



УДК 539.196,3

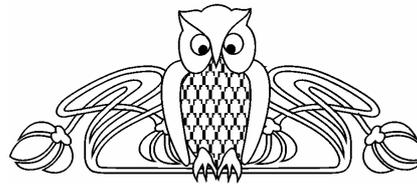
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ИК СПЕКТРОВ 4-БУТИЛ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛА

Л.М. Бабков, И.И. Гнатюк*, Г.А. Пучковская*, С.В. Трухачев

Саратовский государственный университет,
кафедра

E-mail: babkov@sgu.ru

* Институт физики НАН Украины, Киев



В области 400–4000 см⁻¹ измерены ИК спектры 4-бутил-4'-цианобифенила в твердокристаллической и жидкой фазах в интервале температур 28–70°C. Температурные изменения спектров объяснены на основании результатов расчетов ИК спектров, выполненных с использованием комплекса программ LEV-100, в предположении об изменении конформации молекулы. Выявлены полосы, чувствительные к конформационным изменениям пространственной структуры, дана интерпретация спектров.

The Investigation of the 4-Butyl-4'-Cyanobiphenyl IR Spectra Transformations at the Temperature Changes

L.M. Babkov, I.I. Gnatyuk, G.A. Puchkovska, S.V. Truckhachev

The IR spectra of the 4-butyl-4'-cyanobiphenyl in the liquid and solid crystal states in the region 400–4000 cm⁻¹ were measured at the 28–70°C temperature interval. The transformations of the spectra at the temperature changes are explained on the basis of the IR spectra calculation results performed with using of the LEV-100 software. A supposition about the conformational changes in the molecule made. The bands sensitive to the changes in its conformational structure were found and the interpretation of the IR spectra was given.

Введение

4-бутил-4'-цианобифенил способен образовывать моноклинную жидкокристаллическую фазу. Фазовый переход в нематический жидкий кристалл реализуется при охлаждении жидкого 4ЦБ до $t = 16.5^\circ\text{C}$. В твердом состоянии в 4ЦБ реализуется моноклинная пространственная группа $P2_1/c$, $a = 12.198 \text{ \AA}$, $b = 9.204 \text{ \AA}$, $c = 14.746 \text{ \AA}$, $\beta = 123.38^\circ$, с четырьмя молекулами в элементарной ячейке [1]. Температура плавления кристалла составляет 46.5°C [1].

В работах [2–5] опубликованы результаты исследований конформационной подвижности и межмолекулярного взаимодействия 4-*n*-алкил-4'-цианобифенилов (*n*ЦБ с $n = 2, 5, 8, 9$) методами ИК спектроскопии. Спектры были измерены в широком интервале температур для кристаллической, жидкокристаллической, жидкой фазы. В настоящей работе аналогичное исследование проведено для

4-бутил-4'-цианобифенила (4ЦБ), занимающего промежуточное положение между короткими и длинными молекулами гомологического ряда *n*ЦБ, в силу чего проявления конформационной подвижности в этой молекуле имеют некоторые отличия по сравнению с остальными молекулами ряда. Их изучение дополняет результаты, полученные авторами в работах [2–5].

Эксперимент и моделирование

Спектры ИК поглощения образцов 4ЦБ («Merck», Германия) измерены на спектрометре IFS-88 фирмы «Bruker» в области 400–4000 см⁻¹ в интервале температур 28–70°C для двух фаз: твердокристаллической (ТК) и жидкой (Ж).

Расчет ИК спектров конформеров 4ЦБ проводился в рамках теории колебательных спектров многоатомных молекул [6–8] с использованием созданного на её основе комплекса программ LEV-100, реализующего метод фрагментов [9, 10].

