

Д.Е.Айтбекова, Л.Қ.Әбулхайрова

*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті
(E-mail: darzhan91@mail.ru)*

Термотропты сұйық кристалдардың ішкі айналуына компьютерлік талдау жасау

Мақалада сұйық кристалды заттардың физика-химиялық қасиеттерінің ерекшеліктерін молекулалық деңгейде түсіну мақсатында 1-фенил-3-феноксипропин молекуласының түрлі конфигурациялы димерлерінің квантты-химиялық есептеулер нәтижелері келтірілді. Компьютерлік модельдеу үшін GAUSSIAN 09 программасындағы тығыздық функционалы B3LYP әдісі мен 6-31G базисі қолданылды. Нәтижесінде димерлердегі тежелген ішкі айналулар зерттеліп, потенциалдық энергия беттері құрылды. Димердегі молекулалар үшін ішкі айналуы тиімді және тиімсіз жағдайлары анықталды.

Кілт сөздер: нематикалық сұйық кристалдар, тығыздық функционалы әдісі, ішкі айналу, потенциалдық энергия беті.

Қазіргі ғылым мен техниканың қарыштап дамып жатқан уақытында сұйық кристалды қосылыстардың орны ерекше. Бұл заттар барлық индикаторлық құрылыстарда ақпаратты сапалы әрі өте аз энергияны шығындау арқылы жеткізуге көмектеседі. Сонымен қатар молекулалық биология, медицина, кибернетика, микроэлектроника, оптика және тағы басқа салаларда кең қолданыс тапқан.

Сұйық кристалдар — бір мезгілде кристалдың және сұйықтықтың қасиетін көрсететін ерекше күйге ие заттар. Олар органикалық қосылыстардың әр түрлі кластары арасында табылған, мысалы: аминдер, күрделі қышқылдардың тұздары, бифенилдер, стероидтардың туындылары және т.б.

Әдеттегідей, сұйық кристалды заттардың көпшілігі смектикалық және нематикалық деп аталатын балқудың әр түрлі сатысынан өтеді. Екі фазаның арасындағы айырмашылық ең алдымен кристалдық құрылымдағы молекулалардың орналасуына тәуелді.

Физикалық қасиеттің анизотроптылығымен тығыз байланысты фазаның құрылымы ішкі молекулалық құрылым мен молекула-молекула әсерлесу энергиясы арасындағы нәзік әрекеттесуден пайда болады. Молекула құрылымының ерекшеліктеріне осыншалықты сезімталдылық энергиялық (молекулалық бағытталуында: электрстатикалық, дисперсиондық күштер) пен энтропиялық (позициялық және ориентациялық таралулар) әсерлесулерден туындайды. Бұл энергия мен энтропия арасындағы әрекеттесу көптеген сұйық кристалдар сияқты кешендік материалдарды реттейді. Молекуланың құрылысы туралы құнды сапалық және сандық ақпарат фазалық ауысулар кезіндегі термодинамикалық мәліметтерден алынады. Осылайша, молекуланың реттелуінің басты себебі болып табылатын қарастырылып отырған кристалдық құрылымның минималды энергиясын анықтауға айрықша назар аударылып отыр [1].

Сұйық кристалды заттардағы фазалық ауысулар молекулалардың өзара орналасуымен, конформациясымен және молекулааралық әрекеттесулермен анықталатын қосылыстың ішкі қасиеттерімен сипатталады. Қазіргі таңда нематикалық заттардағы әрекеттесулер электрондық деңгейде сипатталу үшін зерттеліп жатыр.

Сұйық кристалдардың өкілі — 1-фенил-3-феноксипропин молекуласы, формуласы $C_6H_5OCH_2C \equiv CC_6H_5$ (1a суретте кеңістіктік құрылымы келтірілген) термотропты нематиктерге жатады. Термодинамикалық параметрлер бойынша бұл зат 317 К температурада кристалдық күйден мезогенді күйге ауысып, 388 К температурада изотропты сұйықтық фазасына көшеді [2].

1-Фенил-3-феноксипропин затының мезогенді қасиетін түсіну үшін оның димерлері конформацияларының мүмкін болатын күйлерін, ішкі айналу бөгеттерін, молекуланың электрондық құрылысын анықтау өте маңызды болып табылады.

