

ӘОЖ 541.6+547.362

Д. Қ. ӘБУЛӘЙІСОВА, А. С. АБДИНОВА, Д. Е. АЙТБЕКОВА, М. Т. ӘЛІМБАЕВА,
М. С. КАСЫМОВА, С. О. КЕНЖЕТАЕВА

**БИФЕНИЛ ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ МОЛЕКУЛАЛЫҚ
ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН КОНФОРМАЦИЯЛЫҚ ТАЛДАУЫ**

Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан.
E-mail: lyazzat.kz07@mail.ru

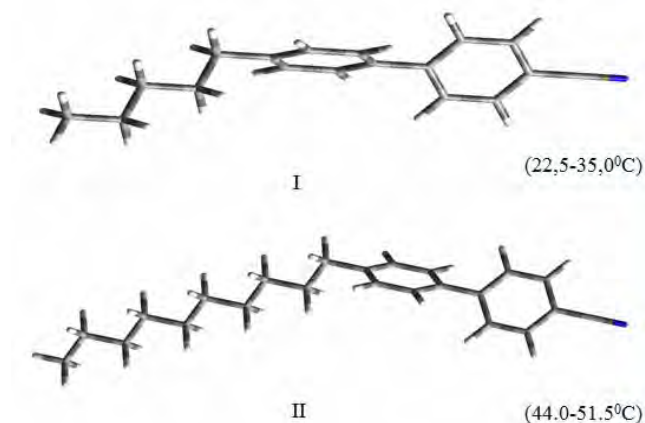
Анотация. Квантты-химиялық РМЗ жартылай эмпирикалық және RHF/6-31G эмпирикалық емес әдістердің негізінде 4-н-пентил-4'-цианбифенил және 4-н-децил-4'-цианбифенил молекулаларындағы ішкі айналу бұрыштарына байланысты потен-

циалдық энергияның өзгеруі қарастырылды. Газды фазадағы ең тұрақты конформациялардың бензол сақиналарының өзара айналу бұрыштары 47° тең болды. Бұл орынбасылмаған бифенилде сияқты, яғни алкил радикалдары басым конформацияны өзгертпейді. Керісінше, олар айналу бөгеттеріне әсер етеді: БФ-5 үшін 15.8 және 8.4 кДж/моль, БФ-10 – 7.4 және 23.0 кДж/моль тең. Бұны мезофазаның болу интервалымен сәйкестендіруге болады, яғни биік бөгеттен өту үшін жоғары температуралар қажет.

Тірек сөздер: сұйық кристалдар, квантты-химиялық есептеулер, конформациялық талдау.

Бифенил циантуындылары, яғни 4-н- пентил-4'- цианбифенил ($C_{18}H_{19}N$, БФ-5) және 4-н- децил-4'-цианбифенил ($C_{23}H_{29}N$, БФ-10), белгілі бір температура аралығында сұйықкристалды фазаны (мезофаза) түзеді. Сұйық кристалдарда сұйық (акқыштық) пен кристалдардың (анизотропия) құрылымдары бірегей түрде үйлеседі. Осындай сұйықтықтар молекулалар бағытын сақтайды және өздерінің оптикалық құрылымына сәйкес анизотроптық болып табылады. Сонымен бірге олар сыртқы әсерлерге (электрлік немесе магниттік өрістер) де анағұрлым сезімтал болып келеді.

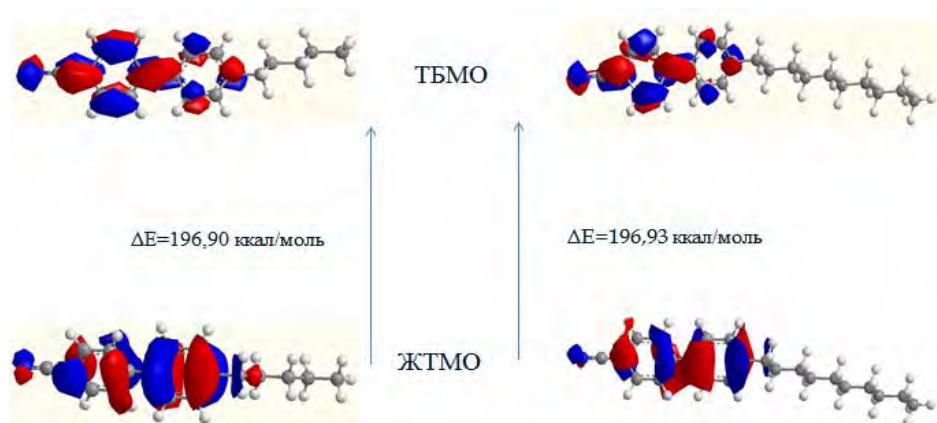
Аталған молекулалар құрылыстарына орай ішкі айнарудың бірнеше еркіндік дәрежесіне ие бола алады, яғни көптеген конформациялары пайда болуы мүмкін. Белгілі бір температурада конформациялардың статикалық таралуы нәтижесінде зат көлеміндегі молекулалар ең аз энергиялы конформацияда ғана емес, сонымен бірге аса тиімді емес конформацияларда да болуы мүмкін [1]. Мысал үшін, бифенилдің өзінде әр түрлі фазада басым конформациялар бір-бірінен өзгеше болады. Кристалдағы конформация жазық ($\varphi 0^\circ$), ал газды фазада жазық емес болып келеді (фенилді сақиналар бір-біріне 45° бұрыш жасап орналасқан). Басқаша айтқанда, конденсацияланған күйдегі зат молекуласы газды фазадағы тұрақсыз конформацияны еріксіз түрде қабылдауы мүмкін.



