

УДК 539.194

Т. Р. Просочкина, Р. Г. Шестакова, Е. А. Кантор, К. Г. Кичатов

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ 2,5-БИС(4-БУТИЛФЕНИЛ)-  
ПИРАЗИНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ –  
КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ**

**MOLECULAR ORDERING OF 2,5-BIS-(4-BUTYLPHENYL)PYRAZINE  
AT PHASE TRANSITION TEMPERATURES –  
COMPUTER SIMULATION**

Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
кафедра физики, 450062 Уфа, ул. Космонавтов, д. 1. E-mail: agidel@ufanet.ru

*Проведено компьютерное моделирование 2,5-бис-(4-бутилфенил)пиразина. На основании величины энергии межмолекулярного взаимодействия димеров определена вероятность каждой конфигурации (стэкинг-, плоскостной и терминальной). Установлено, что в димерах, 2,5-бис-(4-бутилфенил)пиразина, скольжение одной молекулы относительно другой энергетически дозволено в узком диапазоне расстояний, обеспечивающем сохранение ориентации молекул в мезофазе. Выявлена связь между поступательной жесткостью молекул в димере и проявляемыми жидкокристаллическими свойствами.*

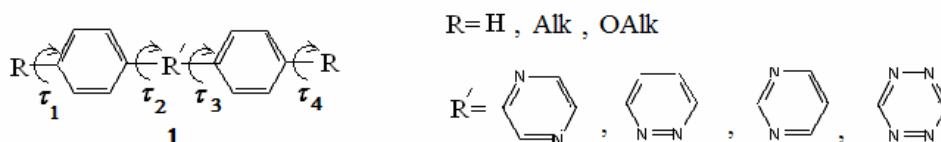
**Ключевые слова:** мезофаза, компьютерное моделирование, межмолекулярные взаимодействия, димеры, квантовая химия, поступательная жесткость.

*The computer simulation of 2,5-bis-(4-butylphenyl)pyrazine is executed. The probability of each configuration of dimers (stacking, in-plane and terminal) is defined on the bases of values energy of intermolecular interaction. It is established that the sliding one molecule over the other in dimers of 2,5-bis-(4-butylphenyl)pyrazine it is energetically allowed for a small range of distance, which provided the preservation of orientation of molecules in a mesophase. The relationship between the translation rigidity of molecules in dimers and shown liquid crystal properties is revealed.*

**Key words:** mesophase, computer simulation, intermolecular interactions, dimers, quantum chemistry, translation rigidity.

## Введение

Жидкокристаллические материалы в настоящее время широко применяются в технике, микроэлектронике, медицине и биологии благодаря их уникальным физическим свойствам: способности к самоорганизации, сохранению молекулярной подвижности и наличию ориентационного порядка в мезофазе [1]. Азотсодержащие гетероциклические соединения (1), имеющие структуру, аналогичную производным 1,4-терфенила, но с заменой центрального бензольного кольца на пиразиновое, пиридазиновое, пиримидиновое, тетразиновое и др., проявляют выраженную склонность к существованию в жидкокристаллическом состоянии [2 – 4]:



Такие молекулы состоят из двух основных структурных фрагментов: жесткого (остов), включающего сочетание ароматических и гетероциклического колец, и гибкого (хвост), состоящего из ацильных или алкоксильных заместителей [5]. Несмотря на то, что соединения **1** являются наиболее широко распространенным классом мезоморфных соединений, данные о закономерностях связи их структуры с жидкокристаллическими свойствами весьма ограничены. Важной задачей является установление молекулярной природы мезоморфизма на разных уровнях структурной организации жидких кристаллов – от молекулярного до макроскопического [1, 5]. В значительной мере решению указанных проблем может способствовать компьютерное моделирование, включающее методы молекулярной механики и динамики [6], Монте-Карло [7], атомно-атомных потенциалов [8], квантово-химические полуэмпирические и неэмпирические [9, 10], теории возмущений [11, 12]. Такие подходы, использующиеся как для определения структуры молекул жидкого кристалла, так и для выявления роли межмолекулярных взаимодействий в веществе, позволяют прогнозировать мезоморфные свойства на доэкспериментальной стадии и затем осуществлять направленный синтез мезоморфных веществ с заданными свойствами [13, 14].

