

УДК 532.783

О. Б. Аكوпова, М. Г. Булавкова, А. Ю. Шайкова

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОГНОЗА МЕЗОМОРФИЗМА
МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ ХИРАЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ
ГЕКСААЛКОКСИТРИФЕНИЛЕНОВ**

**COMPARATIVE ANALYSIS OF MESOMORPHISM PROGNOSIS
OF MONO- AND DISUBSTITUTED BY CHIRAL FRAGMENTS
OF HEXAALKOXYTRIPHENYLENES**

Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: akopov@dsn.ru

Приведены данные по молекулярному дизайну 96 хиральных дискотических мезогенов из класса моно- и дизамещенных хиральными фрагментами гексаалкокситрифениленов. Выполнено построение моделей молекул и их оптимизация в программе HyperChem методом ММ⁺, осуществлен прогноз общего и хирального типов мезоморфизма. Установлено, что из 96 соединений 64 склонны к формированию Col мезоморфизма. Хиральный мезоморфизм прогнозируется как равновероятный для 58 производных трифенилена. При сравнении данных прогноза по моно- и дизамещенным хиральными фрагментами простым эфирам трифенилена выявлено положительное влияние на проявление мезоморфизма введения второго хирального заместителя. При введении в качестве хирального заместителя одного остатка дегидрохолевой кислоты наблюдается смещение положительного прогноза к первым членам гомологического ряда. Введение двух остатков абиединовой или дегидрохолевой кислот также приводит к положительному прогнозу мезоморфизма уже у первых членов гомологического ряда гексаалкокситрифениленов.

Ключевые слова: дискотические мезогены, хиральные мезофазы, прогноз мезоморфизма, молекулярные параметры, производные трифенилена.

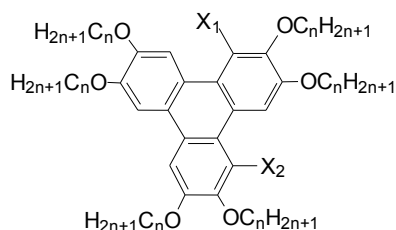
We present the data on the molecular design of 96 chiral discotic mesogens belonging to the class of mono- and disubstituted by chiral fragments of hexaalkoxytriphenylenes. Building and optimizing of molecules' models have been performed using HyperChem program by MM⁺ method. It is established that 64 of 96 compounds are inclined to form Col mesomorphism. The chiral mesomorphism is predicted as equiprobable for 58 derivatives of triphenylene. When comparing the prognosis data on mono- and disubstituted by chiral fragments triphenylene ethers, the positive effect of the second chiral substituent on the mesomorphism appearance is revealed. At introducing of dehydrocholic acid residue as a chiral substituent, displacement of a positive prognosis to the first members of a homological series is observed. Introducing of two abietic or dehydrocholic acid residua also leads to a positive prognosis of mesomorphism already for the first members of homologous series of hexaalkoxytriphenylenes.

Key words: discotic mesogens, chiral mesophase, mesomorphism prognosis, molecular parameters, triphenylene derivatives.

Хиральность в нанотехнологиях рассматривается как важный элемент создания материалов и приборов нового поколения. В свойствах материалов важную роль играет не только молекулярная хиральность, но и образование хиральных супрамолекул, самоорганизующихся систем – таких, как жидкие кристаллы и нанотрубки, – необходимых и важных элементов при создании молекулярных выключателей, моторов, датчиков и т. д. [1].

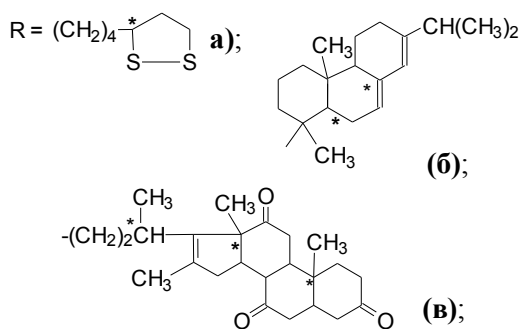
Хиральные дискотические мезогены являются актуальными объектами исследований, поскольку представляют интерес для развития теории мезоморфного состояния вещества [2 – 7], и как новые жидкокристаллические материалы в оптоэлектронике – для создания одномерных проводников, высокоселективных неподвижных фаз и др. [8 – 11]. Особый интерес представляет формирование некоторыми простыми эфирами трифенилена геликоидальных колончатых мезофаз, что позволяет значительно увеличить подвижность зарядов вдоль колончатых молекулярных ансамблей. Такие фазы обнаруживаются обычно по появлению в низкотемпературной области характерных текстур с поперечной штриховкой доменов. В этом направлении ведутся обширные исследования [4, 6, 7].

