TruhachevSV@mail.ru

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

На правах рукописи

ТРУХАЧЕВ СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ

ИК СПЕКТРЫ, КОНФОРМАЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В 4-n-АЛКИЛ-4’-ЦИАНОБИФЕНИЛАХ

Специальность 01.04.05 – оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Бабков Лев Михайлович

Саратов 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 3
ГЛАВА I. Строение, конформационные свойства и межмолекулярное взаимодействие макромолекул. Методы исследования 13
  1.1. Конформационный полиморфизм 13
  1.2. Классификация межмолекулярных взаимодействий 18
  1.3. Методы исследования конформационного полиморфизма и межмолекулярного взаимодействия 30
    1.3.1. Экспериментальные методы 30
    1.3.2. Теоретические методы 33
      1.3.2.1. Элементы теории колебательных спектров макромолекул 33
      1.3.2.2. Фрагментарный метод расчета ИК спектров макромолекул. Возможности пакета программ LEV-100 37
  1.4. Обзор работ по исследованию структуры и спектров 4-алкил-4’-цианобифенилов 40
    1.4.1. Твердые кристаллы 41
    1.4.2. Жидкие кристаллы, жидкости 52
Глава II. Моделирование и интерпретация ИК спектров гомологического ряда 4 - алкил - 4’ – цианобифенилов 60
  2.1. Моделирование ИК спектров 4 - алкил – 4’ – цианобифенилов 60
  2.2. Интерпретация ИК спектров 4 - алкил - 4’ – цианобифенилов 66
    2.2.1. 4 - этил - 4’ – цианобифенил 66
    2.2.2. 4 - бутил - 4’ – цианобифенил 80
    2.2.3. 4 - пентил - 4’ – цианобифенил 95
    2.2.4. 4 - октил - 4’ - цианобифенил 101
    2.2.5. 4 - нонил - 4’ – цианобифенил 106
Глава III. Спектры и структура. Проявление конформационной подвижности в ИК спектрах 108
  3.1. Конформационная подвижность 4-алкил - 4’ – цианобифенилов 109
    3.1.1. 4-этил-4’-цианобифенил. 111
    3.1.2. 4-бутил - 4’ – цианобифенил 125
    3.1.3. 4-пентил - 4’ – цианобифенил 141
    3.1.4. 4-октил - 4’ – цианобифенил 152
    3.1.5. 4-нонил - 4’ – цианобифенил 165
  3.2. Некоторые закономерности в ИК спектрах гомологического ряда 4-алкил - 4’ – цианобифенилов 167
  3.3. Выводы к главе 3 173
Глава IV. Влияние межмолекулярных взаимодействий на ИК спектры 4 - алкил - 4’ – цианобифенилов 176
  4.1. Влияние межмолекулярного взаимодействия на ИК спектры молекул 176
  4.2. Проявление межмолекулярного взаимодействия в ИК спектрах 4 - алкил - 4’ – цианобифенилов 178
  4.3. Выводы к главе 4 185
  Основные результаты и выводы 186
  Заключение 187
  Список литературы 188

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Установление связи спектр – структура - свойства - одна из актуальных фундаментальных задач квантовой физики молекулярных систем и физической химии. Ее актуальность возрастает с учетом практической значимости веществ, для которых она решается. В данном случае такими веществами являются 4-n-алкил-4’-цианобифенилы (nЦБ). Это – мезогены, которые благодаря отсутствию окраски, малой вязкости, стабильности, невысоким температурам плавления, входят в ассортимент ведущих фирм, производящих жидкокристаллические (ЖК) материалы. В последнее время их используют в качестве зондов в наносистемах для установления структуры поверхностей, приповерхностных слоев и характера межмолекулярных взаимодействий в них. В этой связи, как выяснилось, полезно знать структуру самих молекул-зондов и ее особенности. Одной из таких особенностей, присущей длинноцепочечным алифатическим соединениям, в том числе и nЦБ, является конформационная мобильность молекул. Как она проявляется в определенных условиях в образце и какими физическими методами можно ее обнаружить – вот основная задача, которая решена в работе.

Колебательная спектроскопия - самый распространенный физический метод исследования химического строения и структурных особенностей макромолекул, изучения их связи с термодинамическими и физическими свойствами. В рамках фундаментальной проблемы установления связи между макроскопическими свойствами веществ и его структурой на молекулярном уровне методами инфракрасной спектроскопии, не уступают своих позиций и остаются востребованными исследования колебательных спектров методами теории колебательных спектров многоатомных молекул.

Прямые квантово-механические методы расчета структуры и спектров сложных молекул, используемые в последнее время, требуют больших временных затрат. Расчеты методами теории колебательных спектров многоатомных молекул в гармоническом приближении, при использовании современных компьютеров, выполняются почти мгновенно и дают значения частот и смещений атомов из положения равновесия, хорошо совпадающие с результатами квантово-механического анализа. Это позволяет использовать простые приближения классической механики для решения многих задач, в том числе и задач, поставленных в данной работе.

Цель работы

Целью диссертационной работы является определение методами ИК спектроскопии структуры конформеров и типов межмолекулярного взаимодействия (ММВ) гомологов ряда nЦБ, интерпретация их ИК спектров, измеренных при различных температурах.

Реализация намеченной цели предусматривала решение следующих задач:

- регистрацию ИК спектров поглощения образцов исследуемых веществ при различных фазовых состояниях и температурах;
- моделирование ИК спектров поглощения исследуемых соединений с учетом рабочей гипотезы о конформационной подвижности и интерпретация измеренных спектров;
- анализ измеренных и рассчитанных ИК спектров поглощения с целью установления конформационной подвижности и межмолекулярного взаимодействия, определение типа конформационной мобильности и ММВ, установление конформационного состава nЦБ.

Научная новизна

Научная новизна определяется комплексом впервые выполненных исследований и полученных результатов, которые сводятся к следующему:

- рассчитаны ИК спектры поглощения молекул гомологического ряда nЦБ (n=2, 4, 5, 8, 9);
- выполнено подробное отнесение экспериментально наблюдаемых ИК полос nЦБ (n=2, 4, 5, 8, 9);

- установлены полосы ИК спектров исследуемых соединений чувствительные к конформационной мобильности;
- обнаружена конформационная подвижность, конформационные переходы, определены преимущественные конформации nЦБ (n=2, 4, 5, 8).
- обнаружено проявление ориентационного межмолекулярного взаимодействия, установлены типы молекулярных комплексов, изменение ассоциативного состава nЦБ (n=2, 4, 9)

Научно - практическая значимость работы

Полученные результаты и выводы о характере спектральных проявлений в инфракрасных колебательных спектрах поглощения, структурных и конформационных изменений в исследуемых соединениях носят количественный характер и могут быть использованы для детального исследования конформационного полиморфизма и межмолекулярных взаимодействий в изучаемых nЦБ, а также родственных соединениях.

Данные о реализующихся конформациях молекул nЦБ могут быть использованы при исследованиях родственных соединений или близких по строению методами молекулярной динамики, квантово-механическими методами (в приближении теории функционала плотности).

Материалы диссертации могут быть использованы в специальных курсах для студентов физического факультета, оптиков и теоретиков, как специалистов, так и магистров.

Связь с государственными программами

Работа по теме диссертации поддержана Российским фондом фундаментальных исследований: Проект РФФИ № 01-03-32517: "Полиморфизм и специфические межмолекулярные взаимодействия жидкокристаллических длинноцепочечных алифатических соединений".

Достоверность результатов

Достоверность результатов диссертации обеспечивается использованием физически корректных моделей молекул, созданных и рассчитанных с помощью комплекса программ LEV–100 (Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М.: Наука. 1981. 356 с.) основанного на использовании методов классической механики и квантовой механики, лежащих в основе теории колебательных спектров многоатомных молекул. Достоверность полученных в работе теоретических результатов подтверждается отсутствием противоречий между результатами, полученными в диссертации, и результатами теоретических и экспериментальных исследований некоторых гомологов nЦБ опубликованных в работах других авторов.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту

1. Построение структурно-динамических моделей молекул nЦБ (n = 2, 4, 5, 8, 9) в основном электронном состоянии и интерпретация на их основе экспериментальных инфракрасных спектров поглощения этих соединений.
2. Установлено проявление конформационной подвижности и межмолекулярного взаимодействия в ИК спектрах nЦБ (n = 2, 4, 5, 8, 9).
3. Определены формы наиболее вероятных конформеров nЦБ (n = 2, 4, 5, 8). Обнаружено межмолекулярное взаимодействие полярных CN групп nЦБ (n = 2, 4, 9) с образованием ассоциатов.
4. Учет конформационной подвижности и ММВ в nЦБ позволяют корректно и более полно дать интерпретацию ИК спектров измеренных при разных температурах.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на 24 научных конференциях.

1. 2-я Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование», 2001 г., Москва;

2. 4-я Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование», 2005 г., Москва;
3. 8-я Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование», 2009 г., Москва;
4. 15-я Международная школа-семинар „Спектроскопия молекул и кристаллов”, 2001 г., Чернигов, Украина;
5. 16-я Международная школа-семинар „Спектроскопия молекул и кристаллов”, 2003 г, Севастополь, Украина;
6. 17-я Международная школа-семинар „Спектроскопия молекул и кристаллов”, 2005г, село Береговое, Крым;
7. XXII Съезд по спектроскопии, 2001 г., Звенигород, Московская область;
8. XXIII Съезд по спектроскопии, 2005 г., Звенигород, Московская область;
9. I Российская школа - конференция «Молекулярное моделирование в химии, биологии и медицине», 2002 г., Саратов;
10. II Российская школа-конференция «Молекулярное моделирование в химии, биологии и медицине», 2004 г., Саратов;
11. VII-th International Conference on Molecular Spectroscopy, 2003, Wroclaw-Lądek Zdrój;
12. VIIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, 2005, Wroclaw - Lądek Zdrój;
13. XXVI European congress on molecular spectroscopy, 2002, Lille, France;
14. XXVII European congress on molecular spectroscopy, 2004, Krakow, Poland;
15. X Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, 2001 г., Плес, Ивановская область;
16. XI Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, 2002 г., Саратов;
17. XII Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, 2004 г., Пущино;
18. XIV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, 2008 г., Челябинск;

19. Международная молодежная научная школа по оптике, лазерной физике и биофизике (Saratov Fall Meeting) 2000 г., 2002 г., 2003 г., 2004 г., 2008 г., 2009 г., Саратов.

Личный вклад соискателя состоит в проведении теоретических исследований, компьютерной обработке и интерпретации результатов расчета и эксперимента. Все основные результаты, на которых базируется диссертация, получены лично автором.

Использованные в исследованиях экспериментальные ИК спектры 4 –n - алкил-4’-цианобифенилов (n = 2, 4, 5, 8, 9) измерены Г.А. Пучковской и сотрудниками (Институт физики Национальной Академии Наук Украины, Киев), Отдельные области ИК спектров 4 - этил-4’-цианобифенила использовавшиеся при исследованиях предоставлены Ж.И. Кукиельским (Институт экспериментальной физики Гданьского университета, Польша). Расчетный программный комплекс «LEV-100» предоставлен в безвозмездное пользование Л.А. Грибовым и В.А. Дементьевым.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и списка литературы. Она содержит 200 страниц основного текста, включая 13 таблиц и 77 рисунков. Список литературных источников содержит 135 наименований.

Публикации

Содержание и основные результаты диссертации отражены в 24 научных публикациях, из них 5 статей входят в список ВАК.

1. Л.М. Бабков, И.И. Гнатюк, Г.А. Пучковская, С.В.Трухачев. Температурные изменения ИК спектров и конформационная структура 4–бутил–4’-цианобифенила. Журнал прикладной спектроскопии Т. 7, № 3. 2009. С. 325-333.

2. Бабков Л. М., Гнатюк И. И., Пучковская Г. А., Трухачёв С. В. Строение и конформационная подвижность 4’-пентил - 4 цианобифенила по данным

ИК спектроскопии. // Журнал структурной химии 2002.Т. 43, №6, с. 1098 - 1105.

3. Бабков Л. М., Гнатюк И. И., Пучковская Г. А., Трухачёв С. В. Исследование конформационной подвижности 4’- этил - 4 цианобифенила методами ИК спектроскопии // Журнал структурной химии 2004. Т. 45, №3, с. 398 - 405.

4. Л.М. Бабков, И.И. Гнатюк, Г.А. Пучковская, С.В. Трухачев. Особенности строения и межмолекулярного взаимодействия в 4-n-алкил-4’-цианобифенилах по данным ИК спектроскопии. // Журнал структурной химии Т.47, №1, 2006. С.130-138.

5. Babkov L. M., Gnatyuk I. I., Trukhachev S. V. Investigation of 4’-alkyl-4-cyanobiphenyls structure features by IR spectroscopy methods. // Journal of Molecular Structure 2005. V. 744-747 P. 425 - 432.

6. Л.М. Бабков, И.И. Гнатюк, Г.А. Пучковская, С.В. Трухачев. Исследование температурных изменений ИК спектров 4-бутил-4’-цианобифенила. Известия Саратовского университета. Сер. Физика. Т.8, вып.1, 2008. С.42-47.

7. Л.М. Бабков, Е.С. Ведяева, Е.А. Мартынова, С.В. Трухачёв “Компьютерное моделирование ИК спектров и структура длинноцепочечных алифатических соединений”. Материалы Международной научно - технической конференции “Проблемы управления и связи”, 20 - 22 сентября 2000г., Саратов, с. 220 - 224.

8. Бабков Л. М., Гнатюк И. И., Пучковская Г. А., Трухачёв С. В. Конформационная подвижность 4-пентил- 4’-цианобифенила. // Проблемы оптической физики. Изд. ГосУНЦ «Колледж» Саратов, 2002г. с. 62 - 67.

9. Babkov L. M., Vedyaeva E. S., Gnatyuk I. I., Puchkovskaya G. A., Trukhachev S. V., Kukielski J. Investigation of conformational mobility of 4-pentyl-4’-cyanobiphenyl by IR spectroscopy methods. // Saratov Fall Meeting’2000. Laser physics and Photonics and Spectroscopy and Molecular modeling. Vladimir L.

Derbov, Leonid A. Mel'nikov, Lev M. Babkov Editors. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2001, V. 4243. P. 153

10. Babkov L. M., VedyaevaE. S., Gnatyuk. I. I., et al. IR spectra, molecular modeling and structure of 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl. // Saratov Fall Meeting'2002.Laser physics and Photonics and Spectroscopy and Molecular modeling. Vladimir L. Derbov, Leonid A. Mel'nikov, Lev M. Babkov Editors. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2002, V. 5067-37, P. 279.

11. L.M. Babkov, I.I. Gnatyuk, G.A.Puchkovskaya, S.V. Trukhachev. IR spectra, modeling, structure features and intermolecular interaction in 4-n-alkyl-4'-cyanobiphenyls. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Saratov Fall Meeting 2004. Laser Physics and Photonics, Spectroscopy and Molecular Modeling V, Vladimir L. Derbov, Leonid A. Melnikov, Lev M. Babkov Chairs/Editors, V.5773, p. 134-143.

12. L.M. Babkov, E.S.Vedyaeva, S.V. Trukhachev. Structure features and intermolecular interaction in long-chain aliphatic compounds by IR spectroscopy methods. In same, p. 144-152.

13. Babkov L. M., Vedyaeva E. S., Gnatyuk I. I., Puchkovskaya G. A., Trukhachev S. V., Kukielski J. Investigation cyanobiphenyls's conformational mobility by IR - spectroscopy methods. // XV international School - Seminar, Spectroscopy of molecules and crystals, Chernihiv, 23 - 30 June 2001, Ukraine, Kyiv, Abstract. P. 168.

14. Бабков Л. М., Гнатюк И. И., Пучковская Г. А., Трухачёв С. В. Исследование конформационной подвижности цианобифенилов методами ИК спектроскопии. // Программа и тезисы докладов XXII съезда по спектроскопии, Звенигород, 8 - 12 октября 2001г., Московская обл. с. 82.

15. Babkov L. M., Gnatyuk I. I., Puchkovskaya G. A., Trukhachev S. V. Investigation of structure and conformational mobility of 4'-pentyl-4-cyanobiphenyl by IR - spectroscopy methods. // XXVI European congress on

molecular spectroscopy, LILLE - FRANCE, 1 - 6 September 2002., Abstract. P. 13. 12., c. 325.

16. Бабков Л. М., Гнатюк И. И., Пучковская Г. А., Трухачёв С. В. Строение и конформационная подвижность 4’- алкил - 4 - цианобифенилов по данным ИК спектроскопии. // Программа и тезисы докладов I Российской школы - конференции Молекулярное моделирование в химии, биологии и медицине, 18 - 20 сентября 2002 года, Саратов, с. 63 - 64.
17. Babkov L. M., Gnatyuk I. I., Puchkovskaya G. A., Trukhachev S. V. Investigation of conformational mobility of 4-etyl - and 4 - butyl -4’-cyanobiphenyls by IR spectroscopy methods. // XVI international School - Seminar, Spectroscopy of molecules and crystals, Sevastopol, 25 May - 1 June 2003, Ukraine, Kyiv, Abstract. P. 281,
18. Babkov L. M., Baran J., Davydova N. A., Kukielski J. I., Trukhachev S. V. Investigation of conformational mobility of 4-n-alkyl -4’- cyanobiphenyls by IR spectroscopy methods. // VII-th International Conference on Molecular Spectroscopy. Wroclaw-Ladek Zdrej. 11-14. 09. 2003. Abstract. Page. P. 1.
19. Babkov L. M., Gnatyuk I. I., Trukhachev S. V. Investigation of 4’-alkyl-4-cyanobiphenyls structure features by IR - spectroscopy methods // XXVII European congress on molecular spectroscopy, Krakow - Poland, 5 - 10 September 2004., Abstract. P1-73., P. 195.
20. Бабков Л.М., Ведяева Е.С., Пучковская Г.А., Гнатюк И.И., Трухачев С.В. Инфракрасные спектры, молекулярное моделирование и свойства длинноцепочечных алифатических соединений/ Программа и тезисы докладов XXII съезда по спектроскопии. 8-12 октября 2001. Звенигород, Моск.обл. С.81.
21. Л.М. Бабков, И.И. Гнатюк, Г.А. Пучковская, С.В. Трухачев. Исследование некоторых особенностей строения и фазовых переходов в 4-n-алкил- 4’-цианобифенилах на основе моделирования их спектров ИК поглощения. 4-

я Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование», 12-15 апреля 2005 г., М., 2005, С.46.

22. С.В. Трухачев, Л.М. Бабков, И.И. Гнатюк, Г.А. Пучковская. ИК спектры, моделирование и строение 4-n-алкил-4’-цианобифенилов. Исследование структуры и специфических межмолекулярных взаимодействий в 2-бифенилметаноле/ Программа и тезисы докладов II Российской школы-конференции «Молекулярное моделирование в химии, биологии и медицине». Саратов, 13-16 октября 2004 г. С. 22.
23. L.M. Babkov, I.I. Gnatyuk, G.A.Puchkovskaya, S.V. Trukhachev. The modeling of 4-n-alkyl-4-cyanobiphenyls, structure and phase transitions. Programme - Abstracts - List of participants. Wroclaw - Ladek Zdroj, 13 - 18 IX 2005. P.198.
24. С.В. Трухачев, Л.М. Бабков, И.И. Гнатюк, Г.А. Пучковская Проявление конформационной подвижности в ИК спектрах 4-бутил – 4’-цианобифенила/ Тезисы докладов XIII Симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. 15-21 июня 2008 года, Челябинск, С. 69.

ГЛАВА I. Строение, конформационные свойства и межмолекулярное взаимодействие макромолекул. Методы исследования

1.1. Конформационный полиморфизм

Конформационный полиморфизм - это способность молекулярных кристаллов образовывать несколько стабильных при определенных внешних условиях кристаллических структур с различным конформационным составом своих молекул. Если кристаллические структуры (полиморфные модификации) различаются только типами упаковки молекул в элементарной ячейке, то тип полиморфизма упаковочный.

В общем случае конформация определяется относительным положением атомных ядер в молекуле, при котором сохраняется её целостность. Конформационные стереоизомеры, или конформации, неотделимы друг от друга и сосуществуют в едином множестве геометрических форм, возникающих в результате перемещения ядер атомов в молекуле относительно друг друга. Одной из причин возникновения конформаций является вращение вокруг одинарных связей. Образующаяся в результате осевого перекрывания атомных орбиталей σ-связь симметрична относительно оси, проходящей через ядра связанных атомов, поэтому при повороте одного фрагмента относительно другого связь не нарушается. Возникает возможность существования большого числа конформеров одного и того же соединения. Эти конформеры могут восприниматься как молекулы, имеющие различные физико-химические характеристики, в том числе сильно различающиеся спектры. Свободному вращению вокруг одинарной связи препятствуют при сближении групп наряду с взаимным ван-дер-ваальсовым отталкиванием изменения:

- торсионного (питцеровского) напряжения (квантово-химическое взаимодействие соседних σ-связей, например в конформации "ванна" циклогексана);
- углового, или байеровского, напряжения (в циклоалканах);

- дипольных взаимодействий или водородных связей (специфические взаимодействия);
- энергии сольватации (в растворителе при смене растворителя);
- напряжения связей вследствие их растяжения или сжатия (при изменении температуры)
- взаимодействия несвязанных атомов.

Энергетические барьеры свободного вращения вокруг одинарной связи могут варьироваться, поэтому в широких пределах.

Этан - одна из простейших молекул, для которой возможно существование конформаций. В результате полного оборота, совершаемого одной метильной группой относительно другой, возникает бесчисленное множество конформаций, шесть из них с торсионными углами, кратными 60°, - три заслоненных и три заторможенных - соответствуют максимумам и минимумам на энергетической кривой (рис.1.1). Энергетический барьер между

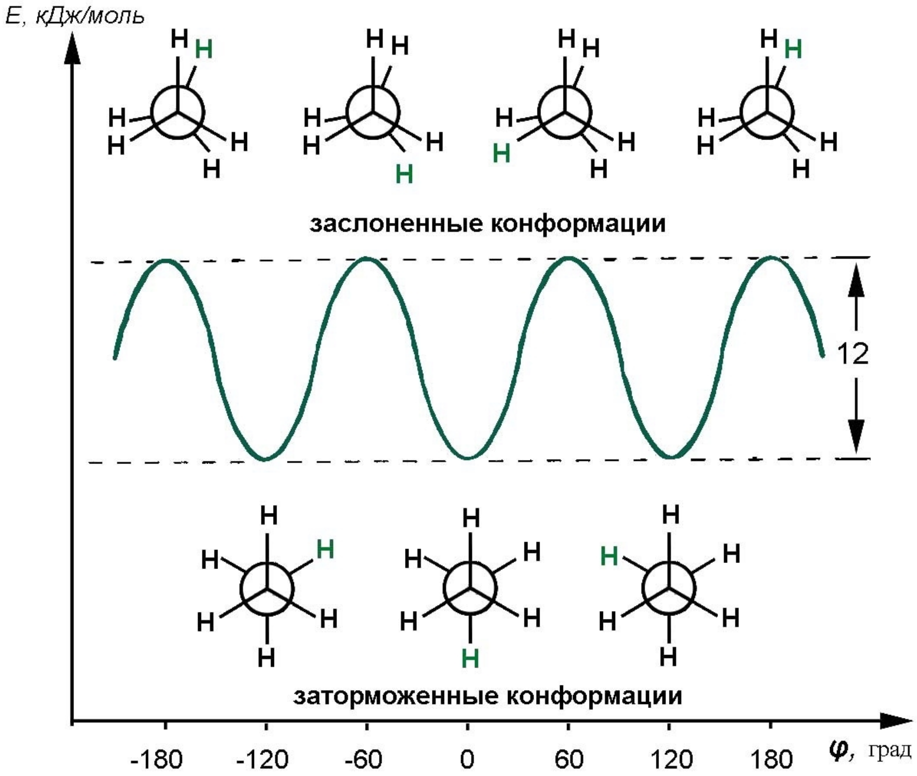

Рис.1.1. Изменение потенциальной энергии в процессе конформационных превращений этана.

заслоненной и заторможенной конформациями этана равен 12 кДж/моль (для предотвращения вращения требуется энергетический барьер порядка 84-139 кДж/моль), то есть теплового движения молекул с избытком хватает для преодоления этого барьера. Скорость вращения оценивается величиной 10^6 оборотов в секунду при 20°С [1]. По этой причине конформационные стереоизомеры находятся в динамическом равновесии и их невозможно выделить в индивидуальном виде в "нормальных" условиях.

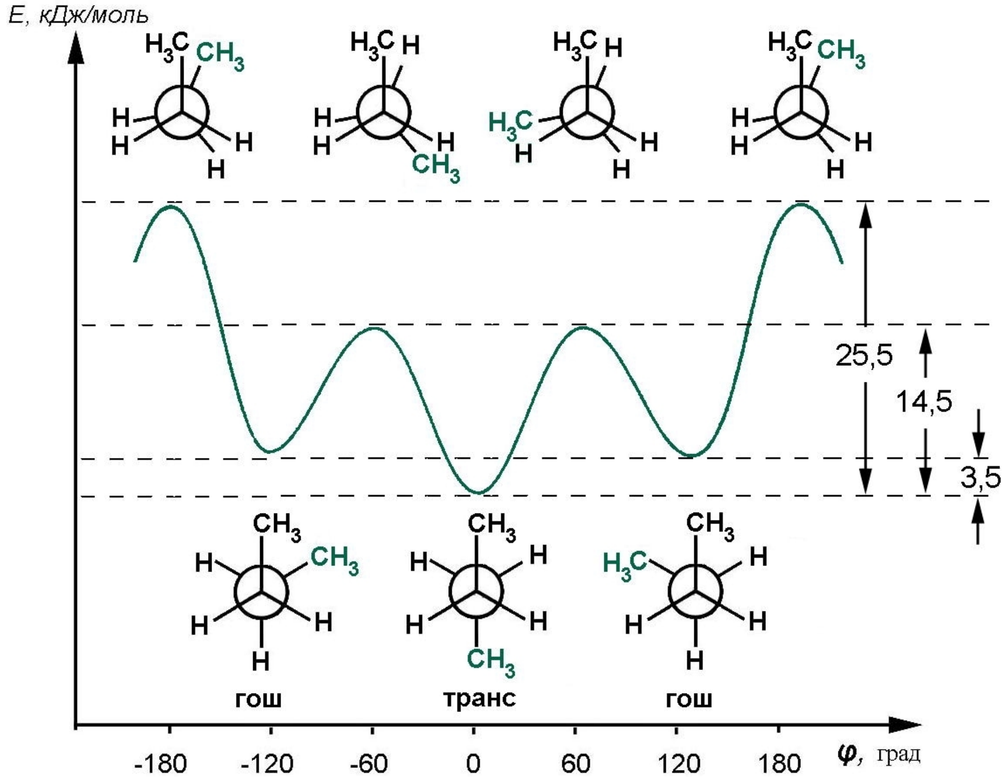

Рис.1.2. Изменение потенциальной энергии в процессе конформационных превращений бутана.

В молекуле бутана при повороте вокруг связи С-С (фрагмента -CH_2-CH_2-) возникает большее по сравнению с этаном число различающихся по энергии конформаций, что связано с различным взаимным расположением метильных групп (рис.1.2). В наиболее энергетически выгодной транс- конформации метильные группы максимально удалены друг от друга. Наименее устойчивая цис- конформация, в ней кроме торсионного напряжения (отталкивание электронных оболочек противостоящих связей) имеется взаимное отталкивание сближенных в пространстве метильных групп - ван-дер-ваальсово напряжение. В скошенной или гош- конформации отсутствует торсионное напряжение, но сохраняется ван-дер-ваальсово напряжение. Барьер вращения для бутана составляет 25,5 кДж/моль.

Отдельные, относительно устойчивые конформации называются конформерами. Например для бутана таковыми являются транс- и гош-конформации. Конформерам соответствуют минимумы на энергетических кривых. Заслоненные конформации можно рассматривать как переходное состояние между относительно устойчивыми конформерами. Большую часть времени молекулы существуют в виде устойчивых заторможенных конформеров. Так, у бутана 69% молекул существуют в виде энергетически самой выгодной транс- конформации и 31% - в виде гош- конформации. Соотношение конформеров зависит от характера группировок, соединенных с фрагментом $-CH_2-CH_2-$. Например, у 1,2-дибромэтана оно составляет 89% (транс-) и 11% (гош-). В кристаллическом состоянии вещества молекулы, как правило, находятся в какой-либо одной конформации.

Отдельные конформации в целом ахиральных молекул могут быть хиральными. Так что понятия хиральности, энантиомерии и диастереомерии применимы и к конформерам.

С точки зрения понятий, до сих пор не выработано четкого критерия, позволяющего разделять стереоизомеры на конфигурационные и конформационные. В одних условиях соединение может быть конфигурационно устойчивым, т.е. его можно считать конфигурационным стереоизомером, тогда как в другом температурном интервале оно же быстро превращается в другой стереоизомер, и эту пару изомеров следует уже считать конформациями. Однако существуют конфигурационно устойчивые стереоизомеры, которые в традиционном понимании следовало бы считать конформерами. Так, малеиновая и фумаровая кислоты являются диастереомерами и существуют в индивидуальных формах (рис.1.3). При температурах выше 200°С становится возможным свободное вращение вокруг π-связи и малеиновая и фумаровая кислоты изомеризуются в друг в друга.

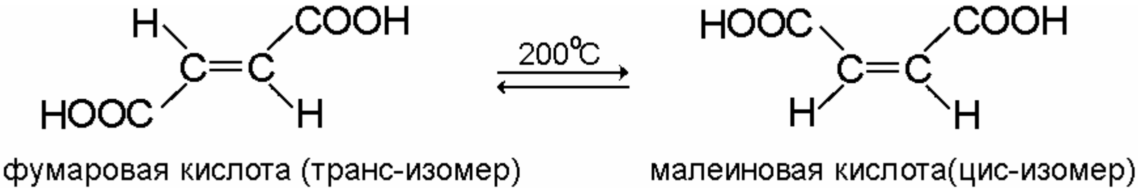
H
COOH
C=C
HOOC
H
200°C
HOOC
COOH
C=C
H
H
фумаровая кислота (транс-изомер)
малеиновая кислота(цис-изомер)

Рис. 1.3. Конформационные переходы в диастереомерах.

Таким образом, до 200°C диастереомеры малеиновой и фумаровой кислоты можно рассматривать как конфигурационные стереоизомеры, при температурах выше до 200°C - как конформационные.

Существует множество примеров соединений, которые в зависимости от температуры являются либо стабильным конфигурационным стереоизомером, либо относительно устойчивым конформером, поэтому установить четкого критерия деления стереоизомеров на конфигурационные и конформационные нельзя.

1.2. Классификация межмолекулярных взаимодействий

Значение межмолекулярных сил очень велико. Они определяют все структурные и физико-химические свойства конденсированных сред и играют важную роль во многих физических, биологических и химических процессах. Силы межмолекулярного взаимодействия (ММВ), как и химические силы, имеют электромагнитную природу происхождения. Взаимодействие молекул происходит посредством электрических полей, создаваемых атомами или группами атомов в молекулах.

Во всех системах при приближении одной частицы к другой на расстояниях, значительно превышающих сумму их вандерваальсовых радиусов, появляются силы притяжения, при уменьшении этого расстояния возникают силы взаимного отталкивания. На некотором расстоянии эти две силы, равные по величине и направленные противоположно, уравновесят друг друга. Этому расстоянию соответствует минимум на кривой зависимости потенциальной энергии взаимодействия E от расстояния S между молекулами (рис.1.4).

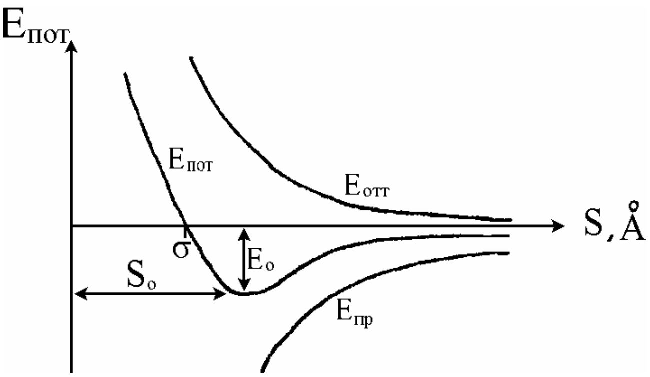

Рис.1.4. Качественный ход зависимости потенциальной энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними.

Выражение для потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия имеет вид:

$$E_{пот} = E_{пр} + E_{отт} \ , \qquad (1)$$

где:

$E_{отт}$ - энергия отталкивания молекул, $E_{отт}>0$,
$E_{пр}$ - энергия притяжения молекул, $E_{пр}<0$.

Эта зависимость качественно одинакова для взаимодействий любых молекул и для межатомных валентных взаимодействий в молекулах, но отличается она для разных систем количественно.

Именно по значениям параметров E_0 (глубина потенциальной ямы) и S_0 одна система отличается от другой. В случае химического взаимодействия указанный минимум является очень глубоким так, что $E_0^{хим}>>E_0^{ммв}$ и $S_0^{хим} < S_0^{ммв}$.

Притяжение приводит к уменьшению энергии системы взаимодействующих частиц и поэтому соответствующая энергия имеет отрицательный знак, $E_{пр}<0$, а энергия отталкивания частиц - положительна, Eотт >0.

0 том, что между молекулами или атомами действуют силы притяжения, свидетельствует сам факт существования конденсированного состояния вещества (жидкости и твердые тела, в частности, жидкий аргон, гелий, водород, азот, кислород и др.). В то же время тот факт, что нельзя сжимать газы и жидкости до нулевого объема, и, что жидкости состоят из отдельных молекул, а плотность жидкостей и кристаллов имеет вполне определенную величину, говорит о действии сил отталкивания при малых межмолекулярных расстояниях.

Существование сил притяжения между молекулами на достаточно больших расстояниях следует также из уравнения состояния реальных газов - уравнения Ван-дер-Ваальса (1873 г.)

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \ , \qquad (2)$$

Это уравнение, обобщающее наблюдаемые экспериментальные закономерности, показывает, что при заданных объеме и температуре давление реального газа меньше, чем давление идеального газа (т.е. газа, состоящего из невзаимодействующих молекул, для которого кинетическая теория газов приводит к уравнению $PV=RT$). Уменьшение давления на стенки сосуда (поправка *a*.) может быть связано только с действием сил притяжения между молекулами. Эти силы получили название вандерваальсовых.

Мерой энергии ММВ может служить теплота испарения жидкостей или теплота возгонки кристаллов. Это количество энергии (а точнее энтальпии) расходуется на преодоление межмолекулярного притяжения при превращении жидкости в пар. При точном определении энергии ММВ необходимо из энтальпии испарения вычесть энергию, затраченную на работу расширения 1 моль газа, равную $P(V_r\text{-}V_m)\approx PVr\approx RT$.

ММВ в жидкости имеют энергию, лежащую в интервале 0,1 - 10 ккал/моль (в сотни и десятки раз меньше энергии химического взаимодействия). Этот большой интервал энергий ММВ приведен в целом для всех систем [2-4]. Если же рассматривать различные группы аналогичных систем, то, в зависимости от структурных и других физико-химических свойств взаимодействующих молекул, каждой группе будет соответствовать более узкий интервал энергии ММВ. В порядке возрастания энергии ММВ можно указать следующие группы жидкостей:

а) сжиженные благородные газы;

б) простые жидкости, состоящие из гомоядерных двухатомных молекул (H_2, N_2, O_2 и т.п.);

в) жидкости, состоящие из бездипольных многоатомных молекул (CCl_4,C_6H_6, C_6H_{14} и др.);

г) ассоциированные жидкости, состоящие из дипольных молекул (ацетон, пиридин, хлороформ и др.);

д) ассоциированные жидкости, состоящие из молекул с большим постоянным дипольным моментом (ацетонитрил, бензонитрил, нитробензол и др.)

и, наконец,

е) ассоциированные жидкости, состоящие из молекул, образующих водородные связи.

Так же обстоит дело и для большинства растворов и жидких смесей, хотя здесь могут быть случаи, когда энергия ММВ приближается к энергии простых химических связей (таких как галоген-галоген, углерод-галоген и т.п.). Таким примером могут служить водные растворы кислот, в которых образовавшийся в результате диссоциации кислоты протон связывает довольно прочной симметричной связью две молекулы воды, ассоциаты с переносом заряда, а также другие случаи комплексообразования в растворах. Энергия таких взаимодействий составляет 10-25 ккал/моль [2].

Изучение ММВ в растворах представляет особый интерес. Здесь молекулы растворенного вещества взаимодействуют не только друг с другом, но и с молекулами растворителя. Характер и параметры этих взаимодействий различны в зависимости от свойств молекул и природы сил, действующих между ними. Именно в растворах могут происходить различного рода взаимодействия: межмолекулярные, межионные, ион-молекулярные и т.д.

Таким образом, исходя из вышеизложенного и из эмпирической характеристики межмолекулярных сил (ММС) можно разделить их на три группы:

1.Вандерваальсовы силы (ВВС), определяющие свойства реальных газов и ассоциированных жидкостей. Эти силы еще называют универсальными. Энергия этих взаимодействий составляет величину от 0,1 до 1,5 ккал/моль (0,4-6,3 кДж/моль). ВВС делятся, в свою очередь, на ориентационные (диполь-дипольные), индукционные и дисперсионные [2].

2.Специфические ММС, определяющие свойства ассоциированных паров и жидкостей. Сюда относятся различные типы водородных связей. Энергия этих взаимодействий лежит в пределах 2-10 ккал/моль (8-42 кДж/моль) .

3.Так называемые полухимические ММС, определяющие свойства молекулярных соединений, содержащие прочные комплексы с энергией 10-25 ккал/моль (42- 105 кДж/моль) [2].

Приведенная классификация является, конечно, условной и эмпирической.

Рассмотрим подробнее различные виды ММС.

Энергия притяжения представляет собой сумму:

$$E_{пр} = E_{ор} + E_{инд} + E_{дисп} + E_{рез}, \qquad (3)$$

где:

$E_{ор}$ - энергия ориентационного взаимодействия,

$E_{инд}$ - энергия индукционного взаимодействия,

$E_{дисп}$- энергия дисперсионного взаимодействия,

$E_{рез}$- энергия резонансного взаимодействия (обычно пренебрегают).

Полная теория, позволяющая описать парные взаимодействия между отдельными молекулами, построена на базе квантовой механики, однако нагляднее физический смысл ММВ передает классическая теория.

■ Ориентационное взаимодействие. Оно включает взаимодействие электрически заряженных атомов (ионов), постоянных диполей (постоянная поляризация полярных молекул), индуцированных диполей (поляризуемость, способность к дополнительной поляризации под действием электрического поля, в том числе и внешнего). Для полярных молекул наиболее важным является взаимодействие постоянных диполей, так называемое ориентационное взаимодействие (эффект Кезома).

Сближение двух полярных молекул дает минимальную энергию системы при ориентации диполей по типу а или б (рис. 1.5).

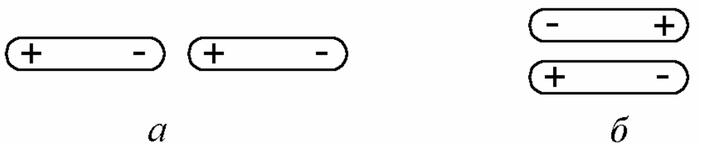

Рис. 1.5. Ориентационное взаимодействие полярных молекул (две возможные устойчивые ориентации).

Энергия ориентационного взаимодействия равна сумме кулоновского притяжения и отталкивания зарядов полюсов диполей. Для пары диполей типа а получим:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{e^2}{s-l} - \frac{e^2}{s+l} + \frac{2e^2}{s} = -\frac{2e^2 l^2}{(s^2 - l^2)s}, \quad (4)$$

где:

e- заряд диполя,

s-расстояние между центрами диполей,

l-длина диполя.

Учитывая, что *s* »l и μ= *el*, из (4) имеем:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2\mu^2}{s^3}, \qquad (5)$$

где μ- постоянный дипольный момент полярной молекулы.

Легко показать, что и для пары диполей типа б выражение (5) справедливо.

Формула (5) справедлива для расчета энергии ориентационного взаимодействия, если тепловое движение не расстраивает ориентацию молекул, то есть когда $E_{\text{ор}}$»kT (в кристаллах). В газах, жидкостях, растворах, на поверхности (адсорбция) необходимо учитывать тепловое движение, и уравнение (5) принимает вид:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2\mu^4}{3s^6} \cdot \frac{1}{kT}, \qquad (6)$$

где k - постоянная Больцмана.

■ Индукционное (электрокинетическое) взаимодействие (эффект Дебая). Молекула, имеющая постоянный дипольный момент, наводит в другой молекуле, полярной или неполярной, так называемый индуцированный, наведенный дипольный момент, величина которого приближенно равна

$$\mu_{инд} = \alpha \cdot \overline{F}, \qquad (7)$$

где:

$\mu_{инд}$ - индуцированный дипольный момент,

α - поляризуемость молекулы,

F - напряженность электрического поля молекулы, наводящей дипольный момент

Энергия индукционного взаимодействия зависит от напряженности поля, создаваемого в центре неполярной частицы постоянным диполем полярной молекулы, и величины $\mu_{инд}$:

$$E_{\text{инд}} = \frac{2\alpha\mu^2}{s^6}, \qquad (8)$$

Индуцирование временного дипольного момента возможно и при взаимодействии неполярных молекул. Флуктуация электронных плотностей двух молекул может происходить согласованно с образованием временно наведенных диполей, между которыми и наблюдается притяжение. При этом не происходит насыщение, то есть притяжение между двумя молекулами не мешает заметным образом притяжению каждой из этих двух молекул к третьей. Этим электрокинетические, или индукционные, силы резко отличаются от сил электронного обмена, которые ведут к образованию ковалентных связей.

■ Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона).

Молекулы, имеющие сферически симметричное распределение заряда, не могут взаимодействовать электростатически. Такие молекулы не имеют дипольного и других электрических моментов. Агрегатирование таких молекул происходит под влиянием дисперсионных сил, имеющих чисто квантово-механическую природу.

Если уподобить электроны в атомах и молекулах колеблющимся около ядра частицам-осцилляторам, то можно представить колебания двух осцилляторов «в такт» как соединение двух маятников упругой нитью. В результате общая энергия системы понизится на величину $E_{дисп}$:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{C}{s^6}, \qquad (9)$$

$$C = \frac{3}{4}\alpha^2 \cdot I, \qquad (10)$$

| где:

C - константа Лондона,

I - потенциал ионизации,

α - - поляризуемость,

s - расстояние между центрами молекул (атомов).

Особенностью дисперсионного взаимодействия является его всеобщность, и для неполярных молекул оно наряду с индукционным взаимодействием - главный и практически единственный источник сил Ван-дер-Ваальса, определяющих агрегатное состояние вещества. Дисперсионное взаимодействие вносит известный вклад и в энергию ионной связи в молекулах.

■ Короткодействующие (обменные) взаимодействия (резонансные).

На коротких расстояниях заметными становятся силы, возникающие при перекрывании электронных облаков молекул. На больших расстояниях они несущественны, так как электронная плотность в атомах падает до нуля уже на расстоянии около 3,0 А от ядра.

Если в результате перекрывания электронных облаков образуется химическая связь по ковалентному, донорно-акцепторному механизму, водородного типа, то происходит понижение общей энергии системы. Если же речь идет о молекулах, в которых все возможные связи образованы, то такое перекрывание приводит к отталкиванию:

$$E_{\text{отт}} = A \cdot e^{-s/\rho}, \tag{11}$$

$$E_{\text{отт}} = B \cdot s^{-n}, \tag{12}$$

где: A и ρ - константы, определяемые при исследовании столкновений атомов инертных газов и простейших молекул,

B и n находят из опыта, обычно n=12.

Таким образом, общее выражение для энергии ММВ принимает вид:

$$E_{\text{ммв}} = -\left(\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4}\alpha^2 I\right)\cdot s^{-6} + \boldsymbol{B}\cdot \boldsymbol{s}^{-n}, \qquad (13)$$

Ориентационная составляющая значительна только для сильно полярных молекул, индукционная - обычно очень мала, и наиболее важным слагаемым является дисперсионная составляющая.

Особое значение дисперсионного взаимодействия состоит в том, что оно характерно для всех веществ, и в аддитивности дисперсионных сил.

Учитывая приближенность электростатических расчетов и невозможность точного расчета параметров А и р (В и s), потенциала отталкивания, значений поляризуемости и констант Лондона, обычно пользуются эмпирическими формулами для потенциальной энергии ММВ, например формулой Ленарда - Джонса:

$$E_{MMB} = 4E_0\left[\left(\frac{\sigma}{S}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{S}\right)^{6}\right] = E_0\left[\left(\frac{S_0}{S}\right)^{12} - 2\left(\frac{S_0}{S}\right)^{6}\right] \qquad (14)$$

где: $\sigma = S$, при котором $E_{ммв} = 0$ (диаметр столкновения),

E_0 - максимальное значение энергии притяжения (глубина потенциальной ямы, которая достигается при $S_0 = 2^{1/6}\sigma \approx 1{,}122\sigma$, см, рис. 1.4).

■ Водородная связь (Н-связь). Водородную связь можно рассматривать как частный случай специфического взаимодействия. Она образуется между атомом водорода, ковалентно связанным с атомом *А* в одной молекуле, и атомом *В*, принадлежащим той же или соседней молекуле. В качестве атомов *А*, *В* обычно выступают электроотрицательные атомы О, N, F, Cl, S. Выделяют внутри- и межмолекулярную Н-связь. По прочности Н-связи подразделяются на связи средней прочности, образованные нейтральными молекулами, и сильные ионные Н-связи.

Образование межмолекулярной Н-связи сопровождается сдвигом в сторону длинных волн и уширением полос поглощения в ИК- и комбинационных спектрах. Согласно данным спектроскопии ЯМР на протоне, участвующем в Н-связи, всегда наблюдается уменьшение электронной плотности. Физико-химические свойства веществ, молекулы которых образуют межмолекулярные Н-связи, существенно отличаются от свойств остальных веществ. Температура плавления и кипения, теплота испарения, вязкость, диэлектрическая проницаемость, как правило, имеют более высокие значения в случае образования Н-связи. В работе [5] предложена классификация по силе межмолекулярной Н-связи: различают слабую (ΔE =0.4÷4 кДж/моль), среднюю (нейтральную) (ΔE =20÷60 кДж/моль) и сильную (ионную) (ΔE =80÷240 кДж/моль) связь (ΔE - энергия разрыва Н-связи). Сильная Н-связь образуется при взаимодействии иона с молекулой, содержащей функциональные группы OH, ON, FH. Приведенная классификация достаточно условна, т.к. невозможно каким-либо физическим обоснованным способом найти границы деления. Со стороны слабых Н-связей отличия от ван-дер-ваальсовых комплексов становятся малосущественными. Со стороны сильных Н-связей характеристики комплексов близки величинам, наблюдаемым при образовании ковалентных химических связей. Квантово-химические расчеты позволили выявить природу Н-связи. Показано, что с точки зрения энергетических характеристик комплексы с Н-связью не обладают никакими преимуществами по сравнению с другими молекулярными комплексами [7]. Относительные вклады различных типов взаимодействий в энергию комплексов с Н-связью примерно такие же, как и в энергию донорно- акцепторных комплексов. Спецификой нейтральной Н-связи считают образование водородного мостика, содержащего умеренно полярную и сильную химическую связь. В отличие от нейтральной, при образовании сильной ионной Н-связи энергетические и структурные характеристики мономеров существенно изменяются. Результаты квантово-химического анализа комплексов с Н-связями показали, что особой уникальной природой Н-связи не обладают. Авторы статьи [8] замечают, что невозможно дать точное определение Н- связи и даже указать, какие взаимодействия, ковалентные или электростатические, играют основную роль при ее образовании. В некоторых случаях (бесконечные цепочки из молекул карбамида) основными являются электростатические и поляризационные взаимодействия, в других (енольная форма 1,3- циклогександиона) - ковалентные взаимодействия [12]. Обычно считают [7], что CH - группы не образуют H-связей. Однако показано [9], что их взаимодействие с атомами кислорода соседних молекул играет важную роль в формировании структуры жидкой муравьиной кислоты. Взаимодействие молекул в жидкой фазе обладает той особенностью, что в рамках молекулярного ансамбля реализуются как относительно сильные, так и слабые H-связи. Наряду с линейными H-связями в жидкости могут существовать бифуркатные [10,11], трифуркатные и циклические связи (рис.1.6). Они имеют разный статистический вес, но оказывают большое влияние на динамические и структурные характеристики жидкости.

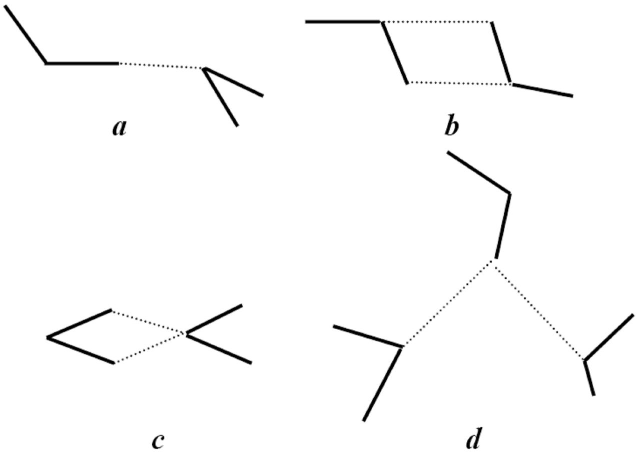

Рис. 1.6. Типы H-связей, рассматриваемых в молекулярных конфигурациях воды. a - линейная, b - циклическая, c - бифуркатная, d - дважды согнутая.

ММВ играют большую роль в химических реакциях, как в растворе, так и на поверхности, в катализе, оказывают серьезное влияние на физические свойства. Агрегатирование молекул до жидкостей становится возможным благодаря водородным связям, где они могут образоваться, и силам Ван-дер-Ваальса; полярных молекул - диполь-дипольным и дисперсионным взаимодействиям; неполярных - дисперсионным взаимодействиям.

Водородные связи и ван-дер-ваальсовы силы играют более важную роль, чем можно предположить по их энергии, так как они образуются в большом количестве.

1.3. Методы исследования конформационного полиморфизма и межмолекулярного взаимодействия

Для изучения конформационного полиморфизма и ММВ используют экспериментальные (химические, физические) и теоретические методы.

1.3.1. Экспериментальные методы

Химические экспериментальные методы: поляризационно-микроскопический анализ (ПМА), дифференциально-термический анализ (ДТА), дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), используются для изучения термодинамики равновесных процессов, связанных с конформационным и фазовым равновесием.

К основным физическим методам исследования конформационного полиморфизма и ММВ относятся дифракционные методы (рентгеновские и электронографические) и спектроскопические методы (микроволновая спектроскопия, ИК, КР, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и др.) [13-17].

Возможности дифракционных методов определяются типом участвующих в рассеянии частиц и рассеивающего потенциала. Электроны участвуют в кулоновском рассеянии, нейтроны рассеиваются на ядерном потенциале, рентгеновские лучи - на электронах.

Дифракция электронов позволяет фиксировать максимум потенциала, соответствующий положению ядерного остова. Дифракция нейтронов дает возможность определить положение ядерного остова и его отклонение от положения равновесия в результате теплового движения электронов. Методом рентгенографии можно определить распределение электронной плотности в молекуле. Все перечисленные дифракционные методы позволяют установить симметрию и геометрические параметры молекул. Однако среди них наиболее эффективным методом является рентгенографический. Рентгеноструктурные исследования дают очень точные сведения о деталях структуры любого кристаллического вещества, включая, естественно, и информацию о преимущественной конформации. Для большинства соединений изучение конформационного полиморфизма и ММВ связано с исследованием их структуры в различных фазовых состояниях в широких интервалах температур (100-500 К). Однако низкотемпературные рентгенографические исследования редки, а высокотемпературные - мало информативны. ММВ и конформации молекул в кристалле, мезофазе и жидкой фазе могут сильно различаться. Кроме того, вещество в мезофазном состоянии, в отличие от кристаллической фазы, не имеет трехмерной упорядоченности, поэтому рентгенографические исследования жидкокристаллической фазы мало информативны.

Электронография эффективна при исследовании сравнительно небольших молекул веществ в газовой фазе, когда известна симметрия молекулы. Если конфигурация молекулы не известна, то результаты исследований носят качественный характер.

В данном случае спектроскопия становится одним из самых эффективных методов исследования строения и свойств многоатомных молекул.

Среди спектроскопических методов колебательная спектроскопия инфракрасного поглощения *(ИК спектроскопия)* - один из самых распространенных и важнейших физических методов исследования конформационной подвижности, ММВ и строения веществ. Поглощение веществом ИК излучения специфично, то есть ИК спектр является однозначной характеристикой вещества. Сведения, получаемые при анализе ИК спектров, позволяют сделать важные заключения о строении и динамике молекул. Характеристичность ИК спектров проявляется в том, что они чувствительны как к структурным изменениям в молекуле, таким как конформационные переходы и поворотная изомерия, так и к проявлениям «внешних» факторов - межмолекулярных взаимодействий.

Информация, получаемая из спектров комбинационного рассеяния света (КРС), почти та же, что и из ИК - спектров. Специфические особенности каждого из этих методов определяются различием в происхождении спектров: ИК полосы поглощения обусловлены изменением дипольного момента, линии КРС - изменением поляризуемости молекулы при колебаниях. Поэтому, во многих случаях с целью получения более полной информации о внутримолекулярных колебаниях молекул, желательно использовать ИК и КРС методы одновременно.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяет получать информацию о релаксационной динамике молекул в полиморфных модификациях, так как магнитные уровни ядер обладают высокой чувствительностью к изменениям в окружающих их электрических и магнитных полях. Ширина и сверхтонкое расщепление спектральных линий, полученных методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяют судить о строении радикалов и подвижности неспаренных электронов в молекуле.

Круг задач, решаемых методами УФ спектроскопии, в основном тот же, что и в колебательной спектроскопии: идентификация структуры молекул, качественный и количественный анализ смеси соединений, изучение влияния внутри и межмолекулярного окружения на состояние атомных групп. Если электронный спектр содержит колебательную или колебательно-вращательную структуру, то из него можно получить информацию о симметрии и геометрических параметрах молекулы.

Таким образом, по экспериментальным спектрам можно судить о составе вещества, структуре, геометрии и взаимодействии его молекул.

1.3.2. Теоретические методы

Теоретические исследования конформационного полиморфизма и ММВ играют важную роль при анализе и обосновании полученных экспериментальных результатов. Их значение возрастает в случае отсутствия эксперимента или невозможности.

В зависимости от подхода, теоретические методы подразделяют на три группы:

1. Эмпирические методы исследования, которые основываются на классической молекулярной механике и позволяют быстро получить качественную информацию о сложных химических системах, опираясь на параметры из экспериментальных исследований.
2. Полуэмпирические методы, основанные на квантовой механике; в них используются различные приближения с использованием параметров, которые определяются путем подгонки под какие-либо экспериментальные данные
3. Неэмпирические (от лат. ab initio - сначала) квантовомеханические методы, основанные на решении волнового уравнения, предложенного Шредингером [18], описывающего движение ядер и электронов в молекуле. В этих методах для расчета используются только фундаментальные физические постоянные. (Теория функционала плотности, метод Хартри-Фока, метод молекулярной динамики).

1.3.2.1. Элементы теории колебательных спектров макромолекул

Общие вопросы теории колебательных спектров многоатомных молекул и методы расчета частот и форм нормальных колебаний изложены в монографиях [19-29].

Механическая задача о молекулярных колебаниях может быть решена методами квантовой механики и методами классической механики. Все расчеты многоатомных молекул квантовохимическими методами основаны на решениях уравнения Шредингера для движения атомов [30-37]. Наиболее распространенный метод решения этого уравнения - это его упрощение путем построения модельных гамильтонианов, описывающих различные виды молекулярного движения, т.е. вычисление ряда интегралов заменяется подстановкой эмпирических параметров (полуэмпирические методы). Неэмпирические расчеты (ab initio) основаны на точном решении уравнений Шредингера, которые не включают никаких экспериментальных параметров, кроме фундаментальных физических постоянных. Однако, затраты машинного времени на выполнение таких расчетов достаточно велики. Классическая механика дает более наглядное решение этой задачи и результаты, близкие к квантовомеханическим.

В классической механике уравнения колебательного движения ядер молекулы могут быть получены из уравнений Гамильтона для обобщенных координат (в частности, естественных колебательных координат, представляющих изменения длин связей и углов между ними при колебаниях) и обобщенных импульсов. Поэтому при составлении уравнения колебательного движения исходят из выражений для кинетической и потенциальной энергий малых колебаний как квадратичных форм по обобщенным импульсам и координатам [20]:

$$T = \frac{1}{2}\sum_{i,j} T_{ij}\dot{x}_i\dot{x}_j \qquad (1)$$

$$V = \frac{1}{2}\sum_{i,j} K_{ij}x_i x_j \qquad (2)$$

где T*ij*- постоянные, зависящие от масс частиц и равновесной геометрической конфигурации молекулы;

K*ij*- постоянные потенциальной энергии, характеризующие силовую структуру молекулы.

Используя стандартный метод решения - применение уравнений Лагранжа

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} + \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0 \qquad (i=1,2,...n) \qquad (3)$$

получаем

$$\sum_{j=1}^{n}\left(T_{ij}\ddot{x}_j + K_{ij}x_j\right) = 0 \qquad (i=1,2,...n) \qquad (4)$$

Решение для колебательной координаты ищется в виде периодической функции во времени с неизвестной частотой ω и амплитудой R:

$$x_i = R_i \cos(\omega t+\varphi) \qquad (5)$$

Подстановка такого решения в уравнение движения (4) дает систему линейных однородных алгебраических уравнений относительно неизвестных амплитуд:

$$(A_{ij}K_{ir} - \delta_{ir}\,\omega^2)R_r = 0 \qquad (6)$$

где i, r, j=1,2,...n, n=3N-6 - число колебательных степеней свободы,
N- число ядер молекулы.

Уравнение записано для независимых координат, по повторяющемуся индексу подразумевается суммирование. Условием разрешимости полученной системы уравнений является равенство нулю ее определителя:

$$||\mathrm{AK} - \omega^2 \mathrm{E}|| = 0 \qquad (7)$$

где A,K,E – матрицы соответственно кинематических коэффициентов, силовых постоянных и единичная. Определитель (7) представляет собой вековое уравнение относительно ω^2.

При диагонализации матрицы векового определителя (переход к нормальным колебательным координатам) получается 3N-6 собственных значений частот осцилляторов. Их подстановка в систему уравнений (6) позволяет найти для каждой частоты собственный вектор (амплитуду нормального колебания), компонентами которого являются 3N-6 коэффициентов формы колебания, представляющих собой вклады отдельных естественных координат в нормальное колебание с данной частотой. Диагонализации предшествует составление векового уравнения. Именно с ним связана методика решения механической задачи, которая сводится к вычислению матрицы кинематических коэффициентов и нахождению матрицы силовых постоянных.

Матрица кинематических коэффициентов вычисляется, если известна геометрия молекулы и заданы массы ее атомов. Матрица силовых постоянных может быть найдена из решения обратной механической задачи (если таковая может быть решена для данной молекулы), составлена из силовых постоянных родственных молекул, близких по строению к исследуемой, или рассчитана квантовомеханически. Квантовомеханические расчеты дают качественно верное распределение потенциальной функции, однако их точность не всегда может считаться удовлетворительной.

Интегральная интенсивность полосы поглощения ИК спектра, соответствующей нормальному колебанию, пропорциональна квадрату производной от вектора дипольного момента молекулы по соответствующей нормальной координате. Валентно-оптическая теория интенсивностей колебательных спектров [20-22, 28, 29] позволяет с помощью электрооптических параметров молекулы и полученных при решении механической задачи коэффициентов форм нормальных колебаний рассчитать производные дипольного момента молекулы по нормальным координатам. Согласно валентно-оптической теории дипольный момент $\vec{P}$ молекулы можно представить как сумму дипольных моментов отдельных связей:

$$\vec{\mathrm{P}} = \sum_n \vec{\mu}_i = \sum_n \mu_i \vec{e}_i \qquad (8)$$

где $\vec{\mu}_i$ - дипольный момент i-ой связи, $\vec{e}_i$ - орт связи *i*. Производную дипольного момента по нормальной координате Q_i можно выразить через сумму производных дипольных моментов связей по естественным координатам q_k , если учесть их связь с нормальными координатами:

$$q_k = L_{kl}\, Q_l \qquad (9)$$

гле L_{kl} -матрица нормированных форм колебаний. В этом случае

$$\frac{\partial \vec{\mathrm{P}}}{\partial Q_l} = \sum \frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial q_k} L_{kl} = \frac{\partial \mu_i}{\partial q_k} \vec{e}_i L_{kl} + \mu_i \frac{\partial \vec{e}_i}{\partial q_k} L_{kl} \quad (10)$$

Таким образом, в гармоническом приближении интенсивность определяется дипольными моментами связей и их производными по естественным координатам (первое приближение валентно-оптической теории). Иногда в формуле (10) учитывают только дипольные моменты связей и их производные по изменениям длин тех же связей (нулевое приближение валентно-оптической теории). В некоторых случаях, при учете взаимодействия связей между собой и валентными углами, направление дипольного момента связи может не совпадать с ортом связи. Эта ситуация учитывается в обобщенной валентно-оптической теории.

1.3.2.2. Фрагментарный метод расчета ИК спектров макромолекул. Возможности пакета программ LEV-100

Теоретическое моделирование ИК спектра вещества предполагает расчет частот нормальных колебаний, смещений атомов при колебаниях, распределения потенциальной энергии по колебательным координатам, собственных векторов (форм колебаний) и пиковых интенсивностей в одном из приближений валентно-оптической теории [21].

Важнейшим свойством силовых постоянных сложных соединений является сохранение их величины в ряде молекул, содержащих одинаковые структурные элементы. Другими словами, если данный структурный элемент и его ближайшее окружение сохраняются в ряду молекул, то можно ожидать, что будет сохраняться и численная величина соответствующих параметров. К настоящему времени накоплена обширная информация о силовых полях простых и сложных органических молекул. Использование ее при составлении матрицы силовых постоянных исследуемой молекулы при наличии у исследователя соответствующего опыта позволяет получить при решении прямой механической задачи результаты, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными по частотам.

Если известна система электрооптических параметров, то можно рассчитать интенсивности полос в спектрах ИК поглощения и комбинационного рассеяния. Известные в настоящее время электрооптические параметры (ЭОП) некоторых органических соединений [21, 22, 38-40] найдены в результате решения обратной электрооптической задачи для конкретных молекул. Подобно силовым постоянным, они также могут быть перенесены из близких по строению молекул на исследуемые, для которых решается прямая электрооптическая задача. Удачно подобранные электрооптические параметры и правильно рассчитанные амплитуды нормальных колебаний могут обеспечить качественное согласие рассчитанных и измеренных пиковых интенсивностей полос в колебательных спектрах. Однако ЭОП обычно переносятся хуже, чем силовые постоянные. Но, как правило, интенсивности полос в ИК спектрах оказываются более чувствительными к структурным особенностям молекулы, чем частоты колебаний. И поэтому, хотя в настоящее время точность расчета интенсивностей ниже точности расчета частот, даже приближенный расчет интенсивностей, при весьма грубой модели электрооптического поля молекулы, может дать существенную информацию о степени близости модели к реальной молекуле.

Задавая массы атомов, геометрию молекулы, ее силовое поле и систему электрооптических параметров, с помощью персонального компьютера (ПК) можно решать механические и электрооптические задачи для макромолекул. Степени диагонализируемых матриц вековых определителей могут быть при этом высокими. В ходе диагонализации матриц таких определителей накапливается ошибка, сказывающаяся прежде всего на малых частотах колебаний. Избежать ее нет возможности. Макромолекулу удобнее разбивать на фрагменты, в качестве которых следует рассматривать, например, бензольное кольцо или метиленовое звено и т.д. Задача может быть решена для отдельных фрагментов с последующей сшивкой решений [40-43]

Используемый в работе комплекс “LEV-100” состоит из ряда программ, с помощью которых фрагментарным способом производится теоретическое моделирование ИК спектров сложных соединений [42]. «LEV-100» позволяет рассчитывать все фундаментальные частоты колебаний молекулы, кроме частот крутильных колебаний. В пакете программ “LEV-100” предусмотрена возможность сохранять в памяти ПК положительные результаты моделирования. Эти результаты хранятся в библиотеках фрагментов, доступ к которым предусмотрен программой “libfr.exe”, позволяющей просматривать модели в библиотеках, записывать новые модели и создавать новые библиотеки. С помощью программы “tricdl.exe” можно “вырезать“ из одного библиотечного фрагмента необходимый структурный элемент и “пришить” к нему другой, путем объединения двух валентных связей в одну. В результате возникает общая валентная связь между двумя соединенными фрагментами. Существует возможность задать определенный поворот в пространстве присоединяемого фрагмента вокруг общей валентной связи. Программа предусматривает возможность объединять структурные элементы не только имеющиеся в библиотеке, но и созданные пользователем по справочным данным (при помощи программы “frmtpdl.exe”). Комплекс также предоставляет возможность изменять силовое или электрооптическое поле модели (программы «formul.exe» и «intirl.exe»). Кроме того, возможно замыкание циклов, достройка системы угловых и неплоских координат, создание изотопных модификаций (программа «rebldl.exe». Таким образом, создается новый объект, молекулярные параметры которого перенесены из родственных по структуре соединений составляющих его частей, а вся информация о нем сохраняется во внешней памяти.