Молекулярная упорядоченность в жидком кристалле обуславливает тип мезофазы и величины температур фазовых переходов. Фазовые переходы в жидких кристаллах обеспечиваются наличием межмолекулярных взаимодействий, теоретические и экспериментальные исследования которых важны для понимания природы мезоморфизма [5]. В работах [11, 12, 15 – 17] с использованием методов компьютерного моделирования выполнен расчет энергии взаимодействия двух мезогенных молекул – димеров различных конфигураций: боковых (стекинг, St), плоскостных (планарных, Pl) и концевых (терминальных, T) и определена вероятность каждой конфигурации. Затем рассчитан коэффициент поступательной жесткости и его величина сопоставлена с типом мезофазы [12]. Нами указанный подход применен к изучению молекулярной упорядоченности 2,5-бис(4-бутилфенил)пиразина (**2**) при температурах фазовых переходов [2].

### Методика проведения расчетов

Квантово-химический метод расчета, адекватно описывающий конденсированное состояние вещества, выбран на основе сравнения величин общей относительной погрешности структурных параметров молекул и статистической проверки адекватности результатов расчета данным эксперимента на основе регрессионного анализа [18, 19, 27]. Полная оптимизация геометрии молекулы 2,5-бис(4-бутилфенил)пиразина (**2**) и 2,5-бифенилпиразина (**3**) выполнена методами RHF/STO-3G, RHF/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p) и B3LYP/6-31G(d,p) в рамках программного обеспечения PC GAMESS v. 7.1.F [20]. Идентификация стационарных точек проведена решением колебательной задачи.

Конформационный анализ молекулы **3** выполнен методом RHF/STO-3G. Для установления предпочтительной ориентации бутильных заместителей относительно бензольных колец в молекуле **2** проведено сканирование поверхности потенциальной энергии по торсионным углам  $\tau_1$  и  $\tau_4$ , соответствующим углам поворота алкильной це-

пи вокруг связи  $C_{Ar}-C_{Alk}$  с шагом  $10^\circ$  в интервале от  $-180^\circ$  до  $180^\circ$ . Величины торсионных углов, соответствующие стационарным точкам, уточнены с шагом  $1^\circ$ . Значения полной энергии в стационарных точках уточнены методами RHF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p) и MP2/6-31G(d,p) с полной оптимизацией геометрического строения. Аналогичное сканирование поверхности потенциальной энергии проведено по двум торсионным углам  $\tau_2$  и  $\tau_3$ , соответствующим углам поворота бензольных колец относительно гетероциклического фрагмента. Величина барьера внутреннего вращения уточнена термодимическим расчетом.

Энергия межмолекулярного взаимодействия рассчитана для равновесных геометрических конфигураций димеров молекул **2**, находящихся в разных слоях (St) и в одном слое (Pl и T) жидкого кристалла (рис. 1), аналогично методике, приведенной в работе [12]. За начало ортогональной системы координат XYZ принят центр масс первой молекулы, ось X направлена вдоль ее длинной оси, плоскость XY совпадает с плоскостью молекулы. В стэкинг-конфигурации начальное расстояние между центрами масс изолированных молекул составляет  $6 \text{ \AA}$  по оси Z, в плоскостной конфигурации –  $8 \text{ \AA}$  по оси Y, в терминальной –  $22 \text{ \AA}$  по оси X [12].

