

УДК 539.194

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

**АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ
2,5-БИС-(4-БУТИЛФЕНИЛ)ПИРИМИДИНА
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ**

**ANALYSIS OF MOLECULAR ORDERING
OF 2,5-BIS-(4-BUTYLPHENYL)PYRIMIDINE
AT PHASE TRANSITION TEMPERATURES**

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физики, 450062 Уфа, ул. Космонавтов, д. 1.
Тел/факс (347) 242-07-18. E-mail: agidel@ufanet.ru

Выполнено моделирование молекулы 2,5-бис-(4-бутилфенил)пиримидина. Показана возможность образования димеров стэкинг-, плоскостной и терминальной конфигураций. Рассчитана вероятность каждой конфигурации и установлено, что в димерах, 2,5-бис-(4-бутилфенил)пиримидина, 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.

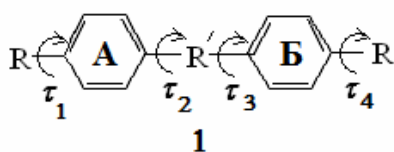
Ключевые слова: мезофаза, компьютерное моделирование, межмолекулярные взаимодействия, димеры, квантовая химия, поступательная жесткость.

The computer simulation of 2,5-bis-(4-butylphenyl)pyrimidine is executed. The probability of each configuration of dimers (stacking, in-plane and terminal) is defined on the basis of energy values of intermolecular interaction. It is established that the sliding of one molecule over the other in dimers of 2,5-bis-(4-butylphenyl)pyrimidine is energetically allowed in the narrow range of distances, which provides the preservation of orientation of molecules in a mesophase. The relationship between the translation rigidity of molecules in dimer and liquid crystal properties is revealed.

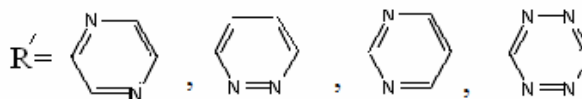
Key words: mesophase, computer simulation, intermolecular interactions, dimers, quantum chemistry, translation rigidity.

Введение

Введение в структуру молекулы жидкого кристалла гетероциклического фрагмента приводит к изменению комплекса свойств вещества: полярности, поляризуемости, текучести, величины диэлектрической анизотропии [1]. Гетероатомы могут участвовать в межмолекулярных взаимодействиях и оказывать влияние на молекулярную подвижность и ориентационный порядок в мезофазе, ее тип и температуры фазовых переходов [1, 2]. Широко распространенным классом мезоморфных соединений **1** являются трехкольчатые жидкие кристаллы, структурные аналоги 1,4-терфенила, имеющие азотсодержащий центральный фрагмент [2 – 4]:



R = H, Alk, OAlk



Поскольку данные о закономерностях связи структуры соединений **1** с жидкокристаллическими свойствами весьма ограничены, важным является исследование молекулярной природы мезоморфизма и эффектов самоорганизации молекул в жидких кристаллах, сочетающих разные типы молекулярного порядка: конформационного, ориентационного, позиционного на разных уровнях структурной организации жидких кристаллов [1, 5]. Подходы, связанные с компьютерным моделированием жидких кристаллов с использованием квантово-химических методов [6 – 10] позволяют исследовать структуру молекул, димеров, выявить роль межмолекулярных взаимодействий в веществе и изучить молекулярную упорядоченность, влияющую на тип мезофазы [11, 12]. Для этого производится расчет энергии взаимодействия двух мезогенных молекул – димеров различных конфигураций стекинг (St), планарных (Pl) и терминальных (T) и вероятности каждой конфигурации [13 – 15]. Тип мезофазы определяется наличием поступательной свободы вдоль длинной оси молекулы жидкого кристалла, количественной мерой которой может служить коэффициент поступательной жесткости [14, 15]. Нами указанный подход применен к изучению молекулярной упорядоченности 2,5-бис(4-бутилфенил)пиримидина (**2**) при температурах фазовых переходов [3].

