

О.В. Носкова,
*А.В. Чураков,
*Л.Г. Кузьмина,
**Дж. А.К. Ховард,
Л.Ю. Аликберова,
С.М. Пестов

*Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова, РАН,

**Chemistry department, Durham University

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МЕЗОМОРФНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ.

II. СТРОЕНИЕ *p*-ЭТОКСИФЕНИЛ- *p*'-ПЕНТИЛБЕНЗОАТА

УДК: 532.783:548.737

Методом РСА при 120,0 К и 296,0 К исследован *p*-этоксифенил-*p*'-пентилбензоат (1), обладающий мезофазой. Установлено взаимное расположение и наличие сопряжения бензольных колец и карбоксильной группы и ориентация бензольных колец соседних молекул.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее проведено исследование структуры двух соединений *n*-бутилоксифенил-*n*'-гексилокси-бензоата и *n*-гексилоксифенил-*n*'-бутилоксибензоата из класса ароматических сложных эфиров, которые обладают жидкокристаллическими свойствами [1]. В продолжение этих исследований в настоящей работе мы описываем результаты исследования структуры нового представителя этого класса соединений. Поскольку эти исследования имеют конечной целью создание модели структурного перехода от кристаллической фазы в нематическую, представляло особый интерес изучить структуру данного соединения не только при низких температурах, но также и при комнатной температуре. Поскольку температура плавления соединения невысока (62,6°C), мы предполагали на основе качественного сопоставления эллипсоидов тепловых колебаний атомов прийти к заключению о том, какие из молекулярных фрагментов приобретают большую подвижность при плавлении.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Бесцветные монокристаллы *n*-этоксифенил-*n*'-пентилбензоата (1), обладающего нематической мезофазой в узком интервале температур, выращены из раствора этилацетата. Температуры

фазовых переходов (*K* 62.6 *N* 63.3 *L*) определены методом ДТА [2] и находятся в хорошем соответствии с ранее полученными данными: *K* 63.0 *N* 63.4 *L* [3]. Параметры кристаллической ячейки, детали рентгеноструктурного эксперимента, а также расшифровки и уточнения структуры при двух температурах приведены в табл. 1. Монокристалл, имеющий форму плоской иглы, покрыли перфторированным маслом и поместили на дифрактометр с координатным детектором Bruker SMART CCD (излучение MoK α) при температурах 120,0(2) К и 296,0 К. Сканирование экспериментальных отражений проводилось в режиме 15 сек. на ступень в обоих случаях.

Структура расшифрована прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов (МНК) по F^2 . В разностном синтезе выявлены все атомы водорода. Окончательное уточнение структур МНК проведено в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. В низкотемпературном эксперименте атомы водорода уточнялись в изотропном приближении, а в эксперименте при комнатной температуре – по схеме «наездника». Все расчеты выполнены по программам SHELXS-86 [4] и SHELXL-97 [5].

Координаты атомов и другие экспериментальные данные депонированы в CCDC под регистрационным номером 231674 и 231675 для двух температур. Копия данных имеется в свободном доступе. Координаты неводородных атомов для низкотемпературного эксперимента приведены также в табл. 2

Таблица 1. Кристаллографические параметры и параметры расшифровки и уточнения структуры **1**.

Формула соединения	$C_{20}H_{24}O_3$	$C_{20}H_{24}O_3$
Молярная масса (кг/кмоль)	312,39	312,39
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
$a, \text{Å}$	5,5131(3)	5,5313(8)
$b, \text{Å}$	12,0565(6)	12,0568(18)
$c, \text{Å}$	14,2550(6)	14,521(2)
$\alpha, \text{град}$	112,000(2)	108,721(7)
$\beta, \text{град}$	93,797(2)	93,660(7)
$\gamma, \text{град}$	97,094(1)	95,477(6)
$V, \text{Å}^3$	865,25(7)	908,4(2)
Z	2	2
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1,199	1,142
$F(000)$	336	336
$\mu(\text{MoK}\alpha), \text{мм}^{-1}$	0,079	0,075
Размер кристалла, мм	0,44 x 0,10 x 0,06	0,44 x 0,10 x 0,06
Температура, К	120,0(2)	296,0(2)
Излучение, Å	Mo $K\alpha(0,71073)$	Mo $K\alpha(0,71073)$
Тип/область сканирования по θ , град.	$\omega / 1,55 - 28,98$	$\omega / 1,49 - 28,99$
Интервалы индексов отражений	$-7 \leq h \leq 7, -16 \leq k \leq 12, -19 \leq l \leq 19$	$-7 \leq h \leq 7, -16 \leq k \leq 14, -19 \leq l \leq 15$
Измерено отражений	6223	5315
Независимых отражений	4346 [$R(\text{int}) = 0,0241$]	4346 [$R(\text{int}) = 0,0335$]
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4034	4136
Переменных уточнения	305	208
R-факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0549, wR_2 = 0,1514$	$R_1 = 0,1207, wR_2 = 0,3460$
По всем отражениям	$R_1 = 0,0733, wR_2 = 0,1660$	$R_1 = 0,1852, wR_2 = 0,3811$
Добротность по F^2	1,132	1,167
Остаточная электронная плотность, min/max, $e/\text{Å}^3$	0,414 / -0,245	0,509 / -0,327