Теоретический расчет колебательной модели вновь созданной молекулы производится последовательным запуском программ: “diagl1.exe”, “diagl2.exe”, “intir.exe” и “outvil.exe”.

diagl1– диагонализирует матрицу кинематических коэффициентов и корректирует матрицу силовых постоянных;

diagl2– вычисляет частоты и формы колебаний, а также смещения атомов из положения равновесия;

intirl– формирует или корректирует совокупность электрооптических параметров молекулы и рассчитывает интенсивности в ИК спектре исследуемого соединения;

outvil– собирает данные об исследуемой молекуле в один выходной текстовый файл, структуру которого задает пользователь, указывая какие оптимизируемые параметры его интересуют.

Расчет можно дополнить построением спектральной кривой ИК поглощения. Эту процедуру выполняют программы “curve.exe” и “curveout.exe”.

Программный комплекс «LEV-100» предоставляет возможности интерпретации частот колебаний и интенсивностей в ИК спектре, а также построения расчетных спектральных кривых ИК поглощения.

1.4. Обзор работ по исследованию структуры и спектров 4-алкил-4’-цианобифенилов

Рассмотрим опубликованные в печати наиболее значимые результаты экспериментальных и теоретических исследований структуры и свойств рассматриваемых соединений.

Впервые жидкокристаллическое состояние 4-n-алкил-4’-цианобифенилов (nЦБ), было обнаружено в 1973 г. [44] (Gray G.W., Harrison K.J., Nash J.A.). В 1976 г. были опубликованы исследования термодинамики фазового перехода нематик (НЖК) → изотропная жидкость (Ж) для гомологов серий 4-n-алкил-4’-цианобифенила (nЦБ) и 4-n-алкил-4’-оксицианобифенила (nОЦБ) [45] (Gray G.W. и Mosley A.).

Начиная с n≥3, nЦБ способны к образованию жидкокристаллических фаз при температурах, близких к комнатным (табл. 1.1). Низшие члены ряда 3ЦБ и 4ЦБ имеют монотропные мезофазы, то есть термодинамически нестабильные фазы, которые могут быть получены только охлаждением изотропной жидкости. Нагревание же кристаллического образца приводит к фазовому переходу: твердый кристалл (К) → изотропная жидкость. Более высокие члены ряда образуют энантиотропные жидкокристаллические фазы.

Характерной особенностью мезогенных органических соединений является проявление твердофазного полиморфизма. В работах [46-49] высказано утверждение, что наличие нескольких кристаллических модификаций является необходимым условием реализации ЖК фазы. Этот вывод был сделан на основе исследования изменений в спектрах КР при переходе из кристаллического состояния в мезофазу и обратно для широкого круга жидких кристаллов классов цианобифенилов и азометинов.

Было показано, что совокупность ближних порядков взаимного расположения молекул, наблюдаемых для мезофазы, является комбинацией парциальных ближних порядков, реализуемых в кристаллической структуре. Этот экспериментальный факт подтверждает существование глубокой внутренней связи структур мезофаз и кристаллических фаз ЖК соединений.

1.4.1. Твердые кристаллы

В работах [50-57] методами РСА исследованы кристаллические и молекулярные структуры ряда 4-n-алкил-4’-цианобифенила (n=2-9). На рисунках 1.7-1.14 представлены графические изображения упаковки молекул nЦБ (n=2, 4, 6-8).

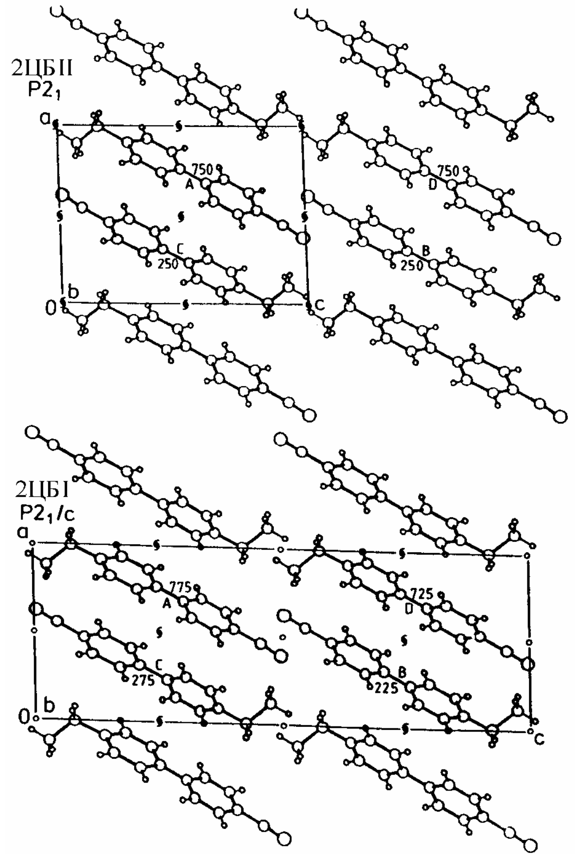

Рис. 1.7. Упаковка молекул в кристалле 2ЦБ (фазы I и II) [50].

4-этил-4’-цианобифенил (2ЦБ) не формирует жидкокристаллической фазы, однако подвержен возвратному полиморфному фазовому переходу в твердом состоянии при t=17,6°C (энтальпия перехода 0,9 кДж/моль) [50]. Ниже точки фазового перехода при t=-50°C 2CB кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ (фаза I) a = 8,42Å, b=5,94Å, c=23,15Å, β= 92.93° (табл.1.2).

Более высокая температурная модификация, при t=25°C (фаза II), также моноклинная, пространственная группа $P2_1$, c = 8,589, b = 5,864, c=11,835 Å, β = 92,42° (табл.1.21.2).

Кристаллические структуры обеих кристаллических модификаций 2ЦБ подобны. Молекулы уложены слоями, располагаясь в слое антипараллельно, «голова» к «хвосту» (рис.1.7). На рисунке 1.8 представлена структурная формула и геометрические параметры молекулы 2ЦБ в кристаллическом состоянии К2 при t=25°C, которые были вычислены по координатам атомов, представленным в [50].

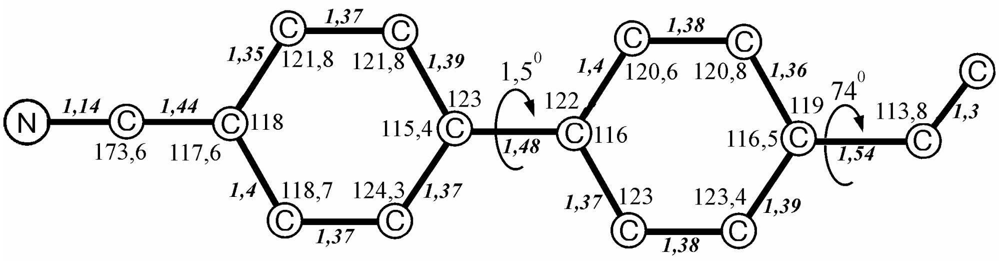

Рис. 1.8. Геометрические параметры молекулы 2ЦБ (фаза II, t=25°C).

Оба фенильных кольца молекулы 2ЦБ практически лежат в одной плоскости. Двугранные углы между фенильными кольцами в фазовых состояниях I и II составляют 0,7 и 1,5 градуса соответственно. С энергетической точки зрения молекулы с плоским бифенильным фрагментом менее выгодны, так как компланарность фенильных колец приводит к заметному стерическому взаимодействию между атомами водорода. Согласно конформационным расчетам [14], неплоские молекулы приблизительно на 2 ккал/моль энергетически выгоднее плоских. Этот факт означает, что эффект упаковки молекул в кристалле доминирует над стерическим отталкиванием атомов водорода фенильных колец. Плоскость углеродного скелета алкильной группы -CH_2-CH_3 расположена относительно ближнего фенильного кольца под углами 72° (фаза I) и 74° (фаза II).

4-бутил-4’-цианобифенил (4ЦБ) способен образовывать монотропную жидкокристаллическую фазу. При охлаждении жидкого 4ЦБ до t=16,5°C реализуется фазовый переход в нематический жидкий кристалл. В твердом состоянии 4ЦБ кристаллизован в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$, a=12,198Å, b=9,204Å, c=14,746Å, β=123,38°, с четырьмя молекулами в элементарной ячейке [52].

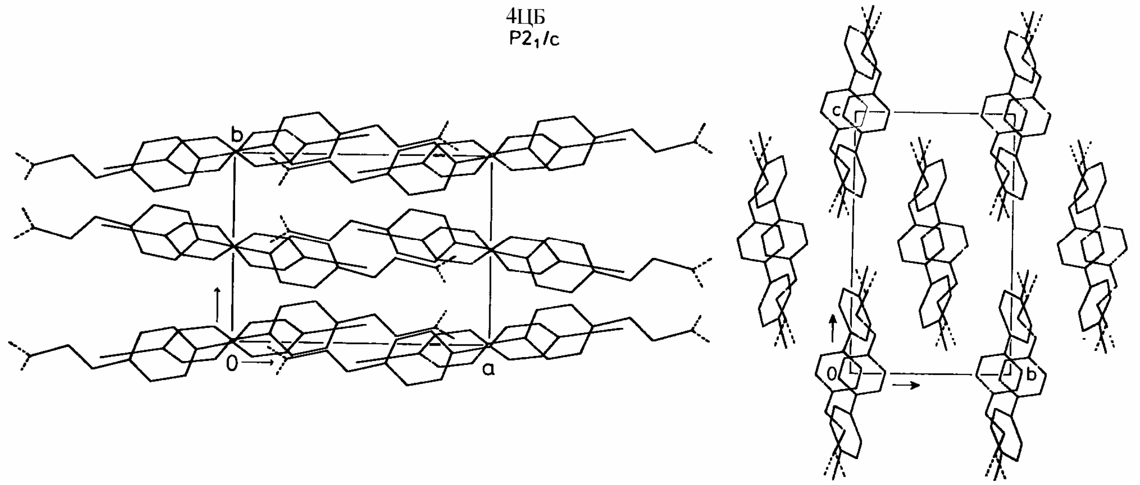

Рис. 1.9. Упаковка молекул в кристалле 4ЦБ [52].

Соседние молекулы кристалла 4ЦБ расположены антипараллельно друг другу. Ван-дер-вальсово взаимодействие CN…CN групп (расстояние C…N = 3,45 Å) ассоциирует соседние молекулы в димеры. Имеет место чередование двух слоев, различающихся направлением осей молекул, расходящихся под углом 20 градусов (рис. 1.9). Подобная молекулярная упаковка молекул в кристаллической фазе является предпосылкой для формирования нематического жидкого кристалла.

Два кольца фенила в 4CB развернуты под углом 40°30’, что хорошо согласуется с результатами исследований подобных соединений методами ЯМР [54]. Согласно данным ЯМР [54], в нематической фазе 5ЦБ взаимный разворот колец составляет 32 градуса, в растворе 4ЦБ - 32,1 градуса, а у бифенила в газовой фазе аналогичный угол достигает 42 градуса. Бутильная группа имеет приблизительно транс форму во всех звеньях кроме последнего.

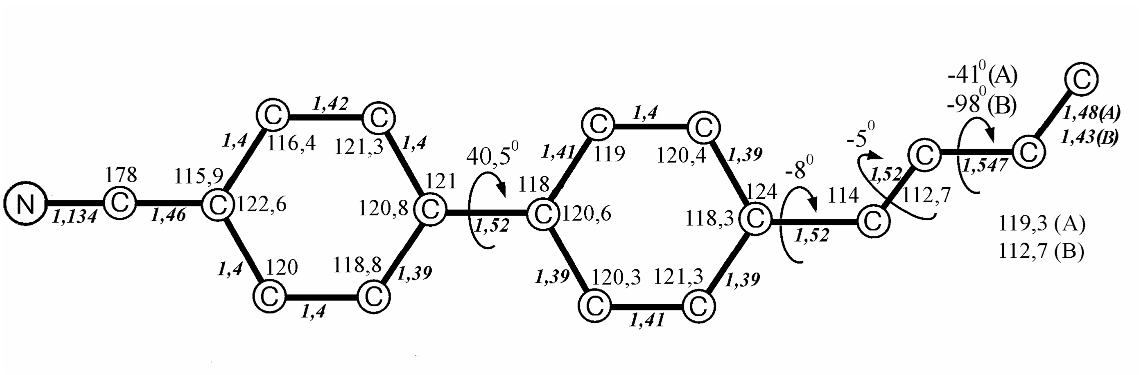
N
C
1,134
178
1,46
115,9
122,6
1,4
116,4
1,42
121,3
1,4
121
120,8
1,4
120
118,8
1,39
1,4
40,5⁰
1,52
118
120,6
1,41
119
1,4
120,4
1,39
124
118,3
1,39
120,3
121,3
1,39
1,41
-8⁰
1,52
114
-5⁰
1,52
112,7
-41⁰(A)
-98⁰(B)
1,547
1,48(A)
1,43(B)
119,3 (A)
112,7 (B)

Рис. 1.10. Геометрические параметры молекулы 4ЦБ (t=25°C).
Значения (А) и (В) принадлежат различным конформерам.

Авторами работы [52] установлено, что в молекулах кристалла 4ЦБ последний концевой атома углерода алкильной цепи принимает два положения. Угол закручивания концевой части алкильной цепи относительно нулевой транс-конформации имеет два значения -41° и -98° (табл.1.3). Основная, плоская часть бутильного фрагмента располагается приблизительно в плоскости ближайшего фенильного кольца (рис. 1.10).

Для 4′-пентил-4-цианобифенила (5ЦБ) известны три кристаллические модификации и жидкокристаллическая фаза нематического типа [58]. Температура перехода от кристаллического 5ЦБ к нематической жидкокристаллической фазе (НЖК) составляет 24,5°C. При нагревании жидкокристаллического 5ЦБ до 35,6°C осуществляется фазовый переход в изотропную жидкость [59].

В работах [53, 54] исследована молекулярная и кристаллическая структура 5ЦБ в кристаллическом (РСА) и жидкокристаллическом состояниях (ЯМР) соответственно. По данным [53], в твердом состоянии при -20°C 5ЦБ кристаллизован в моноклинной пространственной группе P21/a, a=8,249Å, b=16,022Å, c=10,935Å, β=95,09°, с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Молекулы в кристалле 5ЦБ расположены параллельно в пределах слоя и антипараллельно с молекулами соседнего слоя. Двугранный угол между фенильными кольцами в молекуле кристаллического 5ЦБ составляет 26,3° (рис. 1.11).

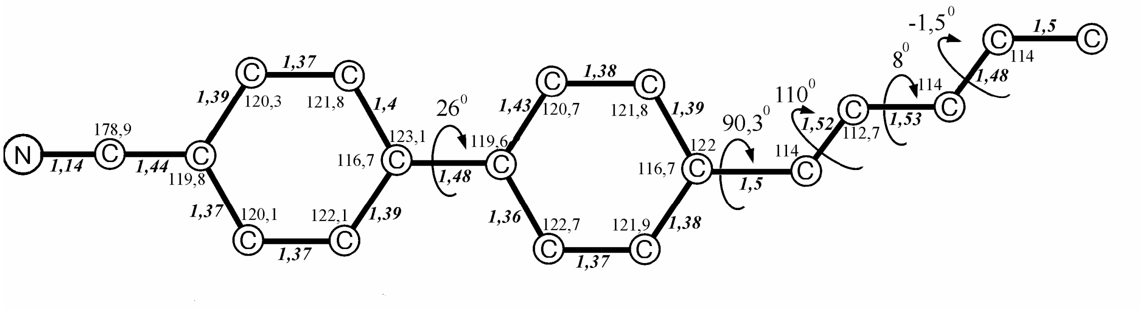
N
C
1,14
1,44
178,9
119,8
1,39
1,37
120,3
121,8
1,4
120,1
122,1
1,39
1,37
1,37
123,1
116,7
26⁰
1,48
119,6
1,43
1,38
120,7
121,8
1,39
1,36
122,7
121,9
1,38
1,37
122
116,7
90,3⁰
1,5
114
110⁰
1,52
112,7
1,53
8⁰
114
1,48
-1,5⁰
114
1,5

Рис. 1.11. Геометрические параметры молекулы 5ЦБ (t=-20°С).

В молекулах нематического жидкого кристалла 5ЦБ данный угол составляет 32° [54]. Алифатическая цепь 5ЦБ, в отличие от большинства гомологов nЦБ, ориентирована почти перпендикулярно плоскости ближайшего фенильного кольца (двугранный угол вращения составляет 90,3°). Двугранный угол φ_3 вокруг второй, от кольца, связи С-С алкильной цепи относительно нулевой транс- конформации составляет 110° (рис.1.3). Остальная часть алкильной цепи 5ЦБ находится в транс- форме.

4′-гексил-4-цианобифенил (6ЦБ) и 4′-гептил-4-цианобифенил (7ЦБ) образуют устойчивую жидкокристаллическую фазу нематического типа в широких, для ряда nЦБ, температурных интервалах: 14,5-29,2°С и 30-42,8°С соответственно [59].

Строение кристаллических фаз 6ЦБ и 7ЦБ и исследование чет-нечетных эффектов взаимодействия молекул (nЦБ, n=2-11) представлено в работе [55].

Кристаллические структуры 6ЦБ и 7ЦБ (температуры плавления 14,5 и 30°С) были определены при -73 и -33°С, соответственно. При t=-73°С 6ЦБ кристаллизуется в триклинной пространственной группе Р1: a = 12,427, b=12,724, c=10,857 Å, α=100,74°, β=112,54° γ=75,89°, с четырьмя молекулами в элементарной ячейке (табл.1.2, рис.1.12).

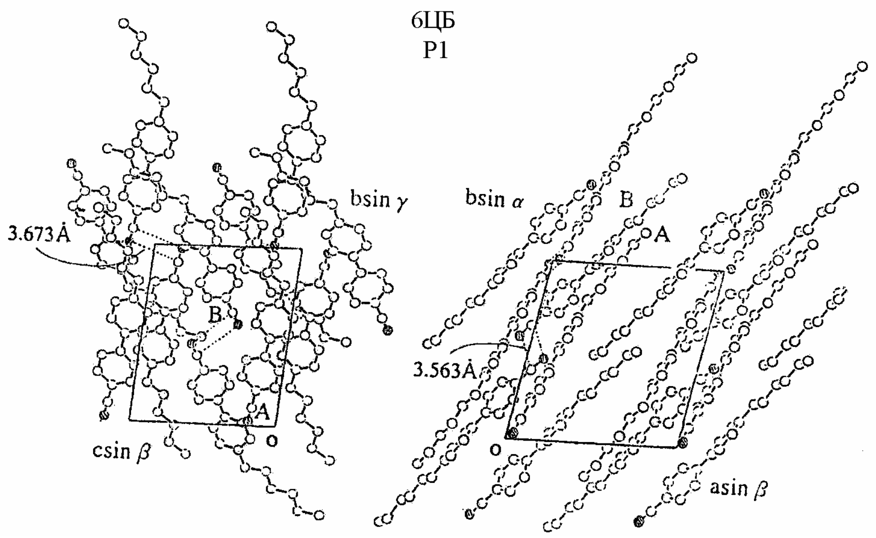
6ЦБ
P1
3.673Å
bsin γ
B
A
csin β
o
bsin α
B
A
3.563Å
o
asin β

Рис. 1.12. Упаковка молекул в кристалле 6ЦБ.

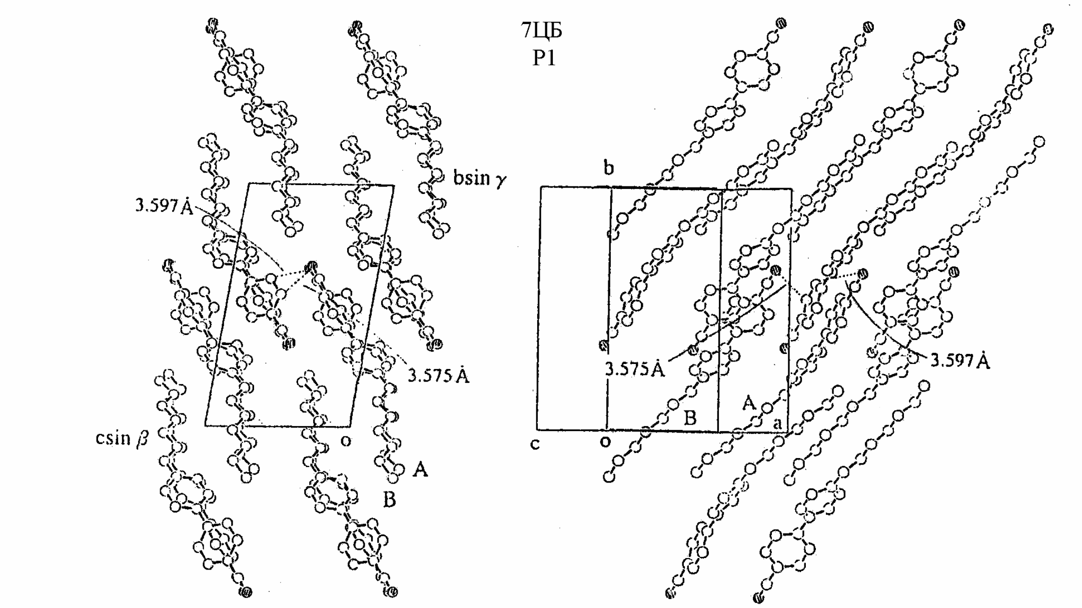
7ЦБ
P1
bsin γ
3.597Å
3.575Å
csin β
o
A
B
b
3.575Å
3.597Å
B
A
a
c
o

Рис. 1.13. Упаковка молекул в кристалле 7ЦБ.

7ЦБ также кристаллизован в триклинной пространственной группе P1 с четырьмя молекулами в элементарной ячейке: a = 11,438, b=15,8, c=9,674 Å, α=99,0°, β= 107,164° γ=91,062°, t= -33°C. Оба кристалла 6ЦБ и 7ЦБ состоят из двух конформационно различных молекул А и В (рис.1.12, 1.13). Бифенильный фрагмент конформера А - 6ЦБ, несмотря на стерическое отталкивание атомов водорода, имеет плоскую форму. Двугранные углы между плоскостями фенильных колец: 2,09° (6ЦБ-А), 28,44° (6ЦБ-В) и 35,93° (7ЦБ-А) и 30,26° (7ЦБ-В). Фенильные кольца молекул обоих кристаллов незначительно сплюснуты к оси бифенильного фрагмента, внутренние углы ССС на оси немного меньше чем 120°, и лежат в интервале 116,0-117,9°.

Алкильные радикалы молекул 6ЦБ и 7ЦБ имеют полностью транс-конформацию. Углы поворота плоскости алкильной цепи относительно плоскости ближайшего кольца- 10,16° (6ЦБ-А), 7,3° (6ЦБ-В), 7,2° (7ЦБ-А) и 19,16° (7ЦБ-В).

4′-октил-4-цианобифенил (8ЦБ) может существовать в смектическом (СЖК: 21,5-33,5°С) и нематическом (НЖК: 33,5-40,5°С) жидкокристаллических состояниях: [56, 60]. По данным [56], при -33°С 8ЦБ кристаллизован в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$, a=14,939Å, b=6,078Å, c=19,740Å, β=102,345°, с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Двугранный угол между фенильными кольцами в молекуле кристаллического 8ЦБ составляет 39,12°. Как и в 6ЦБ, 7ЦБ фенильные кольца молекул незначительно сплюснуты в направлении к оси бифенильного фрагмента, и внутренние углы фенильных колец ССС на оси немного меньше чем 120°, и лежат в интервале 116,91-117,67°. Алкильная углеродная цепь 8ЦБ имеет транс- конформацию и ориентирована относительно плоскости ближайшего фенильного кольца под углом 34,92°.

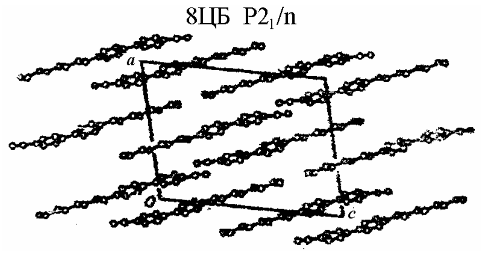
8ЦБ $P2_1/n$

Рис. 1.14. Упаковка молекул в кристалле 8ЦБ.

Молекулы в кристалле 8ЦБ расположены антипараллельно с соседними молекулами. Анализ межмолекулярных расстояний показывает участие полярной группы CN группы в межмолекулярном взаимодействии.

Авторами [55] сделан вывод, что кристаллические структуры nЦБ (n≥7) показывают четно-нечетный эффект (CN…CN взаимодействия для четных и CN…фенильный фрагмент для нечетных гомологов). Кристаллографические структуры nЦБ(n≥7) разделены [55] на два класса. Кристаллы 8ЦБ и 10ЦБ [56, 61] имеют очень похожие упаковки с сильно перекрывающимися CN группами соседних молекул, которые выстроены в множество цепочек. Тогда как в 9ЦБ и 11ЦБ [57,65] упаковки также похожи друг на друга с перекрытием CN и фенильных групп взаимодействующих молекул. Тип упаковки 7CB [55] принадлежит к последней группе. Кристаллическая структура 6ЦБ не относится ни к одному из перечисленных типов упаковок.

Таблица 1.1. Температуры фазовых переходов nЦБ

n	Критические температуры, °С				Лит-ра
	К	СЖК	НЖК	Ж	
1		-	-	87,1* 108,2**	[50]
2	17,6*	-	-	73,4	[50]
3		-	25 (при охл.)	53,2* 65,3**	[50, 51]
4		-	16,5 (при охл.)	46,5	[52]
5		-	24,5	35,6	[59]
6		-	14,5	29,2	[59]
7		-	30	42,8	[59]
8		21,5	33,5	40,5	[59, 60]
9		42,4	47,8	49,7	[66]
10		44	-	51,5	[58]

Примечание: *-Переход из низкотемпературного состояния К1.
**-Переход из высокотемпературного состояния К2.

Таблица 1.2. Базовые кристаллографические данные nЦБ

n	Тип кристалла	Простран-ственная группа	Z	t, °C	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	V, $Å^3$	Лит-ра
1	Моноклинный	$P2_1/n$	8	23	15,71	14,38	9,61	90	95	90	2171	[50]
2	Моноклинный	$P2_1/c$	4	-50	8,42	5,94	23,15	90	92,93	90	1156,3	[50]
	Моноклинный	$P2_1$	2	25	8,589	5,864	11,835	90	92,41	90	595,55	[50]
4	Моноклинный	$P2_1/c$	4	25	12,198	9,204	14,746	90	123,38	90	1382,52	[52]
5	Моноклинный	$P2_1/a$	4	-20	8,249	16,022	10,935	90	95,09	90	1439,5	[53]
6	Триклинный	P1	4	-73	12,427	12,724	10,857	100,74	112,54	75,89	1529,5	[55]
7	Триклинный	P1	4	-33	11,438	15,8	9,674	99	107,164	91,062	1646	[55]
8	Моноклинный	$P2_1/n$	4	-33	14,939	6,078	19,74	90	102,345	90	1750,9	[56]

Обозначения: Z - число молекул в кристаллической ячейке; V - объем ячейки; a,b,c,α,β,γ - геометрические параметры ячейки (длины сторон в

Таблица 1.3. Значения двугранных углов кручения, задающих конформацию в молекулах nЦБ

n	Метод	Фаза	t, °C	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	Лит-ра
2	РСА	К1 К2	-50 25	0,7° 1,5°	72 74				[50]
3	РСА	К2	25	42,8°	-	-			[50, 51]
4	РСА	К	25	40,5°	-8°	-5°	-41° -98°*		[52]
5	РСА ЯМР	К НЖК	-20 -	26° 32°	90,3° -	110° -	8° -	-1,5° -	[53] [53, 54]
6	РСА	К**	-73	2,09° 28,44°	10,16° 7,3°	Вся алкильная цепь имеет транс конформацию φ_3 - $\varphi_8 \approx 0°$			[55]
7	РСА	К**	-33	35,93° 30,26°	7,20° 19,16°				[55]
8	РСА	К	-33	39,12	34,92				[56]

Примечание: φ_1 - двугранный угол между фенильными кольцами,
φ_2-φ_8 - двугранные углы вокруг связей алкильной цепи начиная от ближайшей к кольцу С-С связи.
* - второе значение угла φ_4 - следствие неоднозначности положения концевого атома углерода.
** - Кристалл состоит из двух конформационно различных молекул.

Для коротких гомологов типы упаковок не так просты, как для длинных. Тем не менее, четно-нечетный эффект явно выражен, если сравнивать межмолекулярные расстояния [55]. Соединение 2ЦБ имеет [50] две кристаллические формы с сильно перекрытыми CN группами соседних молекул. В кристалле 4ЦБ [52] молекулы также взаимодействуют между собой посредством CN групп. С другой стороны, в 3ЦБ и 5ЦБ [51, 53] отсутствует характерное CN…CN взаимодействие между молекулами. Кристалл 3ЦБ имеет сильно перекрытые бифенильные фрагменты взаимодействующих молекул как у длинных (n≥7) нечетных гомологов, тогда как кристалл 5ЦБ имеет уникальную структуру с сильно изогнутыми молекулами. Кристалл 6ЦБ [55] показывает более длинные CN…CN расстояния между взаимодействующими молекулами, чем другие четные члены гомологического ряда nЦБ.

Таким образом, в nЦБ серии проявляется четно-нечетный эффект в отношении CN…CN и CN…фенил взаимодействий контактирующих молекул во всех кристаллических структурах за исключением 5ЦБ и 6ЦБ.

В работе [55] приведен сравнительный анализ кристаллических структур nЦБ, nОЦБ. Выделены три типа перекрывания CN групп взаимодействующих молекул в кристаллах обеих серий: кластеры (димеры и тетрамеры), одномерные протяженные цепи и двухмерные протяженные цепочки.

Геометрические структуры молекул в кристалле, для которых имеются данные РСА, отличаются в основном конформациями гибких углеродных цепей и двугранными углами между фенильными кольцами, в то время, как длины связей между атомами и валентные углы в исследуемых молекулах отличаются незначительно.

1.4.2. Жидкие кристаллы, жидкости

Одним из необходимых условий существования мезофазы является достаточно сильная анизотропия молекулярной формы, обеспечивающая анизотропию стерических межмолекулярных взаимодействий. При достаточно плотной упаковке молекул за счет короткодействующих сил межмолекулярного притяжения стерическое взаимодействие молекул обуславливает преимущественную ориентацию их длинных осей и фиксирование локально выделенного направления (директора ЖК) [71].

4 - алкил - 4’ – цианобифенилы имеют относительно жёсткий анизотропный бифенильный остов, сопряженный с акцепторным (CN) и донорным (алкил-) заместителями. Полярное сопряжение донора и акцептора в 4- и 4’- положениях бифенильного фрагмента усиливают поляризацию π-системы молекулы. В работе [72] исследовано влияние электронной структуры 4, 4’ - замещенных бифенила на их мезогенные свойства. При удлинении цепи сопряжения 4, 4’- замещенного остова донорными и акцепторными заместителями наблюдается смещение максимума полосы электронного поглощения в красную область, при этом имеет место линейная корреляция между изменением температуры фазового перехода из нематического в изотропное состояние ЖК (T_{N-I}) и длиной молекулы (L), а также между T_{N-I} и максимумом длинноволновой полосы электронного поглощения. (Для 5ЦБ: T_{N-I} =35,6 °C, L=19 Å, λ = 274 нм, а для 5ОЦБ:- T_{N-I} =67,5 °C, L=20,3 Å, λ = 290 нм). Авторы [72] объясняют полученные корреляции ростом как анизотропии молекулярной формы, так и ростом анизотропии поляризуемости молекул.

Температуры фазовых переходов в гомологических рядах замещённых цианобифенила (nЦБ [50-59, 73], где n=1-10) зависят от длины алкильного радикала и четности n. Короткоцепочечные (n<5) соединения в nЦБ при нагревании не образуют мезофазы, из твердого состояния переходят в изотропный расплав. В гомологических рядах этих мезогенов (n>4) наблюдается характерное для жидких кристаллов с длинной алкильной цепочкой [58, 74] так называемое «чет-нечетное» чередование температуры перехода из мезофазы в изотропную жидкость. С увеличением длины гибкого углеродного радикала в ряду nЦБ при переходе от нечетного n четному имеет место увеличение критических температур фазовых переходов (табл.1.3,1.4). Удлинение цепи полярного сопряжения донора и акцептора в 4 и 4’ положениях молекулярного остова приводит к увеличению дипольного момента молекулы за счет увеличения расстояния между положительными и отрицательными зарядами, локализованными соответственно на донорном и акцепторных фрагментах [39].

Такое пространственное разделение центров с избытком и недостатком электронной плотности способствует взаимному притяжению молекул, установлению корреляции молекулярных центров тяжести вдоль выделенного направления (директора) и образованию димеров мезогенных молекул с антипараллельным перекрытием частей ароматического остова [75].

4-n-алкил-4’-цианобифенилы (nЦБ) [76-78], стабилизированные донорными алкильными заместителями, образуют в мезофазе относительно устойчивые димеры с перекрытыми остовами. Вероятно, этим объясняется существование в гомологическом ряду nЦБ преимущественно нематической фазы.

Конформационная мобильность и молекулярная упорядоченность в нематической фазе 5-7ЦБ исследована методами ЯМР [79-80]. Установлено, что константы дипольного сопряжения С-Н связей, атомов углерода алкильных цепей и ароматических остовов в исследуемых соединениях близки между собой. При этом подвижность углеродных фрагментов алкильных радикалов увеличивается по мере удаления от сопряженного с ним фенильного кольца. Приведены длины связей и валентные углы ароматических колец бифенильных фрагментов.

Методами ЯМР [81] исследован переход мезогена 8ЦБ N-SmA с дейтерированной алкильной цепью, а в [82] методом ЯМР для недейтерированного образца. Установлено, что фазовый переход SmA-N сопровождается ориентационным плавлением концевых фрагментов гибких цепей, что указывает на выделенный вклад ориентационной упорядоченности концевых фрагментов углеродных радикалов в термодинамический потенциал.

Образование димеров полярных молекул с антипараллельными перекрытыми остовами существенно увеличивает приходящийся на подвижные алкильные цепи свободный объем и их конформационную подвижность. Этого достаточно для потери устойчивости смектической фазы по отношению к переходу в низкотемпературную возвратную нематическую фазу Nre.

Согласно данным рентгеноструктурных исследований [75] мезофазы nЦБ, с увеличением длины алкильного радикала усиливается тенденция к ассоциации молекул с перекрытыми жесткими фенильными фрагментами и антипараллельной ориентацией, что приводит к формированию слоистой структуры смектического типа с корреляционной длиной нескольких межмолекулярных расстояний. При этом с ростом номера гомолога корреляционная длина увеличивается.

На основе феноменологической теории, предложенной авторами [83-86], исследована связь конформационного состояния замещенных цианобифенила с макроскопическими параметрами порядка исследуемых соединений в мезофазе, оцениваемых методами поляризационной ИК спектроскопии [87-89].

В работах [83-86] показано, что наличие гибких цепей в цианобифенилах приводит к двум конкурирующим механизмам их воздействия на систему жестких димерных остовов: расслаиванию нематической фазы с образованием более ориентационно-упорядоченной локальной квази смектической структуры и разупорядочению системы жестких ядер за счет тепловой подвижности цепей.

Изменение конформации ароматического скелета молекул гомологического ряда nЦБ (n=5-8) при фазовых переходах в жидких кристаллах исследованы [90, 91] методами поляризационной спектроскопии инфракрасного поглощения. Из экспериментальных данных, в рамках феноменологической теории, предложенной авторами, определены значения двухгранных углов (φ) между фенильными кольцами исследуемых мезогенов и их изменение в мезофазе и фазовом переходе I-N. При этом угол φ в изотропной жидкости принят равным 30°, в соответствии с экспериментальными данными для незамещенного бифенила, для которого этот двугранный угол равен 42° в газовой фазе, 30° в изотропной жидкости и 0° в кристалле [14]. Для всех исследованных соединений при переходе I-N наблюдается скачкообразное уменьшение угла φ, исключая 6ЦБ, для которого это уменьшение весьма незначительно и лежит в пределах погрешности эксперимента. При этом φ уменьшается как при понижении температуры нематической фазы каждого из кристаллов, так и при переходе от 6ЦБ к другим гомологам при фиксированной температуре.

Изменение φ отражает и предпереходные процессы вблизи фазового перехода N-SmA в 8ЦБ. В температурном интервале существования смектической фазы 8ЦБ изменение угла φ незначительно [90].

На основе анализа обширных экспериментальных данных по мезоморфным свойствам жидкокристаллических соединений различных химических классов с терминальными алкильными заместителями авторами работы [58] предложена модель мономерно-димерного равновесия в замещенных цианобифенила.

Замещенные цианобифенила являются полярными жидкостями, которые можно представить как равновесные смеси мономеров и димеров. В рамках этой модели объясняется как существование нематической фазы жидких кристаллов, так и возвратной нематической фазы в ЖК.

«Образование нематической фазы характеризуется одновременным сосуществованием мономеров и димеров, что приводит к увеличению асимметрии и подавлению смектического порядка. С понижением температуры степень димеризации растет, и возникают условия для образования смектической фазы преимущественно из димеров. При этом оставшиеся мономеры играют стабилизирующую роль, так как заполняют пустоты, делая более плотной упаковку молекул жидких кристаллов. При дальнейшем понижении температуры, димеров становится больше, а мономеров меньше. Упаковка более объемных димеров в смектических слоях становится все менее выгодной, поскольку уплотняющая роль мономеров падает, смектический порядок разрушается и образуется возвратная нематическая фаза [58]».

Исследование кинетики образования границы фазовых переходов НЖК-Ж методами поляризационной микроскопии [92, 93] показало, что при нагревании наблюдается достаточно широкая, оптически неоднородная граница радела фаз. Эта граница с определённой скоростью двигается в поле зрения микроскопа, пока весь жидкий кристалл переходит в изотропную жидкость. При этом фазовый переход идет в два этапа. В случае нагрева при температуре фазового перехода сначала начинает «плавиться» дальний порядок у жидкого кристалла. После этого разрушается ближний порядок. При охлаждении идёт обратный процесс. В жидкости сначала образуется ближний порядок, а потом завершается фазовый переход и полностью образуется жидкокристаллическая фаза.

В твердых кристаллах (К) граница раздела двух модификаций при полиморфных превращениях узкая, составляет молекулярный слой, максимальной толщиной которого может быть удвоенная длина молекулы исследуемого соединения [92-95]. Это обусловлено более сильными молекулярными взаимодействиями в К по сравнению НЖК. В К затрудняется образование новой фазы в старой исходной фазе, что приводит к слоистому росту новой фазы с четкой границей раздела двух фаз. В то время, как при переходе НЖК-Ж относительно широкая оптически неоднородная фазовая граница представляет собой набор большого числа островков НЖК фазы в жидкой фазе и, поэтому, в некотором интервале температуры выше точки просветления сохраняется локальная упорядоченность.

Методами спектроскопии позитронной аннигиляции исследованы фазовые превращения в nЦБ (n=6,7,8 и 10) в широком температурном интервале: от твердого кристалла до изотропной жидкости [96]. В этих соединениях измерения позитронного «времени жизни» были выполнены в зависимости от температуры. Установлено, что параметры позитронной аннигиляции сильно зависят от температуры и характеризуют полиморфные процессы в исследуемых ЖК. В работе исследованы конформационные и упаковочные перестройки молекул, характеризующие как твердокристаллический полиморфизм в 8ЦБ (фазовый переход от кристалла К1 к К2), так и фазовые переходы в кристалл - SmA-N-I в 8 и 10 ЦБ и кристалл - N-I в 6 и 7 ЦБ.

Анализируя полученные результаты, авторы [96] делают следующие выводы: с ростом номера гомолога плотность упаковки молекул в кристалле уменьшается, наблюдается сильная тенденция образовывать в мезофазе анти-параллельные бимолекулярные ассоциаты, для всех исследуемых мезогенов фазовые переходы из твердого состояния в мезофазу и изотропную жидкость сопровождаются непрерывной конформационной перестройкой молекул, при этом имеет место своего рода конформационная «инертность» - эффект памяти более упорядоченных твердых фаз в процессе перехода в мезофазу.

В работе [97] методами молекулярной динамики (МД) в атом атомном приближении исследовались структурные и динамические характеристики 5ЦБ в нематической фазе. Компьютерное моделирование осуществлялось с использованием от 20000 до 30000 атомов.

Оценены параметры упорядоченности молекул в исследуемых молекулярных сегментах. Конформации и конформационная динамика молекул исследовалась в работе с использованием функции распределения энергии при вращении двухгранных углов в бифенильном фрагменте и алкильной цепи. Анализ полученных данных позволил авторам работы выделить вклады внутри и межмолекулярных взаимодействий в конформационную устойчивость алкильного радикала. По мнению авторов [97] эта информация может быть использована для определения конформационного равновесия алкильной цепи под влиянием нематического поля, создаваемого окружающими молекулами.

Методами квантовой химии в рамках неэмпирической (B3LYP/6-31G(d)) и полуэмпирической (MOPAC/AM1) моделей рассчитаны молекулярные дипольные моменты, поляризуемость молекул и их анизотропия для различных конформеров 5ЦБ [98]. На основе полученных результатов, используя теорию Майер-Майера, авторами были рассчитаны диэлектрические константы, коэффициенты преломления и анизотропия в нематической фазе. Результаты моделирования находятся в согласии с экспериментальными данными.

В работе [99] методами молекулярной динамики, в атом-атомном приближении были исследованы ядерные диполь-дипольные взаимодействия в бифенильном и фенильное кольцо - алкильном фрагментах 5ЦБ. На основе двух моделей: RIS (вращательная изомерная аппроксимация) и ME (максимум энтропии) оценена чувствительность ядерного дипольного взаимодействия к конформационным изменениям в молекуле.

Анализ результатов молекулярного моделирования 5ЦБ в нематической фазе при температуре 300 K проведен в работе [100] на основе двух моделей: первой, в которой все CH, CH_2, CH_3 группы используются как центры единичных взаимодействий, т.е. как объединенные атомы, и второй, в которой все атомы водорода участвуют в межатомных взаимодействиях, то есть полной атом-атомной модели. Рассчитанные параметры упорядоченности молекул в разумных пределах согласуются с экспериментальными данными. Авторы отмечают, что локальная мобильность, т.е. гибкость вдоль алкильной цепи возрастает по мере удаления от фенильного кольца в обеих моделях, причем в первой значительно меньше, чем во второй. Вычисленные параметры упорядоченности ЯМР спектра для сегментов алкильной цепи хорошо совпадают с экспериментальными.

Экспериментальными и теоретическими методами ИК спектроскопии в работе [102] исследованы спектры ИК поглощения 2ЦБ в области 400-4000 $см^{-1}$ в интервале температур 28-95ºC для двух фазовых состояний: К и Ж. В экспериментальных спектрах обнаружены смещения полос и изменение их интенсивностей при увеличении температуры. Выполнено моделирование ИК спектров поглощения 2ЦБ на основе двух подходов. Первый из них основан на классической теории колебаний многоатомных молекул и методе фрагментов, реализованных в пакете программ «LEV-100» [42], а второй подход основан на теории функционала плотности с использованием метода B3LYP/6-31G(d) [102], реализованном в программе Gaussian’03 [104].

Методом B3LYP с базисным набором 6-31G(d) были рассчитаны геометрия молекулы в наиболее энергетически выгодном состоянии и колебательный спектр 2ЦБ. Проведено сопоставление с экспериментом, с которым рассчитанный спектр, в основном, согласуется. При этом, отмечено, что метод B3LYP завышает частоты приблизительно на 5% в среднечастотной и коротковолновых областях спектра.

Методами колебательной спектроскопии проведены экспериментальные и теоретические исследования трех соединений, являющихся длинноцепочечными гомологами 4-циано-4’-алкил и алкилоксибифенилов (9ЦБ, 8ОЦБ) и 4-циано-4’-(2-метил бутил) бифенила в различных агрегатных состояниях [103]. Были измерены ИК и КР спектры изучаемых соединений в газовой фазе, растворе CCl4, изотропном и твердокристаллическом состояниях. В рамках теории функционала плотности методом B3LYP/6-31G(d) проведено исследование структуры и колебательных спектров трёх производных бифенила. В работе была проведена корректировка рассчитанных квантово-механических силовых полей изучаемых молекул путем масштабирования с использованием масштабирующих множителей, взятых из литературных источников. В диапазоне 500-4000 см$^{-1}$ были выполнены интерпретация и отнесение частот колебательных спектров приведенных выше соединений. По мнению авторов [103], масштабированное силовое поле, полученное в приближении функционала плотности, позволяет хорошо интерпретировать колебательные спектры больших молекул.

В работе [105] выполнено комплексное экспериментальное, методом ИК спектроскопии, и теоретическое, на основе неэмпирических квантово-механических расчетов, исследование четырех молекул ряда nОЦБ (n=3,5,7,8).

На основе неэмпирических расчётов (с использованием программы Gaussian’03 в приближении теории функционала плотности методом B3LYP с базисными наборами 6-31G(d) и 6-31+G(d)) получены эффективные квантово-механические силовые поля, рассчитаны геометрические параметры, частоты нормальных колебаний и интенсивности в колебательных спектрах. Вычислены барьеры внутреннего вращения, в ИК спектрах молекул установлены полосы и частотные области, чувствительные к конформационной подвижности молекул, выявлены наиболее вероятные конформационные составы образцов [105].

Глава II. Моделирование и интерпретация ИК спектров гомологического ряда 4 - алкил - 4’ – цианобифенилов

Во второй главе описано моделирование ИК спектров наиболее характерных пяти соединений гомологического ряда 4-алкил-4’-цианобифенилов и дана их интерпретация на основе полученных результатов.

Экспериментальные спектры ИК поглощения образцов 4-алкил-4’-цианобифенила (сокращенно nЦБ, где n-число молекул атомов углерода в алкильной группе) с n = 2, 4, 8, 9, изготовленных фирмой Merck (Германия), были измерены на Фурье-спектрометре IFS–88 фирмы Bruker в области частот 400–4000 см$^{-1}$ (25 - 2,5 мкм) в интервале температур ~(26–150)°С, с разрешением 0,1 см$^{-1}$ (в литературе по ИК спектроскопии принято волновые числа называть «частотами» выраженными в обратных сантиметрах [см$^{-1}$]. Перевод волновых чисел в длины волн и частоты осуществляется по формулам $\lambda=1/K$, $\nu=K\cdot C$, где $C=3\cdot10^{10}$ см/сек).

Расчет ИК спектров проводился в рамках теории колебательных спектров многоатомных молекул [20-25] с использованием созданного на её основе комплекса программ LEV–100, реализующего метод фрагментов [42]. В качестве фрагментов были использованы алканы, бензол, ацетонитрил, взятые из составленного А. М. Тодоровским каталога машинной библиотеки фрагментов комплекса LEV–100.

На основе рассчитанных спектральных характеристик выполнено полное отнесение экспериментальных полос и дана интерпретация всех фундаментальных колебаний [106-119].

2.1. Моделирование ИК спектров 4 - алкил – 4’ – цианобифенилов

При создании расчетных моделей 4 - алкил - 4’ – цианобифенилов (сокращенно nЦБ, где n – число атомов углерода в алкильной группе) в качестве фрагментов были использованы алканы, бензол и цианогруппа из ацетонитрила.

Фрагменты были взяты из составленного А. М. Тодоровским каталога машинной библиотеки фрагментов комплекса LEV–100. Геометрические параметры фрагментов соответствовали общепринятым в стереохимии и при включении в модель дополнялись данными рентгеноструктурного анализа (РСА), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [50 –56]. Были учтены данные, полученные с использованием нового экспериментального метода исследования конформации мезогенных молекул, метода поляризационной спектроскопии ИК поглощения, индуцированного мезомерным эффектом [90]. Данные по силовым и электрооптическим параметрам (дипольные моменты, производные дипольных моментов по естественным координатам) также были перенесены от используемых фрагментов. Для цианогруппы и в местах сшивки фрагментов были использованы данные, полученные другими исследователями [21, 22, 42, 38, 120, 121]. Для достижения лучшего согласия измеренных и рассчитанных спектров в местах сшивки фрагментов проводилась корректировка силовых и электрооптических параметров.

Для возможности воспроизведения моделей nЦБ, проверки решения прямых спектральных задач, ниже приведены геометрические, силовые и электрооптические параметры используемых библиотечных фрагментов, а также все параметры в области их сшивки, которые могут быть использованы при моделировании спектров близких по строению соединений.

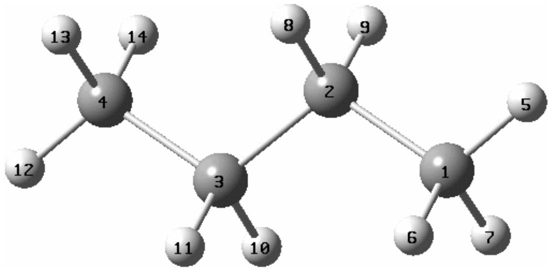

Рис.2.1. Строение и нумерация атомов н-бутана.

При конструировании nЦБ с различной длиной алкильной группы использовались неразветвленные алканы (н- алканы -C_nH_{2n+2}) с соответствующей длиной цепи атомов углерода. Геометрические, силовые и электрооптические параметры н-алканов в рамках модели не зависели от длины цепи атомов углерода и были одинаковыми. В качестве примера рассмотрим бутан (рис.2.1) - один из представителей н-алканов.

Нумерация связей задавалась нумерацией атомов (рис.2.1): номер связи, в таком случае, равен наибольшему номеру атома из пары атомов, образующих эту связь. Например, углеродной связи 1-2, присваивается номер 2. Вектор связи имел направление от атома с наименьшим номером к атому с наибольшим номером.

Равновесные длины связей неразветвленного бутана: r_2=r_3=r_4=1,543 Å, r_5=r_6=1,093 Å, r_8= r_9=1,099 Å. Углы α, β, γ, δ, ε (α, ε – углы НСН и β, δ - углы ССН в группах CH_2 и CH_3 соответственно, γ - угол ССС), библиотечной модели имели одинаковые значения, равные 109,47°. При данном значении атом углерода является центром правильного тетраэдра, а молекулярные связи (С-Н, С-С) проходят через его вершины.

Силовые постоянные естественных колебательных координат и их взаимодействий имели следующие значения (в единицах 10^{-6} $см^{-2}$):

$U(Q_2)=U(Q_3)=6{,}74$, $U(q_8)=7{,}72$, $U(q_8q_9)=0{,}01$, $U(q_5)=8{,}03$, $U(q_5q_7)=U(q_5q_6)=0{,}06$, $U(\gamma_{3,2})=1{,}44$, $U(\gamma_{3,2}\gamma_{4,3})=0{,}07$, $U(\gamma_{3,2}Q_2)=U(\gamma_{3,2}Q_3)=0{,}46$, $U(\gamma_{3,2}\beta_{3,11})=-0{,}11$, $U(\gamma_{3,2}\beta_{3,9})=U(\gamma_{3,2}\beta_{3,8})=0{,}082$, $U(\gamma_{3,2}\delta_{2,7})=-0{,}02$, $U(\gamma_{3,2}\delta_{2,5})=0{,}14$, $U(\varepsilon_{7,5})=0{,}71$, $U(\varepsilon_{7,5}q_7)=U(\varepsilon_{7,5}q_5)=0{,}3$, $U(\varepsilon_{7,5}\delta_{2,7})=U(\varepsilon_{7,5}\delta_{2,5})=-0{,}034$, $U(\varepsilon_{7,5}\varepsilon_{7,6})=U(\varepsilon_{7,5}\varepsilon_{6,5})=-0{,}034$, $U(\alpha_{9,8})=0{,}76$, $U(\alpha_{9,8}q_9)=0{,}63$, $U(\alpha_{9,8}\beta_{3,9})=-0{,}034$, $U(\delta_{2,5})=0{,}92$, $U(\delta_{2,5}Q_2)=0{,}46$, $U(\delta_{2,5}q_5)=0{,}3$, $U(\delta_{2,5}\beta_{2,9})=U(\delta_{2,5}\beta_{2,8})=-0{,}02$, $U(\delta_{2,5}\delta_{2,7})=U(\delta_{2,5}\delta_{2,6})=-0{,}025$, $U(\delta_{2,5}\gamma_{3,2})=0{,}14$, $U(\delta_{2,7}\beta_{2,9})=-0{,}02$, $U(\delta_{2,7}\beta_{2,8})=0{,}14$, $U(\delta_{2,7}\gamma_{3,2})=-0{,}02$, $U(\beta_{2,8})=0{,}94$, $U(\beta_{2,8}q_8)=0{,}63$, $U(\beta_{2,8}Q_2)=0{,}46$, $U(\beta_{2,8}\beta_{3,9})=-0{,}056$, $U(\beta_{2,8}\beta_{3,8})=0{,}007$, $U(\beta_{2,8}\beta_{2,9})=-0{,}075$, $U(\beta_{2,8}\alpha_{9,8})=-0{,}034$, $U(\beta_{3,8}\beta_{3,11})=-0{,}022$, $U(\beta_{3,8}\beta_{3,10})=0{,}153$.

Обозначения естественных колебательных координат соответствуют принятым в [21]. Q - валентное колебание связи СС, q – СН; ε –деформационное колебание НСН в группе CH_3, α - ножничное колебание НСН в группе CH_2, β - деформационное колебание угла ССН в группе CH_3, δ - ССН в группе CH_2, γ - деформационное колебание угла ССС. Здесь не приведены нулевые силовые постоянные и силовые параметры геометрически эквивалентных координат, так как их значения одинаковы.

Значения электрооптических параметров (дипольные моменты связей даны в Дебаях, D, производные дипольного момента от них по естественным координатам – в единицах дебай/ангстрем, D/Å) таковы:

$\mu_2=\mu_3=0$, $\mu_5=\mu_6=0,305$, $\mu_8=0,272$;

$\partial\mu_5/\partial q_7=\partial\mu_5/\partial q_6=0,28$, $\partial\mu_5/\partial q_5=0,79$, $\partial\mu_5/\partial\delta_{2,7}=\partial\mu_5/\partial\delta_{2,6}=-0,531$, $\partial\mu_5/\partial\delta_{2,5}=-0,372$, $\partial\mu_5/\partial\varepsilon_{7,6}=-0,437$, $\partial\mu_5/\partial\varepsilon_{6,5}=-0,266$, $\partial\mu_6/\partial q_6=0,79$, $\partial\mu_6/\partial q_5=\partial\mu_6/\partial q_7=0,28$, $\partial\mu_6/\partial\delta_{2,7}=\partial\mu_5/\partial\delta_{2,5}=-0,531$, $\partial\mu_2/\partial Q_2=-0,424$, $\partial\mu_2/\partial\beta_{3,9}=\partial\mu_2/\partial\beta_{3,8}=-0,271$, $\partial\mu_2/\partial\alpha_{9,8}=0,083$, $\partial\mu_2/\partial\gamma_{3,2}=-0,635$, $\partial\mu_8/\partial q_8=0,92$, $\partial\mu_8/\partial q_9=0,05$, $\partial\mu_8/\partial\beta_{2,9}=\partial\mu_8/\partial\beta_{3,9}=-0,475$, $\partial\mu_8/\partial\beta_{3,8}=\partial\mu_8/\partial\beta_{2,8}=-0,378$, $\partial\mu_8/\partial\alpha_{9,8}=-0,37$, $\partial\mu_8/\partial\alpha_{2,3}=-0,884$.

Все производные по μ_3 равны нулю.

Вторым крупным фрагментом, использовавшимся при создании расчетных моделей nЦБ, является молекула бензола (рис. 2.2).

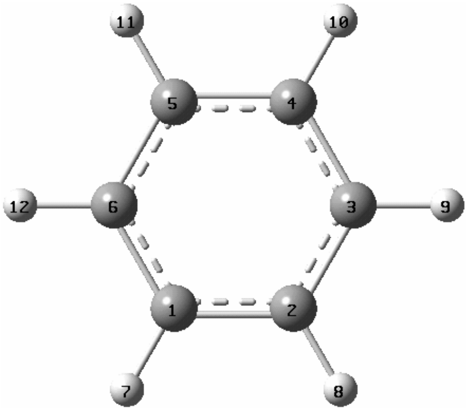

Рис. 2.2. Строение и нумерация атомов бензола.

Приведем геометрические, силовые и электрооптические параметры бензола по данным библиотеки LEV-100.

В геометрической модели бензола связи атомов углерода образовывали плоский правильный шестиугольник. Длина связей C-C модели бензола $r_1=r_2=\ldots=r_6=1,4$ Å, связей C-H $r_7=r_8=..=r_{12}=1,09$ Å, углы имели одинаковые значения $\angle\gamma(CCC)=\angle\beta(CCH)=120°$ (рис. 2.2).

Силовые параметры бензола имели следующие значения (в единицах 10^{-6} см$^{-2}$):

$U(Q_2)=11{,}095$, $U(Q_3Q_2)=U(Q_3Q_4)=U(Q_3Q_6)=0{,}835$, $U(Q_3Q_5)=U(Q_3Q_1)=-0{,}835$, $U(Q_3\gamma_{3,2})=U(Q_3\gamma_{3,4})=0{,}544$, $U(Q_3\beta_{2,8})=U(Q_3\beta_{4,9})=-0{,}397$, $U(Q_3\beta_{3,8})=U(Q_3\beta_{3,8})=0{,}115$, $U(q_9)=8{,}565$, $U(q_9\gamma_{3,4})=-0{,}016$, $U(q_9\beta_{3,9})=U(q_9\beta_{4,9})=0{,}173$, $U(\gamma_{3,4})=1{,}129$, $U(\gamma_{3,4}\gamma_{2,3})=U(\gamma_{3,4}\gamma_{4,5})=-0{,}16$, $U(\gamma_{3,4}\beta_{3,9})=U(\gamma_{3,4}\beta_{4,9})=0{,}018$, $U(\beta_{3,9})=0{,}669$, $U(\beta_{3,9}\beta_{6,7})=U(\beta_{3,9}\beta_{5,11})=-0{,}022$, $U(\beta_{3,9}\beta_{2,8})=U(\beta_{3,9}\beta_{4,10})=0{,}023$, $U(\beta_{3,9}\beta_{4,9})=-0{,}064$, $U(\beta_{3,9}\beta_{6,12})=-0{,}029$, $U(\rho_9)=0{,}643$, $U(\rho_9\rho_7)=U(\rho_9\rho_{11})=0{,}004$, $U(\rho_9\rho_8)=U(\rho_9\rho_{10})=0{,}107$, $U(\rho_9\rho_{12})=0{,}022$, $U(\rho_9\ae_{6,2,3})=U(\rho_9\ae_{4,5,6})=0{,}094$, $U(\rho_9\ae_{2,3,4})=U(\rho_9\ae_{3,4,5})=0{,}212$, $U(\rho_9\ae_{5,6,1})=U(\rho_9\ae_{6,1,2})=-0{,}025$, $U(\ae_{2,3,4})=0{,}249$, $U(\ae_{2,3,4}\ae_{6,2,3})=U(\ae_{2,3,4}\ae_{3,4,5})=0{,}171$, $U(\ae_{2,3,4}\ae_{4,5,6})=U(\ae_{2,3,4}\ae_{6,1,2})=0{,}017$, $U(\ae_{2,3,4}\ae_{5,6,1})=-0{,}06$.

Значения дипольных моментов связей С-С бензола и их производных по естественным координатам равны нулю. Дипольные моменты связей С-Н: $\mu_7=\ldots=\mu_{12}=0{,}632$ D. Производные дипольного момента связи С-Н: $\mu_9/\partial q_9=0{,}47$, $\partial\mu_9/\partial Q_3=-0{,}005$ D/Å, $\partial\mu_9/\partial\beta_{3,8}=\partial\mu_9/\partial\beta_{4,10}=0{,}161$ D/Å.

Номера связей задавались способом, предложенным выше, с одним лишь изменением: связи C_6-C_1 был присвоен не наибольший номер атома, а наименьший, т.е. номер один, так как связь номер шесть задана атомами C_5,C_6. Буквами ρ и $\ae$ обозначены координаты неплоских деформационных колебаний связей С-Н (выход связей С-Н из плоскости кольца) и С-С (скручивание кольца) соответственно.

Остальные силовые и электрооптические параметры, не приведенные здесь, принадлежат геометрически эквивалентным элементам модели бензола и их значения не отличаются от приведенных.

Электрооптические параметры цианогруппы $C_{21}N_{22}$ (рис. 2.3) были полностью заменены данными из [120] и частично скорректированы. Ниже приведены силовые (в единицах 10^{-6} см$^{-2}$) и электрооптические параметры (в единицах D и D/Å) цианогруппы в расчетной модели nЦБ. $U(Q_{22})=26{,}7$, $U(\gamma_{21,22})=0{,}41$, $U(Q_{21},Q_{22})=0{,}28$, $\mu_{22}=3{,}15$, $\partial\mu_{22}/\partial Q_{21}=0{,}15$, $\partial\mu_{21}/\partial Q_{22}=-0{,}18$, $\partial\mu_{22}/\partial Q_{22}=0{,}55$, $\partial\mu_{22}/\partial\gamma_{21,22}=0$.

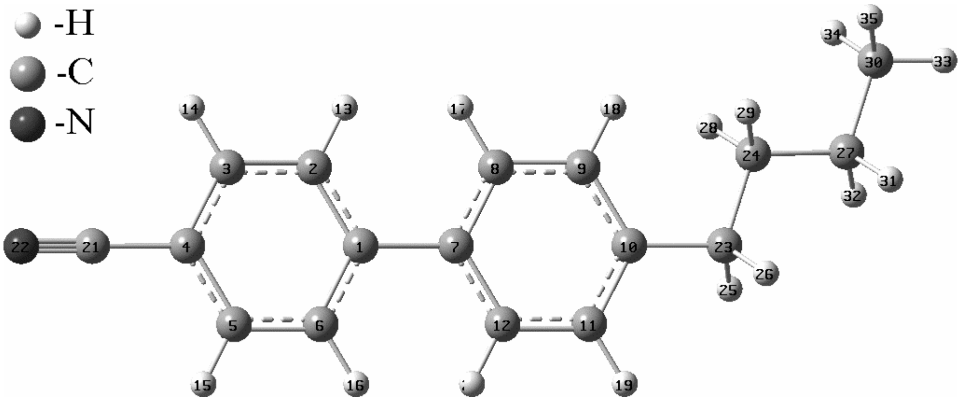

Рис. 2.3. Строение и нумерация атомов плоской модели nЦБ (n=4).

При объединении фрагментов в молекулу nЦБ силовые и электрооптические параметры в местах сшивки фрагментов (межфрагментные связи C_{21}-C_4, C_1-C_2, C_{10}-C_{23}) (рис. 2.3) были взяты из литературных данных [21, 22, 42, 38, 120, 121] и затем скорректированы.

Приведем значения силовых (в единицах 10^{-6} $см^{-2}$) и электрооптических параметров межфрагментных связей.

1. Связь C_{21}-C_4 между цианогруппой и фенильным кольцом - $U(Q_{21})=8{,}09$, $\mu_{21}=0$, $\partial\mu_{21}/\partial Q_{21}=-0{,}54$

2. Связь C_1-C_7 между фенильными кольцами - $U(Q_7)=7{,}02$, $U(\gamma_{7,8})=U(\gamma_{6,7})=0{,}9$, $\mu_7=0$, $\partial\mu_7/\partial Q_7=0$.

3. Связь C_{10}-C_{23} между алкильной группой и фенильным кольцом - $U(Q_{21})=7{,}825$, $\mu_{21}=-0{,}12$, $\partial\mu_{21}/\partial Q_{21}=-0{,}5$.

При создании моделей длинных nЦБ дополнительно моделировался алкильный фрагмент, так как длинные алканы отсутствуют в библиотеке фрагментов. При объединении коротких алканов в длинные силовые и электрооптические параметры в местах сшивки (связи С-С) были перенесены от аналогичных связей алканов и приведены выше.

Недиагональные силовые параметры данных связей и производные дипольных моментов по остальным колебательным координатам при моделировании не изменялись, и их значения по умолчанию программой LEV-100 были перенесены от объединяемых фрагментов.

2.2. Интерпретация ИК спектров 4 - алкил - 4’ – цианобифенилов

2.2.1. 4 - этил - 4’ – цианобифенил

4-этил-4’-цианобифенил (2ЦБ), как и другие низшие члены гомологического ряда nЦБ, n=1, 3 (n-число молекул атомов углерода в алкильной группе), может существовать в двух твердокристаллических (сокращенно К) полиморфных модификациях и не имеет мезофазы [50] (табл. 1.1). Согласно данным РСА [50, 53] конформации молекул в обеих твердокристаллических полиморфных модификациях различаются не значительно. В кристаллических состояниях К1, при t = - 50°С и К2, при t = 25°С, угол между плоскостями фенильных колец (φ_1) равен соответственно 0,7° и 1,5°. Угол поворота алкильной группы (φ_2), как это следует из данных РСА по 2ЦБ [50], в состоянии К1 равен 72°, в состоянии К2 равен 74° (табл. 1.3). Значение угла φ_3, задающего ориентацию группы CH_3, неизвестно. Строение молекулы 2ЦБ и колебательные координаты даны на рисунке 2.4.