Моделирование спектров ИК поглощения конформеров 4ЦБ было произведено для моделей молекулы, различающихся четырьмя углами внутреннего вращения $\Phi_1 - \Phi_4$ (рис. 1). При этом также учитывались имеющиеся данные РСА [1] о молекулярной структуре в ТК состоянии при $t = 25^\circ\text{C}$, согласно которым $\Phi_1 = 40.5^\circ$, $\Phi_2 = -8^\circ$, $\Phi_3 = -5^\circ$, $\Phi_4 = -41^\circ$. При варьировании значения одного из углов значения других фиксировались и полагались либо нулевыми, либо равными рентгенографическим. Данные по углу Φ_5 , задающему ориентацию концевой метильной группы CH_3 , отсутствуют. При моделировании спектров его значение полагалось нулевым. Углеродный скелет алкильного радикала (АР) считался плоским, что соответствует



трансконформации, молекулы, изображенной на рис. 1, на котором приведены геометрические параметры молекулы [1]. Силовые и электрооптические параметры модели 4ЦБ были перенесены из молекул бутана, бензола, ацетонитрила. Полное описание их струк-

туры и спектров хранятся в библиотеке фрагментов комплекса LEV-100. В местах сшивки фрагментов, составляющих молекулу 4ЦБ, использованы силовые и электрооптические параметры из работ [9–12], которые корректировались в ходе моделирования.

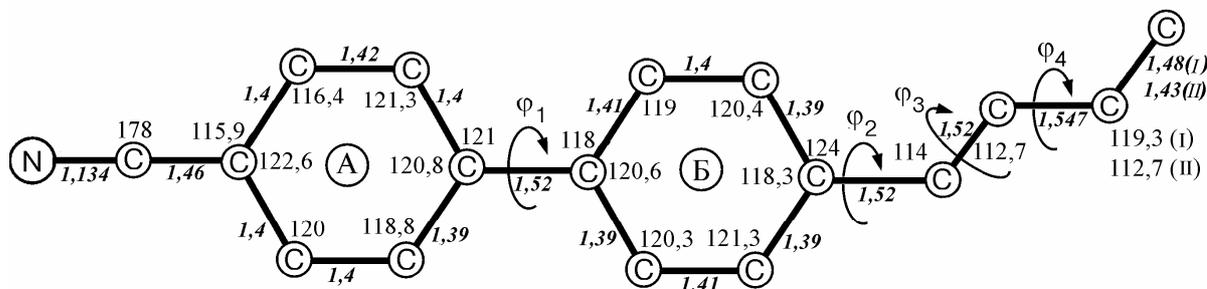


Рис. 1. Плоский конформер молекулы 4ЦБ

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены рассчитанный ИК спектр конформера 4ЦБ с углами $\varphi_1 = 40.5^\circ$, $\varphi_2 = -8^\circ$, $\varphi_3 = -5^\circ$, $\varphi_4 = -41^\circ$, $\varphi_5 = 0^\circ$ и измеренные при различных температурах спектры ИК поглощения в области 400–3100 см^{-1} . Согласие измеренных и рассчитанных частот удовлетворительное. Качественно согласуются и распределения интенсивностей в экспериментальных и теоретиче-

ских спектрах, за исключением отдельных полос. ИК спектры, измеренные при температурах 28°, 40°, 45°С в ТК и 48°С в жидкости вблизи точки фазового перехода, мало отличаются друг от друга. Значительные температурные изменения спектров обнаруживаются в жидком 4ЦБ в небольшом интервале 50–55°С выше критической температуры (рис. 2). При дальнейшем нагревании до 70°С ИК спектр 4ЦБ практически не меняется.

