

*Н. А. Чумаевский**, *Н. С. Кучерепа**, *А. Н. Исаев***, *С. А. Сырбу****,
*Н. А. Минаева**, *А. А. Сырбу****

**КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ЦИАНОБИФЕНИЛОВ ПО ДАННЫМ
ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ
РАСЧЕТОВ**

**CYANOBIPHENYLS CONFORMATION ANALYSIS BY THE INFRARED
SPECTROSCOPY AND QUANTUM – CHEMICAL CALCULATIONS DATA**

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
119991 Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 31. E-mail: chumaevskii@igic.ras.ru

**Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991 Москва, Ленинский пр-т, 47. E-mail: isaevaln@ioc.ac.ru

***Ивановский государственный университет,
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: syrbue@yandex.ru

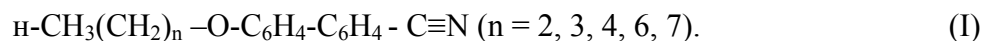
Динамический характер структуры термотропных жидких кристаллов – p-n-алкилокси-p'-цианобифенилов исследован методом инфракрасной спектроскопии.

*Методом B3LYP/6-31+G** проведены квантово-химические расчеты ИК-спектров, геометрической и электронной структуры молекул цианобифенилов для различных значений угла α между плоскостями фенильных колец. Показано, что наиболее стабильной конформацией молекулы является твист-конформация с углом $\alpha \approx 37$ град. Согласно расчетам с увеличением угла α -частота колебаний $C\equiv N$ увеличивается на 5 см^{-1} , а интенсивность ИК-полосы уменьшается в два раза. Удлинение алифатической цепи не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям геометрической структуры ядра молекулы, а также расчетной частоты $C\equiv N$ колебаний. Показано, что определяющую роль в мезогенезе жидких кристаллов играют конформационные превращения молекул цианобифенилов, особенно в части их алкилокси-радикалов.*

Dynamical character of thermotropic liquid crystals – p-n-alkyloxy-p'-cyanobiphenyls structure was investigated by infrared spectroscopy method.

*Quantum – chemical calculations of infrared spectrum, geometrical and electronic cyanobiphenyls molecules structure for different angle α between phenyl rings planes volumes were operated by B3LYP/6-31+G** method. Shown, that twist-conformation with angle $\alpha \approx 37^\circ$ is the most stable molecule conformation. In accord with the calculations the increase of angle leads to the 5 sm^{-1} increase in $-CN$ -group α -frequency fluctuations, but infrared region intensity decreases two times. Aliphatic chain lengthening does not bring any marked difference of molecule central part geometric structure, and calculated $-CN$ -group frequency fluctuations. Shown, that cyanobiphenyl molecules conformation conversions, particularly in the alkyloxy-radicals part, play a determinate role in liquid crystals mesogens.*

В последние годы интерес к исследованию физико-химических свойств жидких кристаллов (ЖК), в частности термотропных, продиктован попыткой выяснения особенностей механизма деструкции при фазовых переходах мезофаза – изотропная жидкость. Ответ на этот вопрос можно получить, исследуя динамику температурных превращений мезогенных термотропных ЖК, обладающих, как правило, подвижными терминальными заместителями. В этой связи выполнено сравнительное исследование ИК-спектров поглощения соединений ряда *n*-*n*-алкилокси-*n*'-цианобифенилов – широко известных представителей термотропных ЖК:



Следуя формуле (I), в дальнейшем в последовательности приведенного номера *n*, речь будет идти соответственно о соединениях I₁ – I₅. Эти ЖК-соединения являются представителями так называемых каламитных мезофаз, или мезофаз со стержнеобразными молекулами, для которых, тем не менее характерно наличие сохраняющегося при переходе от молекулы к молекуле ядра.

Квантово-химические методы использованы для оптимизации структур, выбора наиболее энергетически выгодных конформаций, анализа ИК-спектров.

Цианобифенилы представляют семейство термотропных ЖК и наиболее широко применяются в средствах отображения информации. Проведенные ранее исследования ИК-спектров *n*-*n*-октилокси-*n*'-цианобифенила при различных температурах однозначно свидетельствуют о существовании двух различных конформаций молекулы в кристаллической фазе [1]. Наблюдаемое в эксперименте смещение частот колебаний и изменение интенсивности полос в спектрах *n*-*n*-октилокси-*n*'-цианобифенила с изменением температуры весьма характерно для случая поворотной изомерии. Действительно, молекулы цианобифенилов должны при различных температурах существовать в нескольких поворотно-изомерных формах (конформерах), что связано с возможностью вращения -CH₂ и -CH₃- групп, а также фенильных колец относительно друг друга. Известно, что в случае кристаллического дифенила его фенильные кольца лежат в одной плоскости (симметрия *D*_{2h}), тогда как в жидком или газообразном состоянии молекулы имеют симметрию *C*₂ и угол между плоскостями фенильных колец близок к 45° [2].

Изучение ИК-спектров поглощения цианобифенилов, а также их детализация, продиктованы необходимостью иметь достоверные сведения, дающие возможность их сравнения с расчетными данными и с результатами температурных исследований. В этой связи было выполнено сравнительное исследование ИК-спектров поглощения цианобифенилов ряда (I).

Инфракрасные спектры поглощения цианобифенилов

На рис. 1 – 2 ИК-спектры поглощения обсуждаемых нами цианобифенилов представлены во фрагментарном виде и в соизмеримом масштабе, что позволяет провести сравнение отдельных их участков для всех пяти соединений. Мы не приводим обзорные спектры для обсуждаемых соединений, поскольку представление о соотношении интенсивностей полос поглощения разных участков спектров можно получить из работы [1] на примере ИК-спектров поглощения соединения I₅. Дополнением к рис. 1, 2 служат приведенные в виде таблицы частоты (см⁻¹) полос поглощения (табл. 1). Это дает возможность сравнения их положения и относительных интенсивностей, что особенно важно для моделирования различных конформеров при расчетах.

При сравнении спектров видно, что на отдельных участках они имеют большое сходство и в ряде случаев практически совпадающие по частотам полосы поглощения.

