

УДК 532.783

Н. В. Бумбина¹, О. Б. Аكوпова¹, Н. В. Усольева¹,
С. А. Знойко², В. Е. Майзлий², Г. П. Шапошников²

ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА СМЕШАННО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ-ЛИГАНДОВ

PROGNOSIS OF MESOMORPHISM FOR HETEROSUBSTITUTED METAL-FREE PHTHALOCYANINES

¹Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: n_bumbina@mail.ru

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ макрогетероциклических соединений, 153000 Иваново, Шереметевский пр-т, 7

С целью направленного синтеза мезогенных дискотических соединений выполнен молекулярный дизайн серии производных фталоцианина. Построены модели молекул 21 соединения с оптимизацией в программе HyperChem методом ММ⁺, осуществлен прогноз мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов. Установлено, что по прогнозу лишь 5 соединений из данной серии могут проявлять термотропный мезоморфизм колончатого или нематического типа. Для 16 соединений результаты прогноза соотнесены с ранее опубликованными экспериментальными данными. Из них у 13 соединений (с учетом возможного проявления латентного мезоморфизма) обнаружено соответствие прогноза и эксперимента. Достоверность прогноза установлена на уровне 81 %.

Ключевые слова: мезоген, производные фталоцианина, моделирование, прогноз мезоморфизма, молекулярные параметры.

With the aim of directed synthesis of discotic mesogenic compounds a molecular design of novel series of phthalocyanine derivatives was made. Models of 21 molecules were built and their optimization was carried out with the help of the HyperChem program using MM⁺ method. The prognosis of mesomorphism characteristic of discotic mesogens was performed. The prognosis showed that only 5 compounds from the studied series exhibit thermotropic mesomorphism of columnar or nematic type. The forecast results for 16 compounds were compared with previously published experimental data. For 13 of the 16 compounds (taking into account a possibility of latent mesomorphism existence) the agreement between predicted and experimental data was found. Thus, the accuracy of the prediction in this case is 81 %.

Key words: mesogen, phthalocyanine derivatives, simulation, mesomorphism prognosis, molecular parameters.

Данная работа является продолжением серии публикаций, посвященных прогнозированию мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов (ДМ), с помощью расчета и анализа молекулярных параметров (МР) у различных производных фталоцианина (Фц) [1–4]. Особый интерес к этой группе соединений обусловлен тем, что они достаточно хорошо изучены и находят применение в качестве красителей, катализаторов и т. п. [5–7]. В последние годы Фц нашли применение в записывающих устройствах, жидкокристаллических (ЖК) дисплеях, как фотопроводники в лазерных принтерах [8, 9]. Следует подчеркнуть, что к настоящему времени в литературе накоплен обширный материал, касающийся синтеза и свойств Фц с однорядным замещением, со-

держащих заместители различной, преимущественно алифатической природы, и относительно немного сведений встречается о смешанно-замещенных Фц, содержащих объемные заместители [1, 9–11].

Ранее прогнозирование колончатого двумерно-упорядоченного и нематического мезоморфизма с помощью расчета и анализа МР было выполнено у Фц с однородным замещением [2], а также у смешанно-замещенных никелевых и медных комплексов производных Фц [3, 4].

Настоящая работа посвящена прогнозированию мезоморфизма, характерного для ДМ, у серии смешанно-замещенных безметалльных Фц (рис. 1), а также сравнению полученных результатов с экспериментальными данными [12–15].