Таблица 2. Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и их эквивалентные изотропные температурные факторы ($\times 10^3, \text{Å}^2$) для структуры **1**.

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
O(1)	11099(2)	1882(1)	2059(1)	30(1)	C(10)	9358(3)	2520(1)	-583(1)	21(1)
O(2)	7386(2)	995(1)	1126(1)	24(1)	C(11)	7665(3)	3323(1)	-435(1)	19(1)
O(3)	7539(2)	4106(1)	-925(1)	23(1)	C(12)	5909(3)	3356(1)	241(1)	21(1)
C(1)	9272(3)	1137(1)	1852(1)	20(1)	C(13)	5865(3)	2593(1)	769(1)	22(1)
C(2)	8744(3)	256(1)	2346(1)	19(1)	C(14)	9247(3)	4079(1)	-1652(1)	23(1)
C(3)	10558(3)	249(1)	3075(1)	22(1)	C(15)	8622(4)	4948(2)	-2134(1)	31(1)
C(4)	10141(3)	-544(1)	3569(1)	24(1)	C(16)	7526(3)	-2236(2)	3866(1)	27(1)
C(5)	7933(3)	-1350(1)	3346(1)	21(1)	C(17)	5270(3)	-2148(1)	4443(1)	23(1)
C(6)	6133(3)	-1332(2)	2614(1)	25(1)	C(18)	5010(3)	-3034(1)	4978(1)	23(1)
C(7)	6520(3)	-540(1)	2117(1)	22(1)	C(19)	2885(4)	-2909(2)	5610(2)	40(1)
C(8)	7566(3)	1801(1)	616(1)	20(1)	C(20)	2677(5)	-3749(2)	6183(2)	45(1)
C(9)	9301(3)	1753(1)	-50(1)	22(1)					

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА

Строение молекулы при низкой температуре и нумерация атомов даны на рис. 1. Длины связей и валентные углы в ней приведены в табл. 3. Строение молекулы при комнатной температуре представлено на рис. 2. Сопоставление двух рисунков показывает, что с ростом температуры увеличиваются размеры

тепловых эллипсоидов всех атомов. Однако наиболее отчетливо этот эффект проявляется у атомов алифатических фрагментов. Тепловое движение концевых атомов алифатических фрагментов становится сильно анизотропным, тогда как эллипсоиды тепловых колебаний бензольных колец близки к сферам.

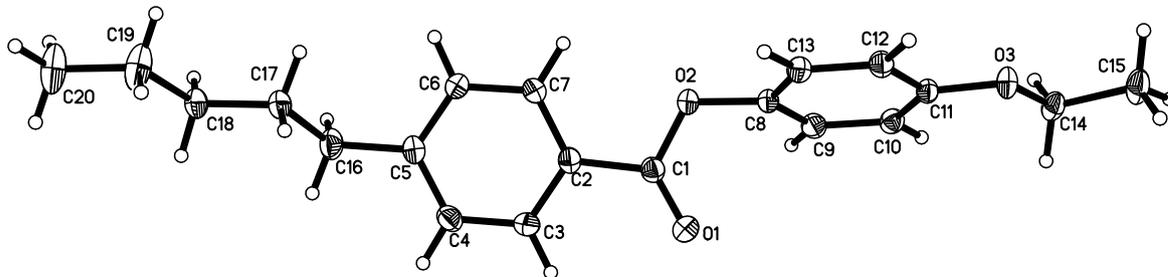


Рис. 1. Молекулярная структура в тепловых эллипсоидах при 120 К.