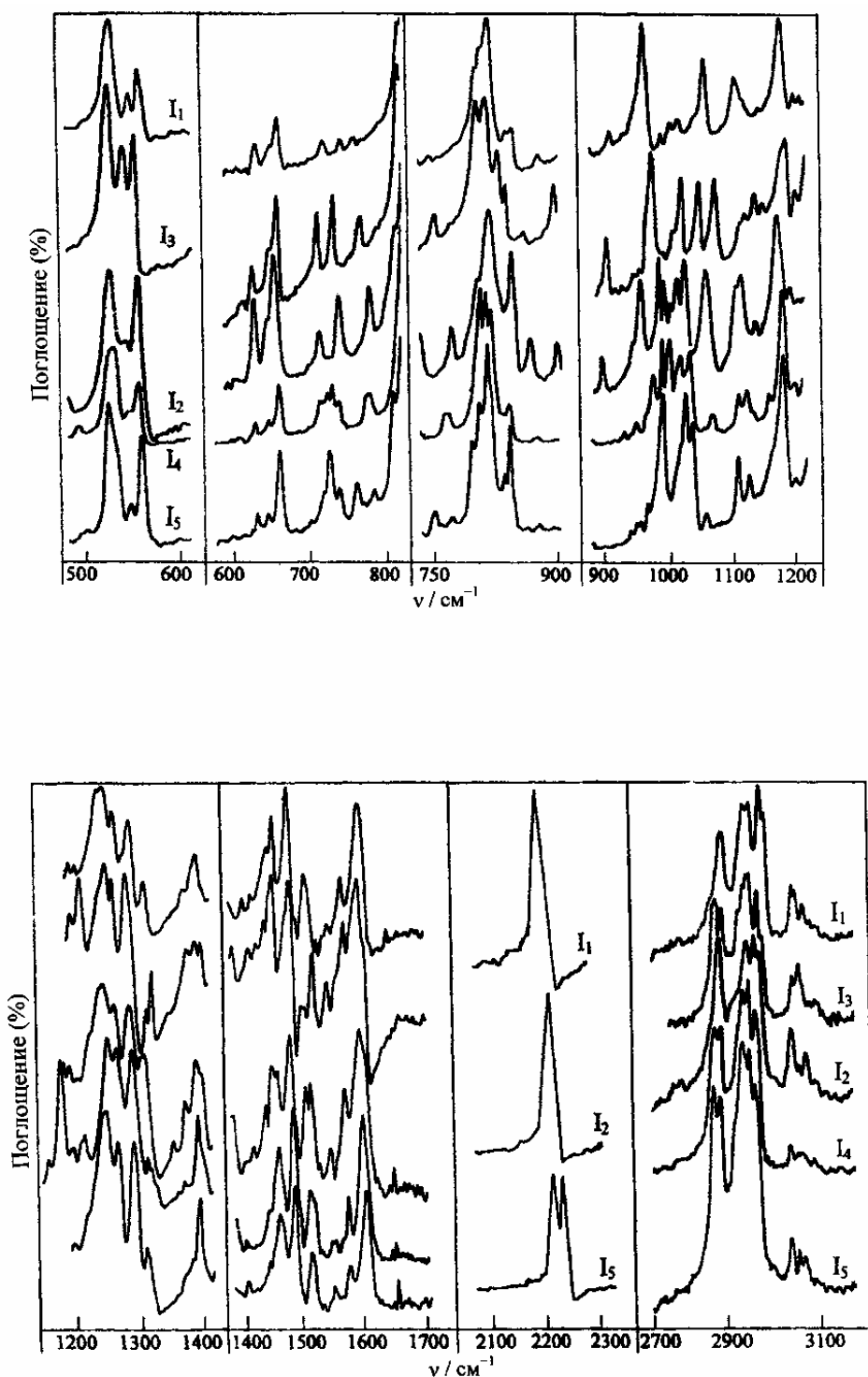


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения цианобифенилов ряда I в интервале $500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$. Съемка образцов, спрессованных в виде таблеток с KBr, спектрофотометр – Specord M80 (Carl Zeiss), температура комнатная

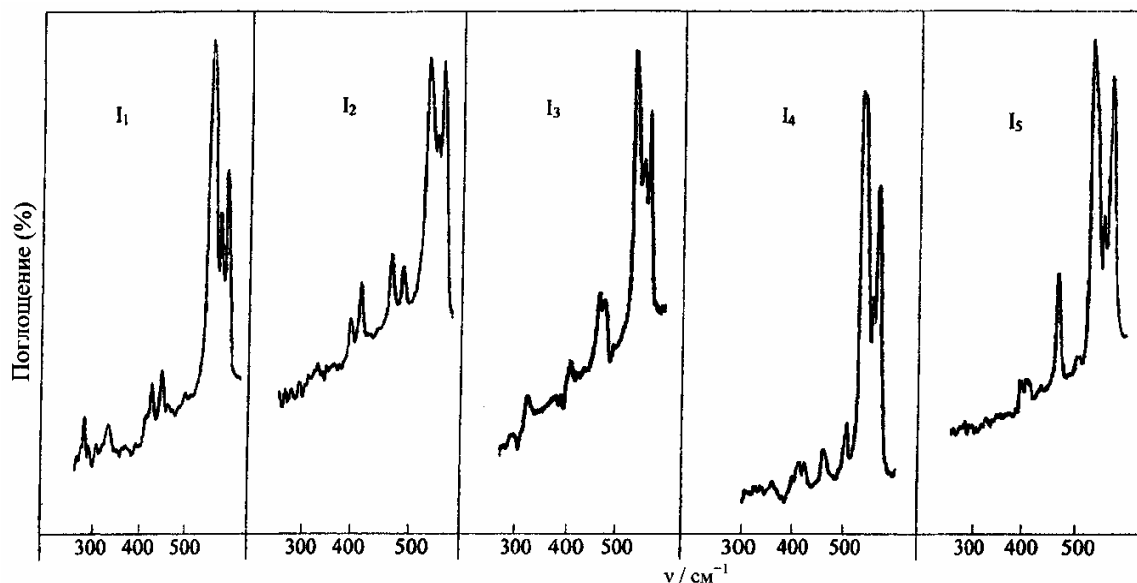


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения цианобифенилов ряда I в интервале 250 – 600 см^{-1} . Образцы приготовлены в виде паст в вазелиновом масле. Съемка на спектрофотометре Specord M80 при комнатной температуре