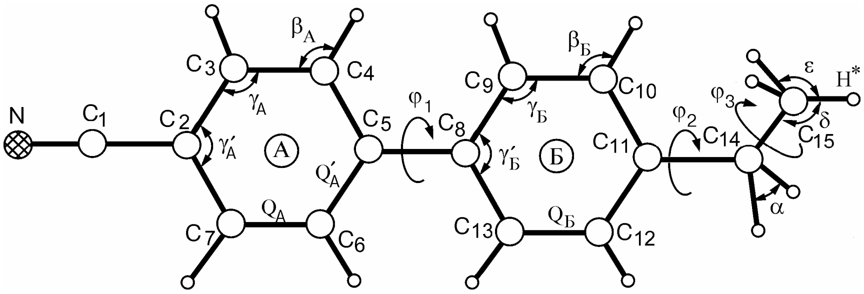

Рис. 2.4. Строение и колебательные координаты молекулы 2ЦБ
(φ_1, φ_2, $\varphi_{3\,=}$ 0°).

При моделировании спектров ИК поглощения молекулы 2ЦБ была произведена корректировка длин связей с учетом экспериментальных данных, полученных методом РСА для кристаллического состояния К2 [50]. Согласно этим данным два фенильных кольца не являются эквивалентными. Длины связей в фенильном кольце не одинаковы. Последнее обстоятельство при моделировании спектров не учитывалось: связи в кольце полагались одинаковыми по аналогии с библиотечными фрагментами, их длины брались равными усредненному по кольцу экспериментальному значению. Кольца при этом оставались не эквивалентными, см. таблицу 2.1.

Подобный выбор геометрии расчетной модели удобен при моделировании с точки зрения учета возможностей комплекса LEV-100 и, как показывает опыт аналогичных расчетов, практически не сказывается на частотах нормальных колебаний. Плоские углы построенной модели 2ЦБ не изменялись и были перенесены из используемых библиотечных фрагментов.

Таблица 2.1. Длины связей молекулы 2ЦБ (Ǻ) по данным РСА, библиотеки фрагментов и расчетной модели

	РСА, К2, t=25°С [50]	Библиотека фрагментов	Расчетная модель
$N-C_1$	1,144	1,158	1,144
C_1-C_2	1,441	1,544	1,441
C_2-C_3	1,353	1,4	1,375
C_2-C_7	1,402	1,4	1,375
C_3-C_4	1,372	1,4	1,375
C_4-C_5	1,387	1,4	1,375
C_5-C_6	1,365	1,4	1,375
C_6-C_7	1,371	1,4	1,375
C_5-C_8	1,476	1,54	1,476
C_8-C_9	1,402	1,4	1,378
C_8-C_{13}	1,366	1,4	1,378
C_9-C_{10}	1,376	1,4	1,378
$C_{10}-C_{11}$	1,356	1,4	1,378
$C_{11}-C_{12}$	1,386	1,4	1,378
$C_{12}-C_{13}$	1,382	1,4	1,378
$C_{11}-C_{14}$	1,541	1,543	1,541
$C_{14}-C_{15}$	1,306	1,543	1,306
$C_{15}-H$	–	1,093	1,093
$C_{14}-H$	–	1,099	1,099
$^{1)}C_{А,\,Б}-H$	–	1,090	1,090

$^{1)}C_{А,\,Б}$ – Н –длины связей фенильных колец "А" и "Б" (рис. 2.4)

На рисунке 2.5 приведены экспериментальный и теоретический спектры ИК поглощения 2ЦБ, измеренный в К2 состоянии при 28°С и рассчитанный для модели с торсионными углами φ_1=1,5°, φ_2=74°, φ_3=0° геометрически приближенной к реальной молекуле в данной фазе, по экспериментальным данным РСА [50].

В таблице 2.2 дана интерпретация этого экспериментального спектра на основании проведенного расчета. Из таблицы 2.2 и рисунка 2.5 видно, что опытные и рассчитанные частоты хорошо согласуются друг с другом; в большинстве случаев имеется качественное согласие пиковых интенсивностей полос рассчитанных и измеренных спектров.

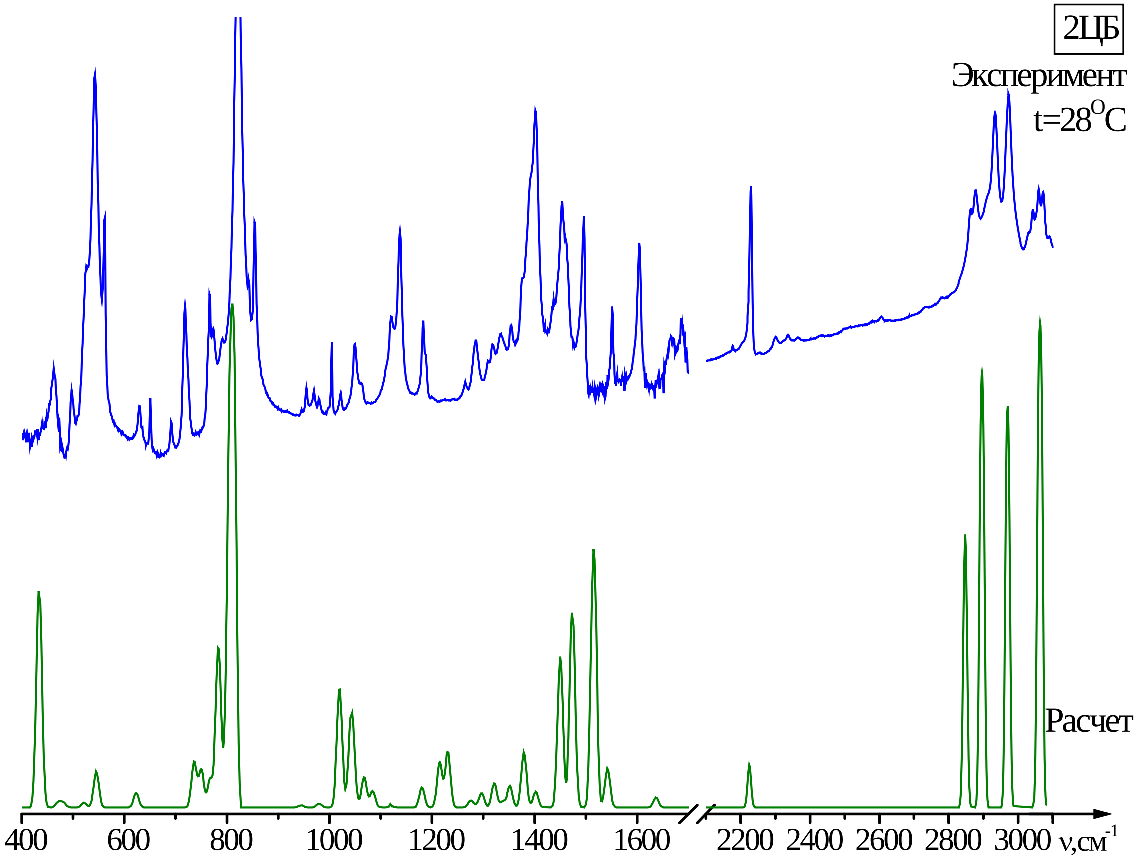

Рис 2.5. Экспериментальный (t = 28 °C, K) и теоретический ИК спектр 2ЦБ.

Как показывает расчет в ИК спектре 2ЦБ можно выделить области преимущественного нахождения различных типов колебаний. Неплоские деформационные колебания фенильных колец ρ(CC), ρ(CH), æ лежат в области 100-970 см$^{-1}$. Среди плоских деформационных колебаний типа γ(CCC), β(CCH), α(HCH) колебания типа γ(CCC) значительнее других проявляются в нормальных колебаниях в диапазоне частот от 100 до 1640 см$^{-1}$.

Деформационные колебания β(CCH) проявляются в области частот 620-1650 см$^{-1}$, причем колебания β(CCH) алкильной группы не выходят за границы области от 630 до 1400 см$^{-1}$. Ножничные колебания углов α(HCH) и ε(HCH) алкильной группы лежат в узкой области 1350-1500 см$^{-1}$. Области валентных колебаний связей CC, CN, CH между собой не пересекаются. Колебания Q(CC) дают вклад в полосы ИК спектра 2ЦБ в широком спектральном интервале 600-1600 см$^{-1}$. Валентное колебание Q(CN) лежит в области 2200-2250 см$^{-1}$. Валентные колебания q(CH) фенильных колец и алкильной группы образуют полосы в области 2800-3100 см$^{-1}$.

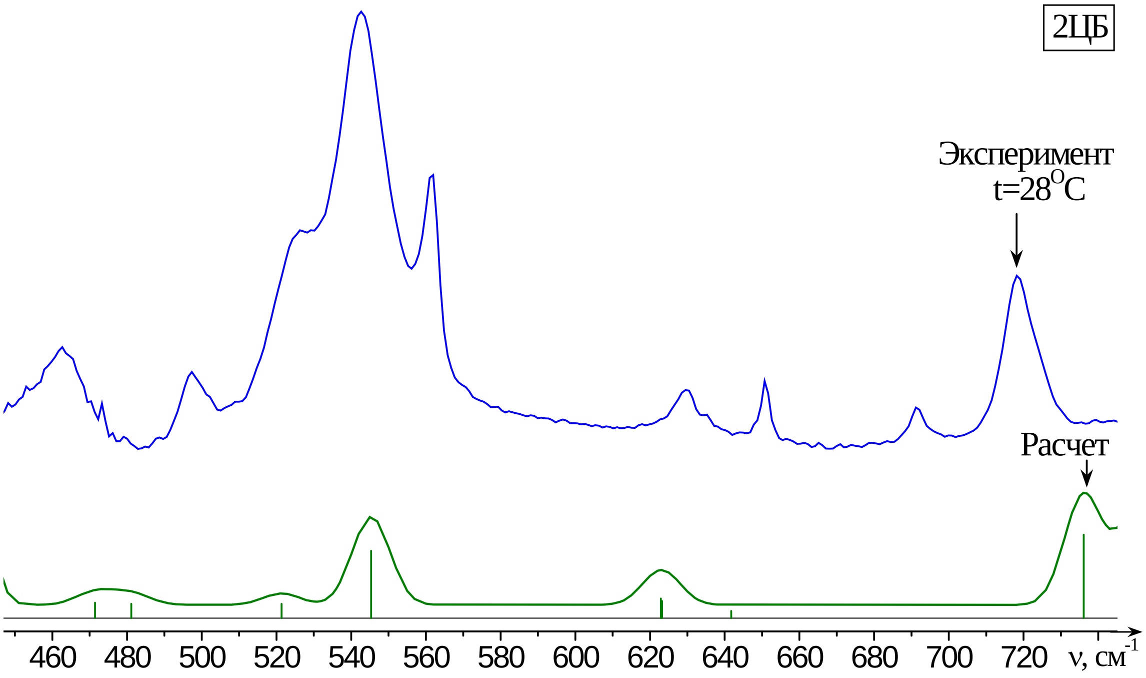

Рис. 2.6. Экспериментальный (t = 28 °C) и теоретический ИК спектр 2ЦБ в области 450-740 см$^{-1}$.

Дадим подробную интерпретацию ИК спектра 2ЦБ.

Область 450 - 580 см$^{-1}$ экспериментального ИК спектра 2ЦБ занимают две полосы средней и высокой интенсивности (рис. 2.6). Согласно расчету, длинноволновая (450 – 470 см$^{-1}$) полоса средней интенсивности образована плоской деформацией типа γ(CCC) межфрагментных связей C_1-C_2, C_5-C_8, C_{11}-C_{14}.

Коротковолновая (470 – 580 см$^{-1}$) полоса высокой интенсивности имеет сложный контур из четырех пиков и относится преимущественно к неплоским деформационным колебаниям типа ρ(CC), γ(CCN) цианобифенильного фрагмента. Анализ рассчитанных и измеренных спектров показал, что спектральные характеристики (частота, интенсивность) колебаний, принадлежащих данной области спектра, чувствительны к конформационной подвижности молекул и межмолекулярному взаимодействию.

В области 620 - 660 см$^{-1}$ экспериментального спектра наблюдается полоса слабой интенсивности со сложным контуром, состоящим из трех пиков (рис. 2.6). Составляющие этого контура большей частью относятся к колебаниям плоских деформационных координат бифенильного фрагмента γ(CCC) и β(CCH) ближайших к межфрагментным связям C_1-C_2, C_5-C_8, C_{11}-C_{14} и содержащих их. Изменение конформации рассчитываемых моделей 2ЦБ проявляется в изменении интенсивностей пиков этой полосы.

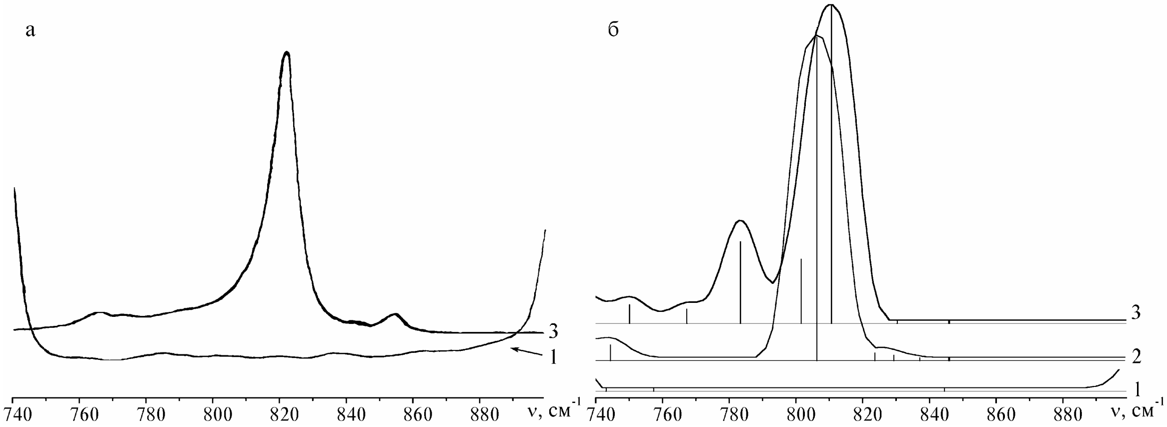

Рис. 2.7. Экспериментальные (а) и теоретические (б) ИК спектры бифенила (1), бифенильного фрагмента (2) и 2ЦБ (3) в области 740-900 см$^{-1}$.

Область 680 – 730 см$^{-1}$ содержит две полосы слабой и средней интенсивности с максимумами 690 и 719 см$^{-1}$ соответственно (рис. 2.6). Согласно расчету в этой области имеется два колебания, которые являются характеристичными по формам и относятся к колебаниям неплоских деформационных координат æ и ρ(CC) бифенильного фрагмента, где æ координата скручивания фенильных колец, а ρ(СС) координата выхода связей C_1-C_2, C_5-C_8, C_{11}-C_{14} из их плоскости. Конформационная подвижность фенильных колец влияет на частотное положение пиков данных полос.

Область 760-860 см$^{-1}$ занимает интенсивная полоса со сложным контуром, имеющим множество пиков. Эта полоса является самой интенсивной в спектре 2ЦБ и анализ ее вызывает интерес. По результатам [122], при сравнении измеренных спектров бифенила и его производных 2ЦБ и 5ЦБ, эта полоса была отнесена колебаниям алкильной группы и цианогруппы. Отсутствие полосы 760-860 см$^{-1}$ в измеренном спектре бифенила (1) и её наличие в спектре 4-этил-4’-цианобефенила (3) подтверждало в [122] данное отнесение (рис. 2.7а).

В рассчитанном спектре 2ЦБ в этой области находятся 7 колебаний с различной частотой (рис. 2.7б, табл. 2.2). Приближения, заложенные в фрагментарном методе расчета, не позволяют дать однозначное и уверенное отнесение близкорасположенных пиков этой полосы. Почти все составляющие этой полосы относятся к деформационным колебаниям, делокализованным по координатам ρ(СН), ρ(СС), γ(ССС), β(ССН) бифенильного и алкильного фрагмента.

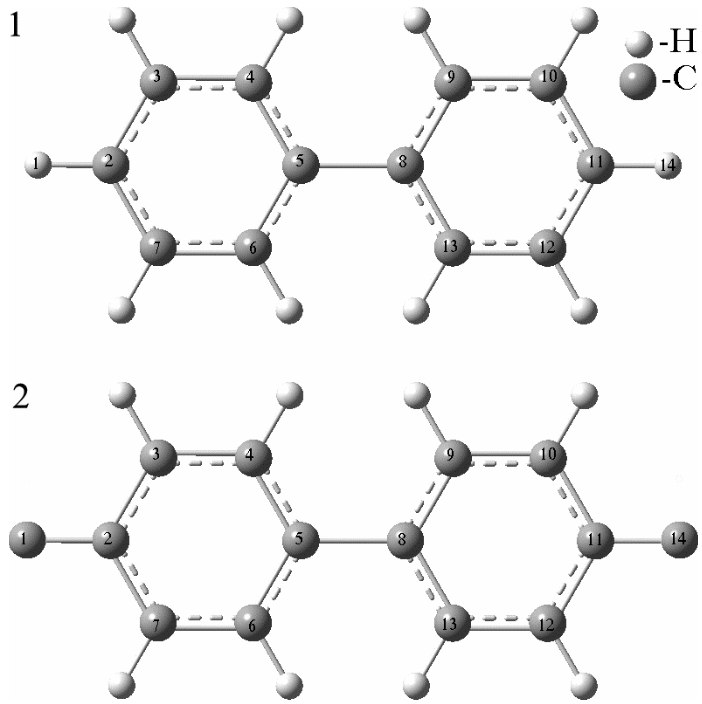

Рис.2.8. Плоские модели бифенила (1) и бифенильного фрагмента 2ЦБ (2).

Центральные составляющие этой полосы соответствуют колебаниям, вклад в которые помимо деформационных дают валентные координаты Q(CC) межфрагментных связей C_1-C_2, C_5-C_8, C_{11}-C_{14}.

Исключением является пик 854 см$^{-1}$, который является характеристическим по форме и частоте, и относится к неплоскому деформационному колебанию ρ(CH) бифенильного фрагмента, где ρ(CH) координата, описывающая выход связи CH из плоскости фенильных колец. При внимательном анализе форм колебаний было обнаружено, что все они включают в себя колебательные координаты межфрагментных связей. Был проведен дополнительный анализ этой полосы по аналогии с [122]. Для этого, помимо 2ЦБ, дополнительно были созданы модели бифенила (1) и бифенильного фрагмента (2), полученного из 2ЦБ "отрезанием" алкильной группы и атома азота, таким образом, чтобы остались межфрагментные связи C_1-C_2, C_{11}-C_{14} (рис. 2.8). Были рассчитаны ИК спектры полученных моделей.

На рисунке 2.7б представлены рассчитанные спектры бифенила (1), бифенильного фрагмента с межфрагментными связями (2) (рис. 2.8) и 2ЦБ (3) в области 760-860 см$^{-1}$. Так же, как и в измеренных спектрах бифенила и 2ЦБ (рис. 2.7а), в рассчитанных спектрах, в этой области, наблюдается наличие сложной интенсивной полосы в спектре 2ЦБ (3) и её отсутствие в спектре бифенила (1) (рис. 2.7б). Расчет спектра бифенильного фрагмента - (2) с межфрагментными связями C_1-C_2, C_{11}-C_{14}, так же, как и 2ЦБ дает интенсивную полосу в этой области. Этот факт свидетельствует, что присутствие полосы 760-860 см$^{-1}$ в спектре 2ЦБ в большей степени определяется участием колебаний межфрагментных связей C_1-C_2, C_{11}-C_{14}, а не наличием алкильной группы и цианогруппы.

Заметим также, что связь C_5-C_8 между фенильными кольцами бифенила близка своими параметрами связям C_1-C_2, C_{11}-C_{14} бифенильного фрагмента, однако её колебания не участвуют в формировании полосы 760-860 см$^{-1}$. Результаты расчета показали влияние конформации алкильной группы на спектральные характеристики частот ν_{22}=783 см$^{-1}$, ν_{24}=811 см$^{-1}$.

Область 940-990 см$^{-1}$ занимает широкая полоса слабой интенсивности, имеющая четыре пика 944, 954, 969, 979 см$^{-1}$ (рис. 2.9). По данным расчета эта полоса образована пятью составляющими. Длинноволновая часть этой полосы, содержащая три пика, относится к неплоским колебаниям ρ(CH) обоих фенильных колец и содержит четыре составляющих.

Коротковолновый пик преимущественно относится к деформационным колебаниям угла CCH алкильной группы. Кроме этого, в форму колебания дает вклад координата растяжения связи Q($C_{14}C_{15}$) (табл. 2.2).

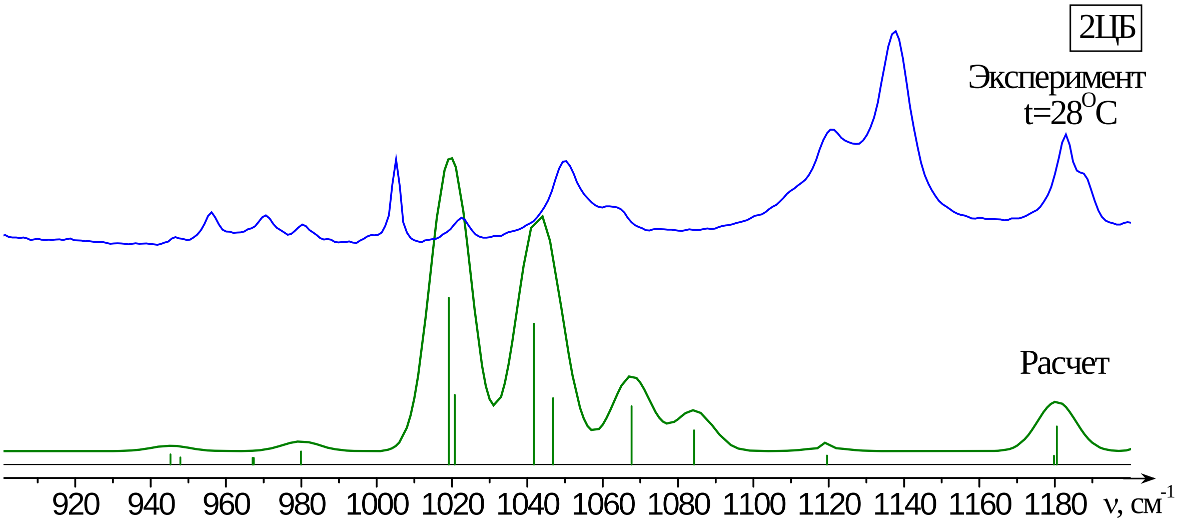

Рис. 2.9. Экспериментальный (t = 28 °C) и теоретический ИК спектр 2ЦБ в области 900-1200 см$^{-1}$.

В области 1000-1070 см$^{-1}$ измеренного спектра находятся три близкорасположенных полосы (рис. 2.9). Длинноволновая полоса с пиком 1004 см$^{-1}$ является самой острой и узкой в спектре 2ЦБ. По результатам расчета эта полоса преимущественно принадлежит плоским деформационным колебаниям γ(CCC) фенильных колец. В меньшей степени в эту полосу дают вклад колебания фенильных колец β(CCH). Оставшиеся две полосы также главным образом относятся к деформационным колебаниям фенильных колец γ(CCC), β(CCH) и имеют значительную делокализацию колебаний. В длинноволновый пик 1049 см$^{-1}$, относящийся к расчетным частотам 1042, 1047 см$^{-1}$, дополнительно дают вклад валентные колебания Q(CC) колец, межфрагментных связей и деформационные колебания β(CCH) алкильной группы (табл. 2.2).

В спектре ИК поглощения 2ЦБ при 28°C в области 1100-1200 см$^{-1}$ имеется две полосы 1100-1140 см$^{-1}$ и 1170-1190 см$^{-1}$, имеющие дублетную структуру (рис.2.9). Согласно расчету в этой области четыре частоты колебаний средней интенсивности. Колебания принадлежат исключительно деформационным колебаниям с изменением угла CCH. В соответствии с расчетом длинноволновая полоса 1100-1140 см$^{-1}$ состоит из двух компонент с частотами ν_{38}=1084 см$^{-1}$ и ν_{39}=1120см$^{-1}$. (табл.2.2). Пик 1118 см$^{-1}$ длинноволновой полосы принадлежит колебаниям алкильной группы δ(CCH) и β(CCH). В коротковолновый пик этой полосы 1137 см$^{-1}$ дополнительно дают вклад деформационные колебания β(CCH) фенильного кольца "Б" ближайшего к алкильной группе (рис.2.9). Коротковолновая полоса принадлежит деформационным колебаниям β(CCH) только фенильных колец, причем длинноволновый пик относится к колебаниям фенильного кольца соседнего с алкильной группой, а коротковолновый относится к кольцу, ближайшему к цианогруппе.

Таблица 2.2. Измеренные(28 ^{0}C) и рассчитанные частоты ИК спектров 2ЦБ и их интерпретация

№	Эксп. ν, см$^{-1}$	Теор. ν_1, см$^{-1}$	Форма колебания $^{1)}$
1	—	88	$\gamma_{\text{А}}(C_5C_8C)$
2		102	$\rho_{\text{А}}(CC)$, $\gamma(CCN)$, $æ_{\text{Б}}$, $æ_{\text{А}}$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$
3		179	$\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\gamma(CCN)$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, γ, $\gamma_{\text{Б}}(C_{11}C_{14}C)$
4		227	$\gamma(CCN)$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $æ_{\text{Б}}$
5		273	$\rho_{\text{А}}(CC)$, $\gamma_{\text{Б}}(C_{11}C_{14}C)$, γ, $\gamma_{\text{А}}(C_5C_8C)$, $\gamma_{\text{А}}(C_1C_2C)$, $\gamma(CCN)$
6		311	$\gamma(CCN)$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $æ_{\text{А}}$, $\rho_{\text{А}}(CC)$
7		352	$\gamma_{\text{А}}(C_1C_2C)$
8		368	$\gamma_{\text{А}}(C_1C_2C)$, $\gamma(CCN)$, $æ_{\text{Б}}$, γ, $\gamma_{\text{А}}(C_5C_8C)$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, $æ_{\text{А}}$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$
9		402	$æ_{\text{Б}}$
10		403	$æ_{\text{А}}$
11		434	$\gamma(CCN)$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $æ_{\text{А}}$, $æ_{\text{Б}}$
12	462	472	$\gamma_{\text{Б}}(C_5C_8C)$, $\gamma_{\text{А}}(C_1C_2C)$, $\gamma_{\text{Б}}(C_{11}C_{14}C)$, $\gamma'_{\text{А}}$
13	497	481	$\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\gamma(CCN)$, $æ_{\text{Б}}$, $\rho_{\text{А}}(CC)$
14	526	521	$\rho_{\text{А}}(CC)$, $\gamma(CCN)$, $æ_{\text{А}}$, $æ_{\text{Б}}$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$
15	542	545	$\rho_{\text{А}}(CC)$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $æ_{\text{А}}$, $\gamma(CCN)$, $æ_{\text{Б}}$
—	561	—	
16	630	623	$\gamma_{\text{А}}$, $\gamma_{\text{Б}}$, $\beta'_{\text{А}}$, $\beta'_{\text{Б}}$
17	635	623	γ, $\gamma'_{\text{Б}}$, , $\gamma_{\text{Б}}(C_{11}C_{14}C)$, $Q(C_{11}C_{14})$, $\gamma_{\text{Б}}$, $æ_{\text{Б}}$
18	650	642	$\gamma_{\text{Б}}$, $\gamma_{\text{А}}$, $\beta'_{\text{Б}}$, $\beta'_{\text{А}}$

№	Эксп. ν, см$^{-1}$	Теор. ν_1, см$^{-1}$	Форма колебания 1)
19	690	736	$æ_{Б}, \rho_{Б}(CC)$
20	718	750	$æ_{А}, \rho_{А}(CC)$
21	766	767	$\gamma'_{А}, \gamma_{А}, \gamma'_{Б}, \gamma_{А}(C_5C_8C)$
22	772	783	$\rho_{Б}(CH), \beta', \delta, æ_{Б}, \rho_{Б}(CC), \rho_{А}(CH)$
23	790	802	$\gamma'_{Б}, \delta, Q(C_{11}C_{14}), \gamma_{Б}, \gamma_{Б}(C_5C_8C), \gamma_{Б}(C_{11}C_{14}C), \gamma'_{А}$
24	821	811	$Q(C_5C_8), Q'_{А}, \gamma_{А}, \gamma_{А}(C_1C_2C)$
25	842	830	$\rho_{А}(CH), \rho_{Б}(CH), \rho_{А}(CC), \rho_{Б}(CC), æ_{Б}, \delta$
26	854	846	$\rho_{Б}(CH)$
27		846	$\rho_{А}(CH)$
28	944	945	$\rho_{Б}(CH), \rho_{А}(CH)$
29	954	948	$\rho_{А}(CH), \rho_{Б}(CH)$
30	969	967	$\rho_{Б}(CH)$
31		967	$\rho_{А}(CH)$
32	979	980	$\delta, Q(C_{14}C_{15}), \beta, \beta'$
33	1004	1019	$\gamma_{Б}, \beta'_{Б}$
34	1021	1021	$\gamma_{А}, \beta'_{А}, \beta'_{А}$
35	1049	1042	$\gamma'_{Б}, \beta'_{Б}, \gamma'_{А}, \beta_{А}, Q(C_{14}C_{15}), Q'_{Б}, \gamma_{А}, \gamma_{Б}, \gamma_{Б}(C_8C_5C), Q_{Б}$
36		1047	$\delta, \beta, \beta_{Б}$
37	1063	1068	$\gamma_{А}(C_5C_8C), \beta_{А}, \beta'_{А}$
38	1120	1084	β, δ
39	1137	1120	$\beta, \delta, \beta'_{Б}, \beta_{Б}$
40	1182	1180	$\beta'''_{Б}, \beta_{Б}$
41	1187	1181	$\beta'_{А}, \beta_{А}$
42	—	1215	$Q(C_{11}C_{14}), \gamma'_{Б}, \beta, \gamma_{Б}, \beta'$
43	—	1231	$\beta_{А}, \gamma'_{А}, Q(C_1C_2), \gamma_{А}$
44	1265	1275	$\beta', \delta, \beta'_{А}, Q_{Б}$
45	1285	1286	$Q(C_5C_8), \beta_{А}, \beta_{Б}, \gamma'_{Б}, \gamma'_{А}$
46	1308	1297	β', δ
47		1299	$\beta'_{А}, \beta_{А}, \beta'_{Б}, \beta_{Б}$
48	1318	1318	$\beta'_{Б}, \beta_{Б}, \beta'_{А}$
49		1322	$\beta_{А}, \beta'_{Б}, \beta_{Б}, \beta, Q'_{Б}, Q'_{А}$
50	1333	1338	$\beta', \beta, \varepsilon, \delta$
51	1354	1352	$\beta'_{А}, \beta, \beta'_{А}, \beta', \beta'_{Б}, \beta_{Б}$
52	1375 1390	1379	ε, δ
53	1402	1402	$\beta'_{Б}, \beta, \beta_{Б}, \beta'_{А}, \beta_{А}$
—	1437	—	—
54	1453	1450	α, ε
55	1462	1458	ε
56		1474	α, ε
57	1496	1515	$\beta_{Б}, \beta'_{Б}, \beta_{А}, \beta'_{А}$
58	1551	1542	$\beta_{А}, \beta'_{А}, \beta'_{Б}$
59	1604	1581	$\beta_{А}, \beta'_{А}, Q'_{А}, \gamma_{А,Б}(C_5C_8C), \beta_{Б},Q'_{Б}, \gamma'_{А}, \gamma'_{Б}$
60		1595	$\beta, Q'_{А}, \beta_{А}, \beta_{Б}, Q'_{Б}, \gamma_{Б}(C_{11}C_{14}C)$
61		1637	$\beta'_{Б}, \beta'_{А}\ Q_{Б}, \gamma'_{А}, \gamma'_{Б}, \beta_{Б}$
62		1644	$\beta'_{А}, \beta'_{Б}, \gamma'_{А}, \gamma'_{Б}, Q(C_8C_5), Q_{Б}, Q'_{А}$

№	Эксп. ν, см$^{-1}$	Теор. ν_1, см$^{-1}$	Форма колебания 1)
—	1667	—	—
—	1687	—	—
—	1910	—	—
—	1934	—	—
63	2229	2225	Q(CN), Q(C_1C_2)
64	2862	2847	q(CH)
65	2878	2894	$q_{\text{К}}$(CH)
66	2909	2898	q(CH)
67	2933	2969	$q_{\text{К}}$(CH)
68	2972	2970	$q_{\text{К}}$(CH)
69		3056	$q_{\text{А}}$(CH)
70	3027	3056	$q_{\text{Б}}$(CH)
71	3041	3059	$q_{\text{А}}$(CH)
72	3059	3060	$q_{\text{Б}}$(CH)
73	3071	3064	$q_{\text{А}}$(CH)
74		3064	$q_{\text{Б}}$(CH)
75	3090	3067	$q_{\text{А}}$(CH)
76		3067	$q_{\text{Б}}$(CH)

1) Обозначения естественных колебательных координат соответствуют принятым в [21]. Q - валентное колебание связи CC, q – CH; ε –деформационное колебание HCH в группе CH_3, α - ножничное колебание HCH в группе CH_2, β - деформационное колебание угла CCH в группе CH_3, δ – CCH в группе CH_2, γ – деформационное колебание угла CCC. Буквами ρ и æ обозначены координаты неплоских деформационных колебаний (выход связей C-H и C-C из плоскости кольца и скручивание кольца соответственно). Штрихом отмечены колебания структурных элементов молекулы, ближайших к связям C_1–C_2, C_5–C_8, C_{11}–C_{14}, но не содержащих их. Индексами А, Б отмечены колебания фенильных колец, индексом К – колебания группы CH_3. Формы колебаний даны в порядке убывания их вкладов в частоту.

В области 1260-1360 см$^{-1}$ размещаются шесть близкорасположенных пиков слабой интенсивности. В рассчитанном спектре в этой области находится восемь частот колебаний той же интенсивности. Наибольший вклад в колебания этой области дают координаты деформации углов CCH. Самый интенсивный в этой области пик относится к колебанию с частотой 1285 см$^{-1}$, делокализованому по деформационным координатам β(CCH) фенильных колец и γ′(CCC) ближайших к межфрагментным связям фенильных колец, однако наибольший вклад в это колебание дает валентная координата связи C_5 - C_8.

Область 1360–1500 см$^{-1}$ экспериментального ИК спектра *2*ЦБ занимают три близкорасположенных узких полосы сильной и средней интенсивности.

Полоса сильной интенсивности в области 1360–1410 см$^{-1}$ имеет два максимума (рис.2.10). В соответствии с данными расчетов менее интенсивный длинноволновый пик ν=1378 см$^{–1}$ локализован по деформационным колебаниям ε(HCH), δ(CCH) группы CH_3 (табл. 2.2). Более интенсивный коротковолновый пик ν=1398 см$^{–1}$ принадлежит деформационным колебаниям β(CCH) всей молекулы. Соседняя к ней, полоса чуть меньшей интенсивности в области 1430 – 1470 см$^{-1}$ имеет сложную форму, в которой выделяются два крайних плеча с частотами 1453 см$^{-1}$, 1462 см$^{-1}$.

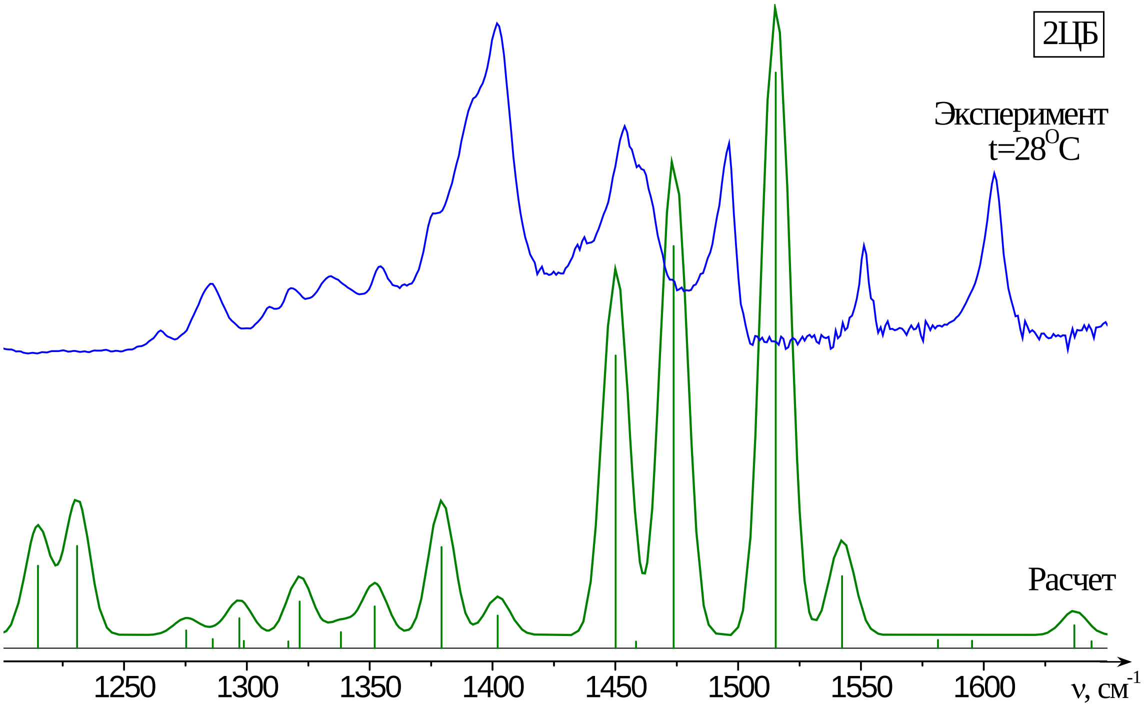

Рис. 2.10. Экспериментальный (t = 28 °C) и теоретический ИК спектр 2ЦБ в области 1200-1650 см$^{-1}$.

Эта область, в которой проявляются ножничные колебания алкильной группы ε(HCH) и α(HCH). Согласно расчету полоса состоит из трех составляющих, характеристичных по форме и локализованных по колебаниям ε(HCH) и α(HCH).

Крайняя в области 1360–1500 см$^{-1}$ коротковолновая полоса 1480 – 1500 см$^{-1}$ имеет один пик средней интенсивности 1496 см$^{-1}$, который образован одной составляющей. Эта полоса отнесена к деформационным колебаниям β(CCH) фенильных колец. (табл. 2.2). Преимущественный вклад в полосу дают колебания кольца, ближайшего к цианогруппе. Рядом находится полоса слабой интенсивности с пиком 1550 см$^{-1}$, которая также относится к деформационным колебаниям β(CCH) фенильных колец, однако в нее преимущественный вклад дают колебания кольца, ближайшего к алкильной группе.

В области 1590-1615 имеется полоса средней интенсивности с пиком 1604 см$^{-1}$. Результаты расчета показывают, что она состоит из четырех составляющих и относится в основном к деформационным β(CCH) и валентным Q(CC) колебаниям фенильных колец.

Полосы в области 1650-2000 см$^{-1}$ измеренного ИК спектра 2ЦБ не относятся к фундаментальным колебаниям и, естественно, их нет в рассчитанном спектре 2ЦБ.

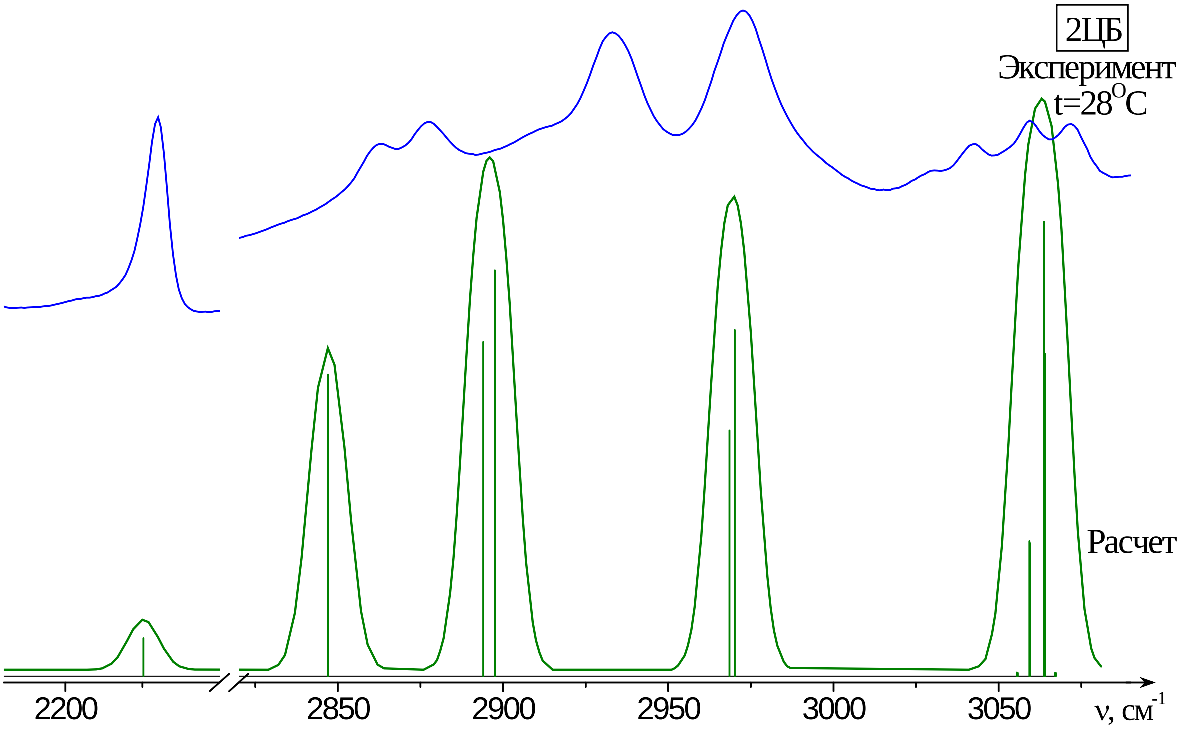

Рис. 2.11. Экспериментальный (t = 28 °C) и теоретический ИК спектр 2ЦБ в области 2200-3100 см$^{-1}$.

В области 2215-2235 см$^{-1}$ экспериментального ИК спектра 2ЦБ содержится интенсивная полоса (рис. 2.11). В рассчитанных спектрах ей соответствует валентное колебание Q(CN), характеристическое по частоте и форме для всего гомологического ряда nЦБ.

В области 2800-3100 см$^{-1}$ проявляются валентные колебания q(CH) молекулы 2ЦБ (рис.2.11). При интерпретации рассчитанного в этой области ИК спектра 2ЦБ проводилось разделение валентных колебаний q(CH) алкильных групп CH_3 и CH_2, колец А и Б бифенила. Все колебания являются характеристическими по частоте и форме в гомологическом ряду nЦБ. Широкая полоса 2800-3000 см$^{-1}$ состоит из четырех пиков 2862, 2878, 2934 и 2971 см$^{-1}$ сильной интенсивности. В рассчитанном спектре 2ЦБ в этой области пять составляющих, которые относятся к валентным колебаниям алкильной группы. Валентные колебания q(CH) группы CH_2 преимущественно лежат в длинноволновой части полосы, к ним относятся две расчетные составляющие 2862, 2909 см$^{-1}$. Валентные колебания q_K(CH) группы CH_3 занимают коротковолновую часть полосы и образуют три составляющие 2878, 2933, 2972 см$^{-1}$.

В коротковолновой части спектра (3000-3100 см$^{-1}$) имеется широкая полоса со сложным контуром. В измеренной полосе визуально можно выделить пять составляющих 3027, 3041, 3059, 3071, 3090 см$^{-1}$ средней интенсивности. В рассчитанном спектре к этой полосе отнесены восемь частот колебаний, которые принадлежат ароматическим связям С-Н (табл.2.2).

2.2.2. 4 - бутил - 4’ – цианобифенил

4-бутил-4’-цианобифенил (4ЦБ) обладает тремя твердокристаллическими модификациями [45] и образует мезофазу только при охлаждении [52] (табл. 1.1). Расчетная модель 4ЦБ была создана с учетом данных РСА о молекулярной структуре кристаллического 4ЦБ.

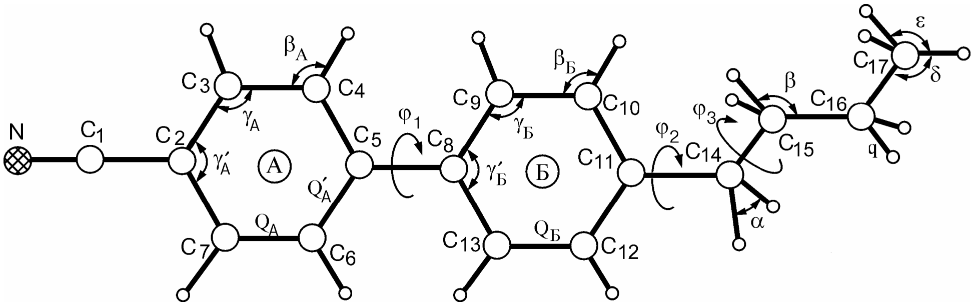

Рис. 2.12. Строение и колебательные координаты молекулы 4ЦБ (φ_1,…, φ_5 = 0°).

В главе 1 приведена экспериментальная структура 4 - бутил - 4’ - цианобифенила, полученная с помощью рентгеноструктурного анализа при t=25°C [52], согласно которому угол между плоскостями фенильных колец (φ_1) составлял 40,5°, угол поворота алкильной группы относительно плоскости кольца (φ_2) равнялся -8°, угол закручивания алкильной группы вокруг связи C(14) – C(15) (φ_3) составил -5°(рис 2.12).Угол закручивания алкильной группы (φ_4) вокруг связи C(15) – C(16) вследствие беспорядочного положения концевых атомов C_{16}, C_{17} в кристалле 4ЦБ имел два значения -41°-(1), -98°-(2), которые согласно [52] определены с меньшей достоверностью, чем остальные. Силовые и электрооптические параметры модели 4ЦБ были перенесены от фрагментов и имели значения, приведенные выше (§ 2.1).

С учетом экспериментальных данных была проведена корректировка длин связей, значения которых при "сшивке" молекулы 4ЦБ по умолчанию были перенесены от фрагментов. Связи в кольце полагались одинаковыми по аналогии с библиотечными фрагментами, их длины брались равными усредненному по кольцу экспериментальному значению. Кольца при этом остались эквивалентными друг другу и библиотечным, см. таблицу 2.3.

Таблица 2.3. Длины связей молекулы 4ЦБ (Å)

	РСА, t=25°C [52]	Расчетная модель
N – C_1	1,134	1,134
C_1 – C_2	1,46	1,46
C_2 – C_3	1,4	1,4
C_2 – C_7	1,4	1,4
C_3 – C_4	1,4	1,4
C_4 – C_5	1,4	1,4
C_5 – C_6	1,39	1,4
C_6 – C_7	1,42	1,4
C_5 – C_8	1,52	1,52
C_8 – C_9	1,39	1,4
C_8 – C_{13}	1,41	1,4
C_9 – C_{10}	1,39	1,4
C_{10} – C_{11}	1,39	1,4
C_{11} – C_{12}	1,43	1,4
C_{12} – C_{13}	1,41	1,4
C_{11} – C_{14}	1,52	1,52
C_{14} – C_{15}	1,52	1,52
C_{15} – C_{16}	1,547	1,547
1)C_{16} – C_{17}	1,48 (1)	1,48
C_{16} – C_{17}	1,43 (2)	—
C_{17} – H		1,093
C_{14-16} -H	—	1,099
2)$C_{А, Б}$ – H		1,090

1) два значения длины связи C_{16} – C_{17} приведены вследствие присутствия неупорядоченности атомов C_{16}, C_{17} в кристаллах 4ЦБ и получены в [52] с меньшей достоверностью.

2) $C_{А, Б}$ – H – длины связей фенильных колец "А" и "Б" (рис.2.12)

На рисунке 2.13 приведены экспериментальный и теоретический спектры ИК поглощения 4ЦБ. Спектр твердокристаллического (К) образца измерен при 28°С, рассчитанный спектр принадлежит модели, геометрически близкой к реальной молекуле в К фазе с торсионными углами φ_1=40,5°, φ_2=-8°, φ_3=-5°, φ_4=-41.

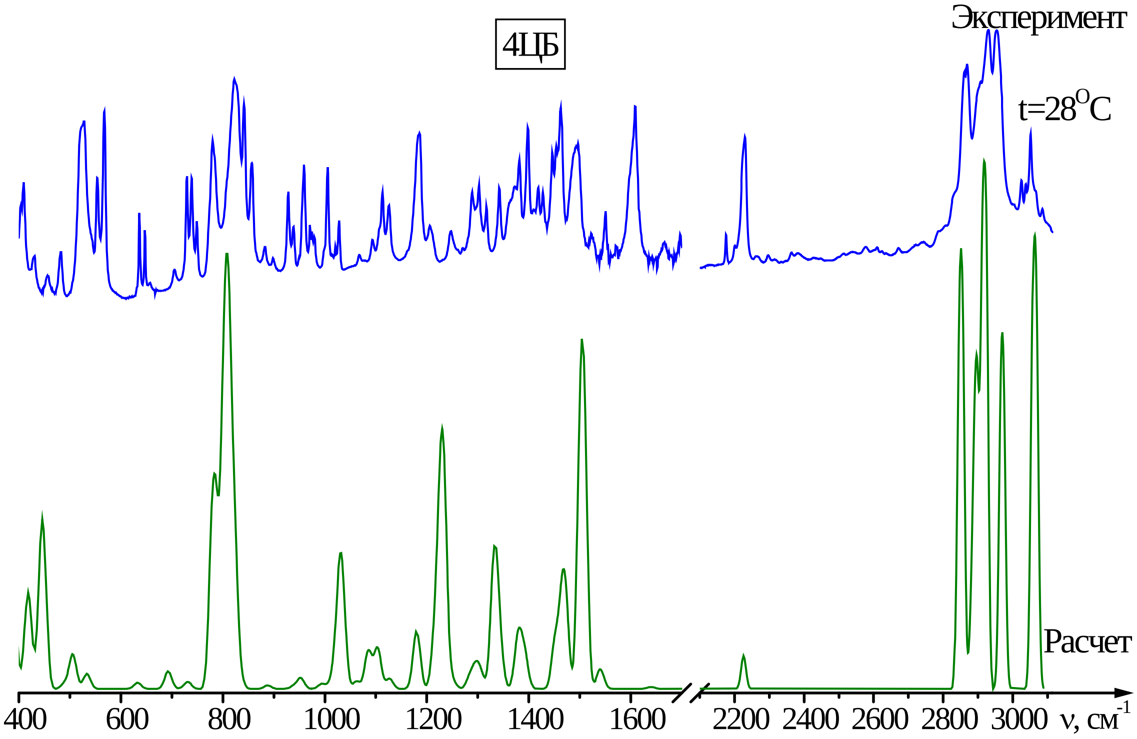

Рис 2.13. Экспериментальный (t = 28 °C, K) и теоретический ИК спектры 4ЦБ.

В таблице 2.4 дана интерпретация экспериментального спектра кристаллического 4CB при t=28°C на основании проведенного расчета. Опытные и рассчитанные частоты хорошо согласуются друг с другом; в большинстве случаев имеется качественное согласие пиковых интенсивностей полос рассчитанных и измеренных спектров (рис.2.13, табл. 2.4).

Различные типы колебаний имеют распределение в ИК спектре по определенным областям, которые в большинстве случаев перекрываются между собой. Колебания одного типа, но принадлежащие структурно -различным фрагментам (в нашем случае бутильному или бифенильному) в большинстве случаев смешаны или близко расположены в спектре. Выделим области частот ИК спектра, характерные для каждого типа колебаний в 4ЦБ. Так неплоские деформационные колебания фенильных колец ρ(CC), ρ(CH), æ проявляются в области 100-970 см$^{-1}$. Плоское деформационное колебание типа γ(CCC) дает вклад частоты от 100 до 1640 см$^{-1}$. Подробная интерпретация полос 4ЦБ (таблица 2.4) показывает, что вклад колебаний γ(CCC) бутильного и бифенильного фрагмента осуществляется в различные области ИК спектра, которые перекрываются между собой. Колебания γ(CCC) бутильного фрагмента занимают низкочастотную область спектра от 100 до 1100 см$^{-1}$, меньшую, чем область колебаний γ(CCC) бифенильного фрагмента и поэтому полностью смешаны с его колебаниями. Плоские деформационные колебания γ(CCC), дающие вклад в частоты выше 1100 см$^{-1}$, полностью относятся к колебаниям бифенильного фрагмента. Колебания типа β(CCH) в бифенильном фрагменте встречаются в области частот 610-1640 см$^{-1}$. Колебания β(CCH) и δ(CCH) алкильных групп CH_3, CH_2 смешаны и не имеют четкого разделения в спектре, эти колебания не выходят за границы области 700-1400 см$^{-1}$. Области частот ножничных колебаний α(HCH) и ε(HCH) алкильной группы пересекаются. Колебания ε(HCH) группы CH_2 попадают в область 1370-1500 см$^{-1}$, колебания α(HCH) локализованы в области 1450-1500 см$^{-1}$. Среди валентных колебаний Q(CC), Q(CN), q(CH) наибольшую спектральную делокализованность имеют колебания Q(CC). Валентные колебания фенильных колец $Q_{\text{А,Б}}$(CC) проявляются в частотной области 1020-1600 см$^{-1}$, бутильного радикала в области 990-1070 см$^{-1}$, колебания межфрагментных связей C_1-C_2, C_5-C_8, C_5-C_8 обнаруживают себя в области 820-2230 см$^{-1}$ ИК спектра 4ЦБ. Валентное колебание цианогруппы Q(CN) дает вклад в область частот 2200-2250 см$^{-1}$, колебания q(CH) 4ЦБ проявляются в спектральной области 2800-3100 см$^{-1}$.

Таблица 2.4. Измеренные(28 ^{0}C) и рассчитанные частоты ИК спектров 4ЦБ и их интерпретация

.

№	Эксп. ν, см$^{-1}$	Теор. ν_1, см$^{-1}$	Форма колебания $^{1)}$
1		94	$\rho_{\text{Б}}(CC)$, γ, $\gamma_{\text{Б}}(CC_{11}C_{14})$, æ$_{\text{Б}}$, $\gamma_{\text{А}}(CC_5C_8)$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, æ$_{\text{А}}$, $\gamma(CCN)$
2		133	$\rho_{\text{А}}(CC)$, $\gamma_{\text{Б}}(CC_8C_5)$, æ$_{\text{Б}}$, $\gamma_{\text{А}}(CC_5C_8)$, æ$_{\text{А}}$, $\gamma(CCN)$
3		196	γ, $\gamma'_{\text{Б}}$, $\gamma_{\text{Б}}(CC_{11}C_{14})$, $\gamma'_{\text{А}}$, $\gamma_{\text{А}}(CC_5C_8)$
4		200	$\gamma(CCN)$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, æ$_{\text{Б}}$, $\rho_{\text{А}}(CC)$
5		261	$\gamma_{\text{Б}}(CC_{11}C_{14})$, γ, $\rho_{\text{А}}(CC)$, $\gamma(CCN)$
6		308	$\gamma(CCN)$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, æ$_{\text{А}}$
7		314	$\rho_{\text{Б}}(CC)$, γ, $\gamma(C_{11}C_{14}C)$, $\gamma'_{\text{А}}$, $\gamma(CC_1C_2)$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, æ$_{\text{А}}$, $\gamma(CCN)$
8		328	$\gamma(C_1C_2C)$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\gamma(CC_1C_2)$
9		387	$\rho_{\text{Б}}(CC)$, æ$_{\text{Б}}$, $\gamma(CC_1C_2)$, $\gamma_{\text{А}}(CC_5C_8)$
10	402	396	æ$_{\text{А}}$
11	409	397	æ$_{\text{Б}}$
12	429	418	γ, $\gamma(C_{11}C_{14}C)$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, æ$_{\text{А}}$, $\gamma(CCN)$

№	Эксп. ν, см$^{-1}$	Теор. ν_1, см$^{-1}$	Форма колебания 1)
13	455	446	γ(CCN), $\rho_{А}$(CC)
14	481	490	$\gamma'_{А}$, γ(C$_{11}$C$_{14}$C), $\gamma'_{Б}$, $\gamma_{Б}$(CC$_{11}$C$_{14}$), $\gamma_{А}$, γ(CC$_{1}$C$_{2}$)
15	519	505	$\rho_{Б}$(CC), æ$_{Б}$, $\rho_{А}$(CC), γ(CCN)
16	528	533	$\rho_{А}$(CC), $\rho_{Б}$(CC), æ$_{А}$, γ(CCN)
-	541		
-	553		
-	567		
17	636	612	$\gamma_{А}$, $\gamma_{Б}$, $\beta'_{А}$
18	647	622	$\gamma_{Б}$, $\beta_{Б}$, $\gamma_{А}$
19	657	632	$\gamma'_{Б}$, γ(C$_{11}$C$_{14}$C), $\gamma_{Б}$, $\gamma_{Б}$(CC$_{11}$C$_{14}$), $\beta_{Б}$
20	704	692	æ$_{Б}$, β, β', $\rho_{Б}$(CH), $\rho_{Б}$(CC)
21	729	727	æ$_{Б}$, $\rho_{Б}$(CC), $\rho_{А}$(CC), æ$_{А}$
22	739	732	æ$_{А}$, $\rho_{Б}$(CC), æ$_{Б}$, $\rho_{А}$(CC)
-	749		
-	773		
23	779	781	$\rho_{Б}$(CH), δ, β, β', $\rho_{Б}$(CC), æ$_{Б}$
24	784	792	$\gamma'_{А,}$ $\rho_{Б}$(CH), $\gamma_{А}$, $\gamma_{А}$(CC$_{5}$C$_{8}$)
25		807	$\rho_{А}$(CH), $\rho_{Б}$(CC), æ$_{Б}$, $\rho_{А}$(CC)
26	822	821	$\rho_{А}$(CH), $\rho_{Б}$(CH), $\rho_{Б}$(CC), $\rho_{А}$(CC), æ$_{А}$
27	827	834	$\gamma'_{Б}$, δ, Q(C$_{11}$C$_{14}$), $\gamma_{Б}$, $\gamma_{Б}$(CC$_{8}$C$_{5}$), $\rho_{Б}$(CH)
28	841	844	$\rho_{А}$(CH)
29	856	857	$\rho_{Б}$(CH)
30	882	887	δ, β
-	898		
-	928		
-	938		
31	949	937	$\rho_{Б}$(CH),
32	955	944	$\rho_{А}$(CH)
33	959	953	$\rho_{Б}$(CH), δ, β, β', β(C$_{11}$C$_{14}$C), $\rho_{Б}$(CC), æ$_{Б}$
34	970	964	$\rho_{А}$(CH)
35	974	968	$\rho_{Б}$(CH)
-	979		
36	998	994	Q, δ, β, γ(C$_{11}$C$_{14}$C), $\gamma_{Б}$(CC$_{11}$C$_{14}$)
37	1005	1011	$\gamma_{Б}$, $\gamma'_{Б}$, $\beta'_{Б}$
38	1014	1020	$\gamma_{А}$, $\gamma'_{А}$, $\beta'_{А}$
39	1021	1030	$\beta_{Б}$, Q$'_{Б}$, $\gamma'_{Б}$, $\beta'_{Б}$, $\gamma_{Б}$(CC$_{8}$C$_{5}$)
40	1027	1035	$\beta_{Б}$, $\gamma_{Б}$(CC$_{11}$C$_{14}$), $\beta'_{Б}$, $\gamma_{Б}$(CC$_{8}$C$_{5}$)
41	1067	1062	Q, δ, β, γ, β(C$_{11}$C$_{14}$H)
42	1093	1085	$\beta_{А}$, $\beta'_{А}$
43	1107	1103	δ, β, β(C$_{11}$C$_{14}$H)
-	1112		
44	1125	1126	β(C$_{11}$C$_{14}$H), β
45	1182	1180	$\beta_{Б}$, $\beta'_{Б}$
46	1186	1180	$\beta_{А}$, $\beta'_{А}$
47	1207	1216	β, δ, β', β(C$_{11}$C$_{14}$H)
48	1207	1225	Q(C$_{1}$C$_{2}$), β', Q$_{А}$, $\gamma'_{А}$, $\gamma_{А}$, $\beta_{А}$
49	1246	1230	β', β, Q(C$_{11}$C$_{14}$), β(C$_{11}$C$_{14}$H), $\gamma'_{Б}$, $\beta_{Б}$
50	1246	1249	β, δ

№	Эксп. ν, $см^{-1}$	Теор. ν_1, $см^{-1}$	Форма колебания 1)
-	1270		
51	1281	1284	β, $Q'_{Б}Q_{Б}$
52	1288	1290	β, β', $\beta'_{Б}$, $\beta_{Б}$
53		1293	β', β, $\beta(C_{11}C_{14}H)$
54		1294	$\beta_{А}$, $Q(C_5C_8)$, $\beta_{Б}$, $\gamma'_{А}$, $\beta'_{А}$,
55	1302	1298	$\beta'_{А}$, β, $\beta_{Б}$, $\beta'_{Б}$, $\beta_{А}$
56	1307	1305	$\beta'_{Б}$, $\beta_{Б}$, $\beta'_{А}$, $\beta_{А}$
57	1316	1306	$\beta'_{А}$, $Q_{А}$, $Q_{А}$, $\beta_{А}$
58	1342	1332	β, β', $\beta'_{Б}$, $\beta_{Б}$
59	1360	1343	$\beta'_{Б}$, β, β', $\beta(C_{11}C_{14}H)$, $\beta_{Б}$
60	1381	1379	ε, δ
61	1372	1379	$\beta'_{А}$, $\beta'_{Б}$, $\beta_{А}$
62	1398	1391	β, β', $\beta(C_{11}C_{14}H)$
-	1418		
-	1427		
63	1446	1451	α, ε
64	1454	1458	ε
65	1462	1460	α', α,
66		1465	α', α,
67	1486	1471	α, ε
68	1496	1504	$\beta_{Б}$, $\beta'_{Б}$
69	1521	1539	$\beta'_{А}$, $\beta_{А}$
70	1550	1544	$\beta_{Б}$, α', $Q'_{Б}$, $\gamma_{Б}$, $\gamma_{Б}(CC_8C_5)$
71	1596	1606	$\beta_{А}$, $Q'_{А}$, $\gamma_{А}$, $\gamma_{А}$, $\gamma(CC_1C_2)$, $\gamma_{А}(CC_5C_8)$, $\beta_{А}$
72	1608	1617	$\beta'_{Б}$, $Q_{Б}$, $\gamma'_{Б}$, $\beta_{Б}$
73		1639	$\beta'_{А}$, $Q_{А}$, $\gamma'_{А}$, $\beta_{А}$
74	2224	2226	$Q(C_1C_2)$, $Q(CN)$
75	2830	2844	$q(CH)$
76	2860	2847	$q(CH)$
77		2851	$q(CH)$
78	2868	2882	$q_{К}(CH)$
79		2894	$q(CH)$
80	2902	2899	$q(CH)$
81	2930	2918	$q_{К}(CH)$
82	2953	2968	$q_{К}(CH)$
83		2970	$q_{Б}(CH)$
84	3025	3054	$q_{А}(CH)$
85	3037	3055	$q_{Б}(CH)$
86	3051	3059	$q_{А}(CH)$
87		3059	$q_{Б}(CH)$
88		3063	$q_{А}(CH)$
89		3064	$q_{Б}(CH)$
90	3066	3066	$q_{А}(CH)$
91	3086	3067	$q_{Б}(CH)$

1) Обозначения естественных колебательных координат соответствуют принятым в [21] и описаны в сноске к таблице 2.2.

Дадим отнесение каждой из полос ИК спектра 4ЦБ, измеренного при t=28°C. Рассмотрим ИК спектр 4ЦБ по областям 460 – 900 см$^{-1}$, 900-1260 см$^{-1}$, 1260 – 1650 см$^{-1}$, 2200 – 3100 см$^{-1}$, представленным на рисунках 2.14-2.17.

Область 460 - 580 см$^{-1}$ экспериментального ИК спектра кристаллического 4ЦБ занимают две полосы средней (470 – 490 см$^{-1}$) и высокой интенсивности (500 – 580 см$^{-1}$) (рис. 2.14). Согласно расчету, длинноволновая полоса средней интенсивности с максимумом ν_{14}=481 см$^{-1}$ образована плоской деформацией типа γ(CCC) бифенила и межфрагментных связей C_1-C_2, C_5-C_8, C_{11}-C_{14}. Коротковолновая (500 – 580 см$^{-1}$) полоса высокой интенсивности имеет сложный контур, в котором визуально можно выделить пять составляющих. Расчет дает в этой области только две частоты колебаний, которые относятся преимущественно к неплоским деформационным колебаниям типа ρ(CC), æ, γ(CCN) цианобифенильного фрагмента.

