

Андреева Т. А., Бедрина М. Е.  
Санкт-Петербургский государственный университет

### **Моделирование механизма взаимодействия молекул в жидкокристаллической фазе**

Одним из характерных представителей органических молекул, способных к образованию жидких кристаллов, являются молекулы цианобифенила и его замещённые СВ5, СВ8. Образование жидкокристаллической фазы на основе молекул СВ5, СВ8 изучалось различными как экспериментальными, так и теоретическими методами [1, 2]. Однако, квантово-механическое исследование на атомно-молекулярном уровне с учетом всех типов межмолекулярных сил до сих пор не проводилось. Решение этой задачи требует применения сложных, современных, расчетных методов и больших затрат вычислительного ресурса. Основной задачей работы было рассчитать геометрию, электронную структуру молекулы замещённого цианобифенила (5СВ), димеров и тримеров на его основе, а также изучить процессы образования жидкокристаллической фазы, учитывая сильно поляризованную группу в молекулах, которая определяет их ориентирование под воздействием внешнего поля. Расчет физико-химических характеристик молекул и комплексов столкновений может быть проведен различными методами молекулярной механики или динамики, полуэмпирическими или неэмпирическими методами *ab initio* [3]. В методах молекулярной механики атомы рассматриваются как ньютоновские частицы, находящиеся в силовом поле, и взаимодействие между ними описывается потенциальной энергией. Потенциальная энергия зависит от длин связей, углов между связями, углов кручения и от взаимодействия несвязанных молекулярных фрагментов с помощью электростатических сил, Ван-дер-ваальсовых сил или взаимодействий, обуславливающих водородные связи. В зависимости от приближений, используемых при расчете силового поля и от гармонических функций, описывающих это поле, встречаются различные модификации расчетных программ. Однако, эти методы не позволяют определить тонкие эффекты перераспределения электронной плотности между молекулами при образования жидкокристаллической фазы. Поэтому целью данной работы являлось создание квантово-механической математической модели для

изучения процессов образования жидких кристаллов. Для решения волнового уравнения Шредингера использовались методы квантовой механики, реализованные в программном пакете Gaussian 03. Расчеты проводились на высокопроизводительном вычислительном комплексе факультета ПМ–ПУ. Вычисление равновесной геометрии, распределения электронной плотности и физико-химических характеристик систем проводились методом функционала электронной плотности (DFT) [4], с гибридным обменно-корреляционным потенциалом B3LYP. В расчетах использовались различные способы разложения базисных атомных волновых функций, а именно, 6-31G и 6-31G\*\*5d 7f.

В качестве начальных условий была задана приближённая геометрическая структура молекулы СВ5, полученная в рамках молекулярной механики и полуэмпирических расчётов (см. рис. 1).

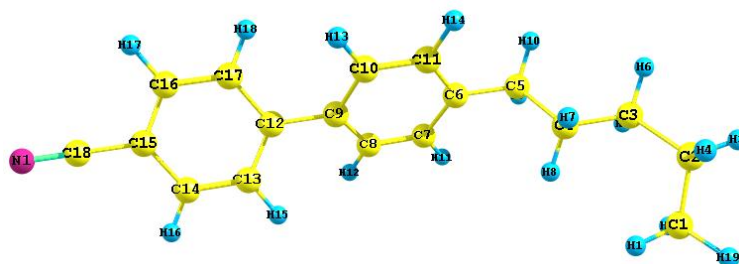


Рис. 1. Структура молекулы СВ5

На основании полученной структуры молекулы СВ5 были изучены модели ассоциатов в жидкокристаллической фазе, в первую очередь, возможность образования димеров и тримеров. Расчеты Ван-дер-ваальсовых комплексов димеров и тримеров СВ5 методом функционала электронной плотности уточнили первоначальные результаты, полученные полуэмпирическим методом AM1 (таблица 1).