Методика проведения расчетов

Полная оптимизация геометрии молекулы 2,5-бис(4-бутилфенил)пиримидина (**2**) и 2,5-бифенилпиримидина (**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 [16]. Адекватность результатов расчета этими методами данным эксперимента РСА установлена с использованием статистического анализа [10, 17]. Конформационный анализ молекулы **3** выполнен методом RHF/STO-3G, значения полной энергии в стационарных точках уточнены методами RHF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p) и MP2/6-31G(d,p). 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 [9].

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, другая молекула смещается относительно первой вдоль этой оси с шагом 0,5 Å.

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), либо использовать модифицированную формулу Китайгородского [11]:

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

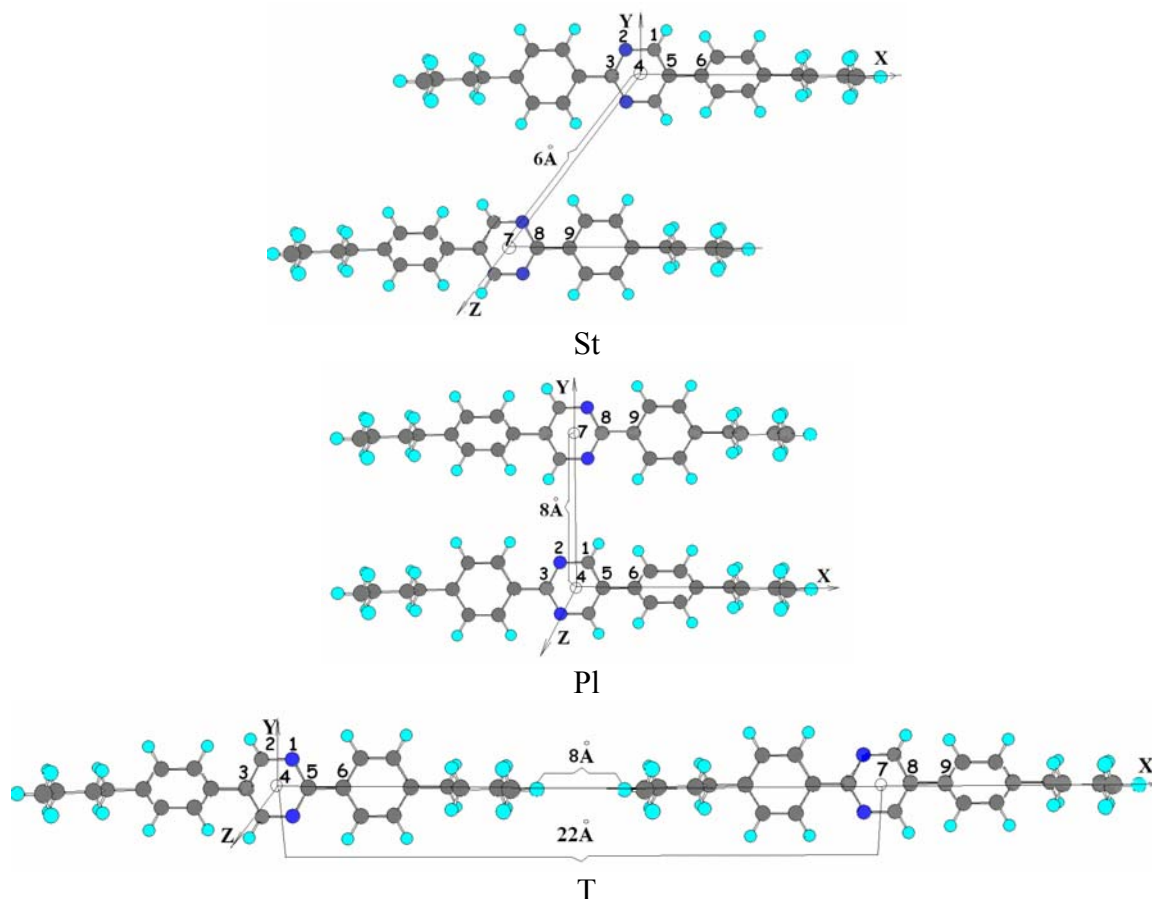


Рис. 1. Геометрические St-, Pl- и T-конфигурации димеров молекулы **2** для задания на расчет

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 [18]; 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, ε_i – энергия i -конфигурации относительно минимального значения энергии, полученного для того ряда конфигураций, для которого рассчитывается распределение вероятностей.