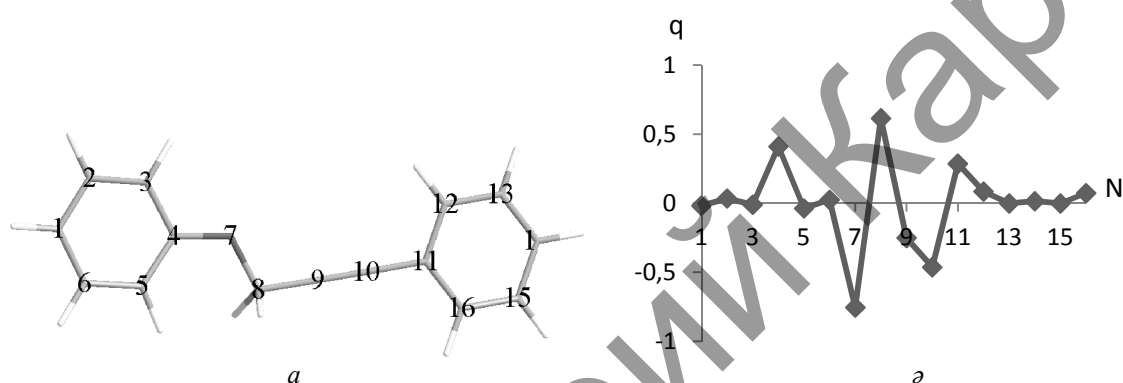
Осы мақсатта жүйенің мезоморфтық қасиетін түсіндіретін молекулалар арасындағы нәзік әрекеттесуді есептеуге мүмкіндік беретін қолайлы модель жасалды. 1-Фенил-3-феноксипропин молекула жұбының өзара терминалды, планарлы және стэкинг әсерлесулері сәйкесінше декарттық координатаның X , Y және Z осьтері бойындағы димерлері арқылы қарастырылды. Мұнда X осі бойымен молекулалар өзара «басы-соңына» 8 Å арақашықтықта, ал Y және Z осьтері бойымен өзара

антипараллель, 6 Å арақашықтықта орналасқан. Молекулалар арасының бөлінуі бір-бірінің қасында айналу мен жылжуға кедергі болмайтындай етіп таңдалған.

Зерттеу әдісі ретінде GAUSSIAN программалық пакетіндегі [3] 6-31G базисінде эмпирикалық емес тығыздық функционалы B3LYP әдісі қолданылды. Квантты-химиялық есептеулердің нәтижелері төменде келтірілген бірнеше кезендерде көрсетілген.

Молекуладағы зарядтың таралуын көрсету үшін ауыр атомдардың парциалды зарядтары келтірілген, бірақ ол молекулааралық әрекеттесулердегі түрлі пішіндерді зерттеуге жеткіліксіз.

Молекуладағы зарядтың таралуы. Молекулалық заряд таралуын талдау тәжірибелік тұрғыда қолжетімсіз локальді электрстатикалық әрекеттесулер туралы жақсы ақпарат бере алады. Молекулааралық және молекулаішілік әрекеттесулерді компьютерлік модельдеуге атомдардың парциалды зарядтары көмектеседі. Квантты-химиялық есептеулер молекулалардың электрондық құрылымын анық көруге мүмкіндік береді. Бұл есептеулер квантты-механикалық байқалмайтын атомдық парциалды зарядтарды да бере алады, яғни, парциалды зарядтың мәні шектелген болса да, атомнан атомға өткенде өзгеріп тұратыны 1ә суретте көрсетілген.



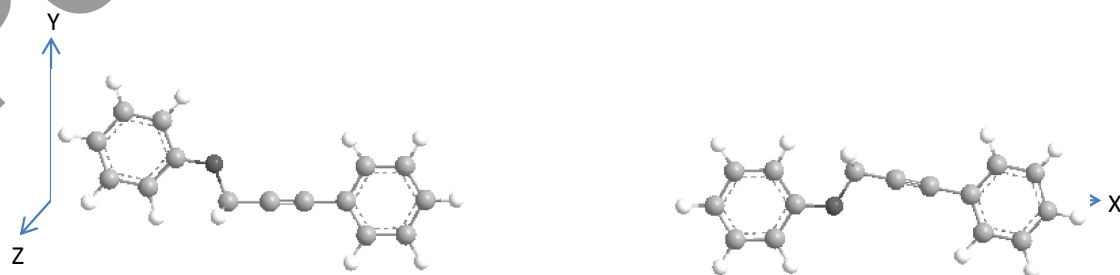
a — 1-фенил-3-феноксипропин молекуласындағы ауыр атомдардың нөмірленуі;
б — 1-фенил-3-феноксипропин молекуласының ауыр атомдарындағы парциалды зарядтар (*q*);
N — атом нөмірі