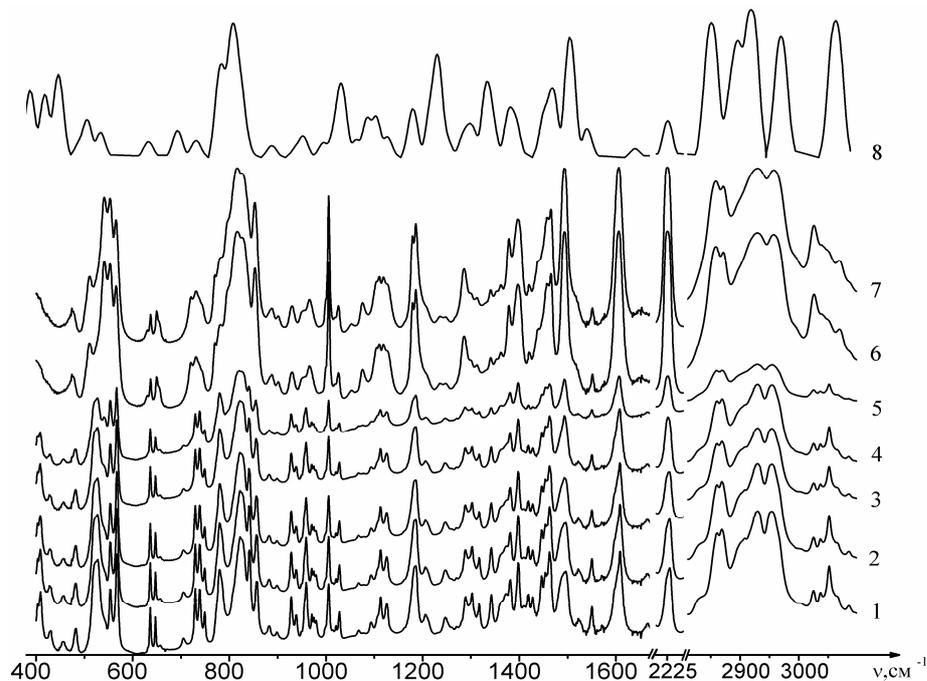


Рис. 2. ИК спектры 4ЦБ: измеренные при 28°(1), 40°(2), 45°(3) С (ТК); 48°(4), 50°(5), 55°(6), 70° (7) С (Ж) и рассчитанный (8)



В ходе анализа рассчитанных спектров различных конформеров были выявлены полосы, чувствительные к изменению конформации молекулы. Большинство указанных полос соответствует нехарактеристическим колебаниям, делокализованным по деформационным координатам структурных элементов молекулы, непосредственно затрагиваемых поворотами. В таблице приведены частотные положения максимумов таких полос с указанием их чувствительности (знак «+») к поворотам, определяющим изменение конформации. Сравнение рассчитанных спектров конформеров молекулы 4ЦБ и измеренных в разных фазах при различных температурах показал, что рассчитанные спектры ближе к спектрам жидкого образца 4ЦБ, измеренным при температурах выше 55°C (60, 70°C). Спектры ТК и жидкости, измеренные в температурном интервале 28–55°C, хуже согласуются с рассчитанными спектрами. Следует при этом заметить, что использование рентгеноструктурных данных [1] ситуации не улучшает. Причиной такого расхождения может быть существенное влияние на спектр 4ЦБ межмолекулярного взаимодействия, которое при моделировании не учитывалось. Здесь уместно сослаться на работу [1], в которой Вани, анализируя расстояния между атомами соседних молекул 4ЦБ в кристалле, обнаружил, что молекулы располагаются парами. Пара представляет собой две антипараллельно ориентированные, расположенные друг над другом на расстояниях 3.4–3.6 Å молекулы, между которыми имеет место значительное ван-дер-ваальсово взаимодействие.

На рис. 3 даны ИК спектр жидкого 4ЦБ в областях 505–570 см⁻¹ и 710–750 см⁻¹, измеренный при температуре 55°C, и спектры, рассчитанные для двух конформеров 4ЦБ.