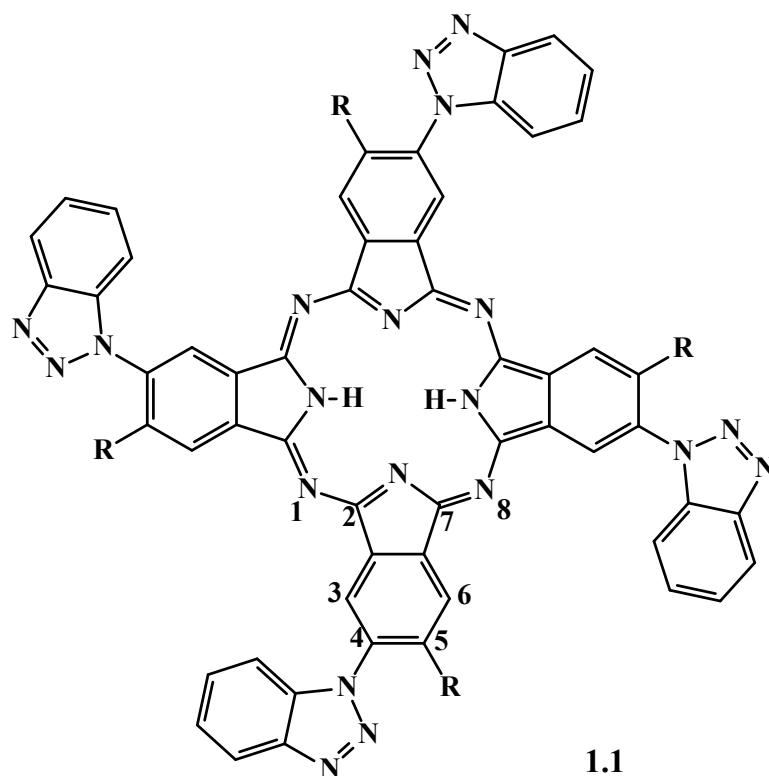


Рис. 1. Структурная формула производных Фц

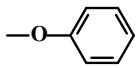
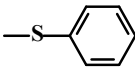
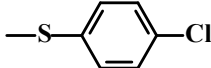
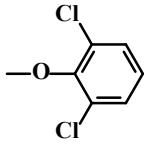
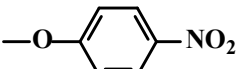
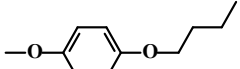
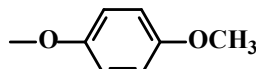
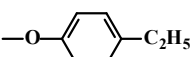
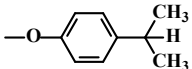
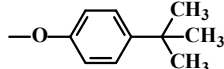
На рис. 1 приведена структурная формула смешанно-замещенных Фц, содержащих бензотриазолильные фрагменты, а также заместители, природа которых варьируется (*R*). В зависимости от строения все исследуемые соединения разделены на четыре группы.

Первая группа представлена одним соединением, у которого в *орто*-положении к фрагменту бензотриазола заместитель отсутствует (**1.1**, рис. 1).

Во вторую группу входят десять соединений, содержащих в качестве *R* замещенные окси- или сульфанилфенильные фрагменты (табл. 1).

Таблица 1

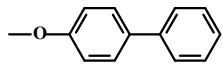
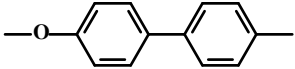
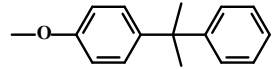
Представители 2 группы производных Фц (1.1)

R				
№	2.1	2.2	2.3	2.4
R				
№	2.5	2.6	2.7	
R				
№	2.8	2.9	2.10	

Третью группу образуют три соединения, в которых R – бифенилокси группы (табл. 2).

Таблица 2

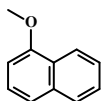
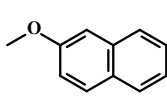
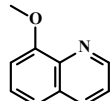
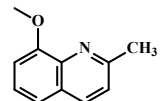
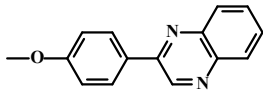
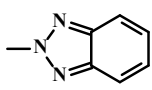
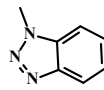
Представители 3 группы производных Фц (1.1)

R			
№	3.1	3.2	3.3

И, наконец, четвертая группа включает семь соединений, которые в качестве второго заместителя содержат нафтокси- или гетерилокси-фрагменты (табл. 3).

Таблица 3

Представители 4 группы производных Фц (1.1)

R				
№	4.1	4.2	4.3	4.4
R				
№	4.5	4.6	4.7	

Синтез ряда производных Фц (1.1) был описан в работах [12–17].

На первом этапе в пакете программ *HyperChem* с применением метода молекулярной механики (ММ⁺) проведены предварительное построение и оптимизация молекулярных моделей смешанно-замещенных Фц **1.1–4.7**, модели некоторых из них в определенной устойчивой конформации представлены на рис. 2.