Величина поступательной свободы вдоль длинной оси молекулы в димерах, то есть возможности свободного смещения молекул в димере относительно друг друга, оценена следующим образом: наиболее вероятная (равновесная) конфигурация (математическое ожидание) рассчитывается как первый начальный статистический момент [19]:

$$M_1 = \frac{\int_{x_0}^{x_k} (X) \cdot P \cdot d(X)}{\int_{x_0}^{x_k} P \cdot d(X)},$$

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 μ_2 характеризует поступательную жесткость системы.

Обсуждение результатов исследования

Для молекул вещества **2**, проявляющего жидкокристаллические свойства, и **3**, не обладающего жидкокристаллическими свойствами, выполнены квантово-химические расчеты и определены структурные параметры. Показано, что введение терминального бутильного заместителя в молекулу не оказывает существенного влияния на величины длин связей и валентных углов пиримидинового фрагмента: длины связей в бензольных кольцах изменяются на величину, не превышающую 0,01 Å, а валентные углы – 1,0°. Более устойчивыми являются два конформера, для которых величины торсионных углов между плоскостью бензольного кольца и плоскостью терминального заместителя τ_1 и τ_4 равны 90°, 90° и -90°, 90°. Максимальный энергетический барьер вращения по связи, соединяющей бензольное кольцо и алкильный заместитель, составляет 6,9 (B3LYP/6-31(d,p)) ÷ 12,8 (RHF/STO-3G) кДж/моль. Поверхности потенциальной энергии внутреннего вращения молекул **2** и **3** практически идентичны (рис. 2).

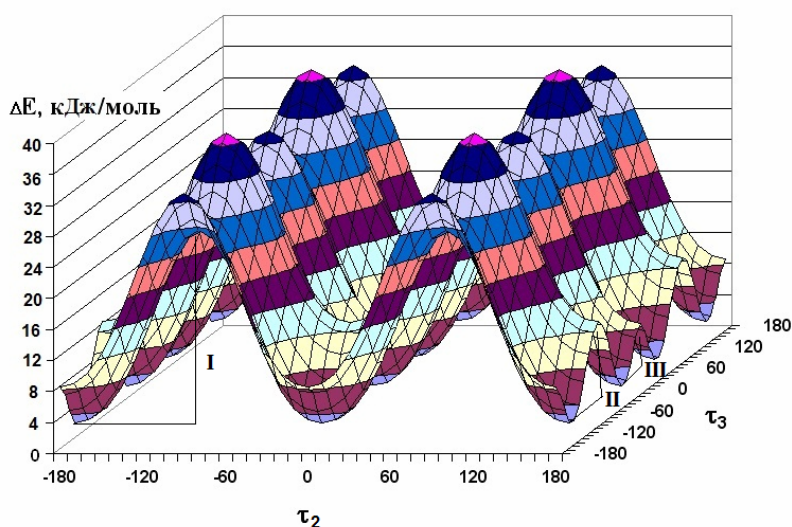


Рис. 2. Поверхности потенциальной энергии внутреннего вращения молекулы **3** в диапазоне изменения торсионных углов τ_2 и τ_3 от -180 до 180 ° (RHF/STO-3G)

На энергетической диаграмме, полученной в результате сканирования поверхности потенциальной энергии для молекул **2** и **3**, наблюдается глобальные минимумы при значениях торсионных углов $\tau_2 = 0^\circ$ и $\tau_3 = \pm 35^\circ$ (рис. 2); усложнение метода расчета приводит к росту величины угла τ_3 до $\pm 37^\circ$. Это объясняется влиянием на конформацию молекулы двух конкурирующих факторов: сопряжение ароматических систем способствует копланарной конформации ($\tau_2 = 0^\circ$), тогда как отталкивание между атомами водорода в орто-положении колец приводит к выводу бензольного кольца **Б** из плоскости ($\tau_3 = \pm 35 \div 37^\circ$).

