

М.Е. АГЕЛЬМЕНЕВ, З.М. МУЛДАХМЕТОВ,
С.М. БРАТУХИН, В.В. ПОЛИКАРПОВ, О.А. ЯКОВЛЕВА

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК СПЕКТРОВ НЕПЛОСКИХ АРИЛПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ ФЕНОЛОВ

С помощью программы LADY выполнен расчет и анализ ИК спектров поглощения мезогенных кристаллов на основе галогензамещенных арилпропаргиловых эфиров о-нитрофенолов (АПЭФ). Получены значения силовых постоянных, потенциалов межатомного взаимодействия валентно несвязанных атомов, удовлетворительно описывающие экспериментальные ИК спектры. Данна интерпретация соответствующих полос спектров поглощения. Выяснено влияние типа замещения на силовое поле отдельных молекул в кристаллах АПЭФ.

С помощью программы LADY было проведено моделирование ИК спектров 3 АПЭФ соединений, содержащих нитрогруппу в *ортоположении* и галоген в *пара-положении*:

- фенилпропаргилового эфира *o*-нитро *n*-хлорфенола (ФЭоЧ);
- фенилпропаргилового эфира *o*-нитро *n*-бромфенола (ФЭоБ);
- фенилпропаргилового эфира *o*-нитро *n*-фторфенола (ФЭоФ).

Моделирование осуществлялось как в [1-2].

Первоначальные значения силовых постоянных для отдельных фрагментов каждой сложной молекулы АПЭФ были взяты из предыдущих расчетов схожих молекул, а также из литературных источников [179] для группы NO_2 .

На первом этапе проводилась работа по подбору параметров элементарных ячеек, а также пространственных групп симметрии, позволяющих получить правильное расположение молекул внутри ячеек.

Были опробованы разные пространственные группы симметрии и найдены наиболее подходящие для расчетов: A11a, B11n, C1c1. Параметры

элементарной ячейки $a=20$, $b=15$, $c=10$ E, $\beta=\gamma=\alpha=90^\circ$. При использовании этих групп симметрии в каждой ячейке молекулы располагались антипараллельно таким образом, чтобы бензольное кольцо одной молекулы пространственно перекрывалось с бензольным кольцом второй молекулы.

Были проведены расчеты с этими пространственными группами симметрии и установлено, что максимальное различие в ИК спектре происходит в области малых волновых чисел (до 200 cm^{-1}), ответственной за колебания решетки. Поэтому для уменьшения числа расчетов моделирование проводилось с использованием пространственной группы симметрии A11a.

При моделировании колебательного спектра данных соединений потенциал взаимодействия валентно несвязанных атомов задавался в виде потенциальной функции Букингема-Ламберта (таблица 1).

На рисунке 1 показаны структуры моделируемых молекул и введенная нумерация связей для расчета.

С использованием литературных данных, а также путем моделирования более простых соеди-

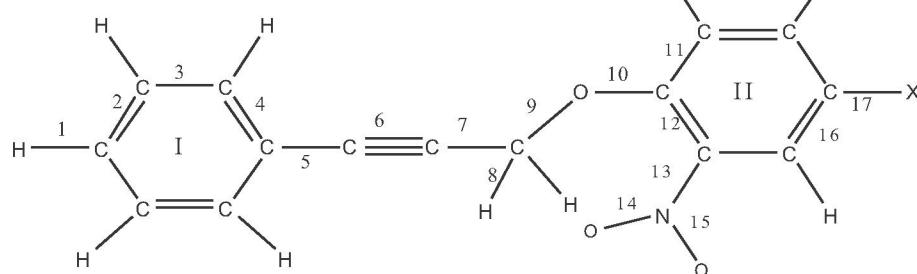


Рис. 1. Структура молекул фенилпропаргиловых эфиров *o*-нитро *n*-галогенфенолов

Таблица 1. Вид потенциальной функции и ее радиус действия для различных типов межатомных взаимодействий в молекулах АПЭФ.