1-сурет. Шектелген парциалды зарядтың мәнінің өзгерісі

Бұл зарядтар молекулалық электрстатикалық әрекеттесулерді жақсы түсіндіреді, бірақ олар молекуладағы зарядтың таралуын нақты көрсетпейді. Мысалы, сақиналардағы 1–3, 5, 6, 12–16 атомдарының зарядтары квантты-химиялық есептеу бойынша нөлге жуық. Тек 4, 7, 8, 10 және 11 атомдар зарядтарының динамикасы жақсы байқалады. Жалпы, парциалды зарядтардың толық жиыны мезофазалардағы молекулалық орналасуды толық түсінуге мүмкіндік береді және олар электрстатикалық потенциалды жақсы сипаттайды [1].

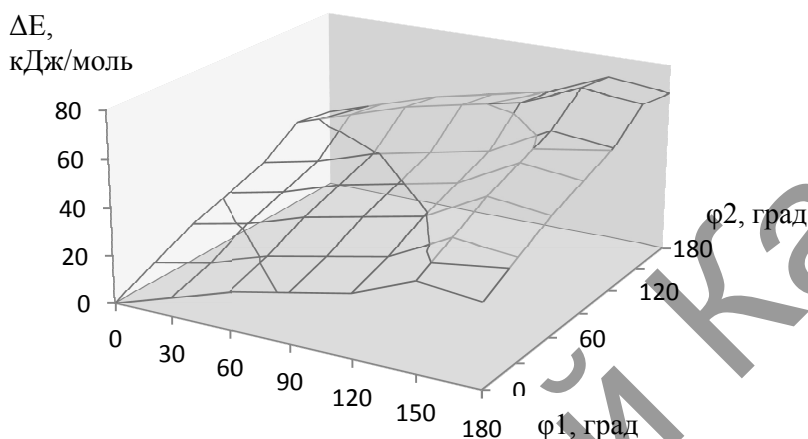
Молекулалар жұбының өзара әрекеттесуі 3 бағытта — терминалды, планарлы және стэкинг әрекеттесулер ретінде қарастырылды.

Терминалды әрекеттесу кезіндегі ішкі айналу. Молекулалар ұзын осьтері бойымен *X* осінде екіншісінің «басы» біріншісінің «соңында» 8 Å арақашықтықта орналастырылған (2-сур.).



2-сурет. Молекулалары *X* осі бойымен «басы-соңына» орналастырылған 1-фенил-3-феноксипропин димері (терминалды орналасу)

1-Фенил-3-феноксипропин молекулаларындағы ішкі айналу $C_{Ar}-O, O-C_{Alk}, C_{C=C}-C_{Ph}$ байланыстары бойынша мүмкін. Бірақ нематик молекулаларының сызықты пішіні $O-C_{Alk}$ байланысы маңында айналу шектейді [4]. Аталған байланыстардың ішіндегі тек біріншісінің айналуы анизометрлік иілген пішінге әкеледі, ал $C_{C=C}-C_{Ph}$ байланысына қатысты айналу молекуланың энергиясына айтарлықтай әсер етпейтіндігі осыған дейінгі жұмыстарда қарастырылған [5, 6]. Осыны ескере отырып, димер молекулаларындағы $C_{Ar}-O$ байланысы бойындағы айналу бұрыштарының әрқайсысын (φ_1 — бірінші молекуладағы; φ_2 — екінші молекуладағы $C_{Ar}-O$ байланысы бойындағы айналу бұрыштары) 30° -қа айналдыра отырып, потенциалдық энергия беті (ПЭБ) салынды (3-сур.).



3-сурет. Молекулалардың терминалды әрекеттесуі кезіндегі $C_{Ar}-O$ байланыстары бойымен айналу потенциалдық энергия беті