Для бензольного кольца **А** поворот заторможен и проходит через переходное состояние с углом $\pm 90^\circ$. Величина барьера внутреннего вращения **I** при 0К составляет 25,9 (RHF/STO-3G) \div 34,3 (B3LYP/6-31(d,p)) кДж/моль (табл. 1). Повышение температуры до 500К изменяет эти значения до 22,5 \div 32,9 кДж/моль. Таким образом, фрагмент молекулы, включающий бензольное ядро **А** и центральное пиримидиновое кольцо характеризуется достаточной конформационной жесткостью. В то же время бензольное кольцо **Б** характеризуется большей подвижностью, поскольку величины барьеров внутреннего вращения **II** и **III** невелики, при 0К составляют 9,4 (MP2/6-31(d,p)) \div 12,7 (RHF/6-31(d,p)) и 6,2 (MP2/6-31(d,p)) \div 7,9 (RHF/6-31(d,p)) кДж/моль соответственно (табл. 1). Поэтому в интервале углов от $-37 \div -35^\circ$ до $35 \div 37^\circ$ кольцо **Б** более подвижно, а в интервале углов от $-145 \div 143^\circ$ до $-37 \div -35^\circ$ и от $35 \div 37^\circ$ до $143 \div 145^\circ$ бензольное кольцо несколько утрачивает способность к вращению вокруг жесткого фрагмента (рис. 2).

Таблица 1

Значения барьеров вращения молекул **2** и **3** по торсионным углам τ_2 (**I**) и τ_3 (**II**, **III**), кДж/моль

Метод	ΔE_0			ΔH_{298}			ΔG_{298}			ΔH_{500}			ΔG_{500}		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
RHF/STO-3G	25,9	11,3	6,7	24,1	10,2	5,5	25,2	12,4	6,0	22,9	9,1	3,1	22,5	10,1	3,5
RHF/6-31G(d,p)	26,5	12,7	7,9	25,0	11,6	6,2	25,8	11,8	6,9	22,8	9,8	3,4	23,0	9,6	4,0
B3LYP/6-31G(d,p)	34,3	10,5	7,1	31,4	7,9	5,0	35,6	12,6	10,8	29,1	6,3	3,8	32,9	11,3	8,5
MP2/6-31G(d,p)	33,0	9,4	6,2	30,9	7,4	5,2	34,1	11,0	9,9	28,2	5,7	3,4	32,1	9,1	7,4

Максимальное изменение величин внутренних барьеров **I**, **II** и **III** в температурном интервале 0 \div 500 К не превышает 3,5 кДж/моль (табл. 1), поэтому полученные результаты можно применять при анализе свойств исследуемых жидких кристаллов при температурах фазовых переходов (температура плавления с переходом в смектическую фазу $T_S = 391$ К, температура перехода в изотропную жидкость $T_I = 459$ К [3]).

Нами выполнен анализ влияния смещений молекул **2** в димере вдоль длинных осей молекул на величину относительной конфигурационной вероятности при $T = 300$ К (кристаллическая фаза), 445 К (смектик) и 500 К (изотропная жидкость). Выявлено, что для всех исследуемых температур наблюдается преимущество определенной конфигурации, соответствующее минимуму энергии, снижающееся с ростом температуры (рис. 3, 4). Найдены равновесные конфигурации молекул в димерах и их жесткость, т. е. проведена оценка величины поступательной свободы вдоль длинной оси молекулы в димерах. Показано, что равновесная конфигурация находится в диапазоне перемещений 0,6 – 1,3 Å (табл. 2).