Это прежде всего относится к интервалу частот 500 – 700 см^{-1} (см. рис. 1, 2 и табл. 1), а также к участкам спектров 1177, 1250, 1450 – 1516, 1570 – 1600 см^{-1} . Наиболее заметные различия в спектрах наблюдаются в областях 700 – 800, 1000 – 1160, 1320 – 1400 см^{-1} и в меньшей степени в области 1500 – 1560 см^{-1} , а также в области валентных С-Н колебаний CH_2 и CH_3 групп. Из табл. 1 видно, что полосы таких колебаний лежат в этих интервалах. Интерпретация частот колебаний проведена на базе материала работ [1 – 4] (обозначения типов колебаний также заимствованы из этих же сообщений, а пояснения к ним даны в примечании к табл. 1).

Если взглянуть на спектры соединения I₅ (рис. 3), то можно видеть, что при повышении температуры образца наиболее заметные изменения в них наблюдаются именно в тех же самых областях, в которых видны наиболее заметные различия в спектрах соединений ряда I. Видно (табл. 1), что в этих областях лежат маятниковые колебания CH_2 и CH_3 групп, крутильные и веерные колебания CH_2 групп, валентные С-С колебания алкильных радикалов, а также внутренние деформационные колебания CH_3 групп, ножничные колебания CH_2 групп и валентные С-Н колебания CH_2 и CH_3 групп. Это вполне объяснимо, поскольку алкильные радикалы являются наиболее лабильной частью молекул ряда I. Ясно, что при удлинении алкильной цепи с последовательным увеличением числа метиленовых групп увеличивается и число степеней свободы внутреннего вращения CH_2 и CH_3 групп и, соответственно, меняется число полос поглощения, отвечающих их колебаниям в разных участках спектра, в результате этого спектр усложняется. И, наоборот, при температурных исследованиях образцов, при повышении (аналогично и при понижении) температуры образцов спектры должны упрощаться за счет перехода образцов либо в наиболее нестабильное состояние (изотроп), либо при понижении температуры – в стабильную конформацию. В этом случае также следует ожидать изменений в спектрах в тех же самых областях, что можно видеть на примере п-н-октил-окси-п-н-цианобифенила при фазовом переходе кристалл – мезофаза.

Таблица 1

Отнесение колебаний в ИК спектрах цианобифенилов

Интервал 250 – 500 см ⁻¹					
область деформационных угловых ССС колебаний и торсионных колебаний CH ₂ и CH ₃ групп.					
I ₁	I ₃	I ₂	I ₄	I ₅	
280	310				t(CH ₃)
328	335		365		
416	410	400	414	408	γ(∠CCC) _{Alk}
436		420	424	418	
	460		462	446	
482	470	472		476	
Интервал 500 – 700 см ⁻¹					
область деформационных колебаний фенильных колец, связанных с изменением углов ССС, неплоских С-Н колебаний, а также деформационных угловых колебаний ССС, СОС, ССО, ССN.					
I ₁	I ₃	I ₂	I ₄	I ₅	
535	530	536	530 537	531 538	γ(∠COC)
554	546	552	555	550	γ(∠CCO)
563	557	564	563	564	γ(∠CCN)
633	630	634	626	630	γ(∠CCC) _{Ph}
648	650	650	644	644	
659	660	659	662	662	ρ(C-H) _{Ph}
Интервал 700 – 900 см ⁻¹					
область неплоских С-Н колебаний фенильных колец и маятниковых колебаний CH ₂ групп.					
I ₁	I ₃	I ₂	I ₄	I ₅	
717	710	715	713 723	717 724	ρ _r (CH ₂)
739	730	739	737 730	735	
757	764	778	775 777	758 779	
812	812	808		803	ρ _r (CH ₃)
816			816 822	813 822	
826	824	826	827		ρ(C-H) _{Ph}
847	841	841?	841	842	
853	851	851	853	851	
890	876 890?	875 890?	? 888	873 889	ρ _t (CH ₂)

Продолжение табл. 1

Интервал 900 – 1400 см ⁻¹ область валентных С-С колебаний фенильных колец и алкильных радикалов, угловых колебаний СС-Н фенильных колец, валентных С-О колебаний, деформационных колебаний СН ₃ группы, зонтичных колебаний СН ₃ группы, а также ножничных, крутильных и веерных колебаний СН ₂ групп.					
I ₁	I ₃	I ₂	I ₄	I ₅	
922	912 924 933	908	941	946 956	ρ _t (CH ₂) ρ(C-H) _{Ph}
972	953 963 974	957 969	960 975	962 972	
996 1013	982 1015	998 1004 1014	985 998 1010 1020	996 1022 1031	β(∠CCH) _{Ph} q(C-C) _{Alk}
1026 1040	1027 1054	1026 1038	1026 1040	1042	
1065	1078	1070	1074	1062	q' _s (C-O)
1110 1121 1129 1146	1115 1138 1150	1114 1122 1143	1114 1126 1157	1077 1083 1110 1126 1161	β(∠CCH) _{Ph} γ(∠CCC)
1178 1196 1205	1177 1184 1198 1214	1177 1195 1207 1230	1178 1196 1210 1216	1177 1196 1216	ρ _w (CH ₂) β(∠CCH) _{Ph}
1241 1250	1242 1254	1245 1251	1251 1265	1242 1246	q' _{as} (C-O)
1265	1264	1267	1273	1263	β(∠CCH) _{CH₃}
1290	1286	1291	1289	1288	Q'(C-C)

