

УДК 532.783:544.18

**СТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МЕЗОГЕННЫХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА ПО ДАННЫМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**© 2007 Г.А. Журко<sup>1\*</sup>, В.В. Александрыйский<sup>1,2</sup>, М.К. Исляйкин<sup>1</sup>, В.А. Бурмистров<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 30 ноября 2006 г.

Методом B3LYP/6-311G(*d,p*) (*d*<sup>5</sup>) рассчитана молекулярная поляризуемость ряда оснований Шиффа и близких по структуре соединений. Сравнение результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными показывает устойчивую корреляцию между расчетными и экспериментальными компонентами тензора поляризуемости. Результаты расчетов подтверждают применимость приближения аддитивности для оценки поляризуемости азометинов с терминальными заместителями. Рассмотрена связь между молекулярной анизотропией поляризуемости азометинов и температурой фазового перехода нематик—изотропная жидкость. Также рассмотрено влияние степени акопланарности азометинов на молекулярную поляризуемость.

**Ключевые слова:** поляризуемость, мезогены, температурная стабильность, основания Шиффа, азометины, бензилиденанилин, квантовая химия.

Молекулярная поляризуемость нематических жидких кристаллов является важным параметром, определяющим различные физические свойства мезофаз, в частности, температуры фазовых переходов [ 1 ]. Согласно теории Майера—Заупе [ 2 ], стабильность нематической фазы определяется в первую очередь дисперсионным притяжением анизотропно-поляризуемых молекул. В соответствии с этим, температура фазового перехода нематик-изотропная жидкость ( $T_{NI}$ ) зависит от анизотропии молекулярной поляризуемости мезогенов, которая рассчитывается по формуле

$$\Delta\alpha = \alpha_{xx} - 0,5(\alpha_{yy} + \alpha_{zz}).$$

Анизотропия поляризуемости приблизительно пропорциональна геометрической анизотропии молекулы и обуславливает преобладающий вклад дисперсионного притяжения в стабильность нематической фазы.

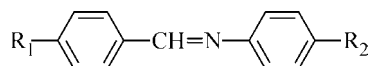
Зависимость температуры  $T_{NI}$  от анизотропии поляризуемости изучали в ряде работ [ 1, 3—5 ]. В связи с тем, что экспериментальные данные по поляризуемостям имеются для ограниченного числа мезогенов, в этих работах использовали приближение аддитивности, согласно которому анизотропия поляризуемости молекулы равна сумме вкладов составляющих ее фрагментов. При терминальном замещении молекулы жидкого кристалла анизотропия поляризуемости принимается равной сумме анизотропии замещаемой части молекулы ( $\Delta\alpha_0$ ) и заместителя X ( $\Delta\alpha_X$ ). Для заместителей малого размера можно пренебречь различием их вклада в размер и форму молекулы, который в общем случае также влияет на  $T_{NI}$ . В работах [ 1, 3—5 ] было показано, что существует линейная зависимость между  $\Delta\alpha_X$  и  $T_{NI}$  для различных рядов нематических жидких кристаллов с терминальными заместителями небольших размеров при неизменной структуре ядра, хотя эта корреляция относительно невысока.

\* E-mail: NMR@isuct.ru

Особый интерес представляет оценка поляризуемости мезогенных молекул с неоднозначным конформационным состоянием, таких как основания Шиффа, сложные эфиры и др. Зависимость конформации этих молекул от наличия терминальных заместителей может сказываться на их электронных свойствах, а также их упаковке в мезофазе.

Перспективным методом определения молекулярной поляризуемости мезогенов являются квантовохимические расчеты, особенно основанные на теории функционала плотности (DFT). Основным преимуществом расчетов является их информативность, легкость выполнения и возможность прогнозирования свойств еще не синтезированных соединений.

В связи с этим настоящая работа посвящена оценке возможности получения с помощью квантовохимических расчетов надежных данных по поляризуемости оснований Шиффа



Расчеты поляризуемости использовали также для проверки приближения аддитивности. Для проверки адекватности расчетов их результаты сравнивали с имеющимися экспериментальными данными по поляризуемости азометинов и близких по структуре соединений в изотропных растворах.

#### ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Молекулярную поляризуемость изученных молекул рассчитывали с помощью программы Gaussian [6] методом B3LYP/6-311G(*d*, *p*) (*d*<sup>5</sup>) [7, 8]. Для подготовки заданий для расчета и визуализации результатов использовали программу ChemCraft [9]. Для молекул вначале проводили расчет оптимизации и затем расчет молекулярной поляризуемости для оптимизированной структуры. Оптимизированные структуры некоторых молекул были взяты из наших предыдущих работ [10, 11]. Кроме азометинов расчеты проводили для некоторых родственных соединений (толаны, азобензолы), оптимизированные структуры которых являются симметричными. Для этих молекул использовали расчет вторых производных для проверки того, что оптимизированные структуры соответствуют минимумам энергии. Следует отметить, что рассчитанная квантовохимически поляризуемость молекул предполагает нулевую частоту внешнего поля, но в то же время не учитывает вращательную и колебательную составляющую поляризуемости, которые проявляются при малых частотах [12]. Таким образом, эта поляризуемость соответствует динамической поляризуемости для высоких частот, отвечающих видимой области спектра.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обобщенные результаты расчетов представлены в табл. 1 и 2. Кроме компонент поляризуемости в табл. 1 приведены также рассчитанные величины дипольных моментов.

**Конформации терминальных фрагментов.** Для азометинов с метилокси- и гексилокси- заместителями возможны две конформации с различными ориентациями этих групп относительно бензилиденанилинового остова. Расчет молекулы II проводили для обеих конформаций (рис. 1, *a*). Энергии этих конформаций оказались близкими (конформация *A* энергетически выгоднее на 0,3159 кДж/моль). Как видно из табл. 1, рассчитанные молекулярные поляризуемости также приблизительно равны. В дальнейшем расчеты азометинов с алкоксильными терминальными группами проводили только в конформации *A*. Следует отметить, что дипольные моменты молекулы II в двух конформациях сильно различаются, как видно из рис. 1, *a* и табл. 1. Для молекулы IX с винильной группой также были рассчитаны две конформации (см. рис. 1, *b*), причем конформация *A* оказалась энергетически выгоднее на 0,20445 кДж/моль. Для этой молекулы дипольные моменты двух конформаций оказались почти одинаковыми. Для оценки зависимости термостабильности использовали анизотропию поляризуемости молекулы IX в конформации *A*.

**Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений поляризуемости.** Для проверки адекватности расчета поляризуемости их результаты сравнивали с имеющимися экспери-

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные значения компонента тензора поляризуемости, дипольного момента и температуры фазового перехода  $T_{NI}$  производных бензилиденанилина [3, 15—17]

Соединение	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\alpha, \text{Å}^3$						$\Delta\alpha, \text{Å}^3$	$\mu, D$	$\Theta^0$	$T_{NI}^0$
			xx	xy	yy	xz	yz	zz				
I	H	H	41,07	-0,33	20,77	-0,31	-0,11	10,75	25,311	1,460	51,79	—
II <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> O	H	49,27	0,64	22,15	-0,25	-0,19	12,55	31,919	3,375	42,43	—
II <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub> O	H	48,63	-0,16	22,53	-0,22	0,45	12,59	31,076	2,103	4,07	—
III	CH <sub>3</sub> O	F	49,85	0,98	22,23	0,12	0,17	12,37	32,552	4,547	27,21	26* <sup>c</sup>
IV	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	54,56	0,83	23,52	0,21	0,15	13,86	35,874	3,049	51,43	38*
V	CH <sub>3</sub> O	Cl	56,33	0,74	22,72	0,20	0,23	12,95	38,490	5,241	23,34	46*
VI	CH <sub>3</sub> O	OCH <sub>3</sub>	58,39	1,28	24,13	-0,05	0,12	13,79	39,426	1,852	52,87	99*
VII	CH <sub>3</sub> O	NO <sub>2</sub>	59,18	0,94	23,79	0,24	0,08	13,59	40,493	8,819	11,61	82*
VIII	CH <sub>3</sub> O	CN	59,97	0,37	22,60	0,30	0,16	13,46	41,941	8,499	11,64	119
IX <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> O	CHCH <sub>2</sub>	65,52	1,69	24,52	0,84	0,41	13,99	46,267	3,706	38,11	110,6
IX <sup>d</sup>	CH <sub>3</sub> O	CHCH <sub>2</sub>	64,40	-0,94	25,42	-0,12	0,37	13,85	44,759	3,618	39,44	— —
X	CH <sub>3</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	63,75	-0,44	27,31	-2,25	1,06	19,21	40,487	3,008	47,95	45
XI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	67,61	-0,34	28,72	-2,04	1,21	20,69	42,905	3,078	44,10	79
XII	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	F	65,16	-0,04	29,35	0,75	0,60	19,58	40,695	4,996	21,08	61,6
XIII	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	CH <sub>3</sub>	69,97	-0,33	30,64	0,93	0,61	21,08	44,106	3,284	40,04	73,9
XIV	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	OCH <sub>3</sub>	73,93	0,38	31,30	0,84	0,28	20,94	47,813	2,159	39,65	103
XV	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	NO <sub>2</sub>	75,01	-0,36	30,88	1,27	0,75	20,86	49,144	9,436	7,84	78*
XVI	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	CN	75,67	-1,12	29,77	1,06	0,62	20,69	50,443	9,099	7,80	100,9
XVII	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	62,62	1,32	25,17	0,06	0,21	12,27	43,903	6,704	7,28	80*
XVIII	NC	OCH <sub>3</sub>	62,98	0,60	23,69	-0,02	0,28	12,45	44,914	6,346	8,14	125

