

7. Maljers, A., Marsh, D., Wolff, D., Genesee, F., Frigols-Martín, M., Mehisto, P. based on Marsh, D. & Wolff, D. Diverse Contexts – Converging Goals: CLIL in Europe. Peter Lang: Frankfurt, 2010.
8. Coyle, D., Hood, P. and Marsh, D. CLIL: Content and Language Integrated Learning, Cambridge: Cambridge University Press, 2010. – 173p.
9. Perez-Vidal, C. The Integration of Content and Language in the classroom: A European Approach to Education (the second time round), in Dafouz, E. and Guerrini, M. (eds) CLIL Across Educational Levels, Madrid: Richmond, 2007. – P. 39-54.
10. Mehisto, P., Frigols, M.J. and Marsh, D. Uncovering CLIL, Oxford: Macmillan, 2016.

Нұртаева А.К., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова, химический факультет, гр. Хе-41, студентка
(Научный руководитель — проф., к.х.н., ассоц. проф. Абуляисова Л.К.)

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ТФП

Электрические, оптические, магнитные, спектральные и другие свойства молекул, в т. ч. и жидкокристаллических, связаны с волновыми функциями и энергиями различных состояний молекул.

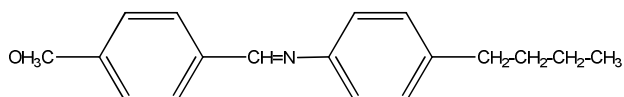
В настоящее время понимание макроскопических свойств таких сложных систем, как жидкие кристаллы, и их особого поведения на молекулярном уровне может быть достигнуто только с помощью компьютерного моделирования. Применение теоретических квантово-химических методов к исследованию строения и свойств жидкокристаллических соединений позволяет избежать трудностей, возникающих при экспериментальном изучении, получить уникальную информацию и выяснить происхождение мезоморфных свойств веществ не только на молекулярном, но и на более глубоком, электронном уровне.

Для получения достоверной физико-химической информации из расчетов необходимы эффективные методы учета корреляции электронов, один из которых основан на теории функционала плотности (ТФП, Density Functional Theory, DFT). В этом методе двухэлектронные взаимодействия не рассматриваются явно, они учитываются через свойства одноэлектронной плотности. Это приводит к меньшим вычислительным затратам и, следовательно, к более широкой области применения методов DFT.

Результаты настоящих квантово-химических расчетов получены с помощью метода функционала плотности с корреляционным потенциалом Becke 3 Lee Yang Pang B3LYP и валентно-расщепленным 6-31G базисом [1]. Определены структурные, энергетические параметры и спектральные характеристики молекул. Объектами исследования являются основания Шиффа, или азометины, относящиеся к жидкокристаллическим соединениям.

Жидкие кристаллы рассматриваются как четвертое фазовое состояние вещества, которое может существовать при определенных условиях [2-4]. Это состояние некоторых органических веществ, сочетающее свойства, присущие жидкости (текучесть, способность образовывать капли, слияние капель при соприкосновении), с рядом свойств, характерных для кристаллов (оптическая, диэлектрическая и магнитная анизотропия, двулучепреломление и др.). Такие органические вещества и смеси веществ делятся на два типа: термотропные и лиотропные. К первому типу относятся вещества, образующие жидкокристаллическую фазу в определенном интервале температур, а ко второму – в определенном интервале концентраций одного из компонентов.

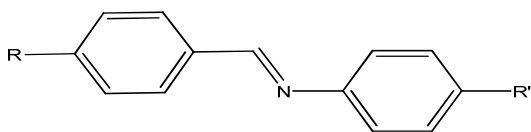
Одним из типичных термотропных веществ, на которых выполнено большинство серьезных исследований, является метоксибензилиден-*n*-бутиланилин (МБА) [2]:



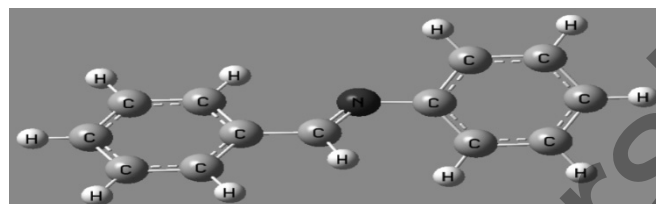
МБА принадлежит к классу оснований Шиффа. Он является нематиком при комнатной температуре, $T_{пл}=21^{\circ}\text{C}$, $T_{пр}=47^{\circ}\text{C}$, что делает его очень удобным для экспериментальных исследований.