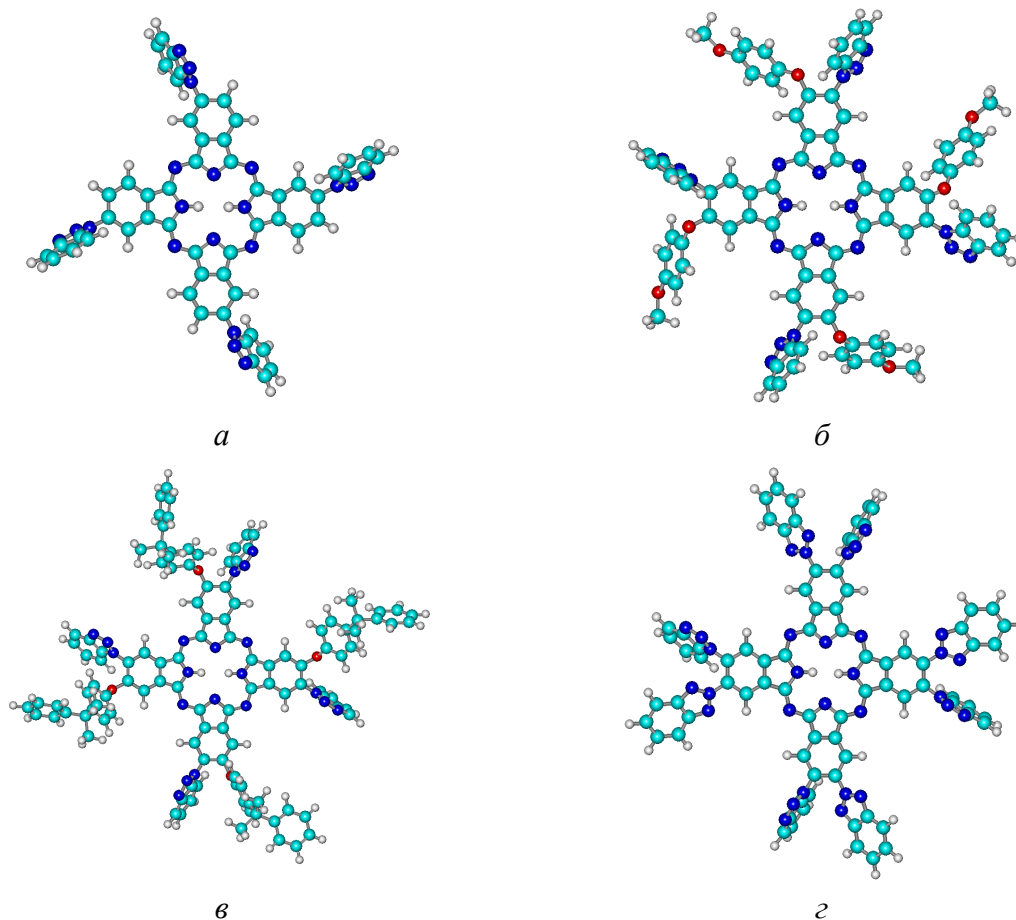


Рис. 2. Оптимизированные модели молекул производных Фц **1.1** (а), **2.7** (б), **3.3** (в) и **4.5** (г)

Непосредственно прогнозирование мезоморфизма у рассматриваемой серии смешанно-замещенных Фц заключалось в расчете и анализе МР. Из оптимизированных молекулярных моделей соединений извлекались их геометрические характеристики, необходимые для расчета МР (табл. 4–7). Прогнозирование возможности проявления мезоморфизма, характерного для ДМ, данной серией соединений осуществлялось путем сравнения расчетных значений МР с классификационным рядом (1) [8]:

$$K = 2,0-8,5; K_c = 1,0-2,6; K_p = 0,2-0,7; K_s = 0,25-1,0; \\ M_m = 0,2-0,8; M_r = 0,15-0,8; K_{ar} = 0,08-0,3 \quad (1)$$

Параметр K характеризует анизотрию молекулы в целом, а параметры K_c и K_p – центра и периферии, соответственно. Параметр K_s показывает степень замещенности центрального фрагмента периферийными заместителями. Параметр M_m учитывает соотношение масс центральной и периферийной частей молекулы. Параметр M_r учиты-

вает степень окружения центрального ядра молекулы-дискогена периферийными заместителями. Параметр K_{ar} предложен с целью учета плотности упаковки периферийных заместителей. Расчетные формулы для данных параметров, а также их применение для прогнозирования мезоморфизма у различных соединений приведены в работах [17–28]. К достоинствам данного метода относятся простота использования, малые затраты машинного времени и высокая степень достоверности прогноза (70–90 % и выше).