Ранее в работах [3, 4] нами был введен ряд молекулярных параметров (*MP*) как необходимых условий формирования в мезофазе закрученных надмолекулярных ансамблей. Эти *MP* установлены на основе анализа 125 дискотических соединений с нормальными и разветвленными, – как однородными, так и разнородными углеводородными радикалами по периферии молекулы, несимметричным и симметричным замещением центрального ядра, с наличием на периферии или в ядре оптически активных фрагментов. Далее они были использованы авторами работ [7 – 10] для поиска новых дискотических мезогенов, проявляющих хиральный мезоморфизм. Был осуществлен молекулярный дизайн 10 новых производных гекса(гептаноилокси)трифенилена с хиральными фрагментами и выполнен прогноз колончатого и хирального типов мезоморфизма. В результате установлено, что по прогнозу все соединения способны проявлять **Col**-мезоморфизм, тогда как у 8 производных трифенилена хиральный мезоморфизм прогнозируется как равновероятный. Синтез и исследование мезоморфизма пяти представителей исследуемой серии полностью подтвердил результаты прогноза по **Col**-мезоморфизму и только частично, с вероятностью 50 – 60 %, по хиральному. Все синтезированные эфиры обнаруживают вблизи комнатных температур колончатые геликоидальные структуры, которые сохраняются и в низкотемпературной области. Установлено, что наличие нескольких хиральных центров в одном заместителе и присутствие в нем нескольких полярных групп, наряду с максимальным нарушением симметрии молекулы, благоприятствует проявлению хирального мезоморфизма.



I, 1) $X_1 = H, X_2 = -NH(O)C-R, n = 1 - 16;$

2) $X_1 = X_2 = -NH(O)C-R, n = 1 - 16$



Продолжая исследования в этом направлении, представляло интерес выявить влияние введения от одного до двух хиральных заместителей с различным количеством хиральных центров в алкоксипроизводные трифенилена на проявление колончатого, в том числе и хирального типов мезоморфизма, а также расширить число хиральных объектов для дальнейшего изучения хирального мезоморфизма дискотических мезогенов. С этой целью исследовалась новая серия производных трифенилена строения **I**.

Результаты и обсуждение

Нами был выполнен расчет и анализ молекулярных параметров (MP) соединений серии **I**. Для построения моделей молекул и их оптимизации использован пакет программ *HyperChem* и метод молекулярной механики. Из полученных моделей извлекались их геометрические характеристики, которые необходимы для расчета MP . Расчет осуществляли с помощью оригинального программного продукта «*ChemCard*» [8], который позволяет в автоматическом режиме получать данные по следующим MP : K , K_c , K_p , K_s , K_{ar} , M_m , M_r , [классификационный ряд (1)], необходимых для отбора потенциальных дискотических мезогенов. Методика расчета MP не отличалась от предложенной ранее в [8], а также в работах [4, 5, 7, 9, 10], в которых мы показали ее применимость для прогнозирования мезоморфизма у внутримолекулярных КПЗ и хиральных дискотических соединений. В предлагаемой работе представлены сравнительные данные по прогнозу общего и хирального типов мезоморфизма у новой серии соединений строения **I**.

$$\begin{aligned}
 K &= 2.0 - 8.5; K_c = 1.0 - 2.6; K_p = 0.2 - 0.7; K_s = 0.25 - 1.0; M_m = 0.2 - 0.8; M_r = 0.15 - 0.8; \\
 K_{ar} &= 0.08 - 0.30 \text{ — для выделения класса ДМ} & (1a) \\
 M_{m'} &= 0.9 - 2.3 \text{ “—————” подкласса ДМ-нематогенов} & (1б) \\
 K_{E/S} &= 1.0 - 2.0 \text{ “—————” мономезоморфных ДМ-нематогенов} & (1в) \\
 K_{E c/p} &\leq 2.0 \text{ “—————” ДМ, склонных к стеклованию} & (1г) \\
 K_{ch.c} &= 0.20 - 1.33; K_{ch.l} = 0.010 - 0.100; K_{ch.p} = 0.03 - 0.25 \text{ “——” хиральных ДМ} & (1д)
 \end{aligned}$$

При прогнозе хирального мезоморфизма ДМ $K_{ch.c}$ — отражает количество хиральных центров в молекуле, $K_{ch.l}$ — удаленность хирального центра от центрального ядра молекулы, а $K_{ch.p}$ — учитывает длину углеводородного радикала, в которую включен хиральный центр. Расшифровку других молекулярных параметров можно найти в наших работах [4, 5, 7 – 10]. На рис. 1 приведены примеры моделей оптимизированных молекулярных структур соединений **I** в определенной устойчивой конформации.