Цель настоящей работы заключалась в изучении проявления эффекта заместителей в спектральных свойствах соединений. Поэтому наряду с упомянутым МБА рассмотрению

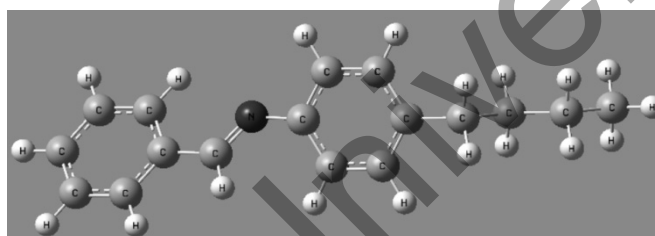
подлежали также следующие основания Шиффа: бензилиденанилин (незамещенный азометин, БА) и бензилиден-*n*-бутиланилин (ББА). Соответствующие концевые заместители - R = H, R' = H, C₄H₉:



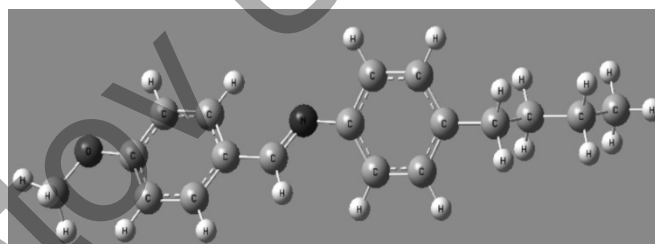
Модели молекул созданы с помощью компьютерной программы-визуализатора GaussView 5.0. Трехмерные структуры представлены на рисунке 1.



а



б



в

- а) бензилиденанилин,
 б) бензилиден-4'-бутиланилин,
 в) 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилин

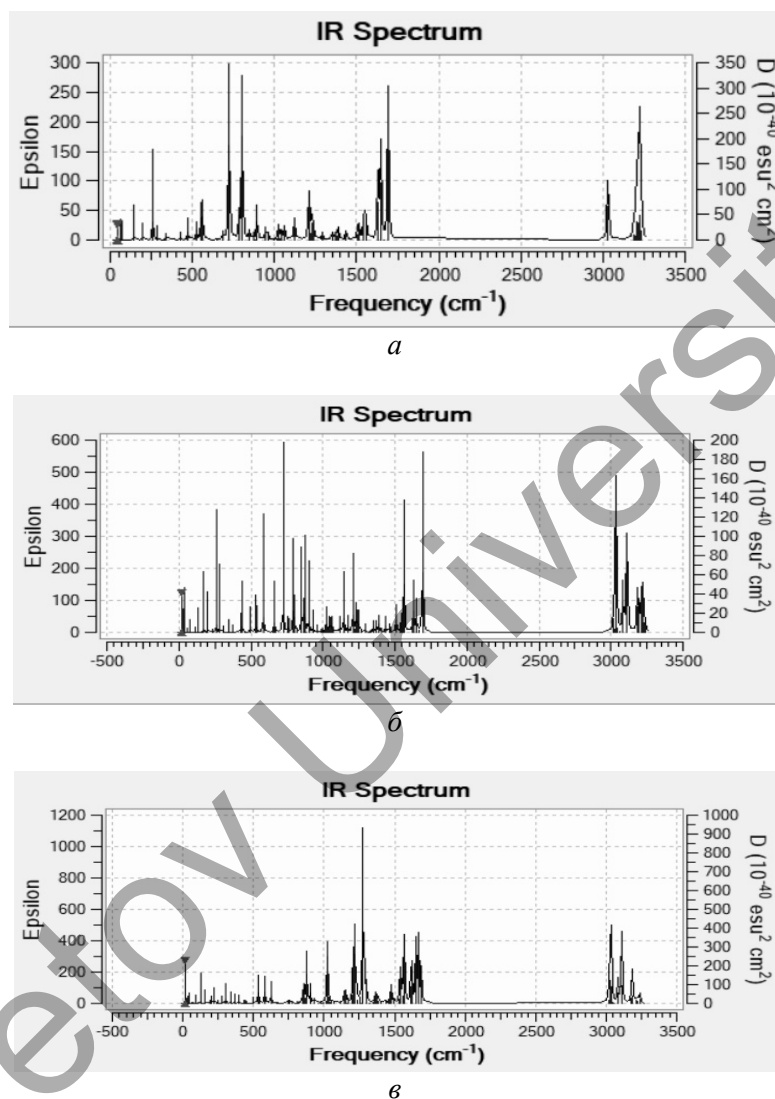
Рис. 1 - Молекулярная структура оснований Шиффа

