

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ И ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПОТЕНЦИАЛЬНО МЕЗОМОРФНОГО  
4-[4-ОКТИЛОКСИ-2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)ЦИАНОАНИЛИНА

© 2020 г. Л. Г. Кузьмина<sup>1,\*</sup>, П. Калле<sup>1</sup>, И. И. Константинов<sup>2,\*\*</sup>, Э. Х. Лермонтова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 16.10.2019 г.

После доработки 16.10.2019 г.

Принята к публикации 11.11.2019 г.

Методом рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии изучен потенциально мезоморфный 4-[4-октилокси-2-гидроксибензилиден)цианоанилин  $C_8H_{17}OC_6H_3(OH)-CH=N-C_6H_4CN$  (I). Кристаллическая упаковка соединения не обнаруживает особенностей, типичных для мезоморфных кристаллов, что согласуется с данными калориметрии об отсутствии мезоморфных свойств у соединения I.

DOI: 10.31857/S0023476120040141

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением комбинированных исследований, основанных на методах рентгеноструктурного анализа (РСА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), гомологических рядов органических соединений, способных образовывать мезофазу при плавлении и/или охлаждении изотропного расплава. Эти исследования нацелены на более глубокое понимание природы мезофазы и причин, приводящих к ее формированию. Мезофаза – это особое агрегатное состояние вещества, промежуточное между жидкостью и кристаллом. Превращения кристалл–мезофаза–жидкость происходят как фазовые переходы, т.е. сопровождаются определенными тепловыми эффектами.

Впервые мезофаза как новое агрегатное состояние была описана ~130 лет назад [1], и за прошедшее время предпринимались многочисленные попытки создания ее теории [2–15]. Однако эти попытки до настоящего времени нельзя считать успешными, поскольку ни одна из существующих теорий не дает близких к экспериментальным значениям энтальпии фазовых переходов. Более того, не удается предсказать число фазовых переходов с участием мезофазы. Следовательно, модели мезофазы, положенные в основу теорий, не отражают каких-то ключевых ее особенностей, что делает актуальными дальнейшие структурные

и калориметрические исследования потенциально мезоморфных органических соединений.

Наиболее изучены из них алкил- и алкилоксибензоаты, а также алкил- и алкилоксисалицилиденанилины [16–21]. Многие из этих соединений являются мезоморфными и обнаруживают либо энантиоморфный, либо монотропный мезоморфизм, тогда как другие вообще не являются мезоморфными. Это относится даже к ближайшим представителям одного гомологического ряда. Для установления причин указанных различий в настоящей работе методами РСА и ДСК проведены исследования 4-[4-октилокси-2-гидроксибензилиден)цианоанилина  $C_8H_{17}OC_6H_3(OH)-CH=N-C_6H_4CN$  (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Соединение I синтезировали по реакции 3-гидрокси-4-алкилоксибензальдегида с соответствующим анилином в абсолютном этаноле по методике [22]. Реакционную смесь кипятили в течение 3 ч при перемешивании, а затем быстро отфильтровывали. Растворитель удаляли в процессе испарения. Продукт перекристаллизовывали из абсолютного этанола. Чистоту продукта проверяли методом тонкослойной хроматографии.

**Дифференциальная сканирующая калориметрия.** Образец, состоящий из небольшого числа кристаллов, помещали в оптическую систему ДСК

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры **I** (CCDC № 1910751)

Химическая формула	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<i>M</i> , г/моль	350.45
Пр. гр., <i>Z</i>	<i>P</i> $\bar{1}$ , 2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	5.8487(5), 11.1002(10), 15.0699(13)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , град	92.1680(10), 98.5470(10), 101.342(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	946.33(14)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	1.230
$\rho$ , см <sup>-1</sup>	0.079
<i>T</i> , К	150
Размеры кристалла, мм	0.42 × 0.26 × 0.12
<i>F</i> (000)	376.0
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-7 < <i>h</i> < 7, -15 < <i>k</i> < 15, -20 < <i>l</i> < 20
(sin $\theta$ / $\lambda$ ) <sub>max</sub>	1.193
Число отражений: измененных/независимых, <i>R<sub>int</sub></i>	10518/5003, 0.0340
Число параметров	237
<i>S</i>	1.025
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (все отражения)	0.0786/0.1332
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0468/0.1173
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ , э/Å <sup>3</sup>	-0.20/0.33
Программы	SAINT [23], Olex2 [24]

(Linkam DSC600), оснащенную микроскопом Olympus BX43, где исследовали термическое поведение соединения. Скорость нагрева составила 5 град/мин.

