

УДК 544.183.26; 536.7; 532.783

Т. Г. Волкова, Ю. В. Соболева, М. В. Ключев

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ
4-МЕТОКСИБЕНЗИЛИДЕН-4'-*n*-БУТИЛАНИЛИНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ,
СООТВЕТСТВУЮЩИХ РАЗНЫМ ФАЗАМ И ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДАМ**

**CONFORMATIONAL CHANGES IN STRUCTURE OF
4-METHOXYBENZYLIDENE-4'-*n*-BUTYLANILINE AT TEMPERATURES
CORRESPONDING TO DIFFERENT PHASES AND PHASE TRANSITIONS**

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

*Методами квантовой химии изучено конформационное поведение 4-метоксибензилиден-4'-*n*-бутиланилина при температурах, соответствующих разным фазам и фазовым переходам. Установлено, что «нежесткость» молекулы МББА обеспечивается небольшой подвижностью как бензольных колец, так и бутильной группы. Проведено сопоставление полученных результатов с данными, полученными при моделировании МББА методом молекулярной динамики. В приближении изолированной молекулы сопряжение *p*-электронов атома кислорода с π -электронным облаком бензольного кольца приводит к планарному положению метокси-группы. В то же время, влияние окружающих молекул в объемной фазе приводит к повороту CH₃O-группы в плоскость, перпендикулярную плоскости бензольного кольца.*

Ключевые слова: структура, конформации, жидкие кристаллы.

*The conformational behavior of 4-methoxy-benzilidene-4'-*n*-butylaniline at temperatures corresponding to different phases and phase transitions has been studied by quantum chemistry methods. It was shown that «non-rigidity» of the MBBA molecule is provided by a low mobility of the benzene rings and the butyl group. A comparison of the obtained results with the molecular dynamics simulation data for MBBA is performed. According to quantum-chemical modeling and taking into account the isolated molecule's approximation the conjugation of *p*-electrons of the oxygen atom with the π -electron cloud of the benzene ring leads to the planar position of the methoxy-group. At the same time, the influence of the surrounding molecules in the bulk phase leads to a rotation of CH₃O-group in the plane which is perpendicular to the plane of the benzene ring.*

Key words: structure, conformation, liquid crystals.

Введение

Для исследования молекулярного строения и проведения конформационного анализа жидких кристаллов применяют полуэмпирические и неэмпирические квантово-химические методы [1 – 4] и методы моделирования молекулярной динамики (МД) [5 – 6].

Результаты теоретических и экспериментальных исследований [1, 7, 8] показывают, что молекулы азометинов существуют в виде устойчивых неплоских конформаций. Ряд авторов [7] считают, что степень акопланарности, описываемая двугранными углами, мало зависит от заместителей в арильных ядрах, другие [1, 8], напротив, полагают, что она существенно зависит от объема заместителей и их природы. В работе [9] выдвинута гипотеза о том, что фазовые переходы сопровождаются конформационным изменением молекул жидких кристаллов.

Цель настоящей работы – исследование структуры и конформационных свойств молекулы 4-метоксибензилиден-4'-*n*-бутиланилин (МББА) при температурах, соответствующих разным фазам: кристаллической (К), нематической (N), изотропной (I), и при соответствующих фазовых переходах (кристаллическое состояние → нематическая фаза (К→N), нематическая фаза → изотропная жидкость (N→I)). Выбор объекта исследования обусловлен тем, что МББА всесторонне изучен и может быть использован в качестве некоего стандарта для проверки выдвигаемых гипотез и адекватности используемых методов исследования.

Экспериментальная часть

Квантово-химические расчёты выполнялись методом HF/6-31G**++ (GAMESS [10]). 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.

Конформационное моделирование молекулы МББА проводилось с использованием функции Conformation Search (HyperChem 7,5) [11]. В качестве информации для поиска конформеров задавались торсионные углы, образуемые остовом молекулы (они изменяются в процессе конформационного поиска), а также интервал температур, соответствующий определенному фазовому состоянию или фазовому переходу [12].

Результаты и их обсуждение

Оптимизированная структура молекулы МББА и нумерация атомов представлена на рис. 1.