Они демонстрируют, что для первых членов гомологического ряда гексаалкокситрифениленов введение хирального фрагмента — и особенно двух хиральных фрагментов (рис. 1, *a – e*) — вносит существенный вклад в изменение геометрии молекулы. И только ближе к одиннадцатому гомологу вклад этот начинает уменьшаться (рис. 1, *з – к*).

Сравнительный анализ данных по MP и прогнозу с их помощью мезоморфизма производных трифенилена **I** показал, что основная масса соединений (64 из 96, табл. 1) способна проявлять колончатый (*Col*) мезоморфизм, еще для 22 соединений такой тип мезоморфизма прогнозируется равновероятным.

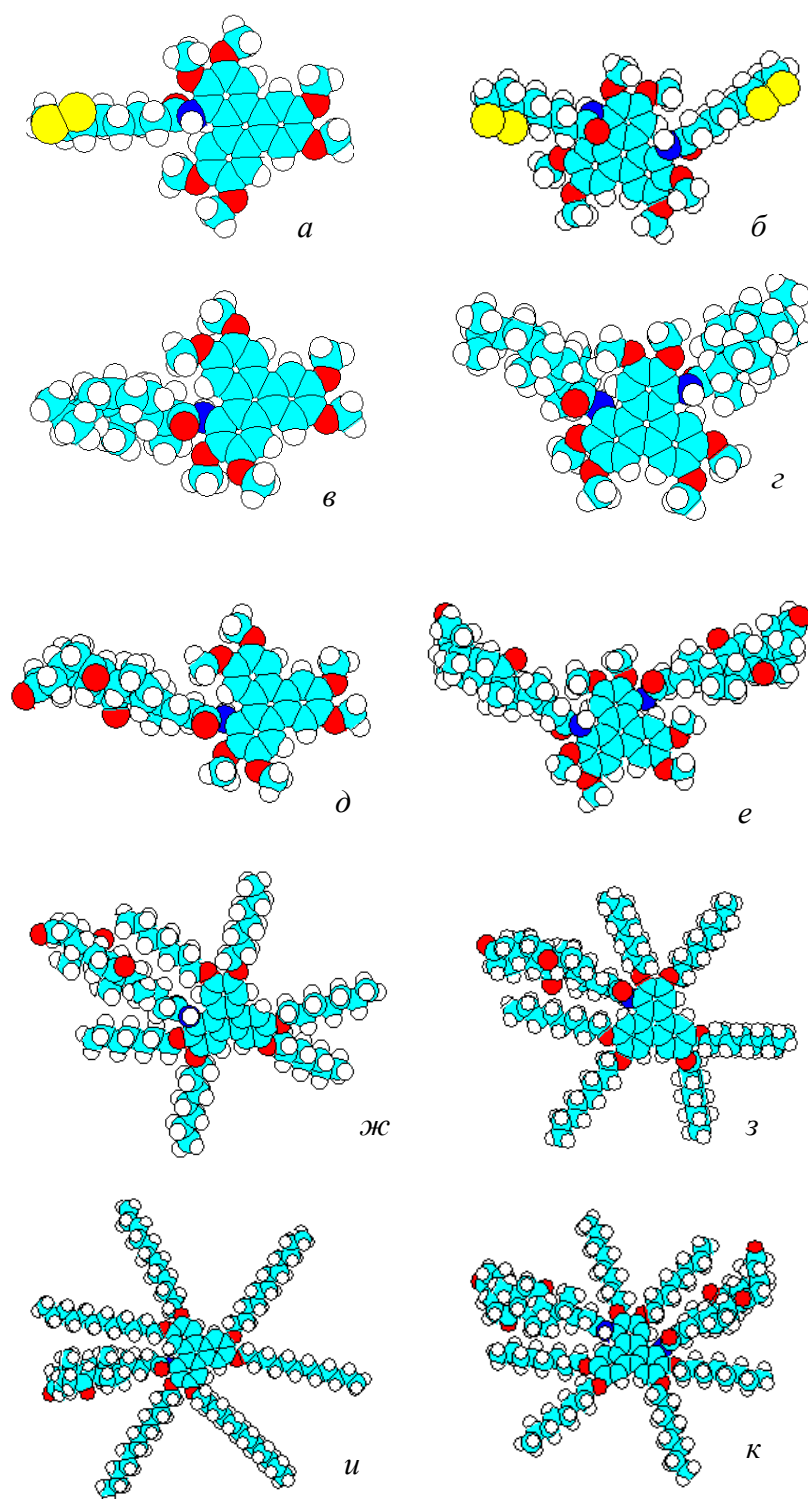


Рис. 1. Примеры молекулярных моделей соединений строения I в определенной устойчивой конформации: а – I, 1а, n = 1, E = 55,52 ккал/моль; б – I, 2а, n = 1, E = 70,84 ккал/моль; в – I, 1б, n = 1, E = 109,96 ккал/моль; г – I, 2б, n = 1, E = 155,37 ккал/моль; д – I, 1в, n = 1, E = 98,15 ккал/моль; е – I, 2в, n = 1, E = 158,59 ккал/моль; ж – I, 1в, n = 7, E = 118,16 ккал/моль; з – I, 1в, n = 8, E = 128,94 ккал/моль; и – I, 1в, n = 12, E = 147,20 ккал/моль; к – I, 2в, n = 8, E = 182,18 ккал/моль

Таблица 1

**Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма моно- и дианилидов
простых эфиров трифенилена I**

n	E, ккал/моль	P	E, ккал/моль	P	E, ккал/моль	P
<i>Гептазамещенные трифенилены</i>						
	I, 1a		I, 1б		I, 1в	
1	60,46	–	98,20	–	98,15	±
2	55,46	–	110,96	–	99,17	+
3	60,95	–	123,15	+	101,54	+
4	66,42	+	127,52	+	107,34	+
5	70,27	+	132,28	+	111,20	+
6	75,16	+	137,28	+	117,31	+
7	86,94	+	144,05	+	118,16	+
8	85,13	+	149,25	+	128,94	+
9	89,85	+	154,73	+	130,75	+
10	96,21	+	160,06	+	135,66	+
11	100,79	+	165,40	+	139,36	+
12	107,37	+	170,94	+	147,20	+
13	115,54	+	176,31	+	152,47	±
14	116,67	+	181,67	±	157,91	±
15	125,76	±	187,09	±	163,24	±
16	128,14	±	192,46	±	168,16	±
		11 (4-14)		11(3-13)		11(2-12)
<i>Октазамещенные трифенилены</i>						
	I, 2a		I, 2б		I, 2в	
1	70,84	–	155,37	+	158,59	+
2	69,79	±	154,27	+	156,58	+
3	75,49	+	157,62	+	161,20	+