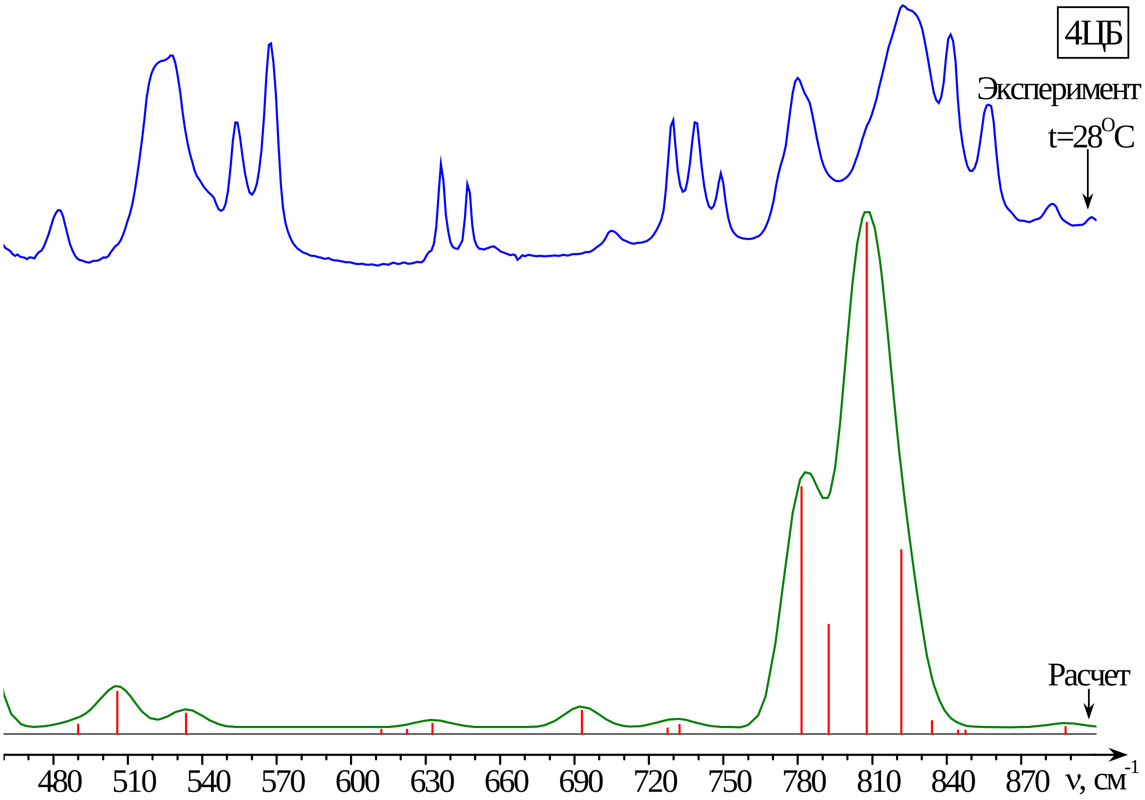

Рис. 2.14. Экспериментальный (t = 28 °C) и теоретический ИК спектр 4ЦБ в области 460-900 см$^{-1}$.

Анализ рассчитанных и измеренных спектров показал, что спектральные характеристики (частота, интенсивность) колебаний, принадлежащих данной области спектра, чувствительны к конформационной подвижности молекул и межмолекулярному взаимодействию.

В области 630 - 665 см$^{-1}$ экспериментального спектра наблюдается полоса со сложным контуром, имеющая четыре составляющие: два центральных пика 636 см$^{-1}$, 647 см$^{-1}$ средней интенсивности и два крайних плеча 630 см$^{-1}$, 657 см$^{-1}$ очень слабой интенсивности (рис. 2.14). Составляющие этого контура большей частью относятся к колебаниям плоских деформационных координат фенильных колец γ(CCC) и β(CCH) и к деформационному колебанию связи C_{11}-C_{14} между алкильной группой и фенильным кольцом Б. Конформационно чувствительной является только одна из составляющих - ν_{19} (табл.2.4), которая меняет свое частотное положение при конформации алкильной группы (см.гл.3).

Область 690 – 750 см$^{-1}$ содержит две полосы слабой (690 - 712 см$^{-1}$) и средней интенсивности (712 - 750 см$^{-1}$) с максимумами 705 и 719 см$^{-1}$ соответственно (рис. 2.6). Согласно расчету, длинноволновая полоса слабой интенсивности с максимумом ν_{20}=704 см$^{-1}$ образована колебаниями неплоских деформационных координат æ, ρ(CH), ρ(CC) фенильного кольца Б (рис.2.12) и плоскими деформационными колебаниями β(CCH) алкильной группы. Расчетная частота колебаний, отнесенная к данной полосе, меняет свое значение при конформации бутильного фрагмента. Коротковолновая (712 – 750 см$^{-1}$) полоса средней интенсивности имеет три максимума. Согласно расчету в этой области две частоты колебаний, которые относятся к колебаниям неплоских, деформационных координат æ, ρ(CH), ρ(CC) бифенильного фрагмента. Конформационная подвижность фенильных колец оказывает влияние на спектроскопические параметры пиков данных полос.

Область 760-870 см$^{-1}$ занимает интенсивная полоса со сложным контуром, в котором можно выделить семь составляющих (см. табл.2.4), из них четыре образуют максимумы 779, 822, 841, 856. Эта полоса является самой интенсивной в спектре 4ЦБ, что вызывает интерес. В рассчитанном спектре 4ЦБ в этой области также находятся 7 колебаний с различной частотой (рис. 2.14, табл.2.4).

Большое количество составляющих этой полосы и их близкое расположение не позволяет сделать однозначное и достоверное отнесение. В целом полоса относится к деформационным колебаниям ρ(CH), ρ(CC), γ(CCC), β(CCH) бифенильного и алкильного фрагмента. В составляющую ν_{27}=827 см$^{-1}$ полосы помимо деформационных колебаний вносит вклад валентное колебание Q(CC) связи C_{11}-C_{14}. Исключением являются крайние коротковолновые составляющие ν_{28}, ν_{29}, которые отнесены к неплоскому деформационному колебанию ρ(CH) бифенильного фрагмента. Результаты расчета показали влияние конформации 4ЦБ на спектральные характеристики частот ν_{23} - ν_{27}.

На рисунке 2.15. представлено отнесение экспериментального и теоретического ИК спектра 4ЦБ в области 900-1260 см$^{-1}$.

Область 920-990 см$^{-1}$ представлена двумя полосами слабой интенсивности (рис.2.15). Длинноволновую полосу 920 – 945 см$^{-1}$ расчет для свободной молекулы не воспроизводит. В измеренных ИК спектрах других членов гомологического ряда nЦБ данная полоса отсутствует. По всей видимости, данная полоса не является фундаментальной. Полоса 945 – 990 см$^{-1}$ образована шестью составляющими слабой и средней интенсивности. По данным расчета в этой области присутствует пять частот фундаментальных колебаний - ν_{35}. Четыре колебания ν_{31}, ν_{32}, ν_{34}, ν_{35}, локализованы по деформационным неплоским колебаниям ρ(CH) фенильных колец. Оставшееся колебание ν_{33} делокализовано по деформационным неплоским колебаниям ρ(CH), ρ(CC), æ фенильного кольца Б и плоским деформационным колебаниям β(CCH), δ(CCH), β($C_{11}C_{14}C$) бутильного части молекулы (табл.2.4). Расчет показывает, что данные колебания слабо чувствительны к конформационной подвижности.

Измеренная полоса 990 - 1050 см$^{-1}$ имеет сложный контур, содержащий пять составляющих. Составляющие колебания сильно делокализованы по деформационным, γ(CCC), β(CCH), и валентным колебаниям Q(CC). Однако присутствует некоторая структуризация. Составляющая ν_{36} полосы делокализована по деформационным координатам γ(CCC), β(CCH), δ(CCH) и валентным колебаниям Q(CC) преимущественно алкильной группы. Остальные составляющие полосы принадлежат колебаниям бифенильной части молекулы (табл.2.4). Конформационные трансформации молекулы практически не влияют на спектроскопические параметры данной полосы.

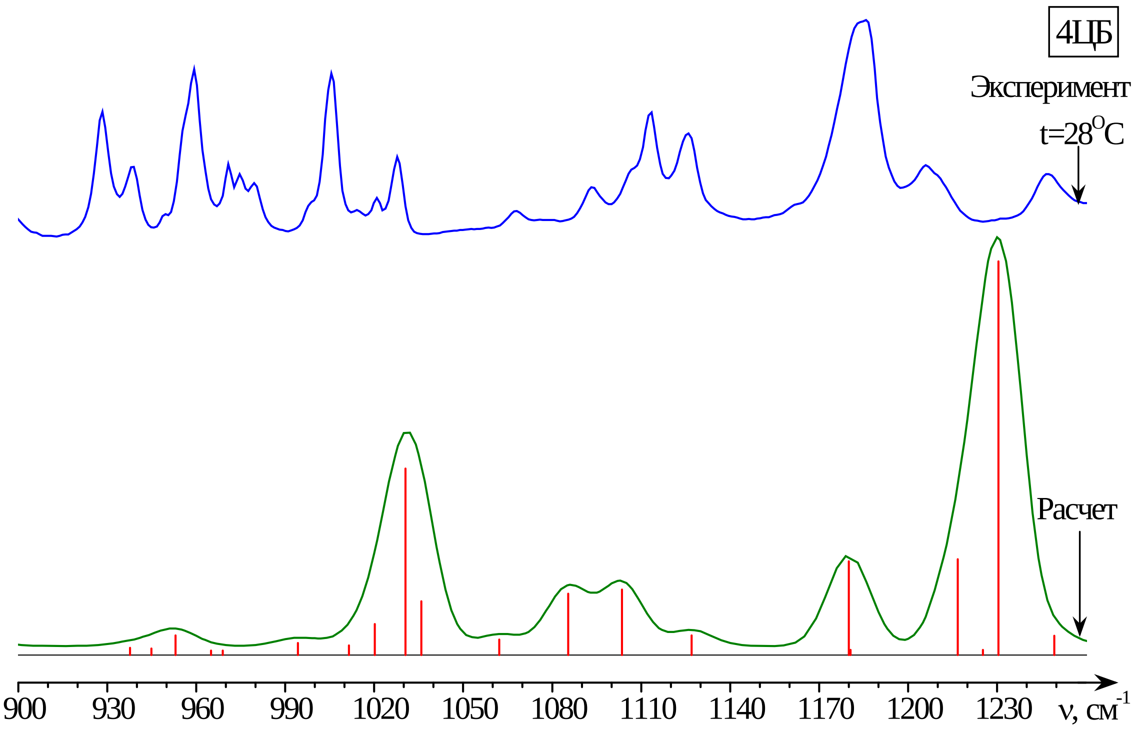

Рис. 2.15. Экспериментальный (t = 28 °C) и теоретический ИК спектр 4ЦБ в области 900-1260 $см^{-1}$.

Экспериментальная полоса в области 1060 – 1075 $см^{-1}$ обладает слабой интенсивностью и имеет единственный пик ν_{41}=1067 $см^{-1}$, который так же, как и ν_{36}, относится к деформационным координатам γ(CCC), β(CCH), δ(CCH) и валентным колебаниям Q(CC) алкильной группы. На частотное положение полосы влияет конформационная подвижность, определяемая ориентацией бутильной части молекулы относительно цианобифенильной.

Полоса в области 1080-1140 $см^{-1}$ спектра образована четырьмя составляющими слабой и средней интенсивности. Согласно расчету в этой области проявляются три деформационных колебания угла CCH. Длинноволновый пик ν_{42}=1093 $см^{-1}$ отнесен к деформационным колебаниям фенильного кольца A (рис.2.12). Пики 1007 $см^{-1}$, 1125 $см^{-1}$ принадлежат колебаниям δ(CCH) и β(CCH) алкильной группы, и колебаниям относительно межфрагментной связи C_{11}-C_{14}. Пик 1112 $см^{-1}$ на расчете не воспроизводится, однако его существование может являться следствием конформационной подвижности в алкильной группе 4ЦБ, которая сказывается на спектроскопических параметрах ближайших пиков 1007 см$^{-1}$, 1125 см$^{-1}$.

В области 1160 – 1260 см$^{-1}$ спектра имеется две полосы 1160 – 1220 см$^{-1}$ и 1220 - 1255 см$^{-1}$ сильной и слабой интенсивности. Длинноволновая полоса 1160 – 1220 см$^{-1}$ образована двумя составляющими сильной интенсивности ν_{45}=1182 см$^{-1}$, ν_{46}=1186 см$^{-1}$ и коротковолновым плечом слабой интенсивности. Интенсивная часть полосы локализована по колебаниям β(CCH) фенильных колец. Коротковолновое плечо полосы образовано участием деформационных колебаний угла CCH алкильной части молекулы, деформационных β(CCH), γ(CCC) и валентным колебаний Q_A(CC) фенильного кольца А и связи C_1-C_2. Как показал расчет, компоненты полосы не чувствительны к конформационным изменениям модели 4ЦБ. Коротковолновой полосе 1220 - 1255 см$^{-1}$ слабой интенсивности были отнесены две составляющие, которые принадлежит деформационным колебаниям β(CCH), δ(CCH) бутилфенильного фрагмента и валентным колебаниям связи $Q(C_{11}C_{14})$. Данные составляющие чувствительны к изменению ориентации бутила относительно фенильного кольца и незначительно к конформации непосредственно бутильной части молекулы.

Сложная полоса в области 1260-1325 см$^{-1}$ измеренного ИК спектра имеет три максимума средней интенсивности (рис. 2.16). Расчетный спектр в этой области имеет семь близкорасположенных частот колебаний слабой и средней интенсивности. В нормальные колебания дают вклад деформационные координаты β(CCH) всей молекулы и валентные координаты Q(CC) её бифенильной части. Составляющая ν_{51}=1281 см$^{-1}$ чувствительна к изменению конформации бутильной части молекулы.

В области 1325 – 1405 см$^{-1}$ экспериментального спектра имеется три полосы средней интенсивности (рис. 2.16). Длинноволновая полоса 1325-1350 см$^{-1}$ имеет простую форму с единственным максимумом ν_{58}=1342 см$^{-1}$ средней интенсивности и относится к деформационным колебаниям β(CCH) бутильной группы и фенильного кольца Б. Конформации алкильной группы и её повороты относительно цианобифенильного фрагмента проявляются в изменении спектральных параметров данной полосы. Соседняя полоса 1350 - 1388 см$^{-1}$ имеет сложный широкий контур с тремя пиками средней интенсивности.

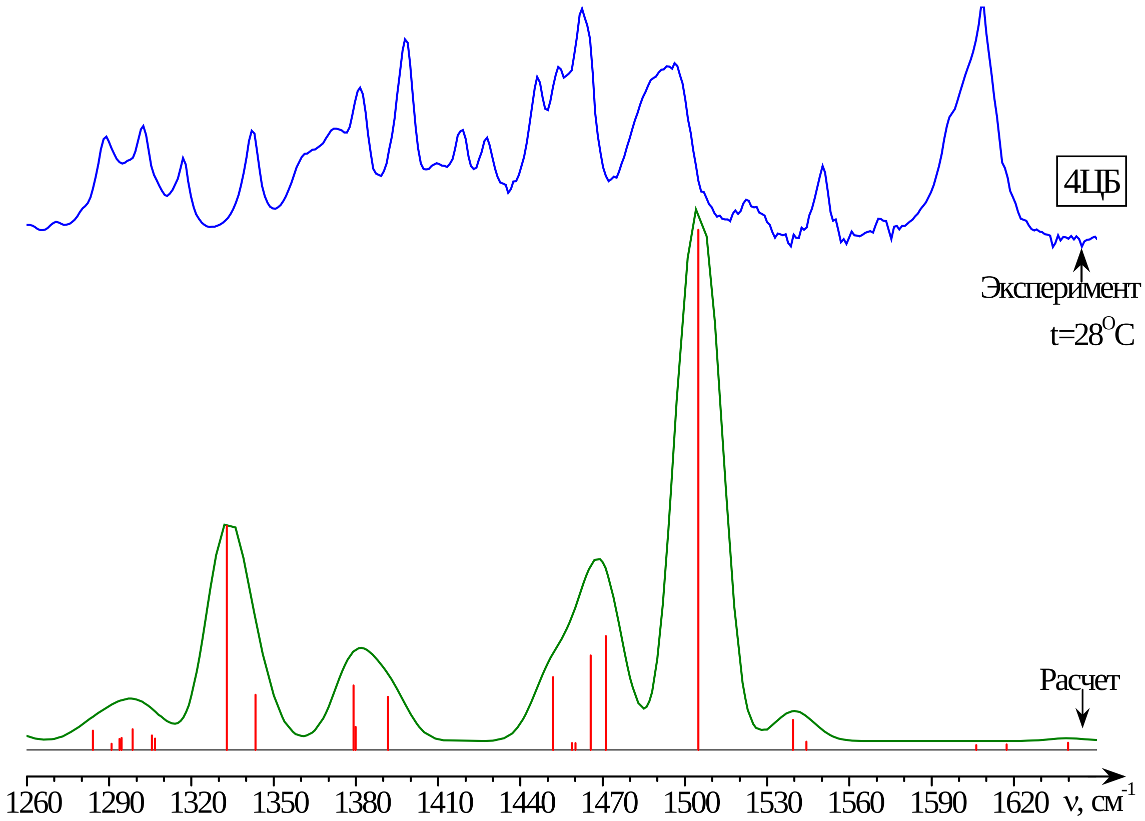

Рис. 2.16. Экспериментальный (t = 28 °С) и теоретический ИК спектр 4ЦБ в области 1200-1650 см$^{-1}$.

Пик с наибольшей интенсивностью ν_{60}=1380 см$^{-1}$ принадлежит деформационным колебаниям ε(HCH), δ(CCH) группы CH_3 (табл. 2.4). Два других длинноволновых пика 1360 см$^{-1}$, 1372 см$^{-1}$ отнесены к колебаниям, делокализованным по деформационным координатам β(CCH) остальной части молекулы 4ЦБ. Полоса слабо отражает конформационную подвижность молекулы 4ЦБ. Коротковолновая полоса 1388 - 1405 см$^{-1}$ имеет простую форму с единственным максимумом ν_{62}=1398 см$^{-1}$ сильной интенсивности, относится к деформационным колебаниям β(CCH) бутильной группы, к конформационным перестройкам слабо чувствительна.

В области 1440-1530 см$^{-1}$ ИК спектра расположены две полосы средней и высокой интенсивности. Широкая длинноволновая полоса 1440–1475 см$^{-1}$ имеет три максимума средней интенсивности и принадлежит ножничным деформационным колебаниям ε(НСН), α(НСН) бутильного фрагмента. Расчетная полоса имеет пять составляющих, спектроскопические параметры которых незначительно чувствительны только к конформации бутильного фрагмента. Коротковолновая полоса 1475 – 1530 см$^{-1}$ имеет два максимума ν_{68}=1496 см$^{-1}$ ν_{69}=1521 см$^{-1}$, соответственно, сильной и слабой интенсивности, которые отнесены к деформационным колебаниям β(ССН) фенильных колец Б и А соответственно.

В области 1530-1650 см$^{-1}$ экспериментального спектра 4ЦБ имеется две полосы слабой и сильной интенсивности. Полоса слабой интенсивности имеет один максимум ν_{70}=1550 см$^{-1}$ и отнесена нормальному колебанию делокализованому по деформационным β(ССН), γ(ССС) и валентным Q(СС) колебательным координатам фенильного кольца Б. Полоса сильной интенсивности имеет также один максимум, но состоит из трех составляющих, которые относятся к деформационным β(ССН), γ(ССС) и валентным Q(СС) колебаниям фенильных колец. Обе полосы не чувствительны к конформационной подвижности молекулы.

Полосы в области 1650-2000 см$^{-1}$ измеренного ИК спектра 4ЦБ не относятся к фундаментальным колебаниям.

Рассмотрим 2215-2235 см$^{-1}$ экспериментального ИК спектра 4ЦБ, (рис. 2.17). В области содержится интенсивная полоса, характеристичная по частоте и форме в гомологическом ряду nЦБ (рис. 2.17). В соответствие с расчетом в этой области проявляется валентное колебание Q(CN), которое не чувствительно к стерическим изменениям модели 4ЦБ.

Область 2800-3100 см$^{-1}$ занимают валентные колебания q(СН) молекулы 4ЦБ (рис.2.11). При интерпретации рассчитанного в этой области ИК спектра 4ЦБ проводилось разделение валентных колебаний q(СН) алкильных групп CH_3 и CH_2, колец А и Б бифенила. Все колебания являются характеристическими по частоте и форме в гомологическом ряду nЦБ. Широкая полоса 2800-3000 см$^{-1}$ имеет четыре максимума 2860, 2868, 2930 и 2953 см$^{-1}$ сильной интенсивности.

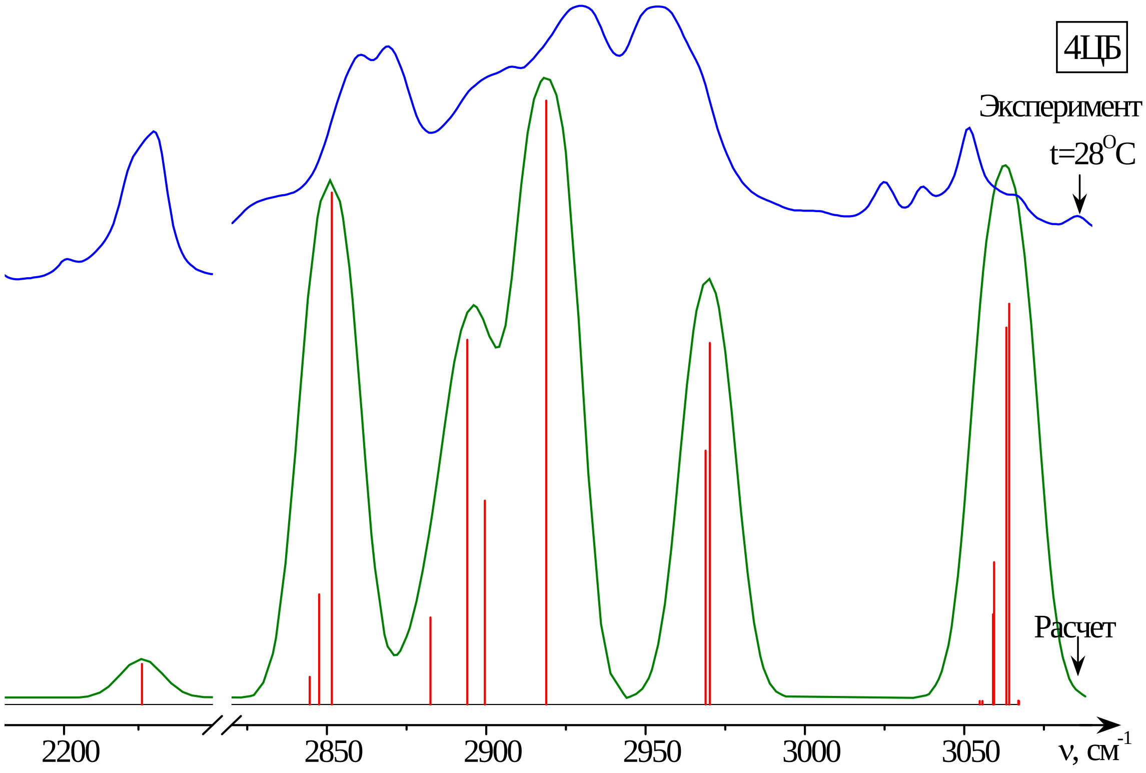

Рис. 2.17. Экспериментальный (t = 28 °С) и теоретический ИК спектр 4ЦБ в области 2200-3100 см$^{-1}$.

В рассчитанном спектре 4ЦБ в этой области девять составляющих, восемь из которых относятся к валентным колебаниям алкильной группы. Девятая коротковолновая составляющая ν_{83}=2970 см$^{-1}$ принадлежит валентному колебанию q(CH) фенильного кольца Б. Так же, как и у 2ЦБ валентные колебания q(CH) группы CH_2 преимущественно лежат в длинноволновой части полосы и образуют два максимума 2860, 2868 см$^{-1}$. Валентные колебания q_K(CH) группы CH_3 формируют коротковолновую часть полосы с максимумами 2930 и 2953 см$^{-1}$. Спектроскопические параметры некоторых составляющих полосы в области 2800-3000 см$^{-1}$ ИК спектра 4ЦБ чувствительны к конформационной подвижности в бутильном фрагменте молекулы.

В коротковолновой стороне спектра (3000-3100 см$^{-1}$) проявляется широкая полоса со сложным контуром. В ней можно выделить пять составляющих 3025, 3037, 3051, 3066, 3086 см$^{-1}$ средней интенсивности. В рассчитанном спектре к этой полосе отнесены восемь частот колебаний, которые принадлежат ароматическим связям С-Н (табл.2.4). Спектроскопические параметры полосы в области 3000-3100 см$^{-1}$ ИК спектра 4ЦБ не чувствительны к конформационной подвижности молекулы.

2.2.3. 4 - пентил - 4’ – цианобифенил

Для 4′-пентил-4-цианобифенила известно три кристаллические модификации и жидкокристаллическая фаза нематического типа [45, 53] (табл. 1.1).

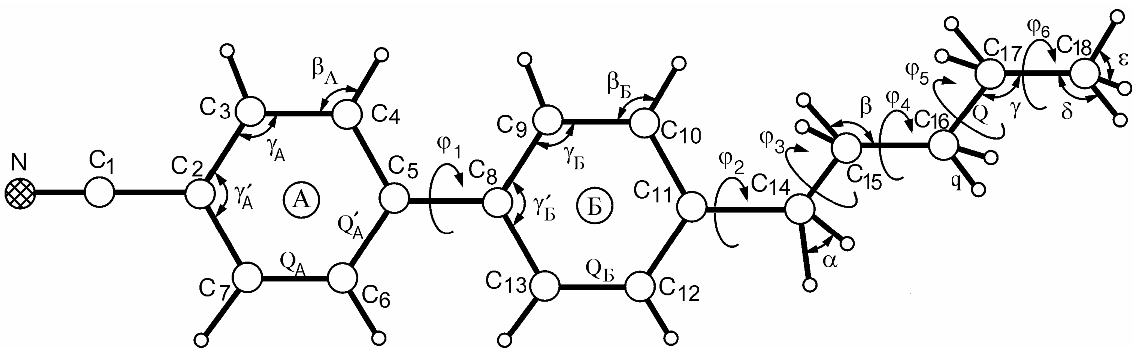
N
C_1
C_2
C_3
C_4
C_5
C_6
C_7
C_8
C_9
C_{10}
C_{11}
C_{12}
C_{13}
C_{14}
C_{15}
C_{16}
C_{17}
C_{18}
β_A
γ_A
γ'_A
Q_A
Q'_A
А
φ_1
$\beta_Б$
$\gamma_Б$
$\gamma'_Б$
$Q_Б$
Б
φ_2
φ_3
α
β
φ_4
φ_5
Q
q
γ
δ
φ_6
ε

Рис. 2.18. Строение и колебательные координаты молекулы 5ЦБ ($\varphi_1,\ldots,\varphi_6 = 0°$).

Согласно рентгенографическим данным [53] в молекуле 5ЦБ в кристаллическом состоянии при t = –20°С угол между плоскостями фенильных колец (φ_1) равен 26°, угол φ_2 между плоскостью Б и плоскостью В, проходящей через атомы С11, С14, С15, равен 91°, угол φ_3 между плоскостью, образованной атомами С15 – С18, и плоскостью В равен 110° (рис.2.18, табл. 1.3). Конформация оставшейся части алкильной цепи соответствует транс положению. Исследование вещества методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [54] показало, что в нематической фазе 5ЦБ взаимный разворот колец составляет 32 градуса. Учитывая экспериментальные данные, была проведена корректировка длин связей, значения которых при "сшивке" молекулы 5ЦБ по умолчанию были перенесены от фрагментов. Связи в кольце полагались одинаковыми по аналогии с библиотечными фрагментами, их длины брались равными усредненному по кольцу экспериментальному значению. При этом кольца остались эквивалентными друг другу и библиотечным, см. таблицу 2.5.

Силовые и электрооптические параметры модели 5ЦБ были перенесены от библиотечных фрагментов и частично скорректированы по литературным данным [120].

Таблица 2.5. Длины связей молекулы 5ЦБ (Å)

	PCA, t=-20°C [52]	Расчетная модель
N – C_1	1,14	1,14
C_1 – C_2	1,44	1,44
C_2 – C_3	1,39	1,39
C_3 – C_4	1,37	1,39
C_4 – C_5	1,4	1,39
C_5 – C_6	1,39	1,39
C_6 – C_7	1,37	1,39
C_2 – C_7	1,39	1,39
C_5 – C_8	1,48	1,48
C_8 – C_9	1,43	1,39
C_9 – C_{10}	1,38	1,39
C_{10} – C_{11}	1,39	1,39
C_{11} – C_{12}	1,38	1,39
C_{12} – C_{13}	1,37	1,39
C_8 – C_{13}	1,36	1,39
C_{11} – C_{14}	1,5	1,5
C_{14} – C_{15}	1,52	1,52
C_{15} – C_{16}	1,53	1,53
C_{16} – C_{17}	1,48	1,48
C_{17} – C_{18}	1,5	1,5
C_{18} – H	—	1,093
$C_{14\text{-}17}$ -H		1,099
1)$C_{А,\ Б}$ – H		1,090

1)$C_{А,\ Б}$ – H – длины связей фенильных колец "А" и "Б" (рис.2.12)

На рисунке 2.19 приведены экспериментальный и теоретический спектры ИК поглощения 5ЦБ, измеренный в жидкокристаллическом состоянии при 26°С и рассчитанный для модели с торсионными углами φ_1=30°, φ_2=90°, φ_3=70°, φ_4=φ_5=φ_6=0°. Видно, что согласие опытных и рассчитанных частот удовлетворительное; для большинства полос качественно согласуется и распределение интенсивностей в экспериментальном и теоретическом спектрах (рис.2.19).

В таблице 2.6 дана интерпретация экспериментального спектра жидкокристаллического 5СВ при t=26°С на основании проведенного расчета.

Выделим области ИК спектра 5ЦБ, характерные для различных типов колебаний. Неплоские деформационные колебания фенильных колец ρ(СС), ρ(CH), æ проявляются в области 75-850 см$^{-1}$. Плоское деформационное колебание типа γ(CCC) бифенильного фрагмента дает вклад частоты от 100 до 1632 см$^{-1}$.

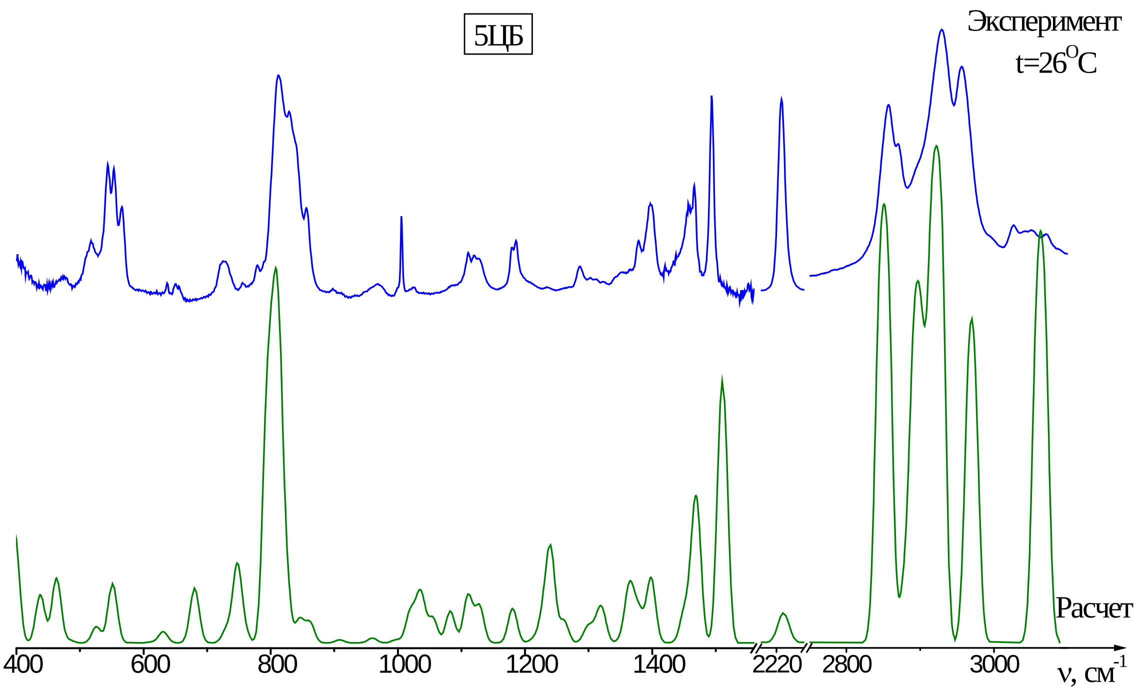

Рис 2.19. Сравнение экспериментального (t = 26°C, жидкокристаллическое состояние) и теоретического ИК спектра 5ЦБ.

Колебания γ(CCC) алкильной цепи занимают низкочастотную область спектра от 100 до 1040 см$^{-1}$ и смешаны с колебаниями γ(CCC) бифенильного фрагмента. Плоские деформационные колебания γ(CCC), дающие вклад в частоты выше 1040 см$^{-1}$, относятся к колебаниям только бифенильного фрагмента. Колебания типа β(CCH) в бифенильном фрагменте встречаются в области частот 630-1632 см$^{-1}$. Колебания β(CCH) и δ(CCH) алкильных групп CH_3, CH_2 смешаны и не имеют четкого разделения в спектре, эти колебания не выходят за границы области 700-1400 см$^{-1}$.

Таблица 2.6. Измеренные(26 ^{0}C) и рассчитанные частоты ИК спектров 5ЦБ и их интерпретация

№	Эксп. ν, см$^{-1}$	Теор. ν_1, см$^{-1}$	Форма колебания $^{1)}$
1	—	75	$\gamma_{\text{Б}}(C_8C_5C)$, $\gamma(CC_{11}C_{14})$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\text{æ}'_{\text{Б}}$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, $\text{æ}'_{\text{А}}$, $\gamma\ (CCN)$
2		101	$\gamma_{\text{А}}(C_8C_5C)$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\gamma(CC_{11}C_{14})$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, $\text{æ}'_{\text{А}}$, $\gamma\ (CCN)$, $\text{æ}'_{\text{Б}}$
3		150	$\gamma\ (CCC)$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, $\gamma\ (CCN)$, $\gamma(CC_{11}C_{14})$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\text{æ}'_{\text{А}}$
4		160	$\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\gamma\ (CCC)$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, $\gamma(CCN)$, $\gamma(CC_{11}C_{14})$
5		208	$\rho_{\text{А}}(CC)$, $\gamma\ (CCN)$, $\text{æ}'_{\text{Б}}$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\gamma'_{\text{А}}(CCC)$, $\gamma_{\text{А}}(C_8C_5C)$
6		260	$\gamma\ (CCN)$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\text{æ}'_{\text{Б}}$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, $\gamma(CC_{11}C_{14})$, $\text{æ}'_{\text{А}}$, $\gamma'_{\text{А}}(CCC)$
7		300	$\gamma_{\text{А}}(CC_2C_1)$, $\gamma(CCC)$, $\gamma_{\text{Б}}(CC_{11}C_{14})$, $\gamma_{\text{А}}(C_8C_5C)$, $\gamma_{\text{Б}}(CC_8C_5)$
8		315	$\gamma\ (CCN)$, $\text{æ}'_{\text{А}}$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, $\gamma(CCC)$
9		346	$\gamma_{\text{А}}(CC_2C_1)$, $\gamma(CCC)$, $\text{æ}'_{\text{Б}}$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$
10		379	$\gamma(CCC)$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\gamma_{\text{А}}(CC_2C_1)$
11		397	$\gamma\ (CCN)$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, $\text{æ}'_{\text{А}}$, $\gamma_{\text{Б}}(CC_{11}C_{14})$, $\text{æ}'_{\text{Б}}$
12		397	$\text{æ}_{\text{А}}$, $\text{æ}'_{\text{А}}$
13		397	$\text{æ}_{\text{Б}}$, $\text{æ}'_{\text{Б}}$
14		437	$\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\gamma\ (CCN)$, $\text{æ}'_{\text{Б}}$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, $\gamma(CC_{11}C_{14})$, $\gamma(CCC)$, $\gamma_{\text{А}}(C_8C_5C)$
15		463	$\gamma(CCN)$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, $\text{æ}'_{\text{А}}$, $\gamma_{\text{Б}}(CC_{11}C_{14})$, $\gamma_{\text{Б}}(CC_8C_5)$
16		483	$\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\gamma'_{\text{А}}(CCC)$, $\text{æ}'_{\text{Б}}$, $\gamma'_{\text{Б}}(CCC)$, $\gamma_{\text{А}}(CC_2C_1)$, $\gamma_{\text{А}}(CCC)$, $\gamma_{\text{Б}}(CCC)$
17	517	526	$\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\text{æ}'_{\text{А}}$, $\rho_{\text{А}}(C_8C_5)$
18	544		
	553	551	$\rho_{\text{А}}(CC)$, $\text{æ}'_{\text{А}}$, $\gamma(CCN)$
—	568	—	
19	—	614	$\gamma_{\text{А}}(CCC)$, $\gamma_{\text{Б}}\ (CCC)$, $\beta_{\text{А}}(CCH)$
20	—	630	$\text{æ}'_{\text{Б}}$, $\gamma'_{\text{Б}}(CCC)$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\gamma_{\text{Б}}(C_{11}\ C_{14}C)$, $\beta(CCH)$
21	638	632	$\gamma_{\text{Б}}(CCC)$, $\gamma_{\text{А}}(CCC)$, $\beta_{\text{Б}}(CCH)$
22	652	680	$\beta(CCH)$
23	728	730	$\text{æ}'_{\text{А}}$, $\text{æ}_{\text{А}}$, $\rho_{\text{А}}(CC)$
24	756	747	$\text{æ}'_{\text{Б}}$, $\rho_{\text{Б}}(CC)$, $\rho_{\text{Б}}(CH)$
25	760	760	$\beta(CCH)$, $\beta'(CCH)$
26	800	795	$\rho_{\text{Б}}(CH)$, $\rho_{\text{А}}(CH)$, $\gamma'_{\text{А}}(CCC)$, $\text{æ}'_{\text{Б}}$, $\rho_{\text{Б}}(C_8C_5)$
27	809	809	$\rho_{\text{А}}(CH)$, $\rho_{\text{Б}}(CH)$, $\rho_{\text{Б}}(C_{11}C_{14})$, $\text{æ}'_{\text{Б}}$, $\rho_{\text{А}}(C_2C_1)$, $\text{æ}'_{\text{А}}$
28	828	823	$\rho_{\text{А}}(CH)$, $\rho_{\text{Б}}(CH)$, $\rho_{\text{А}}(CC)$, $\rho_{\text{Б}}(C_8C_5)$, $\text{æ}'_{\text{А}}$, $\text{æ}'_{\text{Б}}$
29	—	844	$\rho_{\text{А}}(CH)$
30	840	845	$\rho_{\text{Б}}(C_{11}C_{14})$, $\rho_{\text{Б}}(CH)$, $\text{æ}'_{\text{Б}}$, $\delta(CCN)$, $\beta(CCH)$, $\gamma'_{\text{А}}(CCC)$
31	—	847	$\rho_{\text{Б}}(CH)$
32	855	862	$\delta(CCH)$, $\beta(CCH)$, $\beta(C_{11}C_{14}H)$
33	898	908	$\delta(CCH)$
34	—	940	$\rho_{\text{Б}}(CH)$
35	953	945	$\rho_{\text{А}}(CH)$
36	956	959	$\delta(CCH)$, $\beta(CCH)$, $\beta(C_{11}C_{14}H)$

№	Эксп. ν, см$^{-1}$	Теор. ν$_1$, см$^{-1}$	Форма колебания 1)
37	—	965	$\rho_{\text{А}}(CH)$
38	968	968	$\rho_{\text{Б}}(CH)$
39	1003	997	$Q(CC), \delta(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H), \rho_{\text{Б}}(CC)$
40	—	1018	$\gamma_{\text{Б}}(CCC), \beta_{\text{Б}}(CCH), \gamma'_{\text{Б}}(CCC)$
41	—	1019	$Q(CC), \beta(C_{11}C_{14}H), Q'(CC), \beta_{\text{Б}}(CCH)$
42	1026	1028	$\gamma_{\text{А}}(CCC), \beta_{\text{А}}(CCH), \gamma'_{\text{А}}(CCC), Q(CC)$
43	—	1031	$Q_{\text{Б}}(CC), Q(CC), \beta(CCH), \rho_{\text{Б}}(CC), \gamma(CC_{11}C_{14})$
44	—	1037	$Q'(CC), \gamma'_{\text{Б}}CCC), Q'_{\text{А}}(CC), \gamma'_{\text{А}}(CCC), \beta_{\text{Б}}(CCH), Q'_{\text{Б}}(CC), \beta_{\text{А}}(CCH)$
45	—	1055	$\beta(CCH), \beta_{\text{Б}}(CCH), \beta'(CCH), \delta(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H)$
46	1082	1082	$\beta_{\text{А}}(CCH)$
47	1110	1110	$\beta'(C_{11}CH), \beta(C_{14}C_{11}H), \delta(CCH), \beta(CCH), \beta_{\text{Б}}(CCH)$
48	1120 1128	1128	$\beta(C_{14}C_{11}H), \delta(CCH), \beta_{\text{Б}}(CCH), \beta'(C_{14}CH),$
49	1179	1179	$\beta_{\text{Б}}(CCH), \beta_{\text{А}}(CCH)$
50	1187	1180	$\beta_{\text{А}}(CCH), \beta_{\text{Б}}(CCH)$
51	—	1213	$\beta(CCH), \beta_{\text{Б}}(CCH), \delta(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H), \varepsilon(HCH)$
52	—	1226	$Q(C_2C_1), \beta_{\text{А}}(CCH), \gamma'_{\text{А}}(CCC), \beta(CCH), \gamma_{\text{А}}(CCC)$
53	—	1230	$\beta(CCH), \delta(CCH), \beta'(CCH)$
54	1236	1240	$\beta(C_{11}C_{14}H), \beta(CCH)$
55	—	1261	$\beta(CCH), \beta'(CCH)$
56	1286	1290	$\beta(CCH)$
57	—	1295	$\beta(CCH)$
58	—	1298	$\beta_{\text{А}}(CCH), \beta_{\text{Б}}(CCH)$
59	1301	1303	$\beta(CCH), \beta_{\text{А}}(CCH), Q(C_8C_5), \beta_{\text{Б}}(CCH)$
60	—	1305	$\beta(CCH), \beta_{\text{А}}(CCH), \beta_{\text{Б}}(CCH), Q(C_8C_5), \beta'(CCH), \gamma'_{\text{А}}(CCC)$
61	—	1311	$\beta_{\text{Б}}(CCH), \beta(CCH), \beta_{\text{А}}(CCH), \beta'(CCH)$
62	1314	1315	$\beta_{\text{Б}}(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H), \beta_{\text{А}}(CCH), \beta'(CCH), \beta(CCH)$
63	1325	1321	$\beta'(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H), \beta(CCH), \beta_{\text{Б}}(CCH)$
64	—	1350	$\beta(CCH),\beta'(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H)$
65	1352	1362	$\beta_{\text{Б}}(CCH), \beta_{\text{А}}(CCH), \beta(C_{11}C_{14}H)$
66	—	1368	$\beta(CCH)$
67	1378	1379	$\varepsilon(HCH), \delta(CCH)$
68	1398	1398	$\beta'_{\text{Б}}(CCH), \beta_{\text{Б}}(CCH), \beta'_{\text{А}}(CCH), \beta_{\text{А}}(CCH), \beta(C_{14}C_{11}H)$
69	1448	1449	$\alpha(HCH), \varepsilon(HCH)$
70	1455	1457	$\alpha(HCH), \varepsilon(HCH), \alpha'(HCH)$
71	—	1459	$\varepsilon(HCH)$
72	—	1465	$\alpha'(HCH), \alpha(HCH)$
73	1467	1468	$\alpha(HCH), \alpha'(HCH)$
74	—	1470	$\alpha(HCH), \varepsilon(HCH)$
75	1493	1510	$\beta_{\text{А}}(CCH), \beta_{\text{Б}}(CCH)$
76	—	1530	$\beta_{\text{А}}(CCH), \beta_{\text{Б}}(CCH), Q(C_8C_5)$
77	—	1570	$\beta_{\text{Б}}(CCH), Q'_{\text{Б}}(CC), \beta(C_{11}C_{14}H), \gamma_{\text{Б}}(CCC)$
78	1606	1608	$\beta_{\text{А}}(CCH), Q'_{\text{А}}(CC), \gamma_{\text{А}}(CCC), \gamma_{\text{А}}(C_8C_5C), \gamma_{\text{А}}(CC_2C_1)$
79	—	1627	$\beta_{\text{А}}(CCH), \gamma'_{\text{А}}(CCC), Q_{\text{А}}(CC), Q'_{\text{А}}(CC), \beta_{\text{Б}}(CCH)$
80	—	1632	$\beta_{\text{Б}}(CCH), \gamma'_{\text{Б}}(CCC), Q_{\text{Б}}(CC), Q'_{\text{Б}}(CC), Q(C_8C_5), \gamma_{\text{Б}}(CCC)$

№	Эксп. ν, см$^{-1}$	Теор. ν_1, см$^{-1}$	Форма колебания [1]
81	2225	2228	Q(CN), Q(C_2C_1)
82	—	2844	q(CH)
83	—	2846	q′(CH)
84	—	2847	q(CH)
85	2855	2852	q(CH)
86	2870	2879	q(CH)
87	2890	2894	$q_к$(CH)
88	—	2895	q′(CH), q(CH)
89	—	2905	q′(CH), q(CH)
90	2930	2922	q(CH)
91	2955	2968	$q_к$(CH)
92	2995	2970	$q_к$(CH)
—	3025	—	
93	3040	3055	$q_Б$(CH)
94	3050	3056	$q_А$(CH)
95	—	3059	$q_Б$(CH)
96	—	3060	$q_А$(CH)
97	—	3063	$q_Б$(CH)
98	—	3064	$q_А$(CH)
99	—	3067	$q_Б$(CH)
100	3070	3068	$q_А$(CH)

[1] Штрихом отмечены колебания структурных элементов молекулы, ближайших к связям C_1–C_2, C_5–C_8, C_{11}–C_{14}. Индексами “А”, “Б”отмечены колебания фенильных колец, индексом “к” – колебания группы CH_3. Обозначения естественных колебательных координат соответствуют принятым в [21] и описаны в сноске к таблице 2.2.

Область 1450-1480 см$^{-1}$ принадлежит ножничным колебаниям ε(HCH) и алкильной группы. Колебание ε(HCH) также дает вклад в частоту 1380 см$^{-1}$. Валентные колебания фенильных колец $Q_{А,Б}$(CC) проявляются в частотной области 1030-1630 см$^{-1}$, валентные колебания алкильной цепи лежат в более узкой области 990-1040 см$^{-1}$, колебания межфрагментных связей C1-C2, C5-C8, C5-C8 проявляются в области 1220-2230 см$^{-1}$ ИК спектра 5ЦБ. Валентное колебание цианогруппы Q(CN) проявляется в области 2200-2250 см$^{-1}$. Колебания q(CH) алкильной цепи и бифенильного фрагмента проявляются в спектральной области 2800-3100 см$^{-1}$ и спектрально разделимы. В области 2800-3000 см$^{-1}$ проявляются валентные колебания алкильной цепи, а в области 3000-3100 см$^{-1}$ - валентные колебания бифенильного фрагмента 5ЦБ.

2.2.4. 4 - октил - 4’ - цианобифенил

При построении геометрической модели молекулы 8ЦБ были учтены геометрические параметры, полученные методом РСА для кристаллического состояния [56].

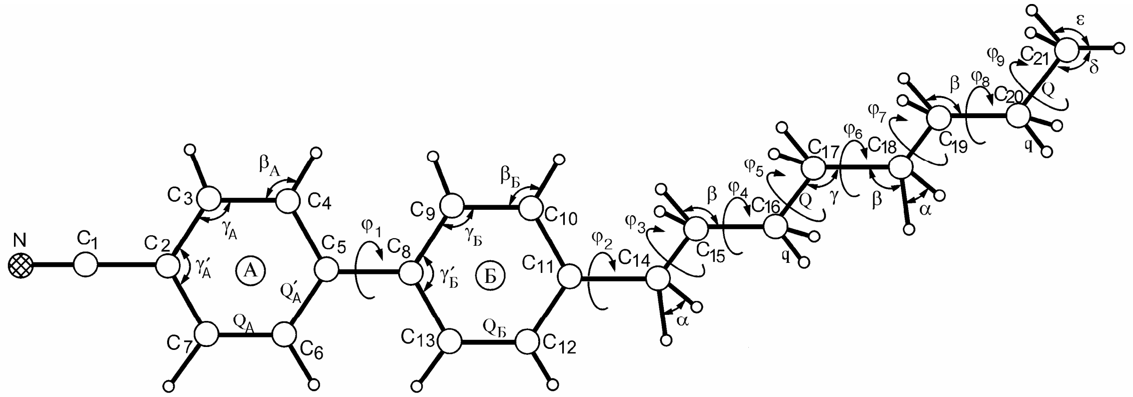

Рис. 2.20. Строение и колебательные координаты молекулы 8ЦБ (φ_1,…, φ_9 = 0°).

Двугранный угол φ_1 между фенильными кольцами в молекуле кристаллического 8ЦБ при -33°С составляет 39,12° [56]. Алкильная углеродная цепь 8ЦБ имеет транс- конформацию (φ_3,…, φ_9 = 0°) и ориентирована относительно плоскости ближайшего фенильного кольца под углом 34,92°. Внутренние углы фенильных колец ССС на оси бифенильного фрагмента немного меньше чем 120°, и лежат в интервале 116,91-117,67° [56].

На рисунке 2.21 приведены экспериментальный и теоретический спектры ИК поглощения 8ЦБ, измеренный в жидком состоянии при 55°С и рассчитанный для модели с торсионными углами с торсионными углами φ_1=40°, φ_2=35°, φ_3,…, φ_9 = 0°.

В табл. 2.7 приведены экспериментальные, измеренные при 55°С, и рассчитанные для плоского конформера значения частот ИК спектра 8ЦБ. Рассчитанные частоты ИК спектров хорошо согласуются с экспериментальными; распределение интенсивности в теоретическом и экспериментальном спектрах совпадает лишь качественно: для некоторых полос результаты решения электрооптической задачи не являются вполне удовлетворительными, но это не сказывается на качественных результатах оценки изменения интенсивности полос при конформационных переходах.

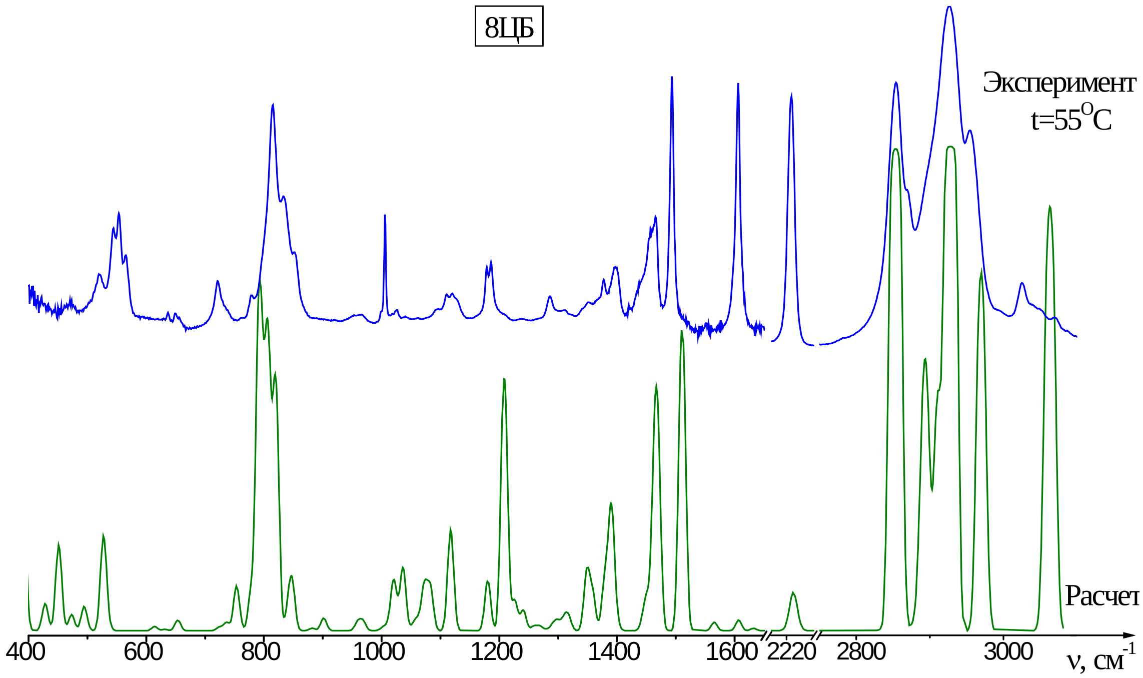

Рис 2.21. Сравнение экспериментального (t = 55°C, жидкость) и теоретического ИК спектра 8ЦБ (φ_1=40°, φ_2=35°, φ_3,…, φ_9 = 0°).

Таблица 2.7. Измеренные(55 ^{0}C) и рассчитанные частоты ИК спектров 8ЦБ и их интерпретация

№	Эксп. ν, см$^{-1}$ Ж	Расчет ν, см$^{-1}$	Форма колебания$^{1)}$
1	—	113	$\rho_\text{А}(\text{CC})$, $\gamma(\text{CCN})$, $\text{æ}'_\text{Б}$, $\text{æ}'_\text{А}$, $\rho_\text{Б}(\text{CC})$
2	—	122	γ, $\gamma(\text{CCN})$, $\gamma_\text{А}(\text{C}_8\text{C}_5\text{C})$, $\gamma(\text{C}_1\text{C}_2\text{C})$
3	—	167	$\gamma(\text{CCN})$, $\gamma(\text{C}_1\text{C}_2\text{C})$
4	—	213	γ, $\gamma(\text{CCN})$, $\gamma_\text{А}(\text{C}_8\text{C}_5\text{C})$, $\gamma_\text{Б}(\text{C}_{14}\text{C}_{11}\text{C})$
5	—	206	$\gamma_\perp(\text{CCN})$, $\rho_\text{А}(\text{CC})$, $\rho_\text{Б}(\text{CC})$, $\text{æ}'_\text{Б}$
6	—	249	$\gamma'_\text{А}$, γ, $\gamma'_\text{Б}$, $\gamma_\text{АБ}(\text{C}_5\text{C}_8\text{C})$, $\gamma_\text{А}$
7	—	306	$\gamma_\perp(\text{CCN})$, $\text{æ}'_\text{А}$, $\rho_\text{Б}(\text{CC})$, $\rho_\text{А}(\text{CC})$
8	—	318	γ
9	—	362	γ, $\gamma_\text{А}(\text{C}_5\text{C}_8\text{C})$, $\gamma(\text{C}_{11}\text{C}_{14}\text{C})$, $\gamma(\text{CCN})$,$\gamma_\text{Б}(\text{C}_{14}\text{C}_{11}\text{C})$
10	—	397	$\text{æ}_\text{А}$, $\text{æ}'_\text{А}$

№	Эксп. ν, см$^{-1}$ Ж	Расчет ν, см$^{-1}$	Форма колебания1)
11	—	397	$æ_{\text{Б}}, æ'_{\text{Б}}$
12	—	407	$\gamma_{\perp}(CCN), \rho_{\text{А}}(CC), \rho_{\text{Б}}(CC), æ'_{\text{А}}, æ'_{\text{Б}}$
13	405	413	$\gamma(CCN), \gamma, \gamma_{\text{Б}}(C_5C_8C), \gamma_{\text{А}}(C_8C_5C)$
14	422	443	$\gamma, \gamma(CCN)$
15	470	471	$\gamma(CCN), \gamma(C_1C_2C)$
16	470	486	$\rho_{\text{Б}}(CC), \gamma_{\perp}(CCN), æ'_{\text{Б}}, \rho_{\text{А}}(CC), æ'_{\text{А}}$
17	470	489	$\gamma(CCN),\gamma_{\text{Б}}(C_{14}C_{11}C), \gamma, \gamma'_{\text{А}}, \gamma_{\text{АБ}}(C_8C_5C), \gamma(C_1C_2C)$
18	521	514	$\gamma, \gamma_{\text{Б}}(C_{14}C_{11}C), \gamma_{\text{Б}}(C_5C_8C), \gamma'_{\text{А}}, \gamma(C_1C_2C), \gamma(CCN)$
19	544	524	$\rho_{\text{А}}(CC), \rho_{\text{Б}}(CC), æ'_{\text{А}}, \gamma_{\perp}(CCN), æ'_{\text{Б}}$
19’	553		
20	565	524	$\gamma\ (CCN)$
21	637	613	$\gamma_{\text{А}}, \gamma_{\text{Б}}, \beta'_{\text{А}}$
22	649	632	$\gamma_{\text{Б}}, \gamma_{\text{А}}, \beta_{\text{Б}}$
23	656	654	$\gamma'_{\text{Б}}, \gamma_{\text{Б}}, \gamma_{\text{Б}}(C_{14}C_{11}C), \gamma'_{\text{А}}, \gamma$
24	721	715	$æ'_{\text{Б}}, æ_{\text{Б}}, \rho_{\text{Б}}(CC)$
25	721	727	$æ'_{\text{А}}, æ_{\text{А}}, \rho_{\text{А}}(CC)$
26	778	754	β, δ
27	778	779	$\beta, \alpha, \rho_{\text{Б}}(CH)$
28	800	791	$\rho_{\text{Б}}(CH), \rho_{\text{А}}(CH), æ'_{\text{Б}}$
29	800	796	$\gamma'_{\text{А}}, \gamma_{\text{А}}(C_5C_8C), \gamma_{\text{А}}$
30	814	806	$\rho_{\text{А}}(CH), \rho_{\text{Б}}(CH), \beta, \alpha, æ'_{\text{Б}}, \rho_{\text{Б}}(CC), \rho_{\text{А}}(CC)$
31	833	820	$\rho_{\text{А}}(CH), \rho_{\text{А}}(CC), \rho_{\text{Б}}(CH), \rho_{\text{Б}}(CC), æ'_{\text{А}}$
32	853	841	$\gamma'_{\text{Б}}, \gamma_{\text{Б}}(C_8C_5C), \gamma_{\text{Б}}, Q(C_{11}C_{14})$
33	853	845	$\rho_{\text{А}}(CH)$
34	853	848	$\rho_{\text{Б}}(CH)$
35	853	848	$\beta, \rho_{\text{Б}}(CC), æ'_{\text{Б}}, \rho_{\text{Б}}(CH), \delta, \beta', \beta(C_{11}C_{14}H)$
36	—	903	$\beta, \beta'\alpha, \rho_{\text{Б}}(CC), \beta(C_{11}C_{14}H), \rho_{\text{Б}}(CH), \delta$
37	—	882	δ
38	948	940	$\rho_{\text{Б}}(CH)$
39	955	945	$\rho_{\text{А}}(CH)$
40	963	965	$\beta', \rho_{\text{Б}}(CH), \beta, \rho_{\text{Б}}(CC), \beta(C_{11}C_{14}H), æ'_{\text{Б}}$
41	963	962	$\rho_{\text{А}}(CH)$
42	969	969	Q, γ, δ, Q'
43	969	969	$\rho_{\text{Б}}(CH)$
44	998	1002	$\alpha, \beta, \beta', \beta(C_{11}C_{14}H), \rho_{\text{Б}}(CC)$
45	1005	1005	Q, δ, γ
46	1018	1018	$\gamma_{\text{Б}}, \beta'_{\text{Б}}, \gamma'_{\text{Б}}$
47	1018	1020	$\gamma_{\text{А}}, \beta'_{\text{А}}, \gamma'_{\text{А}}$
48	1023	1022	Q, δ, Q', γ
49	1026	1036	$\gamma'_{\text{Б}}, \beta_{\text{Б}}, Q'_{\text{А}}, \gamma'_{\text{А}}, Q_{\text{Б}}, \beta_{\text{А}}, \beta'_{\text{А}}, \gamma_{\text{Б}}(C_5C_8C)$
50	1041	1057	$\beta_{\text{Б}}, Q', Q, \beta'_{\text{Б}}, \beta, \gamma$
51	—	1063	Q
52	—	1065	Q, Q', α, β
53	—	1067	β, δ
54	1092	1073	$\beta_{\text{Б}}, \beta'_{\text{Б}}, \beta_{\text{А}}, \gamma_{\text{Б}}(C_{14}C_{11}C), \delta$
55	1092	1085	$\beta_{\text{А}}, \beta'_{\text{А}}, \beta_{\text{Б}}$
56	1092	1093	$\beta, \alpha, \delta, \beta(C_{11}C_{14}H)$

№	Эксп. ν, см$^{-1}$ Ж	Расчет ν, см$^{-1}$	Форма колебания1)
57 57’	1110 1119	1118	$\delta, \gamma, \varepsilon$
58	1128	1134	$\beta, \beta(C_{11}C_{14}H), \beta', \delta$
59	1178	1180	$\beta_\text{Б}, \beta'_\text{Б}, \beta_\text{А}, \beta'_\text{А}$
60	1178	1181	$\beta_\text{А}, \beta'_\text{А}, \beta_\text{Б}, \beta'_\text{Б}$
61	1185	1182	$\beta, \beta(C_{11}C_{14}H), \beta', \alpha$
62	1208	1208	$\beta, \alpha, \beta(C_{11}C_{14}H), \delta, \beta', \beta'_\text{Б}, \gamma$
63	—	1227	$Q(C_1C_2), \beta_\text{А}, \gamma'_\text{А}, \gamma_\text{А}$
64	—	1240	$\beta, \beta(C_{11}C_{14}H), \alpha, \beta'$
65	—	1227	$\beta_\text{Б}, \beta(C_{11}C_{14}H), \beta', Q(C_{11}C_{14}), \gamma'_\text{Б}, \gamma_\text{Б}$
66	1286	1263	$\beta, \beta(C_{11}C_{14}H), \beta'$
67	1286	1267	$\beta, \delta, \beta', \beta(C_{11}C_{14}H), \beta_\text{Б}, \gamma$
68	1286	1283	$\alpha, \beta, \beta(C_{11}C_{14}H)$
69	1286	1288	$Q_\text{Б}, Q_\text{А}, \beta'_\text{А}, \beta'_\text{А}, \beta_\text{А}$
70	1286	1297	$\beta'_\text{А}, \beta_\text{А}, \beta'_\text{Б}, \beta_\text{Б}$
71	1286	1298	β
72	1311	1305	$Q(C_5C_8), \beta_\text{А}, \beta_\text{Б}, \gamma'_\text{А}, \gamma'_\text{Б}$
73	1311	1310	$\beta_\text{Б}, \beta'_\text{А}, \beta_\text{А}, \beta'_\text{Б}, \beta$
74	1311	1311	$\beta_\text{Б}, \beta'_\text{Б}, Q_\text{А}, \beta'_\text{А}, \beta_\text{Б}, \beta_\text{А}, Q'_\text{А}$
75	1311	1318	$\beta'_\text{Б}, \beta_\text{Б}, \beta'_\text{А}, \beta_\text{А}, \beta, \beta', \beta(C_{11}C_{14}H)$
76	1351	1347	$\alpha, \beta, \beta'_\text{Б}, \beta_\text{Б}, \beta', \beta'_\text{А}$
77	1351	1358	$\beta'_\text{Б}, \beta_\text{Б}, \beta'_\text{А}, \beta, \beta(C_{11}C_{14}H)$
78	1368	1378	$\varepsilon, \delta, \beta, \beta'$
79	1377	1380	ε, δ
80	1397	1394	$\beta'_\text{Б}, \beta'_\text{А}, \beta_\text{Б}, \beta_\text{А}, \beta', \beta$
81	1397	1398	$\beta'_\text{Б}, \beta, \beta'_\text{А}, \beta_\text{Б}, \beta_\text{А}, \beta(C_{11}C_{14}H), \gamma_\text{АБ}(C_8C_5C), \beta'$
82	1397	1402	$\beta, \alpha, \beta', \beta(C_{11}C_{14}H)$
83	1420	—	—
84	1437	1444	α
85	1437	1449	α, ε
86	1457	1455	ε, α
87	1457	1459	ε
88	1457	1461	α, ε
89	1466	1465	α
90	1466	1466	α
91	1466	1469	α
92	1467	1470	α, ε
93	1493	1511	$\beta_\text{Б}, \beta'_\text{Б}, \beta_\text{А}, \beta'_\text{А}$
94	1550	1530	$\beta'_\text{А}, \beta_\text{А}, \beta'_\text{Б}, \beta_\text{Б}, Q(C_5C_8)$
95	1550	1566	$\beta_\text{Б}, Q_\text{Б}, \gamma_\text{Б}, \gamma_\text{Б}(C_5C_8C), \gamma_\text{Б}(C_{14}C_{11}C)$
96	1605	1612	$\beta_\text{А}, Q'_\text{А}, \gamma_\text{А}, \gamma_\text{А}(C_8C_5C), \gamma(C_1C_2C), \gamma_\text{Б}(C_5C_8C)$
97	1605	1627	$\beta'_\text{А}, \gamma'_\text{А}, Q_\text{А}, \beta_\text{А}$
98	1605	1632	$\beta'_\text{Б}, \gamma'_\text{Б}, Q_\text{Б}, \beta_\text{Б}$
99	2226	2229	$Q(CN), Q(C_1C_2)$
100	2853	2844	$q(CH)$
101	2853	2845	$q(CH)$
102	2853	2846	$q(CH)$

№	Эксп. ν, см$^{-1}$ Ж	Расчет ν, см$^{-1}$	Форма колебания[1)]
103	2853	2849	q(CH)
104	2853	2851	q(CH)
105	2853	2853	q(CH)
106	2853	2854	q(CH)
107	2871	2872	q(CH)
108	2871	2878	q(CH)
109	2892	2888	q(CH)
110	2892	2894	$q_{К}$(CH)
111	2892	2899	q(CH)
112	2826	2911	q(CH)
113	2826	2921	q(CH)
114	2826	2928	q(CH)
115	2955	2969	$q_{К}$(CH)
116	2955	2970	$q_{К}$(CH)
117	3024	3055	$q_{Б}$(CH)
118	3024	3056	$q_{А}$(CH)
119	3024	3059	$q_{Б}$(CH)
120	3050	3060	$q_{А}$(CH)
121	3050	3064	$q_{Б}$(CH)
122	3050	3065	$q_{А}$(CH)
123	3070	3067	$q_{Б}$(CH)
124	3070	3068	$q_{А}$(CH)

[1)] Штрихом отмечены колебания структурных элементов молекулы, ближайших к связям C_1–C_2, C_5–C_8, C_{11}–C_{14}. Индексами “А”, “Б”отмечены колебания фенильных колец, индексом “к” – колебания группы CH_3. Обозначения естественных колебательных координат соответствуют принятым в [21] и описаны в сноске к таблице 2.2.

