областях слабых направленных взаимодействий. Исходя из этого, для соединения **I** ожидалось формирование мезофазы при плавлении. Однако этого не происходит. Причиной отсутствия энантиотропного мезоморфизма у соединения **I**, имеющего кристаллическую упаковку, типичную для предшественника мезофазы, может являться разрушение существующих в кристалле вторичных связей С—Н... π в момент плавления. Именно эти взаимодействия могли бы быть необходимыми при формировании структуры мезофазы. Действительно, данное соединение имеет довольно высокую температуру плавления (95.0°). Отметим, что самые сильные из известных вторичных взаимодействий — водородные связи — разрушаются при 100° (точка кипения воды). Некоторое указание на такую возможность

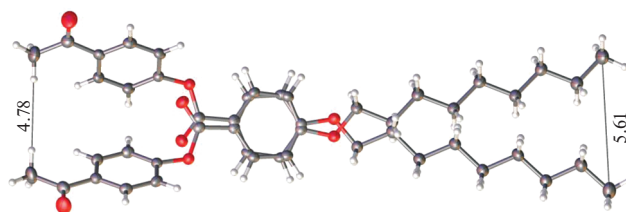


Рис. 3. Суперпозиция независимых молекул по атомам центрального бензольного кольца и ближайших заместителей (C1...C7, O1, O2, O3 и C1A...C7A, O1A, O2A, O3A).

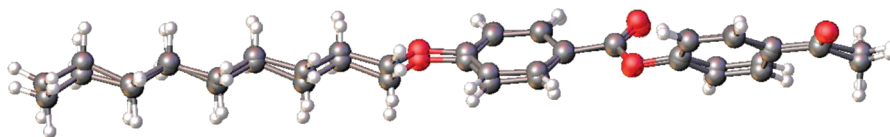


Рис. 4. Наложение двух независимых молекул по всем атомам.

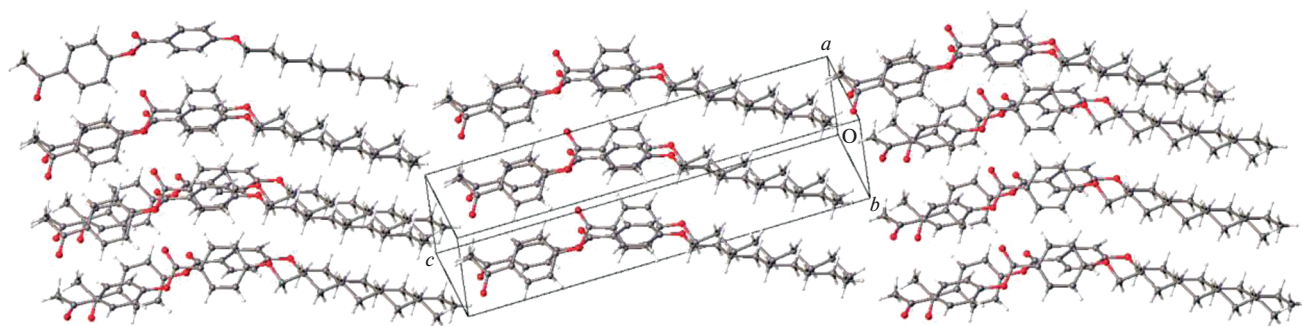


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки I.

