

УДК 532.783: 548.737

С. М. Пестов, А. Н. Кочетов, Н. С. Рукк, Л. Г. Кузьмина, Н. С. Кучерепа**

АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫЕ КИСЛОТЫ. I. СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ФАЗ

ALKYLOXYBENZOIC ACIDS. I. STRUCTURE OF SOLID PHASES

Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова, кафедра неорганической химии.

119571 Москва, пр. Вернадского, 86. E-mail: pestovsm@yandex.ru

* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
117907 Москва, Ленинский пр., 31

Рассмотрены особенности строения кристаллических фаз мезогенных алкилоксибензойных кислот. Приведены параметры кристаллических решеток для шести кислот (алкил: бутил, пентил, гексил, гептил, нонил и додецил; рентгеноструктурный анализ, $MoK\alpha$ излучение при 120 K). Обнаружено понижение плотности упаковки при удлинении алкильной цепи мезогенов. Проведено сравнение результатов квантово-химических расчетов и данных РСА.

Special features of crystalline structures of mesogenic alkyloxybenzoic acids are discussed. X-ray data of six acids (alkyl: butyl, pentyl, hexyl, heptyl, nonyl, dodecyl, radiation $MoK\alpha$ at 120 K) are obtained. Decreasing of the packing factor at increasing of alkyl chain of mesogen is revealed. Results of semi-empirical calculations and X-ray data are compared.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, данные РСА, строение кристаллических фаз

Key words: liquid crystal, X-ray data, crystal structure

Первая работа, посвященная исследованию строения твердых фаз жидких кристаллов (ЖК), была выполнена в 1933 году [1]. В настоящее время строение кристаллических фаз мезогенов представляет интерес как с позиции исследования твердофазного полиморфизма [2, 3], так и с точки зрения изучения взаимосвязи строения кристаллов и образования определенного типа мезофаз [3 – 5]. В данной работе в качестве мезогенов были выбраны *n*-алкилоксибензойные кислоты (АОБК), которые представляют интерес в связи с возможностью образования аддуктов за счет системы водородных связей (см. напр., [6]).

Экспериментальная часть

Кристаллы шести *n*-алкилоксибензойных кислот (алкил: бутил, пентил, гексил, гептил, нонил и додецил) были получены из растворов в этаноле или гексане методом изотермического выпаривания при комнатной температуре. Бесцветные монокристаллы соединений, покрытые перфторированным маслом, были помещены в дифрактометр

с координатным детектором Bruker SMART CCD (излучение $\text{MoK}\alpha$, температура эксперимента: 120(2) К). Сканирование экспериментальных отражений проводилось в режиме 10 с на ступень. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов (МНК) по F^2 в анизотропном приближении. Окончательное уточнение структур МНК проведено в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов и в изотропном приближении для атомов водорода. Расчеты выполнены по программам SHELXS-86 и SHELXL-97 [7].

Таблица 1

Параметры кристаллических решеток *n*-алкилоксибензойных кислот (R-O-Ph-COOH)

R	T [К] *	Простр. группа, z	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β ° (α, γ)	Лит.
1	2	3	4	5	6	7	8
CH ₃		P2 ₁ /a 4	16,87(7)	10,99(5)	4,00(3)	95,8	8
		P2 ₁ /a 4	16,98(3)	10,95(2)	3,98(1)	98,7	9
C ₂ H ₅		C2/c 8	27,148(4)	4,013(1)	21,787(3)	135,97	10
		C2/c / Cc 8	27,24(8)	4,03(3)	19,03(3)	127,3	8
C ₃ H ₇		P2 ₁ /c 4	15,28(6)	7,50(4)	8,19(4)	94,8	8
	298	P2 ₁ /c 4	15,303(2)	7,491(1)	8,177(1)	95,70	11
C ₄ H ₉		P $\bar{1}$ 4	7,744(1)	10,676(2)	14,278(2)	108,42 95,54 102,63	12
		P1/ P $\bar{1}$ 2	6,86(4)	7,60(4)	10,52(4)	98,7 81,5 81,5	8
	120(2)	P $\bar{1}$ 4	7,5385(3)	10,7529(4)	13,7948(6)	75,779(2) 77,536(2) 77,366(2)	
C ₅ H ₁₁	298	P2 ₁ 4	16,099(5)	7,357(2)	10,018(3)	102,89	11
		P2 ₁ /m P2 ₁ 4	15,95(6)	7,38(4)	10,02(6)	102,5	8
	120(2)	P2 ₁ 4	9,8932(5)	7,1649(3)	16,2026(8)	104,165(2)	