<sup>a</sup> Конформация A (см. рис. 1, a).

<sup>b</sup> Конформация B (см. рис. 1, a).

<sup>c</sup> Конформация A (см. рис. 1, б).

<sup>d</sup> Конформация B (см. рис. 1, б).

<sup>e</sup> Звездочкой отмечены температуры  $T_{NI}$  с монотропными фазовыми переходами.

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные и экспериментальные значения поляризуемости ряда азометинов и родственных соединений общей формулы R<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—M—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—R<sub>2</sub>

R <sub>1</sub>	—M—	R <sub>2</sub>	Сим-метрия	$\alpha(\text{теор.}), \text{Å}^3$ <sup>a</sup>			$\alpha(\text{эксп.}), \text{Å}^3$ [13, 14]		
				zz	xx	yy	zz	xx	yy
H	—CH=N—	H	C <sub>1</sub>	41,082	20,769	10,748	37,56	24,94	12,83
CH <sub>3</sub> O	—CH=N—	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub>	63,866	27,432	18,965	52,4	34,3	19,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	—CH=N—	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>1</sub>	67,704	28,891	20,432	56,1	35,3	21,1
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	—CH=N—	CN	C <sub>1</sub>	75,719	29,790	20,620	63	36	21,6
H	—N=N—	H	C <sub>2h</sub>	44,256	21,711	8,628	38	24,7	12,45
H	—C≡C—	H	D <sub>2h</sub>	46,409	21,740	8,707	36,96	24,97	13,52
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	—C≡C—	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2h</sub>	82,396	34,584	25,104	64,6	43,5	28

<sup>a</sup> Рассчитанные значения поляризуемости приведены в диагонализированной форме.

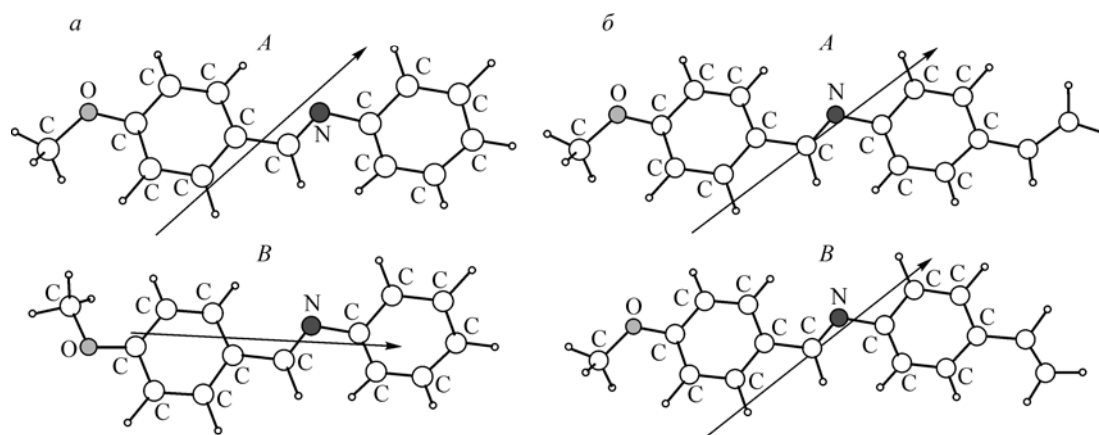


Рис. 1. Конформации молекулы II (а) и IX (б). Стрелками показано направление дипольного момента