2.2.5. 4 - нонил - 4’ – цианобифенил

4-нонил-4’-цианобифенил (9ЦБ), как и 8ЦБ, может существовать в смектическом (42,4 - 47,8 °C) и нематическом (47,8-49,7°C) жидкокристаллических состояниях: [57, 66].

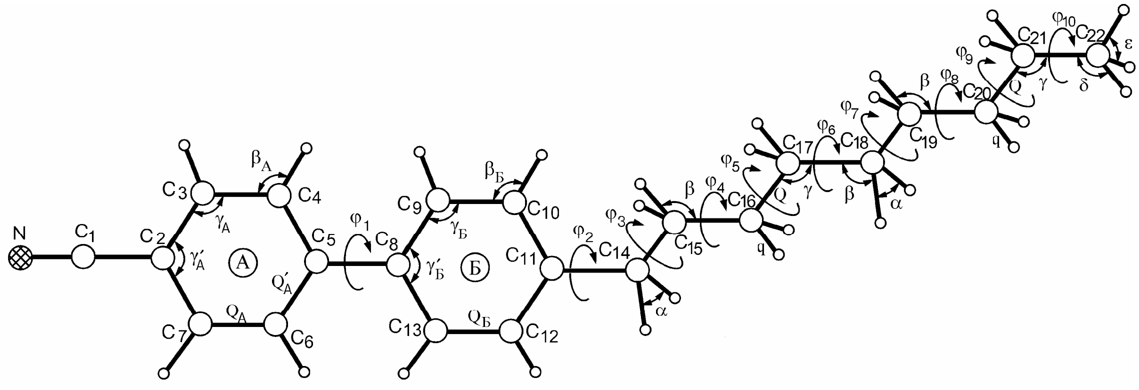
N
C1
C2
C3
C4
C5
C6
C7
C8
C9
C10
C11
C12
C13
C14
C15
C16
C17
C18
C19
C20
C21
C22
A
Б
β_A
γ_A
γ'_A
Q_A
Q'_A
$\beta_Б$
$\gamma_Б$
$\gamma'_Б$
$Q_Б$
φ_1
φ_2
φ_3
φ_4
φ_5
φ_6
φ_7
φ_8
φ_9
φ_{10}
α
β
γ
Q
q
δ
ε

Рис. 2.22. Строение и колебательные координаты молекулы 9ЦБ ($\varphi_1,\ldots,\varphi_{10} = 0°$).

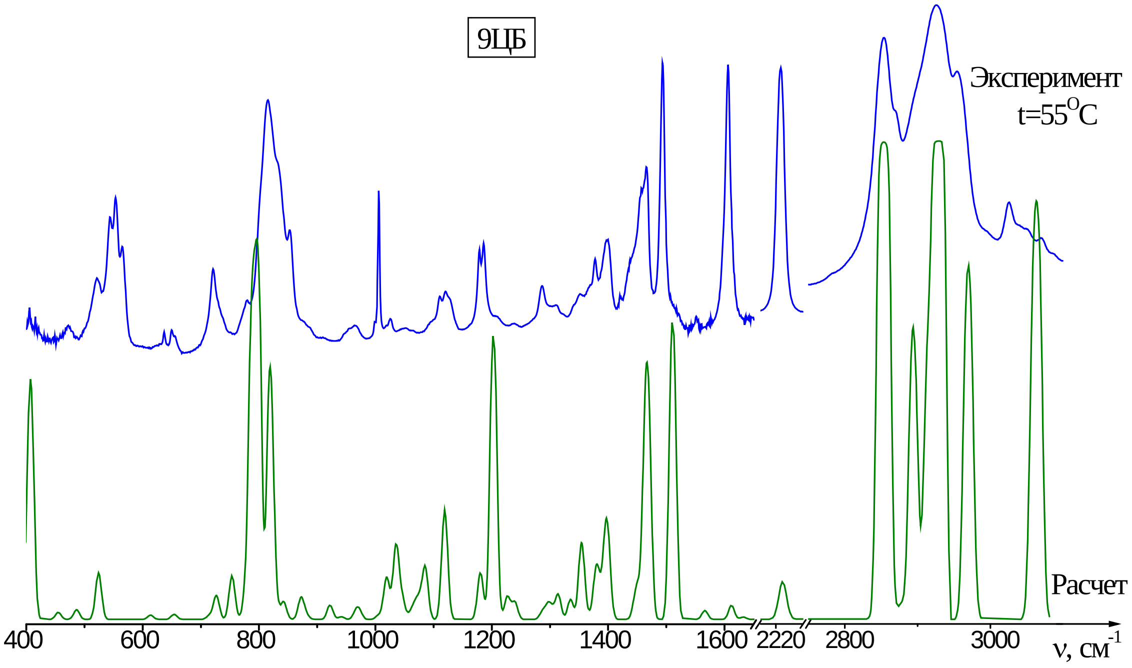

Рис 2.23. Сравнение экспериментального (t = 55°C, жидкость) и теоретического ИК спектра 9ЦБ ($\varphi_1,\ldots,\varphi_{10} = 0°$).

На рисунке 2.23 представлены теоретический (рассчитанный для плоского конформера) и экспериментальный (измеренный при 55°C) колебательные спектры 9ЦБ в области проявления фундаментальных колебаний 400—3100 см$^{-1}$. Моделирование спектра ИК поглощения неплоской формы 9ЦБ не проводилось из-за имеющихся ограничений сверху по числу нормальных колебательных координат расчетной модели молекулы в комплексе “LEV–100”, который использовался при расчетах.

Согласие опытных и рассчитанных частот удовлетворительное. Качественно согласуется и распределение интенсивностей в экспериментальном и теоретическом спектрах за исключением отдельных полос (см. рис. 2.23).

Экспериментальные ИК спектры жидких 8ЦБ и 9ЦБ очень сходны между собой. Рассчитанные ИК спектры для плоских моделей 8ЦБ и 9ЦБ также близки. При анализе и интерпретации спектра 9ЦБ можно опираться данные таблицы 2.7.

Глава III. Спектры и структура. Проявление конформационной подвижности в ИК спектрах

В третьей главе представлены результаты комплексного (теоретического и экспериментального) исследования строения и конформационных свойств молекул ряда 4-алкил-4’-цианобифенила методами колебательной инфракрасной спектроскопии. Анализ измеренных спектров выполнен с учетом имеющихся экспериментальных данных о молекулярной структуре, температурах фазовых переходов и полученных результатов теоретического моделирования ИК спектров.

При анализе измеренных колебательных спектров обнаружены их температурные изменения, которые предположительно могут быть интерпретированы как результат конформационной подвижности молекул. Выдвинута рабочая гипотеза, суть которой состоит в том, что при нагревании образца и фазовых переходах происходят изменения конформации молекулы. На основе результатов моделирования выявлены области спектра и отдельные полосы, чувствительные к изменению конформации.

Установление связей между спектральными характеристиками полос колебательного ИК спектра и конформационными свойствами макромолекул является нетривиальной задачей, включающей корректное моделирование и скрупулезный анализ большого числа измеренных и рассчитанных спектров. который требует больших временных затрат, знания и понимания проявления конформационных процессов в спектрах. Решение подобной задачи в нашем случае имеет своим результатом извлечение из ИК спектров информации о конформационной подвижности, конформационных переходах, присутствие в исследуемом образце смеси конформеров, определение строения наиболее вероятных конформеров, установление концентрационного состава конформационной смеси, выявление спектрально неразличимых конформеров. Получение такого результата по измеренным ИК спектрам и их полная интерпретация на основе результатов моделирования является одной из важных составляющих проведенного в данной работе исследования. Следствием проявления конформационной мобильности в ИК спектрах является прежде всего изменение частот и интенсивностей конформационно чувствительных полос, присутствие дополнительных избыточных полос, усложнение полос, выражаемое наличием дополнительных пиков, плечей, размытием и уширением контура, изменение интенсивностей дополнительных полос или перераспределение интенсивностей пиков сложных полос. Присутствие резонансных, составных частот, обертонов в ИК спектре, влияние на ИК спектр разных типов межмолекулярных взаимодействий, фазового состояния, погрешностей эксперимента и расчета усложняет извлечение корректной информации из спектра ИК поглощения.

3.1. Конформационная подвижность 4-алкил - 4’ – цианобифенилов

Как известно [44, 45], 4-n-алкил-4′-цианобифенилы (nЦБ) с n > 4 способны к образованию жидкокристаллических фаз при температурах близких к комнатным. Предварительный анализ ИК спектров образцов nЦБ (n = 2, 4, 5, 8, 9), измеренных при разных температурах и в разных фазовых состояниях, позволил установить различия спектров, которые на данном этапе могут быть предварительно объяснены конформационной подвижностью молекул. Для подтверждения этого предположения с помощью комплекса программ LEV-100 было осуществлено моделирование спектров ИК поглощения для ряда конформеров, различающихся тройкой углов кручения φ_1, φ_2, φ_3 (где φ_1 – угол поворота плоскости фенильного кольца Б относительно плоскости кольца А, φ_2 – угол поворота алкильной группы относительно плоскости Б, φ_3 – угол поворота остающейся части алкильного радикала относительно плоскости С11, С14, С15), задающих конформацию молекулы (рис. 3.1). Углы φ_1, φ_2 и φ_3 отсчитывали по часовой стрелке. Моделирование колебательных спектров ИК поглощения было проведено для 303 конформеров nЦБ (n = 2, 4, 5, 8). При моделировании спектров конформеров угол φ_1 варьировали от 0° до 90° с шагом 10°, φ_2 и φ_3 варьировали от 0° до 180° и от 0° до 360°, соответственно, с переменным шагом в интервале от 5 до 20°. При этом предполагалось, что при переходе от одного конформера к другому остальные геометрические параметры конформеров, а также силовое поле, электрооптические параметры не изменяются. Различия спектров есть следствие конформационной подвижности молекул образца, связанной только с изменениями углов φ_1, φ_2 и φ_3. Конечно, это - приближенная модель, однако ее можно и необходимо использовать, так как в рамках поставленной задачи интерес представляют не столько сами рассчитанные частоты и интенсивности (они в целом удовлетворительны), а их изменения при конформационных переходах.

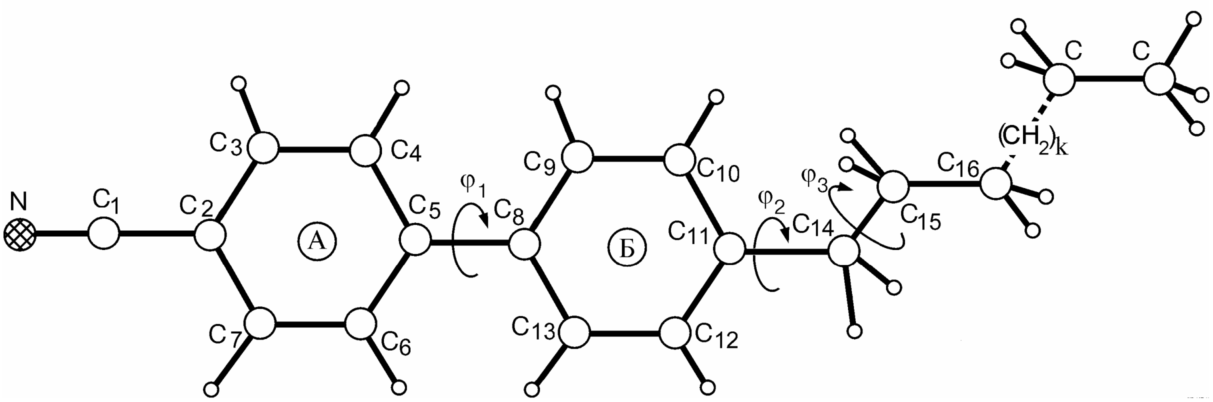

Рис. 3.1. Плоский конформер молекулы nЦБ (φ_1, φ_2, $\varphi_3 = 0°$).

Представляет интерес подробнее обсудить результаты исследования конформационной мобильности молекул nЦБ и её влияния на инфракрасные спектры поглощения.

3.1.1. 4-этил-4’-цианобифенил.

Спектры ИК поглощения 2ЦБ в области 400–4000 $см^{-1}$ были измерены в интервале температур 28–95°С, для двух фаз: твердокристаллической (К2) и жидкой (Ж). Критические температуры 2ЦБ таковы (табл. 1.1) [50]:

$$К1 \xrightarrow{17{,}6°С} К2 \xrightarrow{73{,}4°С} Ж$$

На рисунке 3.2 представлены колебательные спектры ИК поглощения кристаллического и жидкого 2ЦБ измеренные при температурах 28°С, 45°С, 70°С (К2), 75°С, 80°С, 85°С, 95°С (Ж) в области 400–3100 $см^{-1}$. Видно, что ИК спектры 2ЦБ, измеренные при разных температурах, имеют различия.

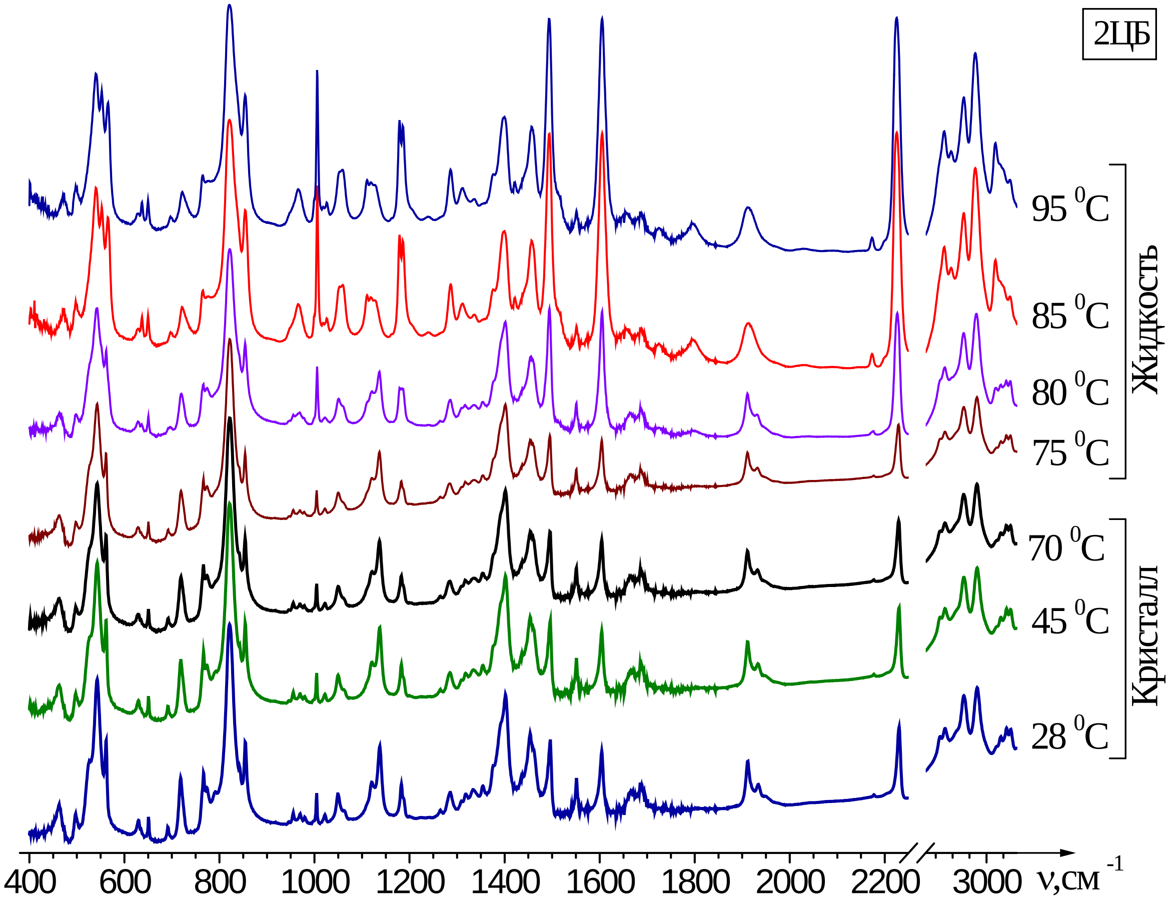

Рис. 3.2. Спектры ИК поглощения кристаллического и жидкого 2ЦБ измеренные при различных температурах.

ИК спектры измеренные при температурах (28°С, 45°С, 70°С (К2), 75°С(Ж)) в кристаллическом состоянии и вблизи точки фазового перехода, отличаются слабо.

Существенные изменения спектров наблюдаются для 2ЦБ не при фазовом переходе, как это обычно бывает, а через семь градусов после критической точки при нагревании в сравнительно небольшом интервале температур 80 - 85°С (рис.3.2). При дальнейшем нагревании от t = 85°С до t = 95°С ИК спектры 2ЦБ не различаются.

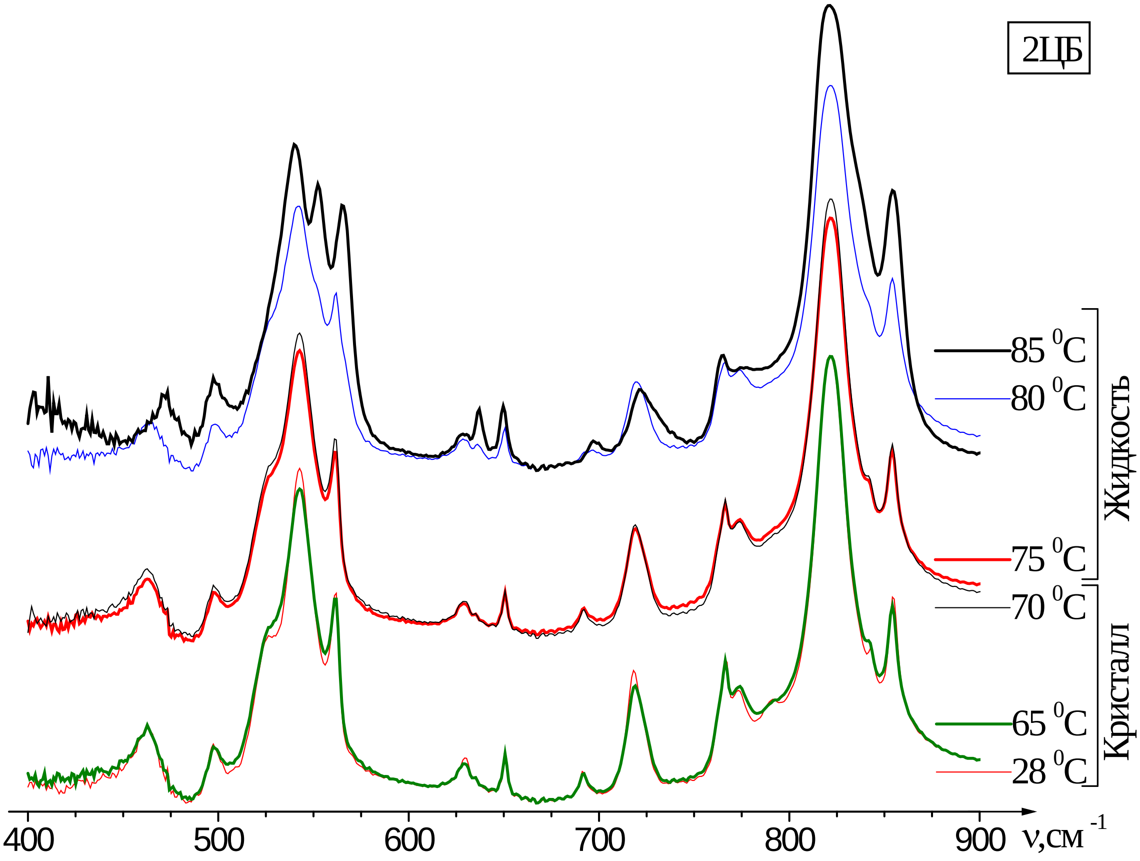

Рис. 3.3. Спектры ИК поглощения 2ЦБ, измеренные при температурах 28°С, 65°С, 70°С (К2), 75°С, 80°С, 85°С (Ж) в области 400-900 см$^{-1}$.

Для обоснования связи температурных изменений спектров 2ЦБ с конформационными изменениями и межмолекулярными взаимодействиями необходим подробный анализ его ИК спектров, измеренных при разных температурах в кристаллическом состоянии К2, при фазовом переходе кристалл-жидкость и при нагревании жидкого 2ЦБ от 80 до 85°С.

Температурные различия экспериментальных ИК спектров 2ЦБ детально показаны на рисунках 3.3-3.6. На них спектры представлены по областям 400-900, 900-1225 , 1225-1650 и 2200-2250, 2900-3100 см$^{-1}$. Спектральные кривые попарно наложены друг на друга для удобства и наглядности демонстрации спектральных различий. Области 1650-2200 и 2250-2800 см$^{-1}$ не представлены, так как в них, по данным расчета, отсутствуют фундаментальные колебания, и соответствующий анализ не проводился.

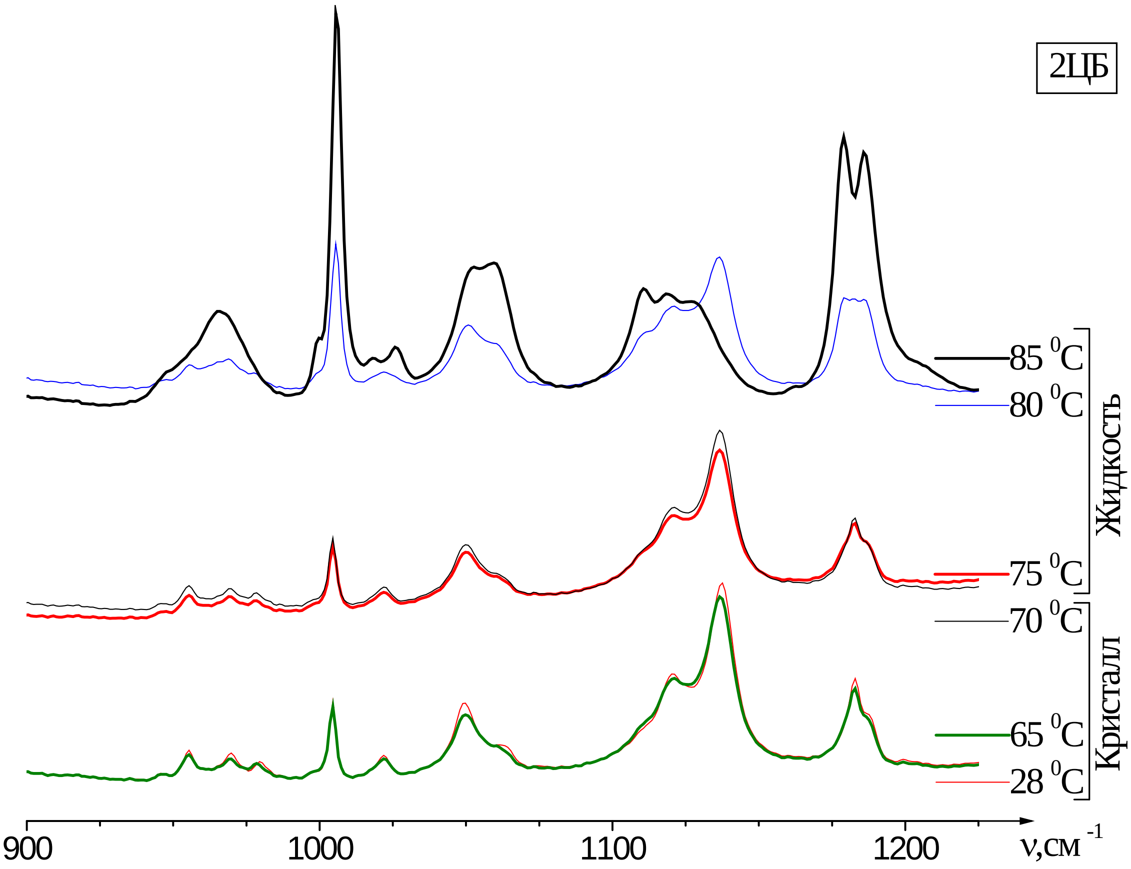

Рис. 3.4. Спектры ИК поглощения 2ЦБ, измеренные при температурах 28°С, 65°С, 70°С (К2), 75°С, 80°С, 85°С (Ж) в области 900-1225 см$^{-1}$.

Рассмотрим ИК спектры, измеренные в кристаллическом состоянии (К2) при температурах 28 и 65°С. Спектры различаются незначительно: различия в основном выражены в понижении пиковых интенсивностей отдельных полос при повышении температуры. Исключением является длинноволновое плечо ν_{14}=524 см$^{-1}$ полосы 470 – 580 см$^{-1}$ и коротковолновое плечо $\nu_{26,27}$=854 см$^{-1}$ полосы 750 – 900 см$^{-1}$, интенсивность последних с повышением температуры немного увеличивается (рис. 3.3). Данное увеличение интенсивности пиков ν_{14}=524 см$^{-1}$, $\nu_{26,27}$=854 см$^{-1}$ предположительно объясняется ростом вклада от температурного уширения высокоинтенсивной полосы, расположенной в непосредственной близости.

Согласно рисункам 3.3-3.6 уменьшение интенсивностей при нагревании кристаллического 2ЦБ достигает не более 15% (наибольшее понижение интенсивности у пика ν_{54}=1453см$^{-1}$, рис. 3.5).

Помимо изменения пиковых интенсивностей в ИК спектре кристаллического 2ЦБ при нагревании от 28 до 65°С наблюдается незначительное уменьшение значений частот пиков некоторых полос, за исключением пиков ν_{20}=718 см$^{-1}$, $\nu_{35,36}$=1049см$^{-1}$, частотное положение которых увеличивается на 0,7 см$^{-1}$ и 0,4 см$^{-1}$ соответственно (рис. 3.3 и рис. 3.4). Смещение частотного положения пиков полос в длинноволновую сторону при нагревании от 28 до 65°С не превышает 1,2 см$^{-1}$ (пик ν_{32}=979 см$^{-1}$, ν_{45}=1285 см$^{-1}$, рис.3.4-3.5). Наблюдается уменьшение значений частот на 0,4-1,2 см$^{-1}$ для следующих пиков: 630 см$^{-1}$, 854 см$^{-1}$, 979 см$^{-1}$, 1137 см$^{-1}$, 1285 см$^{-1}$, 1318 см$^{-1}$, 1551 см$^{-1}$, 2230 см$^{-1}$, 2972 см$^{-1}$, 3059 см$^{-1}$, 3071 см$^{-1}$, частотное положение остальных пиков меняется еще слабее либо не изменяется вовсе. Большинство перечисленных частот относятся к колебаниям, слабо чувствительным к конформационной подвижности молекулы, таким, как деформационные колебания фенильных колец типа $\gamma_А$, $\gamma_Б$, $\beta_А$, $\beta_Б$ и валентные колебания Q(CC), Q(CN), q(CH) (табл.2.2). Данное незначительное уменьшение частот пиков при повышении температуры предположительно может быть результатом изменения межмолекулярного взаимодействия.

Рассмотрим изменения спектра 2ЦБ при фазовом переходе кристалл-жидкость. Сравнение ИК спектров кристаллического 2ЦБ при t=70°С и жидкого 2ЦБ при t=75°С показывает, при фазовом переходе кристалл-жидкость изменения спектров так же, как и при нагревании кристалла 2ЦБ определяются только уменьшением пиковых интенсивностей отдельных полос.

Частотное положение пиков полос при фазовом переходе 2ЦБ из кристаллического состояния в жидкое не изменяется.

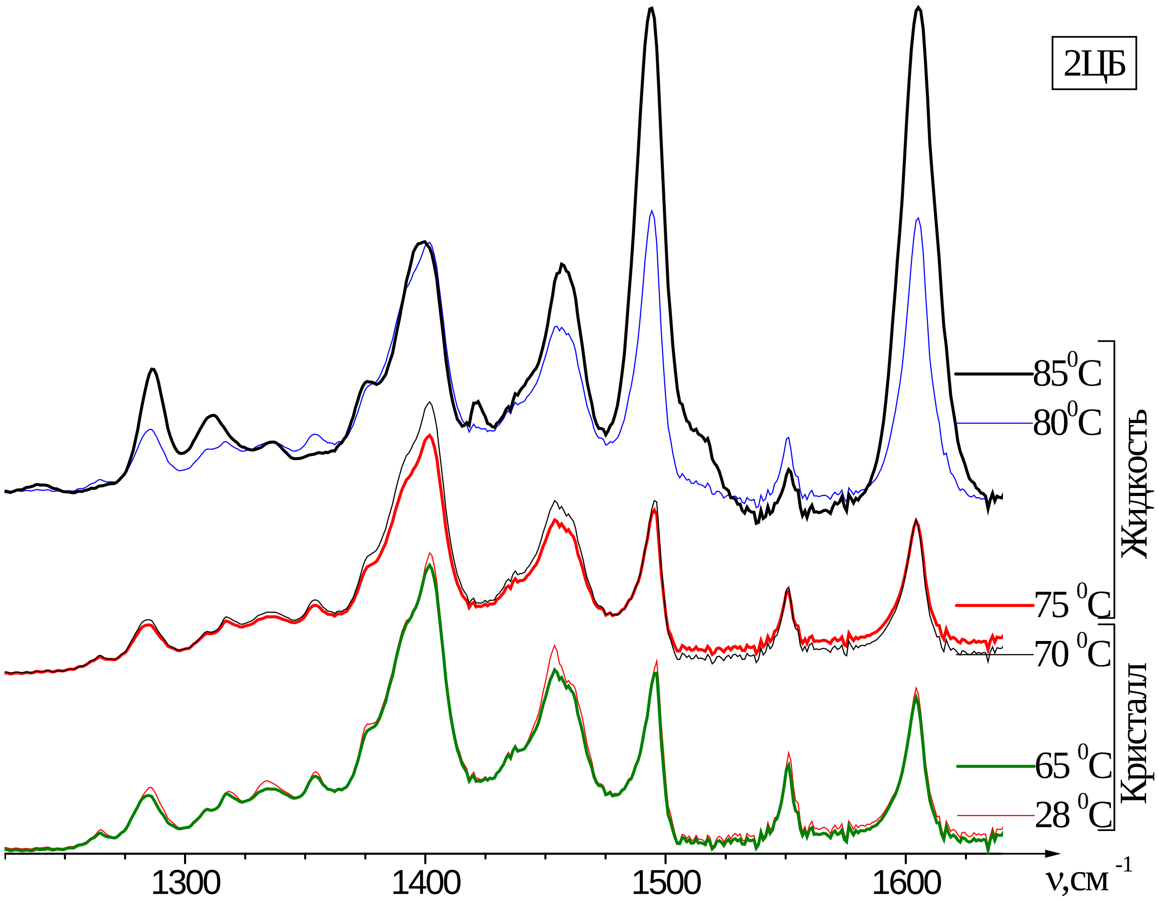

Рис. 3.5. Спектры ИК поглощения 2ЦБ, измеренные при температурах 28°C, 65°C, 70°C (К2), 75°C, 80°C, 85°C (Ж) в области 1225-1640 см$^{-1}$.

Повышение интенсивностей при фазовом переходе не наблюдается. Максимальная разность пиковых интенсивностей в спектрах кристаллического 2ЦБ при t=70°C и жидкого при t=75°C достигает не более 17% (пик ν_{53}=1402 см$^{-1}$). Заметим, что уменьшение интенсивности на данную величину не достигается при нагревании кристалла от 28°C до 65°C. Отметим пиковые интенсивности полос различно изменяющиеся при нагревании и при фазовом переходе кристалл-жидкость. Для следующих пиков полос интенсивность не изменяется при нагревании и уменьшается при фазовом переходе кристалл-жидкость: 821 см$^{-1}$, 2933 см$^{-1}$, 2972 см$^{-1}$, для пика 1391 см$^{-1}$ (длинноволновое плечо полосы

1365-1420 см$^{-1}$) ситуация обратная. Данные различия поведения пиковых интенсивностей свидетельствуют о различных причинах спектральных изменений при нагревании и фазовом переходе.

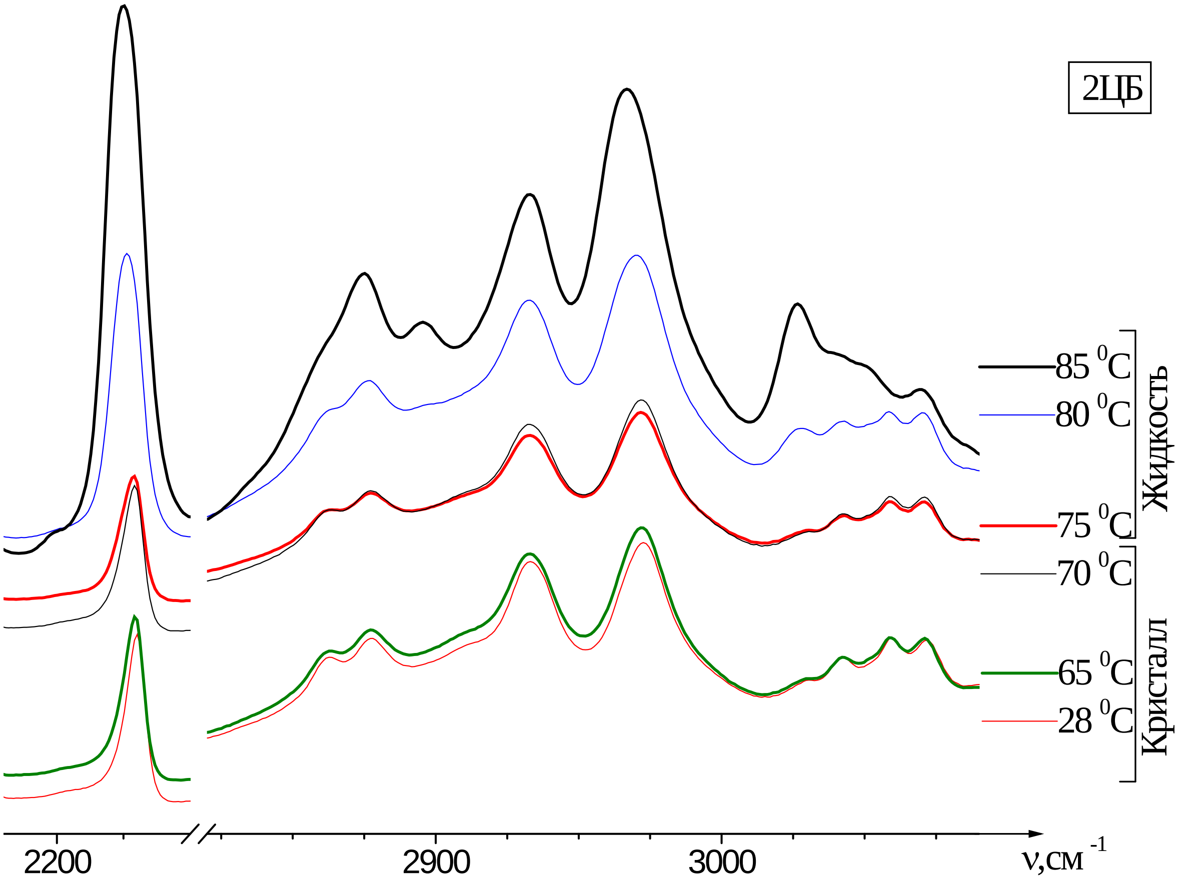

Рис. 3.6. Спектры ИК поглощения 2ЦБ, измеренные при температурах 28°С, 65°С, 70°С (К2), 75°С, 80°С, 85°С (Ж) в областях 2200-2300; 2820-3100 см$^{-1}$.

Рассмотрим изменения спектра при нагревании жидкого 2ЦБ. При сравнении спектральных кривых полученных для жидкого 2ЦБ при температурах t = 75, 80, 85, 95°С, существенные различия обнаружены между спектрами, измеренными при температурах 80 и 85°С (рис.3.2). Трансформация ИК спектра 2ЦБ в данном температурном интервале сопровождается значительными изменениями форм полос, частот и увеличениями пиковых интенсивностей, появлением и исчезновением пиков. При нагревании от 80 до 85°С интенсивность почти всех полос ИК спектра увеличивается, за исключением четырех пиков: ν_{20}=718 см$^{-1}$, рис.3.3, ν_{39}=1137 см$^{-1}$, рис.3.4, ν_{39}=1354 см$^{-1}$, рис.3.5, ν_{39}=1551 см$^{-1}$, рис.3.5. интенсивность которых уменьшается. Увеличение пиковых интенсивностей достигает 170% (пик ν_{33}=1004 см$^{-1}$, рис.3.4).

Частотное положение пиков полос ИК спектра 2ЦБ при данном нагревании изменяется разнообразно, однако можно выделить область 2200-3100 см$^{-1}$, в которой при нагревании от 80 до 85°С наблюдается только уменьшение пиковых частот (рис. 3.6). Максимальное частотное смещение пиков достигает ±9 см$^{-1}$ (пик ν_{12}=463 см$^{-1}$, рис.3.3, ν_{39}=1137 см$^{-1}$, рис.3.4). Наибольшие сдвиги (2-9 см$^{-1}$) частот экспериментального спектра жидкого 2ЦБ при нагревании от 80 до 85°С наблюдаются в областях 450 – 580 см$^{-1}$, 685 – 740 см$^{-1}$, 1014 –1205 см$^{-1}$, 2155 – 2265 см$^{-1}$, 2839 – 2910 см$^{-1}$. Отмечается появление новых полос и их составляющих: 552 см$^{-1}$, 1018 см$^{-1}$, 1111 см$^{-1}$, 1240 см$^{-1}$, 1421 см$^{-1}$, 1515 см$^{-1}$, 2200 см$^{-1}$, 2255 см$^{-1}$, 2895 см$^{-1}$ и исчезновение старых: ν_{14}=526 см$^{-1}$, ν_{25}=842 см$^{-1}$, ν_{14}=1265 см$^{-1}$, ν_{51}=1354 см$^{-1}$, ν_{64}=2862 см$^{-1}$. Большинство новых составляющих имеют слабую интенсивность и не относятся к фундаментальным колебаниям. Существенные изменения спектров при нагревании образца от 80 до 85°С могут быть объяснены близостью данного интервала к точке фазового перехода и могут свидетельствовать о возможных конформационных изменениях молекул в образце. По-видимому, в данном случае конформационные превращения молекул стимулируются непосредственно фазовым переходом из К2 состояния в жидкое (75°С) и продолжаются при дальнейшем нагревании до 85°С. Изменения спектров при нагревании в указанном интервале температур можно предположительно объяснить увеличением числа новых спектрально различимых конформеров.

Значительные увеличения интенсивности и уменьшение частотного положения пиков в области 2200-3100 см$^{-1}$ ИК спектра жидкого 2ЦБ при нагревании от 80 до 85°С предположительно являются следствием изменений сил межмолекулярных взаимодействий молекул 2ЦБ.

Представленные изменения колебательного ИК спектра 2ЦБ при нагревании в интервале температур от 28 до 95 свидетельствуют о внутри- и межмолекулярных структурных изменениях вещества.

Моделирование спектров ИК поглощения конформеров 2ЦБ, различающихся тройкой углов кручения φ_1, φ_2, φ_3 (рис.3.7), было произведено для моделей, созданных с учетом имеющихся экспериментальных данных о молекулярной структуре в твердокристаллическом состоянии К2 (табл. 1.3) [50].

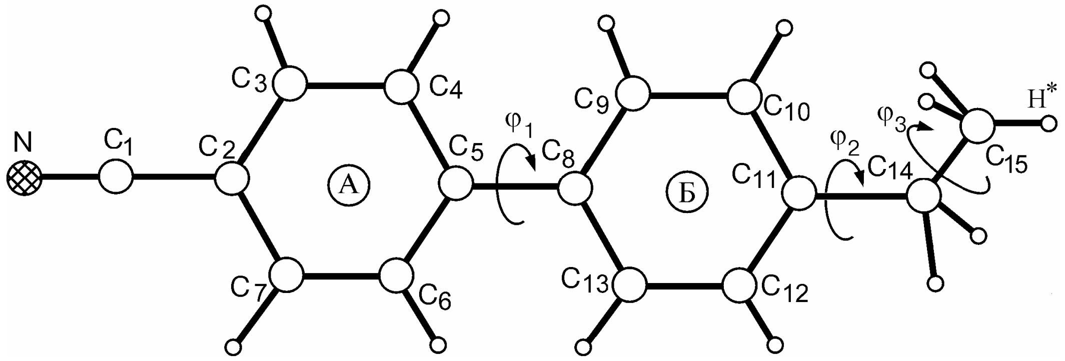

Рис. 3.7. Плоский конформер молекулы 2ЦБ (φ_1, φ_2, φ_3 = 0°).

Моделирование было проведено для 25 конформеров 2ЦБ, при этом φ_1 варьировали от 0° до 90° с шагом 15° (при неизменных φ_2=0°, 35°, φ_3=0°), φ_2 от 0° до 90° с шагом 15° (при φ_1=1,5°, φ_3=0°), φ_3 от 0° до 60° с шагом 15° (при φ_1=1,5°, φ_2=35°). При варьировании одного из трех углов фиксированные значения двух других выбирались с учетом данных РСА для 2ЦБ в состояния К2, t = 25°С. По данным РСА [50, 53], в молекуле 2ЦБ в кристаллическом состоянии К2, при t = 25°С, угол между плоскостями фенильных колец (φ_1) равен 1,5°, угол поворота алкильной группы φ_2 равен 74°. Значение угла φ_3, задающего ориентацию группы CH_3, неизвестно.

При анализе рассчитанных спектров ИК поглощения 2ЦБ были выявлены полосы, спектроскопические параметры которых наиболее чувствительные к изменению конформации молекул. Частоты нормальных колебаний 472 см$^{-1}$ 481 см$^{-1}$, 521 см$^{-1}$, 545 см$^{-1}$, 729 см$^{-1}$, 783 см$^{-1}$, 1047 см$^{-1}$, 1318 см$^{-1}$, 1352 см$^{-1}$ чувствительны к изменению углов φ_1, φ_2. Изменение угла φ_3 сказывается на них очень слабо. Частоты 980 см$^{-1}$, 1047 см$^{-1}$, 1084 см$^{-1}$, 1120 см$^{-1}$ зависят от углов φ_2, φ_3. Частоты нормальных колебаний 623 см$^{-1}$, 642 см$^{-1}$, 750см$^{-1}$, 1068 см$^{-1}$, 1402 см$^{-1}$, 1581 см$^{-1}$, 1595 см$^{-1}$, чувствительны только к изменению угла φ_1, а частота

1474 см$^{-1}$ - только к изменению угла φ_3. Частоты 811 см$^{-1}$, 1275 см$^{-1}$, 1318 см$^{-1}$ 1338 см$^{-1}$ чувствительны к изменению всех трех варьируемых углов φ_1, φ_2, φ_3.

Большинство указанных частот находятся в длинноволновой части ИК спектра и образованы всевозможными деформационными колебаниями.

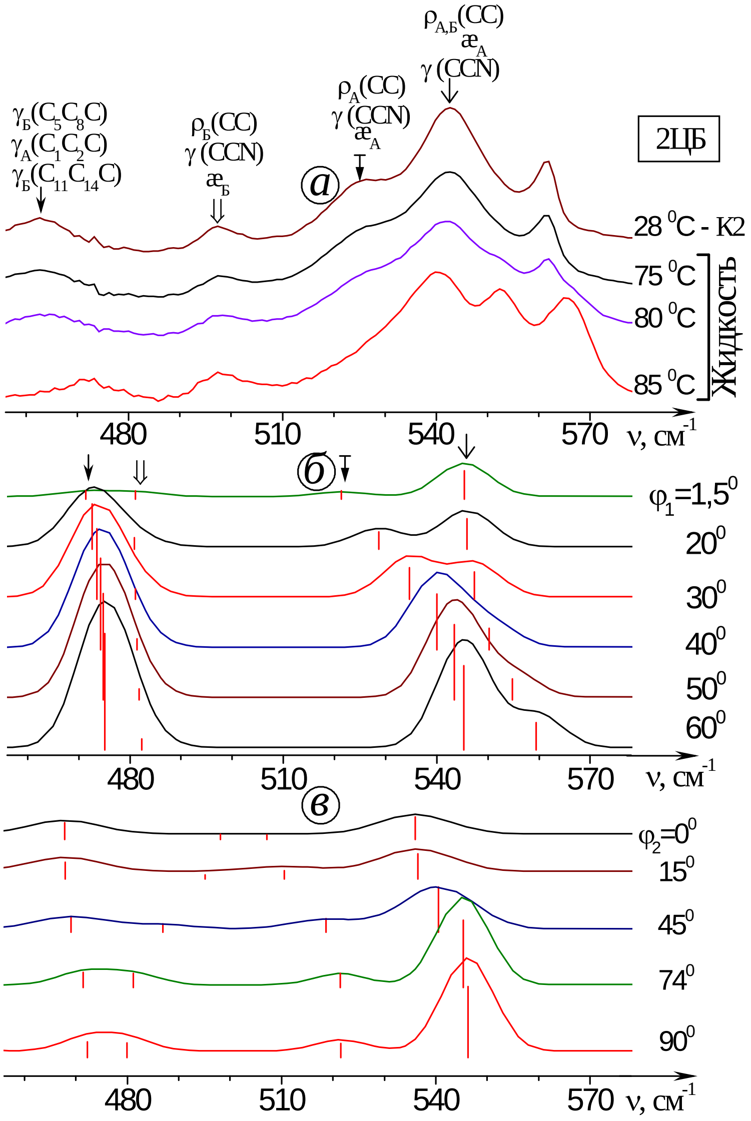

Рис. 3.8.Спектры ИК поглощения 2ЦБ: измеренные в кристаллическом (К2) и жидком состояниях при различных температурах (а); рассчитанные для конформеров, различающихся углом φ_1, при φ_2=90°, φ_3=0° (б); рассчитанные для конформеров, различающихся углом φ_2, при φ_1=1,5°, φ_3=0° (в).

Проведем сопоставление экспериментальных ИК спектров 2ЦБ, измеренных при различных температурах, и ИК спектров конформеров 2ЦБ рассчитанных при различных углах кручения φ_1, φ_2, φ_3 в областях 450–580 см$^{–1}$, 1090 – 1150 см$^{-1}$ и 1430 – 1470 см$^{-1}$.

В области 450–580 см$^{–1}$ экспериментального спектра 2ЦБ при 28°С содержится пять пиков 462, 497, 526, 542 и 561 см$^{–1}$ (рис. 3.8а). При нагревании от 28 до 85°С возникает дополнительный пик с частотой 552 см$^{-1}$, исчезает пик 526 см$^{–1}$, наблюдается смещение крайних пиков с максимумами 462, 561 см$^{–1}$ в коротковолновую область соответственно на 8 и 4 см$^{-1}$. Самый интенсивный пик 542 см$^{-1}$ смещается в длинноволновую область на 2 см$^{-1}$ (рис. 3.8а). Колебание с частотой 526 см$^{-1}$ уменьшается по интенсивности, и при 85°С пик, соответствующий ему, становится невидимым на фоне общей полосы поглощения.

Согласно расчету, в данной области проявляются четыре нормальных колебания с частотами ν_{12}=472 см$^{-1}$, ν_{13}=481 см$^{-1}$, ν_{14}=521 см$^{-1}$, ν_{15}=545 см$^{-1}$, делокализованных по деформационным координатам (см. табл. 2.2). Отнесение экспериментального пика 561 см$^{-1}$ не удалось выполнить, позже было установлено, что колебание ν_{15} соответствует дважды вырожденному колебанию типа Е в ацетонитриле (последний использовался в качестве фрагмента при создании расчетной модели 2ЦБ). Квантово-механический расчет [102] 2ЦБ относит пик 561 см$^{-1}$ к деформационным колебаниям γ(CCN) в плоскости ближайшего фенильного кольца.

Смещение самого интенсивного пика 542 см$^{-1}$ в длинноволновую область на 2 см$^{-1}$ при нагревании от 75°С до 85°С, а также появление нового пика 552 см$^{–1}$ и исчезновение пика 526 см$^{–1}$ предположительно можно объяснить конформационным переходом из низкотемпературной формы, установленной РСА, с φ_1 = 1,5°, φ_2 = 74° в форму с приблизительными значениями углов φ_1=40°, φ_2 = 90°. Видно, что при нагревании от 75°С до 85°С имеет место постепенное понижение интенсивности пика 526 см$^{–1}$ и повышение интенсивности пика 552 см$^{–1}$; это свидетельствует от том, что в образце присутствует смесь обоих конформеров, и с повышением температуры происходит перераспределение концентраций в пользу конформера с φ_1=40°, φ_2 = 90°.

Наблюдаемое при нагревании смещение экспериментального пика 462 см$^{-1}$ в коротковолновую область (рис. 3.8а) качественно воспроизводится в рассчитанном спектре при изменении углов φ_1, φ_2. Частота ν_{12}=472 см$^{-1}$, соответствующая экспериментальному пику 462 см$^{-1}$, смещается в коротковолновую область при увеличении углов φ_1, φ_2. Можно предположить, что данное увеличение углов φ_1, φ_2 есть предполагаемый конформационный переход из формы с φ_1 = 1,5°, φ_2 = 74° в форму с φ_1=40°, φ_2 = 90° .

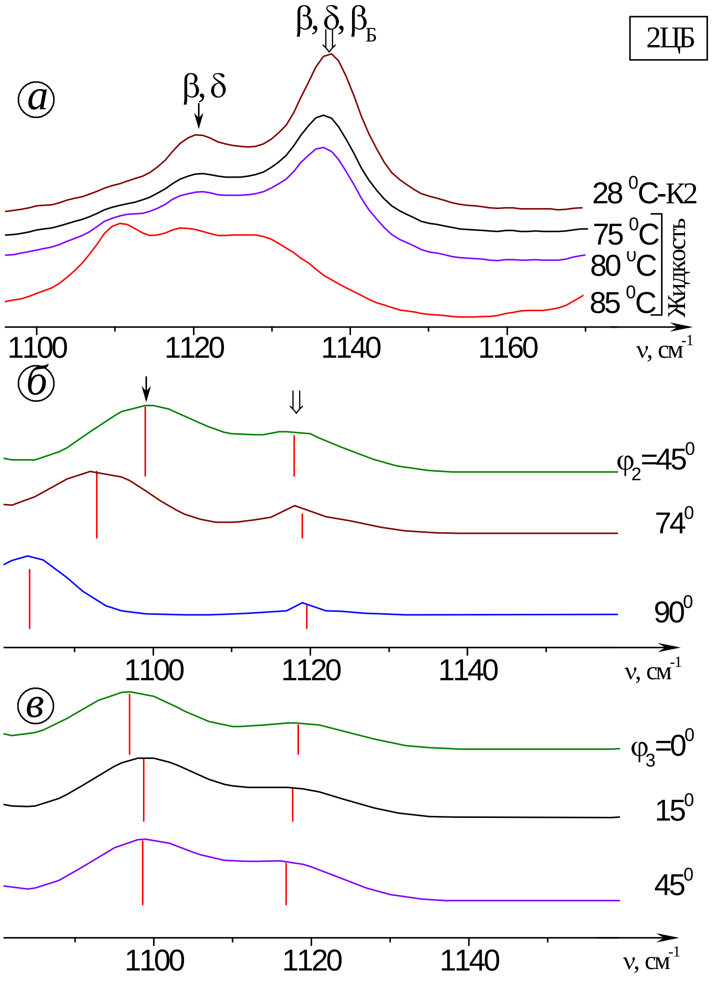

Рис. 3.9.Спектры ИК поглощения 2ЦБ: измеренные в кристаллическом (К2) и жидком состояниях при различных температурах (а); рассчитанные для конформеров, различающихся углом φ_2, при φ_1=1,5°, φ_3=0° (б); рассчитанные для конформеров, различающихся углом φ_3, при φ_1=1,5°, φ_2=50° (в).

В спектре ИК поглощения 2ЦБ при 28°С в области 1090 – 1150 см$^{-1}$ имеется полоса средней интенсивности, имеющая дублетную структуру с пиками 1120, 1137 см$^{-1}$ (рис. 3.9а). При нагревании жидкого образца от 75 до 85°С данная полоса трансформируется, и в ней появляется третий, новый пик с частотой 1110 см$^{-1}$.

В соответствии с расчетом данная полоса состоит из двух компонент с частотами ν_{38} и ν_{39}. (см. табл. 2.2).

Рассчитанная частота ν_{38}, отнесенная к экспериментальному пику 1120 см$^{-1}$, смещается в длинноволновую область при увеличении угла φ_2 и уменьшении угла φ_3 (рис. 3.9б, 3.9в). Её можно отнести к третьему пику 1110 см$^{-1}$ в измеренном спектре, принадлежащему новому конформеру. При 85°С в рассматриваемой полосе максимумы соседних длинноволновых пиков различаются на 7 см$^{-1}$ (рис. 3.9а). Это различие подтверждается в теории при увеличении угла φ_2 на 15 - 20° (рис. 3.9б). Конформационный переход из формы с углами φ_1 = 1,5°, φ_2 = 74° в форму φ_1=40°, φ_2 = 90° вполне удовлетворяет этому условию. Наличие в экспериментальной полосе при 85°С трех максимумов указывает на то, что образец представляет собой смесь обеих конформеров φ_1 = 1,5°, φ_2 = 74° в форму φ_1=40°, φ_2 = 90°. Заметим, что судя по температурным изменениям ИК спектра, конформационная перестройка молекул проходит постепенно и достигает насыщения через 11,6 °С градуса после критической точки плавления кристалла.

В спектре поглощения 2ЦБ при 28°С в области 1430 – 1470 см$^{-1}$ наблюдается полоса сложной формы, в которой выделяются два крайних плеча с частотами 1453 см$^{-1}$, 1462 см$^{-1}$ (рис. 3.10а).

При нагревании жидкого 2ЦБ они сближаются. Наибольшее сужение полосы 1430 – 1470 см$^{-1}$ наблюдается в интервале от 75 до 85°С.

В рассчитанном спектре в пределах данной полосы проявляются три нормальных колебания ν_{54}, ν_{55}, ν_{56} (см. табл.2.2). Крайние частоты ν_{50} и ν_{53}, по аналогии с экспериментальными, сближаются при уменьшении угла φ_3 (см. рис. 3.10б). При нулевом значении угла φ_3 это сближение максимально. На основе сказанного можно предположить, что в твердокристаллическом состоянии присутствует конформационная неоднородность по углу φ_3 и при нагревании жидкого 2ЦБ разброс значений угла φ_3 сужается по направлению к нулю.

Отметим, что конформационная подвижность определяет изменения далеко не всех спектральных полос. В спектре ИК поглощения 2ЦБ имеется полоса, характеристичная по частоте, форме колебания и по интенсивности в гомологическом ряду nЦБ. Она соответствует валентному колебанию цианогруппы CN. Её частота составляет 2226 см$^{-1}$.

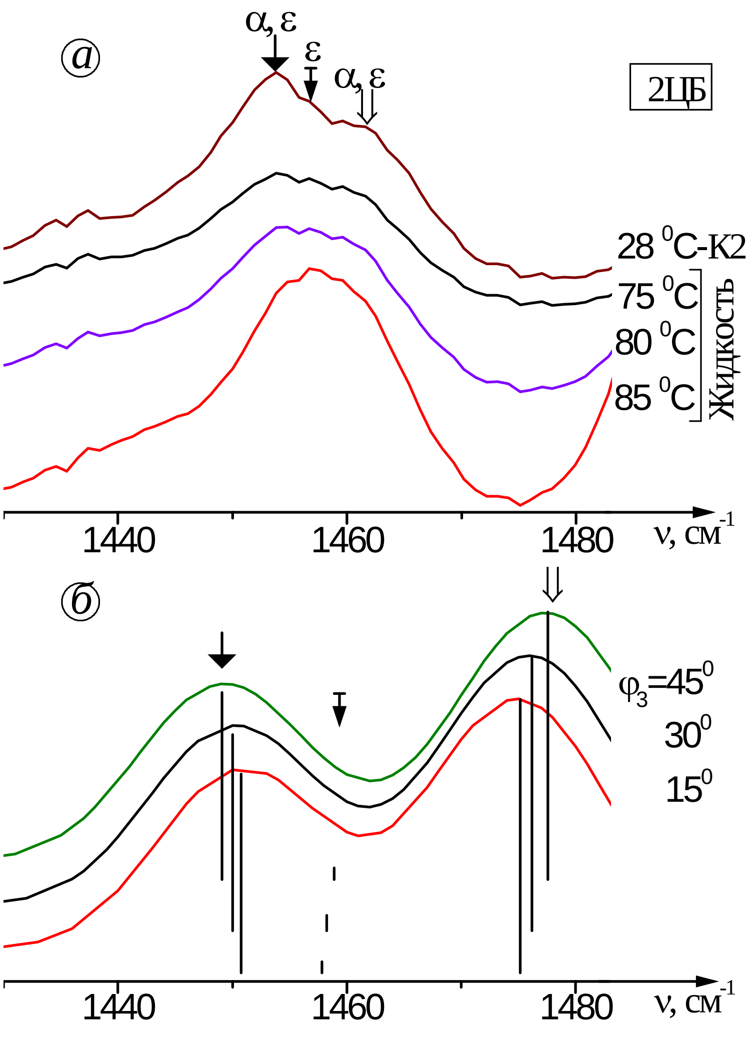

Рис. 3.10.Спектры ИК поглощения 2ЦБ: измеренные в кристаллическом (К2) и жидком состояниях при различных температурах (а); рассчитанные для конформеров, различающихся углом φ_3, при φ_1=1,5°, φ_2=74° (б).

Согласно результатам моделирования, конформационные переходы, определяемые изменением углов φ_1, φ_2, φ_3 не влияют на частотное положение и интенсивность указанной полосы. Однако из эксперимента следует, что при переходе из состояния К2 в жидкое указанные спектроскопические параметры изменяются: при фазовом переходе пик начинает смещаться в длинноволновую сторону на 1 см$^{-1}$ и при дальнейшем нагревании смещение достигает 5 см$^{-1}$. Пиковая интенсивность указанной полосы жидкого 2ЦБ при 85°С оказывается в 5 раз больше её пиковой интенсивности при температуре фазового перехода, 75°С, и в 3,3 раза превосходит её в К2 ниже температуры фазового перехода. Описанные изменения указанной полосы, по-видимому, определяются межмолекулярным взаимодействием, влияние которого оказывается существенным в окрестностях температур фазовых переходов. Подробное исследование межмолекулярного взаимодействия 2ЦБ рассмотрено ниже в главе IV..

В результате анализа ИК спектров, измеренных при нагревании кристаллического и жидкого 2ЦБ в интервале температур 28 - 75°С, и ИК спектров, рассчитанных для различных конформеров, были сделаны следующие выводы:

- В температурном интервале 75 - 95°С в жидкой фазе 2ЦБ обнаружена конформационная неоднородность образца и конформационная мобильность молекул;
- в температурном интервале 75 - 95°С образец 2ЦБ представляет собой смесь двух конформеров с $\varphi_1 = 1{,}5°$, $\varphi_2 = 74°$ и $\varphi_1=40°$, $\varphi_2 = 90°$;
- в интервале 75 - 85°С установлено постепенное изменение конформационного состава образца вследствие конформационных переходов из низкотемпературной формы с $\varphi_1 = 1{,}5°$, $\varphi_2 = 74°$ в форму с приблизительными значениями углов $\varphi_1=40°$, $\varphi_2 = 90°$;
- установлена конформационная подвижность по углу φ_3. При нагревании жидкого 2ЦБ в интервале 75 -85°С концентрация конформеров с различающихся углом φ_3 перераспределяется в пользу конформеров с значениями угла φ_3 близкими к нулю.

3.1.2. 4-бутил - 4’ – цианобифенил

Спектры ИК поглощения 4-бутил - 4’ – цианобифенила (4ЦБ) в области 400–4000 см$^{-1}$ были измерены при нагревании в интервале температур 28–70°C, для двух фаз: твердокристаллической (К) и жидкой (Ж). Температура плавления 4ЦБ составляет 46,5°C (табл. 1.1) [52]:

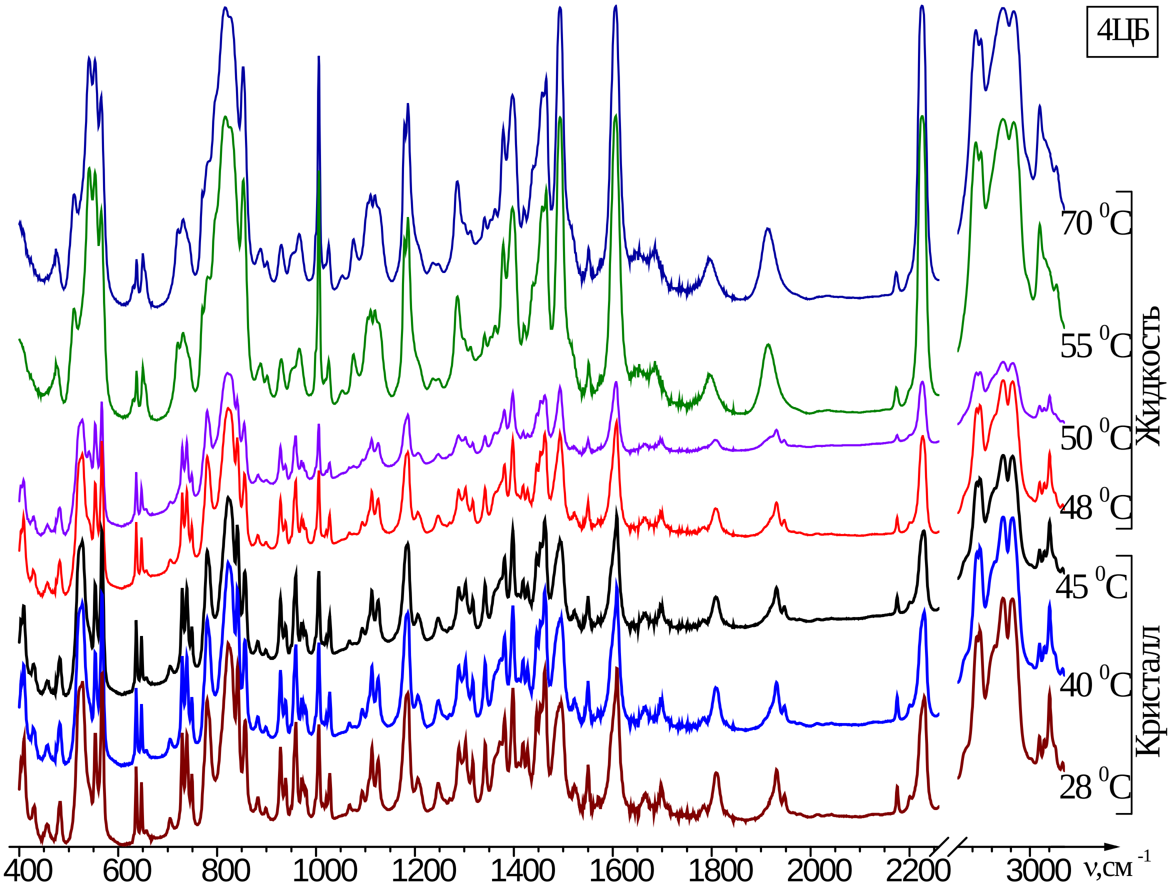

Рис. 3.11. Спектры ИК поглощения кристаллического и жидкого 4ЦБ измеренные при различных температурах.

На рисунке 3.11 представлены колебательные спектры ИК поглощения кристаллического и жидкого 4ЦБ, измеренные при температурах 28°C, 40°C, 45°C (К), 48°C, 50°C, 55°C, 70°C (Ж) в области 400–3100 см$^{-1}$. ИК спектры, измеренные при температурах 28°C, 40°C, 45°C (К), 48°C(Ж) в кристаллическом состоянии и вблизи точки фазового перехода, отличаются слабо. Значительные изменения спектров наблюдаются для жидкого 4ЦБ в сравнительно небольшом интервале температур 50 - 55°C (рис.3.2). Следует заметить, что наибольшие изменения спектров происходят при температурах выше критической, в жидком 4ЦБ. При дальнейшем нагревании от t = 55°C до t = 70°C ИК спектры 4ЦБ практически не различимы.