Продолжение табл. 1

1310	1315 1324 1350	1307 1312 1353	1312 1319 1324 1361	1305 1366	$\rho_w(\text{CH}_2)$
1372 1394 1403	1381 1393 1401	1374 1394 1402	1370 1392	1378 1391	$\delta_s(\text{CH}_3)$
Интервал 1400 – 1600 cm^{-1}					
область валентных С-С колебаний фенильных колец, угловых колебаний СС-Н фенильных колец, деформационных колебаний CH_3 групп, ножничных колебаний CH_2 групп					
I₁	I₃	I₂	I₄	I₅	
1420	1427	1420	1418	1417	
1433	1433	1433		1452	$\alpha(\text{CH}_2)$
1459	1452	1452	1455	1459	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1468	1460 1466	1463 1472	1472	1469 1475	$\beta(\angle\text{CCH})_{\text{Ph}}$
1491	1485 1492	1492	1494	1494	
1516	1510	1516	1518	1505	$\alpha(\text{CH}_2)$
1522	1516	1523	1524	1517	$\beta(\angle\text{CCH})_{\text{Ph}}$
1536	1528	1536	1552	1536	
1546					
1554	1550	1552	1558	1552	
1574	1577	1576	1578	1578	$\text{Q}(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$
1603	1599 1607	1600 1607	1603	1603	$\beta(\angle\text{CCH})_{\text{Ph}}$
Интервал 2100 – 2300 cm^{-1}					
валентные $\text{C}\equiv\text{N}$ колебания					
I₁	I₃	I₂	I₄	I₅	
2222	2230	2222	2232	2220 2228	$\nu(-\text{C}\equiv\text{N})$
Интервал 2800 – 3150 cm^{-1}					
область валентных С-Н колебаний CH_2 , CH_3 групп и фенильных колец.					
I₁	I₃	I₂	I₄	I₅	
2850	2858		2855	2854	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2878	2873 2895	2868 2900	2870	2870	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2927	2910 2923	2910	2922	2905 2924	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2942	2930 2940	2934	2936	2940	

Окончание табл. 1

2968	2960	2952	2952	2952	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2980	2970	2964			
3040	3044	3042	3038	3038	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ph}}$
3050	3060	3060	3068	3056	
3070		3078		3072	
3100	3100	3100	3096	?	

Примечание: t – торсионное колебание фрагмента молекулы как целого, γ – колебание, связанное с изменением угла, $\rho(\text{C-H})_{\text{Ph}}$ – неплоские С-Н колебания фенильных колец, ρ_t – маятниковое колебание (rocking), ρ_i – крутильное колебание (twisting), ρ_w – веерное колебание (wagging), $q(\text{C-C})_{\text{Alk}}$ – валентные С-С колебания алкильных радикалов, $q_s(\text{C-O})$ – симметричное валентное С-О колебание, $q_{as}(\text{C-O})$ – антисимметричное валентное С-О колебание, $\beta(\angle\text{CCH})_{\text{Ph}}$ – деформационное СС-Н колебание в плоскости фенильного кольца, $\beta(\angle\text{CCH})\text{CH}_3$ – внешнее деформационное СС-Н колебание, – зонтичное колебание CH_3 группы, $Q(\text{C-C})$ – валентное С-С колебание связи, соединяющей фенильные кольца, $\delta_s(\text{CH}_3)$ и $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ – внутренние симметричное и антисимметричное деформационные колебания CH_3 группы, α – ножничные колебания (scissoring), $Q(\text{C-C})$ – валентные колебания С-С связей фенильных колец (пульсационные колебания), ν – валентные С-Н колебания (s-симметричное, as-антисимметричное).

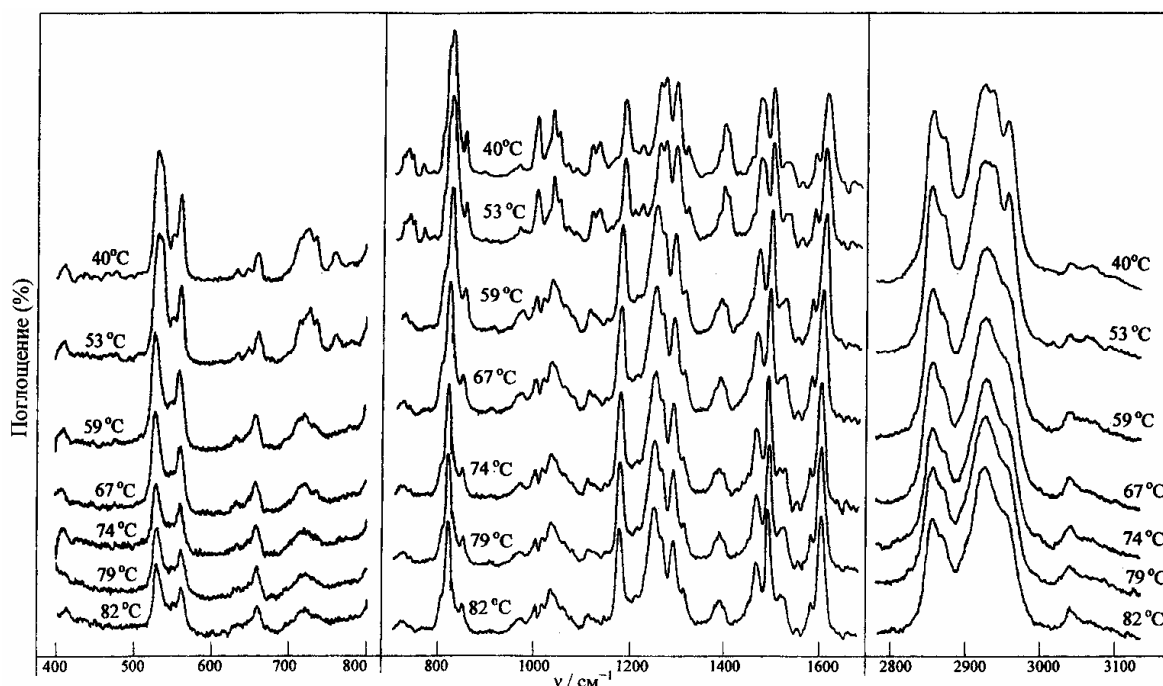


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения цианобифенила I_5 при вариации температуры образца. Съемка расплавов между двумя окошками из KBr , спектрофотометр UR-20 (Carl Zeiss)

При интерпретации полученных нами экспериментальных ИК-спектров поглощения мы ориентировались также и на результаты выполненного квантово-химического расчета молекулы *n-n*-метилокси-*n*`-цианобифенила (1) и молекулы *n-n*-пропилокси-*n*`-цианобифенила (2 = I₁). Заметим, что молекула 1 не относится к исследованному нами экспериментально ряду соединений (I), а выбрана как модельное соединение, как своеобразный родоначальник ряда *n-n*-алкилокси-*n*`-цианобифенилов, для которого характерно постепенное нарастание числа метиленовых групп.

