

УДК 544.1:544.258

Н. И. Гиричева¹, М. С. Федоров¹, К. Е. Шпилева², С. А. Сырбу¹, Г. В. Гиричев²

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ И СТРУКТУРНАЯ НЕЖЕСТКОСТЬ ВОДОРОДСВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

¹Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: n.i.giricheva@mail.ru

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр., д. 7, 153000 Иваново, Россия

Выполнен анализ ядерной динамики трех Н-комплексов $A \cdots A$, $A \cdots V_1$ и $A \cdots V_2$, в состав которых входят молекулы, обладающие разным набором нежестких координат и существенно разной структурной нежесткостью (A – *n*-пропилоксибензойная кислота; V_1 – 4'-пиридил 4-пропилоксибензоат; V_2 – 4'-*n*-пропилокси-4-бифенилкарбонитрил). Показано, что амплитуды колебаний заместителя $-OC_nH_{2n+1}$ относительно остова молекулы зависят от конформации заместителя и увеличиваются при переходе от конформации с плоским строением углеродного остова к конформациям с неплоским строением остова заместителя. Отмечено, что амплитуды колебаний концевых атомов заместителя относительно остова молекулы для четных гомологов оказываются меньше, чем для нечетных гомологов.

Выполнены расчеты амплитуд внутримолекулярных колебаний комплексов $A \cdots A$, $A \cdots V_1$ и $A \cdots V_2$ для температур, соответствующих кристаллической и изотропно-жидкой фазам. Показано, что наибольшую жесткость и наименьшие амплитуды колебаний имеет циклический димер кислоты $A \cdots A$. В комплексе $A \cdots V_1$ остоновая часть, заключенная между атомами $O(-R)$ двух молекул, в указанном интервале температур является динамически жесткой, однако амплитуды колебаний между атомами алкильных заместителей резко возрастают с ростом температуры и становятся существенными, приводя к нарушению межмолекулярного порядка в системе. Проведенный анализ прочности водородной связи, структурной и ядерной динамики комплекса $A \cdots V_2$ показывает, что вероятность его существования невелика. Более высока вероятность того, что система $A \cdots V_2$ может состоять из других структурных единиц, например жесткого димера $A \cdots A$ и двух мономеров V_2 .

Ключевые слова: жидкие кристаллы, *n*-алкилоксибензойная кислота, 4'-пиридил 4-пропилоксибензоат, 4'-*n*-пропилокси-4-бифенилкарбонитрил, квантово-химические расчеты, конформеры, амплитуды колебаний, Н-комплексы, водородная связь, ядерная динамика.

DOI: 10.18083/LCAppl.2018.3.14

N. I. Giricheva¹, M. S. Fedorov¹, K. E. Shpilevaya², S. A. Syrбу¹, G. V. Girichev²

INTRAMOLECULAR VIBRATIONS AND STRUCTURAL NONRIGIDITY OF DIFFERENT TYPE HYDROGEN-BONDED COMPLEXES

¹Ivanovo State University, 39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: n.i.giricheva@mail.ru

²Ivanovo State University of Chemistry and Technology,

7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, 153000, Russia

The nuclear dynamics of three hydrogen-bounded complexes $A\cdots A$, $A\cdots B_1$ and $A\cdots B_2$ with different structural nonrigidity (A – p - n -propyloxybenzoic acid; B_1 – 4'-pyridyl 4-propyloxybenzoate, B_2 – 4'- n -propyloxy-4-biphenylcarbonitrile) were analyzed. Vibrational amplitudes of the $-OC_nH_{2n+1}$ substituent depend on the conformational nature and increase upon transition from the flat structure to conformations with the nonplanar structure of the carbon core. Vibrational amplitudes of terminal atoms of the $-OC_nH_{2n+1}$ substituent for even homologues are less than for odd homologues. Amplitudes of intramolecular vibrations of three hydrogen-bounded complexes $A\cdots A$, $A\cdots B_1$ and $A\cdots B_2$ were calculated for temperatures corresponding to the crystalline and isotropic-liquid phases. The cyclic dimer of the acid $A\cdots A$ has the greatest rigidity and the smallest vibrational amplitudes.

For $A\cdots B_1$ complex, the core part enclosed between the $O(-R)$ atoms of two molecules is dynamically rigid, however, vibration amplitudes between alkyl substituent atoms increase sharply with increasing temperature and become significant, leading to a violation of the intermolecular order in the system. The hydrogen bond strength, structure and nuclear dynamics of $A\cdots B_2$ complex show that the probability of its existence is small. The $A-B_2$ system may consist of other structural units, for example, a rigid $A\cdots A$ dimer and two monomers B_2 .

Key words: liquid crystals, p - n -propyloxybenzoic acid, 4'-pyridyl 4-propyloxybenzoate, 4'- n -propyloxy-4-biphenylcarbonitrile, quantum chemical calculations, conformers, vibration amplitudes, H-complexes, hydrogen bond, nuclear dynamics.

Введение

При теоретическом рассмотрении кристаллических и жидкокристаллических (ЖК) систем для их моделирования и объяснения возможных механизмов фазовых переходов часто используется модель жесткого тела, которая пренебрегает внутримолекулярными колебаниями [1]. Для каждой молекулы рассматриваются только 6 (или 5) степеней свободы – 3 поступательных и 3 (или 2) вращательных.

Амплитуды трансляционных и либрационных колебаний значительно возрастают с ростом температуры, однако в рассматриваемом приближении все фрагменты структурных единиц кристалла перемещаются синхронно, а внутримолекулярные расстояния не изменяются при любых движениях молекулы. Следовательно, для каждой пары атомов структурной единицы кристалла среднеквадратичная амплитуда смещения вдоль направления линии между этими атомами (параллельная среднеквадратичная

амплитуда) должна быть равна нулю [2]. При этом сохраняются основные взаимодействия между фрагментами структурной единицы.

Недостатки модели жесткого тела особенно ярко проявляются при рассмотрении систем, состоящих из структурных единиц, обладающих большой структурной нежесткостью. И именно для них самостоятельное значение имеет вопрос об амплитудах внутримолекулярных колебаний. К таким системам относятся так называемые «мягкие материалы», образующиеся при самоорганизации наночастиц в результате специфических взаимодействий, в том числе и межмолекулярной водородной связи. Подобные материалы в последнее время получили и другое название – «умные материалы».

Системы, состоящие из карбоновых кислот (A), а также двухкомпонентные системы $A-B$, где B – компонент, который является акцептором водородной связи, длительное время находятся в поле зрения научных групп по изучению жидкокристаллического состояния вещества.

