

УДК 544.183.26; 536.7; 532.783

Н. Н. Усанова, Т. Г. Волкова, М. В. Ключев

**КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ
n-*n*-ПРОПИЛОКСИ-*o*-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН-*n*'-БУТИЛАНИЛИНА
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ**

**CONFORMATIONAL ANALYSIS OF THE *p*-*n*-PROPYLOXY-*o*-
HYDROXYBENZYLIDENE-*p*'-BUTYLANILINE STRUCTURE AT THE
TEMPERATURES OF PHASE TRANSITIONS**

Ивановский государственный университет,
кафедра органической и биологической химии
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: klyuev@inbox.ru

*Полуэмпирическим методом AM1 (HyperChem) определены барьеры внутреннего вращения и проведен конформационный анализ молекулы *n*-пропилокси-*o*-гидроксибензилиден-*n*'-бутиланилина в кристаллическом состоянии, нематической фазе, изотропной жидкости и при температурах фазовых переходов: кристалл → нематик, нематик → изотропная жидкость. Показано, что фазовые переходы сопровождаются сменой конформаций и изменением длины молекулы.*

*The barriers of internal rotation are defined by semi-empirical method AM1 (HyperChem) and the conformational analysis of the *p*-*n*-propyloxy-*o*-hydroxybenzylidene-*p*'-butylaniline molecule in crystal condition, nematic phase, isotropic liquid and at the temperatures of phase transitions: crystal → nematic, nematic → isotropic liquid. It is concluded that phase transitions are accompanied by the changes of conformations and the alteration of molecule length.*

Ключевые слова: *полуэмпирический метод, конформационный анализ, фазовый переход, нематическая фаза*

Key words: *semi-empirical method, conformational analysis, phase changes, nematic phase*

Введение

Конформационный анализ широко используется для изучения строения различных соединений. Как правило, одной структурной формуле для большинства органических соединений соответствует несколько различных устойчивых конфигураций (конформеров), что ведет к многообразию свойств одного и того же соединения. Количество возможных конформеров и их геометрическое строение определяется видами структурной нежесткости молекулы. Наиболее часто различные конформеры возникают при внутреннем вращении одной группы атомов в молекуле относительно других.

Определение молекулярной структуры, установление закономерностей влияния молекулярной структуры термотропных мезогенов на мезоморфизм и физические

свойства мезофаз, являются основными задачами физической химии жидких кристаллов.

В исследовании молекулярного строения и конформационных свойств жидкокристаллических веществ, все чаще используются квантовохимические методы, позволяющие выявить особенности структуры и электронных свойств молекул, которые невозможно, крайне трудно или слишком дорого получить экспериментальными средствами.

Для проведения конформационного анализа применяют полуэмпирические и неэмпирические квантовохимические методы [1]. Неэмпирические квантовохимические методы позволяют получать достаточно точную информацию, но чрезвычайно трудоемки. Полуэмпирические методы, характеризующиеся меньшими затратами компьютерного времени, достаточно хорошо воспроизводят электронные свойства, геометрические параметры молекул и др. [2].

В связи с этим полуэмпирическим методом AM1 был проведен конформационный анализ структуры молекулы *n*-пропилокси-*o*-гидроксibenзилиден-*n*'-бутиланилина при 25 °С, при температурах существования нематической фазы, изотропной жидкости и при температурах фазовых переходов: кристалл – нематик, нематик – изотропная жидкость.

Экспериментальная часть

Расчеты проводились с помощью программы комплекса HyperChem. Для оптимизации геометрии использовался полуэмпирический метод AM1 в приближении изолированной молекулы. Квантовохимические расчеты проводились с полной оптимизацией геометрических параметров (норма градиента не превышала 0,001 ккал/моль) в приближении ограниченного метода Хартри-Фока без учета электронной корреляции. Оптимизация геометрии проводилась без наложения ограничений по типу симметрии. В связи с тем, что при оптимизации может быть получен ложный минимум, обязательно осуществлялся контроль типа стационарной точки, для чего рассчитывались колебательные спектры. Отсутствие отрицательных частот в колебательном спектре позволяло сделать вывод о достижении истинного минимума на поверхности потенциальной энергии.