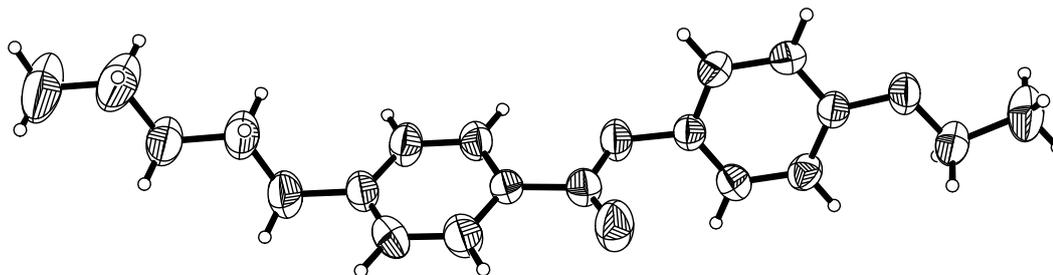


Рис. 2. Молекулярная структура в тепловых эллипсоидах при 296 К.

В молекуле исследованного соединения, как и в молекулах двух ранее изученных нами жидкокристаллических сложных ароматических эфиров [1], плоскость одного бензольного кольца практически копланарна плоскости карбоксильной группы (двугранный угол составляет $3,5^\circ$), тогда как плоскость второго бензольного кольца развернута по отношению к плоскости этой группы на большой угол. В данной молекуле этот угол равен $65,9^\circ$.

Копланарность карбоксильной группы и бензольного кольца C(2)...C(7) обусловлена эффектом сопряжения, которое осуществляется вопреки сильным стерическим отталкиваниям между орто-атомами водорода бензольного кольца и соответствующими атомами кислорода. Электронное влияние сложноэфирной группы сказывается и на распределении

длин связей в рассматриваемом бензольном кольце, в котором наблюдается небольшое, но систематическое (в сторону пара-хиноидной структуры) возмущение длин связей. Действительно, связи C(3)-C(4) и C(6)-C(7) систематически укорочены ($1,392(2)$ Å обе). Остальные длины связей в этом кольце изменяются в пределах $1,396(2) - 1,399(2)$ Å.

В карбоксильной группе формально ординарная связь C(1)-O(2) имеет длину $1,364(2)$ Å, а формально двойная связь C(1)=O(1) – $1,203(2)$ Å. Длина связи C(1)-C(2) составляет $1,491(2)$ Å. Эти значения соответствуют обычным для ароматических сложных эфиров [6]. Обычным также является и искажение валентных углов при ключевом атоме C(1) сложноэфирной группы [O(1)-C(1)-O(2) $123,8(1)$, O(1)-C(1)-C(2) $125,3(1)$, O(2)-C(1)-C(2) $110,9(1)^\circ$] [6, 7].

Таблица 3. Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град) в молекуле.

Связь	d	Связь	d
O(1)-C(1)	1,203(2)	C(6)-C(7)	1,392(2)
O(2)-C(1)	1,364(2)	C(8)-C(9)	1,383(2)
O(2)-C(8)	1,413(2)	C(8)-C(13)	1,389(2)
O(3)-C(11)	1,373(2)	C(9)-C(10)	1,399(2)
O(3)-C(14)	1,440(2)	C(10)-C(11)	1,396(2)
C(1)-C(2)	1,491(2)	C(11)-C(12)	1,404(2)
C(2)-C(3)	1,396(2)	C(12)-C(13)	1,390(2)
C(2)-C(7)	1,397(2)	C(14)-C(15)	1,512(2)
C(3)-C(4)	1,392(2)	C(16)-C(17)	1,528(2)
C(4)-C(5)	1,397(2)	C(17)-C(18)	1,527(2)
C(5)-C(6)	1,399(2)	C(18)-C(19)	1,513(2)
C(5)-C(16)	1,516(2)	C(19)-C(20)	1,520(2)
Угол	ω	Угол	ω
C(1)-O(2)-C(8)	117,7(1)	C(9)-C(8)-C(13)	121,6(1)
C(11)-O(3)-C(14)	117,6(1)	C(9)-C(8)-O(2)	120,7(1)
O(1)-C(1)-O(2)	123,8(1)	C(13)-C(8)-O(2)	117,6(1)
O(1)-C(1)-C(2)	125,3(1)	C(8)-C(9)-C(10)	119,5(1)
O(2)-C(1)-C(2)	110,9(1)	C(11)-C(10)-C(9)	119,5(1)
C(3)-C(2)-C(7)	119,6(1)	O(3)-C(11)-C(10)	124,5(1)
C(3)-C(2)-C(1)	117,7(1)	O(3)-C(11)-C(12)	115,3(1)
C(7)-C(2)-C(1)	122,7(1)	C(10)-C(11)-C(12)	120,2(1)
C(4)-C(3)-C(2)	119,9(1)	C(13)-C(12)-C(11)	119,9(1)
C(3)-C(4)-C(5)	121,2(1)	C(8)-C(13)-C(12)	119,2(1)
C(4)-C(5)-C(6)	118,1(1)	O(3)-C(14)-C(15)	107,3(1)
C(4)-C(5)-C(16)	120,8(1)	C(5)-C(16)-C(17)	115,2(1)
C(6)-C(5)-C(16)	121,0(1)	C(18)-C(17)-C(16)	112,7(1)
C(7)-C(6)-C(5)	121,3(1)	C(19)-C(18)-C(17)	113,7(1)
C(6)-C(7)-C(2)	119,8(1)	C(18)-C(19)-C(20)	114,1(1)