Пары несвязанных атомов	Вид вандерваальсовой потенциальной функции	Радиус действия потенциала, Å
C - C	-2,5842*r ⁶ +615,618*exp(-r/0,25024)	2,8 – 20
C - H	-0,623*r ⁶ +385,434*exp(-r/0,21344)	2,7 – 20
C - O	-3,465*r ⁶ +638,6*exp(-r/0,22816)	3,2 – 20
H - H	-0,1253*r ⁶ +241,61*exp(-r/0,17664)	2 – 20
N - O	-0,9764*r ⁶ +604,1*exp(-r/0,21344)	1,5 – 20
N - H	-1,083*r ⁶ +546,48*exp(-r/0,2208)	0 – 20
N - C	-1,68*r ⁶ +575,3*exp(-r/0,23552)	2,5 – 20
O - H	-0,3332*r ⁶ +396,94*exp(-r/0,19136)	2,4 – 20
O - O	-0,8739*r ⁶ +667,37*exp(-r/0,20608)	3 – 20
C - Cl	-5,253*r ⁶ +1051,56*exp(-r/0,2576)	3 – 20
Cl - H	-1,31*r ⁶ +661,6*exp(-r/0,2208)	3 – 20
Cl - O	-3,189*r ⁶ +1093*exp(-r/0,23552)	3 – 20
Cl - Cl	-10,677*r ⁶ +1805*exp(-r/0,26496)	3 – 20
Cl - N	-3,472*r ⁶ +989,5*exp(-r/0,24288)	3 – 20
C - Br	-7,948*r ⁶ +1236,9*exp(-r/0,26864)	3 – 20
Br - H	-2,077*r ⁶ +782,46*exp(-r/0,23184)	3 – 20
Br - O	-4,948*r ⁶ +1288,37*exp(-r/0,24656)	3 – 20
Br - Br	-23,83*r ⁶ +2492,28*exp(-r/0,28704)	3 – 20
Br - N	-5,35*r ⁶ +1167,48*exp(-r/0,25392)	3 – 20
C - F	-1,358*r ⁶ +621*exp(-r/0,22448)	3 – 20
F - H	-0,292*r ⁶ +390*exp(-r/0,18768)	3 – 20
F - O	-0,7573*r ⁶ +644,35*exp(-r/0,2024)	3 – 20
F - F	-0,66*r ⁶ +626,8*exp(-r/0,19872)	3 – 20
F - N	-1,71*r ⁶ +586,8*exp(-r/0,23552)	3 – 20

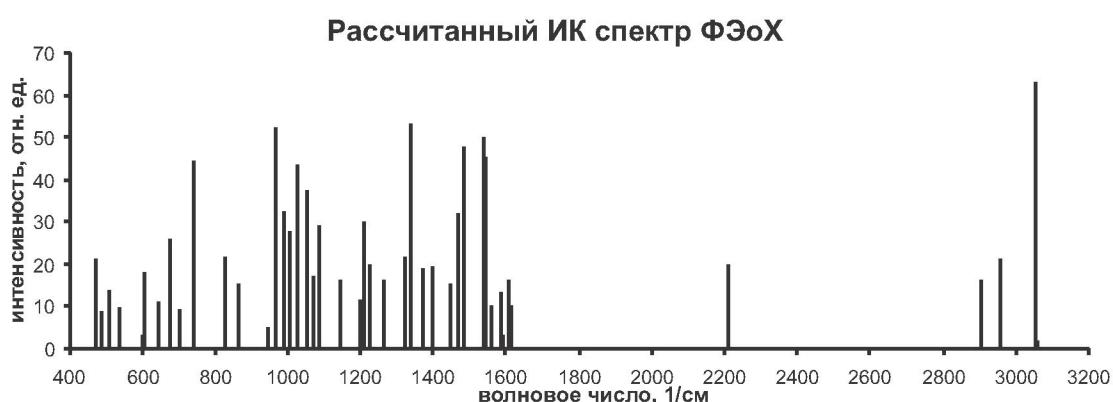


Рис. 2. ИК спектр ФЭоЧ

Таблица 2. Силовые постоянные* для молекул ФЭоЧ

Силовая пост.	Значение	Силовая пост.	Значение	Силовая пост.	Значение
	ФЭоЧ		ФЭоЧ		ФЭоЧ
K_1	5,1	$K_{10,11}$	0,8	$A_1^{1,2}$	0,121
$K_2 = K_3 = K_4$	6,9	$K_{12,13}$	0,5	$A_2^{1,2}$	0,09
K_5	5,15	$K_{13,14}$	0,98	$A_2^{2,3} = A_3^{2,3}$	0,38
K_6	14,1	$K_{14,15}$	1,5	$A_4^{4,5} = A_5^{4,5}$	0,2
K_7	6,14	$K_{16,17}$	0,5	$A_5^{5,6} = A_6^{5,6}$	0,02
K_8	4,75	H_1^2	0,218	$A_6^{6,7} = A_7^{6,7}$	0,02
K_9	5,9	H_2^3	0,535	$A_7^{7,8}$	0,32
K_{10}	5,95	H_4^5	0,05	$A_8^{7,8}$	0,28
K_{13}	4,916	H_6^5	0,064	$A_8^{8,8}$	0,244
K_{14}	8,9	H_6^7	0,064	$A_8^{8,9}$	0,22
K_{17}	3,784	H_7^8	0,1	$A_9^{8,9}$	0,08
$K_{1,2}$	0,43	H_7^9	0,5	$A_9^{9,10}$	0,2
$K_{2,3}$	0,88	H_8^8	0,01	$A_{10}^{9,10}$	0,25
$K_{4,5}$	0,9	H_8^9	0,4	$A_{10}^{10,11}$	0,38
$K_{5,6}$	0,32	H_9^{10}	0,15	$A_{12}^{12,13}$	0,1
$K_{6,7}$	0,32	H_{10}^{11}	0,45	$A_{12}^{13,14}$	0,9
$K_{7,8}$	0,58	H_{12}^{13}	0,43	$A_{13}^{13,14}$	0,38
$K_{8,8}$	0,6	H_{13}^{14}	0,5	$A_{14}^{14,15}$	0,45
$K_{8,9}$	0,32	H_{13}^{15}	0,75	$A_{14}^{16,17}$	0,21
$K_{9,10}$	1,05	H_{14}^{17}	0,18	$A_{16}^{16,17}$	0,559
		H_{16}^{17}		$A_{17}^{16,17}$	