В подобных системах за счет водородного связывания в результате самосборки образуются молекулярные комплексы типа $A \cdots A$ или $A \cdots B$.

При рассмотрении таких Н-комплексов внимание обычно обращается на их геометрическое строение, прочность водородной связи (ВС), анизотропию свойств и др. [3, 4]. В литературе отсутствуют работы (за исключением нашей работы [5]), посвященные расчету и анализу внутримолекулярных амплитуд колебаний отдельных атомных групп в Н-комплексах, на первый взгляд даже близких по структуре и прочности водородных связей. Они позволили бы понять причины различий в температурах фазовых переходов, типе мезофаз и др.

Целью данной работы является сравнение внутримолекулярных амплитуд колебаний структурных единиц трех разных систем (рис. 1): А – *n*-*n*-пропилоксибензойная кислота; А-В₁ *n*-*n*-пропил-

оксибензойная кислота – 4'-пиридил 4-пропилоксибензоат; А-В₂ *n*-*n*-пропилоксибензойная кислота – 4'-*n*-пропилокси-4-бифенилкарбонитрил, проявляющих мезоморфные свойства.

Доказано, что структурной единицей *n*-*n*-пропилоксибензойной кислоты в кристаллическом или ЖК-состоянии является циклический димер $A \cdots A$, образующийся за счет двух межмолекулярных ВС. Структурной единицей системы А-В₁ является Н-комплекс типа $A \cdots B_1$. В отношении третьей системы сделано предположение, что Н-комплексы типа $A \cdots B_2$ могут являться ее структурными единицами.

В состав трех комплексов $A \cdots A$, $A \cdots B_1$ и $A \cdots B_2$ входят молекулы, обладающие разным набором нежестких координат и существенно разной структурной нежесткостью. Так, в работе [5] нами показано, что нежесткость молекулы А и ее димеров (рис. 1) обусловлена возможным

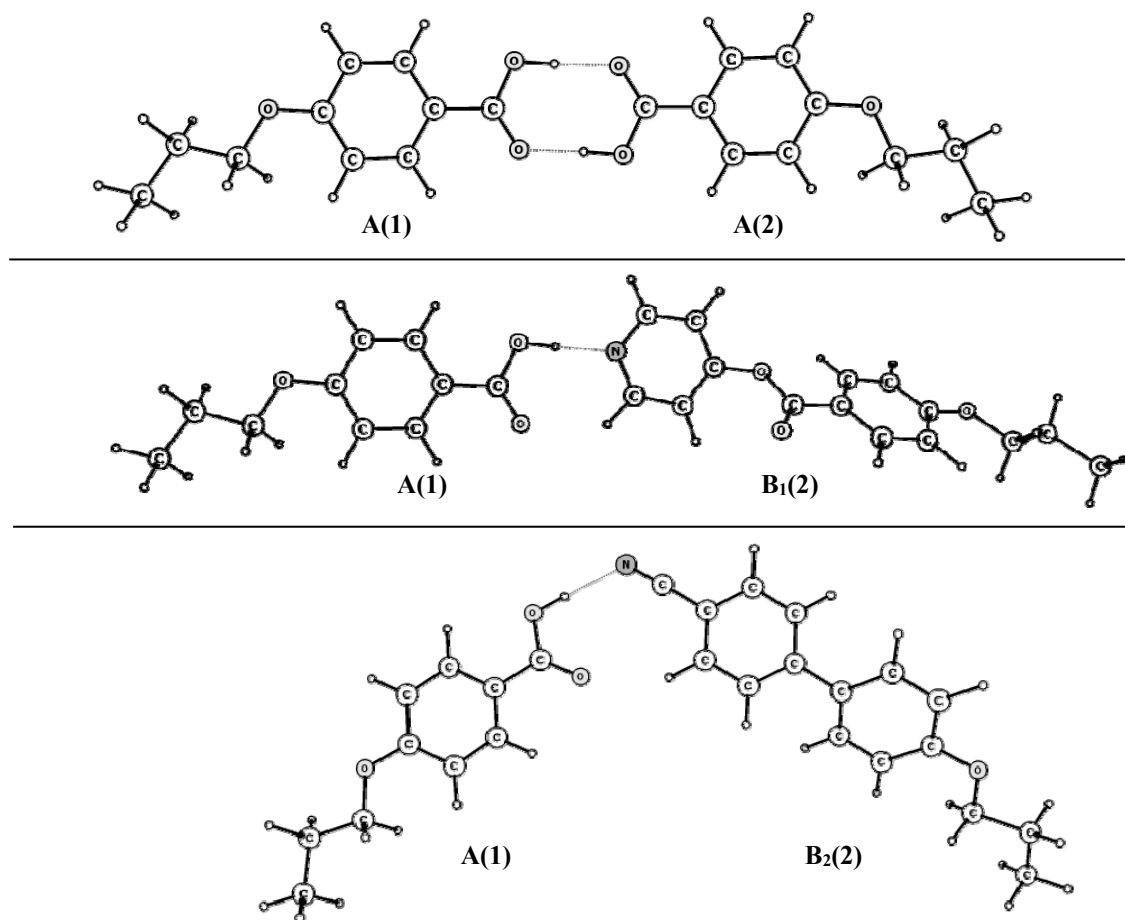


Рис. 1. Геометрическое строение комплексов $A \cdots A$, $A \cdots B_1$ и $A \cdots B_2$

Fig. 1. Geometric structure of $A \cdots A$, $A \cdots B_1$ and $A \cdots B_2$ complexes

внутренним вращением (ВВ)–алкильной группы с достаточно высокими барьерами ВВ (≈ 3 ккал/моль).

В молекуле V_1 в качестве нежесткой координаты выступает координата $C_{py}-O-C(=O)-C_{Ph}$, связанная с внутренним вращением пиридинового фрагмента, причем высота барьера ВВ не превышает 0,4 ккал/моль, кроме того в комплексе $A \cdots V_1$ (рис. 1) возможно вращение вокруг водородной связи $O(H) \cdots N$, величина барьера которого, составляющая 2,0 ккал/моль, меньше барьера ВВ алкильных групп.

В отличие от комплексов $A \cdots A$ и $A \cdots V_1$ комплекс $A \cdots V_2$ имеет неожиданное ангулярное строение (рис. 1).