Квантово-химическое исследование

Квантово-химическое исследование цианобифенилов позволяет провести соотнесение ИК-спектров молекулы с геометрической структурой возможных конформеров и подтвердить конформационный механизм фазовых переходов мезофаза – изотропная жидкость и наоборот. В настоящей работе такое исследование проведено для молекул (1) и (2). Расчеты проведены на уровне *post-SCF* в расширенном базисе 6-31+G** с учетом электронной корреляции методом B3LYP теории функционала плотности. Рассчитаны колебательные спектры, геометрическая и электронная структура молекул при различных углах α поворота фенильных колец относительно друг друга.

Рассматриваемые молекулы являются сопряженными системами, в которых электронодонорная алкильная группа и акцепторная нитрильная соединены через два фенильных кольца. В аналогичных системах наблюдается перераспределение электронной плотности на атомах с переносом значительного заряда с донорной на акцепторную группу [5 – 7]. Величина переносимого заряда зависит от природы донорной и акцепторной групп, от интерфейса и условий сопряжения. Очевидно, что варьируя угол α , мы меняем эти условия и можем провести анализ механизма сопряжения, которое определяет электронную структуру молекулы. Таким образом, расчеты могут предоставить информацию о контроле процесса переноса заряда в системах сопряженных связей данного типа, что представляет как теоретический интерес, так и практическое значение.

а. Геометрическая структура конформеров и колебательный спектр

По данным B3LYP/6-31+G** расчетов молекулы 1 с *транс*-конформацией метильной группы (рис. 4), проведенных с варьированием угла α с шагом 5 град., наиболее стабильным в газовой фазе является *твист*-конформер, в котором угол α между плоскостями фенильных колец равен примерно 37 град, что согласуется с данными [7].

Согласно расчетам *твист*-конформер стабильнее плоской структуры ($\alpha = 0^\circ$) примерно на 1,8 ккал/моль и на 2,5 ккал/моль стабильнее структуры, в которой плоскости фенильных колец перпендикулярны ($\alpha = 90^\circ$). Из табл. 2, в которой приведены расчетные геометрические параметры для этих структур, видно, что изменение длин валентных связей и валентных углов с изменением угла α очень мало. Наблюдается тенденция в некотором увеличении длин валентных связей C2-C3, C4-C5, C6-C13, C14-C15 и C16-O23 (см. рис. 4), тогда как связи C5-C6 и C13-C14 укорачиваются.

Сходная геометрия (длины валентных связей практически совпадают) получена в расчетах молекулы 2; при увеличении угла α отмеченные выше тенденции в изменении геометрических параметров сохраняются (табл. 2). Единственное заметное отличие касается длины валентной связи O23-C24, которая при удлинении алифатической цепи увеличивается на 0,01 Å. Минимуму полной энергии молекулы также отвечает *твист*-

конформация с углом $\alpha = 37^\circ$. Твист-конформация на 1,8 ккал/моль стабильнее плоской структуры, которая в свою очередь на 0,8 ккал/моль стабильнее структуры с перпендикулярными кольцами.

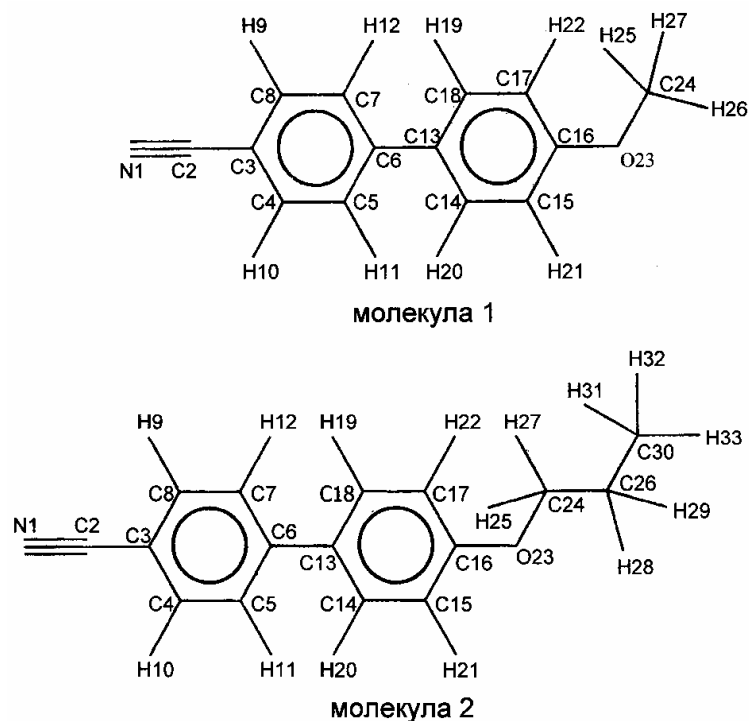


Рис. 4. Модельные структуры 4-метилокси-4'-цианобифенила (1) и I₁(2), использованные в квантово-химическом расчете

Таблица 2

Геометрия молекул 1 и 2 для различных углов α поворота фенильных колец друг относительно друга