Таблица 3. Силовые постоянные для молекул ФЭоБ и ФЭоФ

Силовая пост.	Значение		Силовая пост.	Значение		Силовая пост.	Значение	
	ФЭоБ	ФЭоФ		ФЭоБ	ФЭоФ		ФЭоБ	ФЭоФ
K_1	5,15	5,15	$K_{10,11}$	0,8	0,8	$A_1^{1,2}$	0,121	0,121
$K_2 = K_3 = K_4$	6,85	6,85	$K_{12,13}$	0,5	0,5	$A_2^{1,2}$	0,1	0,1
K_5	5,15	5,15	$K_{13,14}$	0,96	0,96	$A_2^{2,3} = A_3^{2,3}$	0,4	0,4
K_6	14,37	14,35	$K_{14,15}$	1,45	1,45	$A_4^{4,5} = A_5^{4,5}$	0,2	0,2
K_7	6,14	6,14	$K_{16,17}$	0,6	0,9	$A_5^{5,6} = A_6^{5,6}$	0,02	0,02
K_8	4,65	4,62	H_1^2	0,218	0,218	$A_6^{6,7} = A_7^{6,7}$	0,02	0,02
K_9	5,95	5,95	H_2^3	0,535	0,535	$A_7^{7,8}$	0,3	0,3
K_{10}	5,95	5,95	H_4^5	0,05	0,05	$A_8^{7,8}$	0,28	0,28
K_{13}	4,916	4,916	H_5^6	0,064	0,064	$A_8^{8,8}$	0,244	0,244
K_{14}	8,9	8,9	H_6^7	0,064	0,064	$A_8^{8,9}$	0,22	0,22
K_{17}	4,6	6,2	H_7^8	0,1	0,1	$A_9^{8,9}$	0,08	0,08
$K_{1,2}$	0,43	0,42	H_7^9	0,4	0,5	$A_9^{9,10}$	0,23	0,2
$K_{2,3}$	0,86	0,86	H_8^8	0,019	0,01	$A_{10}^{9,10}$	0,27	0,25
$K_{4,5}$	0,9	0,9	H_8^9	0,4	0,4	$A_{10}^{10,11}$	0,38	0,38
$K_{5,6}$	0,32	0,32	H_9^{10}	0,15	0,15	$A_{12}^{12,13}$	0,1	0,1
$K_{6,7}$	0,32	0,32	H_{10}^{11}	0,5	0,5	$A_{12}^{13,14}$	0,9	0,9
$K_{7,8}$	0,57	0,57	H_{12}^{13}	0,43	0,43	$A_{13}^{13,14}$	0,4	0,4
$K_{8,8}$	0,6	0,6	H_{13}^{14}	0,5	0,5	$A_{14}^{14,15}$	0,45	0,45
$K_{8,9}$	0,32	0,32	H_{13}^{15}	0,9	0,9	$A_{14}^{16,17}$	0,35	0,6
$K_{9,10}$	1,05	1,05	H_{14}^{17}	0,064	0,32	$A_{16}^{16,17}$	0,35	0,8

нений, содержащих нитрогруппу, был получен набор силовых постоянных для описания силового поля этой группы в сложных соединениях. Затем проводилась работа по вариации всех параметров силового поля жидкокристаллических соединений

ФЭоЧ, ФЭоБ и ФЭоФ для достижения наилучшего совпадения теоретического и экспериментального спектров. На рисунках 2 и 3 приведены экспериментальный и теоретический ИК спектры молекул ФЭоЧ, ФЭоБ и ФЭоФ соответственно.