Конформационный анализ проводился с использованием этой же программы HyperChem, которая имеет встроенную функцию Conformation Search. В качестве информации для поиска конформеров задавались торсионные углы, которые отвечают за жесткость молекулы, и которые изменяются в процессе «Конформационного поиска», а также интервал температур, соответствующий определенному фазовому состоянию или переходу.

Выбор торсионных углов для конформационного анализа был сделан по результатам анализа потенциальных функций внутреннего вращения для 12 торсионных углов: C₁₀-C₉-O₄₇-H₄₈, C₁₃-N₁₁-C₁₂-C₁₄, C₁₅-C₁₆-C₁₉-H₃₉, H₂₅-C₁-C₂-H₂₆, H₂₆-C₂-C₃-H₂₈, C₂₈-C₃-O₄-C₅, H₃₃-C₁₃=N₁₁-C₁₂, C₃-O₄-C₅-C₁₀, H₃₉-C₁₉-C₂₀-H₄₁, H₄₁-C₂₀-C₂₁-H₄₃, H₄₃-C₂₁-C₂₂-H₄₆, C₇-C₈-C₁₃-H₃₃ (рис. 1), расчеты, которых проводились с шагом торсионного угла 5°.

Конформационный анализ молекулы *n*-пропилокси-*o*-гидроксibenзилиден-*n*'-бутиланилина проводился при температуре 25°С (соответствует кристаллическому (С) состоянию вещества), в температурном интервале, при котором молекула находится в нематическом состоянии (N), в изотропной жидкости (I) и при температурах фазовых переходов: кристалл – нематик (С→N), нематик – изотропная жидкость (N→I). Пере-

ход C→N осуществляется при температуре 52,3 °С, а N→I – 61,8 °С

Синтез и изучение жидкокристаллических свойств исследуемого соединения подробно описаны в работе [3].

Обсуждение результатов

Оптимизированная структура молекулы *n*-пропилокси-*o*-гидроксибензилиден-*n*'-бутиланилина и нумерация атомов представлена на рис. 1.

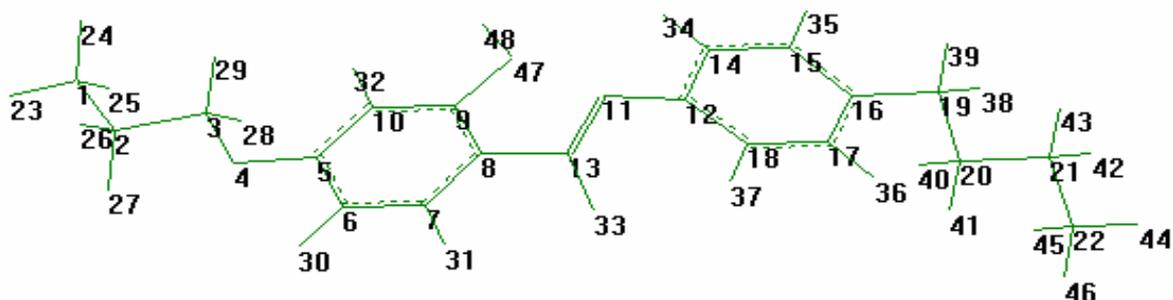


Рис. 1. Структурная формула и нумерация атомов молекулы *n*-пропилокси-*o*-гидроксибензилиден-*n*'-бутиланилина

Для данного соединения характерно наличие акомпланарности, проявляющейся в ненулевых торсионных углах C₉-C₈-C₁₃-N₁₁ и C₁₃-N₁₁-C₁₂-C₁₈, которые соответственно равны 51,92° и 36,16°. Значение длин связей входящих в азометиновую группу C₈-C₁₃, C₁₃-N₁₁, N₁₁-C₁₂ соответственно равны 1,47Å, 1,29Å, 1,41Å, что согласуется с экспериментальными и расчетными данными родственных молекул (табл. 1).