В работе [5] выполнен НВО-анализ распределения электронной плотности и дано объяснение такому строению комплекса $A \cdots V_2$. На первый взгляд кажется, что наиболее прочная водородная связь должна быть образована, если неподеленная электронная пара атома азота будет лежать на одной линии со связью $O-H$. Однако в ангулярной форме кроме взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота LP (N) с разрыхляющей орбиталью $\sigma^*(O-H)$ возникают дополнительные взаимодействия между одной из двух связывающих $\pi(N-C)$ орбиталей, расположенной в плоскости центральной части комплекса, и разрыхляющей орбиталью $\sigma^*(O-H)$, а также слабое взаимодействие неподеленной пары кислорода LP(O) связи $C=O$ молекулы А с разрыхляющей орбиталью $\sigma^*(C-H)$ фенильного фрагмента V_2 .

Нежесткость комплекса $A \cdots V_2$ (рис. 1) связана с внутренним вращением фенильных фрагментов относительно друг друга в молекуле V_2 . Барьер такого вращения оказывается невысоким (1,5 ккал/моль). Еще более нежесткой является координата деформации угла $O \cdots N \equiv C$. При изменении угла $O \cdots N \equiv C$ от 122° (равновесное ангулярное строение) до 180° (линейное строение Н-комплекса) энергия повышается всего лишь на 1,8 ккал/моль.

В данной работе выполнен анализ внутримолекулярных амплитуд колебаний трех комплексов $A \cdots A$, $A \cdots V_1$ и $A \cdots V_2$, обладающих разными конформационными свойствами. Амплитуды колебаний рассчитаны для двух температур $T_1 = 200$, $T_2 = 420$ К, охватывающих диапазон существования различных фаз от Cr→I (кристалл – изотропная жидкость).

Детали расчетов

Расчет амплитуд колебаний (АК) Н-комплексов $A \cdots A$, $A \cdots V_1$ и $A \cdots V_2$ выполнен по программе *VibMoldule* [6]. При этом использованы оптимизированная геометрическая конфигурация комплексов и их квадратичные силовые постоянные, полученные квантово-химическим методом DFT/B97D/6-311++G** [7, 8] (пакет *Gaussian09* [9]).

Гибридный обменно-корреляционный функционал Гримма B97D использован потому, что он учитывает дисперсионное взаимодействие, что важно при теоретических исследованиях рассматриваемых объектов.

Для поиска конформеров молекул А, связанных с алкилокси-заместителями, и вычисления АК в разных конформерах использованы программа *Shrink* [10, 11] и силовое поле, найденное при расчете частот колебаний методом *DFT(B3LYP)/cc-pVTZ*.

Визуализация геометрической структуры выполнена с помощью программы *ChemCraft* [12].

Результаты и их обсуждение

Как отмечалось ранее, на ЖК-свойства рассмотренных соединений в большой степени влияет как конформационное многообразие алкилокси-заместителей, так и их внутренняя динамика. В данной части статьи выполнен анализ внутримолекулярных АК для разных конформаций заместителей.

1.1 Амплитуды колебаний в конформерах молекулы А. Молекулы А, V_1 и V_2 , из которых состоят рассматриваемые комплексы $A \cdots A$, $A \cdots V_1$ и $A \cdots V_2$, имеют одинаковый заместитель $-OC_3H_7$, а следовательно, близкие структурные и динамические характеристики, связанные с заместителями.

На примере молекулы А методом *DFT(B3LYP)/cc-pVTZ* рассчитаны потенциальные функции внутреннего вращения (ПФВВ) метильных, этильных, пропильных и оксипропильных фрагментов заместителей. Было установлено, что молекула А имеет 4 конформера, отличающиеся строением пропилокси-заместителя (рис. 2).

Отметим, что конформеры I–IV имеют близкую энергию. Поэтому заместитель $-OC_3H_7$ может определять множество близких по энергии, но значительно отличающихся по геометрической форме, конформационных состояний молекул А,

V_1 , V_2 и комплексов $A \cdots A$, $A \cdots V_1$ и $A \cdots V_2$, в состав которых он входит.

Для рассмотрения ядерной динамики конформеров и влияния на нее температуры нами рассчитаны параллельные амплитуды колебаний (АК) конформеров **I–IV** молекулы **A** (рис. 2) при температурах 200, 380, 420 К, соответствующих кристаллическому (*Cr*), жидкокристаллическому

(нематическому, *N*) состояниям, а также состоянию изотропной жидкости (*I*).

В качестве примеров для сравнения выбрана АК $l(C(H_3) \cdots C_{Ph}(-R))$, определяющая смещение атома C метильной группы относительно атома C фенильного фрагмента, и АК $l(C(H_3) \cdots O(-H))$ – атома C метильной группы заместителя относительно атома O карбоксильной группы (табл. 1, схема 1).

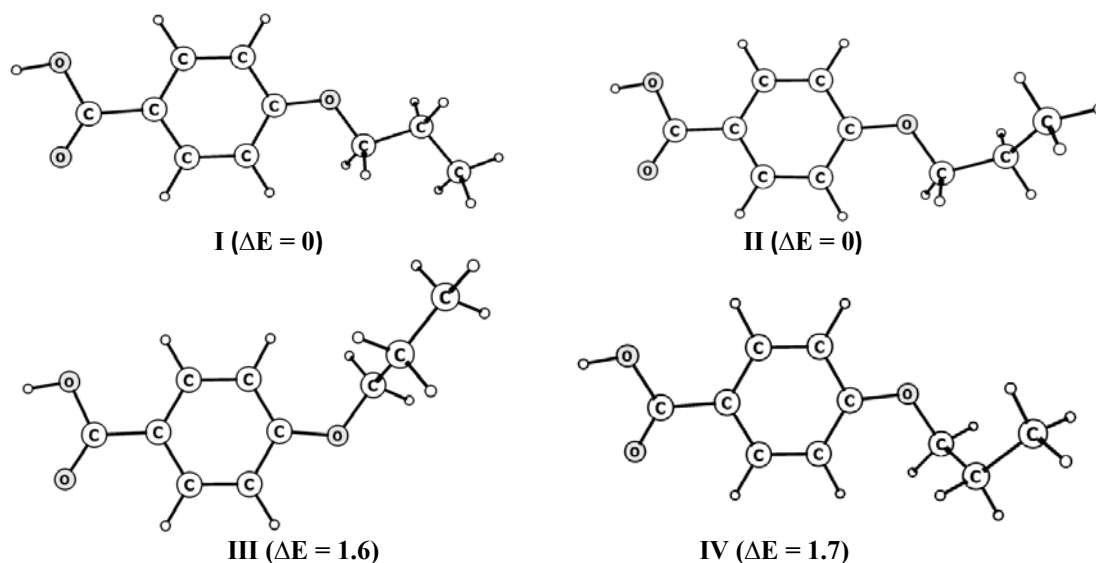


Рис. 2. Конформеры молекулы **A**, связанные с внутренним вращением в заместителе $-OC_3H_7$, и их относительная энергия (ΔE в ккал/моль). Обозначение конформеров в зависимости от пространственного строения заместителя: **I** (ap) φ^3 ; **II** (+C) φ^1 ; **III** (ap) φ^3 ; **IV** (-C) φ^5