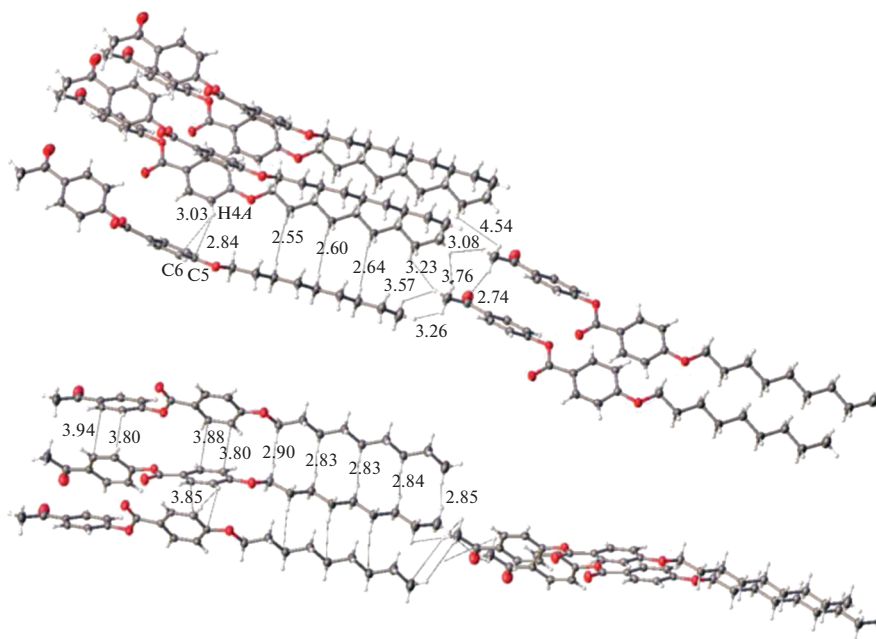


Рис. 6. Две проекции фрагмента кристаллической упаковки и кратчайшие расстояния между атомами соседних молекул.

следует из вида термограммы соединения. Пик плавления на термограмме асимметричен, причем его левый склон более пологий, что можно интерпретировать как сумму двух почти совпадающих

тепловых эффектов, связанных вначале с разрушением вторичных взаимодействий и на мгновение позже — плавлением кристалла. Наблюдение за кристаллом под микроскопом при его нагрева-

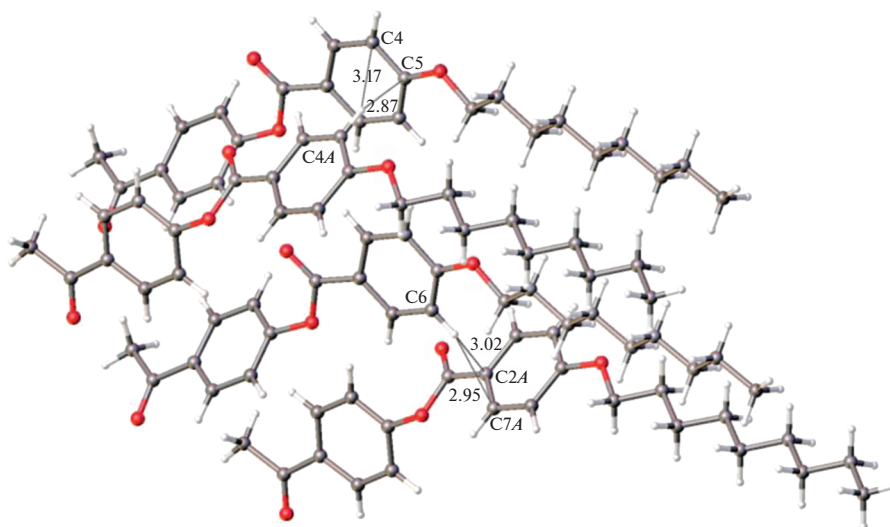


Рис. 7. Слабые направленные взаимодействия C—H...O.

нии также свидетельствует о появлении в поляризованном свете слабого оптического эффекта в момент достижения температуры плавления.

ВЫВОДЫ

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа установлено, что соединение I проявляет монокристаллический мезоморфизм. Отсутствие энантиотропного мезоморфизма в нем может быть объяснено разрушением при температуре, близкой к точке плавления кристалла, слабых направленных взаимодействий, необходимых для формирования структуры мезофазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10273). Образцы синтезированы и охарактеризованы И.И. Константиновым в рамках государственной программы ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гунина М.А., Лермонтова Э.Х., Пестов С.М., Кузьмина Л.Г. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 5. С. 816.
2. Константинов И.И., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 1. С. 89.
3. Кузьмина Л.Г., Гунина М.А., Чураков А.В., Пестов С.М. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 2. С. 234.
4. Kuz'mina L.G., Konstantinov I.I., Lermontova E.Kh. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2014. V. 588. P. 1.
5. Кузьмина Л.Г., Константинов И.И., Беззубов С.И. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 6. С. 478.
6. Kuz'mina L.G., Konstantinov I.I., Churakov A.V., Navasardyan M.A. // Acta Cryst. E. 2017. V. 73. P. 1052.
7. Kuz'mina L.G., Konstantinov I.I., Churakov A.V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2018. V. 664. P. 95.
8. Кузьмина Л.Г., Навасардян М.А., Константинов И.И. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 77. 10.1134/S002347611901017X
9. Konstantinov I.I., Amerik Y.B., Krentsel B.A., Polunin E.V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1974. V. 29. P. 1.
10. Bruker (2008). APEX2, SADABS and SAINT. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
11. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
12. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3.
13. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
14. Nangia A. // Cryst. Eng. Commun. 2002. V. 4. № 17. P. 93.
15. Janiak Ch. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. P. 3885.