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
C ₆ H ₁₃		P2 ₁ /c 4	14,689(3)	4,957(2)	21,888(4)	128,68	13
		P1 / P $\bar{1}$ 12(?)	33,0(1,0)	14,50(5)	8,0(5)	90 93 90	8
	120(2)	P $\bar{1}$ 12	7,8854(4)	14,3021(7)	33,0513(16)	85,701(1) 88,738(1) 78,331(1)	14
	173	P $\bar{1}$ 12	7,9679(10)	14,4604(18)	33,389(4)	85,795 88,809 78,015	15
C ₇ H ₁₅		P $\bar{1}$ 2	4,739(5)	8,034(7)	17,948(18)	93,78 82,32 102,19	16
		P1 / P $\bar{1}$ 2	4,73(4)	7,96(6)	17,88(9)	93,9 82,2 102,3	8
	123(2)	P $\bar{1}$ 2	4,6414(5)	7,9919(8)	17,8893(18)	85,690(4) 82,082(4) 76,323(4)	
C ₈ H ₁₇		P $\bar{1}$ 2	4,825(1)	8,123(2)	19,036(4)	94,57 81,15 102,98	16
		P1 / P $\bar{1}$ 2	4,81(4)	8,06(7)	18,95(9)	95 81,2 103,1	8
		P $\bar{1}$ 2	13,442(4)	4,869(2)	12,192(2)	116,76 88,58 88,91	13
		P $\bar{1}$ 2	12,207(3)	13,424(3)	4,8666(16)	91,46 91,26 116,756	17
C ₉ H ₁₉		P $\bar{1}$ 2	4,743(1)	8,049(2)	20,484(4)	93,36 82,38 102,55	16
		P1 / P $\bar{1}$ 2	4,71(4)	8,01(5)	20,45(10)	92,7 82,3 101,8	8
	121(2)	P $\bar{1}$ 2	4,6291(7)	7,9700(11)	20,354(3)	86,202(3) 82,189(3) 75,908(3)	

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
C ₁₀ H ₂₁		P $\bar{1}$ 2	4,819(1)	8,112(2)	21,598(4)	94,05 80,94 102,87	19
		P1 / P $\bar{1}$ 2	4,82(5)	8,08(6)	21,62(10)	94,3 81,1 102,8	8
C ₁₁ H ₂₃		P $\bar{1}$ 2	8,0495(10)	23,024(4)	4,7383(14)	102,910 92,97 82,319	18
C ₁₂ H ₂₅	120(2)	P $\bar{1}$ 2	4,6775(3)	8,0316(6)	24,3529(16)	86,297(3) 81,689(3) 75,447(3)	

Примечание: * – измерения проводились при комнатной температуре, если не указано иначе.

В табл. 1. приведены кристаллографические характеристики для монокристаллов исследованных ранее [8 – 19], а также изученных в данной работе кислот. Строение монокристаллов *n*-гексилоксибензойной кислоты рассмотрено нами в [14]. Подробнее наши данные РСА будут обсуждены в последующих публикациях.