**Рентгеноструктурный анализ.** Монокристалл **I** исследован на CCD-дифрактометре Smart Apex-II в потоке охлажденного азота (излучение MoK $\alpha$ ,  $\lambda$  = 0.71073 Å, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Экспериментальные отражения обработаны по программе SAINT [23]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для всех атомов, кроме атомов водорода. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника. Кристаллографические параметры, а также параметры расшифровки и уточнения структуры **I** приведены в табл. 1. Все расчеты выполнены по программам Olex2 [24].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным ДСК соединение **I** плавится при 85.3°C; плавление не сопровождается образованием мезофазы. Охлаждение изотропного расплава также не сопровождается образованием мезофазы. Сразу образуется кристаллическая фаза, причем при более низкой температуре (73.7°C), чем температура плавления. Таким образом, данное соединение не является мезоморфным.

Образование переохлажденного расплава типично для жидкокристаллических соединений, но природа этого явления, насколько известно, в литературе не обсуждалась. Различие температур плавления и кристаллизации расплава соединения **I** можно объяснить формированием из расплава менее плотной модификации, чем исходный кристалл, полученный из раствора при комнатной температуре. Действительно, в расплаве алкильная цепочка молекулы в отличие от ее ароматического ядра обладает существенной конформационной подвижностью, что фактически означает увеличение ее эффективных размеров. Поэтому очертания и размеры молекулы **I** в расплаве и растворе различны, а значит, различаются геометрические требования к формированию кристаллического окружения. Это может быть причиной образования разных модификаций при кристаллизации из раствора и расплава. Высокотемпературная кристаллическая модификация с неизбежностью будет менее плотной и будет характеризоваться более низкой температурой плавления.

Строение молекулы **I** показано на рис. 1. Основной скелет молекулы почти плоский. Двугранный угол между плоскостями бензольных колец близок к нулю; его поворотная и наклонная компоненты равны 3.20(4)° и 0.45(4)° соответственно. Углеродный каркас алифатической цепочки плоский и почти копланарен бензольному кольцу C9...C14; поворотная и наклонная компоненты этого двугранного угла соответственно равны 0.44(7)° и 2.26(3)°. Согласно Кэмбриджскому банку структурных данных [25] двугранный угол между двумя бензольными кольцами в молекулах салицилиден-анилинов (156 примеров) варьируется в широких пределах (0°–56°). Это свидетельствует о том, что молекулы данного класса проявляют конформационную подвижность в отношении взаимного поворота бензольных колец. Например, двугранный угол между бензольными кольцами в 4-этоксисалицилиден-4'-метиланилине (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O–C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)–CH=N–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CH<sub>3</sub>) составляет 18.7° и 29.2° в двух кристаллографически независимых молекулах [20]. В других представителях того же гомологического ряда, а именно в 4-пропилоксисалицилиден-4'-бутиланилине (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O–C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)–CH=N–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) и 4-децилоксисалицилиден-4'-гекси-

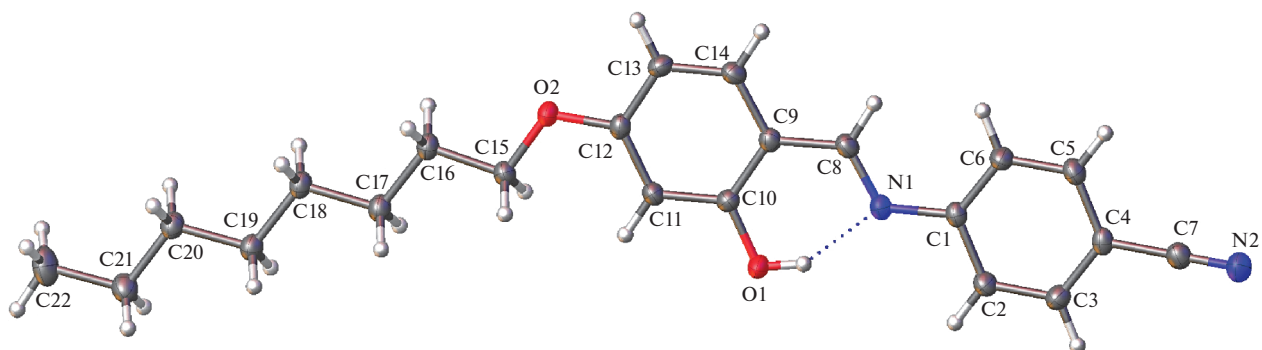


Рис. 1. Молекулярная структура кристалла I, эллипсоиды атомных смещений приведены на уровне вероятности 50%.