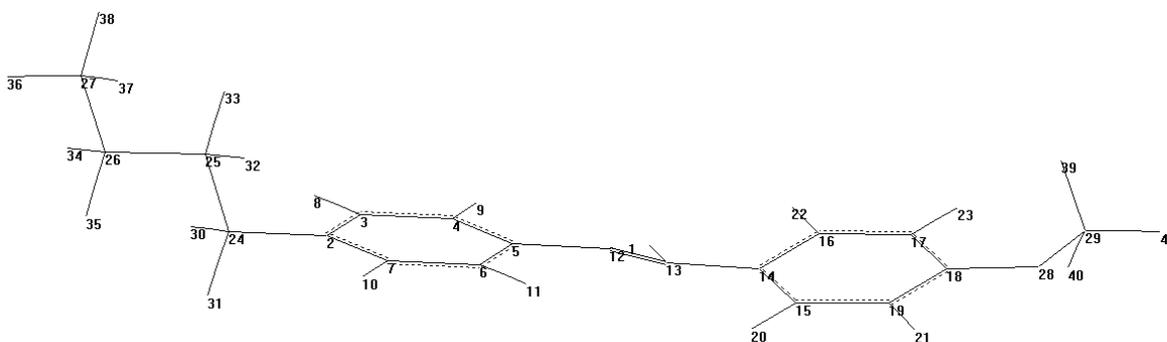


Рис. 1. Структурная формула и нумерация атомов молекулы МББА

Для МББА характерно наличие акомпланарности, проявляющейся в ненулевом значении торсионного угла $C_4-C_5-N_{12}-C_{13}$, которое по данным квантово-химических расчетов составляет 45° . Двойная связь $C=N$ находится в плоскости бензольного кольца, связанного с метокси-группой. Значение длин связей, входящих в азометиновую группу МББА, полученные методом HF/6-31G**++, согласуются с результатами электронографического и рентгенографических исследований [13, 14] (табл. 1).

Таблица 1

Строение азометиновой группы

	HF/6-31G**++	Газовая электронография [13]	Рентгенография [14]
Длины связей, Å			
C_5-N_{12}	1,41	1,413 (12)	1,417 (8)
$N_{12}-C_{13}$	1,29	1,290 (12)	1,284 (10)
$C_{13}-C_{14}$	1,47	1,467 (3)	1,479 (9)
Двугранные углы, град.			
$C_4-C_5-N_{12}-C_{13}$	45	48 (9)	24
$C_5-N_{12}-C_{13}-C_4$	180	180	-177
$N_{12}-C_{13}-C_4-C_5$	0	0 (12)	4

Структурная жесткость молекул определяется возможностью внутримолекулярного вращения. Молекула МББА имеет несколько нежестких координат, связанных с вращением группы OCH_3 , бутильной группы (в том числе и ее фрагментов) и бензольных колец. При изучении конформационного поведения молекулы МББА была использована модель, в которой имелась возможность изменения конформации молекулы за счет изменения двугранных углов, образуемых остовом молекулы, при этом вращение метильных групп не учитывалось.

Рассчитанные потенциальные функции внутреннего вращения в молекуле МББА представлены на рис. 2, *a – e*) (нумерацию атомов см. на рис. 1).

Из литературы известно, что метокси-группа является довольно жесткой молекулярной структурой [15]. Так, например, для 4-фторанизола барьер внутреннего вращения группы $-CH_3$ в два раза превышает барьер внутреннего вращения группы $-OCH_3$ и составляет 4,0 ккал/моль (тепловая энергия $RT=0,6$ ккал/моль). Электронографические данные, результаты микроволновой спектроскопии и *ab initio* вычислений высокого уровня [16 – 18] показывают, что анизол следует рассматривать как довольно жесткую молекулу, обладающую плоским строением остова, поскольку эта структура стабилизируется за счет взаимодействия между *p*-электронами неподеленной пары атома кислорода и π -облаком бензольного фрагмента.

Полученные нами данные о подвижности метокси-группы согласуются с литературными данными. Барьер вращения достаточно высокий и составляет $V=7,11$ ккал/моль (рис. 2, *a*).