Большой разворот второго бензольного кольца C(8)...C(13) по отношению к сложноэфирной группе свидетельствует об отсутствии сопряжения между этими фрагментами молекулы. При этом длина связи O(2)-C(8), равная 1,413(2) Å, увеличена по сравнению с длиной формально ординарной связи O(2)-C(1) сложноэфирного фрагмента, в котором существует значительная делокализация π -электронной плотности по фрагменту O=C—O.

Длины связей C-C во втором бензольном кольце C(8)...C(13) варьируют в пределах 1,383(1) – 1,404(2) Å, причем не обнаруживается никакой систематичности в их изменении, что свидетельствует о слабом электронном влиянии заместителей этого кольца на его геометрию.

Боковая цепь O(3)-C(14)-C(15) практически копланарна плоскости бензольного кольца C(8)...C(13). Торсионный угол C(11)-O(3)-C(14)-C(15) ($176,1^\circ$) соответствует транс-конформации этого фрагмента. Такая ориентация, по-видимому, обусловлена участием неподеленной электронной пары атома кислорода O(3), находящейся на p -орбитали во взаимодействии с π^* -системой бензольного кольца. Вывод об sp^2 -гибридном состоянии атома кислорода можно сделать на основании величины его валентного угла, равного $117,6(1)^\circ$, а также длины связи O(3)-C(11), равной 1,373(2) Å. Последняя оказывается короче, чем связь O(2)-C(8), соответствующая отсутствию сопряжения неподеленной электронной пары атома O(2) с кольцом C(8)...(13), а sp^3 -гибридизации атома кислорода обычно

соответствуют углы, близкие к $111 - 113^\circ$ [6, 7] наблюдающиеся в простых алифатических эфирах, включая краун-эфиры.

Алифатический заместитель первого бензольного кольца C(16)...C(20) имеет конформацию плоского зигзага.

Торсионные углы вокруг связей C(16)-C(17) $-178,1^\circ$, C(17)-C(18) $176,3^\circ$ и C(18)-C(19) $-177,5^\circ$ соответствуют транс конфигурации. Этот почти плоский фрагмент повернут к плоскости бензольного кольца C(2)...C(7) на угол $58,4^\circ$.