Длина валентной связи, Å										
C≡N	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C13	C13-C14	C14-C15	C15-C16	C16-O23	O23-C24
1,165	1,432	1,405	1,390	1,411	1,489	1,413	1,387	1,403	1,362	1,423
молекула 1 (угол $\alpha - 37^\circ$, валентный угол СОС – 118,7°)										
1,164	1,434	1,406	1,391	1,408	1,482	1,410	1,388	1,404	1,364	1,424
молекула 1 (угол $\alpha - 90^\circ$, валентный угол СОС – 118,6°)										
1,164	1,435	1,405	1,393	1,405	1,495	1,406	1,391	1,403	1,366	1,423
1,165	1,433	1,405	1,390	1,411	1,489	1,413	1,387	1,404	1,361	1,432
молекула 2 (угол $\alpha - 37^\circ$, валентный угол СОС – 119,2°)										
1,165	1,434	1,406	1,391	1,408	1,482	1,410	1,388	1,405	1,363	1,431
молекула 2 (угол $\alpha - 90^\circ$, валентный угол СОС – 119,2°)										
1,164	1,435	1,405	1,393	1,405	1,495	1,406	1,390	1,404	1,365	1,430

В табл. 3 приведены расчетные частоты (без масштабирования) и интенсивности ИК-полос молекулы 1 для различных углов α (колебания с интенсивностью полос менее 1 км/моль в таблице не приведены). Анализ данных показывает, что с увеличением угла поворота фенильных колец частота колебаний группы $C\equiv N$ увеличивается с 2328 см^{-1} до 2333 см^{-1} , а интенсивность полосы почти вдвое уменьшается. Для расчетных частот валентных колебаний связей $C-N$ фенильных колец и группы CH_3 наблюдается обратная тенденция. Однако интенсивность полос плоских и неплоских $C-N$ колебаний фенильных колец очень мала. То же самое относится и к интенсивности полосы валентных $C-C$ колебаний фенильного кольца ($1590,5\text{ см}^{-1}$), частота которого найдена минимальной при $\alpha = 45^\circ$.

Таблица 3

Частоты ($\nu/\text{см}^{-1}$) и интенсивности (A, км/моль) полос колебаний молекулы 1 для различных значений угла α по данным расчета B3LYP/6-31+G**

Угол α , град.	0	15	30	45	60	75	90
$\nu(C\equiv N)$	2328,6	2328,9	2329,5	2330,5	2331,8	2333,0	2333,4
A	110,0	107,1	99,7	89,4	77,2	66,4	61,4
$\nu_s(C-O)$	1068,0	1068,1	1068,2	1068,6	1069,6	1070,2	1070,2
A	63,1	60,3	55,0	50,5	48,0	45,3	45,2
$\nu_{as}(C-O)$	1293,7	1295,5	1292,2	1289,1	1287,3	1286,5	1286,1
A	188,4	274,8	296,3	300,6	299,2	296,7	295,3
$\nu(\angle COC)$	529,4	529,1	528,2	527,8	528,0	527,7	527,6
A	17,8	16,6	14,1	11,4	8,8	7,1	6,2
$\nu(\angle CC-H)_{Ph}$	1444,0	1442,3	1440,0	1437,5	1435,1	1434,8	1434,2
A	6,6	3,3	6,4	5,9	5,5	5,5	5,7
$\nu(C-C, \angle CC-H)_{Ph}$	1590,5	1589,1	1588,0	1587,9	1588,6	1590,7	1591,4
A	1,7	1,7	1,75	1,6	1,0	0,5	0,1
$\nu_s(C-H)_{Ph}$	3201,6	3198,3	3192,9	3189,3	3187,9	3187,6	3187,7
A	19,8	18,2	11,0	5,9	7,0	8,1	8,1
$\nu_{as}(C-H)_{Ph}$	3202,7	3199,1	3193,3	3189,5	3188,5	3188,5	3188,8
A	2,3	3,1	8,3	12,0	9,1	7,3	7,3
$\nu_{as}(C-H)_{CH_3}$	3021,4	3021,0	3020,3	3019,4	3018,0	3018,4	3017,9
A	71,2	70,7	69,5	67,6	65,1	63,0	62,3
$\nu(\angle OC-H)_{CH_3}$	1209,3	1207,6	1206,5	1205,0	1204,1	1204,6	1204,7
A	14,5	30,6	48,9	27,3	3,6	0,6	0,1
$\nu_{as}(\delta_{CH_3})$	1480,7	1480,2	1480,5	1480,9	1480,8	1480,5	1479,6
A	15,2	15,4	14,2	12,6	11,9	11,2	9,7

Из табл. 3 также видно, что частоты валентных и угловых колебаний фрагмента COC с изменением угла α меняются не очень сильно, повышаясь на 2 см^{-1} в случае симметричного валентного $\nu_s(C-O)$ колебания, и в то же время понижаясь на 10 см^{-1} в случае антисимметричного $\nu_{as}(C-O)$ колебания. Однако интенсивность полос и тех и

других колебаний при этом заметно меняется, возрастая в случае $\nu_{as}(C-O)$ колебаний и уменьшаясь в случае $\nu_s(C-O)$ колебаний. В случае углового $\nu(\angle COC)$ колебания видно, что с возрастанием угла между плоскостями фенильных колец наблюдается понижение как частот полос, так и их интенсивностей.

При переходе от плоской конформации к конформации с расположением плоскостей фенильных колец под углом 90° , примерно вдвое понижается интенсивность полосы внутренних деформационных колебаний метильной группы ($1480,7 \text{ см}^{-1}$), хотя частота колебаний практически не меняется. Изменение интенсивности полосы внешних деформационных колебаний метильной группы ($1209,3 \text{ см}^{-1}$) носит немонотонный характер (табл. 3). Максимум интенсивности отмечается при $\alpha = 30$ град., при дальнейшем увеличении угла поворота колец происходит быстрое снижение интенсивности практически до нуля при $\alpha = 90^\circ$.

Если говорить о тенденциях в изменении частот при переходе от плоской к «перпендикулярной» конформации, то можно отметить уменьшение частот валентных колебаний C-H связей фенильных колец и метильной группы, а также внешних деформационных колебаний метильной группы примерно на $4 - 5 \text{ см}^{-1}$. Для наиболее стабильной твист-конформации отмечается частотный минимум для C-C валентных колебаний фенильных колец и максимумы интенсивности полос валентных C-O колебаний (к которым примешиваются C-C и C-H колебания) и внешних деформационных колебаний метильной группы.