1-сурет – 4-н- пентил-4'- цианбифенил I (БФ-5) мен 4-н- децил-4'-цианбифенил II (БФ-10) молекулаларының құрылымы

Сол себептен осы жұмыста бифенил циантуындыларының конформациялық талдауы жүргізілген. Жоғарыда (1-сурет) зерттеу нысандары болып табылатын екі молекуланың үш өлшемді құрылымдары келтірілген.

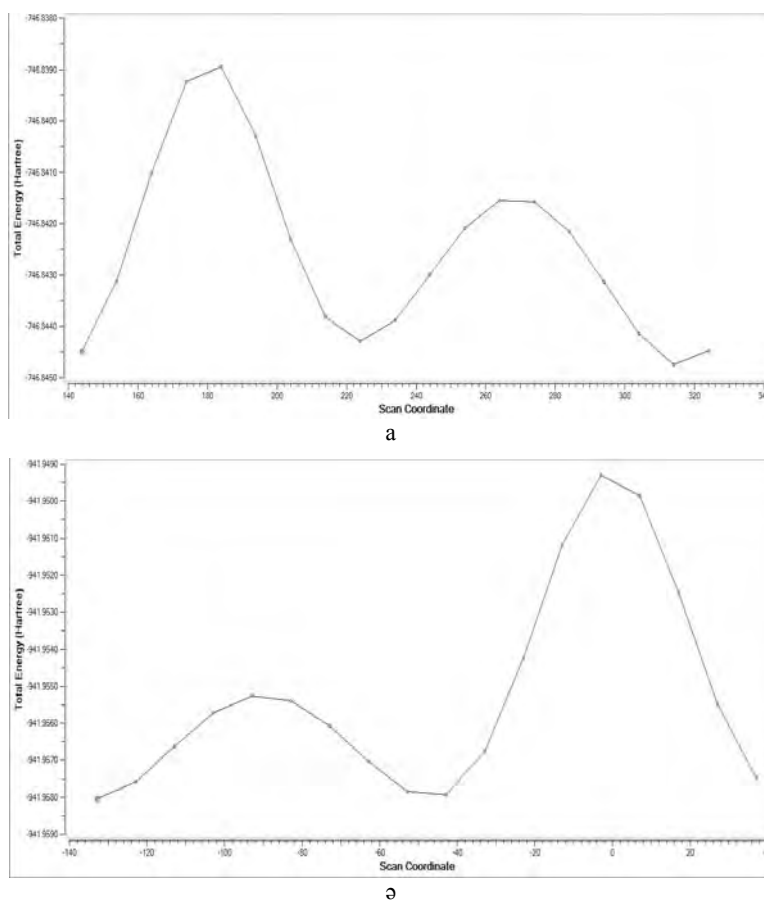
БФ-5 (I) пен БФ-10 (II) молекулаларының үлгілері ChemBioOffice программасын қолдану арқылы салынды. Суреттегі оптималды кеңістіктік құрылымы Gaussian 03 программалық комплексіндегі [2] квантты-химиялық RHF/6-31G//PM3 әдісі көмегімен нақтыланды. Газды фазадағы ең тұрақты осы конформациялардың фенилді сақиналарының арасындағы бұрыштары 47° (I, II) тең болды, яғни орынбасылмаған бифенилден айырмашылығы жоқ және осыдан алкил радикалдарының конформацияға әсері өте аз деп айтуға болады. Сондай сияқты басқа да физика-химиялық сипаттамаларының айырмашылығы шамалы. Оның ішінде молекулалық орбитальдардың энергиялары (жоғарғы толтырылған және төменгі бос МО-ң пішіндері 2-ші суретте көрсетілген), иондалу потенциалдары, диполь моменттері (екі цианорынбасылған молекула күшті полюсті болып табылады) жартылай эмпирикалық та, эмпирикалық емес те есептеулерде ұқсас мәндерді көрсетті (кесте). Пентил мен децил радикалдарының әсері түзілу жылуы мен толық электрондық энергияларынан байқалады.