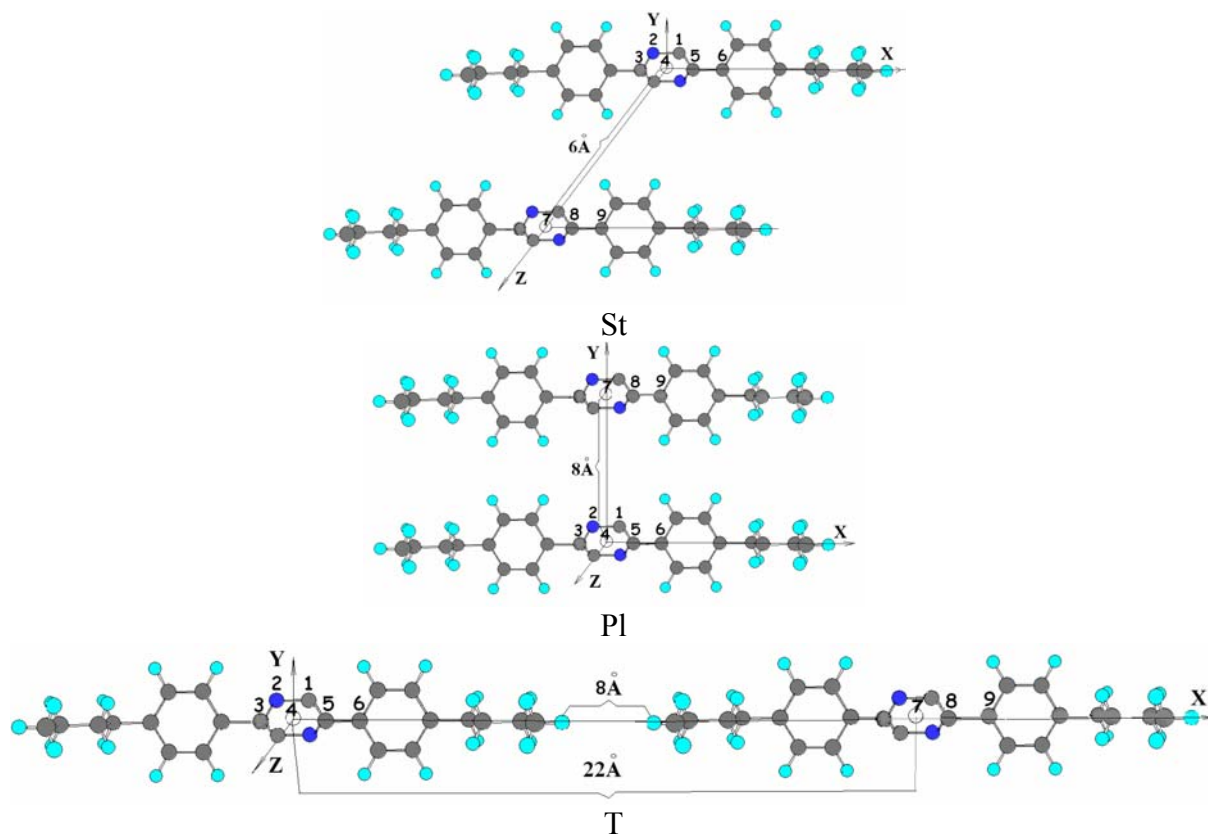


Рис. 1. Геометрические St-, Pl- и T-конфигурации димеров молекулы **2** для задания на расчет

При определении изменения относительной вероятности конфигураций димеров, связанной со смещением молекулы вдоль ее длинной оси (ось X), одна молекула димера в рассчитанной равновесной конфигурации фиксируется, а другая молекула смещается относительно первой вдоль этой оси с шагом  $0,5 \text{ \AA}$ .

При расчете методом RHF/6-31G(d,p) все вклады в энергию межмолекулярного взаимодействия, равную  $E_{вз} = E_{димера} - 2E_{мономера}$ , за исключением дисперсионной энергии, уже учтены. Учет дисперсионной составляющей можно проводить различными путями: либо уточнять энергию взаимодействия методом MP2/6-31G(d,p) [20], либо использовать модифицированную формулу Китайгородского [12]:

$$E_{дисп} = \frac{1}{2} \sum_{k=2}^N \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left( -\frac{A_{ij}}{R_{ij}^6} \right),$$

где  $k$  – номер соседней молекулы;  $N$  – число молекул из ближайшего окружения (в нашем случае  $N=2$ );  $n$  – число атомов в молекуле;  $i$  – номер атома первой молекулы;  $j$  – номер атома  $k$ -й молекулы;  $A_{ij}$  – параметр атом-атомных потенциалов [26];  $R_{ij}$  – расстояние между  $i$  и  $j$  атомами. Полученные величины энергии межмолекулярного взаимодействия использованы в качестве исходных данных при расчете относительной вероятности каждой конфигурации с помощью формулы Максвелла-Больцмана:

$$P = \frac{\exp(-\beta \varepsilon_i)}{\sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i)},$$

где  $P$  – вероятность образования данной конфигурации,  $\beta = 1/kT$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\varepsilon_i$  – энергия  $i$ -конфигурации относительно минимального значения энергии, полученного для того ряда конфигурации, для которого рассчитывается распределение вероятностей.

Для оценки величины поступательной свободы вдоль длинной оси молекулы в димерах, то есть возможности свободного смещения молекул в димере относительно друг друга, нами предлагается использовать следующий подход. Наиболее вероятная (равновесная) конфигурация (математическое ожидание) рассчитывается как первый начальный статистический момент [18]:

$$M_1 = \frac{\int_{X_0}^{X_k} (X) \cdot P \cdot d(X)}{\int_{X_0}^{X_k} P \cdot d(X)},$$

где  $M_1$  – первый начальный статистический момент;  $X$  – величина смещения молекул в димере относительно друг друга вдоль длинной оси молекулы;  $P$  – вероятность образования данной конфигурации димера.