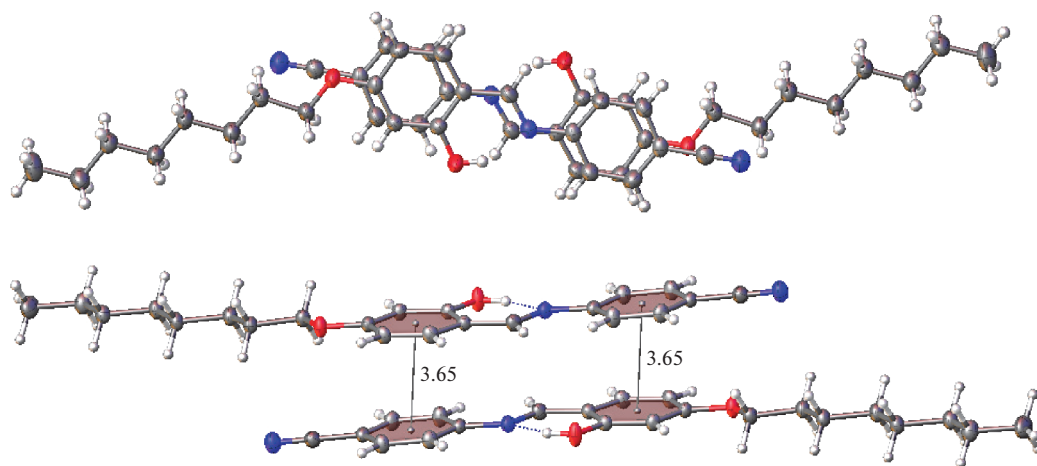


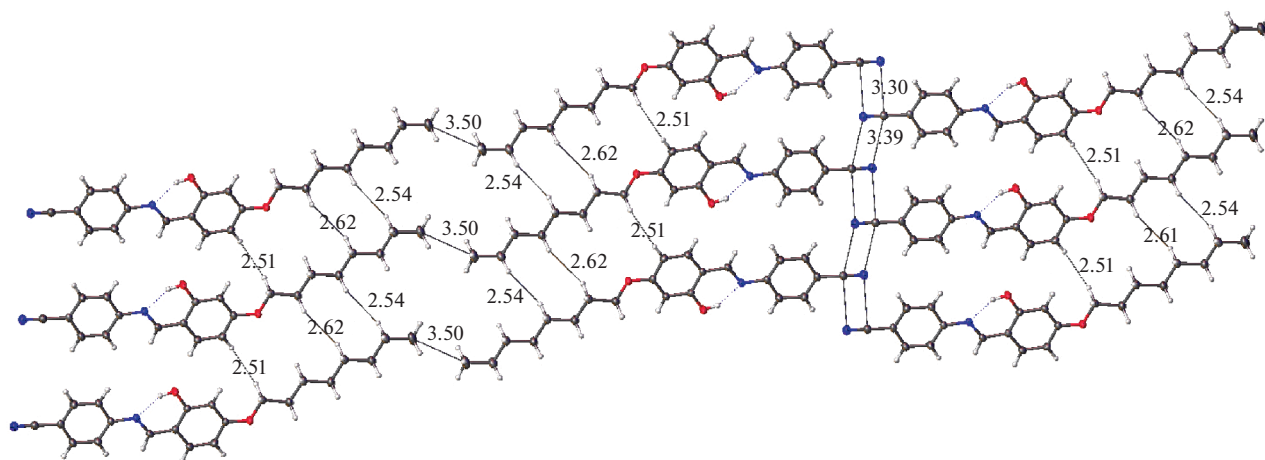
Рис. 2. Две проекции центросимметричного стэкинг-димера в кристаллической упаковке I.

ланилине, эти углы соответственно равны  $50.4^\circ$  и  $42.2^\circ$  [21].

Величина рассматриваемого двугранного угла в конкретной структуре определяется кристаллической упаковкой и/или электронными эффектами заместителей в молекуле. Конформационная подвижность салицилиден-анилиновых молекул подавляет тенденцию формирования  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг-взаимодействующих элементов упаковки (димеров, стопок). Действительно, в кристаллических упаковках упомянутых ранее 156 структур не обнаружено ни единого случая образования таких элементов. Введение в положение 4 салицилиден-анилиновой молекулы  $\pi$ -заместителя, например нитрильной группы (молекула I), должно усилить  $\pi$ -сопряжение по всему салицилиден-анилиновому каркасу молекулы, а значит, понизить конформационную подвижность и сделать молекулу более склонной к  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг-взаимодействиям кристаллической упаковки в процессе роста кристалла. Действительно, центросиммет-

рично связанный стэкинг-димер обнаружен в данном кристалле (рис. 2). В этом димере бензольные кольца эффективно проецируются друг на друга. Расстояние между центроидами бензольных колец соседних молекул ( $3.65 \text{ \AA}$ ) удовлетворяет  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг-взаимодействию.