Таблица 4

Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма соединения 1.1

№ соединения	E _{опт} , ккал / моль	Значения молекулярных параметров						P	Э
		M _m	M _r	K _p	K	K _c	K _{ar}		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.1	91,52	1,08'	0,27	0,75*	2,77	1,01	0,17	–	–

Примечание: E_{опт} – энергия оптимизации, P – прогноз мезоморфизма, характерный для ДМ; Э – эксперимент, параметр K_s = 0,25; ' – штрихом отмечено значение МР, выходящее за границы классификационного ряда (1), * – звездочкой отмечено значение МР, близкое к граничным значениям классификационного ряда (1).

Из табл. 4 (колонки 9, 10) следует, что по результатам прогноза соединение **1.1** не способно проявлять мезоморфизм, характерный для ДМ, что согласуется с экспериментальными данными.

Таблица 5

Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма соединений 2.1–2.10

№	E _{опт} , ккал / моль	Значения молекулярных параметров						P	Э
		M _m	M _r	K _p	K	K _c	K _{ar}		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2.1	91,65	0,73	0,37	0,93'	2,57	1,33	0,33*	–	–
2.2	89,53	0,81*	0,41	0,93'	2,61	1,34	0,28	–	+
2.3	89,35	0,69	0,35	0,93'	2,47	1,34	0,28	–	–
2.4	91,32	0,54	0,27	0,93'	2,65	1,33	0,28	–	
2.5	100,29	0,59	0,30	0,91'	2,19	1,33	0,29	–	–
2.6	123,25	0,53	0,27	0,49	2,49	1,29	0,19	+	
2.7	112,86	0,63	0,32	0,76*	2,45	1,33	0,25	+/-	
2.8	104,26	0,64	0,32	0,79*	2,35	1,33	0,29	+/-	
2.9	130,14	0,60	0,30	0,79*	2,20	1,33	0,31*	+/-	–
2.10	142,09	0,56	0,28	0,76*	2,04	1,33	0,32*	+/-	+

Примечание: Пустые ячейки колонки 10 – отсутствие экспериментальных данных; параметр K_s = 0,5 для всех соединений, расшифровку остальных обозначений см. в табл. 4.

Введение в соединение **1.1** по периферии дополнительных, содержащих в своем составе или по две простые эфирные группы, или в *para*-положении бензольного кольца объемные гидрофобные заместители (табл. 5, соединения **2.6–2.10**), приводит к тому, что они более склонны к проявлению колончатого мезоморфизма, чем производные

Фц 1.1 или 2.1, 2.3–2.5. Соединения 2.7–2.10 также отнесены нами к потенциальным мезогенам, поскольку у них наблюдается незначительное отклонение одного или двух МР от граничных значений классификационного ряда (1), т. е. возможно проявление латентного (скрытого) мезоморфизма.

Таблица 6

Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма соединений 3.1–3.3

№	E _{опт} , ккал / моль	Значения молекулярных параметров						P	Э
		M _m	M _r	K _p	K	K _c	K _{ar}		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.1	142,72	0,52	0,26	0,61	2,00	1,30	0,23	+	+
3.2	151,88	0,50	0,25	0,62	2,44	1,29	0,21	+	+
3.3	133,14	0,46	0,23	0,61	2,50	1,33	0,28	+	+

Примечание: K_s = 0,5 для всех соединений этого ряда.

Из данных табл. 6 следует, что удлинение фенильного радикала у соединений 2.1–2.6 до бифенильного у – 3.1–3.3 еще лучше способствует проявлению мезоморфизма, характерного для ДМ. Положительный прогноз по мезоморфизму у этих соединений полностью подтверждается экспериментальными данными (табл. 6, колонки 9, 10).

