

УДК 539.6:539.22

**Назаров А.П., Барабанова Н.Н., Богданов Д.Л., Беляев В.В., Дадиванян А.К.**

*Московский государственный областной университет*

## **АНИЗОТРОПИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ДИМЕРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

*Аннотация.* Обнаружен эффект экзальтации поляризуемости молекулы при образовании водородных связей в димере. Выявлена зависимость изменения анизотропии поляризуемости при димеризации от средней поляризуемости молекулы. Определена анизотропия поляризуемости водородной связи.

*Ключевые слова:* поляризуемость, анизотропия электронной поляризуемости, водородная связь, сопряжение.

***A. Nazarov, N. Barabanova, D. Bogdanov, V. Belyaev, A. Dadivanyan***

*Moscow State Regional University*

## **ELECTRONIC POLARIZATION ANISOTROPY OF CARBOXYLIC ACIDS DIMERS**

*Abstract.* The effect of exaltation of electronic polarization of a molecule in the process of the formation of hydrogen bonds in a dimer has been discovered. The correlation between the change in the electronic polarization anisotropy in dimerization and the mean anisotropy of the molecule has been found. The electronic polarization anisotropy of the hydrogen bond has been determined.

*Key words:* polarization, electronic polarization anisotropy, hydrogen bond, conjugation.

Одной из основных характеристик молекулы является ее электронная поляризуемость. Поляризуемостью в значительной мере определяется поведение молекул в электрическом поле, она играет ключевую роль в индукционных и дисперсионных взаимодействиях. Анизотропией оптической поляризуемости определяется ориентация молекул в электромагнитных полях с частотой выше  $10^{12}$  Гц. Анизотропия оптической поляризуемости определяет двойное лучепреломление света.

Исследование анизотропии поляризуемости позволяет определить структуру молекул.

Сильное влияние как на величину, так и на анизотропию поляризуемости оказывает сопряжение валентных связей, в частности, именно сопряжением связей объясняется высокая проводимость углерода, близкая к проводимости металлов. Соединения с сопряженной связью широко применяются в современной науке и технологиях, в частности, азокрасители используются в нелинейной оптике, лазерах с перестраиваемой частотой, квантовой электронике, оптоэлектронных устройствах. Азокрасители используются для создания ориентированных жидких кристаллов. Следует отметить, что этот метод ориентирования ЖК, будучи неконтактным, является наиболее перспективным.

Несмотря на то, что в ряде работ исследовано влияние межмолекулярных взаимодействий на передачу сопряжения химической связи [1], до последнего времени нет сведений о влиянии передачи сопряжения связей через межмолекулярные взаимодействия на анизотропию электронной поляризуемости молекул. В ряде работ было показано, что анизотропия поляризуемости макромолекул в растворе зависит от анизотропии поляризуемости молекул растворителя, но этот эффект связан не с экзальтацией поляризуемости, а с ближним ориентационным порядком полимер – растворитель (корреляция ориентаций макромолекулярных цепей и молекул растворителя) [2–4].

Цель настоящей работы – выявить влияние межмолекулярных взаимодействий на передачу сопряжения химических связей и анизотропию электронной поляризуемости молекул. В связи с тем, что энергия образования водородной связи больше энергии других межмолекулярных взаимодействий, нами были исследованы поляризуемости молекул изомеров карбоновых кислот, в основном, различных ароматических соединений, в которых влияние сопряжения связей на поляризуемость проявляется наиболее сильно: бензойной кислоты, карбоновой кислоты с остатком антрацена ( $\text{antrcooh}$ ), карбоновой кислоты с остатком пирена ( $\text{purgcooh}$ ) и 1, 3, 5 – трибензойной кислоты ( $\text{bnz}(\text{cooh})_3$ ), а также муравьиной кислоты ( $\text{hcooh}$ ). Структурные формулы оптимизированных по энергии димеров соединений приведены на рисунке 1.