Fig. 2. Conformers of molecule **A**, associated with the internal rotation in $-OC_3H_7$ substituent, and their relative energy (ΔE , kcal/mol). The designation of conformers depending on the spatial structure of the substituent: **I** (ap) φ^3 ; **II** (+C) φ^1 ; **III** (ap) φ^3 ; **IV** (-C) φ^5

Амплитуды колебаний жесткой части молекулы в четырех конформерах близки и в меньшей степени изменяются с ростом температуры. Например, амплитуда колебания $l(C_{Ph}(-R) \cdots O(=C))$ во всех конформерах увеличивается от 0,073 до 0,096 Å при росте температуры от 200 до 420 К.

Амплитуды колебаний заместителя R относительно фенильного фрагмента $l(C(H_3) \cdots C_{Ph}(-R))$ зависят от формы конформера и, как следует из табл. 1, увеличиваются при переходе

от конформера **I** с плоским строением углеродного остова в заместителе к конформерам **II–IV** с неплоским строением остова (рис. 2). Еще более сильные различия наблюдаются в амплитудах колебаний между атомами $C(H_3)$ метильной группы и атомом O карбоксильной группы ($l(C(H_3) \cdots O(-H))$). Так, данная амплитуда в конформере **IV** в 1,5 раза больше, чем в конформерах **II** и **III**, и в 3 раза больше, чем в конформере **I**.

Таблица 1. Параллельные амплитуды колебаний (Å) пар атомов в четырех конформерах (I, II, III и IV) молекулы А при температурах, соответствующих кристаллическому (Cr), жидкокристаллическому (нематическому, N) состояниям, а также состоянию изотропной жидкости (I)

Table 1. Amplitudes of vibrations (Å) of pairs of atoms in four conformers (I, II, III and IV) of molecule A at temperatures corresponding to crystalline (Cr), liquid-crystalline (nematic, N) states, as well as the state of isotropic liquid (I)

T, K	$l(\text{C}(\text{H}_3)\cdots\text{C}_{\text{Ph}}(-\text{R})), (\text{Å})$				$l(\text{C}(\text{H}_3)\cdots\text{O}(-\text{H})), (\text{Å})$			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
200 Cr	0,076	0,136	0,131	0,121	0,104	0,213	0,212	0,300
380 N	0,093	0,180	0,173	0,160	0,139	0,289	0,290	0,415
420 I	0,097	0,189	0,181	0,168	0,146	0,303	0,305	0,437

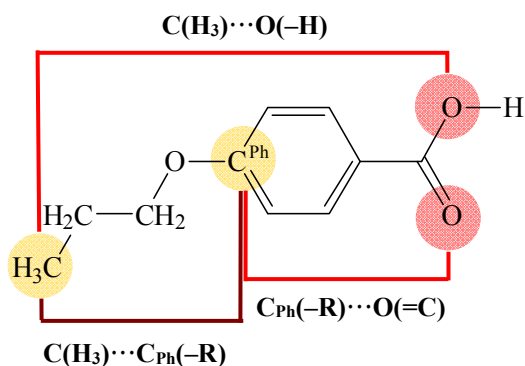


Схема 1. Пары атомов молекулы А, для которых приведены амплитуды колебаний

Scheme 1. The atom pairs of molecule A, for which the vibrational amplitudes are given

Статистический анализ структур кристаллических соединений с алкилокси-радикалами, содержащихся в Кембриджской базе кристаллографических данных (КБКД) [13], показал, что остов радикалов $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ преимущественно (до 70 %) имеет плоскую «зигзаг-конформацию», аналогичную той, которая реализуется в конформере I молекулы А (рис. 2).

С повышением температуры происходит существенное увеличение амплитуд колебаний заместителей (табл. 1), что повышает вероятность переходов между конформерами, то есть в системе нарастает число конформеров с неплоским строением радикала $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$, которые имеют существенно более высокие амплитуды колебаний, чем плоские конформеры. Кроме того, все конформеры имеют разные направления директора, разные величины и направления дипольных моментов. При определенных температурах указанные факторы приводят к резкому росту взаимной разупорядоченности структурных единиц системы и увеличению ее объема при переходе в изотропножидкое состояние.

1.2. Изменение амплитуд колебаний при увеличении длины радикала $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ и четно-нечетный эффект. Для данного анализа был выполнен расчет амплитуд колебаний конформеров одного типа с плоской «зигзаг-конформацией» заместителя разной длины. В качестве примера рассмотрены гомологи *n*-*n*-алкилоксибензойных кислот с $n = 3, n = 4, n = 7$. Параллельные амплитуды колебаний для этих конформеров, соответствующие $T = 420 \text{ K}$, приведены в табл. 2.

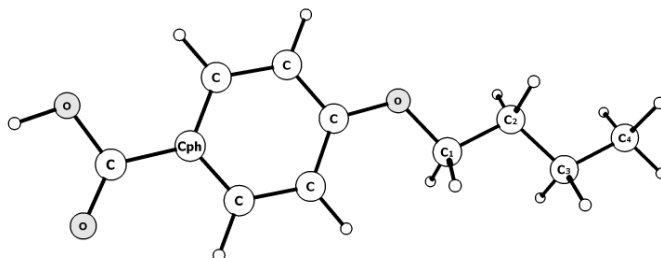


Рис. 3. Нумерация атомов конформера молекулы *n*-*n*-бутилоксибензойной кислоты с плоской «зигзаг-конформацией» заместителя

Fig. 3. Numbering of conformer atoms of *p*-*n*-butyloxybenzoic acid molecule with a flat "zigzag conformation" of the substituent

Таблица 2. Межъядерные расстояния и параллельные амплитуды колебаний ($T = 420$ K) пар атомов в плоских конформерах молекул *n*-*n*-алкилоксибензойных кислотTable 2. Internuclear distances and parallel vibrational amplitudes ($T = 420$ K) of atom pairs in planar conformers of *p*-*n*-alkyloxybenzoic acid molecules