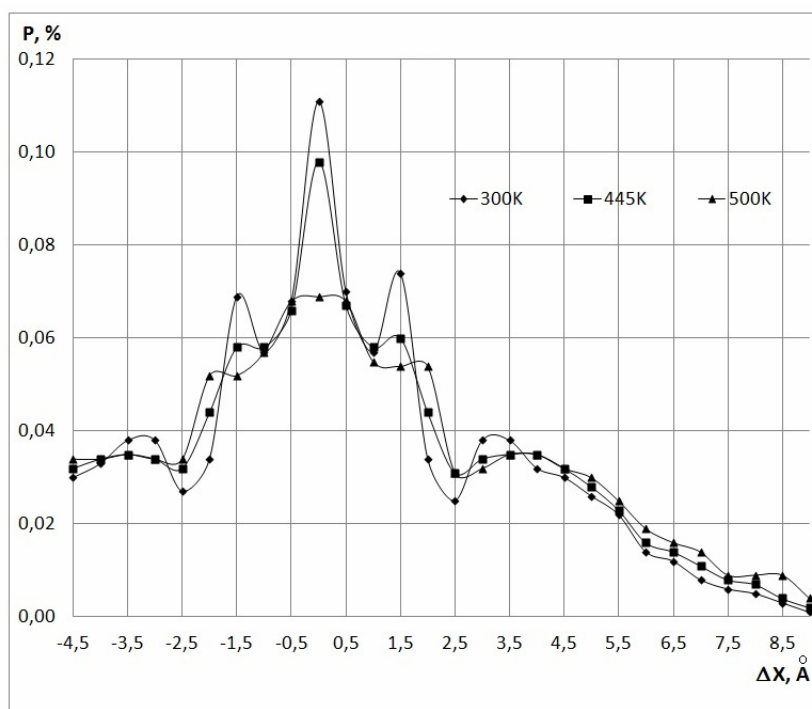


Рис. 3. Изменение вероятности P (%), связанное с перемещением вдоль оси X (ΔX , Å) для St-взаимодействий димеров молекулы **2** ($T = 300, 445$ и 500K)

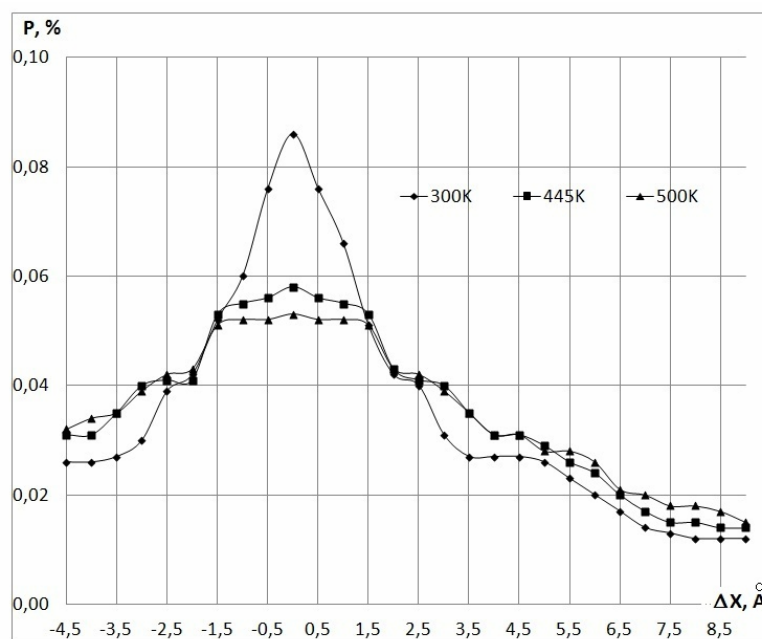


Рис. 4. Изменение вероятности P (%), связанное с перемещением вдоль оси X (ΔX , Å) для Pi-взаимодействий для димеров молекулы **2** ($T = 300, 445$ и 500K)