Значения торсионных углов для конформера 1 взяты из [1], для конформера 2 $\varphi_1 = 70^\circ$, $\varphi_2 = \varphi_3 = \varphi_4 = \varphi_5 = 0^\circ$. В области 505–570 см⁻¹ экспериментального спектра (рис. 3, а) имеется широкая полоса сложной формы с четырьмя пиками средней (511 см⁻¹) и сильной (541, 553 см, 566 см⁻¹) интенсивности. Согласно расчету, в данной области проявляются два нормальных колебания ν_{15} , ν_{16} , делокализованные по естественным коор-

Частоты нормальных колебаний 4ЦБ, чувствительные к изменению конформации, определяемой торсионными углами $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$

№	$\nu, \text{см}^{-1}$	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	-	-	+	+

динатам $\rho_B(\text{CC})$, $\rho_A(\text{CC})$, α_B , α_A , $\gamma(\text{CCN})$ (γ – деформационное колебание угла CCN, ρ и α – координаты, описывающие выход атома С из плоскости кольца и излом кольца соответственно [7]). Анализ рассчитанных спектров показал, что значения частот в данной облас-

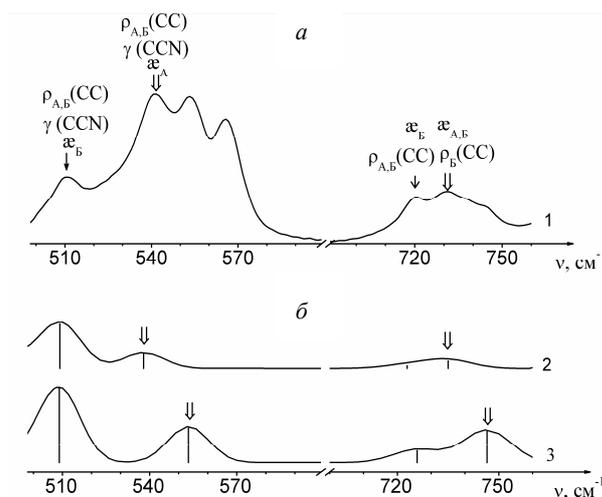


Рис. 3. ИК спектры 4ЦБ: измеренный при 55°С (1) и рассчитанные для конформера 1 с углами $\varphi_1 = 40.5^\circ$, $\varphi_2 = -8^\circ$, $\varphi_3 = -5^\circ$, $\varphi_4 = -41^\circ$, $\varphi_5 = 0^\circ$ (2) и конформера 2 с углами $\varphi_1 = 70^\circ$, $\varphi_2 = \varphi_3 = \varphi_4 = \varphi_5 = 0^\circ$ (3)

ти чувствительны к изменению углов φ_1 и φ_2 (см. таблицу). Спектры конформеров 1 и 2 хорошо согласуются с экспериментальным спектром по частотам и хуже по интенсивностям. Центральные пики 541, 553 см^{-1} полосы экспериментального спектра отнесены к конформерам 1 и 2, отличающимся главным образом углами φ_1 и φ_2 . Суперпозиция спектров конформеров 1 и 2 (рис. 3, б) объясняет наличие двух центральных пиков в полосе экспериментального спектра и указывает на конформационную неоднородность состава образца.

Коротковолновый пик 566 см^{-1} соответствует дважды вырожденному колебанию типа E в ацетонитриле, который использовался в качестве фрагмента при создании расчетной модели 4ЦБ. Согласно данным квантово-механических расчетов [13–15], этот пик относится к плоскому деформационному колебанию $\gamma(\text{CCN})$ ближайшего фенильного кольца.

Полоса в области 710–750 см^{-1} экспериментального ИК спектра обладает тремя максимумами 720, 731, 734 см^{-1} средней интенсивности (см. рис. 3, а). В рассчитанном спектре конформера 1 в данной области имеются два нормальных колебания, которые относятся к неплоским деформационным колебаниям $\rho_B(\text{CC})$, $\rho_A(\text{CC})$, α_B , α_A с частотами ν_{21} , ν_{22} , близкими к экспериментальным (720, 731 см^{-1}). Оба нормальных колебания

чувствительны к изменениям углов φ_1 и φ_2 (см. таблицу). Наличие третьего (коротковолнового) максимума (734 см^{-1}) полосы может быть объяснено присутствием в образце конформеров, различающихся углами φ_1 и φ_2 . Среди рассчитанных спектров был выбран спектр конформера 2, наиболее близкий к экспериментальному в данной области. Из сказанного вновь следует заключение о конформационной неоднородности образца.