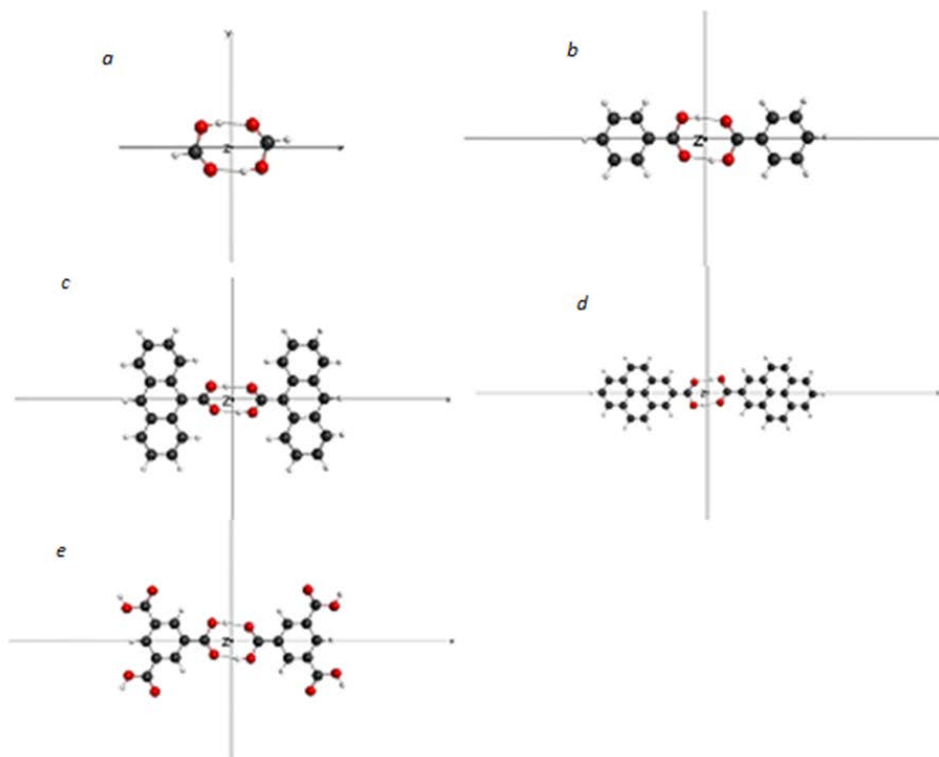


Рис. 1. Димеры соединений с ориентацией водородной связи вдоль оси x. а - муравьиная кислота, b - бензойная кислота, с - antrcooh, d - pyrcooh, e - bnz(cooh)<sub>3</sub>.

Поляризуемости молекул и димеров определялись методом Хартри-Фока по программе GAMESS [5]. Компоненты тензора поляризуемости мономеров М и димеров D  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ , средняя поляризуемость  $\alpha_{avg}$ , разность  $\Delta = \alpha(\text{димера}) - 2\alpha(\text{мономера})$  и относительное изменение анизотропии поляризуемости  $\delta$  исследованных соединений приведены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, при димеризации происходит значительная экзальтация поляризуемости соединений, содержащих радикалы ароматических соединений. При этом существенно изменяются компоненты поляризуемости в плоскости молекул, в то время как поляризуемости в направлении, перпендикулярном плоскости молекул, меняются незначительно.

Таблица 1

## Данные по поляризуемости

|                        |          | $\alpha_{xx}$ |        | $\alpha_{yy}$ |        | $\alpha_{zz}$ |       | $\alpha_{avg}$ |
|------------------------|----------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|-------|----------------|
| bnzcooh                | M        | 140,43        | 140,43 | 117,38        | 117,38 | 34,66         | 34,66 | 97,49          |
|                        | D        | 313,14        |        | 225,82        |        | 68,33         |       | 202,43         |
|                        | $\Delta$ | 32,28         |        | -8,94         |        | -0,99         |       | 7,45           |
|                        | $\delta$ | 0,103084882   |        | -0,039589053  |        | -0,014488512  |       | 0,036803       |
| hcooh                  | M        | 23,46         | 23,46  | 28,48         | 28,48  | 9,87          | 9,87  | 20,61          |
|                        | D        | 54,52         |        | 51,03         |        | 19,67         |       | 41,51          |
|                        | $\Delta$ | 7,6           |        | -5,93         |        | -0,07         |       | 0,29           |
|                        | $\delta$ | 0,139398386   |        | -0,116206153  |        | -0,003558719  |       | 0,006986       |
| antrcooh               | M        | 249,22        | 249,22 | 363,67        | 363,67 | 73,58         | 73,58 | 228,8          |
|                        | D        | 555,33        |        | 702,98        |        | 144,16        |       | 467,5          |
|                        | $\Delta$ | 56,89         |        | -24,36        |        | -3            |       | 9,9            |
|                        | $\delta$ | 0,102443592   |        | -0,034652479  |        | -0,020810211  |       | 0,021176       |
| pyrcooh                | M        | 426,01        | 426,01 | 272,42        | 272,42 | 71,89         | 71,89 | 256,77         |
|                        | D        | 932,49        |        | 532,28        |        | 142,43        |       | 535,73         |
|                        | $\Delta$ | 80,47         |        | -12,56        |        | -1,35         |       | 22,19          |
|                        | $\delta$ | 0,086295832   |        | -0,023596603  |        | -0,00947834   |       | 0,04142        |
| bnz(cooh) <sub>3</sub> | M        | 179,1         | 179,1  | 191,1         | 191,1  | 49,8          | 49,8  | 140            |
|                        | D        | 396,4         | 396,4  | 369,3         | 369,3  | 98,4          | 98,4  | 288            |
|                        | $\Delta$ | 38,2          |        | -12,9         |        | -1,2          |       | 8              |
|                        | $\delta$ | 0,096367306   |        | -0,03493095   |        | -0,012195122  |       | 0,027778       |

Анизотропия поляризуемости в плоскости кольца характеризуется величиной  $\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ , где  $\alpha_{xx}$  и  $\alpha_{yy}$  – соответствующие компоненты тензора поляризуемости. Ось  $x$  направлена по водородной связи.