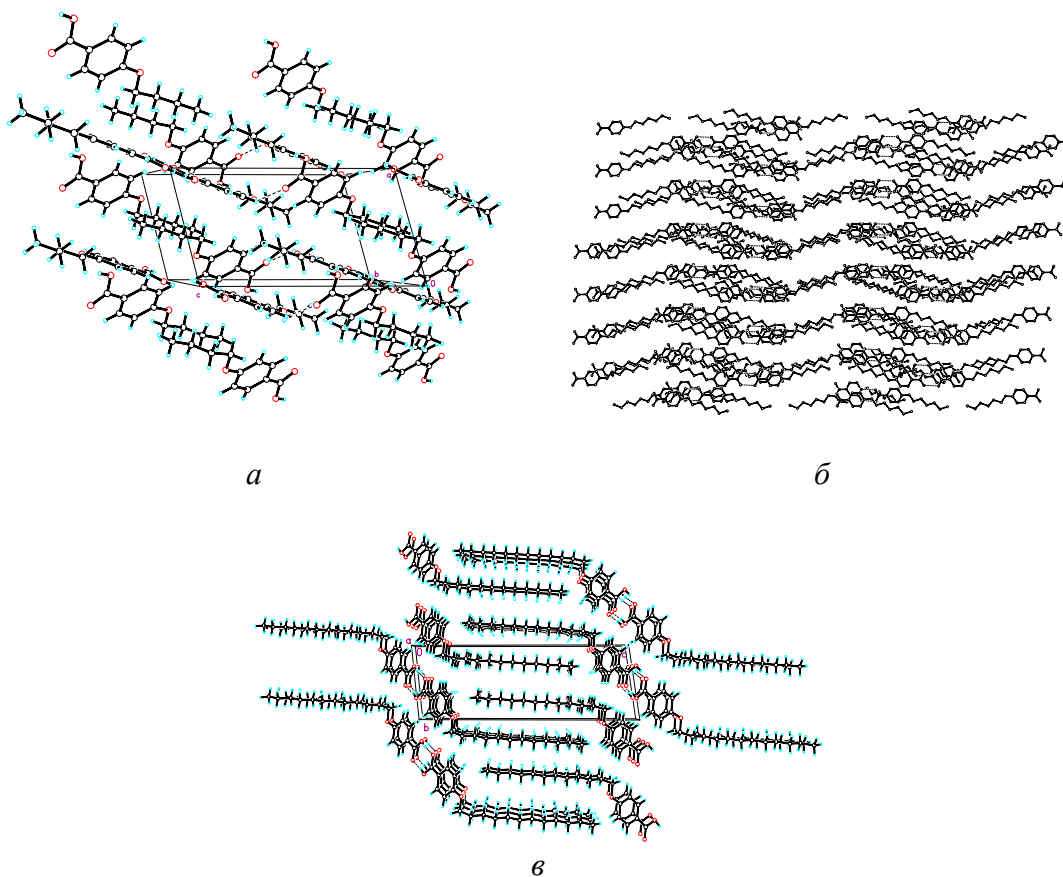


Рис. 1. Взаимное расположение алкильных цепей в кристаллах
a – *n*-бутилокси-, *б* – *n*-гексилокси-, *в* – *n*-додецилоксибензойной кислот

Отличительной особенностью упаковки молекул в кристаллах мезоморфных соединений является взаимное упорядочение алкильных цепей. Интересно, что нематические мезогены чаще всего образуют кристаллические структуры с взаимным перекрыванием молекул («внахлест», рис. 1, а, б).

Соединения, образующие смектическую мезофазу, как правило, обладают и слоистой упаковкой молекул. Следует отметить, что с увеличением длины алкильной цепи в большей степени проявляется сегрегация центральной (ароматической) и периферийной (алкильной) областей (рис. 1, в), вследствие чего при плавлении образуется смектическая мезофаза.

При взаимной упаковке молекул в молекулярной кристаллической решетке важную роль играет длина алкильной цепи. Для оценки плотности упаковки в качестве критерия используют коэффициент упаковки (P), который рассчитывается по формуле: $P = V_w / V$, где V – объем, приходящийся на 1 молекулу, V_w – ван-дер-ваальсов объем, который может быть вычислен по схеме Бонди [20] (близкие результаты получаются при расчете по схеме Китайгородского [21]).

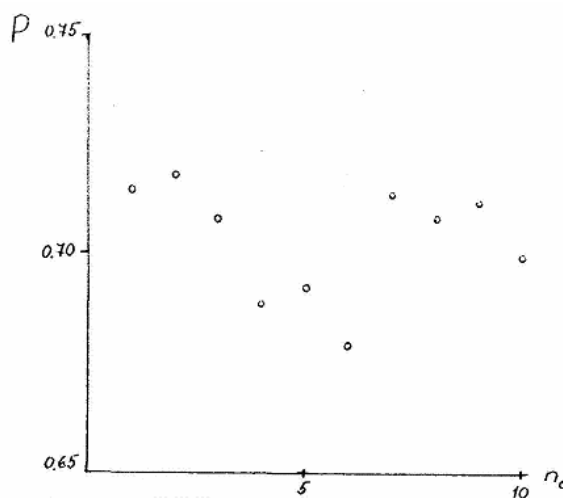


Рис. 2. Зависимость коэффициента упаковки при комнатной температуре от длины алкильной цепи на примере АОБК