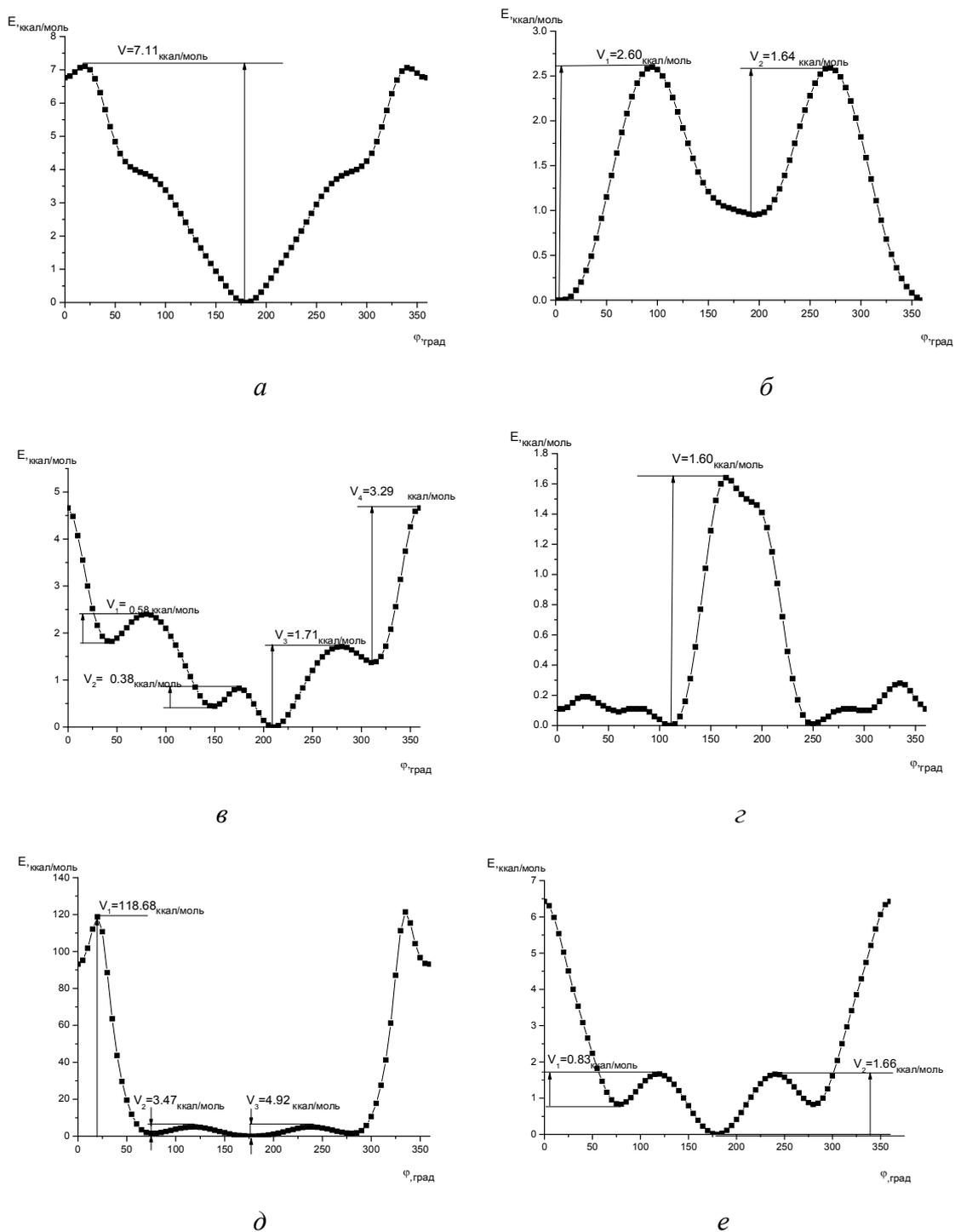


Рис. 2. Потенциальные функции внутреннего вращения вокруг связей $O_{28}-C_{18}$ (а), $C_{14}-C_{13}$ (б), $N_{12}-C_5$ (в), C_2-C_{24} (г), $C_{24}-C_{25}$ (д), $C_{25}-C_{26}$ (е) в молекуле МББА

Из рис. 2, б видно, что угол поворота бензольного кольца, связанного с метокси- группой, составляет 180° . Это свидетельствует о существовании двух конформеров, в которых связь $C=N$ находится в плоскости бензольного кольца. Величина барьера вра-

щения $V_1=2,60$ ккал/моль позволяет говорить о небольшой вероятности таких конформационных переходов.