Введение в молекулу салицилал-анилина нитрильной группы может сильно повлиять на формирование кристаллической упаковки не только вследствие уплощения геометрии молекулы, но и благодаря склонности этой группы образовывать вторичные связи с аналогичными группами соседних молекул. Обычно для таких направленных взаимодействий требуется антипараллельное расположение соседних CN-групп. На рис. 3 показан слой кристаллической упаковки, состоящий из бесконечных лент, образованных вторичными связями  $CN \cdots CN$ . Чередующиеся расстояния  $C \cdots N$  между соседними антипараллельными фрагментами CN составляют  $3.30$  и  $3.39 \text{ \AA}$ , что отвечает слабым направленным взаимодействиям.



**Рис. 3.** Слой кристаллической упаковки, включающий в себя бесконечные ленты. Межмолекулярные расстояния приведены в ангстремах.

Еще одной особенностью рассматриваемого слоя является то, что почти все межмолекулярные расстояния между атомами алифатических цепочек (Н...Н, С...Н, С...С) оказываются больше соответствующих сумм ван-дер-ваальсовых радиусов (~2.4, ~3.0, ~3.8 Å соответственно). И только одно расстояние С...С между концевыми атомами С22 соседних лент соответствует ван-дер-ваальсовому контакту (3.50 Å).

Рассматриваемый слой имеет все признаки кристаллической упаковки, типичной для мезоморфных соединений. Последняя построена из чередующихся плотно и рыхло упакованных областей. Рыхлые области образованы конформационно подвижными алифатическими цепочками, а плотные – жесткими ароматическими фрагментами молекул [16–21]. Только небольшое число контактов обнаруживается в “алифатических областях”, тогда как в плотно упакованных “ароматических областях” существует множество контактов, в том числе те, которые отвечают слабым направленным взаимодействиям (вторичным связям), а также ненаправленным дисперсионным контактам. Соединения, имеющие такую “разделенную” кристаллическую упаковку и множество слабых направленных взаимодействий, плавятся аномально с промежуточным образованием мезофазы, т.е. структурированной жидкости. Плавление начинается по рыхлым областям и приводит к разрушению дальнего порядка кристалла [26]. На начальном этапе плавления “ароматические” области сохраняют свою структурированность благодаря вторичным связям. Дальнейшее повышение температуры приводит к поэтапному разрушению всех типов вторичных

связей, что в итоге завершается переходом к изотропной жидкости.

Однако рассмотренные особенности строения мезоморфных кристаллов не воспроизводятся во всем объеме кристалла **I**, чему препятствует способ наложения слоев. Он определяется соотношением двух тенденций – стремлением к возникновению  $\pi$ – $\pi$ -стэкинг-взаимодействий между ароматическими кольцами соседних слоев и стремлением образовать типичную для мезоморфов “разделенную” кристаллическую упаковку. Эти две тенденции в данном случае оказались взаимоисключающими. Действительно, в геометрии рассмотренного слоя осуществившийся в кристалле **I** centrosymmetric способ наложения слоев, необходимый для формирования  $\pi$ – $\pi$ -стэкинг-взаимодействий между ароматическими кольцами соседних слоев, исключает возможность сближенного расположения алифатических областей соседних слоев. Таким образом, в процессе роста кристалла доминирует первая тенденция, что неизбежно приводит к возникновению кристаллической упаковки (рис. 4), не характерной для мезоморфов.

Усиление тенденции к  $\pi$ – $\pi$ -стэкинг-взаимодействию в кристаллической упаковке благодаря включению в пара-положение молекулы  $\pi$ -заместителя – нитрильной группы – хотя и создает дополнительные элементы, необходимые для увеличения степени структурированности мезофазы, но негативно влияет на возможность реализовать “разделенную” кристаллическую упаковку. Это объясняет, почему плавление кристалла **I** не сопровождается формированием мезофазы.