Амплитуда	$R = -OC_3H_7$ $n = 3$		$R = -OC_4H_9$ $n = 4$		$R = -OC_7H_{15}$ $n = 7$	
	r (Å)	l (Å)	r (Å)	l (Å)	r (Å)	l (Å)
$l(C_{Ph} \cdots C_1)$	5,08	0,090	5,08	0,090	5,08	0,089
$l(C_{Ph} \cdots C_2)$	6,47	0,088	6,47	0,088	6,47	0,088
$l(C_{Ph} \cdots C_3)$	7,60	0,131	7,60	0,132	7,59	0,123
$l(C_{Ph} \cdots C_4)$	–	–	8,98	0,109	8,98	0,109
$l(C_{Ph} \cdots C_5)$	–	–	–	–	10,14	0,152
$l(C_{Ph} \cdots C_6)$	–	–	–	–	11,51	0,130
$l(C_{Ph} \cdots C_7)$	–	–	–	–	12,69	0,182

* C_{Ph} – атом углерода в фенильном фрагменте. $C_1, C_2, C_3, C_4, \dots, C_7$ – атомы углерода в углеводородном радикале (см. рис. 3)

При удлинении углеводородного радикала амплитуды колебаний между одинаковыми парами атомов $l(C_{Ph} \cdots C_1)$, $l(C_{Ph} \cdots C_2)$, $l(C_{Ph} \cdots C_3)$, $l(C_{Ph} \cdots C_4)$ в разных кислотах практически не меняются. Однако в значениях амплитуд наблюдается интересная тенденция, подобная четно-нечетному эффекту, наблюдаемому в жидкокристаллических системах.

То есть в пределах одной молекулы амплитуды колебаний $l(C_{Ph} \cdots C_i)$, где i – нечетное, оказываются больше амплитуд колебаний $l(C_{Ph} \cdots C_i)$, где i – четное. Таким образом, амплитуды колебаний концевых атомов относительно фенильного фрагмента для четных гомологов кислоты оказываются меньше, чем для нечетных гомологов.

Между амплитудами колебаний концевых атомов заместителя и температурой фазовых переходов $N \rightarrow I$ прослеживается отчетливая корреляция. Чем больше данная амплитуда колебаний, тем ниже температура фазового перехода «нематик-изотроп» $T_{N \rightarrow I}$.

Так для гомолога кислоты с радикалом $n = 3$, ($-OC_3H_7$), $T_{N \rightarrow I} = 154$ °C, $l(C_{Ph} \cdots C_3) = 0,131$ Å; для гомолога кислоты $n = 4$, ($-OC_4H_9$), $T_{N \rightarrow I} = 160$ °C, $l(C_{Ph} \cdots C_4) = 0,109$ Å; для гомолога кислоты $n = 7$, ($-OC_7H_{15}$), $T_{N \rightarrow I} = 146$ °C, $l(C_{Ph} \cdots C_7) = 0,182$ Å [14].

Таким образом, кроме отмеченных в работах [15–17] причин проявления четно-нечетного

эффекта, связанных с геометрическим и электронным строением заместителей, свой вклад в этот эффект вносит ядерная динамика заместителей.

2. *Внутримолекулярные колебания Н-комплексов $A \cdots A$, $A \cdots B_1$ и $A \cdots B_2$.* В отличие от среднеквадратичных амплитуд трансляционных и либрационных колебаний кристалла, при которых составные части комплексов $A \cdots A$, $A \cdots B_1$ и $A \cdots B_2$ перемещаются синхронно, не приводя к изменению параметров ВС, значительному изменению длины и ширины комплексов, внутримолекулярные колебания приводят к непрерывному изменению указанных характеристик, причем амплитуды этих колебаний и их рост с повышением температуры системы зависит от геометрического строения и структурной жесткости комплексов.

Для трех Н-комплексов $A \cdots A$, $A \cdots B_1$ и $A \cdots B_2$ выбраны конформеры с одинаковым плоским строением заместителей $-OC_3H_7$, чтобы исключить эффекты, связанные с их конформационным многообразием.

В таблице 3 приведены амплитуды колебаний между разноудаленными атомами в Н-комплексах, которые позволяют составить представление о жесткости составляющих комплекс молекул А и В, а также о жесткости самого комплекса.

Таблица 3. Межъядерные расстояния $r(\text{Å})$ и параллельные амплитуды колебаний $l(\text{Å})$ в трех комплексах $A\cdots A$, $A\cdots B_1$ и $A\cdots B_2$ при двух температурах $T_1 = 200$, $T_2 = 420$ К

Table 3. Internuclear distances $r(\text{Å})$ and parallel vibrational amplitudes $l(\text{Å})$ in three complexes $A\cdots A$, $A\cdots B_1$ and $A\cdots B_2$ at two temperatures $T_1 = 200$, $T_2 = 420$ K.

Пары атомов	A...A			A...B ₁			A...B ₂		
	<i>r</i>	<i>l</i> (T ₁)	<i>l</i> (T ₂)	<i>r</i>	<i>l</i> (T ₁)	<i>l</i> (T ₂)	<i>r</i>	<i>l</i> (T ₁)	<i>l</i> (T ₂)
O–H	1,01	0,078	0,079	1,02	0,080	0,081	0,98	0,071	0,071
Ac(2)···H(1)	1,64	0,126	0,155	1,70	0,128	0,158	1,92	0,159	0,210
Ac(2)···O(–R)(2)	6,4	0,074	0,092	10,5	0,092	0,122	11,0	0,072	0,091
Ac(2)···C(H ₃)(2)	9,5	0,141	0,195	14,0	0,112	0,152	14,3	0,148	0,206
O(–R)(2)···O(–H)(1)	9,0	0,110	0,151	13,2	0,128	0,178	12,7	0,229	0,328
Ac(2)···C(H ₃)(1)	12,1	0,167	0,235	12,5	0,139	0,193	12,6	0,187	0,263
C(H ₃)(2)···O(–H)(1)	12,1	0,177	0,250	16,7	0,153	0,213	15,7	0,333	0,476
O(–R)(2)···O(–R)(1)	15,2	0,104	0,141	19,3	0,200	0,280	16,5	0,596	0,861
C(H ₃)(2)···C(H ₃)(1)	21,5	0,263	0,376	25,8	0,509	0,735	19,9	1,150	1,458

У каждой пары атомов указана их принадлежность к определенной молекуле (схема 2). Например, $l(X(1)\cdots Y(1))$ – амплитуды колебаний между атомами первой молекулы, $l(X(2)\cdots Y(2))$ – между атомами второй молекулы комплекса; а $l(X(1)\cdots Y(2))$ – амплитуды колебаний между атомами разных молекул комплекса.

Символом Ac обозначен акцептор водородной связи: в комплексе $A\cdots A$ – это атом O(=C), а в комплексах $A\cdots B_1$ и $A\cdots B_2$ – это атом азота (рис. 1).