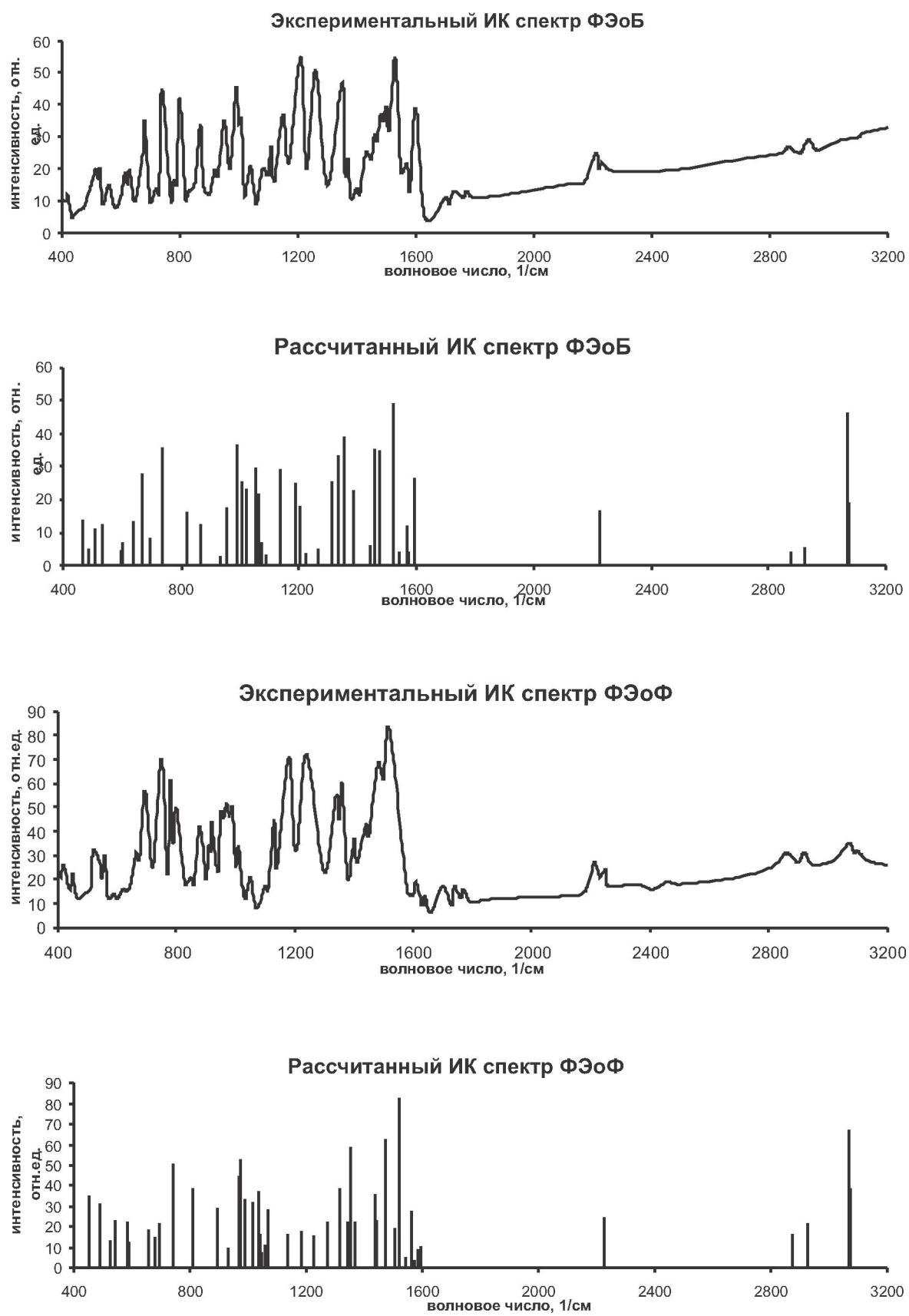


Рис. 3. ИК спектры молекул ФЭоБ и ФЭоФ

Таблица 4. Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний полос спектра поглощения ФЭоХ.