Таблица 1

Значения длин связей (Å) C_{Ar}-C, C=N, N-C_{Ar} молекулы *n*-пропилокси-*o*-гидроксибензилиден-*n*'-бутиланилина

Длина связи, Å	AM1	C ₃₀ H ₂₇ N ₂ O ₂ ¹	C ₂₂ H ₂₉ NO ₂ ²	C ₁₈ H ₂₁ NO ³	C ₂₀ H ₂₅ NO ⁴
		PCA [4]	B3LYP/6-311G(D,P) [1]		
r(C ₈ -C ₁₃)	1,47	1,45	1,46		
r(C ₁₃ -N ₁₁)	1,29	1,25	1,28		
r(N ₁₁ -C ₁₂)	1,41	1,43	1,40		

¹ 3,5-диметил-1,7-дифенил-4-(2,4,6-тринитрофенил)-2,6-диазагепта-2,4-диен

² *n*-этилоксибензилиден-*n*'-гептилоксианилин

³ *n*-метилоксибензилиден-*n*'-бутиланилин

⁴ *n*-гексилоксибензилиден-*n*'-толуидин

На рис. 2 приведены потенциальные функции внутреннего вращения относительно связей C_1-C_2 , C_2-C_3 , C_3-O_4 , O_4-C_5 в молекуле *n*-пропилокси-*o*-гидроксibenзилиден-*n'*-бутиланилина (нумерацию атомов см. на рис. 1).