Изменения углов φ_3 , φ_4 также трансформируют спектр. В области 600–670 см^{-1} экспериментального спектра имеется полоса с четырьмя максимумами очень слабой (630 см^{-1}) и слабой интенсивности (637, 649 и 655 см^{-1}). Центральные максимумы 637 и 649 см^{-1} отнесены к деформационным колебаниям типа $\gamma(\text{CCC})$, $\beta(\text{CCH})$ бифенильного фрагмента, они практически не чувствительны к конформационным изменениям. Длинно-волновый пик 630 см^{-1} имеет очень слабую интенсивность и, согласно расчету, не относится к фундаментальным колебаниям. Коротковолновый пик 655 см^{-1} отнесен к деформационным колебаниям $\gamma(\text{CCC})$, $\beta(\text{CCH})$ фенильного кольца, ближайшего к бутилу, и колебаниям $\gamma(\text{CCC})$ бутильного фрагмента. Из рис. 4, б видно, что составляющая теоретического спектра, соответствующая в измеренном спектре коротковолновому пику 655 см^{-1} полосы, весьма чувствительна, как это следует из результатов расчетов, к изменению угла φ_3 и нечувствительна к изменению других торсионных углов (см. таблицу). При нагревании жидкого образца от 50 до 55°С этот пик смещается в длинноволновую сторону спектра на 1,5 см^{-1} и возрастает по интенсивности (рис. 4, а), что можно объяснить изменением угла φ_3 . В частности, в кристаллическом образце при $t = 25^\circ\text{C}$ он составляет -5° . Сдвиг коротковолнового максимума полосы 630–670 см^{-1} в длинноволновую сторону спектра при нагревании образца от 50 до 55°С в расчете воспроизводится при незначительных поворотах пропильного фрагмента в любую сторону относительно нулевого (транс-) положения. Однозначно определить направление изменения угла φ_3 , которое не превышает 5–10° (рис. 4, б) с учетом погрешности метода расчета, из анализа спектра не представляется возможным.

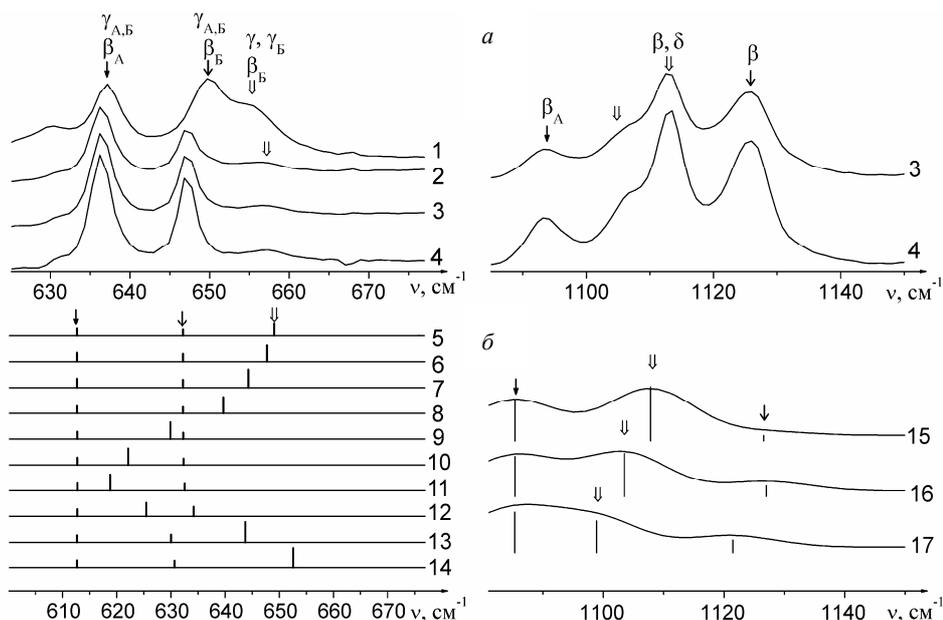


Рис. 4. ИК спектры 4ЦБ: измеренные при 55° (1), 50° (2), 48° (3) и 28° С (4) и рассчитанные для конформеров с углами φ_3 , равными 0° (5), 10° (6), 20° (7), 30° (8), 50° (9), 70° (10), 90° (11), 120° (12), 150° (13), 180° (14) и углами φ_4 , равными 0° (15), -41° (16), -98° (17)