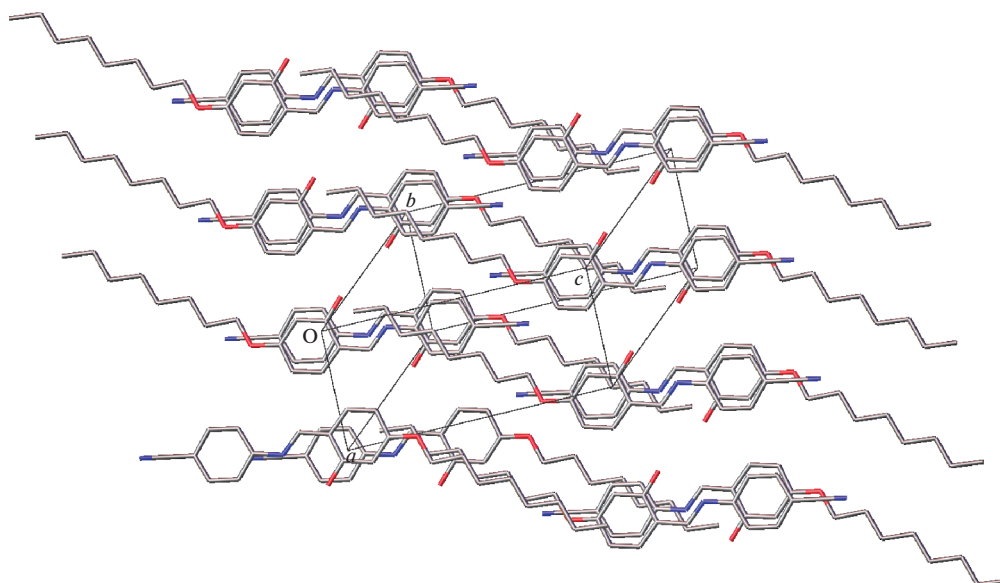


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки I.

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. Lehman O. // *Über Fließende Kristalle*. Z. Phys. Chem. 1889. В. 4. S. 462.
2. Maier W., Saupe A. // *Z. Naturforsch.* 1960. В. 15a. S. 287.
3. Humphries R.L., James P.G., Luckhurst G.R.J. // *Chem. Soc. Faraday Trans. II*. 1972. V. 68. P. 1031.
4. De Gennes P.G. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1973. V. 21. P. 49.
5. Mc Millan W.L. // *Phys. Rev. A*. 1973. V. 8. P. 1921.
6. Wulf A. // *Phys. Rev. A*. 1975. V. 1. P. 365.
7. Cotter M.A. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1983. V. 97. P. 29.
8. Osipov M.A. // *Handbook of Liquid Crystals* / Eds. Demus D. et al. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. P. 40.
9. Vertogen G., Jeu W.H. *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*. Berlin: Springer-Verlag, 1988. 324 p.
10. Gennes P.G., Prost J. *The Physics of Liquid Crystals*. New York: Oxford University Press, 1995. 616 p.
11. Velasco E., Mederos L., Sluckin T.J. // *Liq. Cryst.* 1996. V. 20. P. 399.
12. Singh S. // *Phys. Rep.* 2000. V. 324. № 2–4. P. 107.
13. Skoulios A., Guillon D. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1988. V. 165. P. 317.
14. Tschiersk C. // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. P. 1485.
15. Donnio B., Buathong S., Bury I., Guillon D. // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 1495.
16. Kuz'mina L.G., Konstantinov I.I., Lermontova E.K. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2014. V. 588. P. 1.
17. Кузьмина Л.Г., Константинов И.И., Беззубов С.И. // *Химия высоких энергий*. 2016. Т. 50. № 6. С. 453.
18. Kuz'mina L.G., Konstantinov I.I., Churakov A.V., Navasardyan M.A. // *Acta Cryst. E*. 2017. V. 73. P. 1052.
19. Kuz'mina L.G., Konstantinov I.I., Churakov A.V. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2018. V. 664. P. 95.
20. Кузьмина Л.Г., Навасардян М.А., Михайлов А.А. // *Кристаллография*. 2017. Т. 62. № 6. С. 889.
21. Кузьмина Л.Г., Навасардян М.А., Беззубов С.И. // *Кристаллография*. 2019. Т. 64. № 1. С. 72.
22. Yeap G-Y., Ha S-T., Lim Ph-L. et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2006. V. 452. P. 63.
23. Bruker (2008). APEX2, SADABS and SAINT. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
25. Groon C.R., Allen F.H. // *Angew. Chem.* 2014. V. 53. P. 662.
26. Kuz'mina L.G., Navasardyan M.A., Churakov A.V., Howard J.A.K. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2016. V. 638. P. 60.