Потенциальная кривая внутреннего вращения вокруг связи $N_{12}-C_5$, имеет четыре минимума (рис. 2, в). По результатам расчетов в программе HyperChem в наиболее вероятных конформерах торсионный угол равен $\pm 30^\circ$ и $\pm 150^\circ$, что близко к значениям $\pm 45^\circ$ и $\pm 135^\circ$, получаемым в программе GAMESS. Величины барьеров вращения не превышают 1 ккал/моль, что говорит о свободном переходе из одной конформации в другую.

Величина барьера вращения вокруг связи C_2-C_{24} равна 1,60 ккал/моль. Это значит, что вращение вокруг связи бензольное кольцо–алифатическая цепь не испытывает каких-либо затруднений (рис. 2, з).

Вид потенциальной функции внутреннего вращения вокруг связи $C_{24}-C_{25}$ говорит о возможности существования трех конформеров, для которых значения торсионного угла $C_2C_{24}C_{25}C_{26}$ будут иметь значения $+75^\circ$, 180° , -80° (рис. 2, д). Конформационные переходы между ними маловероятны, поскольку барьеры внутреннего вращения достаточно велики (более 3 ккал/моль).

Из рис. 2, е видно, что для данного торсионного угла $C_{27}C_{26}C_{25}C_{24}$ преобладающим будет значение 180° . Возможно существование конформеров с углом $\pm 60^\circ$. Однако, при величине барьера вращения V_1 менее 1 ккал/моль они легко будут переходить в наиболее устойчивый конформер.

Таким образом, «нежесткость» молекулы МББА обеспечивается небольшой подвижностью как бензольных колец, так и бутильной группы.

Проведенный конформационный анализ показал, что все фазовые переходы сопровождаются изменением двухгранных (торсионных) углов (табл. 2, рис. 3). 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 в градусах в молекуле МББА при температурах существования фаз и фазовых переходов

Торсионные углы	Фазовые состояния, фазовые переходы				
	K	K→N	N	N→I	I
$C_{13}N_{12}C_5C_4$	-106	31	152 (± 135 , ± 45)*	-151	0
$C_{19}C_{18}O_{28}C_{29}$	-177	1	1 (± 90)	1	180
$C_{25}C_{24}C_2C_3$	164	164	71 (± 90)	110	-109
$C_{26}C_{25}C_{24}C_2$	46	46	-178 (180, ± 75)	178	-178
$C_{27}C_{26}C_{25}C_{24}$	-62	-62	180 (180, ± 75)	180	180
$H_{36}C_{27}C_{26}C_{25}$	169	-74	180 (180, ± 60)	180	-60
$C_{14}C_{13}N_{12}C_5$	1	-179	179 (180)	-179	0
$C_{16}C_{14}C_{13}N_{12}$	-151	5	172 (0, 180)	9	0

*В скобках указаны значения, полученные из моделирования МД

Поскольку приведенные результаты расчетов соответствуют конформациям изолированной молекулы в вакууме, то было проведено сопоставление полученных результатов с данными моделирования МД МББА в объемной фазе, в которой на конформацию молекулы оказывают влияние не только внутримолекулярные, но и межмолекулярные взаимодействия.