Таблица 1. Димеры, рассчитанные методами ВЗЛУР/6-31G и ВЗЛУР/6-31G\*\* 5d 7f (с учетом поляризующих функций)

Название	6-31G Полная энергия $E_1$ (ат.ед.)	6-31G Выигрыш в энергии $\Delta E$ , (kcal/mol)	6-31G** Полная энергия $E_2$ (ат.ед.)	6-31G** Выигрыш в энергии $\Delta E$ , (kcal/mol)	Rmin, Å		Дипольный момент	
					6-31G	6-31G**	6-31G	6-31G**
DimerI	-1503, 892776	7, 83	-1504, 278625	6, 94	2, 35	2, 39	0, 37	0, 32
DimerII	-1503, 892752	7, 82	-1504, 278636	6, 95	2, 36	2, 39	0, 21	0, 05
DimerIII	-1503, 888359	5, 06	-1504, 274669	4, 46	2, 56	2, 69	9, 46	5, 43
DimerIV	-1503, 883715	2, 15	-1504, 272597	3, 16	3, 21	2, 74	12, 27	12, 02
DimerV	-1503, 888481	5, 14	-1504, 274603	4, 41	2, 82	2, 83	4, 21	2, 19

В целом, геометрические модели полученных комплексов методом функционала электронной плотности не изменились по сравнению с расчетами полуэмпирическим методом AM1, была уточнена равновесная геометрия и энергия образования комплексов. Наиболее энергетически выгодные структуры получены за счет образования слабых водородных связей атома азота CN-группы с атомами водорода бензольных колец. Для самого энергетически выгодного димера (DimerI) энергия связи равна 7,83 kcal/mol, здесь две водородные связи образуют замкнутое кольцо с  $\pi$ -электронной стабилизацией (см. рис. 2).

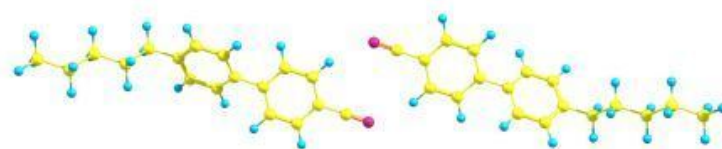


Рис. 2. DimerI

Самый слабый комплекс DimerIV, энергия связи которого равна 2,15 kcal/mol, образован в основном электростатическим диполь-дипольным взаимодействием (см. рис. 3).

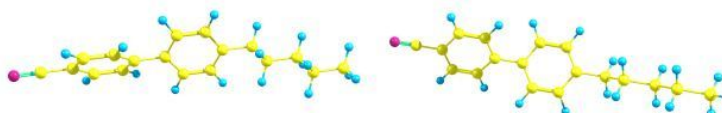
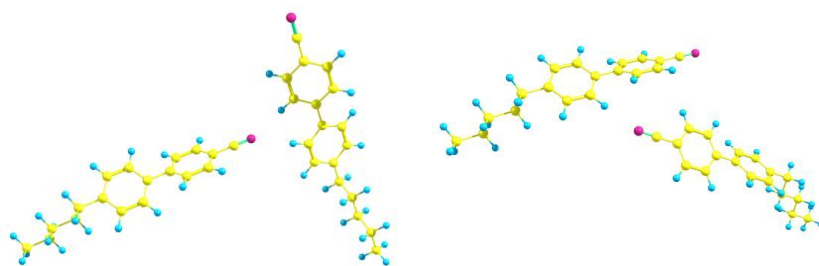


Рис. 3. DimerIV

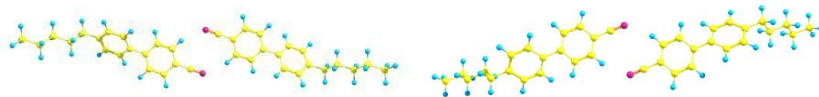
Для DimerIII (5.06 kcal/mol) и DimerV (5.14 kcal/mol) энергии связи несколько слабее, они образованы одной водородной связью CN-группы с бензольным кольцом (см. рис. 4). DimerV уступает в прочности связи DimerI и DimerII, однако обладает большим дипольным моментом (см. таблицу 1), поэтому его реальное существование в жидкокристаллической фазе является оправданным.



**Рис. 4.** Рассчитанные модели DimerIII и DimerV

Результаты подтверждаются и распределением зарядов на атомах водорода: большими по абсолютной величине на атомах водорода бензольных колец (0,138–0,148 ат. ед.) и небольшими на атомах водорода предельных углеводородов хвоста (0,068–0,083 ат. ед.).