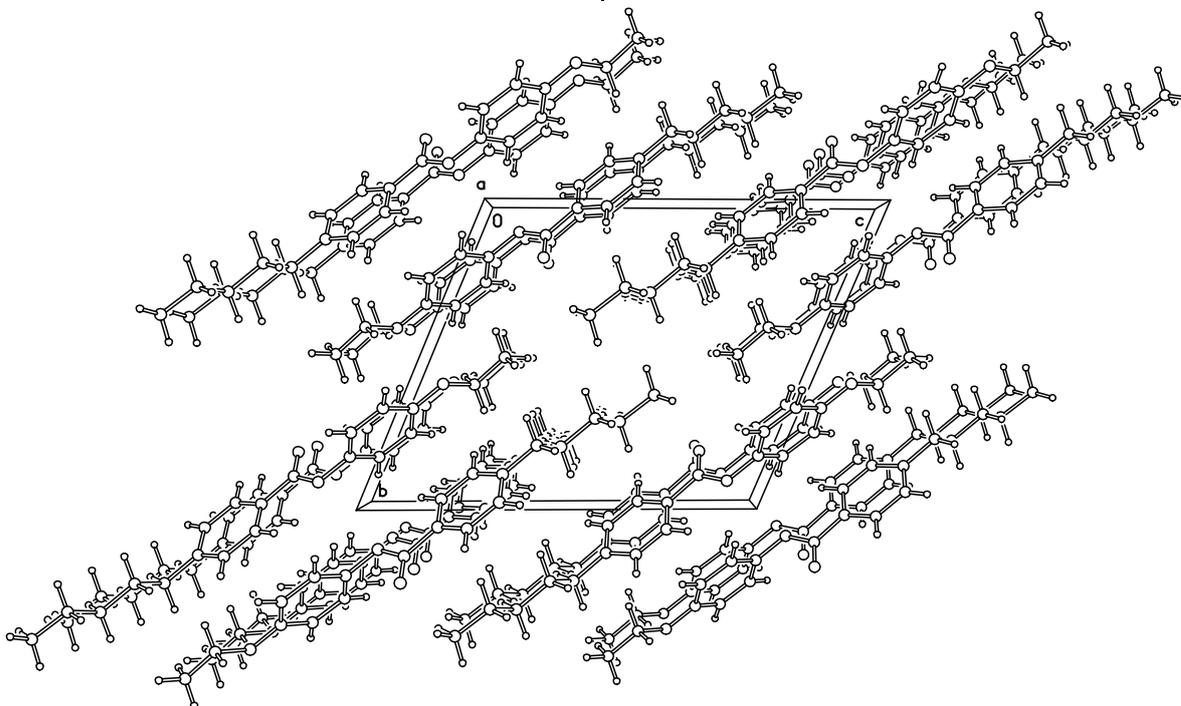


Рис. 3. Общий вид кристаллической упаковки в проекции вдоль оси *a*.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ УПАКОВКА

На рис. 3 показана упаковка молекул в кристалле в проекции вдоль самой короткой оси *a*. Отчетливо видно, что молекулы в кристалле ориентированы своими длинными осями вдоль диагонали *bc*. Бензольные кольца контактируют с одной стороны с бензольными кольцами соседних молекул, а с другой - с алифатическими фрагментами соседних молекул.

В кристалле отсутствует стопочная укладка ароматических фрагментов, что хорошо видно на рис. 4, где фрагмент кристаллической упаковки показан в проекции на плоскость кольца C(8)...C(13) одной из молекул. Молекулы в ряду А, В, С, а также D, Е, F связаны между собой трансляцией вдоль оси *a*. Пары молекул А – D, В – Е и С – F связаны между собой центрами симметрии.

Отметим кажущееся сближенным расположение одноименных атомов кислорода типа O(2) молекул, объединенных центрами симметрии

[O(2A)...O(2D), O(2B)...O(2E), или O(2C)...O(2F)]. Однако расстояние между ними, равное $3,813 \text{ \AA}$, слишком велико, чтобы предположить существование слабого специфического взаимодействия.

Иначе обстоит дело с взаимным расположением ароматических колец пары centrosymmetrically связанных молекул. В силу указанной симметрии взаимного расположения этих молекул, двугранный угол между плоскостями близко расположенных колец соседних молекул в точности равен двугранному углу между бензольными кольцами в самой молекуле, то есть составляет $62,5^\circ$. Такое близкое к перпендикулярному взаимное расположение бензольных колец двух соседних молекул, согласно неэмпирическому квантовохимическому расчету, отвечает минимуму энергии [8]. Стабилизация такой геометрии обусловлена слабым взаимодействием C–H...π, которое рассматривается как слабая водородная связь между C–H группой, являющейся слабой кислотой, и

π -системой, являющейся слабым основанием [9]. Эта геометрия благоприятна и для аттрактивного квадруполь-квадрупольного взаимодействия [10]. Все эти специфические взаимодействия, определяющие тип упаковки молекул в кристалле являются слабыми. Соответствующие межмолекулярные контакты соответствуют суммам ван-дер-ваальсовых радиусов. В частности, например,

расстояния от атома C(7A) и атома водорода при нем до плоскости бензольного кольца C(8D)...C(13D), равные 2,88 и 3,57 Å, соответственно близки к величинам ван-дер-ваальсовых контактов.

Авторы выражают признательность РФФИ (проект 01-03-32474) и Royal Society of Chemistry (RSC Journal Grants for International Authors для Л.Г.К) за финансирование данной работы.