В большинстве значения торсионных углов, полученных для нематической фазы (Conformation Search (HyperChem)) совпадают результатами моделирования МД. Особо необходимо отметить два двугранных угла, которые отличаются в изолированной молекуле и в объемной фазе. Двугранный угол $C_{19}C_{18}O_{28}C_{29}$ в изолированной молекуле равен 180° , то есть метокси-группа и бензольное кольцо лежат в одной плоскости, барьер вращения составляет примерно 7 ккал/моль. В результате моделирования МД найдено, что наиболее вероятный угол равен $\pm 90^\circ$, то есть межмолекулярные взаимодействия заставляют повернуться метокси-группу в плоскость, перпендикулярную плоскости бензольного кольца. Двугранный угол $C_{13}N_{12}C_5C_4$ в результате моделирования МД найден равным $\pm 135^\circ$ и $\pm 45^\circ$ (ср. с рис. 2, в). В процессе моделирования МД в части молекул бензольное кольцо, связанное с атомом азота, повернулось на 90° в положение $+45^\circ$ и -135° , и еще в меньшей части совершило два поворота по 90° и перешло в положение -45° . Данный процесс является медленным в рамках моделирования МД (единичные переходы за время моделирования), что не позволяет оценить барьер вращения вокруг этой связи бензольного кольца.

На рис. 3 представлены структуры молекулы МББА, полученные конформационным поиском в функции Conformation Search программы HyperChem и имеющие наименьшее значение общей энергии.

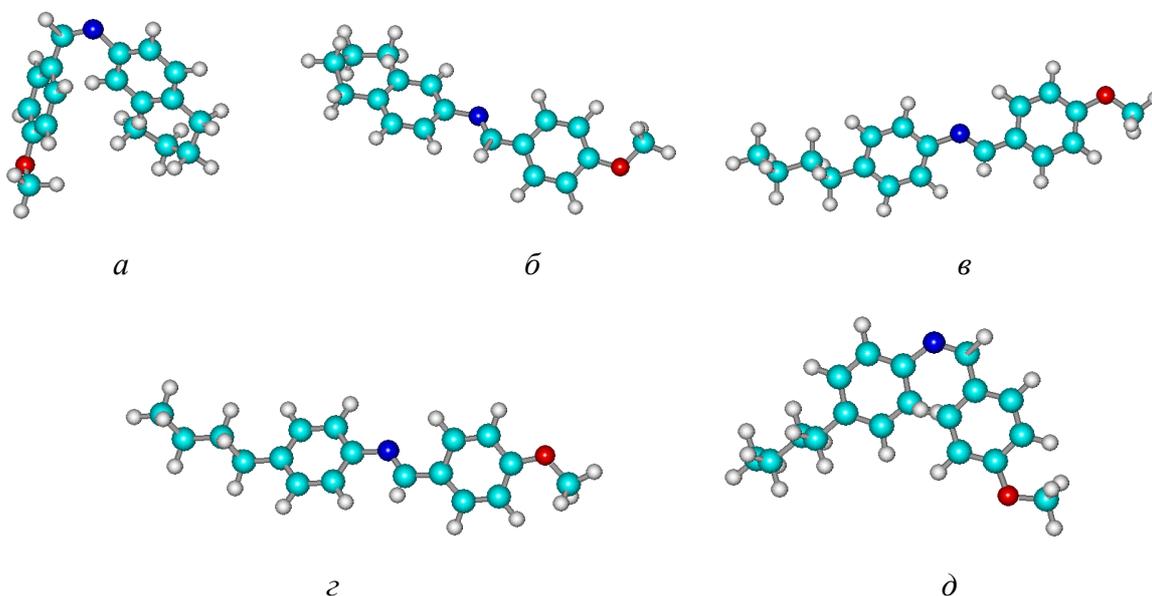


Рис. 3. Структура молекулы МББА (по данным квантово-химического моделирования).

Конформации соответствующие:

- a* – кристаллической (К) фазе, *б* – фазовому переходу кристалл – нематик (К→N),
в – нематической (N) фазе, *г* – фазовому переходу нематик – изотропная жидкость (N→I),
д – изотропной жидкости (I)

В нематической фазе (рис. 3, б – з) центральный фрагмент молекулы находится в *транс*-конформации, т. е. угол $C_{14}C_{13}N_{12}C_5$ имеет значение, близкое к 180 градусам. В кристаллической и изотропной фазах конформационный поиск предсказывает *цис*-конформацию этого фрагмента, что нельзя признать правильным, поскольку такой конформационный переход предполагает поворот относительно двойной связи $C=N$. Результаты конформационного анализа, выполненные для температуры, соответствующей кристаллической фазе противоречат рентгенографическим данным [19], согласно которым средняя длина молекулы составляет 19,6 Å, и, следовательно, МББА не может находиться в такой конформации (рис. 3, а).