Молекулой 1 в комплексах является молекула кислоты A(1), а молекулой 2 – молекулы A(2), B₁(2) или B₂(2).

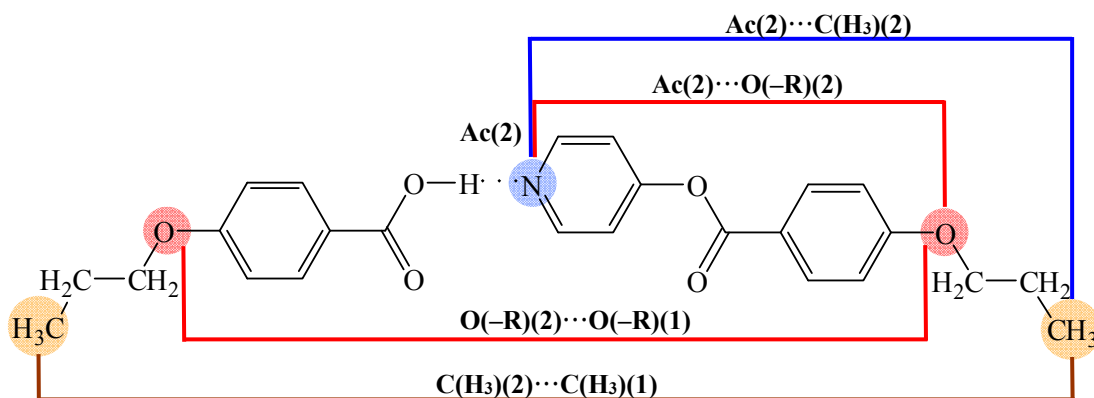


Схема 2. Обозначения пар атомов, соответствующих амплитудам колебаний, приведенным в табл. 3. Дан пример для комплекса $A\cdots B_1$

Scheme 2. Designations of atomic pairs corresponding to the vibrational amplitudes given in Table 3. An example for $A\cdots B_1$ complex is shown

Амплитуды колебаний $l(O-H)$ и $l(Ac(2)\cdots H(1))$. Данные амплитуды колебаний связаны с прочностью образовавшейся ВС в Н-комплексах. Известно, что чем прочнее ВС, тем

атом Н в большей степени смещен к акцептору ВС – атому Ac(2), при этом происходит удлинение и ослабление связи O–H, а расстояние Ac(2)···H(1) укорачивается. Это ведет к уменьшению валент-

ной силовой постоянной f_{O-H} и увеличению силовой постоянной f_{A-H} . Поскольку, по данным работ [5, 18], ВС в Н-комплексах А-А и А-В₁ намного прочнее, чем в комплексе А-В₂, то амплитуда колебания $l(O-H)$ в последнем оказывается меньше, а $l(As...H)$ больше, чем в первых двух. С ростом температуры эта амплитуда в трех комплексах существенно увеличивается.

Амплитуды колебаний $l(As(2)\cdots O(-R)(2))$ и $l(As(2)\cdots C(H_3)(2))$ определяют динамическую жесткость молекулы 2 (А, В₁ или В₂) в Н-комплексах. Причем амплитуда колебаний $l(As\cdots O)$ определяет жесткость остовой части молекулы 2, не включающей заместитель R, в то время как амплитуда $l(As\cdots C)$ характеризует динамическую подвижность наиболее удаленных атомов (за исключением атомов водорода) молекулы 2.

Для трех комплексов амплитуда $l(As\cdots O)$ является наименьшей в молекуле В₂ комплекса А-В₂, так как структурная нежесткость остова молекулы В₂ связана с внутренним вращением фенильных фрагментов вокруг связи C(Ph)-C(Ph), а атомы N(As(2)) и O(-R)(2) лежат на оси вращения. Поэтому расстояние между ними практически не меняется при разных положениях фенильных фрагментов молекулы В₂. Остов молекулы А является жестким, поэтому амплитуда $As\cdots O(-R)$ в комплексе А-А также невелика.

В молекуле В₁ атомы N(As(2)) и O(-R)(2) лежат по разные стороны от оси вращения O-C_{py} (нежесткая координата), поэтому амплитуда колебания $As(2)\cdots O(-R)(2)$ оказывается наибольшей.

Другая тенденция наблюдается в величинах амплитуды колебаний $l(As\cdots C)$. Молекула А имеет наименьшие амплитуды колебаний данного вида, поскольку является наиболее жесткой из трех рассматриваемых молекул (А, В₁ и В₂). У молекулы В₁ при низких температурах амплитуда $l(As\cdots C)$ близка по значению к амплитудам молекулы А. У молекулы В₂ амплитуда $l(As\cdots C)$ самая высокая, так как при торсионном колебании Ph-Ph вслед за поворотом фенильного фрагмента сильно изменяется положение метильной группы.

Остальные амплитуды колебаний, приведенные в табл. 3, относятся к взаимным смещениям удаленных друг от друга атомов двух молекул 1 и 2, входящих в состав Н-комплексов.

Амплитуды колебаний $l(O(-R)(2)\cdots O(-R)(1))$ и $l(C(H_3)(2)\cdots C(H_3)(1))$, первая из которых определяет смещения между атомами О в заместителях двух молекул комплекса, а вторая характеризует максимальные относительные смещения атомов углерода метильных групп двух молекул.

На рисунке 4 показаны амплитуды колебаний $l(C(H_3)(2)\cdots C(H_3)(1))$ и $l(O(-R)(2)\cdots O(-R)(1))$ в трех Н-комплексах при температурах 200 К и 420 К.

Видно, что температурная зависимость амплитуды $l(C(H_3)(2)\cdots C(H_3)(1))$ выражена намного сильнее, чем амплитуды $l(O(-R)(2)\cdots O(-R)(1))$.

Как следует из табл. 3 и рис. 4, наиболее динамически жестким является Н-комплекс А-А. В комплексе А-В₁ остовная часть комплекса, заключенная между атомами O(-R) двух молекул, в указанном интервале температур также является динамически жесткой, однако амплитуды колебаний между атомами алкильных заместителей резко возрастают с ростом температуры. Именно колебания заместителей в Н-комплексе А-В₁ способствуют нарушению межмолекулярных взаимодействий и смене фазового состояния системы.

Самым динамически нежестким является Н-комплекс А-В₂ со слабой ВС. В этом комплексе большую величину имеет как амплитуда $l(O(-R)(2)\cdots O(-R)(1))$, так и амплитуда $l(C(H_3)(2)\cdots C(H_3)(1))$. Максимальный вклад в данные амплитуды в комплексе А-В₂ вносит деформационное колебание, связанное с изменением угла $C\equiv N(2)\cdots O(1)$.