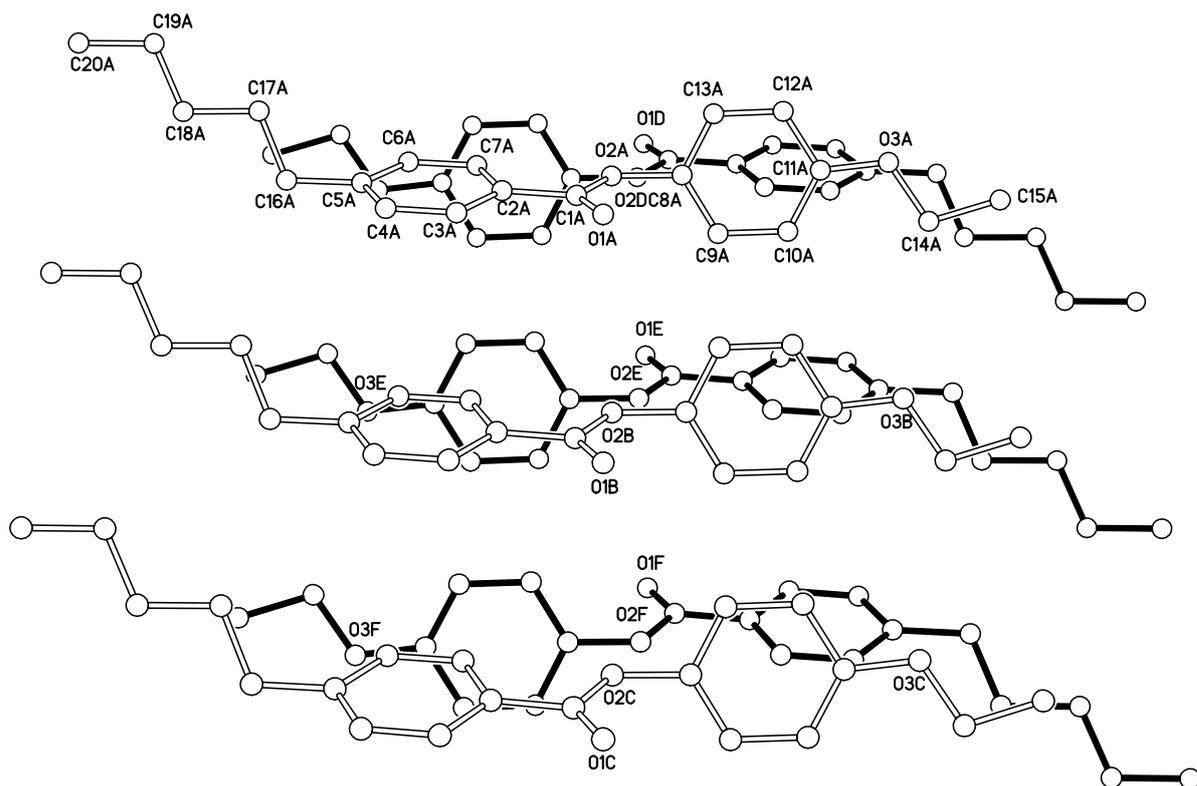


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки, показывающий взаимную ориентацию соседних молекул; буквенный символ в номере атома обозначает принадлежность атома к разным молекулам (типа А, В, ...F).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Носкова О.В., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г., Ховард Дж.А.К., Молочко В.А., Пестов С.М. //Кристаллография. 2003. Т. 48. № 4. С. 687.
2. Молочко В.А., Болотин Б.М., Курдюмов Г.М. /В кн.: Иваново: Ив.ГУ. 1976. с. 111.
3. Neubert M.E., Carlino L.T., Fishel D.L., D'Sidocky R.M. //Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 59. P. 253.
4. Sheldrick G.M. //Acta Crystallogr. A. 1990. V. 46. P. 467.
5. Sheldrick G.M. SHELXL-93 - Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Guttingen. Germany. 1997.
6. Allen F.H., Kennard O., Watson D.V. et al. //J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1987. P. S1.
7. Allen F.H., Kennard O. //Chem. Des. Aut. News. 1993. V. 8. P. 1.
8. Müller-Dethlefs K., Hobza P. //Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 143.
9. Takahashi H., Tsuboyama S., Umezawa Y. et al. //Tetrahedron. 2000. V. 56. P. 6185.
10. Hobza P, Selzle H.L., Schlag E.W. //Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 1767.