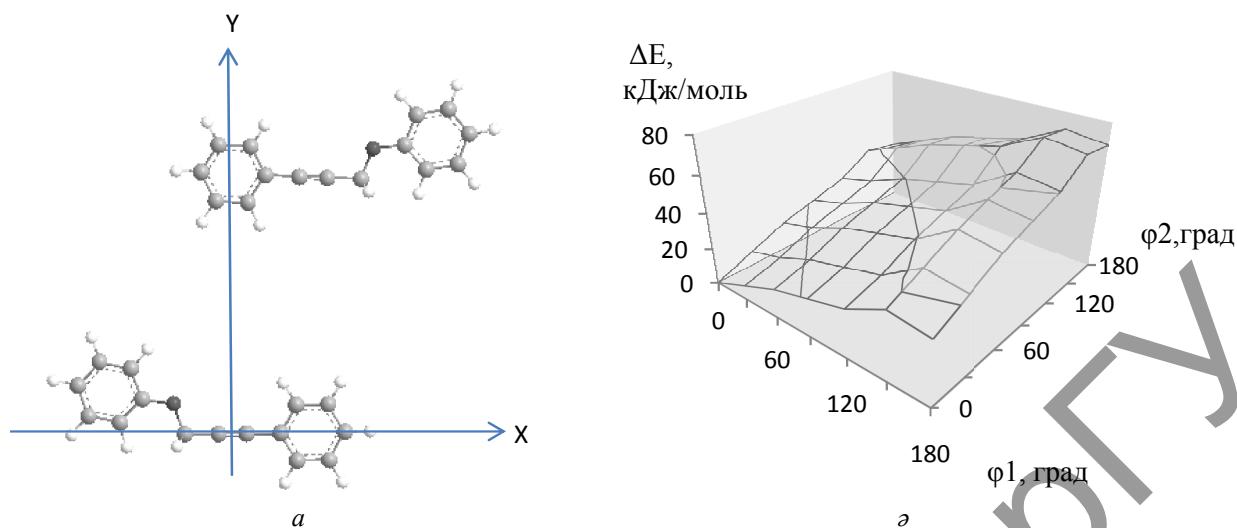
Үлгі ретінде алынған сұйық кристалл димеріндегі бірінші молекуланың $C_{Ar}-O$ байланысы бойындағы φ_1 бұрышы мен екінші молекуладағы φ_2 бұрыштарын әрбір 30° -қа бұрғанда димер энергиясы екі бұрыш бойынша бірдей өзгерді: ең тұрақты конформация $\varphi_1=0^\circ$ және $\varphi_2=0^\circ$ болғанда, бұрышты одан әрі $\varphi_1=120^\circ$ және $\varphi_2=120^\circ$ дейін айналдырғанда энергия бірқалыпты өсіп отырады, $\varphi_1=150^\circ$ және $\varphi_2=150^\circ$ конфигурациясында ең тұрақсыз күйге көшеді, $150^\circ-180^\circ$ -тар аралығында молекулааралық әрекеттесу энергиясы төмендей бастайды.

Планарлы әрекеттесу кезіндегі ішкі айналу. 1-Фенил-3-феноксипропин молекулаларын бір жазықтықта бір-біріне антипараллель, 6 \AA арақашықтықта (ван-дер-ваальс күштерін әлсірету үшін) және «тығыздалу» принципіне [7] сәйкес орналастыру арқылы минималды энергиялы димер құрылды және димер молекулаларындағы $C_{Ar}-O$ байланысы бойындағы айналу бұрыштарының әрқайсысын 30° -қа айналдыра отырып, ПЭБ салынды (4-сур.).

Көріп отырғанымыздай, молекулалар планарлы орналасқанда $C_{Ar}-O$ байланыстары бойымен айналу кезінде потенциалдық энергиясы терминалды орналасқандағыдай өзгереді. Екі түрлі жағдайда да молекулалар бір жазықтықта және айналу барысында бір-біріне кеңістіктік кедергі келтірмейтіндей орналастырылған болатын. Сондықтан, екі түрлі димердің ПЭБ тек ішкі айналуның әсерінен энергияның өзгеруі негізінде құрылған, яғни кеңістіктік кедергінің үлесі көрінбейді.