В работах [12–15] были изучены мезоморфные свойства некоторых из рассматриваемых в этом сообщении Фц, а именно, соединений (1.1, 2.1–2.3, 2.5, 2.9, 2.10, 3.1–3.3 и 4.2–4.7). Нами было проведено соотнесение экспериментальных данных с результатами прогноза. В итоге было установлено, что в случае соединений 3.1–3.3 и 4.5 наблюдается положительный прогноз мезоморфизма, который подтверждается результатами эксперимента (у этих соединений обнаружен термотропный мезоморфизм [12, 13]). У соединений 1.1, 2.1, 2.3, 2.5 и 4.3 по данным [13–15] мезоморфных свойств не обнаружено, что также находится в хорошем согласии с результатами нашего прогноза (он отрицателен для этих структур). В результате с учетом равновероятного прогноза для соединений 2.9, 2.10, 4.2 и 4.6, т. е. скрытого (латентного) мезофазаобразования, достоверность прогноза составила 81 %. Это находится в рамках используемого нами метода [2].

Таблица 7

Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма соединений 4.1–4.7

№	E _{опт} , ккал / моль	Значения молекулярных параметров						P	Э
		M _m	M _r	K _p	K	K _c	K _{ar}		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4.1	70,63	0,58	0,29	0,93'	2,72	1,33	0,35*	–	
4.2	59,69	0,58	0,29	0,77*	2,21	1,34	0,27	+/-	+
4.3	57,82	0,58	0,29	0,93'	2,36	1,32	0,34*	–	–
4.4	77,25	0,54	0,27	0,84'	2,11	1,32	0,33*	–	+
4.5	99,71	0,44	0,22	0,53	2,00	1,32	0,20	+	+
4.6	175,39	0,54	0,27	0,74*	3,85	1,24	0,29	+/-	–
4.7	158,87	0,54	0,27	0,82'	2,74	1,24	0,33*	–	+

Примечание: K_s = 0,5 для всех соединений этой серии.

Данные табл. 7 показывают, что лишь одно соединение **4.5** по прогнозу способно проявлять мезоморфизм, характерный для ДМ. Также у соединений **4.2** и **4.6** возможно проявление латентного (скрытого) мезоморфизма, поскольку наблюдается лишь незначительное отклонение одного из параметров (K_p) от граничных значений классификационного ряда (1). Результаты прогноза согласуются с экспериментом для четырех из семи соединений этой серии. Также следует отметить, что наиболее благоприятным для проявления колончатого мезоморфизма у соединений 4 группы является введение в положение 5 фрагмента, сочетающего в себе фенильный и хиноксалиновый радикалы (табл. 3 и табл. 7, соединение **4.5**)

Выводы

Таким образом, при исследовании серии смешанно-замещенных производных Фц **1—4**, сочетающих по периферии бензотриазолильные фрагменты и заместители различной природы (**1.1, 2.1–2.10, 3.1–3.3** и **4.1–4.7**), установлено, что лишь пять соединений (**2.6, 3.1–3.3** и **4.5**) из двадцати одного способны проявлять мезоморфизм, характерный для ДМ; для шести соединений (**2.7–2.10, 4.2–4.6**) выявлен равновероятный прогноз с возможным формированием скрытой (латентной) мезофазы. Для оставшихся десяти соединений (**1.1, 2.1, 2.5, 4.1, 4.3, 4.4** и **4.7**) прогноз возможного проявления мезоморфизма является отрицательным.

Соотнесение экспериментальных данных с результатами нашего прогноза для соединений строения (**1.1, 2.1–2.3, 2.5, 2.9, 2.10, 3.1–3.3** и **4.2–4.7**), которые были ранее синтезированы и изучены их мезоморфные свойства, показало 81 % сходимость результатов прогноза и эксперимента.

Также по данным прогноза были выявлены в каждой из представленных групп производных Фц периферийные заместители в положении 5, которые способствуют проявлению мезоморфизма, характерного для ДМ: во 2 группе это пара-оксифенилалкоксильный заместитель в соединении **2.6**; в 3 группе – оксифенильный фрагмент соединений **3.1–3.3** и в 4 группе – фенилоксихиноксалиновый фрагмент соединения **4.5**.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00481а.