Приведенные оптимизированные конфигурации отвечают минимальноэнергетическим состояниям молекул. Стационарные точки были идентифицированы с помощью колебательного анализа. На рисунке 2 даны рассчитанные методом B3LYP/6-31G колебательные спектры изучаемых соединений.

Колебательные спектры молекул БА, ББА и МББА, состоящих из 25, 37 и 41 атома, содержат 69, 105 и 117 нормальных колебаний соответственно. Согласно [5], в экспериментальных ИК-спектрах присутствует характеристическая полоса связи C=N при 1690—1640 см⁻¹ у N-замещенных алкилидениминов, у бензилиденанилов — при 1631—1613 см⁻¹. В полученных нами теоретических квантово-химических спектрах (рис. 2) присутствует подобная полоса полярной связи C=N: при 1692.20 см⁻¹ (БА), 1692.60 см⁻¹ (ББА) и 1690.77 см⁻¹ (МББА) (расчетные немасштабированные значения). Эти полосы поглощения являются одними из наиболее интенсивных в спектрах и обусловлены валентными колебаниями двойной связи углерод-азот. Для этой связи наблюдается корреляция частоты с длиной: R(C=N) 1.2910 Å (БА), 1.2912 Å (ББА), 1.2925 Å (МББА). Однако слегка выпадает из этого ряда значение частоты колебаний для молекулы ББА.

Сравнение спектров наглядно показывает различие картин и интенсивностей во всех областях валентных, средне- и низкочастотных колебаний. Согласно данным метода B3LYP/6-31G, валентные C-H – колебания в CH₃-, CH₂- и CH-группах и циклах молекул ББА и МББА проявляются в области

3017– 3236 cm^{-1} в виде сложной полосы. В аналогичной области спектра молекулы незамещенного БА присутствуют только колебания С–Н метиновой группы бензилиденового кольца и самих колец. Все указанные С–Н-колебания относятся к асимметричным колебаниям, которые, как правило, проявляются в более высокочастотной области, чем симметричные.



- а) бензилиденанилин,
 б) бензилиден-*n*-бутиланилин,
 в) метоксибензилиден-*n*-бутиланилин

Рис. 2 – Предсказываемые методом B3LYP/6-31G колебательные спектры оснований Шиффа (в координатах коэффициент поглощения (epsilon) – частота (frequency))

Сравнимые по интенсивности частоты наблюдаются для колебаний С–О-связей ($\nu_{расч}$ 1023.81 и 1278.23 cm^{-1}) в случае молекулы МББА. Они происходят благодаря наличию прямого полярного сопряжения метоксильной и азометиновой групп.

К области «отпечатков пальцев» относят, как известно, скелетные и деформационные колебания атомов молекул. Валентные колебания С–С - связей, изменения валентных углов ССС, СОС, ножничные (scissors) колебания метиленовых групп, симметричные и асимметричные деформационные колебания метильных групп, деформационные колебания циклов (качание) наблюдаются в области 1500-600 cm^{-1} . Движения атомов в молекулах смешаны и делокализованы, что особенно заметно в низкочастотной области и, следовательно, затрудняет точное описание этих движений одним термином.