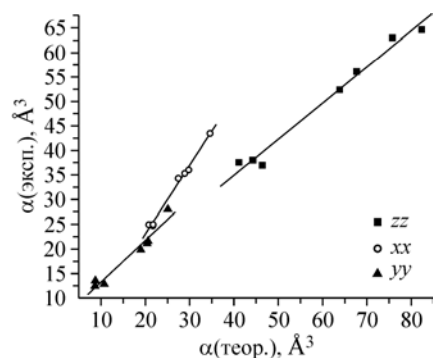


Рис. 2. Корреляция между рассчитанными и экспериментальными компонентами тензора поляризуемости

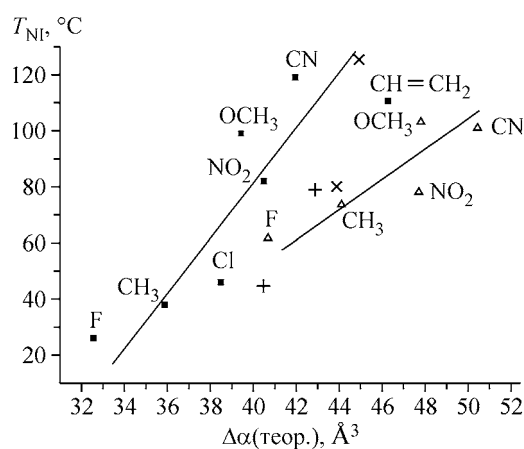


Рис. 3. Связь между анизотропией поляризуемости и температурой  $T_{NI}$  нематиков; ■ — ряд III—IX ( $R_1=CH_3O-$ ,  $R_2=X$ ),  $\Delta$  — ряд XII—XVI ( $R_1=C_6H_{13}O-$ ,  $R_2=X$ ), + — молекулы X, XI,  $\times$  — молекулы XVII, XVIII

ментальными значениями компонентов тензора поляризуемости, полученными из данных по светорассеянию в изотропном растворе при  $\lambda = 633$  нм [13, 14]. Эти данные представлены в табл. 2 и на рис. 2. В табл. 2 приведены рассчитанные компоненты тензора поляризуемости, приведенного к диагонализированному виду. Кроме азометинов в таблице представлены также данные для производных азобензола и толана, для которых имеются экспериментальные данные. Эти молекулы являются симметричными, и в таблице приведена группа симметрии их оптимизированной структуры.

Как видно из табл. 2, наблюдается систематическое расхождение между теоретическими и экспериментальными компонентами тензора (так, расчет несколько завышает компоненты  $xx$  и занижает  $yy$  для всех молекул). В то же время расчетные данные довольно устойчиво коррелируют с экспериментальными, как видно на рис. 2. Коэффициент корреляции между теоретическими и экспериментальными компонентами тензора поляризуемости приблизительно равен 0,98 для отдельных компонент. Таким образом, квантовохимические расчеты достаточно хорошо воспроизводят тенденцию изменения анизотропии поляризуемости при замещении мезогенов и позволяют использовать эти данные для оценки свойств мезофаз.

**Влияние анизотропии молекулярной поляризуемости на температуру фазового перехода нематик — изотропная жидкость.** На рис. 3 представлена зависимость термостабильности нематической фазы для двух рядов азометинов с различными заместителями  $R_2$  от рассчитанной анизотропии молекулярной поляризуемости. Для построения зависимости использовали

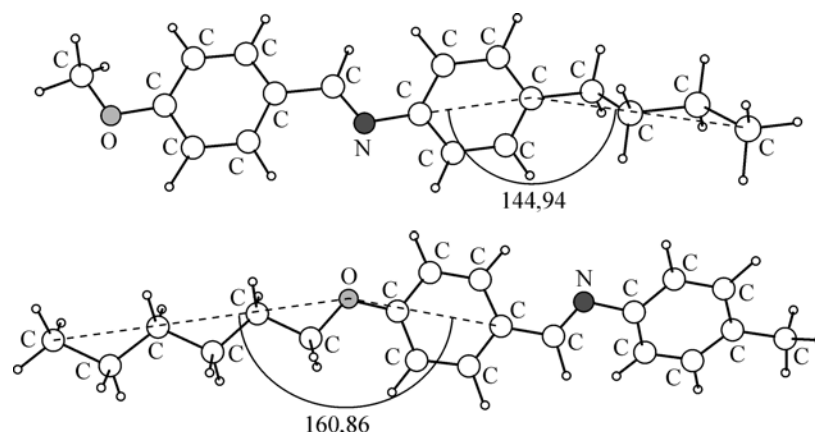


Рис. 4. Оптимизированные структуры молекул X и XIII. Показаны углы между некоторыми атомами, характеризующие уширение молекулы терминальными группами

анизотропию поляризуемости, рассчитанную из недиагонализированных компонент тензора поляризуемости (недиагональные члены тензора не учитывались). Это связано с тем, что рассчитанный тензор поляризуемости приводится в стандартной системе координат, оси которой отвечают устойчивому вращению молекулы, и ось  $X$  в этих координатах должна приблизительно совпадать с главной осью нематика. Недиагональные члены тензора поляризуемости в любом случае относительно невелики, и вид зависимости (см. рис. 3) практически не изменится, если использовать диагонализированные компоненты поляризуемости.