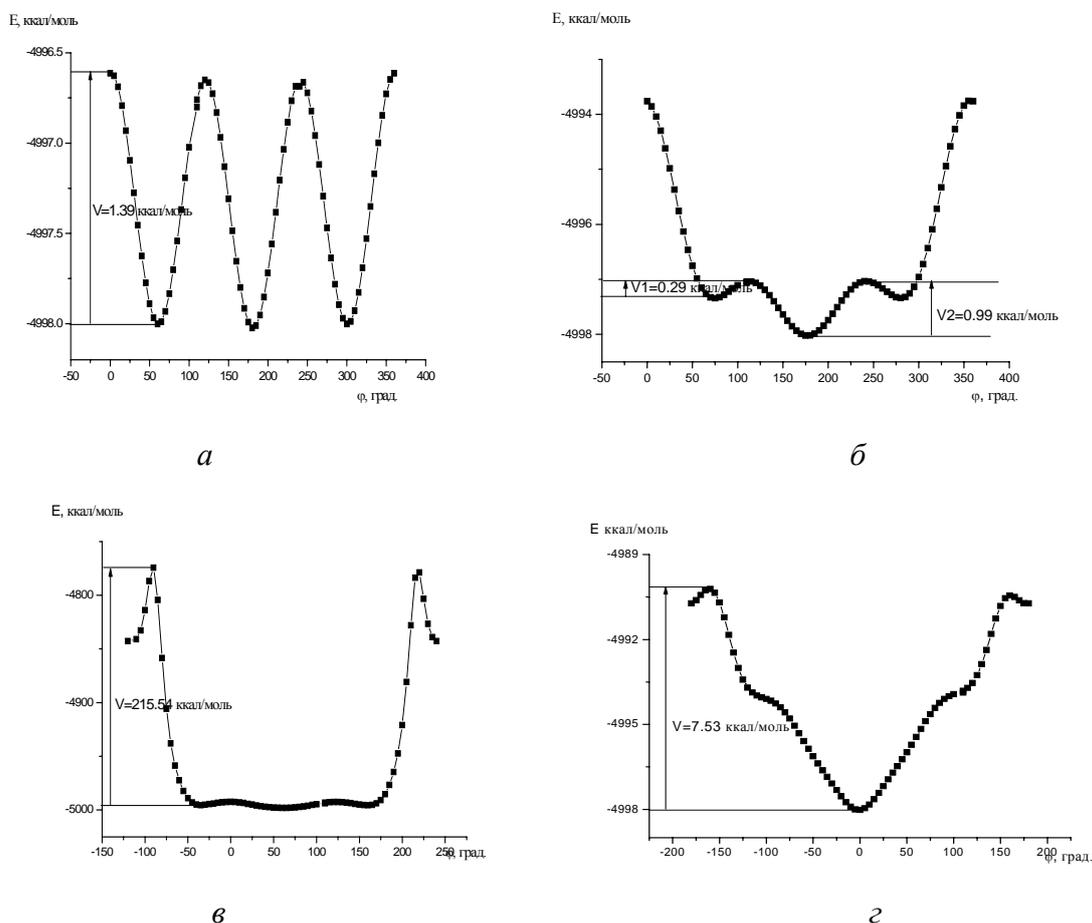


Рис. 2. Потенциальные функции внутреннего вращения вокруг связей C_1-C_2 (а), C_2-C_3 (б), C_3-O_4 (в), O_4-C_5 (г) в молекуле *n*-пропилокси-*o*-гидроксibenзилиден-*n'*-бутиланилина

Вращение метильного фрагмента в пропилокси-группе носит свободный характер, величина барьера вращения не превышает 1,5 ккал/моль. Минимальные значения потенциальная функция внутреннего вращения будет иметь при величинах торсионного угла $H_{25}-C_1-C_2-H_{26}$ 60° , 180° и 300° (рис. 2, а).

Вращение относительно связи C_2-C_3 возможно в интервале от 75° до 280° (рис. 2, б). Барьеры внутреннего вращения составляют около 1 ккал/моль и менее. Наиболее вероятно существование трех конформеров, для которых величины торсионного угла $H_{26}-C_2-C_3-H_{28}$ будут составлять 75° , 175° , 280° .

Вид потенциальной функции внутреннего вращения вокруг связи C_3-O_4 говорит о возможности изменения торсионного угла $C_{28}-C_3-O_4-C_5$ в интервале от -45° до 170° (рис. 2, в).

Из рис. 2, г следует, что вращения вокруг связи O_4-C_5 невозможно из-за высокого барьера вращения $V = 7,53$ ккал/моль и значение диэдрического угла $C_3-O_4-C_5-C_{10}$ должно быть около 0° .

На рис. 3 приведены потенциальные функции внутреннего вращения групп – C_4H_9 и ее фрагментов в молекуле *n*-пропилокси-*o*-гидроксипензилиден-*n'*-бутиланилина.