Методом РСА [1] было установлено два положения атома углерода группы CH_3 бутильного радикала (см. рис. 1). Положение атома углерода метильной группы CH_3 определяет торсионный угол φ_4 молекулы. Согласно данным [1] он принимает значения -41°(I) и -98°(II). Однако достоверность этого результата, по мнению авторов, невысока. Мы попытались проверить этот результат методами колебательной спектроскопии, анализируя область 1090–1150 cm^{-1} спектров ТК и жидкого образцов 4ЦБ, измеренных при температурах 28 и 48°С (см. рис. 4, а) и рассчитанных для конформеров, различающихся углом φ_4 при фиксированных углах $\varphi_1 = 40,5^\circ$, $\varphi_2 = -8^\circ$, $\varphi_3 = -5^\circ$ (см. рис. 4, б). Экспериментальная полоса в указанной области имеет сложную форму, в которой можно выделить четыре составляющие средней и слабой интенсивности: три максимума 1093, 1112, 1125 cm^{-1} и плечо 1106 cm^{-1} . Согласно расчету в этой области проявляются три нормальных колебания – ν_{42} , ν_{43} , ν_{44} . ν_{42} . Максимум 1093 cm^{-1} соответствует деформационному колебанию $\beta(\text{CCH})$ фенильного кольца А (см. рис. 4, б), слабо чувствительному к изменению конформаций. ν_{43} , ν_{44} – деформационные колебания $\beta(\text{CCH})$ бутильного фрагмента чувствительны к конформационным

изменениям, определяемым углами φ_3 и φ_4 (см. таблицу). Поскольку конформеров, различающихся значениями угла φ_3 , согласно [1], нет, то два пика (1112, 1125 cm^{-1}) и плечо (1106 cm^{-1}) экспериментальной полосы вероятнее всего образованы колебаниями ν_{43} , ν_{44} , принадлежащими конформерам с различными значениями угла φ_4 (см. рис. 4). Это положение не противоречит результатам РСА [1], согласно которым в образце присутствуют конформеры с различными значениями угла φ_4 . Из результатов расчета (см. рис. 4, б) следует, что лучшее согласие с измеренным спектром дает суперпозиция спектров конформеров с углами $\varphi_4 = 0^\circ$ и -41°, а не с $\varphi_4 = -41^\circ$ и -98°, установленными в [1] с невысокой достоверностью.

При нагревании кристаллического образца от 28 до 50°С он переходит в изотропную жидкость. При этом трансформация ИК спектров определяется только незначительными изменениями интенсивности и малым уширением полос (см. рис. 2–4). Их частотные положения чувствительные, согласно расчету, к конформационным изменениям стабильны и при переходе в жидкое состояние (при 46.5°С) и при дальнейшем нагревании до 50°С. Известно, что энергетический барьер вращения вокруг одиночных связей С-



С бутана ниже энергии теплового движения молекул при комнатной температуре ($t = 25^\circ\text{C}$). Поэтому в жидком 4ЦБ при изменении температур в интервале $46.5\text{--}50^\circ\text{C}$ конформационная подвижность бутильного фрагмента молекулы может проявляться. Однако стабильность частотного положения максимумов конформационно чувствительных полос спектра при нагревании кристаллического и жидкого 4ЦБ не подтверждает этого (см. рис. 2–4). Следовательно, при нагревании ТК от 28 до 50°C и жидкости от 46.5 до 50°C конформационной состав образца 4ЦБ не изменяется. Конформационная мобильность жидкости остается ограниченной, как и в кристалле. Однако незначительные изменения интенсивностей отдельных полос ИК спектра 4ЦБ при переходе ТК-жидкость не исключают возможности конформационных переходов между ранее существовавшими в образце конформациями.