Коэффициент корреляции составляет 0,870 для ряда III—IX и 0,874 для ряда XII—XVI. По-видимому, низкая степень корреляции не связана с погрешностью квантовохимического расчета, учитывая данные рис. 2, и обусловлена игнорированием ряда факторов, таких как диполь-дипольные взаимодействия, стерическое отталкивание и др. [18].

Как видно на рис. 3, для ряда XII—XVI температуры  $T_{NI}$ , соответствующие одинаковой теоретической поляризуемости, в целом ниже, чем для ряда III—IX. Вероятно, это объясняется особенностями структуры гексилокси-группы, которая ориентируется под углом к главной оси молекулы и таким образом уширяет молекулу (рис. 4), дестабилизируя тем самым мезофазу. Для молекул МББА (X) и ЭББА (XI) термостабильность  $T_{NI}$  также ниже ожидаемой из корреляции для ряда III—IX вследствие аналогичного влияния бутильной группы (см. рис. 4).

Отдельно следует рассмотреть термостабильность молекул XVII и XVIII, являющихся зеркальными гомологами молекул VII и VIII. Как видно на рис. 3, для этих молекул температура  $T_{NI}$  несколько выпадает из корреляции для ряда III—IX: рассчитанная анизотропия поляризуемости у зеркальных гомологов различается довольно сильно, а экспериментально измеренные температуры  $T_{NI}$  отличаются меньше, чем можно ожидать из зависимости  $T_{NI} = f(\Delta\alpha)$ . Это может быть связано, в частности, с тем, что дипольные моменты зеркальных гомологов несколько различаются (см. табл. 1).

**Проверка приближения аддитивности поляризуемостей.** Как видно на рис. 3, отклонения от линейной зависимости между поляризуемостью и температурой  $T_{NI}$  повторяются в двух рядах гомологов, т.е. эти отклонения обусловлены особенностями заместителей. Вид зависимости (см. рис. 3) близок к аналогичным корреляциям, полученным с помощью значений  $\Delta\alpha_X$  заместителей [1, 3—5]. В табл. 3 приведены значения анизотропии поляризуемости заместителей  $\Delta\alpha_X$ , полученные экспериментально из констант Керра монозамещенных бензола в растворе [1, 3]. На рис. 5 показана корреляция между этими величинами и рассчитанными квантовохимически значениями анизотропии поляризуемости двух рядов азометинов с этими заместителями в положении  $R_2$ . Достаточно высокая степень соответствия между величинами  $\Delta\alpha$  заместителей и молекул говорит о применимости правила аддитивности для оценки анизотропии поляризуемости. Рассчитанные величины  $\Delta\alpha$  для рядов III—IX и XII—XVI со сходными заместителями  $R_2$  также коррелируют друг с другом с очень высоким коэффициентом корреляции

Т а б л и ц а 3

Анизотропия поляризуемости  
некоторых заместителей [ 1, 3 ]

-X	$\Delta\alpha_X, \text{Å}^3$
H	0
F	0,5
CH <sub>3</sub>	1,2
Cl	2,5
Br	3,9
OCH <sub>3</sub>	3,1
NO <sub>2</sub>	4,0
CN	4,4

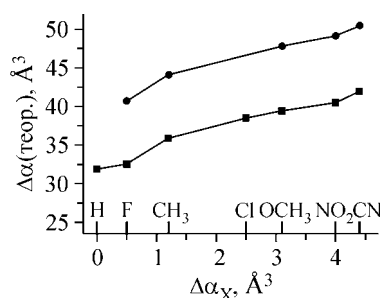


Рис. 5. Корреляция между экспериментальной анизотропией поляризуемости заместителей  $\Delta\alpha_X$  и рассчитанной анизотропией поляризуемости молекул: ■ — ряд III—IX ( $R_1=\text{CH}_3\text{O}$ ,  $R_2=\text{X}$ ), ● — ряд XII—XVI ( $R_1=\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ,  $R_2=\text{X}$ )

( $R = 0,9997$ ). Таким образом, использованный в работах [ 1, 3 — 5 ] подход применения  $\Delta\alpha_X$  как критерия молекулярной поляризуемости является оправданным.