$\nu_{\text{эксп.}} (\text{см}^{-1})$	$\nu_{\text{расч.}} (\text{см}^{-1})$	Отнесение
3070 – 3030	3060-3054	$\text{HCH}_{\text{бенз. кольцо I и II}}$ (100)
2960	2960	$\text{HCH}_{\text{группы CH}_2 \text{ антисимм.}}$ (100)
2900	2904	$\text{HCH}_{\text{группы CH}_2 \text{ симм.}}$ (100)
2240 – 2210	2211	$\text{HCC}_{\text{тройная связь}}$ (78), HCC_7 (12), HCC_5 (10)
1620-1580	1611	HCC_1 (80), dCCH_1 (8), HCC_5 (7)
	1605	HCC_1 (78), dCCH_1 (21)
	1590	HCC_1 (100)
	1584	HCC_1 (100)
1560-1530	1563	HCC_1 (92), dCCH_1 (8)
	1544	$\text{HNO}_{\text{группы NO}_2 \text{ антисимм.}}$ (49), HCC_1 (43), dONC (8)
	1538	$\text{HNO}_{\text{группы NO}_2 \text{ антисимм.}}$ (58), HCC_1 (34), dONC (8)
1500-1450	1486	HCC_1 (36), dCCH_1 (30), HCO_{10} (20), dCCC_1 (13)
	1467	HCC_1 (50), dCCH_1 (28), dCCC_1 (12), HCC_5 (10)
1440	1444	$\text{dCHN}_{\text{CH}_2}$ (82), dCCH_{78} (12)
1380-1300	1373	HCC_1 (50), HCN (20), dCCC_1 (13), HNO (11)
	1340	$\text{HNO}_{\text{группы NO}_2 \text{ симм.}}$ (53), $\text{dONO}_{\text{NO}_2}$ (22), HCN (18)
	1324	HCO_9 (30), HCC_1 (17), HCO_{10} (14), dCCH_{78} (12), HCC_7 (9)
	1260	HCC_5 (21), HCC_7 (20), dCCH_1 (18), dCCC_1 (14), HCCl (12), HCO_{10} (8)
1230-1170	1226	dCCH_1 (92)
	1211	dCCH_1 (44), HCO_9 (17), dCCH_{78} (9)
	1201	HCC_1 (30), dCCH_1 (23), HCO_9 (9), HCCl (7)
1150-1030	1144	dCCH_1 (25), dCCC_1 (20), HCC_1 (14), HCO_{10} (7)
	1088	dCCH_1 (85), HCC_1 (10)
	1085	dCCH_1 (54), HCC_1 (28)
	1054	dCCH_1 (36), HCC_1 (29), dCCC_1 (14), HCN (10)
1030-1000	1024	dCCH_{78} (85), dHCO (13)
	1007	dCCH_1 (49), HCC_1 (38), dCCC_1 (9)
	950	dCCH_{78} (30), dHCO (22), HCO_9 (18)
880	866	dCCC_1 (32), dCCCl (18), HCCl (17), HCN (12), dONC (9)
810	826	HCC_1 (19), dONC (16), $\text{dONO}_{\text{NO}_2}$ (12), HCO_{10} (12), HCN (12), dSOC (10)
760	743	$\text{dONO}_{\text{NO}_2}$ (31), dONC (12), HCCl (8)
710	702	dCCC_1 (31), HCC_5 (12), HCC_1 (11)
680	675	dHCO (84), dCCH_{78} (14)
640	642	dCCC_1 (33), HCC_1 (10), HCCl (8)
540-455	539	dONC (58), dCCN (6), dOCC_1 (6)
	509	dONC (30), dOCC_1 (10), dSOC (9), dCCN (7)
	471	dOCC_1 (20), dOCC_{79} (13), dCCN (5), dCCC_1 (5)
-	218	dCCC_1 (48)

В таблицах 2 и 3 представлены наборы си-ловых постоянных, соответствующих приведенным теоретическим ИК спектрам.

Рассчитанные колебательные частоты достаточно хорошо соответствуют экспериментальным и позволяют провести детальную интерпретацию спектральных полос. Эта информация с указанием распределения потенциальной энергии (РПЭ) колебаний по естественным координатам для ФЭоХ, ФЭоБ и ФЭоФ дана в таблицах 4-6 соответственно.

В высокочастотной области ($\sim 3000 \text{ см}^{-1}$) в каждом спектре имеются несколько полос погло-

щания, перекрывающихся между собой. Они соответствуют колебаниям связей C-H бензольных колец. По две полосы в каждом экспериментальном ИК спектре поглощения с частотами в областях $2960-2920 \text{ см}^{-1}$ и $2900-2800 \text{ см}^{-1}$ были отнесены к антисимметричному и симметричному колебаниям метиленовой группы CH_2 соответственно.

В спектральной области $2200 - 2270 \text{ см}^{-1}$ соответствующие полосы были интерпретированы как колебания растяжения связи $\text{C}\equiv\text{C}$. Заметно, однако, что в случае фенилпропаргилового эфира *n*-нитрофенола (ФЭН) [1] частота колеба-

Таблица 5. Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний полос спектра поглощения ФЭоБ.