Для дальнейшего исследования причин спектральных изменений установим подробно отличия ИК спектров 4ЦБ, измеренных при нагревании в кристаллическом состоянии, при фазовом переходе кристалл-жидкость и при нагревании жидкого 4ЦБ от 50 до 55°C.

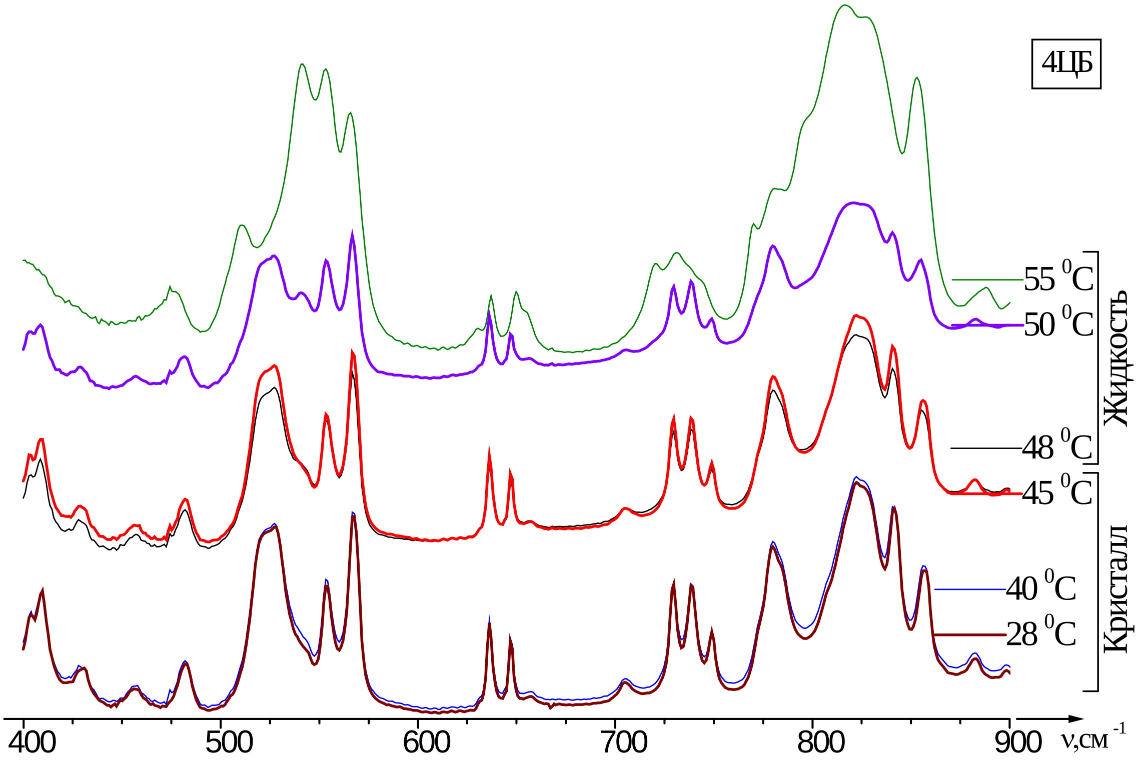

Рис. 3.12. Спектры ИК поглощения 4ЦБ, измеренные при температурах 28°C, 40°C, 45°C (К), 48°C, 50°C, 55°C (Ж) в области 400-900 см$^{-1}$.

На рисунках 3.12-3.15 колебательный спектр ИК поглощения 4ЦБ представлен по областям 400-900 см$^{-1}$, 900-1225 см$^{-1}$, 1225-1650 см$^{-1}$ и 2200-2250; 2900-3100 см$^{-1}$. Области 1650-2200 и 2250-2800 ИК спектра не представлены, так как в них, по данным расчета, отсутствуют фундаментальные колебания.

Рассмотрим ИК спектры, измеренные в кристаллическом состоянии при температурах 28 и 40°C. Незначительные температурные изменения полос ИК спектра наблюдаются только в областях 2200-2300; 2820-3100 см$^{-1}$ (рис. 3.15). Нагревание кристаллического 4ЦБ от 28 до 40°C в ИК спектрах приводит к незначительному понижению пиковых интенсивностей полос 2200-2250; 2820-

3000 см$^{-1}$. Частотное положение пиков полос 2200-2250; 2820-3000 см$^{-1}$ при нагревании от 28 до 40°C не изменяется. В параграфе 2.1.2. установлено, что полоса 2200-2250 см$^{-1}$ принадлежит валентному колебанию цианогруппы Q(CN), спектральные параметры полосы не чувствительны к конформационной подвижности. Полоса 2820-3000 см$^{-1}$ относится к валентным колебаниям связей C-H бутильного фрагмента. Обнаруженное понижение интенсивности полос валентных колебаний связей C-H и C-N при повышении температуры предположительно может быть результатом изменения межмолекулярного взаимодействия (например, вследствие теплового расширения кристалла). Отдельным подтверждением этого являются данные РСА [52], согласно которым молекулы кристаллического 4ЦБ в узлах элементарной ячейки находятся парами с антипараллельной укладкой ("голова" к "хвосту"). По оценкам расстояний, установлено, что наибольшее участие в образовании пар принимает цианогруппа. Подробнее об этом изложено в параграфе 1.4.1.

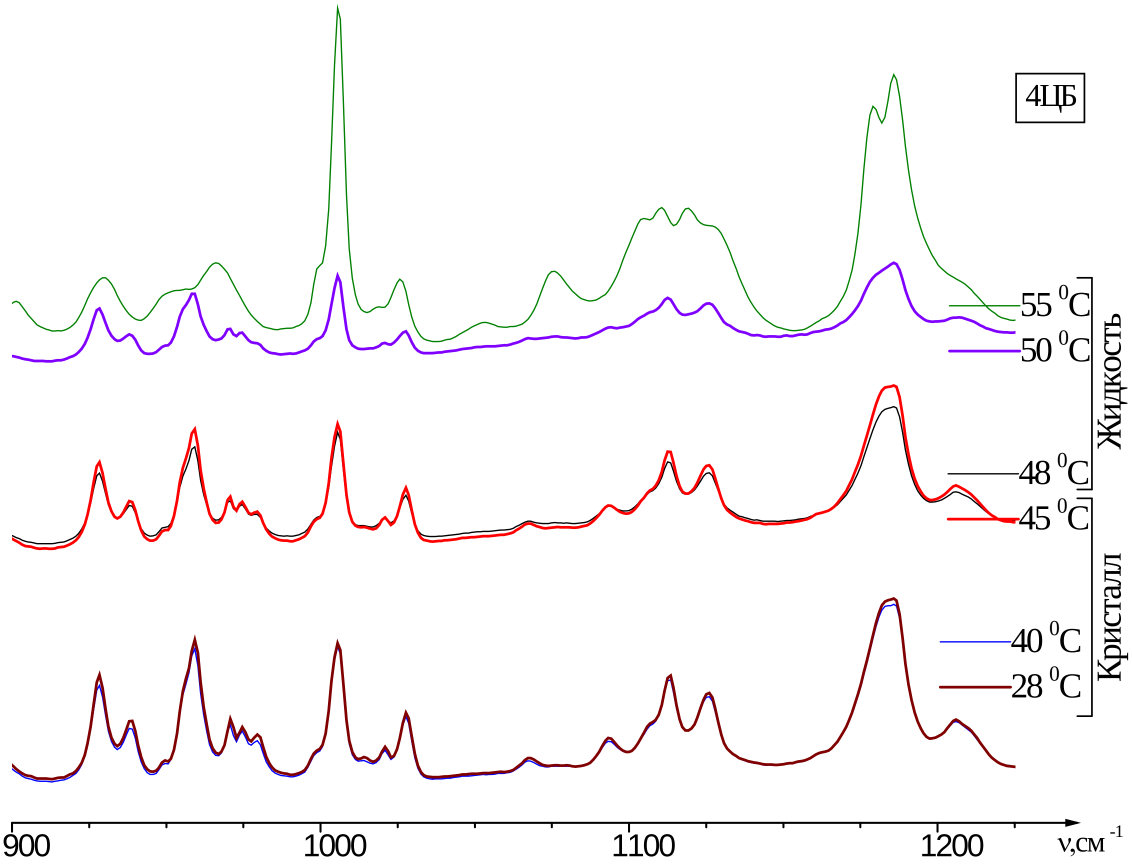

Рис. 3.13. Спектры ИК поглощения 4ЦБ, измеренные при температурах 28°C, 65°C, 70°C (К), 75°C, 80°C, 85°C (Ж) в области 900-1225 см$^{-1}$.

Рассмотрим изменения спектра 4ЦБ при фазовом переходе кристалл-жидкость. Сравнение ИК спектров кристаллического 4ЦБ при t=45°C и жидкого 4ЦБ при t=48°C показывает, что при фазовом переходе кристалл-жидкость изменения спектров сопровождаются изменениями пиковых интенсивностей отдельных полос и уменьшением значения пиковой частоты 2226 см$^{-1}$. Уменьшение значения пиковой частоты 2226 см$^{-1}$, соответствующей валентному колебанию цианогруппы q(CN), составляет 2,5 см$^{-1}$. Обнаружено, что в областях 2200-2300 см$^{-1}$; 2820-3100 см$^{-1}$ валентных колебаний связей C-N, C-H пиковые интенсивности полос при фазовом переходе возрастают, тогда, как в длинноволновой части ИК спектра 400-1640 см$^{-1}$ интенсивности полос уменьшаются.

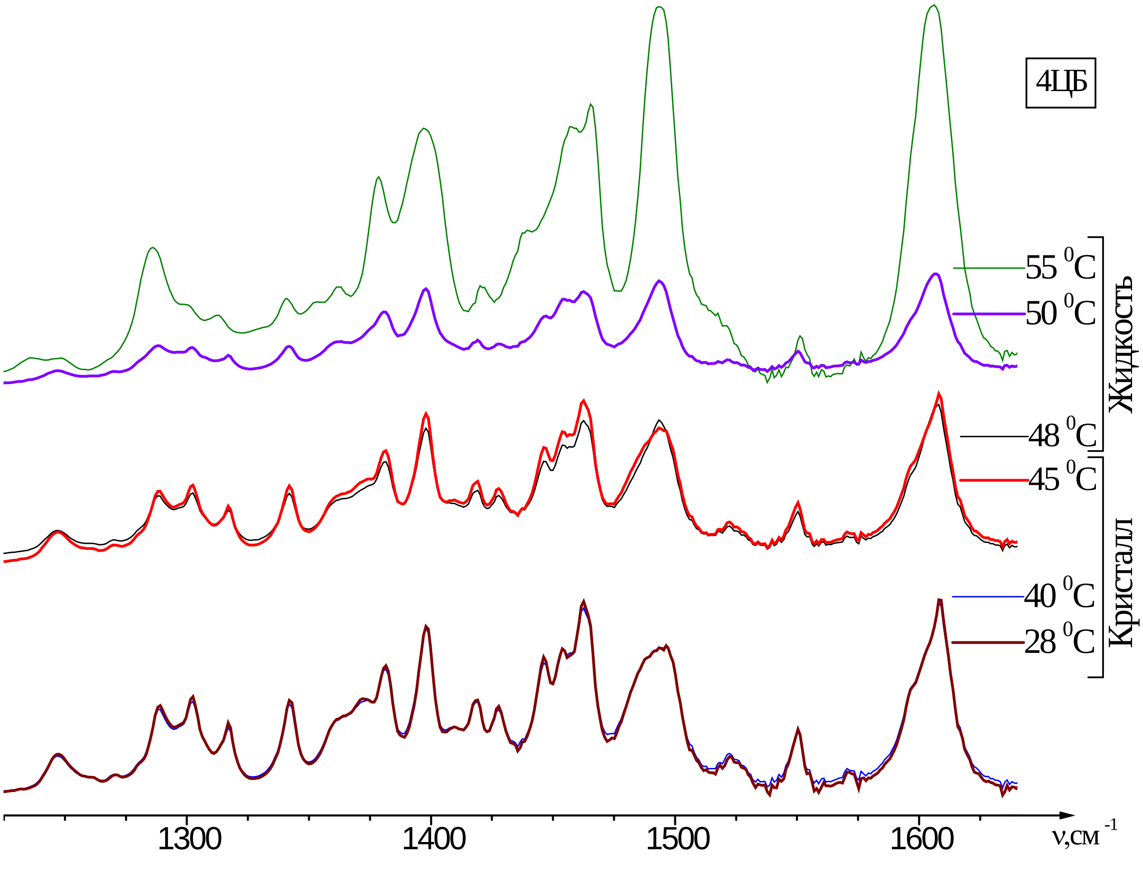

Рис. 3.14. Спектры ИК поглощения 4ЦБ, измеренные при температурах 28°C, 40°C, 45°C (КЗ), 48°C, 50°C, 55°C (Ж) в области 1225-1640 см$^{-1}$.

Наибольшее уменьшение интенсивности пиков полос ИК спектра при фазовом переходе кристалл-жидкость наблюдается для следующих максимумов: 519 см$^{-1}$, 528 см$^{-1}$, 781 см$^{-1}$, 821 см$^{-1}$, 844 см$^{-1}$, 857 см$^{-1}$, 959 см$^{-1}$, 1182 см$^{-1}$, 1186 см$^{-1}$, 1398 см$^{-1}$, 1445 см$^{-1}$, 1454 см$^{-1}$, 1462 см$^{-1}$. Изменение спектроскопических параметров характеристических полос валентных колебаний Q(CN) - 2200 - 2250 см$^{-1}$ и q(CH) – 2840-3000 см$^{-1}$ характеризуют изменения межмолекулярных взаимодействий при переходе из кристаллического состояния в жидкое. Возникающая подвижность молекул и отсутствие кристаллического анизотропного порядка влечет изменение значений и направлений Ван-дер-ваальсовых сил, которые в большей степени воздействуют именно на крайние атомы водорода и азота 4ЦБ. Можно предположить, что при переходе к жидкому состоянию возникающая дополнительная подвижность молекул 4ЦБ усиливает образование посредством ориентационного взаимодействия CN связи димерных антипаралельных пар. Образование дополнительных димеров может являться причиной смещения пиковой частоты валентного колебания связи CN в длинноволновую сторону.

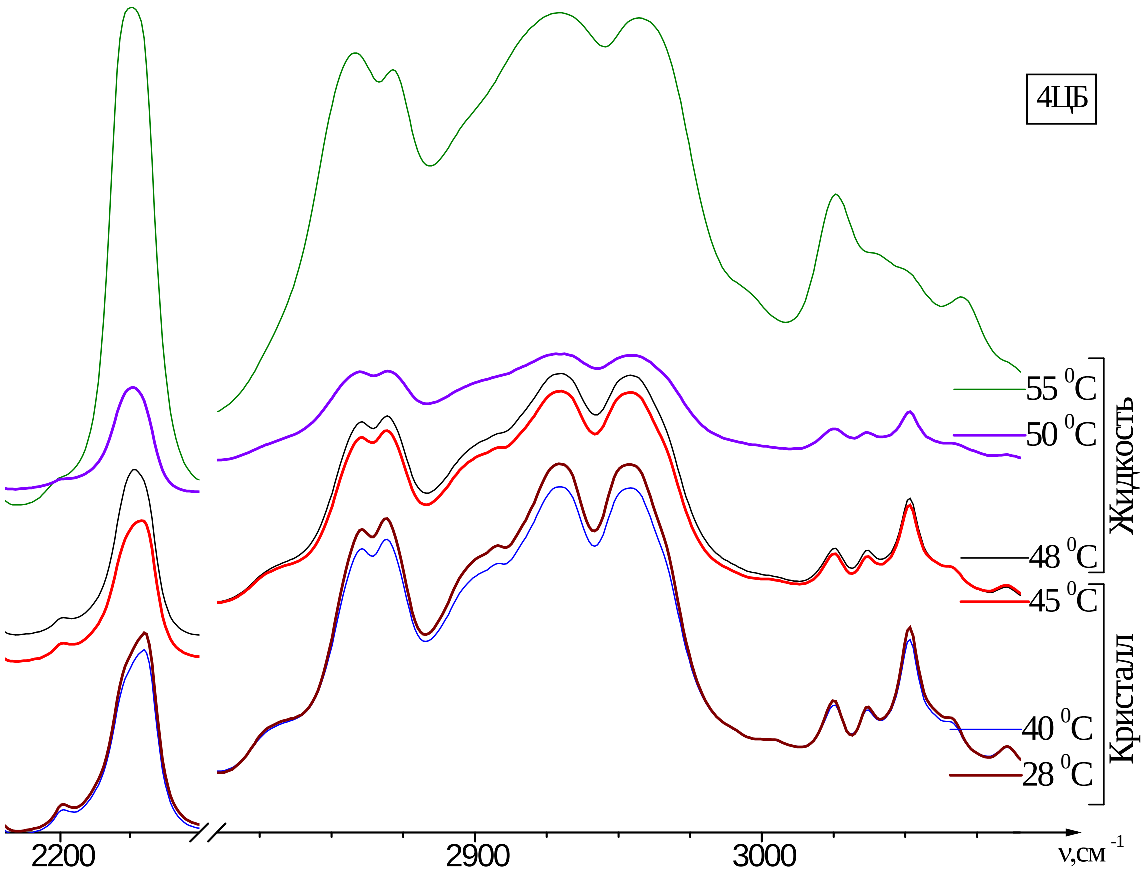

Рис. 3.15. Спектры ИК поглощения 4ЦБ, измеренные при температурах 28°C, 40°C, 45°C (КЗ), 48°C, 50°C, 55°C (Ж) в областях 2200-2300; 2820-3100 см$^{-1}$.

Рассмотрим изменения спектра при нагревании жидкого 4ЦБ. При сравнении спектральных кривых, полученных для жидкого 4ЦБ при температурах t = 48, 50, 55, 70°С (рис.3.11), существенные различия обнаружены между спектрами, измеренными при температурах 50 и 55°С (рис.3.11).

Трансформация ИК спектра 4ЦБ в данном температурном интервале сопровождается значительными изменениями форм полос, частот и увеличениями пиковых интенсивностей, появлением и исчезновением пиков. При нагревании от 50 до 55°С интенсивность всех полос ИК спектра увеличивается. Максимальное увеличение интенсивности наблюдается для полосы - 2200 - 2250 $см^{-1}$ валентных колебаний Q(CN), пиковая интенсивность которой увеличивается в 5 раз (рис.3.15), частотное значение максимума не изменяется. Частотное положение пиков полос ИК спектра 4ЦБ при данном нагревании изменяется разнообразно. Максимальное частотное смещение максимумов достигает ±9 $см^{-1}$ и наблюдается у следующих пиков: ν_{15}=519 $см^{-1}$ (↓), ν_{21}=729 $см^{-1}$ (↓), рис.3.12, ν_{41}=1067 $см^{-1}$ (↑) (рис.3.13, табл. 2.4, стрелками обозначены рост и понижение значения частот) смещения максимумов полос от 2 до 9 $см^{-1}$ обнаружены для следующих пиков: 481(↓), 528(↑), 647(↑), 959(↑), 1027(↓), 1126(↑), 1182(↓), 1317(↓), 1381(↓), 1462(↑), 1454(↑), 1522(↓), 2860(↓), 2868(↑), 2954(↑), 3066 $см^{-1}$ (↑).

Отмечается появление новых полос и их составляющих и исчезновение старых. В большинстве случаев данное явление объясняется перемещением частот и перераспределением их интенсивностей. Некоторые из новых составляющих имеют слабую интенсивность и не относятся к фундаментальным колебаниям. Существенные изменения спектров при нагревании образца от 50 до 55°С могут быть объяснены близостью данного интервала к точке фазового перехода и могут свидетельствовать о возможных конформационных изменениях молекул в образце, об образовании новых спектрально различимых конформеров. Кроме конформационных превращений, значительные изменения спектров добавочно могут быть следствием изменения межмолекулярных взаимодействий молекул 4ЦБ. Антипараллельные димеры, образованные взаимодействием цианогруппы с бутильным фрагментом, могут перестроиться в димеры с другим взаимодействием (например, CN-CN, CN-фенил), в цепочечные ассоциаты (антипараллельная укладка нескольких димеров) и, наконец, диссоциировать в мономеры.

Представленные изменения колебательного ИК спектра 4ЦБ при нагревании в интервале температур от 28 до 55°C свидетельствуют о внутри- и межмолекулярных структурных изменениях вещества.

Моделирование спектров ИК поглощения конформеров 4ЦБ было произведено для моделей, различающихся четверкой углов кручения $\varphi_1,\ldots,\varphi_4$ (рис. 3.16, [123]), созданных с учетом имеющихся экспериментальных данных о молекулярной структуре в твердокристаллическом состоянии при t=25°C (табл. 1.3) [50]. Двугранные углы в алкильной цепи, принятые за 0 градусов, соответствуют транс- положению алкильного радикала, которое приведено на рисунке 3.16.

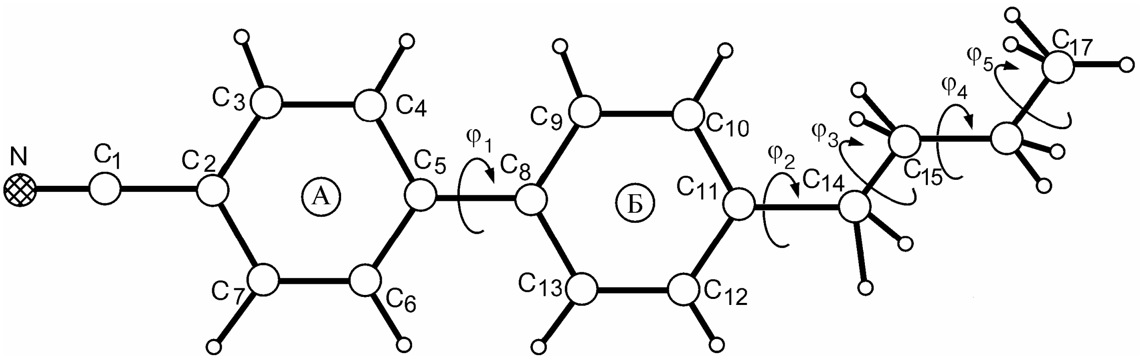

Рис. 3.16. Плоский конформер молекулы 4ЦБ ($\varphi_1,\ldots,\varphi_5 = 0°$).

При варьировании одного из углов фиксированные значения других выбирались в двух положениях: либо нулевые, либо с учетом данных РСА, то есть φ_1=40,5°, φ_2= -8°, φ_3 = -5°, φ_4 = -41°. Данные по углу φ_5 закручивания группы CH_3 отсутствуют, при расчетах он считался равным нулю и не изменялся. Всего было рассчитано 86 различных моделей конформеров 4ЦБ. Силовые и электрооптические параметры моделей 4ЦБ были перенесены от фрагментов и имели значения, приведенные выше в параграфе 2.1.

В ходе анализа рассчитанных спектров различных конформеров были выявлены полосы, чувствительные к изменению конформации молекулы. В таблице 3.1. приведены частотные положения максимумов таких полос с указанием их чувствительности (знак ”+”) к поворотам, определяющим изменение конформации.

Таблица 3.1. Частоты нормальных колебаний 4ЦБ в области 400-3100 см$^{-1}$ чувствительные к изменению конформации, определяемой торсионными углами φ_1, φ_2, φ_3, φ_4

№	ν,см$^{-1}$	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4
12	428	+	+	+	+
13	446		+	+	+
14	490	+			
15	505	+	+	+	
16	533	+	+		
19	632			+	
20	692			+	+
21	727	+	+		+
22	732	+	+		
23	781		+	+	+
25	807	+	+	+	+
26	821	+		+	
27	834			+	+
30	887		+	+	+
33	953				+
36	994		+		+
41	1062		+		+
43	1103			+	+
44	1126			+	+
47	1216			+	+
49	1230		+		
50	1249			+	+
51	1284	+	+	+	
52	1290			+	+
53	1293			+	
54	1294			+	
55	1298	+			+
56	1305		+	+	
58	1332		+	+	+
59	1343				+
61	1379	+		+	
62	1391		+	+	+
63	1451				+
65	1460			+	+
66	1465	+			
67	1471			+	+
70	1544	+			
71	1606	+			
75	2844			+	
77	2851			+	
78	2882			+	+
81	2918			+	+

Большинство указанных частот соответствует нехарактеристическим колебаниям, делокализованным по деформационным координатам структурных элементов молекулы, находящихся вблизи зоны конформации (см. табл. 2.4).

При варьировании углов, задающих конформацию 4ЦБ, максимальное изменение частот деформационных колебаний достигает ~30 см$^{-1}$. Валентные колебания по сравнению деформационными менее чувствительны к конформации. Валентные колебания связей CH, находящиеся в области 2800-3000 см$^{-1}$ ИК спектра, согласно расчету чувствительны к конформации алкильного радикала молекулы. При варьировании торсионных углов φ_3, φ_4 от 0° до 180° изменение частоты валентных колебаний 4ЦБ не более 6 см$^{-1}$.

Анализ сравнения теоретических ИК спектров 4ЦБ, рассчитанных для всевозможных конформеров с различными торсионными углами (φ_n), с экспериментальными ИК спектрами, измеренными при различных температурах в разных фазах, показал, что рассчитанные ИК спектры наиболее близки к экспериментальным ИК спектрам жидкого 4ЦБ измеренным при температурах от 55°С и выше (60, 70°С). Спектры кристаллического и жидкого 4ЦБ при температурах от 28 до 55°С имеют меньшее согласие с рассчитанными спектрами, даже несмотря на то, что изначально при построении модели использовались геометрические данные РСА [52], полученные именно для данного кристаллического состояния. Причиной худшего согласия ИК спектров, измеренных в кристаллическом состоянии и жидком до 55°С, может быть сильное влияние на ИК спектр 4ЦБ межмолекулярного взаимодействия, которое при моделировании не учитывалось. Автор работ [52], анализируя расстояния между атомами соседних молекул 4ЦБ, измеренные методом РСА, обнаружил, что молекулы 4ЦБ в кристалле располагаются парами. Пара представляла собой две антипаралельно ориентированные и расположенные друг над другом молекулы на расстояниях 3,4-3,6Å, при которых существуют Ван-дер-вальсовы взаимодействия. Присутствие различных типов межмолекулярных взаимодействий изменяет колебательный ИК спектр 4ЦБ и является причиной расхождений с расчетом.

На рисунке 3.17 представлено сравнение областей 505-570 см$^{-1}$ и 710-750 см$^{-1}$ экспериментального ИК спектра, измеренного для жидкого 4ЦБ при температуре 55°С, и теоретических ИК спектров, рассчитанных для двух конформеров 4ЦБ. Торсионные углы φ_1, …,φ_4 для конформера 1 взяты из данных РСА [52] и равны φ_1=40,5°, φ_2= -8°, φ_3 = -5°, φ_4 = -41°. Конформер 2 имеет углы кручения, равные φ_1=70°, φ_2=φ_3=φ_4 =φ_5 =0°. В области 505-570 см$^{-1}$ экспериментального спектра жидкого 4ЦБ при 55°С (рис. 3.17а) располагается широкая полоса сложной формы с четырьмя пиками средней (511 см$^{-1}$) и сильной интенсивности (541 см$^{-1}$, 553 см$^{-1}$, 566 см$^{-1}$). Согласно расчету, в данной области проявляются два нормальных колебания с частотами ν_{15}, ν_{16}, делокализованных по деформационным координатам $\rho_Б$(CC), $\rho_А$(CC), $æ_Б$, $æ_А$, γ(CCN) (табл. 2.4). Анализ теоретических ИК спектров, рассчитанных для различных конформеров, показал, что значения частот в данной области чувствительны к изменению углов φ_1 и φ_2 (табл.3.1). Центральные пики 541 см$^{-1}$, 553 см$^{-1}$ полосы предположительно принадлежат различным конформерам, отличающимся в первую очередь углами φ_1 и φ_2.

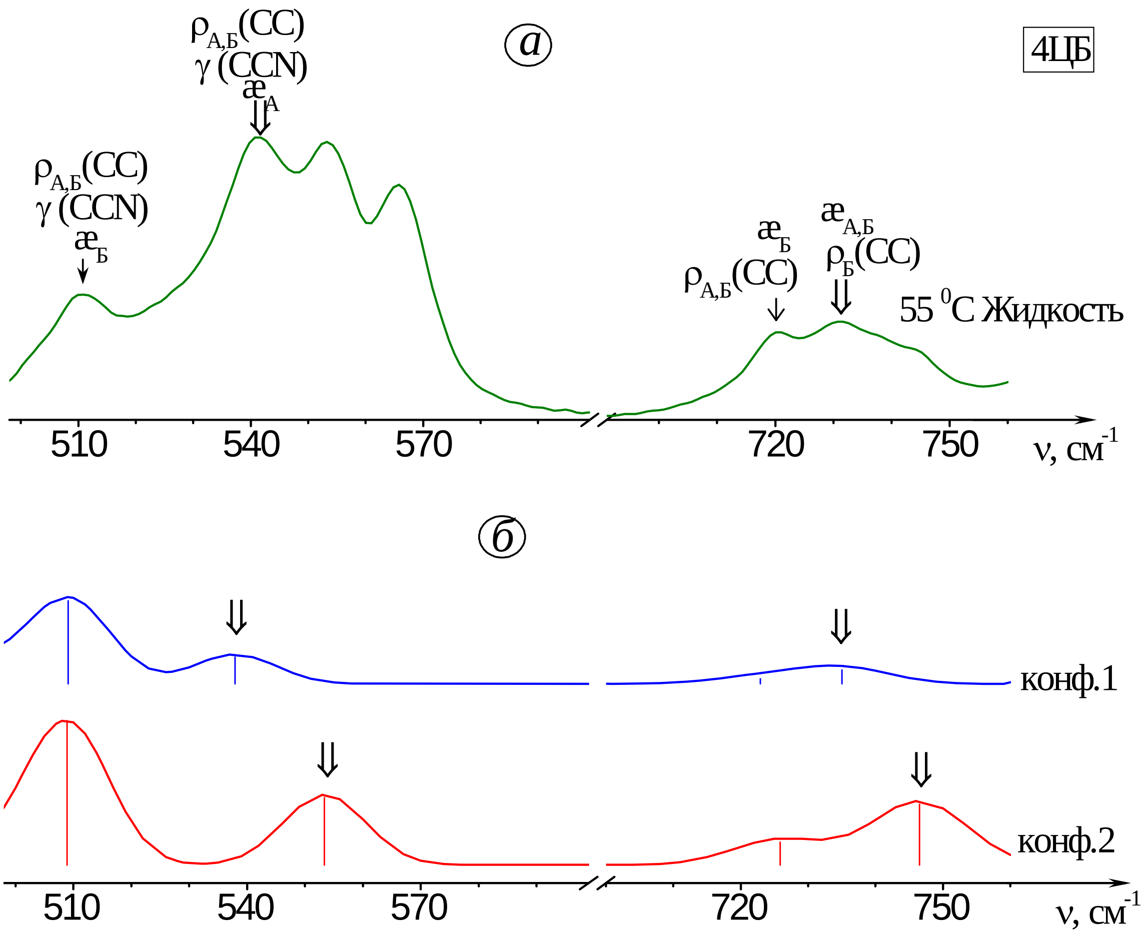

Рис. 3.17.Спектры ИК поглощения 4ЦБ: измеренные в жидком состоянии при 55°С (а); рассчитанные для конформеров с углами φ_1=40,5°, φ_2= -8°, φ_3 = -5°, φ_4 = -41°, φ_5 =0°-**конф.1**. и φ_1=70°, φ_2=φ_3=φ_4 =φ_5 =0°-**конф.2** (б).

Сравнивая частотное положение пиков экспериментального и теоретического ИК спектров, рассчитанных для различных конформеров, были выделены два конформера, спектры которых имеют лучшее согласие с экспериментальным. Конформер 1 с углами φ_1=40,5°, φ_2= -8°, φ_3 = -5°, φ_4 = -41° и конформер 2 с углами φ_1=70°, φ_2=φ_3=φ_4 =φ_5 =0°(рис.3.17б). Сравнение интенсивностей не проводилось, так как в рамках данного метода расчета они имели худшее согласие с экспериментом.

Отнесение экспериментального коротковолнового пика 566 см$^{-1}$ не удалось выполнить, позже было установлено, что колебание ν_{17} соответствует дважды вырожденному колебанию типа Е в ацетонитриле (последний использовался в качестве фрагмента при создании расчетной модели 4ЦБ). Квантово-механические расчеты [102, 105] показывают, что данный пик относится к деформационным колебаниям γ(CCN) в плоскости ближайшего фенильного кольца.

Сложение ИК спектров конформеров 1 и 2 (рис. 3.17б) объясняет присутствие двух центральных пиков 541 см$^{-1}$, 553 см$^{-1}$ полосы экспериментального ИК спектра 4ЦБ, что указывает на конформационную неоднородность состава образца 4ЦБ.

Рассмотрим полосу в области 710-750 см$^{-1}$ экспериментального ИК спектра 4ЦБ, измеренного при 55°С (рис. 3.17а). Экспериментальная полоса обладает тремя трудно различимыми максимумами 720 см$^{-1}$, 731 см$^{-1}$, 734 см$^{-1}$ средней интенсивности.

Теоретический спектр 4ЦБ (конформер 1) в данной области имеет два нормальных колебания ν_{21}, ν_{22}, которые относятся к деформационным колебаниям $\rho_Б$(CC), $\rho_А$(CC), $æ_Б$, $æ_А$ (табл. 2.4) и частотно близки к экспериментальным максимумам 720 см$^{-1}$, 731 см$^{-1}$. Спектральные параметры обеих составляющих чувствительны к конформациям, задаваемым углами φ_1 и φ_2 (табл. 3.1). Присутствие третьего коротковолнового максимума 734 см$^{-1}$ экспериментальной полосы объясняется предположением о присутствии в образце 4ЦБ спектрально-различимых конформеров, различающихся углами кручения φ_1 и φ_2. Методом перебора спектров конформеров с различными углами φ_1 и φ_2 был выбран конформер 2, имеющий наиболее подходящий ИК спектр в данной области с углами φ_1=70°, φ_2=φ_3=φ_4 =φ_5 =0°.

Конформационный анализ областей 505-570 см$^{-1}$ и 710-750 см$^{-1}$ экспериментального ИК спектра, измеренного для жидкого 4ЦБ при температуре 55°С, и теоретических ИК спектров, рассчитанных для двух конформеров 4ЦБ, указывает на присутствие конформационной неоднородности образца.

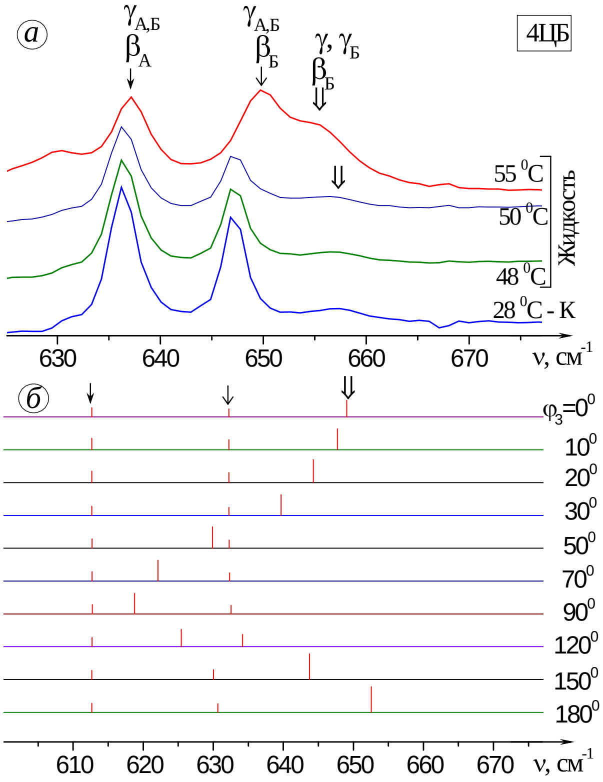

Рис. 3.18.Спектры ИК поглощения 4ЦБ: измеренные в кристаллическом (К) и жидком состояниях при температурах 28°С и 48°С, 55°С (а); рассчитанные для конформеров, различающихся углом φ_3 (б).

Исследуем возможность конформационной подвижности алкильных групп 4ЦБ, связанной с изменениями углов φ_3, φ_4. На экспериментальном спектре ИК поглощения 4ЦБ, измеренном при 55°С, в области 600-670 см$^{-1}$, имеется полоса с четырьмя максимумами очень низкой (630 см$^{-1}$) и низкой интенсивности (637 см$^{-1}$, 649 см$^{-1}$, 655 см$^{-1}$). Центральные максимумы 637 см$^{-1}$, 649 см$^{-1}$ отнесены деформационным колебаниям типа γ(CCC), β(CCH) бифенильного фрагмента и почти не чувствительны к конформационным изменениям. Длинноволновый пик 630 см$^{-1}$ имеет очень низкую интенсивность и, согласно расчету, не относится к фундаментальным колебаниям. Коротковолновый пик 655 см$^{-1}$ образован деформационными колебаниями γ(CCC), β(CCH) фенильного кольца, ближайшего к бутилу, и колебаниями γ(CCC) собственно бутильного фрагмента. Из рисунка 3.18б видно, что составляющая теоретического ИК спектра, отнесенная в измеренном спектре к коротковолновому пику 655 см$^{-1}$ полосы, весьма чувствительна к изменению конформации, задаваемой углом φ_3. Исследование спектральной чувствительности линии к всевозможным конформациям, задаваемым углами φ_1,…, φ_4, показало, что линия чувствительна только к изменениям угла φ_3 (табл. 3.1).

При нагревании жидкого 4ЦБ от 50 до 55°C коротковолновый пик экспериментальной полосы смещается в длинноволновую сторону на 1,5 см$^{-1}$ и возрастает по интенсивности (рис.3.18а). Одной из причин изменения спектральных характеристик коротковолнового максимума полосы может являться изменение конформационных параметров молекул жидкого 4ЦБ, в частности торсионного угла φ_3. В кристаллическом 4ЦБ при t=25°C угол внутреннего вращения φ_3, составляет -5°. Обнаруженный сдвиг частотного положения коротковолнового максимума полосы 630-670 см$^{-1}$ в длинноволновую сторону при нагревании от 50 до 55°C в расчете воспроизводится при незначительных поворотах пропильного фрагмента в любую сторону относительно нулевого, транс- положения. Определить направление изменения угла φ_3 не удается. Изменение угла φ_3 , учитывая погрешности метода расчета, приблизительно составляет не более 5-10° (рис.3.18б).

Методами РСА [52] в кристаллическом 4ЦБ при t=25°C было установлено два положения атома углерода группы CH_3 бутильного радикала. Однако авторы измерений указывают на низкую достоверность полученных результатов. Была предпринята попытка проверить результаты РСА методами колебательной спектроскопии. Положение атома углерода группы CH_3 определяет угол внутреннего вращения φ_4 который является конформационным параметром молекулы. Согласно РСА угол φ_4 ориентации этильного фрагмента C_2H_5 относительно оставшейся части молекулы принимает значения -41° и -98°. На рисунке 3.19 представлены спектры ИК поглощения 4ЦБ в области 1090 – 1150 см$^{-1}$, измеренные в кристаллическом и жидком состояниях при температурах 28°C и 48°C и рассчитанные для конформеров, различающихся углом φ_4.

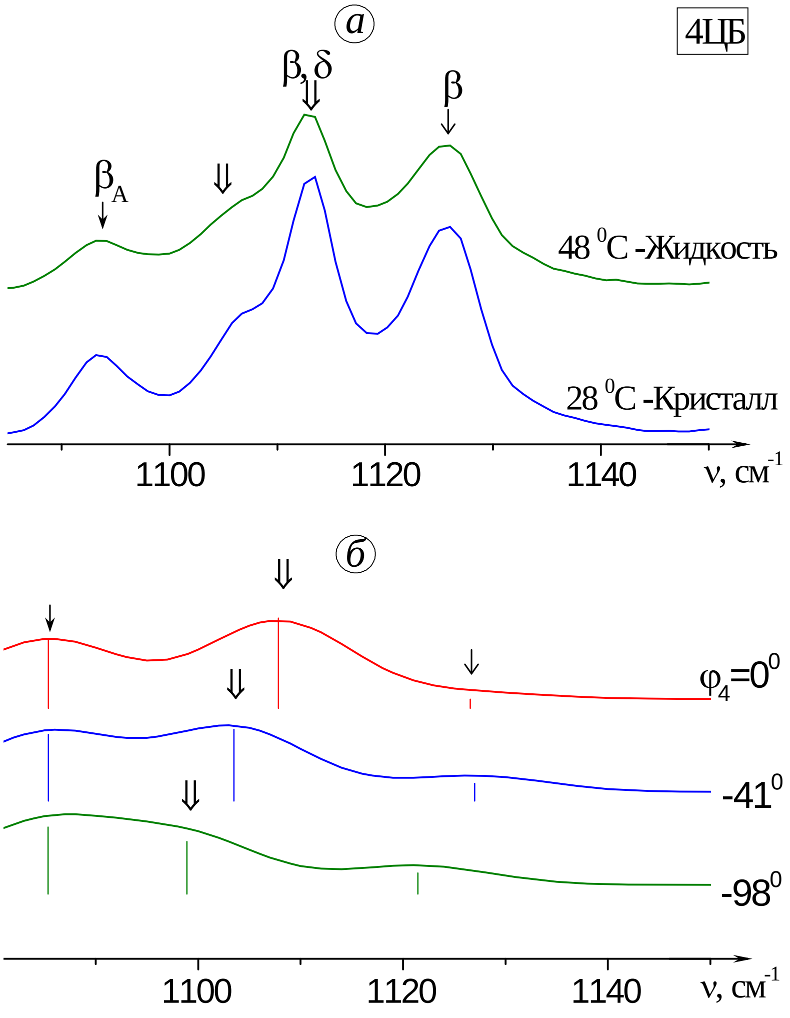

Рис. 3.19. Спектры ИК поглощения 4ЦБ: измеренные в кристаллическом и жидком состояниях при температурах 28°C и 48°C (а); рассчитанные для конформеров, различающихся углом φ_4, при φ_1=40,5°, φ_2= -8°, φ_3 = -5° (б).

Экспериментальная полоса в области 1090 – 1150 см$^{-1}$ имеет сложную форму, в которой можно выделить четыре составляющие средней и низкой интенсивности, образующие три максимума 1093 см$^{-1}$, 1112 см$^{-1}$, 1125 см$^{-1}$ и плечо 1106 см$^{-1}$. Расчет в этой области дает три нормальных колебания ν_{42}, ν_{43}, ν_{44}. Длинноволновое колебание ν_{42} отнесенное максимуму 1093 см$^{-1}$, образовано деформационными колебаниями β(CCH) фенильного кольца А (рис.3.16) и слабо чувствительно к конформациям. Колебания ν_{43}, ν_{44} принадлежат колебаниям координат деформации углов CCH бутильного фрагмента. Согласно расчету спектроскопические параметры колебаний $\nu_{43,}$ ν_{44} чувствительны к конформационной подвижности, определяемой углами φ_3 и φ_4 (табл.3.1). Так как конформеров, отличающихся $\varphi_{3,}$ согласно РСА, нет, оставшиеся два максимума 1112 см$^{-1}$, 1125 см$^{-1}$ и плечо 1106 см$^{-1}$ экспериментальной полосы образованы колебаниями $\nu_{43,}$ ν_{44}, принадлежащими конформерам, отличающимся φ_4 (рис. 3.19). Таким образом, факт наличия конформеров, отличающихся φ_4, установленный методом РСА, подтверждается методом колебательной спектроскопии. Однако есть и некоторое расхождение. Согласно данным расчета представленным на рисунке 3.19б, лучшее согласие с измеренным спектром дает сумма спектров конформеров с φ_4=0° и -41°, а не с φ_4=-41° и -98°, как установлено методом РСА. Считать данный результат ошибочным нельзя, так как эти данные РСА получены с низкой достоверностью, о чем сказано в [52].

При нагревании кристаллического 4ЦБ от t=28°С до 50°С жидкого состояния трансформация ИК спектров определяется только незначительными изменениями интенсивности и малым уширением полос (рис. 3.11-3.15). Частотное положение полос экспериментального ИК спектра, которые согласно расчету являются конформационно чувствительными, не изменяется и при переходе образца в жидкое состояние (t=46,5°С) и дальнейшем нагревании до 50°С. Известно, что энергетический барьер вращения для одиночных связей С-С бутана ниже энергии теплового движения молекул при комнатной температуре (t=25°С). В жидком 4ЦБ при температурах 46,5-50°С конформационная подвижность в бутильном фрагменте молекул 4ЦБ должна проявляться в свободном вращении алкильных групп вокруг С-С связей. Статичность частотного положения максимумов конформационно чувствительных полос ИК спектра при нагревании кристаллического и жидкого 4ЦБ не иллюстрирует конформационную мобильность молекул (рис. 3.11-3.15). Из этого следует, что при нагревании от 28 до 50°С в кристаллическом и жидком (46,5-50°С) состоянии 4ЦБ конформационный состав образца на качественном уровне не изменяется и одинаков. Конформационная мобильность, связанная с внутренним вращением вокруг одинарных связей, для жидкого 4ЦБ при температурах 46,5-50°С остается ограниченной, как и в кристаллическом состоянии. Однако не исключено, что незначительные изменения интенсивностей отдельных полос ИК спектра 4ЦБ при переходе из кристаллического состояния в жидкое могут быть следствием конформационных переходов между ранее существующими в образце конформациями.

В результате исследования и анализа экспериментальных и теоретических ИК спектров 4 ′- бутил - 4 - цианобифенила на предмет конформационной мобильности молекул можно сделать следующие выводы:

- В исследованном интервале температур 28-70°С в кристаллической и жидкой фазе конформационный состав 4ЦБ неоднородный;
- при нагревании от 28 до 50°С в кристаллическом (28-46,5)°С и жидком (46,5-50)°С состоянии 4ЦБ конформационный состав образца на качественном уровне не изменяется и одинаков. Конформационная мобильность, связанная с внутренним вращением вокруг одинарных связей, для жидкого 4ЦБ при температурах 46,5-50°С остается ограниченной, как и в кристаллическом состоянии;
- в жидком состоянии при температурах 55-70°С возможны конформеры: конф.1 - φ_1=40,5°, φ_2= -8°, φ_3 = -5°, φ_4 = -41°, φ_5 =0° и конф.2 - φ_1=70°, $\varphi_2=\varphi_3=\varphi_4=\varphi_5$ =0°;
- при нагревании от 50 до 55°С жидкого 4ЦБ установлена конформационная подвижность, определяемая поворотом пропильного фрагмента (φ_3) на 5-10° относительно нулевого (транс) положения;
- в кристаллическом 4ЦБ присутствуют конформеры, различающиеся углом ориентации этильной группы (φ_4), наиболее вероятно существование конформеров с φ_4=0° и -41°.

3.1.3. 4-пентил - 4’ – цианобифенил

Спектры ИК поглощения 4-пентил - 4’ – цианобифенила (5ЦБ) в области 400–4000 см$^{-1}$ были измерены при нагревании в интервале температур 26–150°С, в двух фазовых состояниях: нематического жидкого кристалла (НЖК) и жидкости (Ж). Температура просветления 5ЦБ составляет 35,6°С (табл. 1.1) [59]:

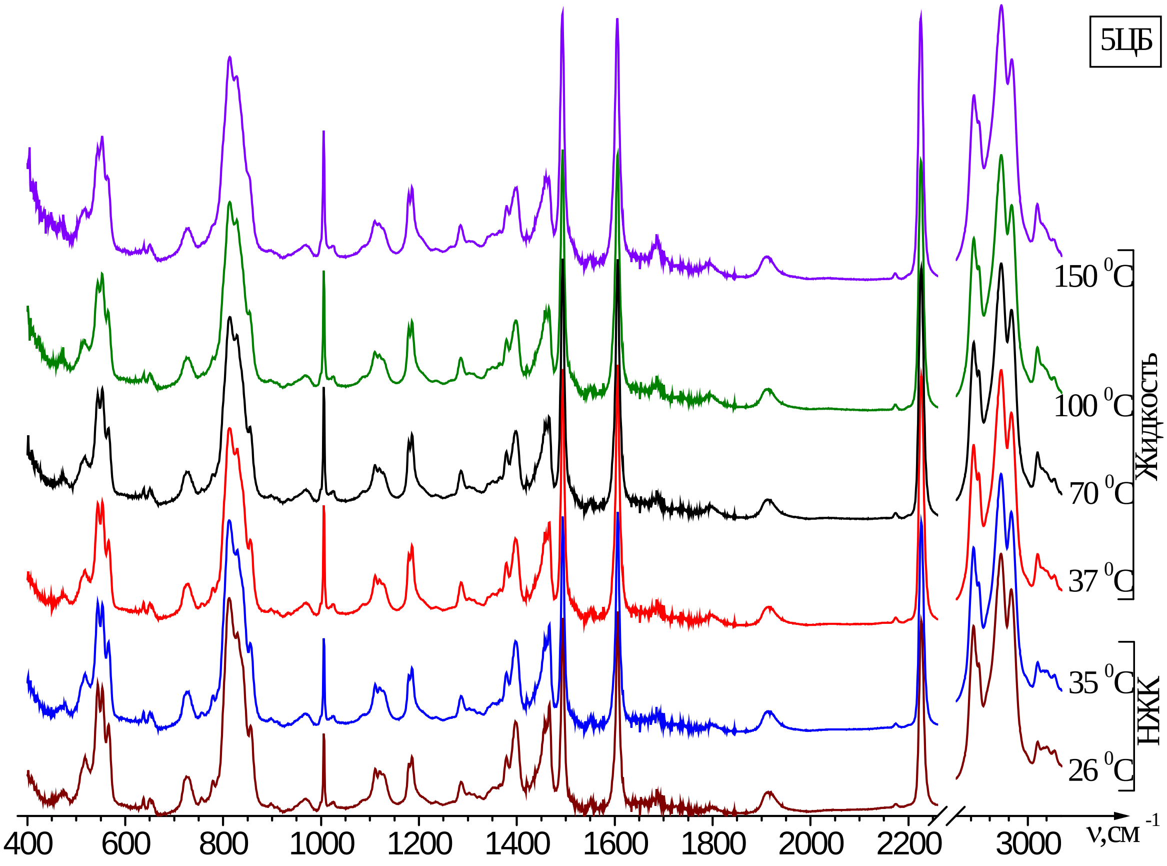

Рис. 3.20. Спектры ИК поглощения кристаллического и жидкого 5ЦБ измеренные при различных температурах.

На рисунке 3.20 представлены колебательные спектры ИК поглощения кристаллического и жидкого 5ЦБ, измеренные при температурах 26°С, 35°С (НЖК), 37°С, 70°С 100°С, 150°С (Ж) в области 400–3100 см$^{-1}$. ИК спектры 5ЦБ измеренные при данных температурах, различаются слабо. Для удобства анализа ИК спектры 5ЦБ измеренные в температурном интервале 26-150°С, по качественным и количественным различиям условно разделим на спектры четырех температурных интервалов: 26-35°С (НЖК), 35-37°С (НЖК-Ж), 37-70°С (Ж) и 70-150°С (Ж). Отличия ИК спектров, измеренных в пределах одного фазового состояния в температурных интервалах 26 - 35°С (НЖК), 37 - 70°С (Ж), определяются только незначительными различиями интенсивностей отдельных полос. В частности, при нагревании жидкокристаллического образца от 26 до 35°С интенсивность большинства полос ИК спектра уменьшается, исключением являются полосы 1000-1010 см$^{-1}$, см$^{-1}$, 1170-1200 см$^{-1}$, 1480-1500 см$^{-1}$, 1590-1620 см$^{-1}$, 2210-2240 см$^{-1}$, интенсивность которых увеличивается на 7-10%. Заметим, что полосы, интенсивность которых увеличивается, имеют общую особенность, а именно, согласно расчету в эти полосы дают вклад валентные колебания молекулы Q(CC), Q(CN) (табл.2.6). При нагревании жидкого образца после фазового перехода в интервале температур 37 - 70°С наблюдается также уменьшение интенсивностей полос ИК спектра, за исключением полосы 2210-2240 см$^{-1}$, её интенсивность слабо увеличивается (~1%).

Частотное положение пиков полос ИК спектра при нагревании от 26 до 70°С, в том числе и при фазовом переходе, не изменяется. Незначительные различия частотных положений максимумов полос и интенсивностей обнаружены только в ИК спектрах измеренных, при температурах 70°С, 100°С, 150°С.

Для ИК спектров, измеренных для разных фаз вблизи точки фазового перехода при температурах 35°С (НЖК) и 37°С(Ж), наблюдаются значительные различия интенсивностей отдельных полос ИК спектра.

На рисунках 3.21-3.22 детальнее показаны температурные различия экспериментальных ИК спектров 5ЦБ. Для наглядности спектральных различий ИК спектров 5ЦБ, измеренных в разных фазах при температурах 35°С (НЖК) и 37°С(Ж) и в жидком состоянии при температурах 70°С и 150°С, спектральные кривые попарно были наложены друг на друга, а колебательный спектр ИК поглощения 5ЦБ представлен по областям 450-900 см$^{-1}$, 900-1225 см$^{-1}$, 1225-1650 см$^{-1}$ и 2200-2250; 2900-3100 см$^{-1}$.

Рассмотрим отличия ИК спектров, измеренных в разных фазах при температурах 35°С (НЖК) и 37°С(Ж). Отличия ИК спектров жидкокристаллического и жидкого образца 5ЦБ при температурах 35°C и 37°C аналогичны отличиям ИК спектров, измеренных при нагревании образца в пределах жидкокристаллического состояния. Как и при нагревании от 26 до 35°C (НЖК), при фазовом переходе НЖК->Ж, спектральные отличия выражены изменением интенсивностей одних и тех же полос (за исключением полосы 1275-1295 см$^{-1}$, которая при нагревании НЖК не изменялась) и отличается только количественная степень изменений интенсивности. При фазовом переходе интенсивность большинства полос ИК спектра уменьшается. Максимальное уменьшение интенсивности при фазовом переходе обнаруживается для полосы 500-580 см$^{-1}$, интенсивность которой уменьшается приблизительно на 10% (3.21а). Данные уменьшения интенсивности полос ИК спектра при нагревании жидкого 5ЦБ предположительно могут быть следствием конформационных процессов, так как в большинстве случаев полосы являются чувствительными к конформационной подвижности.

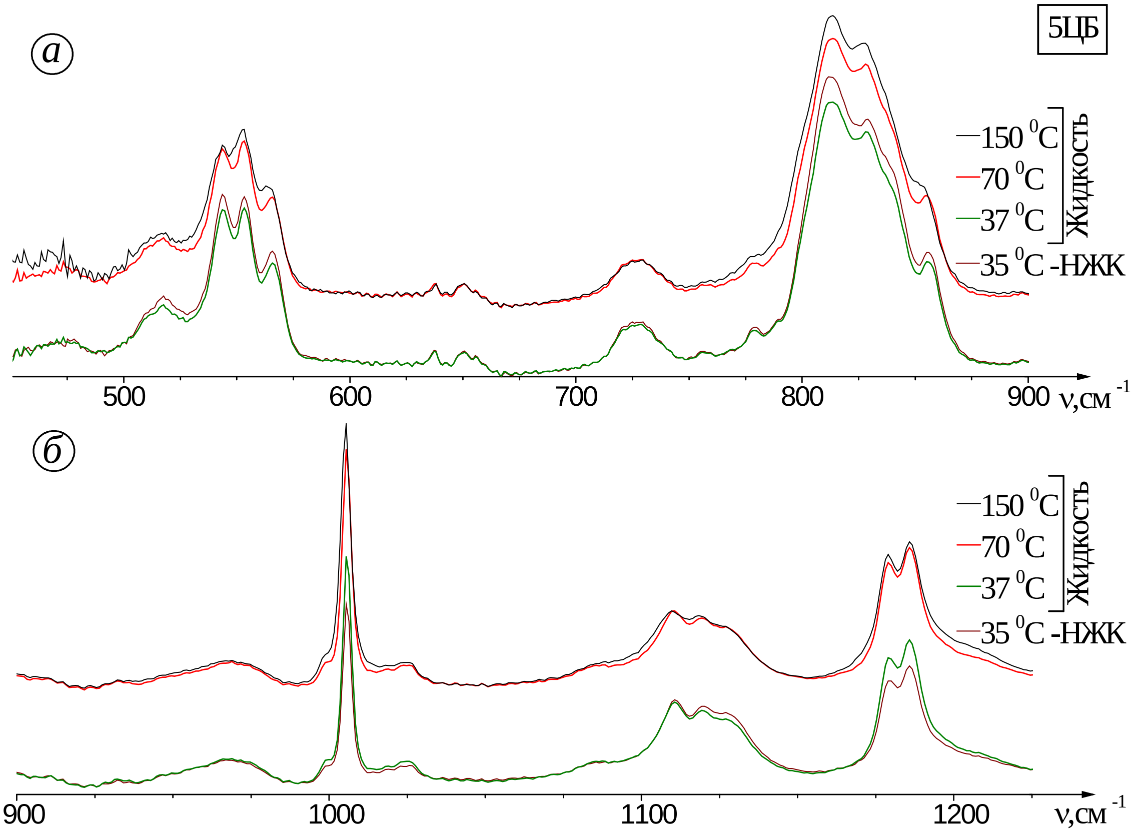

Рис. 3.21. Спектры ИК поглощения 5ЦБ, измеренные при температурах 35°C (НЖК), 37°C, 70°C, 150°C (Ж) в областях 450-900см$^{-1}$ (а); 900-1225см$^{-1}$ (б).

Интенсивность полос 1000-1010 см$^{-1}$, 1170-1200 см$^{-1}$, 1275-1295 см$^{-1}$, 1480-1500 см$^{-1}$, 1590-1620 см$^{-1}$, 2210-2240 см$^{-1}$ ИК спектра 5ЦБ при переходе НЖК->Ж увеличивается на 17-25% (рис. 3.21-3.22). Также имеется слабое возрастание интенсивности (~1%) отдельных пиков полосы в области 2800-3100 см$^{-1}$ (рис. 3.22б). В перечисленные полосы ИК спектра дают вклад валентные колебания молекулы Q(CC), Q(CN), q(CH), а также деформационные колебания β(CCH) (табл. 2.6). Валентные колебания Q(CC), q(CH), и особенно Q(CN), слабо чувствительны к конформационной подвижности и в большей степени подвержены влиянию межмолекулярного взаимодействия. При переходе от жидкокристаллического состояния к жидкому нарушается ориентационный порядок расположения молекул и изменяется межмолекулярное взаимодействие, которое отражается в колебательном спектре.

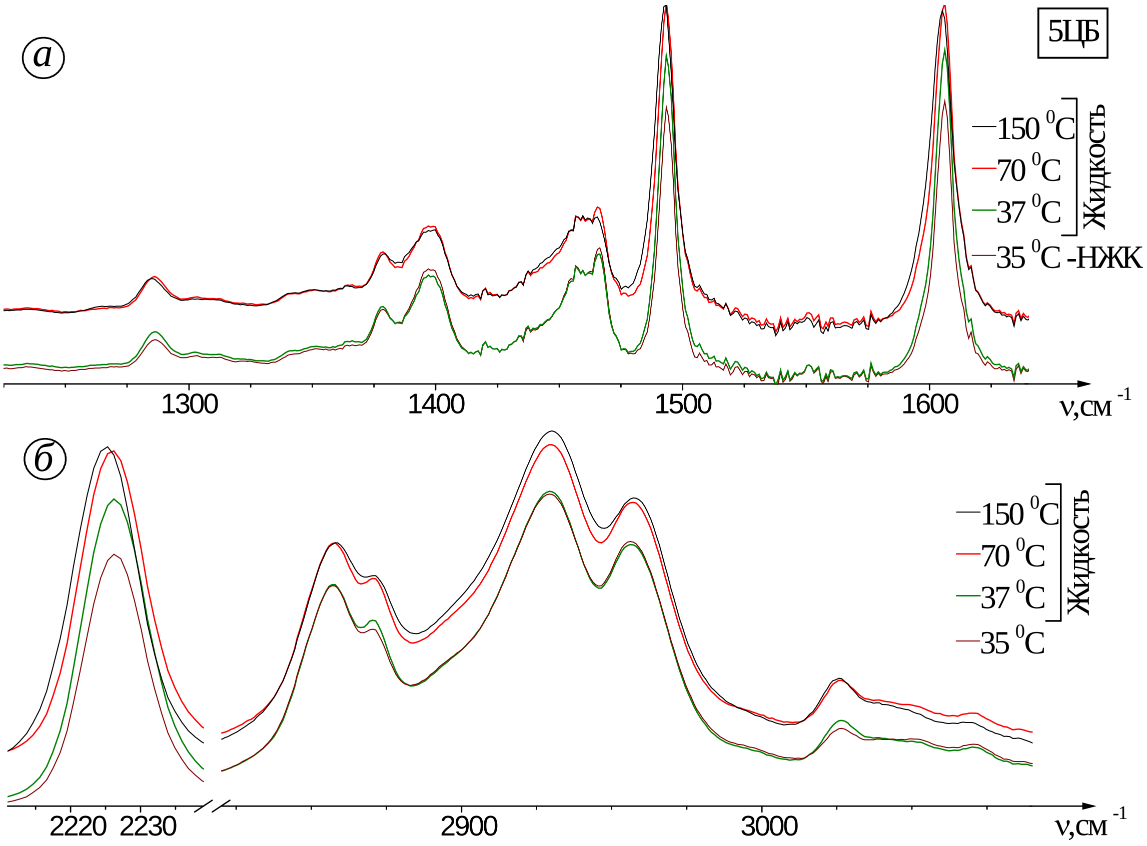

Рис. 3.22. Спектры ИК поглощения 5ЦБ, измеренные при температурах 35°C(НЖК), 37°C, 70°C, 150°C (Ж) в областях 1225-1600см$^{-1}$ (а); 2210-3100см$^{-1}$ (б).

Рассмотрим отличия ИК спектров измеренных в жидком состоянии при температурах 70°C и 150°C (рис. 3.21, 3.22). При нагревании образца 5ЦБ от

70°C до 150°C наблюдается незначительное изменение частотных положений и интенсивностей пиков отдельных полос ИК спектра. Уменьшение значений частот на 0,4-2 см$^{-1}$ обнаружено для следующих пиков: 565 см$^{-1}$, 855 см$^{-1}$, 1110 см$^{-1}$, 1285 см$^{-1}$, 1493 см$^{-1}$, 1606 см$^{-1}$, 2225 см$^{-1}$, частотное положение остальных пиков меняется еще слабее, либо не изменяется вовсе. Максимальное частотное смещение максимумов достигает 2 см$^{-1}$ и наблюдается у пика ν_{32}=855 см$^{-1}$ (рис. 3.21а), принадлежащего интенсивной полосе 760-870 см$^{-1}$. Максимум полосы 2210-2240 см$^{-1}$ при нагревании от 70°C до 150°C смещается в длинноволновую сторону на 1 см$^{-1}$.

Рассмотрим изменения интенсивностей полос ИК спектра жидкого 5ЦБ при нагревании. Сравнение ИК спектров жидкого 5ЦБ при нагревании до и после 70°C показывает различное поведение изменения интенсивностей. При нагревании жидкого образца от 37 до 70°C интенсивность большинства полос ИК спектра уменьшается в среднем на 4-5%. Сравнение ИК спектров измеренных при температурах 70°C и 150°C показывает, что для большинства полос ИК спектра интенсивность увеличивается на 7-9% (рис. 3.21, 3.22). Интенсивность пиков 1398 см$^{-1}$, 1465 см$^{-1}$, 2930 см$^{-1}$ при нагревании от 70°C до 150°C уменьшается (рис. 3.22).

Различное поведение колебательных ИК спектров жидкого 5ЦБ при нагревании от 35 до 70°C и от 70 до 150°C свидетельствует о изменениях вещества. Предположительно изменения связаны с разрушением остаточной упорядоченности молекул, сохранившейся от жидкокристаллического состояния.

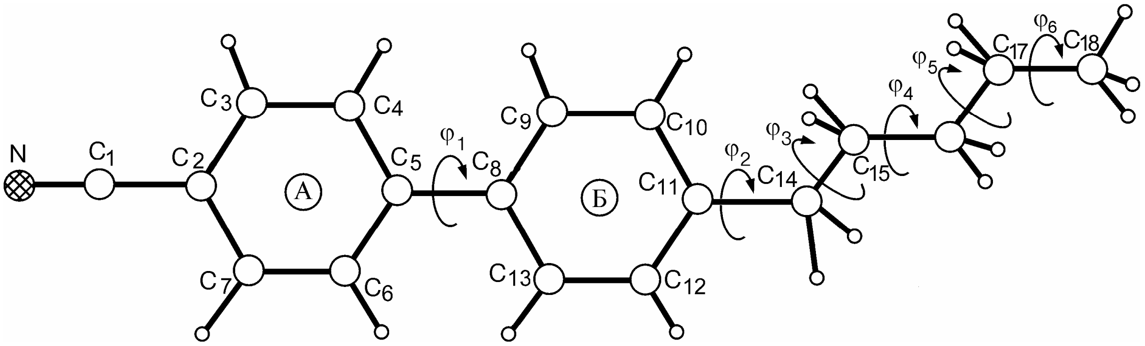

Рис. 3.23. Плоский конформер молекулы 5ЦБ ($\varphi_1,\ldots,\varphi_6 = 0°$).