Величина сопротивления перемещению молекул относительно друг друга (дисперсия) рассчитывается как второй центральный статистический момент:

$$\mu_2 = \frac{\int_{X_0}^{X_k} (X - M_1)^2 \cdot P \cdot d(X)}{\int_{X_0}^{X_k} P \cdot d(X)}$$

Величина, обратная  $\mu_2$  характеризует поступательную жесткость системы.

## Обсуждение результатов исследования

Нами проведены квантово-химические расчеты молекул вещества **2**, проявляющего жидкокристаллические свойства, и **3**, не обладающего жидкокристаллическими свойствами. Ранее на основании анализа результатов расчетов F-критерия Фишера для различных квантово-химических методов, выявлено, что адекватно описывают данные эксперимента (РСА) методы RHF/STO-3G, RHF/3-21G, RHF/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p) и B3LYP/6-31G(d,p) [19, 27]. Сравнение рассчитанных структурных параметров молекул **2** и **3** показывает, что введение терминального бутильного заместителя в молекулу не оказывает существенного влияния на величины длин связей и валентных углов пиразинового фрагмента: длины связей в бензольных кольцах изменяются на величину, не превышающую  $0,01 \text{ \AA}$ , а валентные углы –  $1,5^\circ$ . Молекулу **2** необходимо моделировать с учетом того, что до определенного предела алкильные заместители мезогенных молекул в кристаллическом состоянии находятся предпочтительно в зигзагообразной, полностью трансoidalной конформации с расположением регулярной цепи в одной плоскости; в нематической фазе величина торсионного угла между плоскостью бензольного кольца и плоскостью терминального заместителя составляет  $90^\circ$  [28, 29]. Результаты проведенного нами расчета подтверждают большую устойчивость конформеров с торсионными углами  $\tau_1$  и  $\tau_4$  равными  $90^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $-90^\circ$ ,  $90^\circ$ . Максимальный энергетический барьер вращения по связи, соединяющей бензольное кольцо и алкильный заместитель, составляет  $7,1$  (B3LYP/6-31(d,p))  $\div$   $13,4$  (RHF/STO-3G) кДж/моль, что несколько выше значения  $5,9$  кДж/моль, полученного для 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила методом B3LYP/6-31(d) [29].

Показано, что поверхности потенциальной энергии внутреннего вращения молекул **2** и **3** практически идентичны. На энергетической диаграмме, полученной в результате сканирования поверхности потенциальной энергии по торсионным углам  $\tau_2$  и  $\tau_3$  для молекул **2** и **3**, наблюдается глобальный минимум при значениях углов около  $\pm 22^\circ$  (рис. 2); усложнение метода расчета приводит к некоторому снижению величин углов до  $\pm 20^\circ$ .

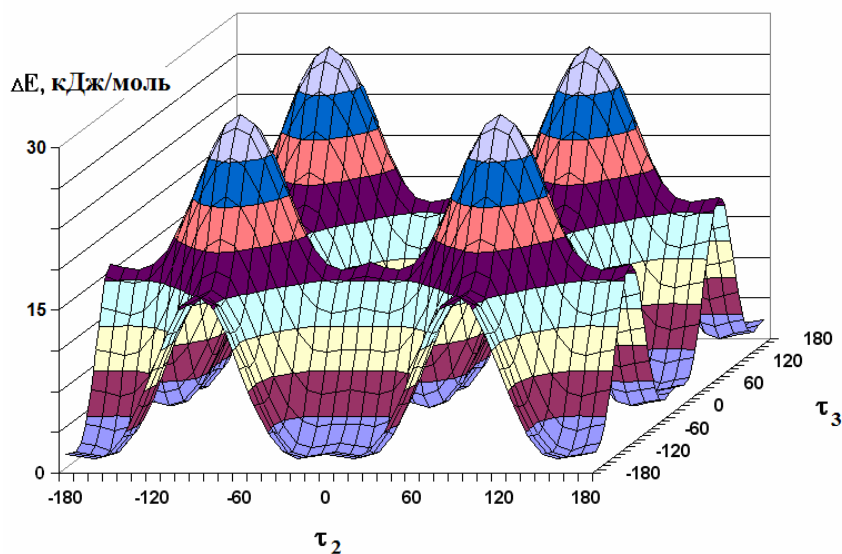


Рис. 2. Поверхности потенциальной энергии внутреннего вращения молекулы **3** в диапазоне изменения торсионных углов  $\tau_2$  и  $\tau_3$  от  $-180$  до  $180^\circ$  (RHF/STO-3G)