Расчетные величины колебательных частот и интенсивностей полос для молекулы 2 приведены в табл. 4.

Сравнение данных, представленных в табл. 3 и 4, показывает, что удлинение алифатической цепи в большинстве случаев очень слабо влияет на колебательные частоты ядра молекулы, а также на характер их изменения при вращении колец. Сходная картина наблюдается и для интенсивностей полос. Наблюдаемые изменения в частотах, по сравнению с молекулой 1, относятся к алифатическому фрагменту. Здесь можно отметить уменьшение на 5 см^{-1} частоты валентного симметричного $\nu_s(C-O)$ колебания группы COC и увеличение на те же 5 см^{-1} частоты углового колебания. Частота валентных колебаний C-H метильной группы в плоской конформации молекулы 2 увеличивается на 15 см^{-1} по сравнению с молекулой 1 и практически не меняется при увеличении угла α . Изменения касаются также внутренних и внешних деформационных колебаний метильной группы и, естественно, появления частот колебаний с участием групп CH_2 , нормальные моды которых в молекуле 2 включают движение всех атомов водорода алифатической цепи (делокализованы по фрагменту C_3H_7). Для этих колебаний отмечается заметный частотный сдвиг [относительно $\nu(CH_3)$] и заметно меньшая интенсивность полос; однако частота и интенсивность полос в этом случае не зависит от угла между фенильными кольцами.

Таблица 4

Частоты ($\nu/\text{см}^{-1}$) и интенсивности (A, км/моль) полос колебаний молекулы 2 для различных значений угла α по данным расчета B3LYP/6-31+G**

Угол α , град.	0	15	30	45	60	75	90
$\nu(\text{-C}\equiv\text{N})$	2328,1	2328,5	2329,2	2330,2	2331,5	2332,7	2333,2
A	116,4	112,8	104,7	93,7	80,5	69,0	63,6
$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$	1063,0	1063,0	1063,7	1064,0	1064,8	1065,8	1065,7
A	96,6	92,3	85,7	80,0	75,4	71,9	70,1
$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$	1292,0	1292,7	1288,8	1285,4	1283,4	1282,3	1282,2
A	268,7	397,5	424,8	431,1	423,9	416,8	414,6
$\nu(\angle\text{COC})$	534,2	533,1	531,9	530,8	530,4	530,0	529,8
A	17,9	16,4	13,8	11,0	8,4	6,4	5,6
$\nu(\angle\text{CC-H})_{\text{Ph}}$	1444,6	1442,9	1440,4	1437,6	1435,4	1434,3	1434,1
A	9,3	9,7	9,2	8,5	8,1	6,7	5,6
$\nu(\text{C-C}, \angle\text{CC-H})_{\text{Ph}}$	1590,6	1588,6	1587,4	1587,4	1588,4	1590,2	1591,0
A	2,0	1,9	2,1	2,1	1,3	0,6	0,1
$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{Ph}}$	3201,8	3197,3	3191,9	3188,0	3187,1	3187,2	3187,1
A	20,3	21,8	12,7	7,3	8,6	8,8	9,1
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{Ph}}$	3203,6	3198,0	3192,2	3188,5	3187,6	3187,7	3187,8
A	3,7	1,5	8,8	12,3	9,6	8,5	8,1
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$	3036,1	3036,6	3036,5	3036,1	3035,9	3035,8	3036,1
A	33,8	33,9	33,8	33,6	33,4	33,1	33,8
$\nu(\rho_{\text{w}})_{\text{CH}_2}$	1183,8	1183,6	1183,5	1183,8	1184,1	1184,4	1183,8
A	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1
$\nu(\angle\text{CC-H})_{\text{CH}_3}$	1269,0	1270,2	1269,9	1270,5	1270,7	1270,7	1268,3
A	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4
$\nu_{\text{as}}(\delta_{\text{CH}_3})$	1499,3	1500,2	1499,9	1499,6	1499,3	1499,4	1499,3
A	5,1	4,9	4,8	4,8	4,5	4,3	4,3
$\nu(\rho_{\text{t}})_{\text{CH}_2}$	770,5	773,6	773,0	771,8	771,3	771,5	769,0
A	4,1	4,1	4,0	3,8	3,7	3,5	3,5

6. Влияние конформации на электронную структуру молекул цианобифенилов

Изменение колебательных частот в молекулах цианобифенилов с изменением угла α между фенильными плоскостями связано с перераспределением электронной плотности на атомах. Как показывает исследование сходных структур с системой сопряженных связей [5 – 7], перенос заряда на электроноакцепторную группу, сопряженную с фенильным кольцом, может быть значительным. В молекулах 1 и 2 величина перенесенного на нитрильную группу заряда определяется условиями сопряжения, которые различны при различных углах поворота фенильных колец. Меняя угол α между

плоскостями, можно моделировать взаимодействие донорной и акцепторной групп и проанализировать структурную роль интерфейса в этом взаимодействии.

В табл. 5 приведены расчетные величины эффективных зарядов на атомах молекул 1 и 2 для рассмотренных ранее структур. Анализ данных таблицы показывает, что зарядовое распределение в плоском и *twist*-конформерах заметно различается. Наибольшие отличия в зарядах наблюдаются для атомов углерода фенильного кольца, примыкающего к нитрильной группе. Заряд на нитрильной группе в плоском конформере по данным расчетов приближается к $-0,9$ заряда электрона, в *twist*-конформере он немного меньше $-0,73$; заряд на метильной группе практически не зависит от угла α поворота колец и равен примерно $+0,3$ в молекуле 1 (группа CH_3 в молекуле 2 практически электронейтральна).