Из графика зависимости коэффициента упаковки P от числа атомов углерода в алкильной цепи n (рис. 2) видно, что увеличение числа атомов углерода в алкильной цепи приводит к «разрыхлению» упаковки. Уменьшение плотности упаковки при увеличении длины алкильной цепи наблюдается также и в других гомологических рядах (напр., у алкилоксицианобифенилов [22], азоксибензолов [23]). Следует отметить, что для некоторых членов гомологических рядов монотонность этой зависимости может нарушаться. Для АОБК на зависимости $P(n)$ обнаружен минимум плотности упаковки, который приходится на гексилоксибензойную (6ОБК) кислоту (начиная с гептилоксибензойной кислоты появляется смектическая фаза).

По результатам проведенного исследования в табл. 2 представлены средние значения длин связей и валентных углов в карбоксильной группе, которые можно использовать в качестве стандартных значений, поскольку получены они в достаточно точном эксперименте при большом числе эквивалентных геометрических параметров. Инте-

ресно, что в карбоксильной группе углы значительно различаются. Величина наибольшего угла $O=C-O$ ($122,6 - 123^\circ$) значительно превосходит величину угла $O-C(O)-C$ ($115 - 117^\circ$). С удлинением длины алкильной цепи увеличиваются длина связи $C=O$ и величина угла $O-C(O)-C$. И здесь также выявлены аномалии в строении кристаллов *n*-гексилоксибензойной кислоты. Особенностью строения кристаллов БОБК является наличие 6 независимых молекул (рис. 3). Двугранный угол между плоскостью карбоксильной группы и плоскостью соответствующего бензольного кольца составляет $6,4; 5,5; 5,0; 4,5; 6,7$ и $7,5^\circ$ соответственно.

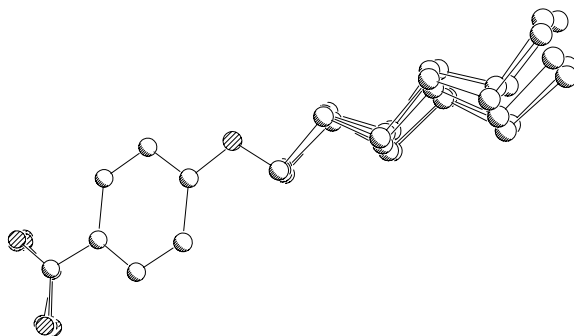
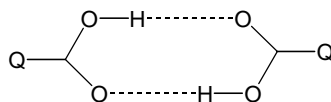


Рис. 3. Наложение независимых молекул БОБК по бензольному кольцу

Алифатические цепи всех молекул имеют геометрию плоского зигзага с *анти*-конформацией относительно всех звеньев цепей. Двугранные углы между средней плоскостью зигзага и плоскостью бензольного кольца в каждой из молекул мало различаются между собой и составляют $5,3; 3,6; 4,8; 3,0; 1,0$ и $2,1^\circ$. Между тем, небольшие количественные различия в значениях торсионных углов каждого звена алифатической цепи при сохранении качественно одинаковой *анти*-конформации, накапливаясь по мере удаления от кислорода к периферии цепи, дают картину заметного разброса ориентации цепей в независимых молекулах.

Карбоновые кислоты, как правило, образуют связанные водородной связью димеры следующего типа: (Q = органический радикал):



В данной кристаллической структуре все шесть независимых молекул карбоновой кислоты образуют димеры подобного вида. Два таких димера являются центросимметричными, то есть образованными молекулой и ее центросимметричным эквивалентом. Два других димера образованы за счет пары водородных связей между кристаллографически независимыми молекулами. Структура димеров и их взаимное расположение в кристалле показаны на рис. 4.