Для бензольных колец в интервале углов от  $-20^\circ$  до  $20^\circ$  характерно существование энергетически равновероятных конформеров (величина барьера внутреннего вращения не превышает  $1,7$  кДж/моль), в то время как поворот этих колец в интервале углов от  $-160^\circ$  до  $-20^\circ$  и от  $20^\circ$  до  $160^\circ$  заторможен и проходит через переходное состояние с углом  $\pm 90^\circ$ . Величина барьера внутреннего вращения при  $0$  К составляет  $16,3$  (RHF/STO-3G)  $\div$   $20,9$  (B3LYP/6-31(d,p)) кДж/моль (табл. 1).

Таблица 1

Значения барьеров вращения молекул 2 и 3 по торсионным углам  $\tau_2$  и  $\tau_3$ , кДж/моль

Метод	$\Delta E_0$	$\Delta H_{298}$	$\Delta G_{298}$	$\Delta H_{500}$	$\Delta G_{500}$
RHF/STO-3G	16,3	14,5	15,6	12,3	11,7
RHF/6-31G(d,p)	18,8	15,4	15,4	12,9	11,3
B3LYP/6-31G(d,p)	20,9	17,6	22,2	14,9	17,7
MP2/6-31G(d,p)	19,1	18,5	21,4	15,3	18,9

Величина барьера внутреннего вращения уточнена термодинамическим расчетом (табл. 1). Выявлено, в температурном интервале  $0 \div 500$  К величина барьера внутреннего вращения изменяется незначительно, поэтому полученные результаты можно применять при анализе свойств исследуемых жидких кристаллов при температурах фазовых переходов (температура плавления с переходом в нематическую фазу  $T_N = 439$  К, температура перехода в изотропную жидкость  $T_I = 455$  К [2]).

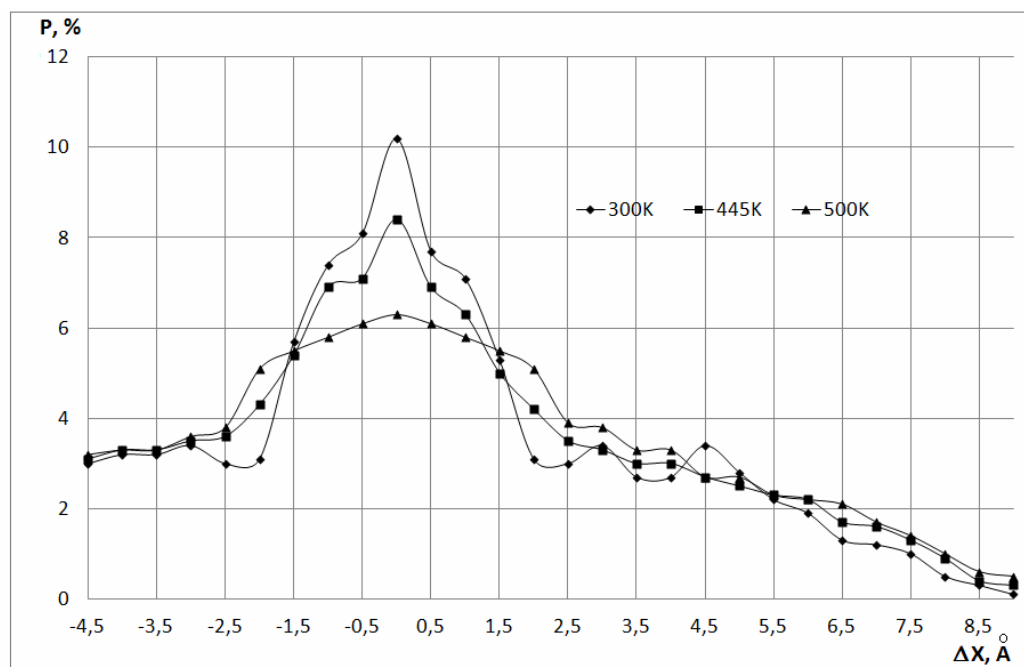


Рис. 3. Изменение вероятности  $P$  (%), связанное с перемещением вдоль оси  $X$  ( $\Delta X$ , Å) для St-взаимодействий в димерах, образованных молекулами 2 ( $T = 300, 445$  и  $500$ К)