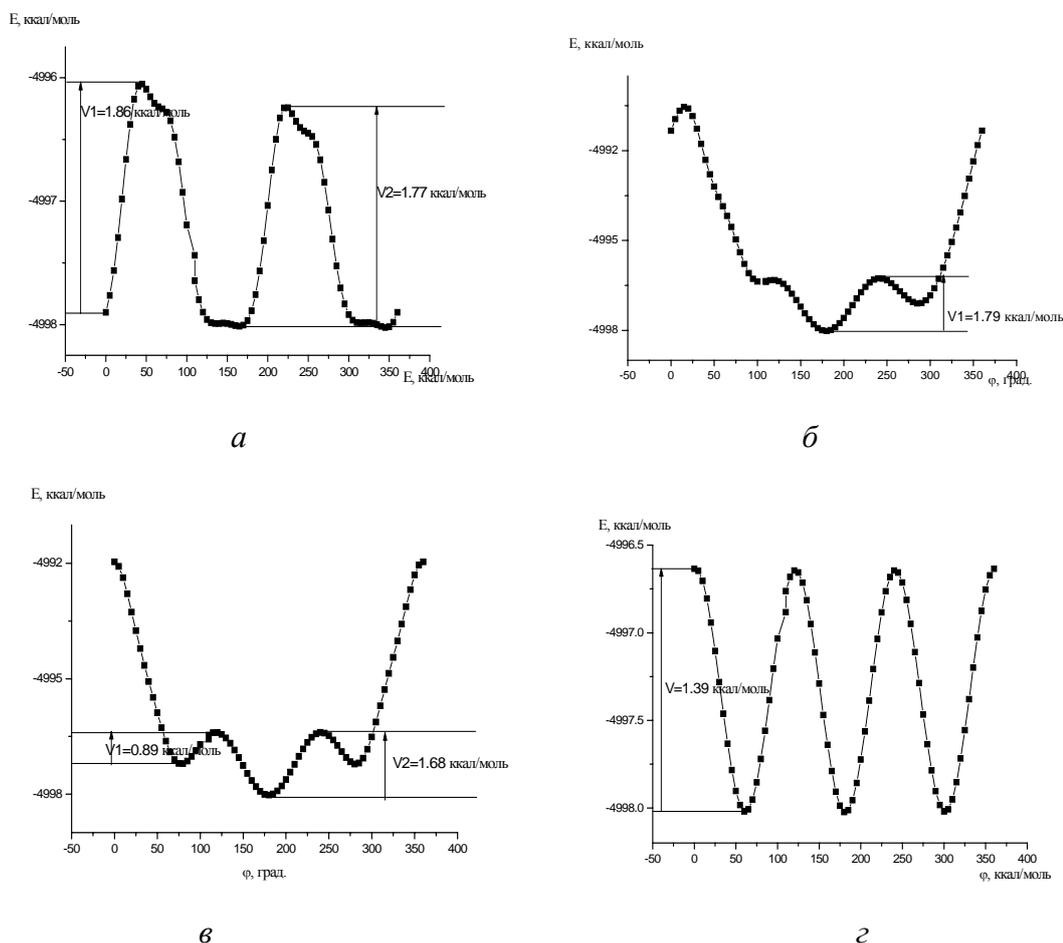


Рис. 3. Потенциальные функции внутреннего вращения вокруг связей $C_{16}-C_{19}$ (а), $C_{19}-C_{20}$ (б), $C_{20}-C_{21}$ (в), $C_{21}-C_{22}$ (г) в молекуле *n*-пропилокси-*o*-гидроксипензилиден-*n'*-бутиланилина

Вращение вокруг связи $C_{16}-C_{19}$ (рис. 3, а) носит заторможенный характер, величина барьера вращения составляет около 2 ккал/моль. Предпочтительными являются конформеры со значениями двугранного угла $C_{15}-C_{16}-C_{19}-H_{39}$ около 0° и 150° .

Из рис. 3, б видно, что наиболее вероятное значение торсионного угла $H_{39}-C_{19}-C_{20}-H_{41}$ 180° . Существование второго конформера со значением угла 285° менее вероятно, поскольку величина барьера вращения составляет 1,79 ккал/моль и характер вращения вокруг связи $C_{19}-C_{20}$ скорее можно назвать заторможенным.

Как и вращение вокруг связи C_2-H_3 в пропилокси-группе, вращение вокруг связи $C_{20}-C_{21}$ в бутильной группе возможно в интервале от 75° до 280° (рис. 3, в). Однако, различия между барьерами внутреннего вращения в этом интервале более существенны чем в пропилокси-группе и составляют около 1 ккал/моль и более (1,68 ккал/моль). Следовательно, наиболее вероятно существование конформера, для которого величина торсионного угла $H_{41}-C_{20}-C_{21}-H_{43}$ будет составлять около 175° .

Вращение вокруг связи $C_{21}-C_{22}$ в бутильной группе является свободным, вели-

чина барьера вращения равна 1,39 ккал/моль. Минимальные значения потенциальной функции внутреннего вращения будет иметь при величинах торсионного угла $\text{H}_{43}\text{-C}_{21}\text{-C}_{22}\text{-H}_{46}$ 60° , 180° и 300° (рис. 3, *з*).