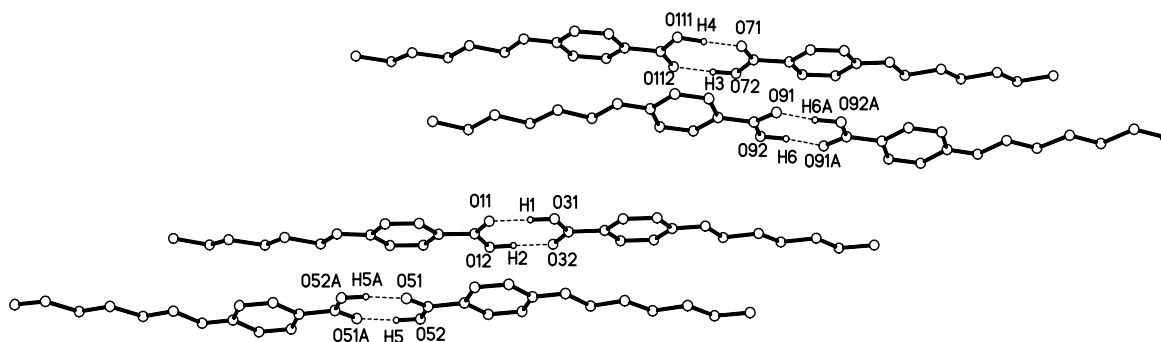
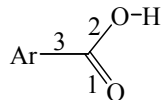


Рис. 4. Структура димеров БОБК, образованных за счет водородной связи

Геометрические параметры водородных связей в димерах следующие: расстояние $O\dots H$ и угол $O\dots H-O$ для атома $H(1)$ — $1,67 \text{ \AA}$ и 178° , для атома $H(2)$ — $1,64 \text{ \AA}$ и 177° , для атома $H(3)$ — $1,65 \text{ \AA}$ и 173° , для атома $H(4)$ — $1,55 \text{ \AA}$ и 176° , для атома $H(5)$ — $1,62 \text{ \AA}$ и 175° , для атома $H(6)$ — $1,58 \text{ \AA}$ и 171° , соответственно. Эти параметры имеют обычные значения для водородной связи типа $O\dots H-O$ с участием карбоновых кислот.

Таблица 2

Средние значения геометрических параметров в карбоксильной группе АОБК, определенных с помощью РСА при 120 К



Длина связи, \AA	1	2	3
<i>n</i> -бутилоксибензойная кислота	1,2428(13)	1,3148(13)	1,4763(14)
<i>n</i> -пентилоксибензойная кислота	1,255(3)	1,303(3)	1,468(4)
<i>n</i> -гексилоксибензойная кислота	1,237 (1,231–1,245)	1,311 (1,305–1,317)	1,480 (1,477–1,482)
<i>n</i> -гептилоксибензойная кислота	1,2628(14)	1,2900(14)	1,4737(16)
<i>n</i> -нонилоксибензойная кислота	1,2529(19)	1,2853(19)	1,474(2)
<i>n</i> -додецилоксибензойная кислота	1,259(2)	1,299(2)	1,479(2)

Угол, град.	1-2	1-3	2-3
бутилоксибензойная кислота	122,56	121,91	115,52
пентилоксибензойная кислота	122,6	121,8	115,6
гексилоксибензойная кислота	123,0 (122,9–123,1)	121,5 (120,8–122,4)	115,5 (114,6–116,1)
гептилоксибензойная кислота	122,60	120,28	117,12
нонилоксибензойная кислота	122,99	120,34	116,67
додецилоксибензойная кислота	122,97	120,57	116,46

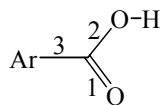
Для выявления закономерностей в строении АОБК было проведено моделирование геометрических параметров (длин связей и валентных углов) для гомологов кислот (бутил – додецил) с помощью полуэмпирических квантово-химических методов расчета (программа HyperChem 6.03). Оптимизация геометрии димеров осуществлялась на первом этапе с привлечением методов молекулярной механики (валентное силовое поле ММ+) и полуэмпирических методов AM1 или PM3. Результаты сопоставления полученных методом РСА и рассчитанных структур приведены в табл. 3.

Погрешность вычисленных с помощью метода PM3 параметров ниже, чем по методу AM1, в 1,5 – 2 раза и вполне сопоставима с точностью РСА. Различия в определении геометрических параметров карбоксилатных групп составляют 0,5 % ($r(C=O)$), 2,2 % ($r(C-O)$) и менее 5 % (угол O-C-O) для *n*-гексилоксибензойной кислоты. Однако, при увеличении длины углеводородной цепи различия возрастают до 1,7; 4,2 и 5,3 % соответственно для *n*-нонилоксибензойной кислоты.

Интересной особенностью является факт образования различных типов конечных димерных структур: центросимметричной (метод AM1) и центрнесимметричной (метод PM3), различающихся взаимной ориентацией алкокси-фрагментов в димере.