**Влияние степени акопланарности азометинов на молекулярную поляризуемость.** Ряд работ был посвящен изучению степени акопланарности производных бензилиденанилина, описываемой углом  $\Theta_N$  [ 1 ] между плоскостями бензольных колец вокруг связи C—N. Известно, что наличие терминальных заместителей влияет на степень акопланарности азометинов, которая в свою очередь влияет на эффективность электронного сопряжения фрагментов молекулы. В нашей предыдущей работе [ 10 ] для ряда немезогенных азометинов было изучено влияние терминальных заместителей на угол  $\Theta_N$  и влияние  $\Theta_N$  на спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

В табл. 4 представлены результаты расчета молекулярной поляризуемости структур молекулы I, для которых оптимизацию геометрии проводили с различными фиксированными значениями угла  $\Theta_N$ . Как видно из данных таблицы, рассчитанная анизотропия поляризуемости меняется в пределах  $5 \text{ Å}^3$  для значений  $\Theta_N$  от 0 до  $60^\circ$ . Учитывая, что угол  $\Theta_N$  изменяется в пределах  $30\text{--}45^\circ$  для различных модельных азометинов с сильными электронодонорными или электроноакцепторными терминальными заместителями [ 10 ], влияние этого угла на поляризуемость молекулы достаточно невелико.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 05-03-32571а и программы ОХНМ РАН (проект № 2ОХ).

Т а б л и ц а 4

Компоненты поляризуемости молекулы I, рассчитанные с зафиксированными значениями угла  $\Theta_N$ 

$\Theta_N$	$\alpha(\text{теор.}), \text{Å}^3$						$\Delta\alpha, \text{Å}^3$
	xx	xy	yy	xz	yz	zz	
0	43,57	-0,61	22,35	0,00	0,00	8,88	27,955
20	42,91	-0,52	21,85	0,18	0,06	9,48	27,240
40,584 <sup>a)</sup>	41,07	-0,33	20,77	-0,31	-0,11	10,75	25,311
60	38,88	-0,11	19,31	-0,34	-0,14	12,41	23,014

<sup>a</sup> Расчет для полной оптимизации геометрии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверьянов Е.М. Стерические эффекты заместителей и полиморфизм. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Maier W., Saube A. // Z. Naturforsch. — 1959. — **Bd 14A**, Н. 4. — S. 882 — 889; 1960. — **Bd. 15A**, Н. 3. — S. 287 — 292.
3. Van Der Veen J. // J. Phys. (Fr.). — Colloq. C1. — 1975. — **36**, N 3. — P. 375 — 377.
4. Griffin A.C. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. — 1976. — **34**, N1. — P. 111 — 114.

5. *Barbera J., Marcos M. et al.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1988. – **163**. – P. 39 – 155.
6. *Frisch M. J., Trucks G. W. et al.* // *Gaussian-98 (Revision A. 1)*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
7. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5652.
8. *Raghavachari K., Pople J.A. et al.* // *J. Phys. Chem.* – 1990. – **94**. – P. 5579 – 5586.
9. <http://www.chemcraftprog.com>.
10. *Журко Г.А., Александрийский В.В., Бурмистров В.А.* // *Журн. структур. химии.* – 2006. – **47**, № 4. – С. 642 – 647.
11. *Журко Г.А., Александрийский В.В., Бурмистров В.А.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* – 2005. – № 1. – С. 13 – 22.
12. *Вукс М.Ф.* Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1974.
13. *Вукс М.Ф., Рожденственская Н.Б., Эйднер К.* // *Оптика и спектроскоп.* – 1978. – **45**, № 5. – С. 914 – 916.
14. *Эйднер К., Вукс М.Ф.* // Там же. – № 4. – С. 697 – 700.
15. *Burmistrov V.A., Alexandriyskiy V.V., Koifman O.I.* // *Liquid Crystals.* – 1995. – **18**, N 4. – P. 657 – 664.
16. *Demus D., Demus H., Zschke H.* Flüssige Kristalle in Tabellen. – Leipzig: VEB. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974.
17. *Demus D., Demus H., Zschke H.* Flüssige Kristalle in Tabellen II. – Leipzig: VEB. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984.
18. *Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В.* Жидкокристаллические материалы. – М.: Химия, 1989.