Следует отметить, что кратчайшие расстояния между соседними молекулами в кристаллической фазе составляют 2,5–3,0 Å [13]. С повышением температуры увеличение внутримолекулярных амплитуд колебаний приводит к нарушению сначала ближайшего порядка, а затем и дальнего порядка в системе.

Причем, чем меньше прочность водородной связи и чем больше структурная нежесткость Н-комплекса, тем выше амплитуды колебания, тем быстрее с ростом температуры происходит нарушение порядка системы, то есть температура перехода N→I в системе А-В₁, состоящей из структурно и динамически более нежестких Н-комплексов А-В₁, должна быть ниже, чем в системе А, состоящей из жестких циклических димеров А-А. Это подтверждается экспериментальными данными ($T_{N\rightarrow I} = 118,2$ °С в системе А-В₁ и $T_{N\rightarrow I} = 138,0$ °С в системе А при R = -OC₁₂H₂₅).

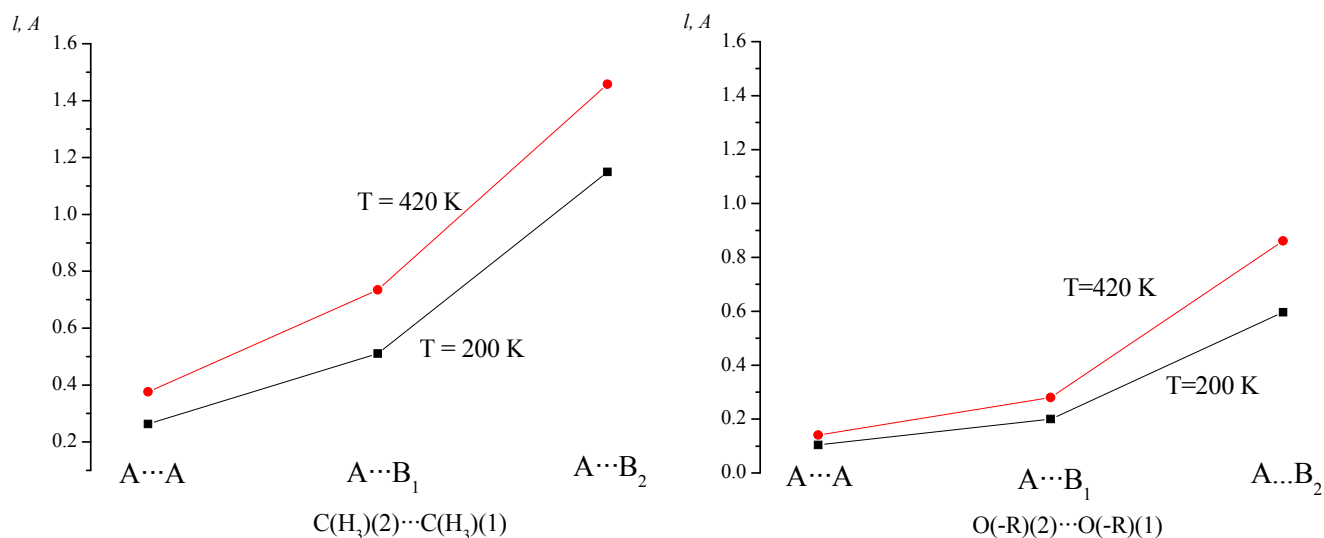


Рис. 4. Амплитуды колебаний $l(\text{C}(\text{H}_3)(2)\cdots\text{C}(\text{H}_3)(1))$ и $l(\text{O}(-\text{R})(2)\cdots\text{O}(-\text{R})(1))$ в комплексах $\text{A}\cdots\text{A}$, $\text{A}\cdots\text{B}_1$ и $\text{A}\cdots\text{B}_2$ при температурах 200 К и 420 К

Fig. 4. The $l(\text{C}(\text{H}_3)(2)\cdots\text{C}(\text{H}_3)(1))$ and $l(\text{O}(-\text{R})(2)\cdots\text{O}(-\text{R})(1))$ vibrational amplitudes in $\text{A}\cdots\text{A}$, $\text{A}\cdots\text{B}_1$ and $\text{A}\cdots\text{B}_2$ complexes at 200 K and 420 K

Проведенный анализ прочности водородной связи, структурной и ядерной динамики комплекса $\text{A}\cdots\text{B}_2$ показывает, что вероятность его существования невелика. Энергии межмолекулярного взаимодействия в комплексе $\text{A}\cdots\text{B}_2$ значительно ниже (8,2 ккал/моль) [5], чем в комплексе $\text{A}\cdots\text{B}_1$ (13,8 ккал/моль) и $\text{A}\cdots\text{A}$ (20,3 ккал/моль) [18]. Амплитуды колебаний между концевыми группами комплекса $\text{A}\cdots\text{B}_2$ очень велики и сравнимы с расстояниями между структурными единицами в кристалле. То есть вероятность того, что система $\text{A}\cdots\text{B}_2$ будет состоять из нежестких комплексов $\text{A}\cdots\text{B}_2$ может оказаться невысокой. Более высока вероятность того, что данная система может состоять из других структурных единиц, например жесткого димера $\text{A}\cdots\text{A}$ и двух мономеров B_2 . Такое предположение подтверждается ИК-спектрами системы $\text{A}\cdots\text{B}_2$, в которых зарегистрированы частоты валентных колебаний O–H для циклического димера кислоты [19]

Заключение

На основании квадратичного силового поля для оптимизированных структур молекул: A – *n*-пропилоксибензойная кислота; B_1 – 4'-пиридил 4-

пропилоксибензоат; B_2 – 4'-*n*-пропилокси-4-бифенилкарбонитрил, а также H-комплексов $\text{A}\cdots\text{A}$, $\text{A}\cdots\text{B}_1$ и $\text{A}\cdots\text{B}_2$, состоящих из указанных молекул, рассчитаны амплитуды внутримолекулярных колебаний, соответствующие температурам 200 и 420 К.

Показано, что ядерная динамика алкилокси-заместителя зависит от его конформации. Проанализировано изменение амплитуд колебаний при увеличении длины радикала $-\text{O}\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Отмечено, что амплитуды колебаний концевых атомов заместителя относительно остова молекулы для четных гомологов оказываются меньше, чем для нечетных гомологов, то есть ядерная динамика вносит вклад в четно-нечетный эффект наряду с геометрическим и электронным строением заместителей.