2-сурет – Жоғарғы толтырылған және төменгі бос молекулалық орбитальдардың пішіндері PM3 және 6-31G әдістерімен анықталған молекулалардың физика-химиялық сипаттамалары

Сипаттама	PM3		RHF/6-31G	
	I (БФ-5)	II (БФ-10)	I	II
$\Delta_f H$, кДж/моль	219.20	176.38	–	–
μ , Д	4.475	4.636	6.066	6.143
$E_{ЖТМО}$, кДж/моль	-900.67	-900.91	-814.79	-813.90
$E_{ТБМО}$, кДж/моль	-76.83	-76.96	200.97	201.49
ИП, эВ	9.33	9.34	8.44	8.43
$E_{толық}$, а.б.	–	–	-746.870823	-941.958051

Конформациялық есептеулер валентті-ажыратылған 6-31G базисіндегі Хартри-Фок әдісімен жүргізілді. Молекулалардағы бензол сақиналарының арасындағы көміртегі-көміртегі байланыстың төңірегіндегі айналуын қарастырдық. Айналу кезінде (180^0 -қа 10^0 қадамымен) молекулалардың энергиясы бірнеше минимум мен максимумнан өтеді (3-сурет). Глобальді минимумдар алғашқы РМЗ әдісімен анықталған оптималды конформацияларға сәйкес келеді.



3-сурет – БФ-5 (а) және БФ-10 (б) молекулаларының ішкі айналу потенциалдары

Қарастырылып отырған молекулалардың ішкі айналу потенциалдары бір-біріне ұқсас. Олардың айырмашылығы – айналу бөгеттерінде: БФ-5 үшін 15.8 және 8.4 кДж/моль, БФ-10 – 7.4 және 23.0 кДж/моль тең. Бұны мезофазаның болу интервалымен сәйкестендіруге болады, яғни биік бөгеттен өту үшін жоғары температуралар қажет. Олай болса, қатты фаза – сұйық-кристалды фаза және мезофаза – сұйық фаза ауысулары да жоғары температураларда орын алу керек. Аталған заттардың мезофаза интервалдары осыған сәйкес болып келіп тұр.

Әдебиет

- [1] Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. – М.: Химия, 1982. – 272 с.
[2] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision A.1, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.

Резюме

*Л. К. Абуляисова, А. С. Абдинова, Д. Е. Айтбекова,
М. Т. Алимбаева, М. С. Касымова, С. О. Кенжетайева*

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ БИФЕНИЛА**

Рассмотрено изменение потенциальной энергии в зависимости от угла внутреннего вращения молекул 4-н-пентил-4'-цианбифенила и 4-н-децил-4'-цианбифенила на основе полуэмпирического метода PM3 и неэмпирического метода RHF/6-31G. Углы поворота бензольных колец по отношению друг к другу составляют 47°, как в незамещенном бифениле. Следовательно, алкильные радикалы не изменяют основной конформации, однако влияют на барьер вращения. Определено, что в случае БФ-5 барьеры вращения составляют 15.8 и 8.4 кДж/моль, БФ-10 – 7.4 и 23.0 кДж/моль. Это соответствует их температурным интервалам мезофазы: более высокие барьеры требуют повышенных температур.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, квантово-химические расчеты, конформационный анализ.

Summary

*L. K. Abulyaissova, A. S. Abdinova, D. Ye. Aitbekova,
M. T. Alimbayeva, M. S. Kasymova, S. O. Kenzhetayeva*

**MOLECULAR STRUCTURE AND
CONFORMATIONAL ANALYSIS OF DIPHENYL DERIVATIVES**

The change in potential energy as a function of the angle of internal rotation of molecules of 4-n-pentyl-4'-Cndiphenyl and 4-n-decyl-4'-Cndiphenyl is considered on a base of semi-empirical PM3 and ab initio RHF / 6-31G methods. The rotation angles of the benzene rings with respect to each other comprise 47°, as in the unsubstituted diphenyl. Consequently, the alkyl radicals do not alter the basic conformation, but affect the rotation barrier. It is determined that in the case of DP-5 the rotation barriers constitute 8.4 and 15.8 kJ / mol, for DP-10 - 7.4 and 23.0 kJ / mol. This corresponds to their mesophase temperature ranges: higher barriers require elevated temperatures.

Key words: liquid crystals, quantum-chemical calculations, conformational analysis.