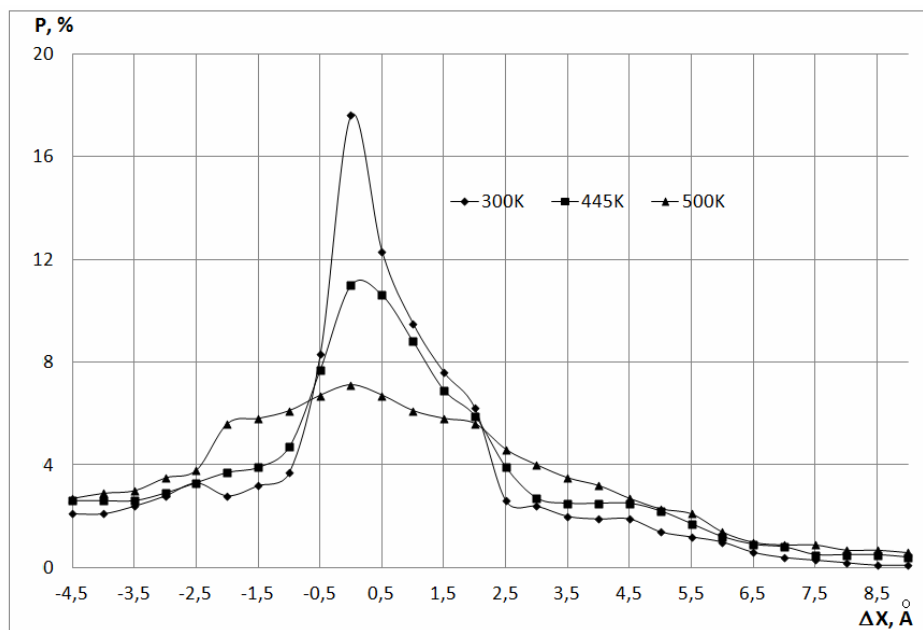


Рис. 4. Изменение вероятности  $P$  (%), связанное с перемещением вдоль оси  $X$  ( $\Delta X$ , Å) для PI-взаимодействий в димерах, образованных молекулами **2** ( $T = 300, 445$  и  $500$  К)

Нематический характер жидкого кристалла часто обуславливается наличием возможности поступательного перемещения вдоль длинных осей молекул [11, 12, 15 – 17]. Поэтому нами выполнен анализ влияния смещений молекул **2** в димере на величину относительной конфигурационной вероятности при  $T = 300$  К (кристаллическая фаза),  $445$  К (нематик) и  $500$  К (изотропная жидкость). Выявлено, что для всех исследуемых температур наблюдается отчетливое преимущество определенной конфигурации, соответствующее минимуму энергии (рис. 3, 4). Для того, чтобы оценить величину поступательной свободы вдоль длинной оси молекулы в димерах, то есть возможность свободного смещения молекул в димере относительно друг друга, с использованием методов математической статистики определены равновесные конфигурации молекул в димерах и их жесткость. Равновесная конфигурация находится в диапазоне перемещений  $0,5 - 0,9$  Å (табл. 2).

Таблица 2

Рассчитанные положения равновесия и жесткости димеров молекул **2**

Температура, К	St-взаимодействие		PI-взаимодействие	
	Равновесная конфигурация, $M_I$ , Å	Жесткость, $1/\mu_2$ , Å <sup>-2</sup>	Равновесная конфигурация, $M_I$ , Å	Жесткость, $1/\mu_2$ , Å <sup>-2</sup>
300	0,7	0,14	0,5	0,14
445	0,8	0,12	0,7	0,12
500	0,9	0,08	0,7	0,07

Для димеров молекул **2** St и Pl-взаимодействия имеют сравнимую жесткость при  $T_N = 439$  К ( $1/\mu_2$  (Pl) =  $1/\mu_2$  (St) =  $0,12 \text{ \AA}^{-2}$ ) (табл. 2). При увеличении температуры, например при  $T_1 = 455$  К молекулы приобретают достаточную свободу, чтобы скользить относительно длинной оси ( $1/\mu_2$  (Pl) =  $0,07 \text{ \AA}^{-2}$ ;  $1/\mu_2$  (St) =  $0,08 \text{ \AA}^{-2}$ ). Поскольку величины жесткости молекул в St и Pl конфигурациях димеров сравнимы по значению для одинаковых температур, для вещества **2** можно ожидать проявления нематических в широком интервале температур, что и подтверждается экспериментальными данными [17].