Использование квантово-химических методов исследования позволяет предсказать частоты и формы нормальных колебаний, а также интенсивности ИК полос для низкочастотной области спектра. Анализ колебаний показал, что в области ниже 600 cm^{-1} происходят изменения валентных

углов между связями, качание всего скелета молекулы, еще активны маятниковые колебания CH_2 - и CH_3 -групп. При качании одно из колец испытывает более сильное движение. Колебания смежных групп, взаимодействуя, дают смешанные колебания.

Заметное изменение интенсивности и набора колебательных частот, очевидно, связано с перераспределением электронной плотности на атомах молекул незамещенного, монозамещенного и дизамещенного шиффовых оснований. В таблице приведены расчетные молекулярные характеристики шиффовых оснований, такие как полная электронная энергия молекулы, электрический дипольный момент, энергии граничных молекулярных орбиталей, потенциал ионизации и сродство к электрону.

Таблица – Физико-химические характеристики азометинов по данным расчетов методом V3LYP/6-31G

Молекула	Полная энергия, а.е.	Дипольный момент и его компоненты, Д	Энергия молекулярной орбитали, а.е.	Потенциал ионизации, эВ	Сродство к электрону, эВ
БА	-556.6173619	1.367 0.5956 (μ_x) -1.1896 (μ_y) -0.3142 (μ_z)	-0.21764 (ВЗМО) -0.05918 (НВМО)	5.922	1.610
ББА	-713.8379946	1.209 0.0124 (μ_x) -1.2061 (μ_y) -0.0776 (μ_z)	-0.21144 (ВЗМО) -0.05698 (НВМО)	5.753	1.550
МББА	-828.3226341	2.947 -1.3746 (μ_x) 2.6011 (μ_y) -0.1726 (μ_z)	-0.20288 (ВЗМО) -0.05027 (НВМО)	5.521	1.368

Данные таблицы позволяют сделать следующие заключения: с ростом молекулярной массы полная энергия частицы возрастает; БА и ББА являются слабополярными основаниями относительно МББА, в последнем случае также заметно изменяется вклад компонентов дипольного момента; приведенные значения энергий граничных орбиталей (высшая занятая и низшая вакантная молекулярные орбитали) характеризуют электронодонорную и электроакцепторную способность молекулы соответственно. Эти свойства часто описывают и с помощью таких характеристик, как потенциал ионизации и сродство к электрону. Как видно из таблицы, оба имеют эндонергетическое значение и с увеличением полярности молекулы уменьшаются, однако все рассмотренные основания обладают преимущественно электронодонорной способностью. В рассматриваемых молекулах мостиковая группа и фенильные кольца образуют единую сопряженную систему. Полярность группы $\text{C}=\text{N}$ влияет на неравномерность распределения электронной плотности в молекуле БА. В монозамещенном ББА электронодонорный заместитель CH_3 , способствуя дальнейшему перераспределению электронов, понижает общий дипольный момент молекулы. В противоположном направлении действует другой электронодонорный заместитель CH_3O в молекуле МББА, что приводит к эффекту взаимодействия метоксильного радикала и группы $\text{HC}=\text{N}$ и заметному увеличению дипольного момента молекулы.

Таким образом, квантово-химические расчеты ИК спектров молекул шиффовых оснований методом V3LYP позволили выполнить анализ колебаний в молекулах, дали возможность идентифицировать форму нормальных колебаний, интерпретировать влияние эффекта заместителей на спектральные свойства соединений.

Литература:

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et.al. Gaussian 09, Revision A.02, Wallingford CT, 2009.
2. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
3. Блинов Л.М., Пикин С.А. Жидкокристаллическое состояние вещества. – М.: Знание, 1986. – 63с.
4. Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. - М.: Мир, 1982. - 152 с.
5. Нейланд О.Я. Органическая химия. — М.: Высшая школа, 1990. — 751 с.