Список использованной литературы

1. Усольтцева Н. В., Аكوпова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольтцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.
2. Аكوпова О. Б. Закономерности связи молекулярного строения дискотических соединений с проявлением термотропного мезоморфизма : дис. ... д-ра хим. наук. Иваново, 2008. Т. 1. 502 с.
3. Бумбина Н. В., Аكوпова О. Б., Знойко С. А., Усольтцева Н. В. и др. // Сб. научных трудов SWorld. Материалы междунар. науч.-практ. конф. «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании '2012». Одесса : Черноморье, 2012. Т. 44, вып. 4. С. 64–68. 412-0132.
4. Бумбина Н. В., Аكوпова О. Б., Усольтцева Н. В., Знойко С. А. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 3. С. 63–72.
5. Базанов М. И., Шишкина О. В., Майзлиш В. Е., Петров А. В. и др. // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 8. С. 912–916.

6. *Вукoвa V. V., Usol'tseva N. V., Anan'eva G. A., Shaposhnikov G. P., Maizlish V. E.* // Изв. РАН. Сер. физика. 1998. Т. 62, № 8. С. 1647–1651.
7. *Шапошников Г. П., Майзлиш В. Е., Кулинич В. П., Воробьев Ю. Г., Исляйкин М. К.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48, № 7. С. 22–31.
8. *Вёрле Д., Шнурпфайль Г., Макаров С., Казарин А., Суворова О.* // Макрогетероциклы. 2012. Т. 5, вып. 3. С. 191–202.
9. *Шапошников Г. П., Кулинич В. П., Майзлиш В. Е.* Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / под ред. О. И. Койфмана. М. : КРАСАНД, 2012. 480 с.
10. *Усольцева Н. В.* // Успехи химии порфиринов / под ред. О. А. Голубчикова. СПб. : НИИ химии, 1999. Т. 2. С. 142–166.
11. *Усольцева Н. В., Быкова В. В., Жарникова Н. В.* // Успехи в изучении жидкокристаллических материалов / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2007. С. 4–26.
12. *Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. и др.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 1. С. 24–32.
13. *Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. и др.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 3. С. 36–47.
14. *Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Быкова В. В., Усольцева Н. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 4. С. 69–79.
15. *Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Абрамов И. Г.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55, № 12. С. 13–25.
16. *Znoyko S. A., Maizkish V. E., Shaposhnikov G. P., Filimonov S. N., Abramov I. G.* // Journal of Porphyrines and Phthalocyanines. 2008. Т. 12, № 3–6. С. 798.
17. *Знойко С. А., Камболова А. С., Майзлиш В. Е. и др.* // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 1376–1381.
18. *Акопова О. Б., Зданович С. А., Акопов А. А., Котович Л. Н., Усольцева Н. В.* // Изв. АН СССР. Сер. физика. 1997. Т. 61, № 3. С. 624–630.
19. *Акопова О. Б., Зданович С. А., Акопов Д. А. и др.* // ЖСХ. 2001. Т. 42, № 1. С. 52–61.
20. *Акопова О., Зданович С., Zemtsova O., Usol'tseva N.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. Vol. 364. P. 611–623.
21. *Фролова Т. В., Акопова О. Б., Усольцева Н. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 3. С. 23–28.
22. *Акопова О. Б., Булавкова М. Г., Груздев М. С., Лукьянов И. Ю.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 2. С. 46–57.
23. *Акопова О. Б., Курбатова Е. В., Груздев М. С.* // ЖОХ. 2010. Т. 80, вып. 2. С. 243–249.
24. *Акопова О. Б., Булавкова М. Г., Шайкова А. Ю.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 2. С. 18–26.
25. *Бумбина Н. В., Акопова О. Б., Лукьянов И. Ю., Усольцева Н. В.* // Сборник научных трудов SWorld. Материалы междунар. научно-практ. конф. «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании '2011». Одесса : Черноморье, 2011. Т. 38, вып. 4. 411-0295. С. 40–43.
26. *Акопова О. Б., Булавкова М. Г., Груздев М. С., Фролова Т. В.* // ЖОХ. 2011. Т. 81, вып. 4. С. 622–629.
27. *Акопова О. Б., Лапиин В. Б., Терентьев В. В., Богданов В. С.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 2. С. 46–57.
28. *Бумбина Н. В., Лукьянов И. Ю., Акопова О. Б., Усольцева Н. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 3. С. 31–36.
29. *Акопова О. Б., Пестов С. М.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 4. С. 20–33.

Поступила в редакцию 16.11.2013 г.