Таблица 5

Заряды на атомах и группах в молекулах 1 и 2 при различных конформациях. Расчет ВЗLYP/6-31+G**

Заряды на атомах и группах, ед. электрона														
C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C13	C14	C15	C16	C17	C18	CH ₃	CN
молекула 1 (угол α 0°)*														
-0,33	0,81	-0,34	-0,11	0,0	-0,19	-0,13	0,55	-0,15	-0,11	0,01	-0,19	-0,19	0,28	-0,88
	0,09	-0,24	-0,07	0,10	-0,07	-0,24	0,10	-0,07	-0,24	-0,09	-0,24	-0,07		
молекула 1 (угол α 37°)														
-0,19	0,51	-0,52	-0,01	0,85	-0,29	-0,18	0,01	-0,12	-0,42	-0,13	-0,19	-0,17	0,30	-0,73
молекула 1 (угол α 90°)														
-0,20	0,48	-0,20	-0,14	-0,27	-0,14	-0,20	0,94	-0,45	-0,15	-0,15	0,17	-0,16	0,28	-0,73
молекула 2 (угол α 0°)														
-0,35	0,82	-0,23	-0,29	0,41	-0,25	-0,12	0,18	-0,07	-0,13	0,11	-0,21	-0,15	-0,02	-0,89
молекула 2 (угол α 37°)														
-0,12	0,77	-0,49	-0,06	0,61	-0,26	-0,12	-0,19	-0,11	-0,52	-0,14	0,37	-0,17	-0,14	-0,66
молекула 2 (угол α 90°)														
-0,16	0,46	-0,18	-0,16	-0,30	-0,16	-0,18	0,91	-0,41	-0,21	-0,17	0,31	-0,15	-0,15	-0,70

* в нижней строке приведены заряды на атомах углерода в плоской конформации молекулы дифенила.

В то же время величины зарядов на атомах углерода фенильных колец оказываются очень «чувствительными» к углу поворота. При увеличении угла α наблюдаются колебания величин зарядов, которые отражают перераспределение заряда в системе сопряженных связей при изменении условий сопряжения. Рис. 5 демонстрирует изменение величин зарядов на соседних атомах углерода C2 и C3 в молекуле 1 относительно заряда в плоской конформации молекулы. На рисунке хорошо видно, что изменение зарядов является зеркально симметричным. Когда заряд на атоме C2 увеличивается, то на атоме C3 он уменьшается, и наоборот, т. е. величины зарядов колеблются в противофазе. Очевидно, что подобные колебания можно объяснить обратимым переходом заряда между соседними атомами углерода, сопровождающим вращение фенильных колец.

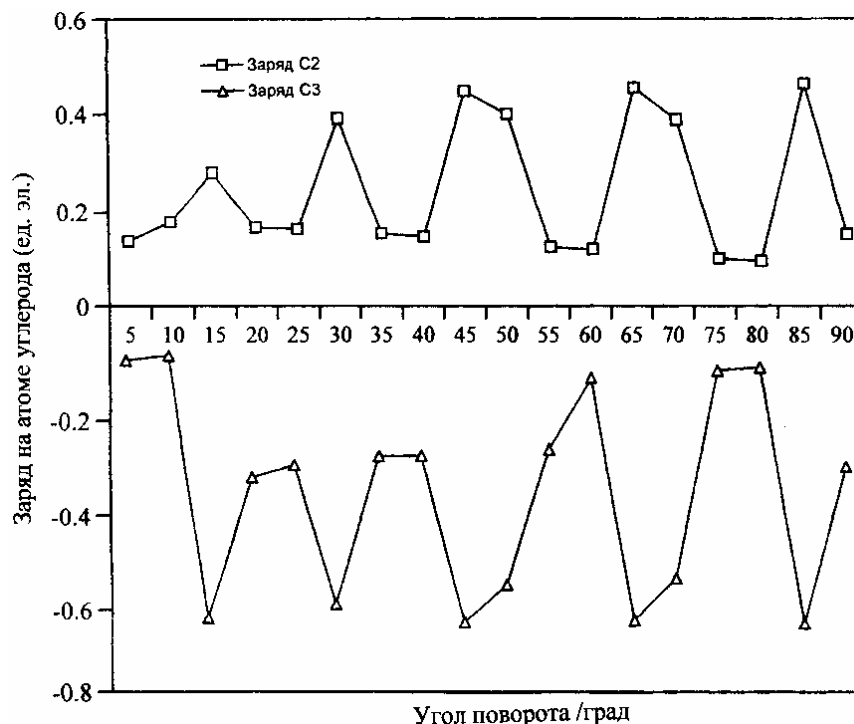


Рис. 5. Альтернирование зарядов на «бензонитрильных» атомах углерода C_2 и C_3 (рис. 4) при различных углах поворота плоскостей фенильных колец относительно друг друга

Подводя итог выполненному исследованию, следует отметить, что в случае цианобифенилов ряда I наиболее стабильной конформацией их молекул является *твист*-конформация с углом между плоскостями фенильных колец равным $\alpha \approx 37$ град.

На основании экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов можно заключить, что определяющую роль в мезогенезе жидких кристаллов играют конформационные превращения молекул цианобифенилов, особенно в части их алкилокси-радикалов.

Экспериментальная часть

Исследованные 4-*n*-алкилокси-4'-цианобифенилы представляли собой коммерческие препараты с совпадающими с известными в литературе температурами фазовых переходов [8].

Исследование ИК-спектров поглощения выполнено с использованием спектрофотометров Specord M80 и UR-20 фирмы Carl Zeiss. Съёмка образцов проводилась с использованием методик прессования их с кристаллическим КВг, а также в виде паст в вазелиновом масле и в виде расплавов.

Список литературы

1. Чумаевский Н. А., Сырбу С. А., Родникова М. Н., Минаева Н. А., Кучерена Н. С. // ЖФХ. 2004. Т. 78. С. 1654 [Russ. J. Phys. Chem. 2004. Vol. 78. 1453].
2. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
3. Чумаевский Н. А. Метод формирования радикальных колебаний. М.: Наука, 1983. 110 с.
4. Чумаевский Н. А. Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IVБ и VB групп. М.: Наука, 1971. 244 с.
5. Hirata Y., Okada T., Nomoto T. // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 78. P. 133.
6. Jödicke C. J., Lüthi H. P. // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 252.
7. Sobolewski A. L., Domcke W. // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 250. P. 428.
8. Сырбу С. А. Дис. ... д-ра хим. наук. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2001. 348 с.