Установлено, что из H-комплексов $\text{A}\cdots\text{A}$, $\text{A}\cdots\text{B}_1$ и $\text{A}\cdots\text{B}_2$ первый является структурно и динамически наиболее жестким, меньшей жесткостью и большими амплитудами колебаний обладает H-комплекс $\text{A}\cdots\text{B}_1$, что соответствует более низкой температуре фазового перехода $T_{N\rightarrow I}$ в системе $\text{A}\cdots\text{B}_1$. Структура и динамика комплекса $\text{A}\cdots\text{B}_2$ указывает на невысокую вероятность того, что система $\text{A}\cdots\text{B}_2$ будет состоять из данных

не жестких комплексов со слабой водородной связью.

Выполненный анализ амплитуд внутримолекулярных колебаний показал, что модель жесткого тела, которая часто используется в методе молекулярной динамики для предсказания ЖК-свойств соединений, может приводить к серьезным просчетам. Особенно важно учитывать внутримолекулярные колебания для систем, структурные единицы которых состоят из отдельных молекул, связанных ВС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (грант № 4.7121.2017/8.9).

Список литературы / References

- Demus D., Goodby J.W., Gray G.W., Spiess H.W., Vill V. Handbook of Liquid Crystals. Vol. 2A: Low Molecular Weight Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- Domenicano A., Hargittai I. Accurate molecular structures, their determination and importance. Oxford: Oxford University Press, 1992, 590 p.
- Александровский В. В., Бурмистров В. А. Водородная связь в системах каламитный жидкий кристалл – немезоген // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2008. № 2. С. 5–21. [Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A. Hydrogen bonds in the systems rod-like liquid crystal – non-mesogen. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2008, 2, 5–21 (in Russ.)].
- Гиричева Н. И., Федоров М. С., Сырбу С. А., Шпилевая К. Е., Чернова Е. М., Киселев М. Р. Водородосвязанные комплексы 4,4'-бипиридила и его производных с 4-*n*-пропилоксицикоричной кислотой: структура и энергетика // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017, Т. 17, № 4. С. 41–48. [Giricheva N.I., Fedorov M.S., Syrbu S.A., Shpilevaya K.E., Chernova E.M. Hydrogen-bonded complexes of 4,4'-bipyridyl and its derivatives with 4-*n*-propyloxycinnamic acid: structure and stability. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, 17 (4), 41–48 (in Russ.) DOI: 10.18083/LCAppl.2017.4.41].
- Гиричева Н. И., Федоров М. С., Шпилевая К. Е., Сырбу С. А., Дидина О. Ю. Характеристики водородной связи и строение Н-комплексов *n*-*n*-пропилоксибензойной кислоты и *n*-*n*-пропилокси-*n*'-цианобифенила // *Журнал структурной химии.* 2017. Т. 58, № 1. С. 15–22. DOI: 10.15372/JSC20170102. [Giricheva N.I., Fedorov M.S., Shpilevaya K.E., Syrbu S.A., Ditsina O.Y. Characteristics of the hydrogen bond and the structure of H-complexes of *p*-*n*-propyloxybenzoic acid and *p*-*n*-propyloxy-*p*'-cyanobiphenyl. *J. Struct. Chem.*, 2017, 58 (1), 9–16. DOI: 10.1134/S0022476617010024].
- Vishnevskiy Yu.V., Zhabanov Yu.A. New implementation of the first-order perturbation theory for calculation of interatomic vibrational amplitudes and corrections in gas electron diffraction. *Journal of Physics: Conference Series*, 2015, 633, 012076. DOI: 10.1088/1742-6596/633/1/012076.
- Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comp. Chem.*, 2006, 27, 1787–1799. DOI: 10.1002/jcc.20495.
- McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72, 5639–5648. DOI: 10.1063/1.438980.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Program package Gaussian 09, Revision A.1.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- Sipachev V.A. The vibration effects in electron diffraction and microwave experiments. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1985, 121, 143–151. DOI: 10.1016/S1087-3295(99)80009-7.
- Sipachev V.A. Local centrifugal distortions caused by internal motions of molecules. *J. Mol. Struct.*, 2001, 567–568, 67–72. DOI: 10.1016/S0022-2860(01)00534-8.
- Zhurko G.A., Zhurko D.A. *Chemcraft Program.* <http://www.chemcraftprog.com/>
- Cambridge Crystallographic Date Centre (CCDC) : <http://www.ccdc.com.ac.uk>
- Demus D., Zashke H. *Flussiqe kristalle in tabellen.* II. Leipzig: VEB, Deut. Verlag, 1984. 468 p.
- Yailoyan S.M., Sarkisyan A.T., Bezhanova L.S., Bagdasaryan Z.V., Vardanyan K.K., Abramyan E.B. Relationship between the structure and thermal properties of 4-*n*-alkyl-4'-cyanobiphenyls. *J. Struct. Chem.*, 1999, 40 (3), 412–418. DOI: 10.1007/BF02700637.

16. Dwivedi M.K., Tiwari S.N. Odd-even effect in *p*-alkyl-*p'*-cyanobiphenyl liquid crystalline series: An ab initio study. *Journal of Molecular Liquids*, 2011, **158**, 208–211. DOI: 10.1016/j.molliq.2010.12.001.
17. Лапыкина Е. А., Гиричева Н. И., Короткова Д. В., Сырбу С. А. Проявление четно-нечетного эффекта в молекулярных параметрах *n*-*n*-алкилоксибензойных кислот и их пиридиновых эфиров // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 4. С. 27–35. [Lapikina E.A., Giricheva N.I., Korotkova D.V., Syrbu S.A. The manifestation of an even-odd effect in the molecular parameters of *p*-*n*-alkyloxybenzoic acids and their pyridine ethers. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (4), 27–35 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.27].
18. Fedorov M.S., Giricheva N.I., Shpilevaya K.E., Lapykina E.A., Syrbu S.A. Potential mesogens based on pyridine derivatives: The geometric structure, conformational properties and characteristics of intermolecular hydrogen bonds. *J Mol. Struct.*, 2017, **1132**, 50–55.
19. Киселев М.Р. ИК-спектр системы *n*-*n*-пропилоксибензойная кислота – 4'-*n*-пропилокси-4-бифенилкарбонитрил». *Частное сообщение*, 2017. [Kiselev M.R. The IR spectrum of the *p*-*n*-propyloxybenzoic acid system is 4'-*n*-propyloxy-4-biphenylcarbonitrile. *Private Message*, 2017 (in Russ.)].

Поступила в редакцию 10.05.2018 г.
Received 10 May 2018