$\nu_{\text{эксп.}} (\text{см}^{-1})$	$\nu_{\text{расч.}} (\text{см}^{-1})$	Отнесение
3080 – 3060	3075-3069	$\text{hCH}_{\text{бенз. кольцо I и II}}$ (100)
2930	2926	$\text{hCH}_{\text{группы CH2 антисимм.}}$ (100)
2860	2865	$\text{hCH}_{\text{группы CH2 симм.}}$ (100)
2250 – 2210	2228	$\text{hCC}_{\text{группы CH2 симм.}}$ (78), $\text{hCC}_7(12)$, $\text{hCC}_5(10)$
1630 – 1580	1596	$\text{hCC}_1(79)$, $\text{dCCH}_1(9)$, $\text{hCC}_5(8)$
	1594	$\text{hCC}_{\text{II}}(86)$, $\text{dCCC}_{\text{II}}(10)$
1580-1550	1573	$\text{hCC}_1(100)$
1550-1510	1524	$\text{hNO}_{\text{группы NO2 антисимм.}}$ (48), $\text{hCC}_{\text{II}}(44)$, $\text{dONC}(8)$
	1521	$\text{hNO}_{\text{группы NO2 антисимм.}}$ (60), $\text{hCC}_{\text{II}}(31)$, $\text{dONC}(9)$
1480-1450	1475	$\text{hCC}_{\text{II}}(46)$, $\text{hCO}_{10}(22)$, $\text{dCCH}_{\text{II}}(18)$, $\text{dCCC}_{\text{II}}(14)$
	1457	$\text{hCC}_1(36)$, $\text{dCCH}_1(35)$, $\text{dCCC}_1(10)$, $\text{hCC}_5(9)$
	1430	1442 dCHN_{CH2} (76), $\text{dCCH}_{78}(10)$
1400-1360	1387	$\text{hCC}_1(43)$, $\text{dCCH}_1(42)$, $\text{dCCC}_1(15)$
	1359	$\text{hNO}_{\text{группы NO2 симм.}}$ (48), $\text{hCN}(25)$, $\text{dONO}_{\text{NO2}}(21)$
	1260	1263 $\text{hCC}_7(20)$, $\text{hCC}_5(20)$, $\text{dCCH}_1(16)$, $\text{hCO}_{10}(8)$
1230-1200	1226	$\text{dCCH}_1(74)$
	1207	$\text{hCC}_{\text{II}}(27)$, $\text{hCO}_9(20)$, $\text{dCCH}_{78}(10)$
1150	1142	$\text{dCCH}_{\text{II}}(34)$, $\text{dCCC}_{\text{II}}(15)$, $\text{hCC}_{\text{II}}(11)$, $\text{dCCH}_{78}(7)$
1100-1060	1075	$\text{dCCH}_1(62)$, $\text{hCC}_1(15)$, $\text{dCCC}_1(10)$
	1065	$\text{dCCH}_{\text{II}}(59)$, $\text{hCC}_{\text{II}}(25)$
1060-1040	1052	$\text{dCCH}_{\text{II}}(36)$, $\text{hCC}_{\text{II}}(18)$, $\text{hCN}(14)$, $\text{dCCC}_{\text{II}}(12)$
1040-970	1023	$\text{hCC}_1(41)$, $\text{hCC}_7(25)$, $\text{dOCC}_{79}(11)$
	1011	$\text{dCCH}_{78}(86)$, $\text{dHCO}(12)$
950	955	$\text{dCCH}_{78}(29)$, $\text{dHCO}(22)$, $\text{hCO}_9(18)$
920	938	$\text{dCCH}_1(56)$, $\text{hCC}_1(12)$, $\text{dCCH}_1(10)$
870	865	$\text{dCCC}_{\text{II}}(29)$, $\text{hCC}_{\text{II}}(15)$, $\text{hCBr}(14)$, $\text{hCN}(13)$, $\text{dCCBr}(11)$, $\text{dONC}(9)$
800	822	$\text{hCC}_{\text{II}}(23)$, $\text{dONC}(13)$, $\text{dSOC}(12)$, $\text{hCO}_{10}(12)$, $\text{dONO}_{\text{NO2}}(9)$
740	740	$\text{dONO}_{\text{NO2}}(33)$, $\text{dONC}(16)$, $\text{dSOC}(6)$, $\text{hCBr}(5)$
680	670	$\text{dHCO}(77)$, $\text{dCCH}_{78}(11)$
645-580	635	$\text{dCCC}_{\text{II}}(127)$, $\text{dOCC}_{79}(6)$
	603	$\text{dCCC}_{45}(15)$, $\text{hCC}_1(10)$, $\text{hCC}_{\text{II}}(10)$
540-460	531	$\text{dONC}(70)$
	506	$\text{dONC}(21)$, $\text{dOCC}_{\text{II}}(15)$, $\text{dCCN}(11)$, $\text{dSOC}(9)$
	463	$\text{dOCC}_{79}(23)$, $\text{dCCC}_{45}(16)$, $\text{dOCC}_{\text{II}}(11)$, $\text{dCCC}_1(10)$
-	174	$\text{dCCBr}(52)$

ний этой связи выше, чем в случаях ФЭоЧ, ФЭоБ и ФЭоФ.