При изучении Ван-дер-ваальсовых комплексов важно помимо энергии связи учитывать и другие характеристики. Анализ геометрической структуры и распределения электронной плотности в структурах DimerIII и DimerV (см. рис. 4) показал, что оба образуются за счет слабой водородной связи цианогруппы с водородами бензольного кольца. Энергия несколько выше и связь между молекулами короче в комплексе DimerIII, в нем молекулы вытянуты в пространстве друг относительно друга и этот комплекс будет более устойчивым. В случаях DimerI и DimerII (см. рис. 5) двойная водородная связь каждой цианогруппы образует связь с атомами водорода, создавая практически замкнутый цикл, в котором возможна пи-электронная стабилизация. Несмотря на то, что обе структуры сходны по геометрическому строению, и в обоих случаях реализован вариационный принцип, т. е. задача сошлась и минимум энергии с заданной точностью найден, структура DimerII имеет одну мнимую колебательную частоту, поэтому ее можно классифицировать как переходное состояние (TS). Таким образом, у димера DimerII достигнут на потенциальной поверхности один из локальных минимумов, в то время как в случае DimerI достигнут глобальный минимум.



**Рис. 5.** Рассчитанные модели DimerI и DimerII

В ходе исследования структуры ассоциатов были рассмотрены различные варианты тримеров (см. рис. 6, 7).

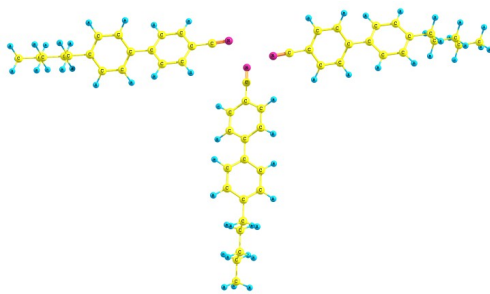


Рис. 6. TrimerI

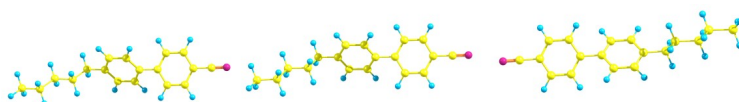


Рис. 7. TrimerIII

Основным критерием отбора было нахождение более энергетически выгодного состояния. В таблице 2 приведены самые энергетически выгодные структуры тримеров.

Таблица 2. Тримеры, рассчитанные методом ВЗLYP/6-31G

Название	Полная энергия E, (ат.ед.)	Выигрыш в энергии $\Delta E$ , (kcal/mol)	Дипольный момент, (D)
TrimerI	-2255, 839631	12, 04	5, 77
TrimerII	-2255, 829866	5, 92	14, 08
TrimerIII	-2255, 837988	11, 01	6, 26
TrimerIV	-2255, 829524	5, 70	5, 98
TrimerV	-2255, 830418	6, 26	1, 26

Расчеты методом функционала электронной плотности выявили существование нескольких энергетически выгодных димеров и тримеров. Выигрыш в энергии определялся как разность полной энергии молекулярного комплекса и суммы энергий изолированных молекул. Он составляет порядка 5–8 kcal/mol для димеров (см. таблицу 1) и 6–12 kcal/mol для тримеров (см. таблицу 2), что характерно

для Ван-дер-ваальсовых комплексов. Расчет в расширенном базисе B3LYP/6-31G\*\* 5d 7f незначительно понижает значения полной энергии систем, но не влияет на общую картину взаимной ориентации молекул и распределения выигрыша энергий.

### Литература

1. Bauman D. The study of the guest effect on the nematic phase stabilization // *Molecular Crystals Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 1988. Vol. 159, P. 197–217.
2. Баранова Г. И. Спектроскопия жидких кристаллов. СПб.: ВВМ, 2009, 98 с.
3. Бедрина М. Е., Глебовский Д. Н., Жучкова Т. В. Квантово-химическое исследование структуры межмолекулярных комплексов мезогенов ряда цианобифенила // Тезисы Международной конференции «Химия XXI век». СПб., 2009. С. 81.
4. Wolfram Koch, Max C. Holthausen. A chemist's guide to density functional theory. Second Edition. Germany, 2001. 306 с.