### Заключение

Таким образом, показано, что в димерах 2,5-бис(4-бутилфенил)пиразина, скольжение одной молекулы относительно другой энергетически дозволительно в узком диапазоне расстояний, обеспечивающем сохранение ориентации молекул в мезофазе. Выявлена связь между поступательной жесткостью молекул в St и Pl конфигурациях димера и проявляемыми нематическими свойствами.

### Список использованной литературы

1. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981. 288 с.
2. Demus D., Demus H., Zschke H. Flüssige Kristalle in Tabellen. Leipzig, VEB Deutscher Verlag Grundstoffindustrie, 1976. 360 s.
3. Schubert H. // Wiss. Z. Univ. Halle. Math. Naturewiss. R. 1970. Bd 19. S. 1.
4. Тутов В. В., Ковишев Е. И., Карамышева Л. А. // ХГС. 1975. Т. 10. С. 1364.
5. Аверьянов Е. М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. Новосибирск.: Издательство СО РАН, 2004. 469 с.
6. Wilson M. R., Allen M. P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1992. Vol. 12. № 1. P. 157.
7. Яйлоян С. М., Бежанова Л. С., Абрамян Э. Б. // ЖСХ. 2001. Т. 42. № 2. С. 222.
8. Sarkar P., Paul S., Mandal P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. Vol. 365. P. 535.
9. Сизова О. В., Соколова Е. П., Барановский В. И., Розманов Д. А., Томашенко О. А. // ЖСХ. 2004. Т. 45. № 5. С. 807.
10. Фролова Т. В., Акопова О. Б., Усольцева Н. В. // Материалы IV школы-семинара молодых ученых «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (20 – 22 мая 2009 г.). Иваново, 2009. С. 223.
11. Ajeetha N., Ojha D.P., Pisipati V. G. K. M. // J. Mol. Model. 2006. Vol. 12. P. 152.
12. Ojha D. P. // Z. Naturforsch. 2002. Vol. 57a. S. 194.
13. Зоркий П. М., Тимофеева Т. В., Полищук А. П. // Усп. хим. 1989. Т. 58. Вып. 12. С. 1971.
14. Кулешова Л. Н., Антипин М. Ю. // Усп. хим. 1999. Т. 68. Вып. 1. С. 3.
15. Ojha D. P., Pisipati V. G. K. M. // Z. Naturforsch. 2002. Vol. 57a. S. 977.
16. Оджха Д. П., Писипати В. Г. К. М. // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 4. С. 600.
17. Ojha D. P. // J. Struct. Chem. 2006. Vol. 47. № 3. P. 443.
18. Гмурман В. Е. Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статистике: учеб. пособие. 11-е изд., перераб. М.: Высшее образование, 2006. С. 394.
19. Кичатов К. Г., Шестакова П. Г., Просочкина Т. П. и др. // Баш. хим. ж. 2010. Т. 17. № 1. С. 23.
20. Granovsky A. A. PC GAMESS / Firefly version 7.1.F.  
URL : <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
21. Ahmed N. A., Kitaigorodsky A. I. // Acta. Cryst. 1972. Vol. 28B. P. 739.
22. Laing M., Sommerville P. // Acta. Cryst. 1976. Vol. 32B. P. 2764.
23. Winter G., Hartung H., Brandt W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. Vol. 150B. P. 289.
24. Winter G., Hartung H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. Vol. 149. P. 17.



- 
25. Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. URL : <http://cccbdb.nist.gov>.
  26. Тимофеева Т. В., Черникова Н. Ю., Зоркий П. М. // Усп. хим. 1980. Т. 49. № 6. С. 966.
  27. Просочкина Т. Р., Шестакова Р. Г., Кантор Е. А., Кичатов К. Г. // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 11. С. 1910.
  28. Walz L., Nerveu F., Haase W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. Vol. 148. P. 111.
  29. Clark C. J., Adam C. J., Cleaver C. J., Crain J. // Liq. Cryst. 1997. Vol. 22. P. 477.

*Поступила в редакцию 30.11.2011 г.*