На рис. 4 приведены потенциальные функции внутреннего вращения относительно связей азометиновой группы. На рис. 4, *а* – вокруг связи $\text{C}_8\text{-C}_{13}$. Вращение вокруг связи $\text{C}_8\text{-C}_5$ невозможно из-за высокого барьера вращения $V = 4,50$ ккал/моль и значение диэдрического угла $\text{C}_7\text{-C}_8\text{-N}_{13}\text{-H}_{33}$ должно быть около 0° .

Вид потенциальной функции внутреннего вращения говорит о невозможности полного вращения вокруг двойной связи $\text{C}_{13}=\text{N}_{11}$ (рис. 4, *б*). Барьер вращения $V = 862,15$ ккал/моль.

Барьер внутреннего вращения вокруг связи $\text{N}_{11}\text{-C}_{12}$ азометиновой группы составляет от 1,92 ккал/моль до 3,21 ккал/моль, следовательно, наиболее вероятное существование конформера, для которого величина торсионного угла будет составлять около 35° и 150° (рис. 4, *в*).

Из рис. 4, *г* следует, что вращение гидроксигруппы не происходит (барьер вращения $V = 3,09$ ккал/моль) и связь O-H лежит в плоскости бензольного кольца.

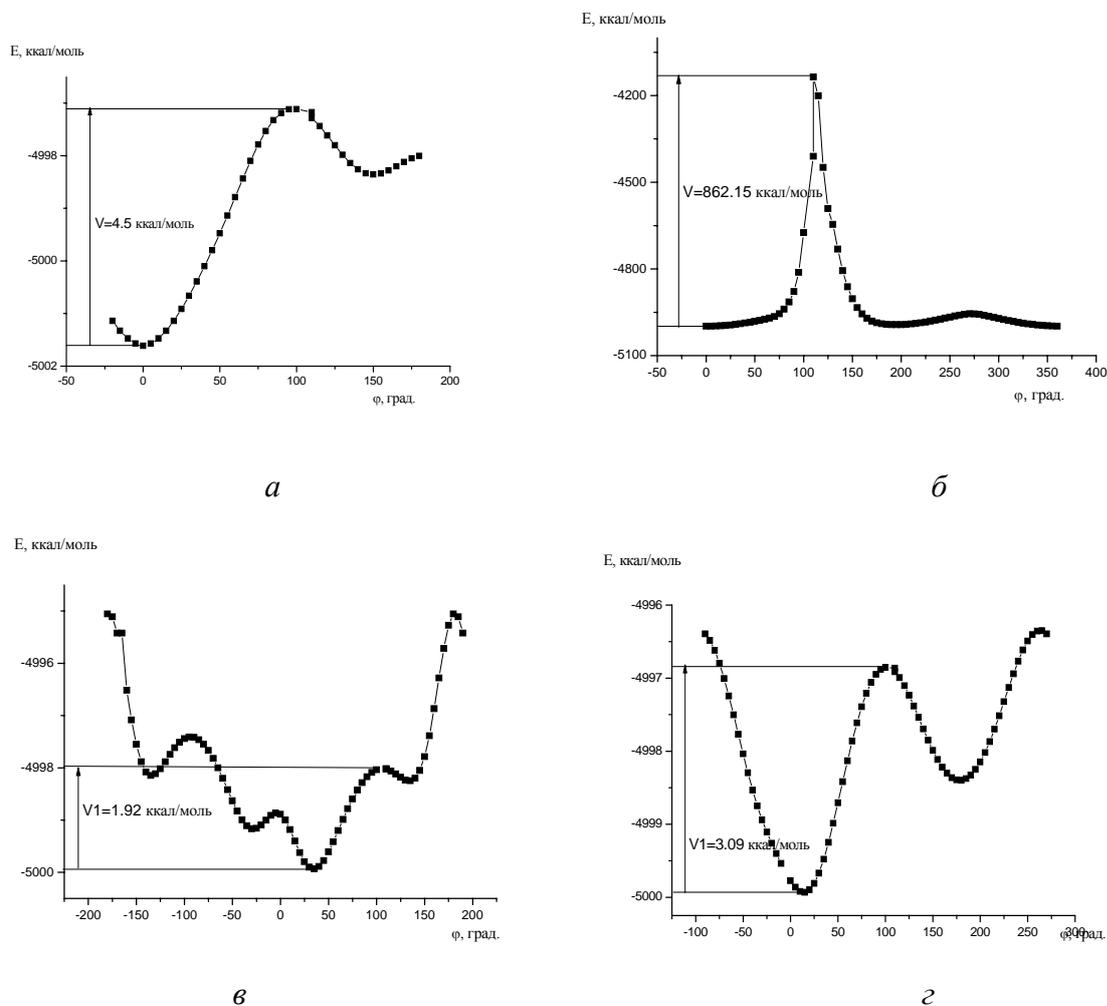


Рис. 4. Потенциальные функции внутреннего вращения вокруг связей $\text{C}_8\text{-C}_{13}$ (*а*), $\text{C}_{13}=\text{N}_{11}$ (*б*), $\text{N}_{11}\text{-C}_{12}$ (*в*), $\text{C}_9\text{-O}_{47}$ (*г*) в молекуле *n*-пропилокси-*o*-гидроксибензилиден-*n'*-бутиланилина

Таким образом за нежесткость молекулы отвечают в основном алкильные фрагменты $-C_3H_7$ и $-C_4H_9$. Азотетинная группа является достаточно жесткой, вращение возможно только для связи $N_{11}-C_{12}$.