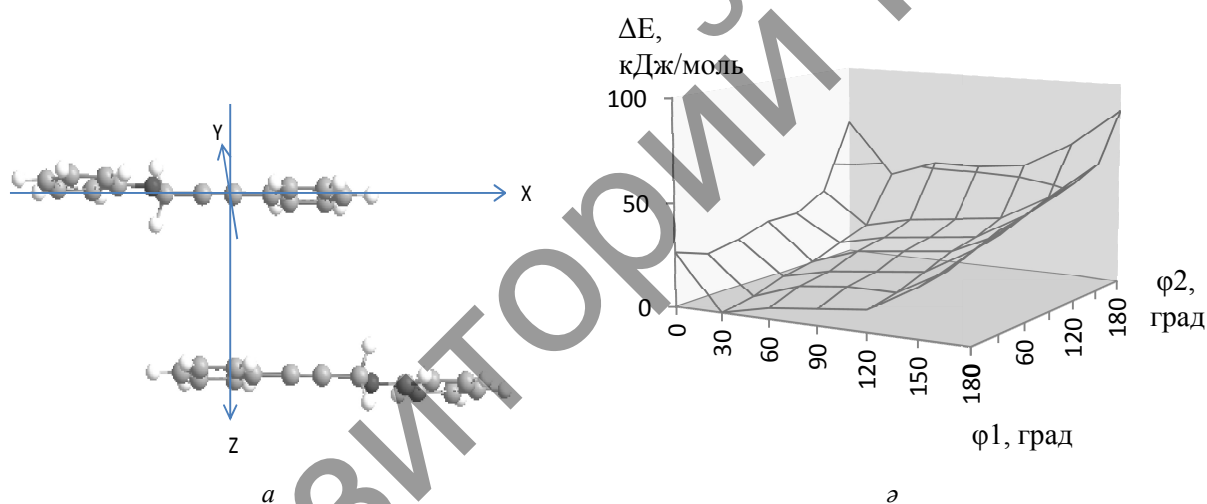
Стэкинг әрекеттесу кезіндегі ішкі айналу. 1-Фенил-3-феноксипропин молекулалары арақашықтығы 6 \AA (ван-дер-ваальс күштерін әлсірету үшін) болатын екі жазықтықта бір-біріне антипараллель және «тығыздалу» принципіне сәйкес орналастырылған димер мен осы димердегі молекулалардың өзара әрекеттесуінің потенциалдық энергия беті 5a, ә суреттерде көрсетілген.

Байқап отырғанымыздай, димер молекулаларындағы айналу бұрышы өзгергенде бастапқы екі ПЭБ-тен (терминалды және планарлы әрекеттесу) едәуір айырмашылығы бар. Потенциалдық энергияның минимал мәні $\varphi_1=30^\circ, \varphi_2=0^\circ$, максимал мәні $\varphi_1=180^\circ, \varphi_2=180^\circ$ болғанда байқалады. Энергияның кенеттен өсуі $\varphi_1=120^\circ, \varphi_2=150^\circ$ -тан басталады, яғни кеңістіктік кедергі әсері ұлғаяды.



a — молекулалары *Y* осі бойымен антипараллель орналастырылған 1-фенил-3-феноксипропин димері (планарлы орналасу); *ә* — молекулалардың планарлы әрекеттесуі кезіндегі $C_{Ar}-O$ байланыстары бойымен айналу потенциалдық энергия беті

4-сурет. Айналу бұрышы 30° ПЭБ-і



a — молекулалары *Z* осі бойымен антипараллель орналастырылған 1-фенил-3-феноксипропин димері (стэкинг орналасу); *ә* — молекулалардың стэкинг әрекеттесуі кезіндегі $C_{Ar}-O$ байланыстары бойымен айналу потенциалдық энергия беті

5-сурет. Өзара әрекеттесуінің ПЭБ-і

Үш жағдайда да локальді минимум көрініс таппаған, яғни глобальді минимумдағы конфигурацияның үлесі үлкен.

Димерлердегі айырмашылықтарды тереңірек зерттеу үшін олардың потенциалдық энергиялары мен диполь моменттерін өзара салыстыру қажет. Мұндай ақпарат төменгі кестеде көрсетілген.

К е с т е

1-Фенил-3-феноксипропин димерлерінің 6-31G базисінде эмпирикалық емес тығыздық функционалы V3LYP әдісі көмегімен есептелген энергиялары мен диполь моменттері

Димер	Потенциалдық энергиясы, а.б.	Диполь моменті, Д
Терминалды	-1307,620	0,918
Планарлы	-1307,620	2,609
Стэкинг	-1307,598	0,002

Терминалды және планарлы орналасқан димерлердің энергиялары жуықталғанда тең, бұл екі димердегі молекулалардың минималды конформациялары бірдей екендігімен түсіндіріледі. Ал стэкинг орналасқан димердің минималды энергиясы салыстырмалы түрде жоғары болғанымен, ПЭБ-те тұрақты жазықтық бар, бұл ішкі айналу кезіндегі димер тұрақтылығының дәлелі. Яғни, сұйық кристалды күйде 1-фенил-3-феноксипропиннің аққыштығы қабаттардағы терминалды және планарлы орналасқан димерлердегі реттілік бұзылып, стэкинг байланыс бойындағы димерлерде реттіліктің сақталуы арқылы жүреді деп айта аламыз.