Таблица 3

Средние значения геометрических параметров в карбоксильной группе БОБК, полученных с помощью РСА и квантово-химических методов расчета



Длина связи (Å)	1	2	3
Среднее значение	1,237	1,311	1,480
Разброс	1,231–1,245	1,305–1,317	1,477–1,482
PM3 (вычислено)	1,231	1,340	1,480
AM1 (вычислено)	1,240	1,359	1,464
Величина угла (град)	1–2	1–3	2–3
Среднее значение	123,0	121,5	115,5
Разброс	122,9–123,1	120,8–122,4	114,6–116,1
PM3 (вычислено)	116,5	126,4	117,1
AM1 (вычислено)	116,7	127,8	115,6

Во второй части статьи будут рассмотрены зависимости растворимости *n*-алкилоксибензойных кислот (пропил – гексадецил) в растворителях разной полярности (гексан, этилацетат, пропанол-2). Отмечено возрастание растворимости кислот в неполярном растворителе – *n*-гексане с увеличением длины алкильной цепи.

Выводы

- Методом РСА при 120 К определено строение кристаллов шести *n*-алкилоксибензойных кислот. Показано, что с увеличением длины алкильной цепи возрастает степень сегрегации ароматической и алифатической областей. При этом более предпочтительным в процессе плавления становится образование смектической фазы.
- Обнаружено, что при общей тенденции «разрыхления» кристаллической упаковки с увеличением длины алкильной цепи, минимум плотности приходится на *n*-гексилоксибензойную кислоту.
- При использовании полуэмпирических квантово-химических методов лучшее совпадение расчетных и экспериментальных (метод РСА) параметров получено для метода РМЗ.

Список литературы

1. *Bernal J. D., Crowfoot D.* // Trans. Faraday Soc. 1933. Vol. 29. P. 1032 – 1039.
2. *Пестов С. М., Молочко В. А., Климова Э. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 3/4. С. 100 – 109.
3. *Hory K.* // The physical properties of liquid crystals: nematics / Eds. D. Dunmur et al. London: INSPEC, 2001. P. 197 – 206.
4. *Seddon J. M.* // Handbook of Liquid Crystals / Eds. D. Demus et al. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. Vol. I. P. 635 – 679.
5. *Брайян Р. Ф.* // ЖСХ. 1982. Т. 23. № 1. С. 154 – 174.
6. *Lee I. S., Shin D. M., Chung Y. K.* // Cryst. Growth Des. 2003. Vol. 3. № 4. P. 521 – 529.
7. *Sheldrick G. M.* SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Goettingen, Germany, 1997.
8. *Bryan R. F.* // J. Chem. Soc. 1960. P. 2517 – 2519.
9. *Bryan R. F.* // J. Chem. Soc. B. 1967. P. 1311.
10. *Bryan R. F., Jenkins J. J.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1975. P. 1171 – 1175.
11. *Bryan R. F., Hartley P.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. Vol. 62. P. 259 – 280.
12. *Bryan R. F., Fallon L.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1975. P. 1175 – 1180.
13. *Bryan R. F., Hartley P., Miller R. W.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. Vol. 62. P. 311–326.
14. *Кочетов А. Н., Кузьмина Л. Г., Чураков А. В. и др.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 1. С. 59 – 65.
15. *Nazir U., Zareen A., Bolte M., Butt S., Siddiqi H. M.* // Acta Cryst. 2007. Vol. E63. P. o12-o14.
16. *Bryan R. F., Hartley P., Miller R. W., Shen M. -S.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. Vol. 62. P. 281 – 310.
17. *Lokanath N. K., Revannasiddaiah D., Sridhar M. A., Prasad J. S.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2000. Vol. 348. P. 7 – 13.
18. *Lokanath N. K., Revannasiddaiah D., Sridhar M. A., Prasad J. S.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. Vol. 357. P. 299 – 304.
19. *Bunning J. D., Lydon J. E.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1979. P. 1621 – 1626.
20. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. № 3. P. 441 – 451.

~~~~~

21. *Кутайгородский А. И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
22. *Prasad J. S., Rajalakshmi P. K.* // J. Phys. (Paris). 1979. Vol. 40. № 3. P. 309 – 313.
23. *Pestov S.* // Landolt-Boernstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series. Vol. VIII/5A. Electronic version. Berlin-Heidelberg: Springer, 2003. P. 2054 – 2151.

*Поступила в редакцию 10.07.2008 г.*