Конформационный анализ показал, что исследуемое основание Шиффа может иметь при температуре 25 °С (соответствует кристаллическому состоянию вещества), в температурном интервале, при котором молекула находится в нематическом состоянии, в изотропной жидкости и при температурах фазовых переходов: кристалл – нематик ($C \rightarrow N$), нематик – изотропная жидкость ($N \rightarrow I$), несколько конформаций, с различными по величине энергиями (для кристаллической фазы 40 конформаций, нематической фазы и изотропной жидкости 49 и 50 конформаций соответственно, для фазовых переходов $C \rightarrow N$, $N \rightarrow I$ соответственно равны 53 и 10 конформаций). Были проанализированы только первые конформации, поскольку они имеют минимальную энергию. Значения торсионных углов представлены в табл. 2

Все фазовые переходы сопровождаются изменением двухгранных (торсионных) углов, исключением является только угол $H_{26}-C_2-C_3-H_{28}$, значение которого меняется в очень узком интервале от 175,5° до 179,1°.

Следует также отметить, что все найденные в конформационном анализе значения торсионных углов соответствуют или очень близки минимумам потенциальных функций внутреннего вращения.

Таблица 2

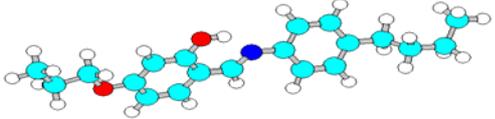
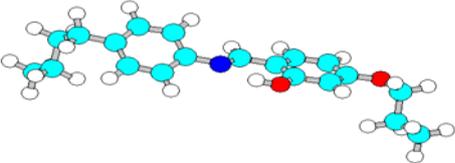
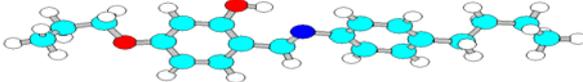
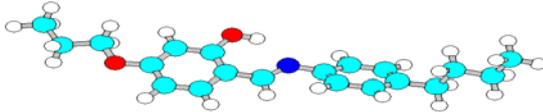
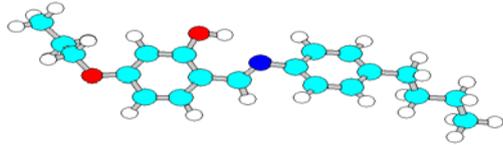
Значения торсионных углов *n*-пропилокси-*o*-гидроксидбензилиден-*n'*-бутиланилина при температурах существования фаз: кристаллической (С), нематической (N), изотропной жидкости (I) и фазовых переходов кристалл – нематик (C→N), нематик – изотропная жидкость (N→I)