4	76,83	+	162,46	+	164,20	+
5	84,31	+	166,54	+	167,71	+
6	86,24	+	171,22	+	171,44	+
7	97,22	+	177,17	+	177,50	+
8	98,50	+	182,11	+	182,18	+
9	99,79	+	187,19	+	186,64	+
10	104,66	+	192,46	+	192,08	+
11	108,30	+	197,71	+	197,21	±
12	118,43	+	203,25	+	202,53	±
13	125,34	+	208,63	±	208,17	±
14	130,25	+	213,99	±	213,52	±
15	133,93	±	219,40	±	218,94	±
16	138,71	±	224,76	±	224,25	–
		12 (3-14)		12 (1-12)		10 (1-10)

Примечание: P – прогноз мезоморфизма, характерного для ДМ.

Приведенные в табл. 1 результаты основаны на том, что расчетные значения *MP* производных **I** лежат в пределах граничных значений классификационного ряда (1a). При сравнении данных прогноза по гепта- и октазамещенным простым эфирам трифенилена

установлено благоприятное влияние введения второго хирального фрагмента на проявление мезоморфизма, то есть для большего числа членов гомологического ряда наблюдается положительный прогноз. Исключение – производные с дегидрохолоевой кислотой. При введении в качестве хирального фрагмента одного остатка дегидрохолоевой кислоты наблюдается смещение положительного прогноза к первым членам гомологического ряда. Введение двух остатков абиетиновой или дегидрохолоевой кислот также приводит к положительному прогнозу мезоморфизма уже у первых членов гомологического ряда трифениленов серии I.

Для тех соединений, у которых по прогнозу следует ожидать проявления мезоморфизма, по уравнениям (2) – (4) рассчитаны другие *MP*, позволяющие в классе *DM* выявлять мезогены, способные формировать хиральные мезофазы [3, 4]. Результаты расчетов сведены в табл. 2, 3.

$$K_{ch.c} = N_{ch.c} / N_s \quad (2); \quad K_{ch.l} = l_{ch.c} / L_m \quad (3); \quad K_{ch.p} = l_{ch.c} / l_m \quad (4),$$

где $N_{ch.c}$ – количество хиральных центров в молекуле, N_s – общее количество заместителей; $l_{ch.c}$ – расстояние от хирального центра до центрального ядра, L_{max} – максимальная длина молекулы, углеводородные радикалы находятся в *транс*-конформации; l_p – длина периферийного заместителя.