В области спектра ниже 1650 см^{-1} представлены сложные колебания, характерные для всего «скелета» молекулы. Одновременно присутствуют деформации связей С-С бензольных колец и валентных углов С-С-Н и С-С-С. В случае ФЭН [1] всегда немного выше по частоте располагаются колебания С-С связей бензольного кольца с замещением, а для молекул с галогенными заместителями наблюдается обратная зависимость. Возможно, это обусловлено наличием замещения одновременно нитрогруппой и атомами галогенов.

Полосы в областях 1550-1510 см^{-1} и 1330-1360 см^{-1} в спектрах всех изученных молекул

соответствуют антисимметричному и симметричному валентным колебаниям нитрогруппы, а деформационные колебания этой группы располагаются в области 745-650 см^{-1} . При этом в молекулах с нитрогруппой в орто-положении наблюдается небольшое увеличение данных частот колебаний по сравнению с аналогичными частотами в ФЭН [170], где замещение нитрогруппой происходит в пара-положении.

В области 1300 – 1060 см^{-1} наряду с другими большой вклад в колебания дают деформации связей эфирного мостика CO_9 и CO_{10} , а также деформации угла С-О-С.

В низкочастотной области в спектрах молекул с галогенными заместителями появляются полосы, обусловленные валентными и деформа-

Таблица 6. Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний полос спектра поглощения ФЭоФ

$\nu_{\text{эксп.}} (\text{см}^{-1})$	$\nu_{\text{расч.}} (\text{см}^{-1})$	Отнесение
3090–3070	3075-3060	нСН бенз. кольцо I и II (100)
2920	2920	нСН группы CH ₂ антисимм. (100)
2860	2860	нСН группы CH ₂ симм. (100)
2230	2227	нСС₆(79) , нСС ₇ (11), нСС ₅ (10)
1580–1500	1575	нСС ₁ (100)
	1562	нСС ₁₁ (100)
	1542	нСС ₁ (96)
	1522	нНО группы NO ₂ антисимм. (100)
	1505	нСС ₁₁ (90)
1500-1450	1476	нСС ₁₁ (50), дССН ₁₁ (20), дССС ₁₁ (15), нCF(11)
1450-1410	1444	дCHH _{CH2} (38), нСС ₁ (31), дССН ₇₈ (10)
	1436	дCHH _{CH2} (50), нСС ₁ (25), дССН ₁ (16), дССН ₇₈ (6)
1380-1350	1368	нСС ₁ (55), дССН ₁ (30), дССС ₄₅ (9), дССС ₁ (6)
	1355	нНО группы NO ₂ симм. (36), нCN(36), нСС ₁₁ (20)
1350-1300	1341	нCO ₉ (31), нСС ₁₁ (19), нCO ₁₀ (19), дССН ₇₈ (11)
	1317	нСС ₁₁ (48), нNO _{NO2} (29), дONO(12), дCCF(11)
1300-1200	1273	нСС ₁₁ (20), нCF(15) , нCO ₉ (11), дССН ₇₈ (10), нCO ₁₀ (7)
	1229	дССН ₁ (16), нСС ₅ (16), нСС ₁ (14), нCF(9), нCO ₉ (8)
1200-1140	1187	дССН ₁₁ (35), нCO ₁₀ (12), дССС ₁₁ (9), дССН ₇₈ (8), дHCO(5)
	1186	дССН ₁ (88)
1130	1137	дССН ₁₁ (58), нСС ₁₁ (14), дССС ₁₁ (10)
1070-1030	1067	дССН ₁₁ (46), нCN(16), нСС ₁₁ (14), нCF(8)
	1059	дССН ₁ (86), нСС ₁ (6)
	1047	дССН ₇₈ (81), дHCO(16)
	1045	дССН ₁ (75), нСС ₁ (12)
	1040	дССН ₁₁ (52), нСС ₁₁ (18), дССС ₁₁ (9), нCN(6)
1010	1016	нСС ₁ (52), нСС ₇ (21)
1000-950	990	дССН ₁ (52), нСС ₁ (32), дССС ₁ (8)
	976	дССН ₇₈ (18), нCO ₉ (15), дHCO(15), нСС ₁ (11), дССН ₁₁ (11)
	967	дССН ₁ (20), нСС ₁ (19), нСС ₇ (15), нCO ₉ (14)
920	932	дССС ₁ (58), дССН ₁ (20), нСС ₁ (7)
880	893	нСС ₁₁ (39), нCF(19), дCCF(15), дССН ₁₁ (12)
800	813	дSOC(23), нСС ₁₁ (19), дHCO(15), нCO ₁₀ (14)
750	741	дONO _{NO2} (38), дONC(32), нCN(9), нNO _{NO2} (8)
695	697	дССС ₁ (37), нСС ₅ (14), нСС ₁ (12), дOCC ₇₉ (10)
665	678	дHCO(36), дССС ₁₁ (10), дOCC ₇₉ (6), дССС ₆₇ (6)
	659	дССС ₁₁ (38), дONO(11), нСС ₁₁ (7), нCF(5)
600-495	583	дССС ₅₆ (18), дССС ₆₇ (12), дOCC ₇₉ (12), дССС ₄₅ (11), дHCO(10)
	543	дOCC ₁₁ (23), дCCF(15), дССС ₄₅ (9), дOCC ₇₉ (8), дCCN(6)
	530	дONC(88)
	490	дOCC ₇₉ (19), дССС ₄₅ (15), дCCF(7), дHCO(6), дССС ₁₁ (6)
450	456	дCCF(31), дССС ₁₁ (18), дSOC(10), дCCN(7), дHCO(6)