Торсионные углы, град.	С	C → N	N	N → I	I
$C_{13}-N_{11}-C_{12}-C_{14}$	32,43	149,88	150,20	-32,60	34,37
$C_{15}-C_{16}-C_{19}-H_{39}$	164,65	-16,33	133,59	131,46	168,08
$H_{25}-C_1-C_2-H_{26}$	-179,06	60,72	-178,84	60,91	-58,91
$H_{26}-C_2-C_3-H_{28}$	176,63	177,51	175,49	175,64	179,09
$C_{28}-C_3-O_4-C_5$	61,02	59,15	163,04	162,28	-47,30
$H_{39}-C_{19}-C_{20}-H_{41}$	179,51	179,49	-179,01	-178,73	179,12
$H_{41}-C_{20}-C_{21}-H_{43}$	179,65	179,44	-179,76	-179,95	-179,93
$H_{43}-C_{21}-C_{22}-H_{46}$	61,37	-58,70	-58,54	-178,57	-178,56

Изменение конформаций, естественно, сопровождается и изменением длины молекулы, которая определяется как расстояние между атомами C_1 и C_{22} (см. рис. 1). Как следует из табл. 3 наиболее сильные изменения длины молекулы *n*-пропилокси-*o*-гидроксидбензилиден-*n'*-бутиланилина характерны для фазовых переходов, особенно для перехода $C \rightarrow N$. В целом же можно отметить тенденцию уменьшения длины молекулы с ростом температуры.

Таблица 3

Структура молекулы *n*-пропилокси-*o*-гидроксibenзилиден-*n*'-бутиланилина при фазовых состояниях и соответствующих им переходам

Температура существования фазы, фазового перехода	Структура	Длина молекулы, Å
C, T < 51,3 °C		16,70
N, T = 53,3 – 60,8 °C		14,35
I, T > 62,8 °C		12,90
C→N, T = 52,3°C		14,24
N→I, T = 61,8 °C		13,01

В результате проведения квантово-химических расчетов показано, что фазовые переходы сопровождаются сменой конформаций. Молекула *n*-пропилокси-*o*-гидроксибензилиден-*n*'-бутиланилина остается акомпланарной при всех конформационных изменениях. Наибольшие изменения претерпевают торсионные углы в алкильных группах (C₃H₇-; C₄H₉-) и этот факт согласуется с экспериментальными данными [5]. «Жесткая часть» молекулы, согласно проведенным расчетам, также способна изменяться.

Таким образом, полученные результаты подтверждают гипотезу [6] о том, что молекулы ЖК в зависимости от агрегатного состояния вещества находятся в виде различных конформеров.

Работа выполнена в рамках Программы «Развитие научного потенциала высшей школы», проект РНП.2.2.1.1.7181.

Список литературы

1. Журко Г. А., Александрыйский В. В., Бурмистров В. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 1/2. С. 13 – 22.
2. Усанова Н. Н., Ключев М. В., Волкова Т. Г. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2007. Т. 50. Вып. 10. С. 13 – 17.
3. Майдаченко Г. Г. Синтез и исследование физико-химических свойств органических жидких кристаллов: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1973. 130 с.
4. Чехлов А. Н. // ЖСХ. 2003. Т. 44. № 3. С. 510 – 517.
5. Чумаевский Н. А., Сырбу С. А., Родникова М. Н. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2003. Вып. 2. С. 113 – 116.
6. Клопов В. И. // Химия растворов: Сб. науч. тр. ИХНР АН СССР. Иваново, 1990. С. 15 – 26.

Поступила в редакцию 13.02.2008 г.