С помощью моделирования ИК спектров обоснуем наличие конформационных изменений при нагревании образца 5ЦБ в интервале температур 26-150°С. На рисунке 3.23. представлена модель плоского конформера. Транс- положение алкильного радикала, которое приведено на рисунке 3.23, соответствуют нулевому значению двугранных углов φ_3, φ_4, φ_5, $\varphi_{6.}$

В таблице 3.2 указаны конформеры, для которых рассчитанный спектр близок к экспериментальным.

Таблица 3.2. Конформеры 4′-пентил-4-цианобифенила, для которых рассчитанный колебательный ИК спектр поглощения близок к экспериментальным спектрам

Конформер	φ_1, град	φ_2, град	φ_3, град
1	30	90	70
2	30	50	220
3	30	40	70
4	30	90	140
5	20	90	220
6	30	90	220
7	20	40	70
8	20	45	70
9	30	45	70
10	20	45	140

Моделирование колебательных ИК спектров поглощения было проведено для 102 конформеров 5ЦБ, различающихся тройкой углов внутреннего вращения φ_1, φ_2, $\varphi_{3.}$ При моделировании φ_1 варьировали от 0 до 60° с шагом 10°, φ_2 от 0 до 120° с шагом 5°, φ_3 от 0 до 360° с шагом 10°. Оставшаяся часть алкильной цепи оставалась в транс положении. Конформеры 5ЦБ были созданы с учетом экспериментальных данных РСА о молекулярной структуре в твердокристаллическом состоянии [53], а также данных, полученных методами ЯМР [54] для нематической фазы. Согласно рентгенографическим данным [53], в молекуле 5ЦБ в кристаллическом состоянии при –20 °С углы внутреннего вращения имели следующие значения: φ_1=26°, φ_2=91°, φ_3 =110°, φ_4 = 8°, φ_5 = -

1,5°. Исследование методами ЯМР показало, что в нематической фазе 5ЦБ взаимный разворот колец составляет 32 градуса.

При анализе теоретических колебательных ИК спектров поглощения были выявлены полосы, наиболее чувствительные к изменению конфигурации молекулы. Спектр в областях 510—580 и 780—840 см$^{-1}$ чувствителен к изменению углов φ_1, φ_2 и φ_3, в областях 840—880, 1100 — 1140 и 1440 — 1480 см$^{-1}$ — к изменению углов φ_2 и φ_3, в области 1379—1440 см$^{-1}$ — к изменению углов φ_1 и φ_2. В этих областях находятся полосы, соответствующие в основном нехарактеристическим колебаниям.

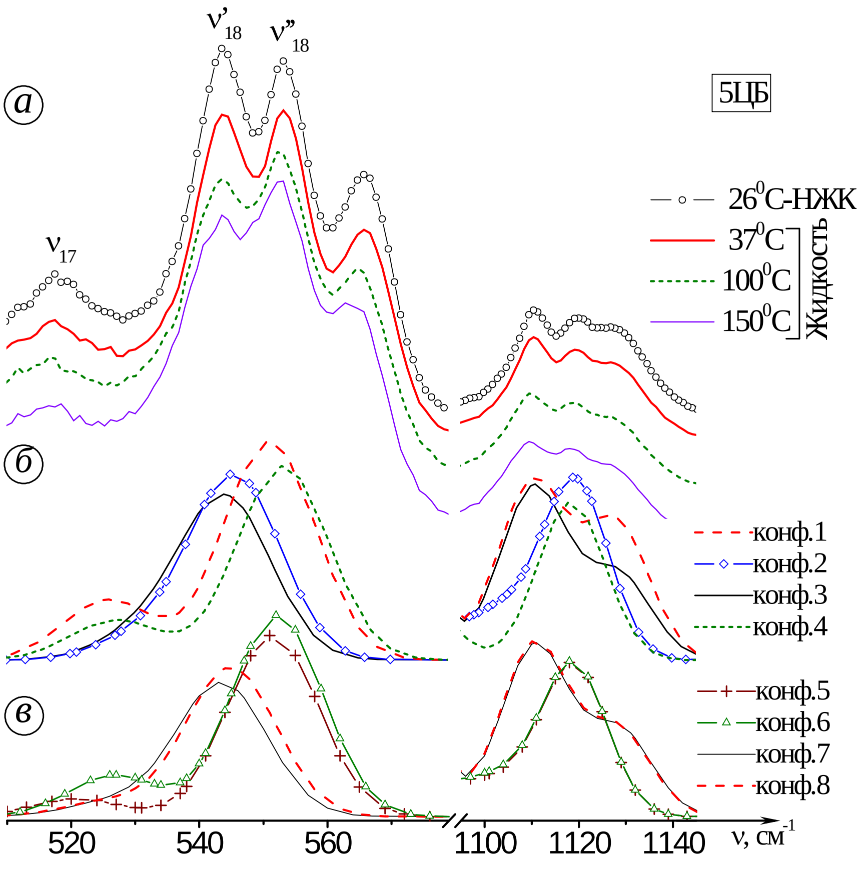

Рис.3.24. ИК спектры поглощения 5ЦБ в областях 510—580 и 1100—1140 см$^{-1}$, измеренные при разных температурах: 26 °C (НЖК), 37 °C, 100 °C, 150 °C (Ж) (а); рассчитанные для конформеров 1—4 (б); рассчитанные для конформеров 5—8 (в) (см.табл. 3.2.)

Рассмотрим рисунок 3.24. На основе сопоставления экспериментальных и рассчитанных спектров 5ЦБ в областях 510—580 и 1100—1140 см$^{-1}$ можно заключить, что исследуемый образец состоит по крайней мере из двух конформеров. В экспериментальном спектре в области 540—580 см$^{-1}$ есть три пика (рис. 3.24, *а*). Два из них (ν'_{18} = 544 см$^{-1}$ и ν''_{18} = 553 см$^{-1}$) соответствуют разным конформерам. Согласно расчету, для конформера *1* в области 540—580 см$^{-1}$ проявляется лишь одна полоса с частотой ν_{18} = 551 см$^{-1}$, близкое значение частот наблюдается и в спектрах конформеров *4 – 6*, *10*, а полоса с ν = 544 см$^{-1}$ обусловлена, по всей видимости, присутствием каких-либо из конформеров *2*, *3*, *7*, 8. Наличие полосы 568 см$^{-1}$, соответствует дважды вырожденному колебанию типа E в ацетонитриле (последний использовался в качестве фрагмента при создании расчетной модели 5ЦБ). Согласно квантово-механическим расчетам [102, 105] данный пик относится к деформационным колебаниям γ(CCN) в плоскости ближайшего фенильного кольца.

В экспериментальном спектре в области 1100 — 1140 см$^{-1}$ наблюдается полоса, содержащая три пика. В рассчитанных спектрах конформеров в этой области проявляются два колебания (см. табл. 2.6). Пики ν_{47} = 1110 см$^{-1}$ и ν_{48} = 1128 см$^{-1}$ наблюдаются у конформеров со значениями $\varphi_3 \approx$ 60—70° (конформеры *1*, 3,*7* — *9*), пик ν=1120 см$^{-1}$ присутствует у конформеров с $\varphi_3 \approx$ 140 и 220° (конформеры *2*, *4 – 6*, *10*). Таким образом, анализ спектра в областях 510—580 и 1100—1140 см$^{-1}$ позволяет предположить, что наиболее вероятно наличие в образце конформеров *1* и *2* либо *3* и *4*. Реализация обеих пар конформеров также не исключена.

Обсудим теперь причины, обусловливающие температурные изменения спектров 5ЦБ. Видно (см. рис. 3.24, *а*), что при изменении температуры интенсивности двух центральных пиков перераспределяются. В жидкокристаллической фазе при 26 °С бóльшую интенсивность имеет длинноволновый пик (ν'_{18} = 544 см$^{-1}$) по сравнению с коротковолновым (ν''_{18} = 553 см$^{-1}$), а в жидкости при всех температурах (37, 100 и 150 °С) бóльшую интенсивность имеет коротковолновый пик. Это изменение интенсивности полос поглощения можно объяснить уменьшением в образце концентрации конформеров *1* и *4* с частотой ν'_{18} = 544 см$^{-1}$ и увеличением концентрации конформеров *2* и *3* с частотой ν''_{18} = 553 см$^{-1}$, т.е. у части молекул угол φ_2 изменяется приблизительно на 40°, а угол φ_3 приблизительно на 70°. Кроме того, при малых изменениях углов φ_2 и φ_3 для этих конформеров максимумы полос поглощения практически не сдвигаются, а интенсивность изменяется. Любые изменения угла φ_1, при любых значениях углов φ_2 и φ_3 вызывают у этих полос только изменение их интенсивности. Уменьшение интенсивности колебания ν'_{18} = 544 см$^{-1}$ (см. рис.3.24, *а*) связано с уменьшением значений всех трех углов (рис.3.24, *в*). Возрастание с ростом температуры интенсивности полосы ν''_{18}=553 см$^{-1}$ (см. рис.3.24, *а*), соответствующей конформерам с $\varphi_2 \approx 90°$, обусловлено увеличением угла φ_1 (см. рис.3.24, *в*) и уменьшением углов φ_3 и φ_2. В частности, угол φ_2 может уменьшаться до значения 80°, при дальнейшем уменьшении этого угла интенсивность начинает убывать. У конформеров с $\varphi_2 \approx 45°$, которым соответствует полоса с ν'_{18} = 544 см$^{-1}$, угол φ_1 может уменьшаться. Согласно данным работы [90], при нагревании образца 5ЦБ в жидкокристаллической фазе от 26 до 35 °С происходит плавное увеличение усредненного угла между фенильными кольцами φ_1 от 16 до 26°, а при фазовом переходе НЖК → Ж этот угол резко изменяется, принимая значение 30°. Эти данные находятся в согласии с результатами проведенного нами моделирования.

Экспериментальные спектры 5ЦБ в области 1100—1140 см$^{-1}$ (см. рис.3.24, *а*), измеренные при различных температурах, практически совпадают. Расчет показал, что спектр в этой области не чувствителен к изменениям угла φ_1 и слабо чувствителен к изменениям угла φ_2. В то же время изменение угла φ_3, т.е. поворот части алкильного радикала вокруг связи C_{14}—C_{15} (см. рис. 3.23), вызывает значительное изменение рассчитанных полос поглощения. Так как температурные изменения спектров в интервале 26—150 °С незначительны, то и изменение φ_3 тоже должно быть незначительным, либо незначительно изменение концентрации конформеров различающихся φ_3.

Из рис. 3.25, *а* видно, что при нагревании уменьшается интенсивность полос ν_{68} = 1398 см$^{-1}$ и ν_{73} = 1467 см$^{-1}$. Согласно нашим расчетам, уменьшение интенсивности колебания ν_{68} =1398 см$^{-1}$ (см. рис. 5, *а*) обусловлено уменьшением угла φ_1 (см. рис. 5, *б*), а уменьшение интенсивности колебания ν_{73} = 1467 см$^{-1}$ определяется уменьшением угла φ_3.

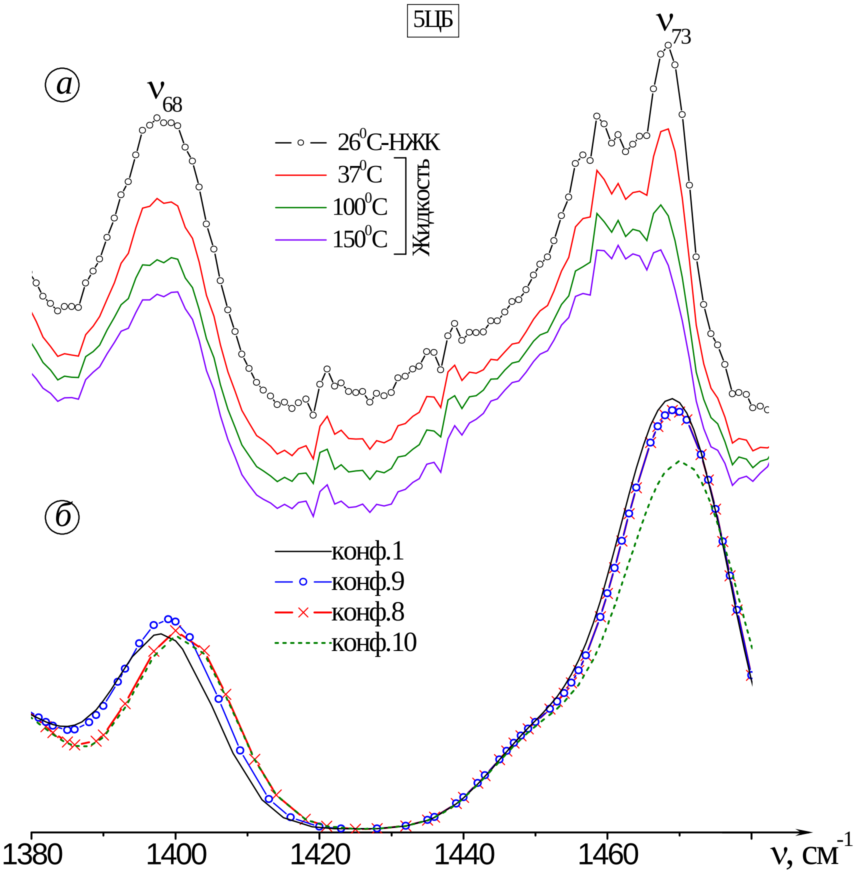

Рис.3.25. ИК спектры поглощения 5ЦБ в области 1380—1480 см$^{-1}$, измеренные при разных температурах: 26°C (НЖК), 37°C, 100°C, 150°C(Ж) (а); рассчитанные для конформеров 1, 9, 8 и 10 (б).

Таким образом, в результате сопоставления экспериментальных и рассчитанных ИК спектров 4′-пентил-4-цианобифенила можно следующие выводы:

- В интервале 26 - 150°C в жидкокристаллической фазе и в жидкости образец представляет собой смесь конформеров. Наиболее вероятными из них являются конформеры с углами (φ_1, φ_2, φ_3, град): (30, 90, 70); (30, 50, 220); (30, 40, 70); (30, 90, 140);

- изменения ИК спектра поглощения 5ЦБ при нагревании образца от 26 до 150°C отчасти обусловлены изменением концентрации конформеров в смеси, отчасти связаны с небольшими изменениями углов φ_1, φ_2 и φ_3;
- углы φ_2 и φ_3 уменьшаются у всех конформеров смеси, угол между плоскостями фенильных колец (φ_1) может уменьшаться у конформеров с $\varphi_2 \approx 45°$ и увеличиваться у конформеров с $\varphi_2 \approx 90°$.

3.1.4. 4-октил - 4’ – цианобифенил

Спектры ИК поглощения образцов 4′-октил-4-цианобифенила были измерены в области частот 400–4000 см$^{-1}$ в интервале температур 26–140°С. При нагревании в данном температурном интервале реализуются два фазовых перехода: СЖК→НЖК ($t_{кр}$=33,5°С) и НЖК→Ж ($t_{пр}$=40,5°С) [59, 60].

На рисунке 3.26 представлены колебательные спектры ИК поглощения жидкокристаллического и жидкого 8ЦБ измеренные при температурах 26°С (СЖК), 35°С (НЖК), 45°С, 65°С, 100°С и 140°С (Ж) в области 400–3100 см$^{-1}$.

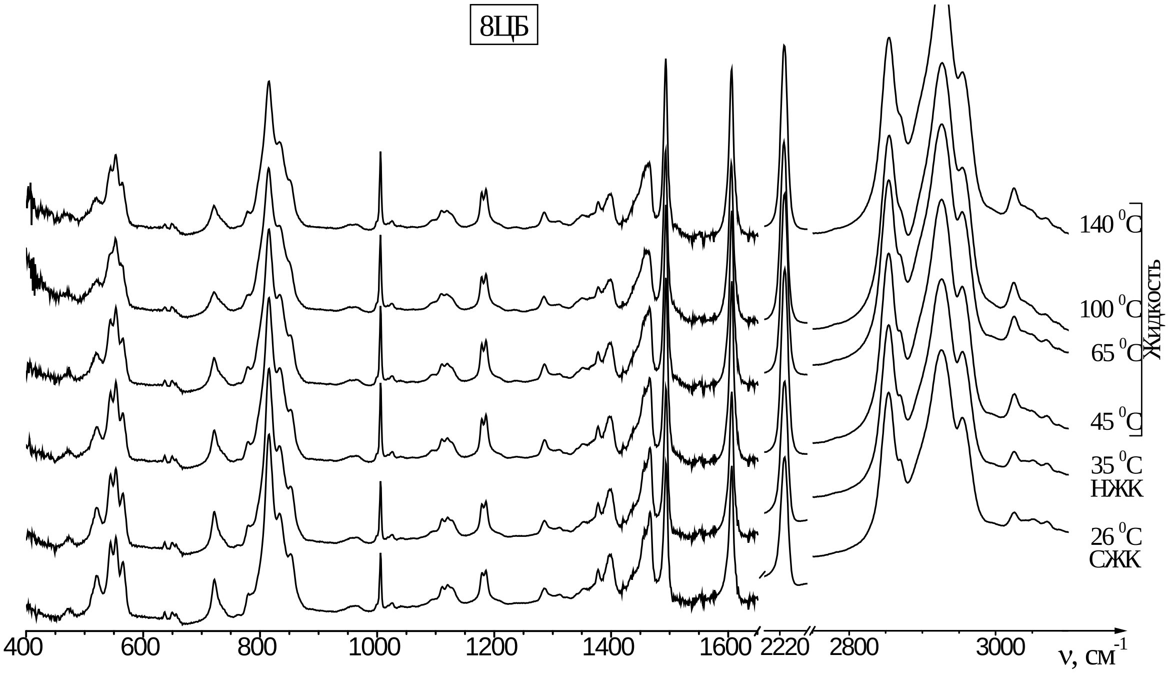

Рис. 3.26. Спектры ИК поглощения жидкокристаллического и жидкого 8ЦБ измеренные при различных температурах.

Видно, что ИК спектр 8ЦБ слабо изменяется при нагревании в интервале температур 26–140°С. Наибольшие изменения ИК спектра 8ЦБ присутствуют при нагревании жидкого образца от 65°С до 100°С. Смена фазового состояния образца 8ЦБ не сопровождается значительными скачкообразными изменениями его ИК спектра как, например, в 2ЦБ или 4ЦБ. Наблюдаемые изменения ИК спектра при фазовых переходах, как и при обычном нагревании образца 8ЦБ выражены незначительными изменениями интенсивностей отдельных полос.

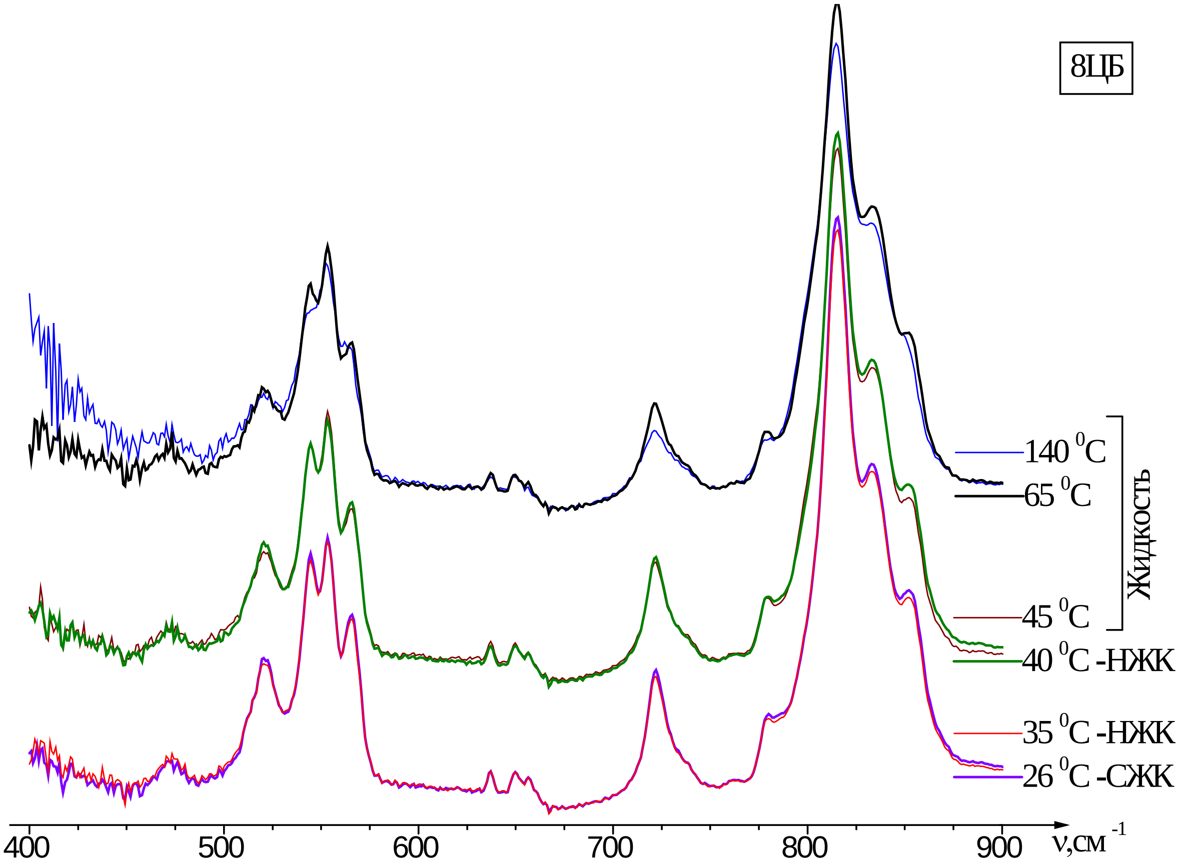

Рис. 3.27. Спектры ИК поглощения 8ЦБ, измеренные при температурах 26°C (СЖК), 35°C, 40°C (НЖК), 45°C, 65°C и 140°C (Ж) в области 400-900 см$^{-1}$.

На рисунках 3.27-3.30 представлен колебательный спектр ИК поглощения 8ЦБ по областям 400-900 см$^{-1}$, 900-1225 см$^{-1}$, 1225-1650 см$^{-1}$ и 2200-2250; 2900-3100 см$^{-1}$. Представленные ИК спектры 8ЦБ измерены при различных температурах вблизи фазовых переходов из СЖК в НЖК, из НЖК в изотропную жидкость и при нагревании жидкого 8ЦБ. Для удобства анализа спектральные кривые на рисунках попарно наложены друг на друга.

Сравним ИК спектры, измеренные вблизи точек фазовых переходов из СЖК в НЖК, из НЖК в изотропную жидкость.

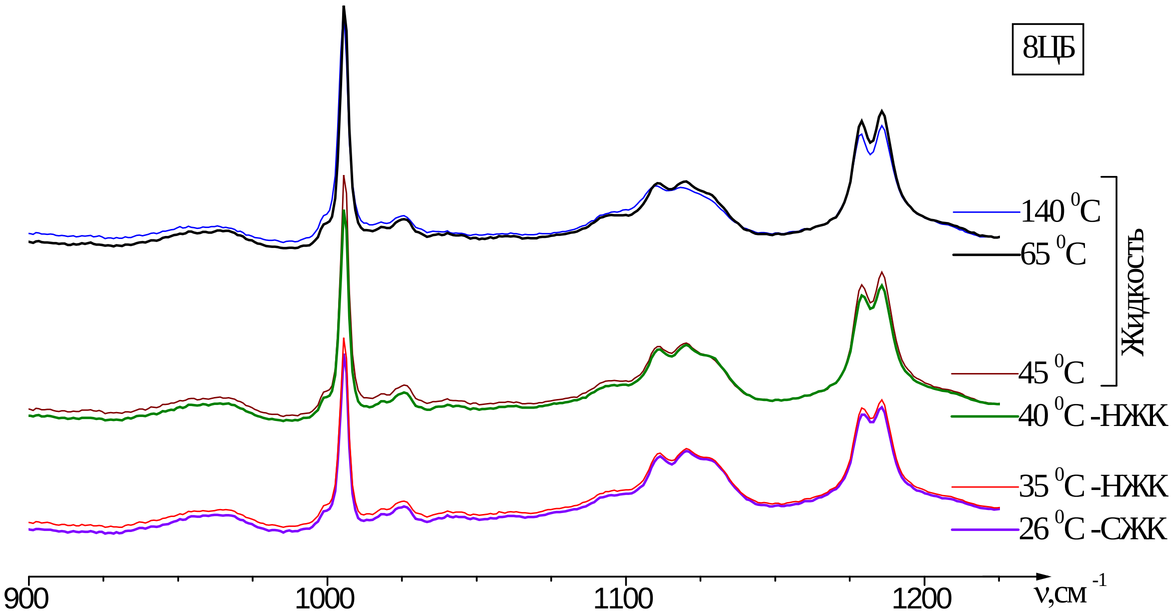

Рис. 3.28. Спектры ИК поглощения 8ЦБ, измеренные при температурах 26°C (СЖК), 35°C, 40°C (НЖК), 45°C, 65°C и 140°C (Ж) в области 900-1225 см$^{-1}$.

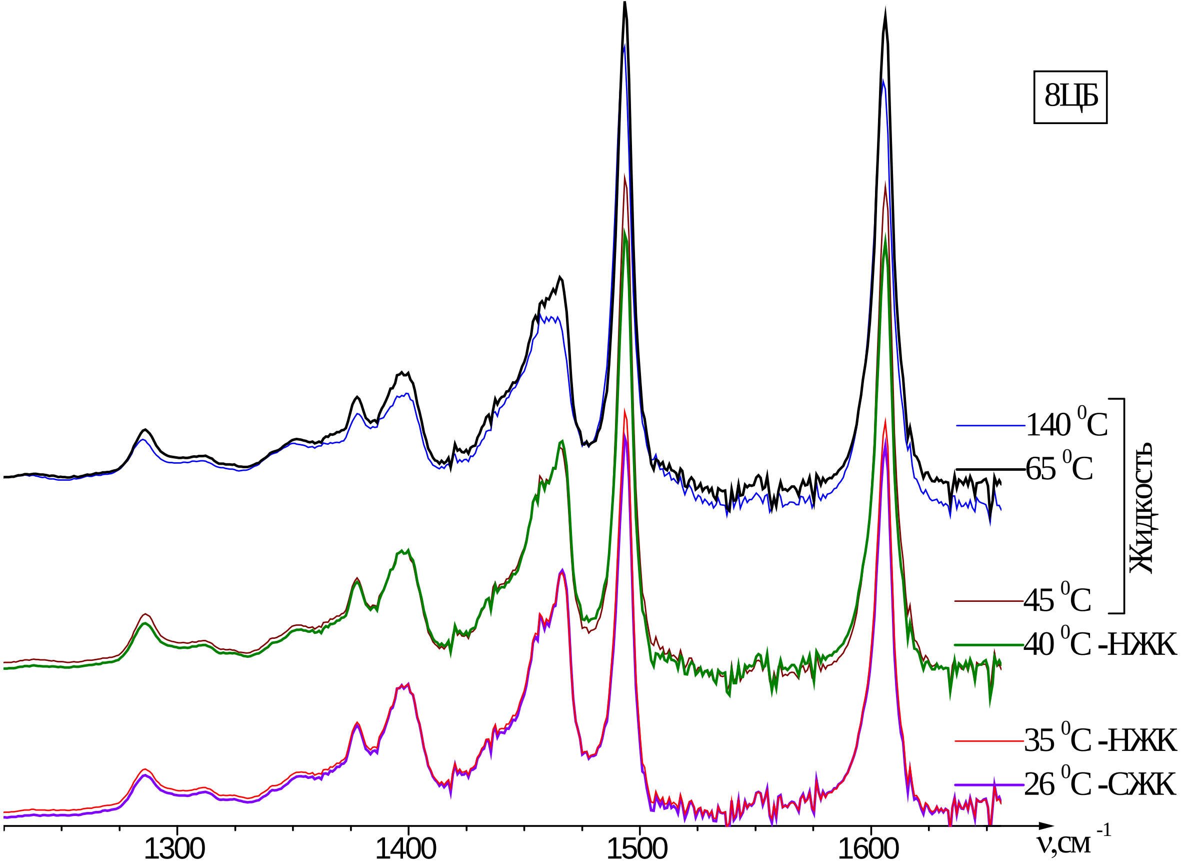

Рис. 3.29. Спектры ИК поглощения 8ЦБ, измеренные при температурах 26°C (СЖК), 35°C, 40°C (НЖК), 45°C, 65°C и 140°C (Ж) в области 1225-1640 см$^{-1}$.

Область 400-900 $см^{-1}$ ИК спектра 8ЦБ образована всевозможными плоскими и неплоскими деформационными колебаниями структурных элементов молекулы (табл. 2.7), которые чувствительны к изменениям конформации и ММВ.

При нагревании 8ЦБ фазовые переходы из СЖК в НЖК, из НЖК в изотропную жидкость в области 400-900 $см^{-1}$ выражены только незначительным уменьшением (не более 8%) пиковых интенсивностей отдельных полос (рис.3.27). Исключением является только пик ν_{20}=553 $см^{-1}$, отнесенный к деформационному колебанию γ(CCN), интенсивность которого при переходе из НЖК в изотропную жидкость увеличивается на 4%.

В коротковолновой части ИК спектра (рис.3.28-3.30), в отличие от длинноволновой области 400-900 $см^{-1}$, при фазовых переходах из СЖК в НЖК и из НЖК в изотропную жидкость пиковая интенсивность полос увеличивается. Возрастание пиковой интенсивности полос в области 900-3100 $см^{-1}$ при переходе из СЖК в НЖК достигает 5%, а при переходе из НЖК в изотропную жидкость 10%.

Пик ν_{20}=1466 $см^{-1}$ является исключением, его интенсивность очень слабо уменьшается при переходе 8ЦБ из СЖК в НЖК и чуть больше при переходе из НЖК в изотропную жидкость. Пик ν_{20} образован ножничными деформационными колебаниями α(HCH) групп CH_2 алкильного радикала 8ЦБ.

Изменения ИК спектра 8ЦБ при фазовых переходах СЖК-НЖК и НЖК-Ж очень схожи. Изменения интенсивностей при фазовых переходах наблюдаются у одних и тех же полос и с одним и тем же знаком. Сходство изменений ИК спектра 8ЦБ при фазовых переходах СЖК-НЖК и НЖК-Ж может быть следствием того, что в обоих фазовых переходах протекают одинаковые или близкие процессы. Частотное положение максимумов полос ИК спектра 8ЦБ в области частот 400–4000 $см^{-1}$ при фазовых переходах из СЖК в НЖК, из НЖК в изотропную жидкость не изменяется, также не наблюдается размытие и уширение контуров полос, усложнение полос, перераспределение интенсивностей пиков сложных полос. Отсутствие перечисленных признаков в ИК спектрах 8ЦБ при фазовых переходах СЖК-НЖК и НЖК-Ж свидетельствует об отсутствии конформационной подвижности и конформационных переходов, за исключением случаев конформационных переходов между спектрально неразличимыми конформерами.

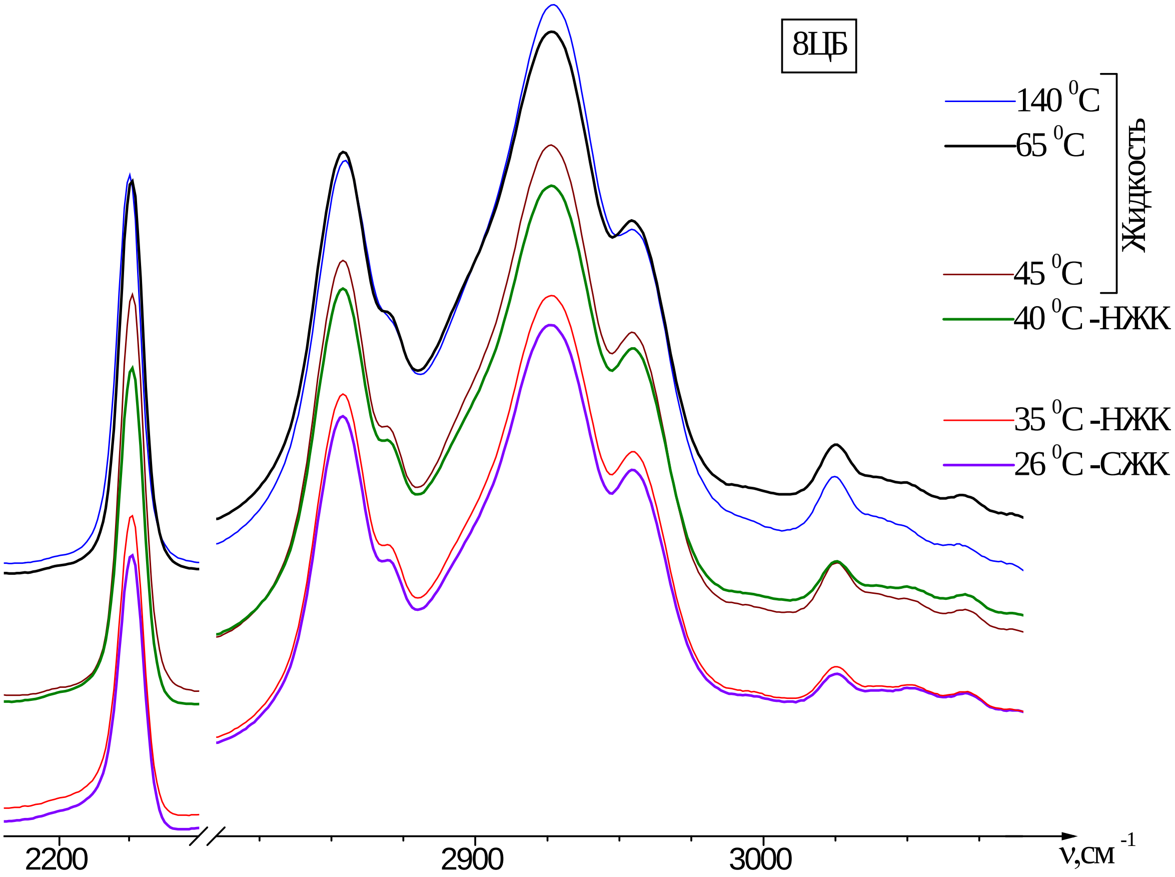

Рис. 3.30. Спектры ИК поглощения 8ЦБ, измеренные при температурах 26°C (СЖК), 35°C, 40°C (НЖК), 45°C, 65°C и 140°C (Ж) в областях 2200-2300; 2820-3100 см$^{-1}$.

Проанализируем ИК спектры, измеренные при нагревании жидкого 8ЦБ от 65°C до 140°C. Из рисунков 3.27-3.30 видно, что при нагревании жидкого 8ЦБ ИК спектр изменяется иначе, чем при фазовых переходах СЖК – НЖК и НЖК - Ж. Изменения колебательного ИК спектра при нагревании жидкого 8ЦБ выражены уменьшением частот (~1 см$^{-1}$) и интенсивностей пиков отдельных полос (не более 20%). Полоса 2800-3000 см$^{-1}$ является исключением из этой тенденции, частота её пиков незначительно увеличивается на (0,5-0,8) см$^{-1}$. Данная полоса характеристична по частоте и принадлежат валентным колебаниям связей С-Н алкильных групп CH_2, CH_3, слабо чувствительна к конформационной подвижности. Данное увеличение частотного положения максимумов предположительно является следствием изменений характеристик ММВ молекул 8ЦБ, дополнительным подтверждением этому также является уменьшение (0,9 см$^{-1}$) характеристичной частоты ν_{99}=2226 см$^{-1}$ валентного колебания связи CN, которая активно участвует в ММВ и не чувствительна к конформационной подвижности.

При нагревании жидкого 8ЦБ наблюдается появление новых составляющих сложных полос. Так при нагревании образца до 140°С у полосы 500-570 см$^{-1}$ (рис.3.27) между двумя центральными пиками появляется слабозаметное плечо 550 см$^{-1}$ и дополнительный пик 562 см$^{-1}$. Полоса 1300-1410 см$^{-1}$ при 140°С слабо уширяется в длинноволновую сторону и пропадает плечо 1368 см$^{-1}$ (рис. 3.29), однако чаще присутствует слабое сужение полос. Такие изменения спектра могут быть следствием конформационных изменений.

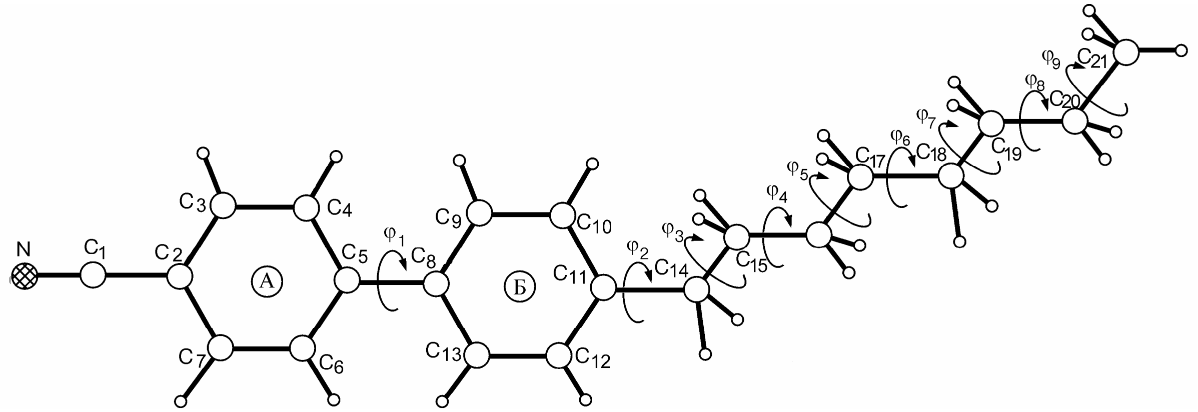

Рис. 3.31. Плоский конформер молекулы 8ЦБ (φ_1 - φ_9 =0°).

Для установления конформационной подвижности в жидком 8ЦБ были проведены расчеты ИК спектров конформеров, различающихся тройкой углов кручения φ_1, φ_2, φ_3 (рис.3.31). Конформеры 8ЦБ были созданы с учетом имеющихся экспериментальных данных о молекулярной структуре в твердокристаллическом состоянии (табл. 1.3, §2.1.4.). По данным РСА в кристаллическом 8ЦБ при -33°С реализуется конформер с φ_1=39,12°; φ_2=34,92°; φ_3,…, φ_9 = 0° [56]. Двугранные углы в алкильной цепи, принятые за 0 градусов соответствуют транс- положению алкильного радикала, которое приведено на рисунке 3.31. При варьировании одного из трех углов φ_1, φ_2, φ_3, с шагом 10°, значения остальных углов фиксировали в следующих положениях: φ_1=0°; 10°; 30°; 39,12°(РСА); 60°, φ_2= 0°; 34,92°(РСА); 60°; 90°, φ_3 = 0°; 190°, $\varphi_4 = \varphi_5 = \varphi_6 = \varphi_7 = \varphi_8 = \varphi_9 = 0°$. Всего было рассчитано 90 различных моделей конформеров 8ЦБ. Силовые и электрооптические параметры модели 8ЦБ были перенесены от фрагментов и имели значения, приведенные в параграфе 2.1.

В результате анализа рассчитанных ИК спектров поглощения конформеров 8ЦБ были установлены линии, спектроскопические параметры которых наиболее чувствительны к изменению конформации молекулы. В таблице 3.3 приведены частотные положения максимумов таких полос с указанием их чувствительности (знак ”+”) к поворотам, определяющим изменение конформации.

Таблица 3.3. Частоты нормальных колебаний 8ЦБ в области 400-3100 см$^{-1}$ чувствительные к изменению конформации определяемой торсионными углами φ_1, φ_2, φ_3

№*	ν,см$^{-1}$	φ_1	φ_2	φ_3
12	407	+	+	+
13	413	+	+	+
14	443	+	+	+
15	471	+	+	+
16	486	+	+	+
17	489	+		+
18	514	+	+	
19	524	+	+	
22	632	+		
23	654			+
24	715	+	+	
25	727	+	+	
27	779			+
28	791	+	+	+
29	796		+	+
30	806	+		+
31	820	+		
32	841			+
35	848		+	+
63	1227		+	
64	1240		+	+
65	1227			+
66	1263		+	+
67	1267		+	+
68	1283		+	+
69	1288	+	+	
72	1305	+		
73	1310		+	
74	1311	+		+
75	1318			+
76	1347	+	+	
77	1358	+		+
78	1378	+		+
80	1394	+	+	
81	1398		+	+
86	1455			+
88	1461			+
90	1466			+

№*	ν,см$^{-1}$	φ_1	φ_2	φ_3
37	903		+	+
41	962		+	+
44	1002		+	+
45	1005			+
48	1022		+	+
51	1063			+
54	1073	+	+	+
55	1085	+		
56	1093	+		+
58	1134		+	+
61	1182		+	+
62	1208		+	+
91	1469	+	+	+
95	1566	+		
96	1612	+		
100	2844			+
103	2849			+
104	2851			+
106	2854			+
108	2878			+
109	2888			+
111	2899			+
112	2911			+
113	2921			+

*-нумерация нормальных колебаний соответствует таблице 2.7.

Интерпретация форм колебаний (табл. 2.7) показывает, что большая часть чувствительных к конформации спектральных линий принадлежит деформационным колебаниям структурных элементов молекулы, находящихся вблизи зоны конформации. Деформационные колебания по сравнению с валентными более чувствительны к конформации. При варьировании углов, задающих конформацию 8ЦБ, максимальное изменение частот деформационных колебаний достигает ~30 см$^{-1}$. Валентные колебания СС (1005 см$^{-1}$, 1022 см$^{-1}$, 1063 см$^{-1}$) алкильного радикала взаимодействуют с деформационными, и их чувствительность к конформации трудно оценить. Валентные колебания связей СН, находящиеся в области 2800-3000 см$^{-1}$ ИК спектра, согласно расчету незначительно чувствительны к конформации алкильного радикала молекулы. При варьировании торсионного угла φ_3 от 0° до 180° максимальное смещение рассчитанных частот валентных колебаний 8ЦБ не более 4 см$^{-1}$. Интенсивность колебаний также изменяется.

Как показано выше, анализ экспериментальных ИК спектров 8ЦБ, измеренных при различных температурах вблизи точек фазовых переходов СЖК-НЖК, и НЖК-Ж, не выявил признаков изменения конформационного состава вследствие конформационной подвижности или конформационных переходов. Изменения ИК спектров, измеренных при нагревании жидкого 8ЦБ, свидетельствуют о возможном наличии конформационной подвижности.

Исследуем их. На рисунке 3.32 в областях 500–600 см$^{–1}$, 1330 – 1420 см$^{-1}$ представлено сравнение теоретических и экспериментальных ИК спектров 8ЦБ, рассчитанных для конформеров с различными торсионными углами φ_1, φ_2, φ_3 и измеренных при температурах 55°С и 140°С в жидкой фазе.

В области 500–600 см$^{–1}$ экспериментального спектра 8ЦБ имеется широкая полоса сложной формы с четырьмя пиками малой (521 см$^{-1}$) и средней интенсивности (544 см$^{-1}$, 553 см$^{-1}$, 565 см$^{-1}$) (рис. 3.32). Согласно расчету, в данной области проявляются два нормальных колебания ν_{18}, ν_{19}. Колебание ν_{18} относится к плоским деформационным колебаниям γ, $\gamma_Б(C_{14}C_{11}C)$, $\gamma_Б(C_5C_8C)$, $\gamma'_А$, $\gamma(C_1C_2C)$, $\gamma(CCN)$ всей молекулы, а колебание ν_{19} образовано неплоскими деформационными колебаниями цианобифенильного фрагмента $\rho_А(CC)$, $\rho_Б(CC)$, $æ'_А$, $\gamma_\perp(CCN)$, $æ'_Б$ (табл. 2.7). Из рисунка 3.32 видно, что значения частот в данной области значительно чувствительны к изменению угла φ_1, слабее чувствительны к углу φ_2, и слабо чувствительны к изменению угла φ_3. Сравним теоретические ИК спектры конформеров, отличающихся углом φ_1. При увеличении угла φ_1 наблюдается смещение частот колебаний ν_{18} и ν_{19} в теоретическом ИК спектре в коротковолновую область, которое достигает 30 см$^{-1}$ и 10 см$^{-1}$ соответственно. Можно предположить, что центральные пики 544 см$^{-1}$, 553 см$^{-1}$ экспериментальной полосы образованы колебаниями ν_{18} и ν_{19}, принадлежащими как минимум двум различным конформерам, отличающимся в первую очередь разворотом фенильных колец, то есть углом φ_1. Сложение ИК спектров двух конформеров с φ_1 =30° и φ_1 = 70° объясняет наличие экспериментальных пиков 521 см$^{-1}$, 544 см$^{-1}$, 553 см$^{-1}$. Таким образом, исследуемый образец 8ЦБ может представлять собой смесь двух конформеров с φ_1 =30° и φ_1 = 70°. При нагревании от 55°С до 140°С на фоне общего падения интенсивности полосы видно, что интенсивность пика 544 см$^{-1}$ уменьшается больше, чем интенсивность пика 553 см$^{-1}$. В предположении, что образец 8ЦБ может представлять собой смесь двух конформеров, данное уменьшение интенсивности можно объяснить уменьшением численности конформеров с φ_1 =30°.

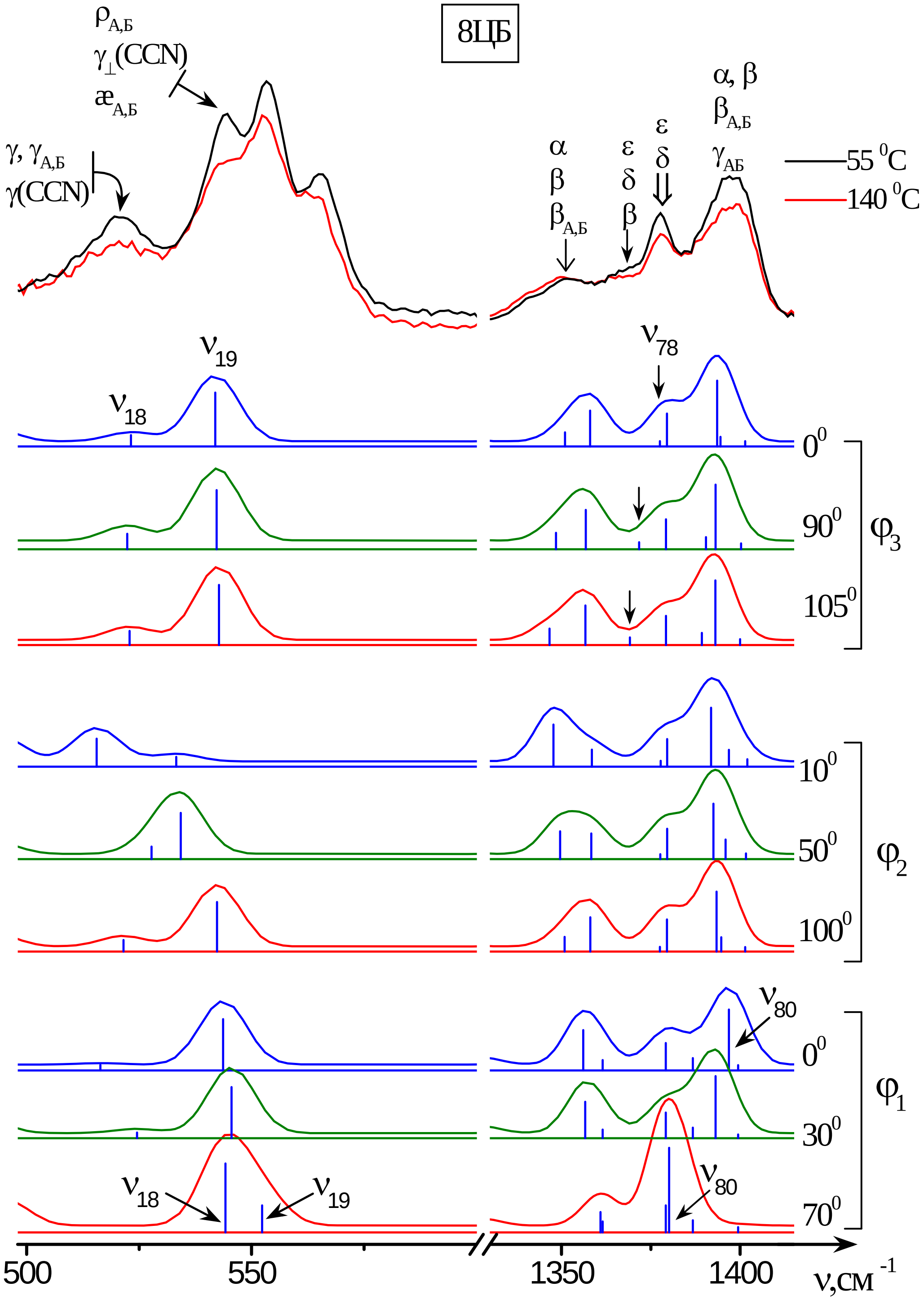

Рис.3.32. Спектры ИК поглощения 8ЦБ рассчитанные для конформеров различающихся углом φ_1, при φ_2=90°, φ_3=190°, углом φ_2, при φ_1=30°, φ_3=0°, углом φ_3, при φ_1=30°, φ_2=90° и измеренные в жидком состоянии.

Сопоставление, в области 500–600 см$^{-1}$ ИК спектра, частот пиков экспериментальной полосы и спектральных линий конформеров, отличающихся ориентацией алкильного радикала (угол φ_2), позволило оценить значение угла ориентации φ_2. Представленные на рисунке 3.32 рассчитанные частоты колебаний ν_{18} и ν_{19} конформера с φ_2=100° почти совпадают с частотами двух крайних длинноволновых пиков экспериментальной полосы жидкого 8ЦБ. С учетом того факта, что частоты пиков экспериментальной полосы одинаковы в жидком и жидкокристаллическом состояниях, можно полагать, что в данных фазовых состояниях образец 8ЦБ состоит из конформеров с φ_2=100°. Полученное значение угла φ_2 при исследовании жидкого и жидкокристаллического 8ЦБ существенно отличается от значения (34,92°), полученного в [56] для кристаллического 8ЦБ методом РСА.

Рассмотрим ИК спектры в области 1330 – 1420 см$^{-1}$ (рис. 3.32). В экспериментальном спектре в наблюдается широкая полоса 1330 – 1420 см$^{-1}$ с двумя максимумами средней интенсивности (1377 см$^{-1}$, 1398 см$^{-1}$) и размытым длинноволновым плечом. В теоретическом спектре в этой области 7 нормальных колебаний (ν_{76}-ν_{82}), образованные различными плоскими деформационными колебаниями (см. табл. 2.7).

Коротковолновый максимум 1397 см$^{-1}$ состоит из трех составляющих ν_{80}, ν_{81}, ν_{82}. Составляющие ν_{81}, ν_{82} незначительно чувствительны к закручиванию и повороту алкильного радикала и отнесены к деформационным колебаниям типа $\beta'_{Б}$, β, $\beta'_{А}$, $\beta_{Б}$, $\beta_{А}$, $\beta(C_{11}C_{14}H)$, $\gamma_{АБ}(C_8C_5C)$, β' и β, α, β', $\beta(C_{11}C_{14}H)$ соответственно (обозначения колебаний приведены в пояснении к табл. 2.7). Колебание ν_{80} является самым интенсивным и образовано колебаниями $\beta'_{Б}$, $\beta'_{А}$, $\beta_{Б}$, $\beta_{А}$, β', β. Изменение ориентации фенильных колец значительно сказывается на частотном положении ν_{80}. Так при φ_1=30° колебание ν_{80}=1394 см$^{-1}$ относится к коротковолновому экспериментальному пику 1398 см$^{-1}$, а при φ_1 = 70° колебание ν_{80}=1380 см$^{-1}$ может быть отнесено к длинноволновому максимуму 1377 см$^{-1}$. Это совпадение находится в согласии со сделанным ранее предположением о наличии в образце смеси конформеров с разворотами фенильных колец, равными 30° и 70°.

Длинноволновый максимум 1377 $см^{-1}$ также образован колебанием ν_{79} теоретического спектра и образован деформационными колебаниями ε(HCH), δ(CCH) группы CH_3 алкильного радикала. Анализ теоретических спектров конформеров, представленных на рисунке 3.32, показывает, что колебание ν_{79} не чувствительно к изменению углов φ_1, φ_2, φ_3.

Ближайшее к пику 1377 $см^{-1}$ плечо 1368 $см^{-1}$ отнесено колебанию ν_{78}, которое принадлежит деформационным колебаниям ε, δ, β, β′ алкильного радикала. Данное колебание чувствительно к закручиванию алкильного радикала, а точнее углом φ_3. При увеличении угла φ_3, расчет показывает уменьшение частоты колебания ν_{78}. Был проведен поиск конформера 8ЦБ, имеющего лучшее согласие по частоте колебания ν_{78} и экспериментального плеча 1368 $см^{-1}$ полосы 1330 – 1420 $см^{-1}$ ИК спектра, в результате которого был выбран конформер с φ_3=105° (рис. 3.32). При данном угле закручивания форма алкильного радикала близка к скошенной гош- форме (рис. 1.2), которая, как известно, является относительно устойчивой конформацией неразветвленных алканов. В отличии от большинства полос ИК спектра при нагревании от 26°C до 65°C интенсивность плеча 1368 $см^{-1}$ не изменяется. Незначительное уменьшение интенсивности присутствует при нагревании от 65°C до 140°C (рис.3.29). Конформационные переходы из конформации с φ_3=105° в конформационную форму с φ_3=0° (транс-) могут быть причиной слабого уменьшения интенсивности плеча 1368 $см^{-1}$ при нагревании от 65°C до 140°C (рис.3.32).

На основании проведенного анализа ИК спектров жидкого и жидкокристаллического 4 ’- октил - 4 - цианобифенила на предмет конформационной подвижности молекул можно сделать следующие выводы:

- В исследованном интервале температур 26–140°C в жидкокристаллическом и жидком состоянии конформационный состав 8ЦБ неоднородный;

- в жидкокристаллическом состоянии и при фазовых переходах СЖК-НЖК и НЖК-Ж в ИК спектре не выявлено признаков конформационной мобильности, конформационной состав образца не изменяется и одинаков;
- наиболее вероятно существование конформеров с φ_1=30° и 70°; φ_2=100°; φ_3=0° и 105°;
- в жидком состоянии при нагревании от 55 до 140°С установлено незначительное изменение конформационного состава, определяемое уменьшением концентрации конформеров с φ_1=30° и φ_3= 105° и ростом численности конформеров с φ_1=70° и φ_3= 0°.

3.1.5. 4-нонил - 4’ – цианобифенил

На рисунке 3.33 представлены колебательные спектры ИК поглощения жидкокристаллического и жидкого 9ЦБ, измеренные при температурах 28°С (К), 45°С (НЖК), 47°С(СЖК), 49°С(СЖК), 100°С (Ж) в области 400–3100 см$^{-1}$.

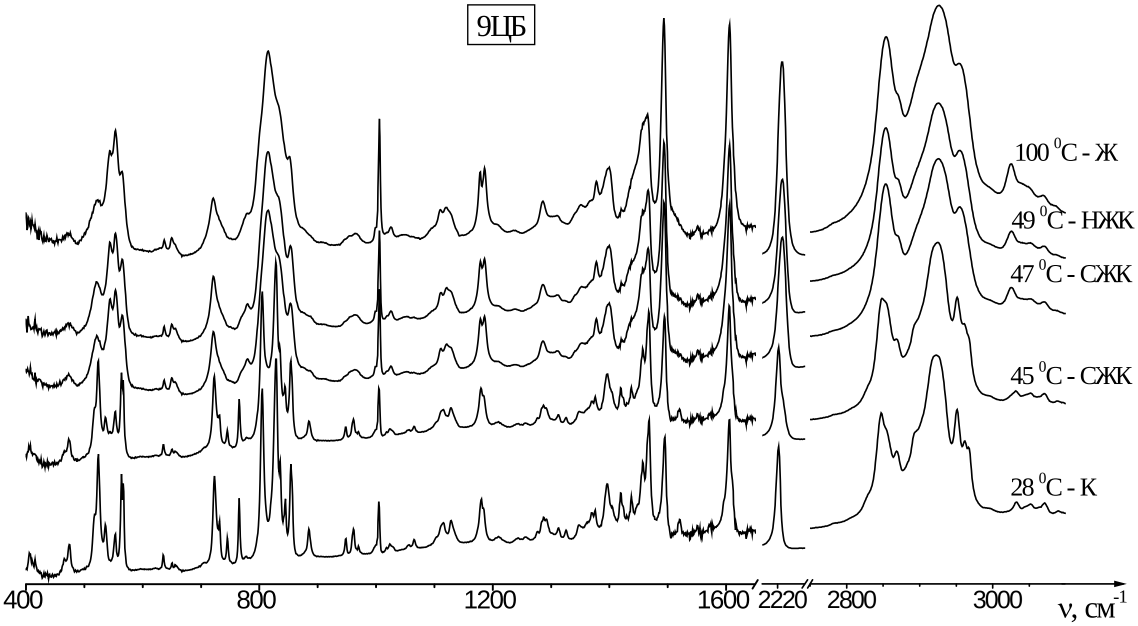

Рис. 3.33. Спектры ИК поглощения 9ЦБ, измеренные при различных температурах.

ИК спектры, измеренные при температурах 28°С и 45°С, в твердокристаллическом и смектическом жидкокристаллическом состоянии соответственно, отличаются слабо. Значительные изменения спектра 9ЦБ наблюдаются в СЖК состоянии в сравнительно небольшом интервале температур 45 - 47°С (рис.3.33). Следует заметить, что наибольшие изменения спектра не совпадают с точками фазовых переходов 9ЦБ (К→СЖК ($t_{пл}$=42,4°С), СЖК→НЖК ($t_{кр}$=47,8°С) и НЖК→Ж ($t_{пр}$=49,7°С) [66]). При дальнейшем нагревании от t = 49°С до t = 100°С ИК спектр 9ЦБ изменяется несущественно.

Моделирование спектра ИК поглощения для конформеров молекулы 9ЦБ не проводилось из-за ограничений по числу нормальных колебательных координат расчетной модели молекулы, присущих комплексу “LEV-100”.

Удалось сделать расчет лишь для плоской модели молекулы 9ЦБ, благодаря наличию у нее симметрии (рис. 2.23)

3.2. Некоторые закономерности в ИК спектрах гомологического ряда 4-алкил - 4’ – цианобифенилов

Рассмотрим различия ИК спектров гомологического ряда nЦБ, определяемые длиной алкильного радикала, четностью n, и конформацией.

Анализ данных эксперимента, моделирования ИК спектров и некоторых термодинамических параметров (критических температур) для гомологического ряда nЦБ, указывает на целесообразность их разделения на короткие ($n<5$) и длинные ($n\geq5$) и на nЦБ с четным и нечетным n. Имеются различия в поведении термодинамических параметров и в ИК спектрах в зависимости от длины алкильного радикала и четности n.

На рис. 3.34 представлены колебательные спектры ИК поглощения жидких nЦБ (n=2, 4, 5, 8, 9), измеренные при температурах 85°C (2ЦБ) и 55C° (4, 5, 8, 9ЦБ). Спектры коротких nЦБ (n=2, 4) структурированы, сильно трансформируются при изменениях температуры и фазового состояния. В К фазе эти спектры сильно различаются между собой. При переходе в жидкость различия стираются (рис.3.34). Спектры длинных nЦБ (n=5, 8) незначительно трансформируются при изменении температуры и фазового состояния.

В жидкости эти спектры сходны между собой и даже близки к спектрам коротких nЦБ (рис. 3.34). Полос в них меньше и они более широкие. Эта особенность спектров высших гомологов в первую очередь объясняется увеличением длины алкильного радикала: появляются дополнительные нормальные колебания, близкие по частоте и интенсивности к аналогичным колебаниям низших гомологов ряда. Новые составляющие появляются также при образовании спектрально различимых конформеров другого строения. Оба фактора приводят к уширению некоторых полос поглощения спектров nЦБ при удлинении алкильного радикала. Моделирование спектров nЦБ подтверждает это. Проиллюстрируем сказанное конкретными примерами, взятыми из полученных результатов.

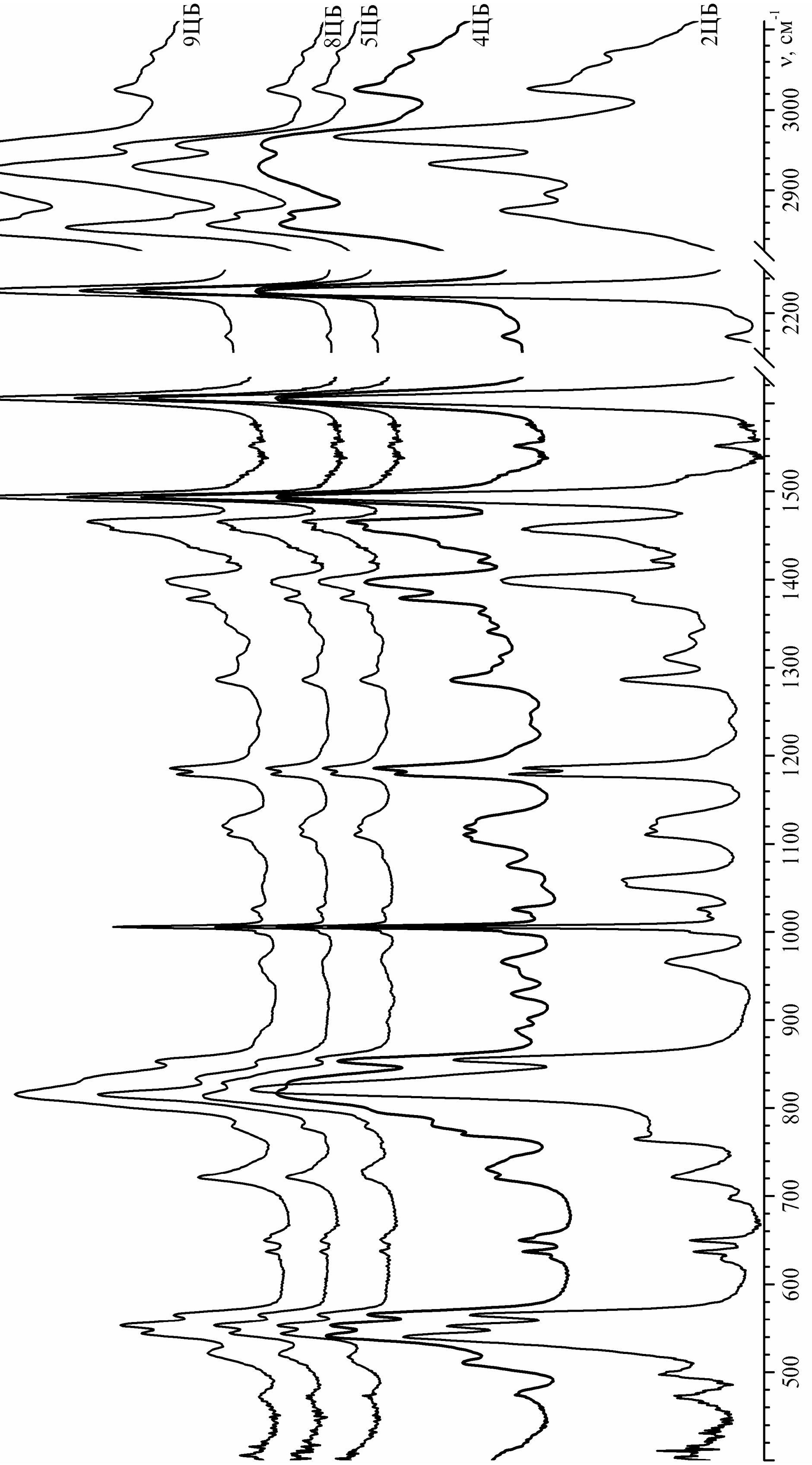

Рис.3.34. ИК спектры nЦБ в жидком состоянии.