Таким образом, выполненное квантово-химическое моделирование строения молекулы МББА и исследование ее конформационной поведения подтвердило гипотезу о том, что молекулы жидких кристаллов в зависимости от агрегатного состояния находятся в виде различных конформеров. Во всех фазовых состояниях молекула имеет вытянутую структуру. Бензилиденный фрагмент является жестким и находится в *транс*-конформации. Конформация метокси-группы отличается по данным квантово-химического моделирования в приближении изолированной молекулы и моделирования объемной фазы методом молекулярной динамики. Следует отметить, что конформационный анализ, выполняемый (программа HyperChem) при использовании функции "Conformation Search", может приводить к неадекватным результатам.

Авторы статьи выражают благодарность к.ф.-м.н А. В. Комолкину и В. С. Неверову (СПбГУ) за предоставленные результаты моделирования МД МББА.

Работа проведена при финансовой поддержке проекта Министерства образования и науки РФ «Развитие фундаментальных научных исследований в области создания функциональных наноматериалов в УНК «Химическая физика» Ивановского государственного университета и ИПХФ РАН» (РНИ 2.2.1.1/11465).

Список использованной литературы

1. *Аверьянов Е. М.* Стерические эффекты заместителей и полиморфизм. Новосибирск : Издательство СО РАН, 2004. 470 с.
2. *Hehre W. J., Radom K. L., Schleyer P. V. R., Pople J. A.* Ab initio molecular orbital theory. NY, Wiley & Sons, 1986. 127 p.
3. *Mueller M. R.* Fundamentals of Quantum Chemistry. Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations. Kluwer, 2001. 280 p.
4. *Strategies and Applications in Quantum Chemistry. From Molecular Astrophysics to Molecular Engineering / ed. by Y. Ellinger, M. Defranceschi.* Kluwer, 2002. 461 p.
5. *Komolkin A. V., Laaksonen A., Maliniak A.* // J.Chem. Phys. 1994. Vol. 101. P. 4103.
6. *Komolkin A. V., Sandström D., Maliniak A.* // J.Chem. Phys. 1997. Vol. 106. P. 7438.
7. *Gray G. W.* Molecular structure and properties of liquid crystals. London : Academic Press, 1962. 314 p.
8. *Журко Г. А., Александрыйский В. В., Бурмистров В. А.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 1/2 (11/12). С. 13.
9. *Клопов В. И.* // Химия растворов : сб. науч. тр. Ин-та химии неводных растворов АН СССР. Иваново, 1990. С. 15 – 26.
10. *Gordon M. S., Schmidt M. W.* // Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years: Amsterdam, Elsevier, 2005. P. 1167 – 1189.
11. HyperChem Release 7.5*** Seriennr. 12-750-150-3700446***
12. *Сонин А. С.* Введение в физику жидких кристаллов. М : Наука, 1983. 320 с.

- ~~~~~
13. Kuze N., Fujiwara H., Takeuchi H. et al. // J. Phys.Chem. A. 1999. Vol. 103. P. 3054 –3061.
 14. Boese R., Antipin M. Y., Nussbaumer M., Bläser D. // Liq. Cryst. 1992. Vol. 12. P. 431.
 15. Giricheva N. I., Girichev G. V., Levina Ju. S., Oberhammer H. // J. Mol. Struct. 2004. Vol. 703. P. 55.
 16. Seip H. M., Seip R. // Acta Chem. Scand. 1973. Vol. 27. P. 4024.
 17. Onda M., Toda A., Mori S., Yamaguchi I. // J. Mol. Struct. 1986. Vol. 144. P. 47.
 18. Federsel D., Hermann A., Christen D. et al. // J. Mol. Struct. 2001. Vol. 567/568. P. 127 –136.
 19. Новомлинский Л. А., Шмытько И. М., Шехтман В. Ш. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 4. С. 911.

Поступила в редакцию 8.02.2012 г.