Анализ анизотропии электронной поляризуемости ароматических соединений показал, что экзальтация поляризуемости растет с увеличением средней поляризуемости молекулы [6; 7]. Отметим, что поляризуемость и ее анизотропия некоторых из исследованных нами молекул были оценены также в [8].

Рассмотрим зависимость величины  $(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})_D - 2(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})_M$ , где индексы D и M обозначают димер и мономер, соответственно, характеризующей экзальтацию поляризуемости от средней поляризуемости мономера  $\alpha_{avg}$ .

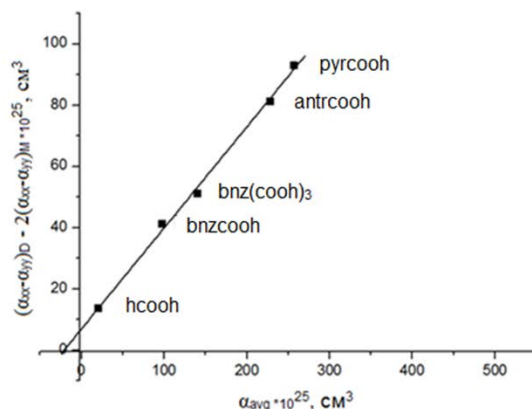


Рис. 2. Зависимость изменения анизотропии поляризуемости при димеризации от средней поляризуемости молекулы.

Как видно из рисунка 2, величина  $(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})_D - 2(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})_M$ , как и в случае внутримолекулярного сопряжения связей, растет с увеличением средней поляризуемости молекул, которая пропорциональна объему подвижной электронной системы, при этом зависимость является линейной – коэффициент корреляции равен 0,996. Такая зависимость поляризуемости димера указывает на то, что через водородную связь осуществляется передача сопряжения молекул, что и приводит к увеличению анизотропии поляризуемости димера. Кроме того, если бы экзальтация поляризуемости димера была обусловлена только изменением поляризуемости связей, прямая на рисунке 2 проходила бы через начало координат. Однако эта прямая отсекает на оси ординат отрезок, что свидетельствует о наличии анизотропии электронной поляризуемости водородной связи. Расчеты показали, что анизотропия электронной поляризуемости водородной связи равна  $3.5 \cdot 10^{-25} \text{см}^3$ .

**Выводы:**

1. Обнаружена экзальтация поляризуемости при образовании димеров карбоновых кислот.
2. Для ряда ароматических карбоновых кислот получена линейная зависимость изменения анизотропии поляризуемости при димеризации от величины средней поляризуемости соединения.
3. Найдена анизотропия поляризуемости водородной связи, которая оказалась равной  $3.5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №14-07-00574\_а и №15-37-50388 мол\_нр) и РФФИ и Правительства Московской области (проект №14-47-03608).

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Теренин А.Н., Ермолаев В.Л. Межмолекулярный перенос энергии в явлении сенсibilизированной люминесценции // Успехи физ. наук. 1956. Т. 58. С. 37–68.
2. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К., Дюжев Г.А. К вопросу об определении оптической анизотропии макромолекул // Доклады АН СССР. 1963. Т. 153. С. 1062–1064.
3. Frisman E., Dadivanyan A. Effect of solvent on the optical behaviour of macromolecules in a laminar flow // Journal of Polymer Science. Part C. 1967. V. 16. P. 1001–1007.
4. Дадиванян А.К., Грищенко А.Е., Цветков Н.В., Рюмцев Е.И. Ближний ориентационный порядок в системах полимер – растворитель // Высокомолек. соед. 2008. Б. Т. 50, № 10. С. 1870–1904.
5. Hurst G., Dupuis M., Clement E. Ab initio analytic polarizability, first and second hyperpolarizabilities of large conjugated organic molecules // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 1. P. 385–394.
6. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах и жидкостях. Л.: Изд-во. Ленингр. ун-та. 1977. С. 320.
7. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: Изд-во. Ленингр. ун-та. 1984. С. 334.
8. Беляев В.В. Определение анизотропии локального поля и параметра порядка 4-алкил-4'-алкокситоланов по рефрактометрическим данным // Журнал физической химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1088–1094.