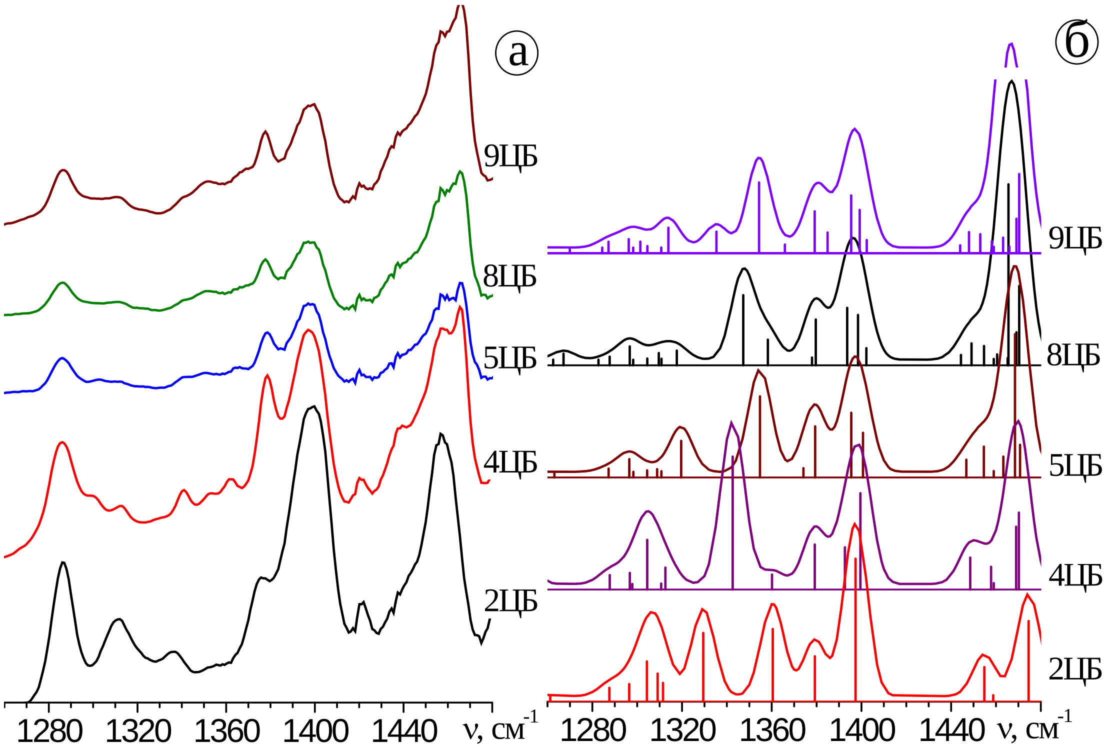

Рис.3.35. ИК спектры nЦБ в области 1260 – 1480 см$^{-1}$, измеренные в Ж – (а) и рассчитанные для плоской формы– (б).

Влияние изменения длины алкильного радикала было выяснено из анализа спектров nЦБ в жидкости: в этой фазе измерены спектры всех nЦБ (с n=2, 4, 5, 8, 9, рис. 3.34).

В области 1265 - 1320 см$^{-1}$ (рис. 3.35а) наблюдается полоса сложной формы с несколькими максимумами. Согласно расчету число составляющих её изменяется от 6 в 2ЦБ до 9 в 9ЦБ (рис. 3.35б). Эти составляющие соответствуют нормальным колебаниям с участием координат β(CCH) всей молекулы, γ′(CCC) и Q(CC) обоих фенильных колец Интенсивность полосы при увеличении n уменьшается, что согласуется с экспериментом.

В области 1370 – 1410 см$^{-1}$ экспериментальных ИК спектров nЦБ имеется полоса средней интенсивности с двумя максимумами (рис. 3.35а). В соответствии с данными расчетов менее интенсивный длинноволновый пик ν=1378 см$^{-1}$ относится к деформационным колебаниям ε(HCH), δ(CCH) группы CH$_3$ алкильного радикала. Более интенсивный коротковолновый пик ν=1398 см$^{-1}$

принадлежит деформационным колебаниям β(CCH) всей молекулы. При переходе от 2ЦБ к 5ЦБ интенсивность этого пика уменьшается (рис. 3.35а), а при переходе от 5ЦБ к 8ЦБ она увеличивается. В рассчитанных спектрах nЦБ имеет место аналогичная ситуация.

В область 1430-1480 см$^{-1}$ экспериментальных ИК спектров nЦБ (рис. 3а) содержится широкая полоса, имеющая сложный контур. При увеличении числа n имеет место ее уширение и размывание. Как показал расчет, данная полоса состоит из множества компонент. Составляющие ее соответствуют деформационным колебаниям ε(HCH) и α(HCH) алкильного радикала . При увеличении длины алкильного радикала их число растет от 3 в 2ЦБ до 10 в 9ЦБ, что и приводит к уширению полосы (рис. 3.35б).

В теоретических спектрах высших nЦБ можно обнаружить зависимость рассчитанных частот от четности n: например, при переходе от 9ЦБ к 8 ЦБ частота ν_{36} возрастает от 872 до 903 см$^{-1}$, а частота ν_{76} уменьшается от 1354 до 1347 см$^{-1}$ (рис.3.35, табл. 2.7). К сожалению, в экспериментальных спектрах эти полосы трудно обнаружить, так как они имеют малую интенсивность.

Рисунок 3.36 иллюстрирует зависимость температур фазовых переходов nЦБ от длины алкильного радикала и четности n [50-52,59,66,60].

Низшие члены ряда nЦБ (n < 5) при нагревании мезофазы не образуют, и их температура плавления с увеличением длины алкильного радикала значительно уменьшается от 108,2°С (1ЦБ) до 46,5°С (4ЦБ) (рис. 3.36). Начиная с 5ЦБ, при увеличении длины алкильного радикала nЦБ для критических температур плавления и просветления наблюдается чет - нечетная альтерация: значение критической температуры (см. рис. 3.36) увеличивается при переходе от nЦБ (n – четное) к гомологу (n+1)ЦБ, и уменьшается при переходе от (n+1)ЦБ к гомологу (n+2)ЦБ, при общей тенденции её роста. В работе [55] рассмотрено влияние четности алкильной цепи nЦБ в кристаллическом состоянии на межмолекулярное взаимодействие.

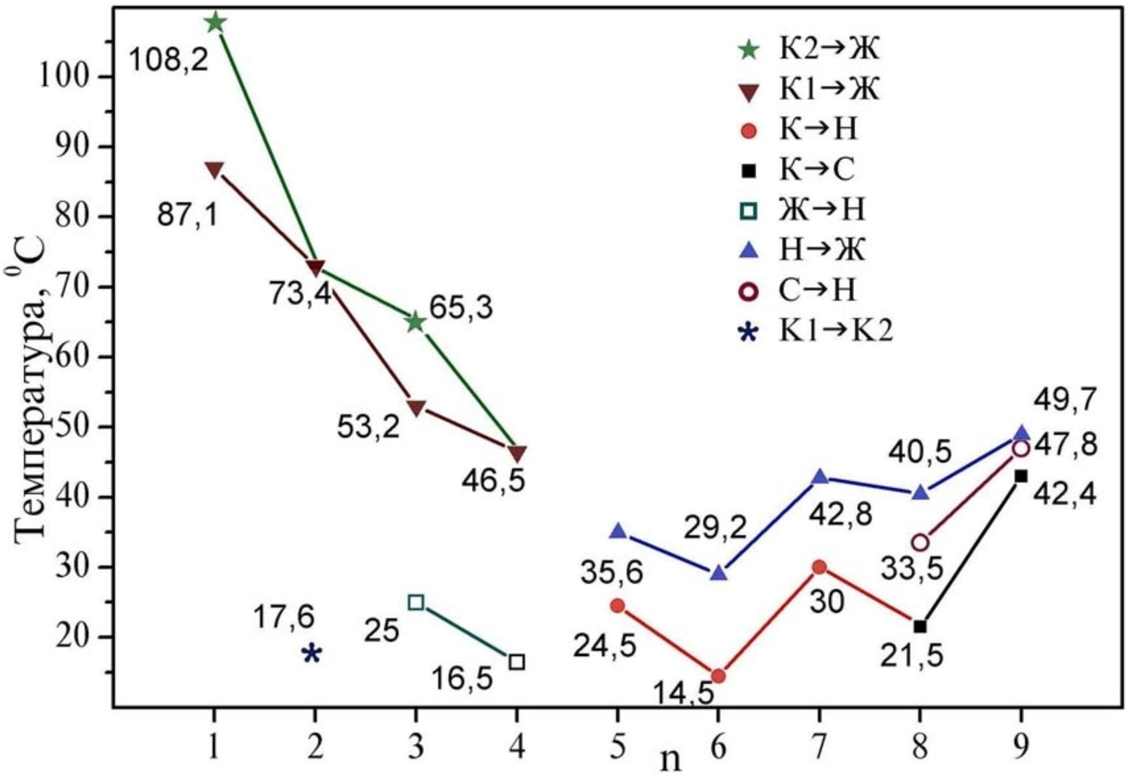

Рис. 3.36. Зависимость температуры фазового перехода nЦБ от длины алкильного радикала (n). Ж — жидкость, К — кристалл, Н и С — нематический и смектический жидкий кристалл.

Анализируя результаты проведенного исследования конформационной мобильности гомологов nЦБ с n=2, 4, 5, 8, можно отметить некоторые особенности, касающиеся проявления конформационной подвижности в ИК спектрах. Как показывает моделирование, конформационная подвижность проявляется почти на всем теоретическом ИК спектре nЦБ и выражается, в различной степени, на спектроскопических параметрах полос. Выбор в ИК спектре полос, пригодных для проведения конформационного анализа, является важной задачей, правильное решение которой значительно сказывается на эффективности исследований. Основным критерием при выборе полос ИК спектра для анализа конформационной мобильности является их информативность (в рамках выбранного метода исследования). В нашем случае информативность полос теоретического ИК спектра nЦБ определялась степенью чувствительности спектроскопических параметров (частоты, интенсивности) к конформационным изменениям и локальностью (избирательностью) чувствительности к месту конформации.

Проявление конформационной подвижности в ИК спектрах nЦБ с n=2, 4, 5, 8 исследовалось в областях: 460-570, 610-670, , 1100-1140, 1350-1470 см$^{-1}$. Предварительный анализ отнесения большинства полос показывает сильное смешивание различных типов деформационных колебаний разных структурных элементов, которое затрудняет анализ и снижает информативность данных областей. При детальном анализе установлено, что данные полосы обладают большим вкладом от координат колебаний с непосредственным участием одиночных связей С-С, вокруг которых осуществляется конформационное вращение, или от соседних координат, имеющих с данной связью С-С общий атом. Такими конформационно чувствительными колебательными координатами в nЦБ являются плоские и неплоские деформационные координаты, как правило, с низкими значениями силовых постоянных. Для примера, в областях 460-570 см$^{-1}$ (рис.3.8, 3.17, 3.24, 3.32), 710-750 см$^{-1}$ (рис. 3.17), ИК спектра nЦБ проявляются колебания, делокализованные по различным плоским и неплоским деформационным координатам, среди которых есть координаты $\rho_Б$(CC), ρ_A(CC), чувствительные к ориентации фенильных колец и алкильного радикала (табл.2.2, 2.4, 2.6, 2.7). Коротковолновая составляющая полосы 610-670 см$^{-1}$, чувствительная к закручиванию алкильного радикала, имеет наибольший вклад от плоских деформационных координат $\gamma'_Б$, $\gamma(C_{11}C_{14}C)$ в участках предполагаемой конформационной подвижности (табл.2.4, рис. 3.18). Полоса 1100-1140 см$^{-1}$, чувствительная к конформации алкильного радикала, образована плоскими деформационными колебаниями координат β(CCH), δ(CCH) в зонах конформации алкильного радикала (рис. 3.9, 3.19, 3.24, табл. .2.2, 2.4, 2.6).

3.3. Выводы к главе 3

В результате исследования проявлений конформационной подвижности в ИК спектрах nЦБ (n=2, 4, 5, 8, 9), измеренных при различных температурах и фазовых состояниях, были сделаны следующие выводы:

2ЦБ

- В температурном интервале 75 - 95°C в жидкой фазе 2ЦБ обнаружена конформационная неоднородность образца и конформационная мобильность молекул.
- в температурном интервале 75 - 95°C образец 2ЦБ представляет собой смесь двух конформеров с $\varphi_1 = 1{,}5°$, $\varphi_2 = 74°$ и $\varphi_1=40°$, $\varphi_2 = 90°$;
- в интервале 75 - 85°C установлено постепенное изменение конформационного состава образца вследствие конформационных переходов из низкотемпературной формы с $\varphi_1 = 1{,}5°$, $\varphi_2 = 74°$ в форму с приблизительными значениями углов $\varphi_1=40°$, $\varphi_2 = 90°$;
- установлена конформационная подвижность по углу φ_3. При нагревании жидкого 2ЦБ в интервале 75 - 85°C концентрация конформеров различающихся углом φ_3 перераспределяется в пользу конформеров с значениями угла φ_3 близкими к нулю.

4ЦБ

- В исследованном интервале температур 28-70°C в кристаллической и жидкой фазе конформационный состав 4ЦБ неоднородный;
- при нагревании от 28 до 50°C в кристаллическом (28-46,5)°C и жидком (46,5-50)°C состоянии 4ЦБ конформационной состав образца на качественном уровне не изменяется и одинаков. Конформационная мобильность, связанная с внутренним вращением вокруг одинарных связей, для жидкого 4ЦБ при температурах 46,5-50°C остается ограниченной, как и в кристаллическом состоянии;

- в жидком состоянии при температурах 55-70°С возможны конформеры: конф.1 - φ_1=40,5°, φ_2= -8°, φ_3 = -5°, φ_4 = -41°, φ_5 =0° и конф.2 - φ_1=70°, φ_2=φ_3=φ_4 =φ_5 =0°;
- при нагревании от 50 до 55°С жидкого 4ЦБ установлена конформационная подвижность, определяемая поворотом пропильного фрагмента (φ_3) на 5-10° относительно нулевого (транс) положения;
- в кристаллическом 4ЦБ присутствуют конформеры, различающиеся углом ориентации этильной группы (φ_4), наиболее вероятно существование конформеров с φ_4=0° и -41°.

5ЦБ

- В интервале 26 - 150°С в жидкокристаллической фазе и в жидкости образец представляет собой смесь конформеров. Наиболее вероятными из них являются конформеры с углами (φ_1, φ_2, φ_3, град): (30, 90, 70); (30, 50, 220); (30, 40, 70); (30, 90, 140).
- изменения ИК спектра поглощения 5ЦБ при нагревании образца от 26 до 150°С отчасти обусловлены изменением концентрации конформеров в смеси, отчасти связаны с небольшими изменениями углов φ_1, φ_2 и φ_3. Углы φ_2 и φ_3 уменьшаются у всех конформеров смеси, угол между плоскостями фенильных колец (φ_1) может уменьшаться у конформеров с $\varphi_2 \approx 45°$ и увеличиваться у конформеров с $\varphi_2 \approx 90°$.

8ЦБ

- В исследованном интервале температур 26–140°С в жидком и жидкокристаллическом состоянии конформационный состав 8ЦБ неоднородный.
- наиболее вероятно существование конформеров с φ_1=30° и 70°; φ_2=100°; φ_3=0° и 105°.

- в жидкокристаллическом состоянии и при фазовых переходах СЖК-НЖК и НЖК-Ж в ИК спектре не выявлено признаков конформационной мобильности, конформационной состав образца не изменяется и одинаков.
- в жидком состоянии при нагревании от 55 до 140°С установлено изменение конформационного состава, определяемое уменьшением концентрации конформеров с φ_1=30° и φ_3= 105°.

Глава IV. Влияние межмолекулярных взаимодействий на ИК спектры 4 - алкил - 4’ – цианобифенилов

При анализе измеренных ИК спектров 4 - алкил - 4’ – цианобифенилов выявлены полосы, на спектроскопические параметры которых в большей степени по сравнению с конформационной мобильностью оказывает влияние межмолекулярное взаимодействие. Анализ этих полос позволяет сделать некоторые заключения о природе межмолекулярных сил и строении молекулярных ассоциатов.

4.1. Влияние межмолекулярного взаимодействия на ИК спектры молекул

Межмолекулярное взаимодействие оказывает влияние на пространственное строение молекул в веществе, на их упаковку в кристалле и, следовательно, может проявляться в колебательных спектрах.

В настоящей работе моделирование спектров проводилось для свободной молекулы. Расчет ИК спектра свободной молекулы удовлетворительно воспроизводит ИК спектр вещества в газообразном состоянии, где практически отсутствуют межмолекулярные взаимодействия. Однако молекулы некоторых веществ ассоциированы даже в парах при малых давлениях, а появление тонкой вращательной структуры усложняет форму полос. В конденсированном состоянии расстояние между молекулами значительно меньше, каждая колеблющаяся молекула окружена соседями, её вращение заторможено, между связями (функциональными группами) действуют межмолекулярные силы, которые могут привести к изменению частот колебаний взаимодействующих групп. Величина смещения частот колебаний при переходе от газообразного состояния к жидкому зависит от свойств и структуры молекул, из которых образовано данное вещество. Наибольшие смещения полос поглощения наблюдаются при специфических межмолекулярных взаимодействиях. Так у спиртов, карбоновых кислот, фенолов и других соединений наличие в жидкости ассоциатов различной степени (димеры, триммеры, полимеры) приводит к очень сильному понижению частоты валентных колебаний группы OH на 300-600 см$^{-1}$ по сравнению с соответствующими частотами для свободных молекул [124-134]. Для молекул содержащих полярные группы (C=O, S=O, C≡N, C-Gal и др.), изменения частот валентных колебаний в этих группах порядка ~10 см$^{-1}$. Неполярные молекулы с окружающими молекулами взаимодействуют очень слабо, поэтому их можно считать практически свободными. Для группы веществ, состоящих из бездипольных и симметричных молекул, таких как ацетилен, этилен, метан, бензол, циклогексан и другие, изменение частот почти всех форм колебаний при изменении агрегатного состояния практически равно нулю или очень мало. Тем не менее, и для веществ, состоящих из неполярных молекул, может иметь место некоторое уменьшение частот (на несколько см$^{-1}$).

Для полярных молекул основную роль в сдвиге полос (обычно в сторону низких частот) и их уширении при переходе от газа к жидкости играет ориентационное (диполь - дипольное) взаимодействие. Согласно теории коллективного взаимодействия, разработанной А.В.Сечкаревым [2, 135], при переходе к жидкости частоты должны возрастать, если при колебании происходит изменение направления дипольного момента; для колебаний же с изменением только величины дипольного момента может наблюдаться как повышение, так и понижение частоты.

При переходе от жидкого состояния к твердому колебательный спектр поглощения вещества претерпевает изменения еще в большей степени в результате усиления межмолекулярных взаимодействий и вследствие специфического влияния кристаллической решетки. При переходе жидкость – твердая фаза смещения полос обычно невелики и редко превышают 20-25 см$^{-1}$. Иногда колебательный спектр претерпевает значительные изменения в области низких частот, при этом в спектрах твердых веществ появляются или исчезают отдельные частоты. Такие изменения колебательного спектра обусловлены различными эффектами: поворотной изомерией, влиянием кристаллической решетки на низкочастотные колебания, расщеплением вырожденных частот или снятием запрета.

4.2. Проявление межмолекулярного взаимодействия в ИК спектрах 4 - алкил - 4’ – цианобифенилов

Анализ ИК спектров nЦБ (n=2, 4, 5, 8, 9), измеренных при различных температурах в интервале 26–100°С позволяет констатировать следующее. В спектрах 5ЦБ и 8ЦБ измеренных в жидкокристаллическом и жидком состоянии, существенных температурных изменений в указанном интервале не обнаружено (рис. 3.20, 3.26). В ИК спектрах 2ЦБ, 4ЦБ и 9ЦБ (рис.3.2, 3.11, 3.33) при незначительном нагревании ~(3-7)°С, наблюдаются значительные спектральные изменения. В ходе исследования конформационной подвижности nЦБ было установлено, что эти изменения лишь в незначительной мере определяются конформационной перестройкой молекул. Было сделано предположение, что они могут определяться изменениями межмолекулярного взаимодействия. Молекулы nЦБ содержат полярную группу C≡N и обладают значительным дипольным моментом ($\mu_{7\text{ЦБ}}$=4,7 Д [70]). Известно, что в полярных веществах межмолекулярное взаимодействие в значительной мере определяется ориентационным (диполь-дипольным) взаимодействием молекул. Вследствие ориентационного межмолекулярного взаимодействия с участием CN-групп в nЦБ возможно образование различных молекулярных ассоциатов.

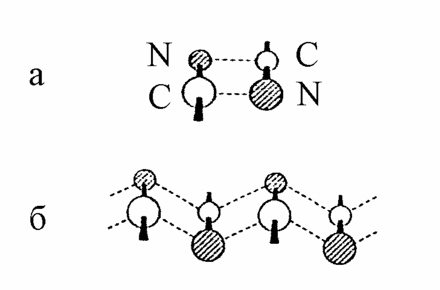

Рис. 4.1. Схема взаимодействий CN групп в четных nЦБ: а- димер, б- одномерный цепной ассоциат.

Авторы работы [55] М.Курибаяши и К.Хори анализируя данные РСА установили, что для соседних молекул в кристаллах четных nЦБ характерно сближение CN-групп с образованием димеров (n = 4) или одномерных цепей (n = 2, 8, 10, кроме n =6) (рис. 4.1). В кристаллах нечетных nЦБ методами РСА установлена ориентационная упорядоченность, при которой CN-группы расположены на сокращенных расстояниях над фенильными кольцами (n = 3, 7, 9, 11, кроме n =5) (рис.4.2). Анализ межмолекулярных расстояний в кристаллах 5ЦБ и 6ЦБ не выявил молекулярной ассоциации с участием CN групп [55].

В измеренных ИК спектрах nЦБ упомянутое выше ориентационное ММВ в первую очередь должно влиять на спектроскопические параметры полос, образованных колебаниями цианогруппы и фенильных колец. Поэтому для исследования влияния ММВ на ИК спектр были выбраны наиболее информативные области: 500-570, 2210- 2230, 3000-3100 см$^{-1}$. Согласно расчету в области 500 - 570 см$^{-1}$ лежат плоские

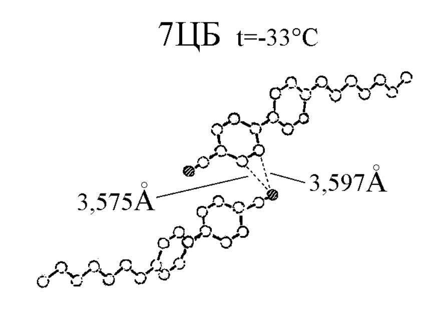

Рис. 4.2. Ориентационное ММВ по типу CN-группа - - - фенильное кольцо в кристалле 7ЦБ (РСА).

и неплоские деформационные колебания цианогруппы и неплоские деформационные колебания бифенильного фрагмента, в области 2210-2230 см$^{-1}$ проявляется валентное колебание цианогруппы, в области 3000-3100 см$^{-1}$ проявляются валентные колебания связей С-Н бифенильного фрагмента.

На рисунке 4.3 представлены экспериментальные ИК спектры поглощения nЦБ (n = 2, 4, 5, 8, 9) в областях 500—570 и 2210—2230 см$^{-1}$, измеренные в различных фазовых состояниях при различных температурах.

В области 500—570 см$^{-1}$ в спектрах поглощения жидких nЦБ проявляется полоса сложной формы с тремя пиками средней интенсивности и длинноволновым пиком малой интенсивности. Частотное положение этих пиков в спектрах жидких nЦБ при удлинении алкильного радикала практически не изменяется, однако интенсивность постепенно перераспределяется между ними.

Установлено, что частоты этих колебаний чувствительны к изменению конформации для всех nЦБ.

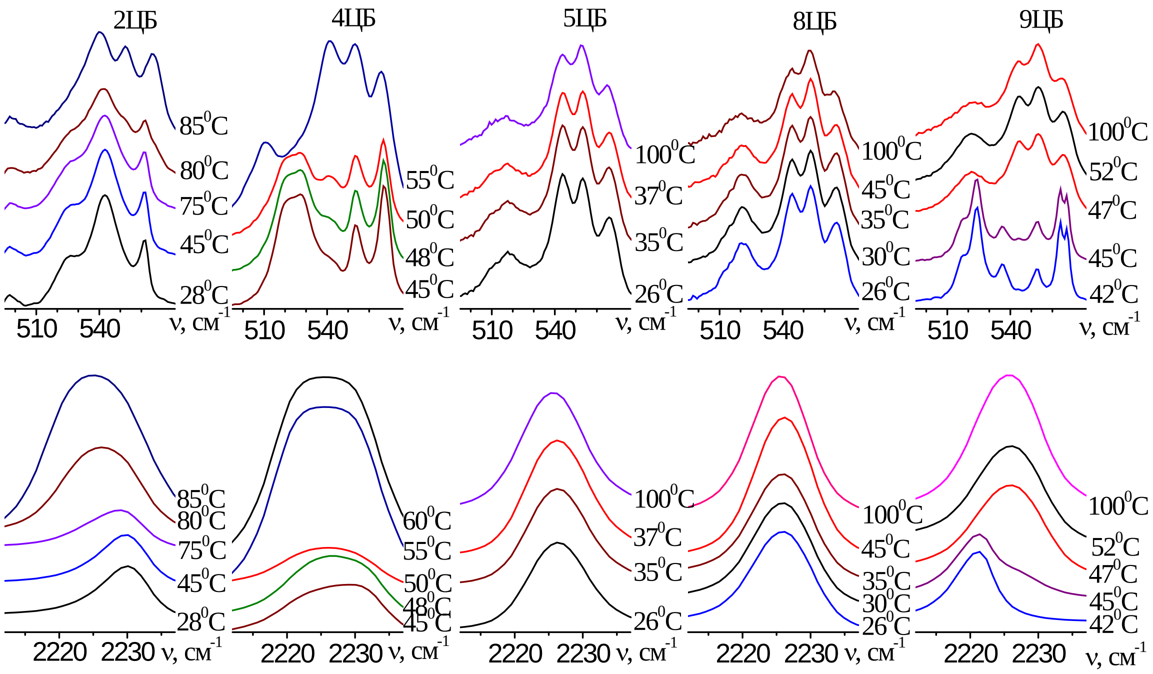

Рис. 4.3. Проявление ММВ в областях 500—570 и 2210—2230 см$^{-1}$ ИК спектра nЦБ.

В области 2210—2230 см$^{-1}$ экспериментальных ИК спектров жидких nЦБ содержится интенсивная полоса, характеристичная по частоте в гомологическом ряду nЦБ. В колебательных спектрах ИК поглощения жидких nЦБ при увеличении n ее частотное положение не изменяется и соответствует ν_{99} = 2226 см$^{-1}$ (табл. 2.7). Из расчетов также следует, что соответствующее колебание не изменяется по частоте и интенсивности при удлинении алкильного радикала и нечувствительно к изменениям конформации молекул.

В ИК спектрах гомологов 2ЦБ, 4ЦБ, 9ЦБ (рис. 4.3) для обеих указанных полос наблюдаются существенные изменения частотных положений их пиков, формы и интенсивностей. Указанные изменения происходят при нагревании в узких температурных интервалах: ΔT ~ 5 °C (2ЦБ и 4ЦБ) и ΔT ~ 2 °C (9ЦБ). Температура, при которой спектр начинает трансформироваться, лежит немного выше температуры плавления кристалла. Из рисунка 4.3 видно, что в 2ЦБ она выше $t_{пл}$=73,4°С на 6,6 °С, в 4ЦБ $t_{пл}$=46,5°С на 8,5 °С, в 9ЦБ $t_{пл}$=42,4°С на 2,6 °С. Так как обе полосы 500—570 и 2210—2230 см$^{-1}$ образованы колебаниями цианогруппы и полоса 2210—2230 см$^{-1}$ не чувствительна к конформационной подвижности, то можно полагать, что трансформация полос при нагревании есть проявление диполь-дипольного ММВ с участием цианогрупп. С учетом данных РСА [55], согласно которым в кристаллическом состоянии nЦБ реализуются различные молекулярные ассоциаты, можно полагать, что трансформация полос происходит вследствие разрушения ассоциатов (цепей и димеров) на мономеры.

Это предположение можно подтвердить конкретными фактами.

ИК спектры 2ЦБ, 4ЦБ, 9ЦБ, значительно различающиеся между собой, после трансформации их при нагревании становятся похожими друг на друга и на спектры 5ЦБ и 8ЦБ (рисунок 4.3).

Отличие низкотемпературных ИК спектров 2ЦБ, 4ЦБ, 9ЦБ объясняется тем, что при данных температурах молекулы объединены в различные ассоциаты. Ориентационные межмолекулярные силы, объединяющие их молекулы в ассоциаты, анизотропны и в каждом из гомологов могут быть различны по величине, направлению, местам взаимодействия и т.п., что и приводит к отличию их низкотемпературных спектров друг от друга.

При нагревании ассоциаты nЦБ разрушаются, беспорядочное тепловое движение расстраивает ориентацию молекул (мономеров) nЦБ и вклад ориентационных сил в ММВ значительно ослабляется. Общее ван-дер-ваальсово взаимодействие в мономерных nЦБ становится приблизительно одинаковым и изотропным. Поэтому после трансформации ИК спектры становятся похожими между собой.

Рассмотрим полосы 500—570 и 2210—2230 см$^{-1}$ ИК спектров 5ЦБ и 8ЦБ (рис. 4.3). Трансформация полос 5ЦБ и 8ЦБ при нагревании незначительна и выражена только плавным изменением пиковых интенсивностей. Отсутствие значительных температурных изменений ИК спектра 5ЦБ при нагревании в интервале 26–100°С и сходство с высокотемпературными ИК спектрами остальных nЦБ (n=2, 4, 8, 9), указывает на то, что ММВ в 5ЦБ не изменяется, а состав является мономерным. Дополнительно были проанализированы ИК спектры кристаллического 5ЦБ при более низких температурах, вплоть до -263°C, в которых также не было обнаружено значительных спектральных изменений. Этот вывод находится в согласии с результатами РСА [55], согласно которым в кристаллах 5ЦБ (t=-20°C) молекулярные ассоциаты не обнаружены. В кристаллах 8ЦБ (t=-33°C), согласно [55], присутствуют CN-CN взаимодействия, ориентирующие молекулы в одномерные цепные ассоциаты. Как видно из рисунка 4.3, ИК спектр 8ЦБ при нагревании в интервале 26–100°C изменяется незначительно и сходен с высокотемпературными ИК спектрами nЦБ. Возможно, что спектральные изменения ИК спектра 8ЦБ происходят при более низких температурах. Однако анализ ИК спектров 8ЦБ при температурах ниже 26°C не проводился.

Анализ температурных изменений спектроскопических параметров полосы 2210—2230 $см^{-1}$ ИК спектров nЦБ (n=2, 4, 9) показал, что ее интенсивность в спектрах 2ЦБ, 4ЦБ при нагревании увеличивается в ~5 раз, в 9ЦБ в ~1,5 раза (рис. 4.3). Данная полоса соответствует валентному колебанию полярной группы CN, которая непосредственно участвует в диполь-дипольном взаимодействии. При предполагаемом разрушении ассоциатов на мономеры электроотрицательность атома азота и дипольный момент группы CN должны увеличиться, что повлечет за собой рост интенсивности валентного колебания, и это находит отражение в спектрах.

Как видно из рисунка 4.3 частотное положение максимума рассматриваемой полосы при нагревании также изменяется. Частотное положение пика 2230 $см^{-1}$ ИК спектра 2ЦБ смещается в сторону низких частот на 4,2 $см^{-1}$. Пик 2221 $см^{-1}$ ИК спектра 9ЦБ смещается, наоборот в высокочастотную область на 4,9 $см^{-1}$. Полоса 2210—2230 $см^{-1}$ ИК спектра 4ЦБ имеет широкий контур, в котором в кристаллическом состоянии можно выделить два плеча 2222 $см^{-1}$ и 2230,8 $см^{-1}$. При нагревании оба плеча сближаются и формируют размытую полосу с нечетким максимумом 2225,4 $см^{-1}$. Плечи 2222 $см^{-1}$ и 2230,8 $см^{-1}$ предположительно могут принадлежать молекулярным ассоциатам, различающимся типом CN-взаимодействий.

Исходя из соображений в рамках классической механики, при разрушении межмолекулярной связи частота валентного колебания CN должна увеличиваться. Данный рост частоты присутствует лишь в 9ЦБ. Поведение пиковых частот 2ЦБ и 4ЦБ, вследствие широкого контура полосы, остается не ясным.

Рассмотрим ИК спектры nЦБ (n=2, 4, 9) в области 3000-3100 см$^{-1}$, измеренные для кристаллического ($t_{nЦБ}$=35°C, n=2, 4, 9) и жидкого состояния ($t_{2ЦБ}$=85°C, $t_{4ЦБ}$=$t_{9ЦБ}$=55°C) (рис. 4.4). Полоса 3000-3100 см$^{-1}$ ИК спектра nЦБ образована валентными колебаниями связей C-H фенильных колец. Как показали расчеты, данная полоса не чувствительна к конформационной подвижности и не изменяется при изменении длины алкильного радикала. Сравнение экспериментальных ИК спектров nЦБ (n=2, 4, 5, 8, 9) в области 3000-3100 см$^{-1}$ в интервале температур 28-100°C показывает, что для всех nЦБ в жидком состоянии полоса имеет почти одинаковую форму (рис. 4.4). В ИК спектрах твердокристаллических 2ЦБ, 4ЦБ и в ИК спектрах твердого и жидкокристаллического (смектик) 9ЦБ полосы 3000-3100 см$^{-1}$ значительно различаются между собой и от аналогичных полос ИК спектрах жидких nЦБ (рис. 4.4).

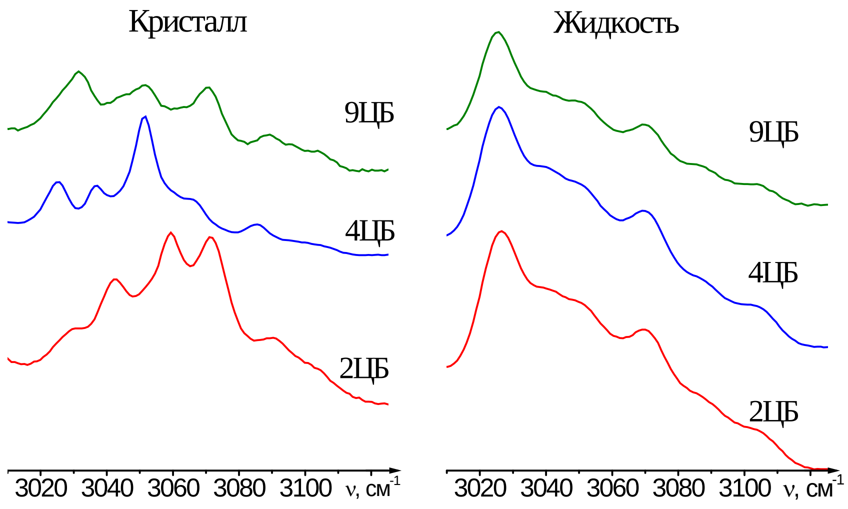

Рис. 4.4. Проявление ММВ в области 3000—3100 см$^{-1}$ ИК спектра nЦБ.

Данные изменения полосы 3000-3100 см$^{-1}$ не могут быть результатом конформационной перестройки молекул вследствие нечувствительности полосы к конформационной подвижности. Наиболее вероятной причиной данной трансформации полосы 3000-3100 см$^{-1}$ является присутствие диполь-дипольного ММВ, обнаруженного в кристаллах nЦБ (n=2, 4, 9) методом РСА [55]. Согласно [55], молекулы кристаллического 9ЦБ участвуют в диполь-дипольном ММВ и образуют димеры по типу CN-группа - фенильное кольцо, а в кристаллах 2ЦБ и 4ЦБ взаимодействие CN групп образует цепные ассоциаты и димеры соответственно. Из рисунка видно, что форма полос 3000-3100 см$^{-1}$ во всех nЦБ (n=2, 4, 9) различна, это не противоречит [55] учитывая, что молекулы nЦБ (n=2, 4, 9) образуют ассоциаты различных типов. Представляет интерес значительное различие формы полосы 3000-3100 см$^{-1}$ в ИК спектрах 2ЦБ и 4ЦБ, измеренных в кристаллическом и жидком состоянии (рис. 4.4). Данное различие полос указывает на влияние ММВ на валентные колебания связей С-Н фенильных колец. Аналогичное сравнение полосы 2800-3000 см$^{-1}$ ИК спектров 2ЦБ и 4ЦБ, образованной валентными колебаниями связей С-Н алкильного радикала, не выявило подобных значительных отличий (рис.3.6, 3.15). Можно предположить, что в кристаллических 2ЦБ и 4ЦБ присутствуют диполь-дипольное ММВ обоих типов: CN-CN и CN-фенил.

4.3. Выводы к главе 4

- По ИК спектрам nЦБ (n=2, 4, 9), измеренным при различных температурах в интервале 26–100°C, обнаружено проявление ориентационного ММВ.
- Подтверждены результаты РСА, согласно которым молекулы кристаллических nЦБ (n=2, 4, 9) объединены в ассоциаты вследствие взаимодействия полярной группы CN с фенильными кольцами или группами CN ближайших молекул.
- Значительные изменения ИК спектров nЦБ (n=2, 4, 9) при нагревании предположительно связаны с разрушением молекулярных ассоциатов nЦБ на мономеры.
- Разрушение молекулярных ассоциатов nЦБ (n=2, 4, 9) протекает плавно в небольшом температурном интервале ~(2-5) °C и лежит выше температуры плавления на несколько градусов ~(2,6-8,5)°C.
- В кристаллических 2ЦБ и 4ЦБ присутствуют диполь-дипольное ММВ обоих типов: CN-CN и CN-фенил.

Основные результаты и выводы

1. Выполненные расчеты ИК спектров поглощения различных моделей молекул 4 - n - алкил-4’-цианобифенилов (n = 2, 4, 5, 8, 9) в рамках теории колебательных спектров многоатомных молекул с использованием пакета программ “LEV-100” позволяют корректно провести интерпретацию наблюдаемых колебательных спектров.
2. В твердом, жидком и жидкокристаллических состояниях в интервале температур (26 – 150)°C методами ИК спектроскопии были исследованы конформационные свойства молекул 4 – n - алкил-4’-цианобифенилов (n = 2, 4, 5, 8) и получены следующие результаты:
   - Установлено проявление конформационной мобильности в ИК спектрах nЦБ;
   - выявлены полосы и частотные области ИК спектра, чувствительные к конформационной подвижности молекул;
   - в результате затрудненного внутреннего вращения вокруг одиночных С-С связей при нагревании в nЦБ присутствует конформационная подвижность и реализуются конформационные переходы;
   - исследуемые образцы представляют собой смесь конформеров.
   - обнаружено изменение конформационного и концентрационного состава конформационной смеси при нагревании;
   - установлен конформационных состав образцов;
   - определено строение наиболее вероятных конформеров.
3. Результаты исследования влияния межмолекулярного взаимодействия на ИК спектры находятся в хорошем согласии с данными рентгеноструктурного анализа. В результате данного исследования были сделаны следующие выводы:
   - Установлено проявление ориентационного межмолекулярного взаимодействия в ИК спектрах nЦБ;

- установлены полосы и частотные области ИК спектра чувствительные к ММВ;
- молекулы кристаллических nЦБ (n=2, 4, 9) объединены в ассоциаты вследствие взаимодействия полярной группы CN с фенильными кольцами или группами CN ближайших молекул.
- значительные изменения ИК спектров nЦБ (n=2, 4, 9) при нагревании предположительно связаны с разрушением молекулярных ассоциатов nЦБ на мономеры.
- разрушение молекулярных ассоциатов лежит выше температуры плавления на несколько градусов ~(2,6-8,5)°C.
- в кристаллических 2ЦБ и 4ЦБ присутствуют диполь-дипольное ММВ обоих типов: CN-CN и CN-фенил.

4. Выявленные преимущественные населенности конформеров и учет ММВ молекул позволяют корректно провести интерпретацию наблюдаемых колебательных спектров.

Заключение

Приношу искреннюю благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Льву Михайловичу Бабкову за оказанную помощь при проведении научных исследований, за советы и замечания при написании диссертационной работы. Также выражаю благодарность сотрудникам кафедры теоретической и математической физики за поддержку, оказанную в ходе выполнения работы.

Список литературы

1. Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия. М.: Дрофа, Кн.1, 2008. 638 с.
2. Нарзиев Б.Н. Строение молекул и межмолекулярное взаимодействие. М.: Химия, ч.2., 1982. 157 с.
3. Keune H., Demus D., Augustin M. Справочное руководство по химии. Л.:Химия, 1975. 573 с.
4. Яворский Б.М., Детлаф А.А., Лебедев А.К. Справочник по физике. М.: Оникс, 2006. 1054 с.
5. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров / Под ред. Б. Пюльмана. - М.: Мир, 1981. 592 с.
6. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы: Роль вандерваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 376 с.
7. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.:Наука, 1982 . 312 с.
8. Dannenberg J.J., Haskamp L., Masunov A. Are Hydrogen Bond Covalent or Electrostatic? A Molecular Orbital Comparison of Molecules in Electric Fields and Hbonding Environments // J. Phys. Chem. A - 1999. - Vol. 103, N 35. - p. 7083 -7086.
9. Jedlovszky P., Turi L. Role of C-H …O Hydrogen Bonds in Liquids: a Monte Carlo Simulation Study of Liquid Formic Acid Using a Newly Developed Pair-Potential // J. Phys. Chem. B. - 1997. - Vol. 101, N 27. - p. 5429 - 5436.
10. Rozas I., Alkorta I., Elguero J. Bifurcated Hydrogen Bonds: Three Centered Interactions // J. Phys. Chem. A. 1998. - Vol. 102, N 48. - p. 9925 - 9932.
11. Sciortino F., Geiger A., Stanley H.E. Network Defects and Molecular Mobility in Liquid Water // J. Chem. Phys. -1992. - Vol. 96, N 5. - p. 3857-3865.
12. Бушуев Ю. Г. Структурные свойства жидкостей с различными типами межмолекулярных взаимодействий по данным компьютерного

моделирования, Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, Иваново 2001, 354с.

13. Афансьев В.А. Физические методы исследования строения молекул органических соединений. - Фрунзе: Изд-во «ИЛИМ», 1968. - 248 с.
14. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. - 272 с.
15. Илиел Э, Аллинжер Н., Энжигал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. М.: Мир. 1969. 409 с.
16. Уитли П. Определение молекулярной структуры. М.: Мир. 1970. 296 с.
17. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир. 1971. 488 с.
18. E.Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem // Ann. der Physik 1926. V. 79, P. 361-376.
19. Волькенштейн М.В., Еляшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.-Л.: ГИТТЛ, 1949. 600 с.
20. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Еляшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 699 с.
21. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука. 1970. 560 с.
22. Грибов Л.А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука. 1976. 400 с.
23. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ. 1949. 648 с.
24. Маянц Л.С. Теория и расчет колебаний молекул. М.: АН СССР. 1960. 526 с.
25. Вильсон Е. Дешиус Д. Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: ИЛ. 1960. 360 с.
26. Еляшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз. 1962. 892 с.

27. Пейнтер П., Коулмен М., Кенинг Дж. Теория колебательной спектроскопии: Приложение к полимерным материалам. М.: Мир. 1986. 580 с.
28. Маянц Л.С., Авербух Б.С. Теория и расчет интенсивностей в колебательных спектрах молекул. М.: Наука. 1971. 142 с.
29. Грибов Л.А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука. 1977. 240 с.
30. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс. 1997. 560 с.
31. Губанов В.А., Жуков В.П., Литинский А.О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М.: Наука. 1976. 219 с.
32. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М: Мир. 1972. 590 с.
33. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. М: Химия. 1979. 295 с.
34. Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. М.: Гардарики. 1999. 390 с.
35. Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука. 1984. 325 с.
36. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. М.: Наука. 1997. 475 с.
37. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. М: Наука. 1988. 334 с.
38. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Таблицы для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука. 1979. 196 с.
39. Минкин В.И. Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. Л. 1968. 246 с.
40. Осипов О.А., Минкин В.И., Грановский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Химия, 1971. 414 с.

41. Тодоровский А.Т., Дементьев В.А. Фрагментарный расчет колебательных спектров алкилбензолов //Журн. прикл. спектроскопии 1978. Т. 28. № 5. С. 864-869.
42. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М.: Наука. 1981. 356 с.
43. Эляшберг М.Е., Грибов Л.А., Серов В.В. Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. М.: Наука. 1980. 307 с.
44. Gray G. W., Harrison K. J., Nash J. A. New family of nematic liquid crystals for displays // Electron. Lett. 1973. V. 9, N 6, P. 130 - 131
45. Gray G.V., Mosley A. Trends in the nematic-isotropic liquid transition temperatures for the homologous series of 4-n-alkoxy- and 4-n-alky-4’-cyanobiphenyls.// J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1976. - №1. - P.97-102.
46. Огородник К.З. Спектры комбинационного рассеяния света фазовых состояний n-этоксибензилидден-n-н-бутиланилина. // Тез. докл. III Всесоюзной конф. по жидким кристаллам и их практическому применению. - Иваново, 1974. С. 55-56.
47. Ogorodnik K.Z. Cristalline and Melting of Metastable Solid Crystalline Phases of EBBA // Mol. Cryst. and Liq. Cryst.-1977. - V. 42. № 1-3. - P.53-56.
48. Ogorodnik K.Z, Solid Cristalline Polimorphism of Mesogens. A Raman Spectroscopy Study. // Acta Phys. Pol. -1979.-A55.-No 6.-P. 935-955
49. Огородник К.З. Обоснование дискретно-статистического представления о микроструктуре нематической фазы // Физ. тв. тела, 1975 , №17, с.2781-1785.
50. Haase W., Loub J., Paulus H. The crystal structures of two solid phases of 4-cyano-4’-ethyl-biphenyl. // Zeischrift fur Kristallographie. 1992.V. 202, P. 7-16.
51. Haase W., Paulus H., Pendzialek R. Solid state polymorphism in 4-cyano-4’-n-propylbiphenyl and X-ray structure determination of the higher melting modification // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1983. - V. 100. - P.211-221.
52. Vani G. V. Crystal and Molecular Structure of Nematogenic 4’-n-butyl-4-cyanobiphenyl (4CB). // Molec. Crystals Liq. Crystals, 1983. V. 99, P. 21-27.

53. Hanemann N., Haase W., Svoboda I., Fuess H. Crystal Structure of 4- pentyl-4’- cyanobiphenyl (5CB). // Liq. Crystals, 1995. V. 19, N5, P. 699 - 702.
54. Sinton S., Pines A. Study of Liquid Crystal Conformation by Multiple Quantum NMR: n-Pentyl Cyanobiphenyl // Chem. phys. lett. 1980. V. 76, P. 263.
55. Kuribayashi M., Hori K. Crystal structures of 4-cyano-4’-hexylbiphenyl (6CB) and 4-cyano-4’-heptylbiphenyl (7CB) in relation to odd-even effects. // Liq. Cristals, 1999. V. 26, N6, P. 809-815.
56. Kuribayashi M., Hori K. 4-Cyano-4’-octylbiphenyl. // Acta. Crystallogr, 1998. V. 54, P. 1475-1477.
57. Manisekaran T., Bamezai R.K., Sharma N.K., Shashidhara Prasad J. Crystal structure of 4-n-nonyl-4’-cyanobiphenyl. // Liq. Cryst., 1997. - V. 23. - №. 4. - P. 597-601.
58. Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
59. Morsy M. A., Oweimreen G. A., Hwang J. S. Nonmesomorphic Solute-Mesomorphic Solvent Interactions Studies. 2.ESR Studies on the Different Phases of 5CB, 6CB, 7CB, and 8CB Liquid Crystals Using PD-Tempone and Tempo-Palmitate as Probes. Structural and Conformational Effects. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, P. 8331-8337.
60. Sied M.B., Lorez D.O., Tamarit J.L., Barrio M. Liqud crystal binari mixtures 8CB+8OCBB: critical behaviour at the smectic A-nematic transition. // Liq. Cryst., 2002. - V. 29. - № 1. - P. 57-66.
61. Hori K., Wu H. Crystalline polymorphs of higher homologues of 4-alkoxy-4’-cyanobiphenyl, nOCB (n=8,9,10 and 12). // Liquid Crystals, 1999. - V. 26. - № 1. - P. 37-43.
62. Chu Y., Tsang T., Yin L. Structures of cyano-biphenyl liquid crystals // Phys. Status Sol. (a), 1989. - V. 114. - №1. - P. K1-K5.
63. Chu Y., Tsang T., Rahimzadeh E., Yin L. // Phys. Status Sol. (a), 1988, v. 105, p. K1 (исследование методом РСА размеров ячейки для nCB, n=8,9). (8,9CB)

64. Manisekaran T., Bamezai R.K., Sharma N.K., Shashidhara Prasad J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1995. - 268, 83.
65. Manisekaran T., Bamezai R.K., Sharma N.K., Shashidhara Prasad J., 1995, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 268, 45.
66. Руолене Ю. И., Адоменас П. В., Сируткайтис Р. А., Денис Г. И. Синтез 4-алкил - 4’-цианодифенилов // ЖоргХ. 1984. Т. 20, №6, С. 1305 -1310.
67. Ковшев Е. И., Блинов Л. М., Титов В. В. Термотропные жидкие кристаллы и их применение // Усп. Химии. 1977. Т. 46, № 5. С. 753 - 798.
68. Maier W., Saupe A. Klarpunkt und Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit Kristallin-flussiger Substanzen. // Z. Naturforsch. 1957. 12a, N8, P. 668-669.
69. Титов В. В., Павлюченко А. И. Термотропные жидкие кристаллы в гетероциклическом ряду // ХГС. 1980. № 1, С. 3 - 18.
70. Лисецкий Л. Н., Антонян Т. П. Термодинамика процессов димеризации n-цианобифенилов и n-цианофенилциклогексанов в мезофазе // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59, №7. С. 1813 - 1814.
71. Аверьянов Е.М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. - 470 С.
72. Dabrowski R., Zutynski E. Wlasnosci mezomorficzne pochodnych 4-n-penthilbiphenylu // Biul. Wojsk. Acad. Techn. (Poland). - 1981. - V. 30, № 6. - P. 143-160.;Widma elektronowe 4’-podstawionych pochodnych 4-n-pentylbephenylu // Ibid. - 1981. - V. 31, № 6. - P. 161-175.
73. Жидкие кристаллы / Под ред. Жданова С.И..- М.: Химия, 1979. - 328 с.
74. Абдулин А.З., Безбородов В.С., Минько А.А., Рачкевич В.С. Текстурообразование и структурная упорядоченность в жидких кристаллах. - Мн.: Университетское, 1987. - 176 с.
75. Leadbetter A.J., Richardson R.M., Colling C.N. The structure of a number of nematogens // J. Phys. C 1975. V. 36., C1.- P. 37-43.
76. Leadbetter A.J., Richardson R.M., Colling C.N. The structure of a number of nematogens // J. de Phys. (Fr.) - Colloq.Cl. - 1975. - V.36, C1. - P.2-12.

77. Cladis P.E., Bogardus R.K., Aadsen D. High pressure investigation of the reentrant nematic - bilayer smectic-A transition // Phys. Rev. A. - 1978.-V.18, №5. - P.2292-2306.
78. Leadbetter A.J., Frost J.C., Gaughan J.P., Gray G.W., Mosley A. The structure of smectic A phase of compounds with C≡N end groups. // J. de Phys. (Fr.) - 1979. - V.40, №2. - P.375-379.
79. Fung B.M, Afzai A., Foss T.L., Chau M. Nematic ordering of 4-n-alkyl-4’-cyanobiphenyls studied by carbon-13 NMR with off-magic-angle spinning. // J. Chem. Phys., 1986. - V. 85, №9. - P. 4808-4814.
80. Emsley J.W., Luckhurst G.R., Stockly C.P. The deuterium and proton-N.M.R. spectra of the partially deuterated nematic liquid crystal 4-n-pentil-4’-cyanobiphenyl // Ibid., 1981. - V.44, №3. - P. 565-580.
81. Boden N., Claark L.D., Bushby R.J., Emsley J.W., Luckhurst G.R., Stockley C.P. A deuterium NMR study of chain ordering in the liquid crystals 4,4’-di-n-heptyloxyazoxybenzene and 4-n-octyl-4’-cyanobiphenyl // Mol. Phys. - 1981. - V. 42, №3. - P. 565-594.
82. Fung B.M., Poon C., Gangoda M., Enwall E., Diep T., Bui C. Nematic and smectic ordering of 4-octyl-4’-cyanobiphenyl studied by carbon-13 NMR // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1986. - V.141, №1. - P.267-277.
83. Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф. Структурная упорядоченность одноосных жидких кристаллов и эффективная молекулярная поляризуемость.// Кристаллография, 1981. - Т.26., № 1. - С.174-176.
84. Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Корец А.Я., Шабанов В.Ф., Адоменас П.В. Критический рост флуктуации изгиба молекул и характер фазового перехода нематик - изотропная жидкость // Письма в ЖЭТФ. - 1980. - Т.31, №5.- С. 511-514.
85. Аверьянов Е.М. Микроскопические эффекты конформационной подвижности молекул мезофазы. // Красноярск, 1980.-50 С.- (Препринт/ИФ СО АН СССР; №121 Ф).

86. Аверьянов Е.М., Зырянов В.Я., Жуйков В.А., Руолене Ю.И. Конформация и эффективная поляризуемость мезогенных молекул 4-н-алкил-4’-цианобифенилов // Журнал структ. химии, 1983. - Т. 24, №5. - С. 101-107.
87. Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Шабанов В.Ф., Адоменанс П.В. Изучение ориентационной упорядоченности и фазовых переходов в жидких кристаллах 4’-амил-4-цианобифенилах методом поляризационной ИК спектроскопии // Кристаллография, 1982. - Т. 27. - С. 333-341.
88. Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Зырянов В.Я. «Не классическая» температурная зависимость параметра порядка в нематических жидких кристаллах. // ФТТ., 1982. - Т.2, №11. - С. 3279-3282.
89. Galbiati E., Zerbi G. Molecular structural changes at the phase transitions in thermotropic liquid crystals: A spectroscopic study of 4-dodecyloxy-4’-cyanobiphenyl // J. Chem. Phys., 1987. - V. 87, №6. - P.3653-3659.
90. Аверьянов Е. М., Жуйков В. А., Адоменас П. В. Изменение конформации мезогенной молекулы, индуцированное фазовыми переходами в одноосных жидких кристаллах // ЖЭТФ. 1981, № 1 (7). С. 210 - 216.
91. Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Адоменас П.В. Изменение конформации мезогенной молекулы, вызванное фазовыми переходами смектик А-нематик - изотропная жидкость // Письма в ЖЭТФ. - 1981. - Т.33., №5. - С.262-266.
92. Саркисян А.Ц. О молекулярных механизмах полиморфных превращений в молекулярных и жидких кристаллах. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико- математических наук. Ереван. 1900. 348 с.
93. Саркисян А.Ц., Бежанова Л.С., Яйлон С.М. О кинетике фазовых переходов в некоторых жидких кристаллах. -Тез. докл. На Научно-технической конференции молодых учёных и специалистов. 4-7 декабря, 1986.-Цахкадзор, 1986. С.9.
94. Саркисян А.Ц. О возможности оценки толщины границы раздела двух кристаллографических фаз методами электронного паромагнитного резонанса.// Ж. Физ. Хим.-1973., Т.47., В.4., С. 1031-1032.

95. Ахиезер И.А., Давыдов Л.Н., Спольник З.А. К теории фазовых переходов в кристаллах. // ФТТ. -1982., В.8., С. 2314-2317.
96. Sharma M., Kaur C., Kumar J., Singh K. C., Jain P. C. Phase transitions in some homologues of 4-n-alkyl-4’-cyanobiphenyls investigated by positron annihilation spectroscopy // J. Phys.: Condens. Matter, 2001, V. 13. P. 7249-7258
97. Cross C. W., Fung B. M. A simple approach to molecular dynamics simulations of liquid crystals with atom-atom potential // J. Chem. Phys., 1994. - V. 101, №8. - P.6839-6848.
98. Demus D., Inukai T. Calculation of molecular, dielectric and optical properties of 4’-n-pentyl-4-cyano-biphenyl (5CB). // Liq. Cryst., 1999. - V. 26, №9. - P.1257-1266.
99. Stevensson B., Komolkin A., Sandstrom D., Maliniak A. Structure and molecular ordering extracted from residual dipolar couplings: A molecular dynamics simulations study. // J. Chem. Phys., 2001. - V. 114, №5. - P.2332-2339.
100. Komolkin A., Laaksonen A., Maliniak A. Molecular dynamics simulation of a nematic liquid crystal. // J. Chem. Phys., 1994. - V. 101, №5. - P.4103-4116.
101. Бабков Л.М., Головина Н.А., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. Фазовые переходы и конформационная подвижность молекул в гомологических рядах мезогенов с алкильными радикалами. // Журн. прикл. спектроскопии, 1992. - Т. 66, № 2. - С.411-416.
102. Бабков Л.М., Элькин П.М. Гнатюк И.И., Кукиельский Ж.И., Пучковская Г.А., Успенский К.Е. Квантово-механическое исследование молекулы этилцианобифенила // в сб. «Проблемы оптической физики». Материалы 7-й Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике, Изд-во «Колледж», 2003. - Книга 1. - С. 112-116.
103. Merkel K., Wrzalik R., Kocot A. Calculations of vibrational spectra for cyanobiphenyl liquid crystals // J. Mol. Struct. 2001. V.563-564. № 28. P. 477-490.

104. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 98; Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 1998.; Gaussian 03, Revision B.03 Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003.

105. Зотов С.Н. Исследование спектральных характеристик замещенных цианобифенила методом функционала плотности. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, науч.рук. Березин К.В., Саратов 2004, 166 с.

106. Babkov L. M., Vedyaeva E. S., Gnatyuk I. I., Puchkovskaya G. A., Trukhachev S. V. , Kukielski J. Investigation of conformational mobility of 4-pentyl-4’-cyanobiphenyl by IR spectroscopy methods. // Saratov Fall Meeting’2000. Laser physics and Photonics and Spectroscopy and Molecular modeling. Vladimir L. Derbov, Leonid A. Mel’nikov, Lev M. Babkov Editors. Proc. SPIE. 2001,V. 4243. P. 153.

107. Babkov L. M., Vedyaeva E. S., Gnatyuk I. I., Puchkovskaya G. A., Trukhachev S. V., Kukielski J. Investigation cyanobiphenyls’s conformational mobility by IR - spectroscopy methods. // XV international School - Seminar, Spectroscopy of molecules and crystals, Chernihiv, 23 - 30 June 2001, Ukraine, Kyiv, Abstract. P. 168.

108. Бабков Л. М., Гнатюк И. И., Пучковская Г. А., Трухачёв С. В. Исследование конформационной подвижности цианобифенилов методами ИК спектроскопии. // XXII съезд по спектроскопии, тезисы докладов, Звенигород, 8 - 12 октября 2001г., Московская обл. с. 82.

109. Babkov L. M., VedyaevaE. S., Gnatyuk. I. I., et al. IR spectra, molecular modeling and structure of 4-pentyl-4’-cyanobiphenyl. // Saratov Fall Meeting’2002.Laser physics and Photonics and Spectroscopy and Molecular modeling. Vladimir L. Derbov, Leonid A. Mel’nikov, Lev M. Babkov Editors. Proc. SPIE. 2002, V. 5067-37, P. 279.

110. Бабков Л. М., Гнатюк И. И., Пучковская Г. А., Трухачёв С. В. Конформационная подвижность 4-пентил- 4’-цианобифенила. // Проблемы оптической физики. Изд. ГосУНЦ «Колледж» Саратов, 2002г. с. 62 - 67.

111. Babkov L. M., Gnatyuk I. I., Puchkovskaya G. A., Trukhachev S. V. Investigation of structure and conformational mobility of 4’-pentyl-4-cyanobiphenyl by IR - spectroscopy methods. // XXVI European congress on molecular spectroscopy, LILLE - FRANCE, 1 - 6 September 2002., Abstract. P. 13. 12., с. 325.

112. Бабков Л. М., Гнатюк И. И., Пучковская Г. А., Трухачёв С. В. Строение и конформационная подвижность 4’-алкил - 4 - цианобифенилов по данным ИК спектроскопии. // I Российская школа - конференция Молекулярное моделирование в химии, биологии и медицине, 18 - 20 сентября 2002 года, Саратов, тезисы докладов с. 63 - 64.

113. Babkov L. M., Gnatyuk I. I., Puchkovskaya G. A., Trukhachev S. V. Structure and conformational mobility of 4’-pentyl-4-cyanobiphenyl from IR spectroscopic data. // Journal of Structural Chemistry, 43, P. 1019-1026, 2002.

114. Бабков Л. М., Гнатюк И. И., Пучковская Г. А., Трухачёв С. В. Строение и конформационная подвижность 4’-пентил - 4 цианобифенила по данным ИК спектроскопии. // ЖСХ. 2002.Т. 43, №6, с. 1098 - 1105.

115. Бабков Л. М., Гнатюк И. И., Пучковская Г. А., Трухачёв С. В. Исследование конформационной подвижности 4’- этил - 4 цианобифенила методами ИК спектроскопии // ЖСХ. 2004. Т. 45, №3, с. 398 - 405.

116. Babkov L. M., Gnatyuk I. I., Puchkovskaya G. A., Trukhachev S. V. Investigation of conformational mobility of 4-etyl - and 4 - butyl -4’-cyanobiphenyls by IR spectroscopy methods. // XVI international School - Seminar, Spectroscopy of molecules and crystals, Sevastopol, 25 May - 1 June 2003, Ukraine, Kyiv, Abstract. P. 281,

117. Babkov L. M., Baran J., Davydova N. A., Kukielski J. I., Trukhachev S. V. Investigation of conformational mobility of 4-n-alkyl -4’- cyanobiphenyls by IR spectroscopy methods. // VII-th International Conference on Molecular Spectroscopy. Wroclaw-Ladek Zdrej. 11-14. 09. 2003. Abstract. Page. P. 1,

118. Babkov L. M., Gnatyuk I. I., Trukhachev S. V. Investigation of 4’-alkyl-4-cyanobiphenyls structure features by IR - spectroscopy methods // XXVII

European congress on molecular spectroscopy, Krakow - Poland, 5 - 10 September 2004., Abstract. P1-73., P. 195.

119. Babkov L. M., Gnatyuk I. I., Trukhachev S. V. Investigation of 4’-alkyl-4-cyanobiphenyls structure features by IR spectroscopy methods. // J. Mol. Struct. 2005. V. 744-747 P. 425 - 432.
120. Тодоровский А. Т., Плоткин С. Я. Расчет спектрального распределения коэффициента поглощения фенилацетонитрилов // Журн. структурной химии. 1991,Т. 32, № 1, С. 68 - 72.
121. Попов Е. М., Рощупкин В. П. // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 2., С. 166-173.
122. Kukielski Jan I. Molecular interactions of 4-n-alkyl-4’-cyanobiphenyl detected in vibronic and vibrational spectra // Journal of molecular structure. 1999. V. 478. P. 1-8.
123. Бабков Л.М., Гнатюк И.И., Пучковская Г.А., Трухачев С.В. Исследование температурных изменений ИК спектров 4-бутил-4’-цианобифенила. // Изв. Саратовского университета. Сер. Физика. Т.8, вып.1, 2008. С.42-47.
124. Babkov L.M., Baran J., Davydova N. A., Pietraszko A., Uspenskiy K. E. Theoretical and empirical study of 2-biphenylmethanol molecule: the structure and intermolecular interactions. //J. Mol. Struct. v. 744-747C. - 2005. - P. 433-438.
125. Бабков Л.М., Баран Ж., Давыдова Н.А., Элькин П.М. Кукиельский Ж.И., Успенский К.Е. Квантовомеханическое исследование молекулы 2-бифенилметанола. // в сб. «Проблемы оптической физики». Материалы 7-й Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике, Изд-во «Колледж», -2003. - Книга 1. – С.116-122.
126. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Kukielsski J.I, Trukhachev S.V. Vibrational spectra and structure model of 2-biphenylmethanol molecule J. Mol. Struct. -661-662 с. - 2003. - P. 41 - 48.

127. Бабков Л.М., Баран Ж., Давыдова Н.А., Кукиельский Ж.И., Трухачев С.В. Колебательные спектры 2 - бифенилметанола их моделирование и строение молекулы //ЖСХ. т.45, №4, с. 624 - 631, 2004г.
128. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Kukielsski J.I, Trukhachev S.V. The effect of the hydrogen bonds on the molecule conformation in 2-biphenylmethanol //J. Mol. Struct. - 700 c. - 2004.- P. 55 - 59.
129. Бабков Л.М., Безродная Т.В., Шимановская В.В., Пучковская Г.А., Трухачев С.В. Исследование специфических межмолекулярных взаимодействий в системе бензофенон-двуокись титана методами ИК спектроскопии.// Проблемы оптической физики. Издательство Саратовского университета – 2005. - С.26-30.
130. Бабков Л.М., Безродная Т.В., Шимановская В.В., Мельник В.И., Пучковская Г.А., Трухачев С.В.. Специфические межмолекулярные взаимодействия в гетерогенной системе бензофенон-диоксид титана.// Журн. Структ. Хим. – 2006. - Т.47. - №5.- С. 955 -960.
131. Бабков Л.М., Гнатюк И.И., Пучковская Г.А., Трухачев С.В. Особенности строения и межмолекулярного взаимодействия в 4-n-алкил-4’-цианобифенилах по данным ИК спектроскопии. // ЖСХ. – 2006.- Т.47.- №1. - С.130-138.
132. Бабков Л.М., Ведяева Е.С., Пучковская Г.А. ИК спектры, полиморфизм и межмолекулярное взаимодействие в карбоновых кислотах // ЖСХ. 2001. - Т. 42. - № 1.- С. 40-45.
133. Бабков Л.М. ИК спектры, конформационная подвижность и межмолекулярное взаимодействие в длинноцепочечных алифатических соединениях. // ЖСХ. - 2004. — Т. 45. - №3. — С. 389-397.
134. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.П., Гавриленко Т.А. ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. // Киев: Наук. Думка, 1989. 160 С.
135. Сечкарев А.В., Герасимов В.П., Епишева П.Г. // Спектроскопия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. — Л.: ЛГУ, 1983. — Вып. 3. С. 1 П.86.