ционными колебаниями связи C-H. Растворение связи C-Cl дает максимальный вклад в полосы 1265 см⁻¹ (12%) и 866 см⁻¹ (17%), C-Br - 865 см⁻¹ (14%) см⁻¹, а C-F – 1229 см⁻¹ (9%) и 893 см⁻¹ (19%). Деформационному колебанию C-C-F соответствует полоса 450 см⁻¹ (31%).

На основании расчета распределения потенциальной энергии можно сделать вывод о тенденции изменения спектра кристаллов АПЭФ при замещении атомов бензольного кольца на нитрогруппу и атомы галогенов. Хотя, в общем, эти

спектры имеют схожее распределение потенциальной энергии по колебаниям, однако, в случае молекул с замещением нитрогруппой в *ортого*-положении происходит некоторое изменение силового поля группы NO₂, а также эфирного мостика. Так, как видно из таблиц 4 и 5, в молекулах с нитрогруппой в *ортого*-положении силовые постоянные связей CO₉ и CO₁₀ уменьшаются на 0,3 – 0,5 мдин/А по сравнению с молекулой ФЭН.

Присутствие других достаточно объемных групп также влияет и на силовое поле нитрогрупп-

пы: увеличивается силовая постоянная деформации валентного угла O-N-O на 0,15-0,2 мдин/Е. При этом в большее число полос дают вклады деформационные колебания дCCH₇₈, дОСC₇₉ и дОСC.

Как видно из таблиц 2 и 3, наличие нитро-группы вблизи метиленовой группы не оказывает большого влияния на силовые постоянные растяжения связей C-H и деформации валентного угла H-C-H.

Таким образом, в результате проведенных исследований для ФЭоХ, ФЭоБ и ФЭоФ были получены значения силовых постоянных, потенциалов межатомного взаимодействия валентно несвязанных атомов, удовлетворительно описывающих экспериментальные ИК спектры. Это позволило дать интерпретацию полос спектров поглощения этих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Яковлева О.А.// Ж.прикл. спектр. 2009. Т.76, №5. С.682-691.

2. Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Яковлева О.А.// Известия НАН РК. Серия хим. 2009. №4. С.68-74.

Резюме

LADY бағдарламасының көмегімен галоген бар о-нитрофенолдардың арилпропаргил эфирилерінің (ФАПЭ) негізіндегі мезогенді кристалдарды сіңірудің ИК спектрінін анализі және есептеуі орындалған. Тәжірибелі ИК спектрлерін ойдағыдай сипаттайтын күштің тұрақтылығының, валенттілікпен байланыспаған атомдарының атомаралық өзара әрекеттесуінің әлеуеті анықталды. Сіңіру спектрлерінің сәйкес сзықтарының түсіндірілуі берілді. Орын басу типінің ФАПЭ кристалдарындағы молекулалардың күш майданына тигізетін әсері анықталды.

Summary

The calculation and analysis of the IR absorption spectra of the mesogen crystals on the basis of halogen substituted arylpropargyl ethers of o -nitrophenols (APEP) by means of the LADY program were done. The values of force constants, potentials of internuclear interaction of the atoms that are not connected in valency, which are well describes the experimental infrared spectra were found. The interpretation of the corresponding bands of the absorption spectra was given. The influence of the substitution type on a force field of the separate molecules in crystals APEP was found.

Институт органического
синтеза и углехимии,
г. Караганда

Поступила 19.08.2010 ж.