Берілген есептеу нәтижелері 1-фенил-3-феноксипропиннің нематикалық әрекетін молекулалық деңгейде молекулааралық байланыс арқылы бағалауға мүмкіндік берді. Бұл сұйық кристалды заттарды одан әрі молекулалық ансамбльдер ретінде сипаттап, квантты-химиялық есептеулерін жүргізуге алғышарт ретінде қолдануға жол ашады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 *Lakshmi Praveen P., Durga Ojha P.* Molecular interactions and crystal packing in a nematogen — a computational thermodynamic approach // Журнал физической химии. — 2011. — Т. 85, № 10. — С. 1885–1891.
- 2 *Щелкунов С.А., Матаева С.О., Абуляисова Л.К., Сиволобова О.А., Мулдахметов З.М.* Парадоксы термостабильности жидкокристаллической фазы фенилпропаргиловых эфиров фенолов. Синтез и мезогенные свойства фенилпропаргиловых эфиров фенолов // Журнал общей химии. — 2001. — Т. 71, Вып. 7. — С. 1197–2000.
- 3 *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision A.1. — Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 4 *Абуляисова Л.К., Щелкунов С.А.* Физические свойства и конформации фенилпропаргиловых эфиров фенолов // Физико-химические исследования строения и реакционной способности веществ: Сб. науч. тр. — Караганда, 2001. — С. 90–96.
- 5 *Алимбаева М.Т., Абуляисова Л.К.* Неэмпирическое исследование потенциальной функции внутреннего вращения фенилпропаргилоксибензолов // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2009. — № 3. — С. 27–30.
- 6 *Айтбекова Д.Е., Тұрсынова Д.Р., Әбуләйісова Л.Қ.* Молекулааралық комплекстегі ішкі айналуды квантты-химиялық әдіспен зерттеу // Фараби әлемі: Халықаралық ғылыми конф. баяндама тез. жін. — Алматы, 2014. — 459-б.
- 7 *Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В.* Жидкокристаллические материалы. — М.: Химия, 1989. — С. 98.

Д.Е.Айтбекова, Л.К.Абуляисова

Компьютерный анализ внутреннего вращения в термотропных жидких кристаллах

В статье с целью объяснения особенностей физико-химических свойств жидкокристаллических веществ на молекулярном уровне приведены результаты квантово-химических расчетов димеров различной конфигурации молекулы 1-фенил-3-феноксипропина. Для компьютерного моделирования молекул применен метод теории функционала плотности B3LYP в валентно-расщепленном базисе 6–31G в рамках программы GAUSSIAN 09. В результате изучения заторможенного внутреннего вращения в димерах построены поверхности потенциальной энергии. Для димерных молекул выявлены выгодные и невыгодные случаи внутреннего вращения.

D.E.Aitbekova, L.K.Abulyaissova

Computer analysis of internal rotation in thermotropic liquid crystals

In order to explain the features of the physico-chemical properties of liquid crystal materials at the molecular level the results of quantum-chemical calculations of different configuration dimers of the 1-phenyl-3-phenoxypropin molecule are shown. The method B3LYP of density functional theory in a split-valence basis 6–31G of GAUSSIAN 09 programme is used for computer modeling of molecules. As a result of the study of hindered internal rotation in the dimer the potential energy surfaces are constructed. For dimeric molecules favorable and unfavorable cases of internal rotation are identified.

References

- 1 Lakshmi Praveen P., Durga Ojha P. *Journal of Physical Chemistry*, 2011, 85, 10, p. 1885–1891.
- 2 Shchelkunov S.A., Mataeva S.O., Abulyaisova L.K., Sivolobova O.A., Muldahmetov Z.M. *Journal of General Chemistry*, 2001, 71, 7, p. 1197–2000.
- 3 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 09, Revision A.1*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 4 Abulyaisova L.K., Shchelkunov S.A. *Physico-chemical studies of structure and reactivity of substances*, Digest of scientific papers, Karaganda, 2001, p. 90–96.
- 5 Alimbaeva M.T., Abulyaisova L.K. *Bull. of Karaganda University. Ser. Chemistry*, 2009, 3, p. 27–30.
- 6 Aitbekova D.E., Tursynova D.R., Abulyaisova L.K. *Farabi alemi: Abstracts of Int. Sci. Conf. of Students and Young Scientists*, Almaty, 2014, p. 459.
- 7 Grebenkin M. F., Ivashchenko A.V. *Liquid-crystal materials*, Moscow: Khimiya, 1989, p. 98.

Репозиторий Қарғу