Выводы

В исследованном интервале температур $28\text{--}70^\circ\text{C}$ в кристаллической и жидкой фазе конформационный состав 4ЦБ не однородный.

При нагревании от 28 до 50°C (кристалл) и от 46.5 до 50°C (жидкость) конформационной состав образца остается одинаковым. Конформационная мобильность, связанная с внутренним вращением вокруг одинарных С-С-связей АР, в жидком 4ЦБ при изменении температуры от 46.5 до 50°C остается ограниченной, как и для кристалла.

В жидком состоянии при температурах $55\text{--}70^\circ\text{C}$ возможны конформер 1 с углами $\varphi_1 = 40.5^\circ$, $\varphi_2 = -8^\circ$, $\varphi_3 = -5^\circ$, $\varphi_4 = -41^\circ$, $\varphi_5 = 0^\circ$ и конформер 2 с углами $\varphi_1 = 70^\circ$, $\varphi_2 = \varphi_3 = \varphi_4 = \varphi_5 = 0^\circ$.

При нагревании от 50 до 55°C жидкого 4ЦБ установлено изменение конформации, определяемое поворотом пропильного фрагмента на $5\text{--}10^\circ$ относительно нулевого (транс-) положения.

В кристаллическом 4ЦБ присутствуют конформеры, различающиеся углом ориентации (φ_4) концевой этильной группы. Наиболее вероятно существование конформеров с углами φ_4 , равными 0° и -41° .

Библиографический список

1. Vani G. V. Crystal and Molecular Structure of Nematogenic 4'-n-butyl-4-cyanobiphenyl (4CB) // *Molec. Crystals Liq. Crystals*. 1983. Vol.99. P.21–27.
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 // *Журн. структ. 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 // *Журн. структ. химии*. 2004. Т.45, №3. С.398–405.
4. Бабков Л.М., Гнатюк И.И., Пучковская Г.А., Трухачёв С.В. Особенности строения и межмолекулярного взаимодействия в 4-н-алкил-4'-цианобифенилах по данным ИК спектроскопии // *Журн. структ. химии*. 2006. Т.47, №1. 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 // *J. Mol. Struct*. 2005. Vol.744–747. P.425–432.
6. Волькенштейн М.А., Грибов Л.А., Еляшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
7. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
8. Грибов Л.А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. 400 с.
9. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М.: Наука, 1989. 160 с.
10. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Таблицы для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1979. 196 с.
11. Тодоровский А.Т., Плоткин С.Я. Расчет спектрального распределения коэффициента поглощения фенилацетонитрилов // *Журн. структ. химии*. 1991. Т.32, №1. С.68–72.
12. Попов Е.М., Роцункин В.П. Силовые и электрооптические параметры ацетонитрила // *Оптика и спектроскопия*. 1963. Вып.2. С.166–173.
13. Бабков Л.М., Элькин П.М., Гнатюк И.И., Кукиельский Ж.И., Пучковская Г.А., Успенский К.Е. Квантовомеханическое исследование молекулы этилцианобифенила // *Проблемы оптической физики: Материалы 7-й Междунар. молодеж. науч. школы по оптике, лазерной физике и биофизике*. Саратов, 2003. Кн.1. С.112–116.
14. Зотов С.Н., Березин К.В., Нечаев В.В. Инфракрасный спектр и структура молекулы 4-пропилокси-4'-цианобифенила // *Журн. физ. химии*. 2004. Т.78, №11. С.2027–2034.
15. Зотов С.Н., Березин К.В., Нечаев В.В. Экспериментальное и теоретическое исследование ИК спектра 4-амилилокси-4'-цианобифенила // *Оптика и спектроскопия*. 2004. Т.96, №3. С.380–287.