Таблица 2

Рассчитанные положения равновесия и жесткости димеров молекулы 2

Температура, К	St - взаимодействие		PI-взаимодействие	
	Равновесная конфигурация, $M_l, \text{Å}$	Жесткость, $1/\mu_2, \text{Å}^{-2}$	Равновесная конфигурация, $M_l, \text{Å}$	Жесткость, $1/\mu_2, \text{Å}^{-2}$
300	0,6	0,13	0,7	0,15
445	0,8	0,13	1,0	0,14
500	1,2	0,09	1,3	0,07

Для димеров молекул 2 St и PI-взаимодействия жесткость при $T_S = 391 \text{ K}$ выше для PI-конфигураций (табл. 2). При увеличении температуры, например при $T_1 = 459 \text{ K}$ молекулы приобретают достаточную свободу, чтобы скользить относительно длинной оси ($1/\mu_2 \text{ (PI)} = 0,09 \text{ Å}^{-2}$; $1/\mu_2 \text{ (St)} = 0,07 \text{ Å}^{-2}$), и в этом случае жесткость выше для St-конфигураций. Поскольку в интервале температур $300 \div 445 \text{ K}$ величины жесткости молекул в St-конфигурациях димеров меньше по сравнению с PI-конфигурациями, то для вещества 2 можно ожидать проявления смектических свойств, что и подтверждается экспериментальными данными [3].

Заключение

Таким образом, показано, что в димерах 2,5-бис(4-бутилфенил)пиримидина, скольжение одной молекулы относительно другой энергетически дозволено в узком диапазоне расстояний, обеспечивающем сохранение ориентации молекул в мезофазе. Выявлена связь между поступательной жесткостью молекул в St и PI конфигурациях димера и проявляемыми жидкокристаллическими свойствами: величина жесткости молекул в St-конфигурациях димеров меньше по сравнению с PI-конфигурациями, что может приводить к проявлению смектических свойств.

Список использованной литературы

1. Аверьянов Е. М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. Новосибирск : СО РАН, 2004. С. 469.
2. Титов В. В., Ковшев Е. И., Карамышева Л. А. // ХГС. 1975. Т. 10. С. 1364.
3. Demus D., Demus H., Zschke H. Flüssige Kristalle in Tabellen. Leipzig, VEB Deutscher Verlag Grundstoffindustrie, 1976. 360 s.
4. Schubert H. // Wiss. Z. Univ. Halle. Math. Naturewiss. R. 1970. Bd 19. S. 1.
5. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М. : Наука, 1981. С. 288.
6. Сизова О. В., Соколова Е. П., Барановский В. И. и др. // ЖСХ. 2004. Т. 45. № 5. С. 807.
7. Фролова Т. В., Аконова 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.
8. Ajeetha N., Ojha D. P., Pisipati V. G. K. M. // J. Mol. Model. 2006. Vol. 12. P. 152.
9. Ojha D. P. // Z. Naturforsch. 2002. Vol. 57a. S. 194.
10. Просочкина Т. Р., Шестакова Р. Г., Кантор Е. А., Кичатов К. Г. // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 11. С. 1910.
11. Зоркий П. М., Тимофеева Т. В., Полищук А. П. // Усп. хим. 1989. Т. 58, Вып. 12. С. 1971.

12. Кулешова Л. Н., Антипин М. Ю. // Усп. хим. 1999. Т. 68. Вып. 1. С. 3.
13. Ojha D. P., Pisipati V. G. K. M. // Z. Naturforsch. 2002. Vol. 57a. S. 977.
14. Оджах Д. П., Писипати В. Г. К. М. // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 4. С. 600.
15. Ojha D. P. // J. Struct. Chem. 2006. Vol. 47. № 3. P. 443.
16. Granovsky A. A. PC GAMESS/ Firefly version 7.1.F.
17. www <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
18. Кичатов К. Г., Шестакова Р. Г., Просочкина Т. Р. и др. // Баш. хим. журн. 2010. Т. 17. № 1. С. 23.
19. Тимофеева Т. В., Черникова Н. Ю., Зоркий П. М. // Усп. хим. 1980. Т. 49. № 6. С. 966.
20. 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.

Поступила в редакцию 25.01.2012 г.