Таблица 2

Прогноз хирального мезоморфизма монозамещенных хиральными фрагментами простых эфиров трифенилена (гептазамещение) (I, 1а-в)

I, 1а			I, 1б			I, 1в					
n	$K_{ch.l}$	P_{Ch}	n	$K_{ch.l}^*$	$K_{ch.l}^{**}$	P_{Ch}	n	$K_{ch.l}^*$	$K_{ch.l}^{**}$	$K_{ch.l}^{***}$	P_{Ch}
	1	2		3	4			5	6	7	
4	0,26	–	3	0,063	0,166	±	2	0,144	0,239	0,405	±
5	0,25	–	4	0,061	0,160	±	3	0,144	0,239	0,405	±
6	0,24	–	5	0,058	0,152	±	4	0,132	0,219	0,371	±
7	0,22	–	6	0,056	0,146	±	5	0,128	0,212	0,360	±
8	0,22	–	7	0,053	0,139	±	6	0,123	0,204	0,345	±
9	0,21	–	8	0,051	0,134	±	7	0,120	0,198	0,336	±
10	0,20	–	9	0,047	0,124	±	8	0,124	0,206	0,347	±
11	0,17	–	10	0,044	0,116	±	9	0,110	0,182	0,308	±
12	0,16	–	11	0,041	0,108	±	10	0,106	0,175	0,296	±
13	0,16	–	12	0,039	0,102	±	11	0,102	0,169	0,286	±
14	0,14	–	13	0,035	0,092	+	12	0,098	0,162	0,263	±
$K_{ch.c} = 0,14,$ $K_{ch.p} = 0,66$			$K_{ch.c} = 0,29,$ $K_{ch.p}^* = 0,14, K_{ch.p}^{**} = 0,38$			$K_{ch.c} = 0,43, K_{ch.p}^* = 0,27,$ $K_{ch.p}^{**} = 0,46, K_{ch.p}^{***} = 0,78$					

Примечание: P_{Ch} – прогноз хирального мезоморфизма, характерного для *DM*. Серым цветом выделены значения параметров, которые попадают в интервалы значений классификационного ряда (1).

Из анализа данных табл. 2 видно, что расчетные значения *MP* по прогнозу хирального мезоморфизма производных трифенилена с липоевой кислотой I, 1а (моноза-

мещение) не вписываются в граничные значения классификационного ряда (1д), и поэтому ожидать проявления хирального мезоморфизма у этого ряда соединений не следует. При введении второго фрагмента липоевой кислоты в производное трифенилена (дизамещение) наблюдается равновероятный прогноз хирального мезоморфизма (табл. 2). Для остальных производных трифенилена с абиетиновой и дегидрохолевой кислотами нами дается равновероятный прогноз хирального типа мезоморфизма на основании того, что только один или несколько, но не все значения молекулярных параметров попадают в граничные значения классификационного ряда (1д). Кроме того, следует отметить, что параметр $K_{ch.p}$ оказался не информативным для выявления хиральных мезогенов в гомологическом ряду производных трифенилена. С целью повышения его информативности предлагается провести дополнительный учет молекулярной массы и числа периферийных (углеводородных) заместителей в производных трифенилена серии I (табл. 4). Новый параметр $K_{ch.p-Mr}$ рассчитывали по уравнению: $K_{ch.p-Mr} = K_{ch.p} \times M_r$ (5), где $K_{ch.p}$ – см. уравнение (4), а $M_r = M_m \times K_s$ (6), где M_m – молекулярно-массовый параметр, K_s – параметр замещения [8 – 10].

Таблица 3

Прогноз хирального мезоморфизма монозамещенных хиральными фрагментами простых эфиров трифенилена (октазамещение) (I, 2 а-в)

I, 2а			I, 2б			I, 2в					
n	$K_{ch.l}$	P_{Ch}	n	$K_{ch.l}^*$	$K_{ch.l}^{**}$	P_{Ch}	n	$K_{ch.l}^*$	$K_{ch.l}^{**}$	$K_{ch.l}^{***}$	P_{Ch}
	1	2		3	4			5	6	7	
3	0,26	±	1	0,062	0,161	±	1	0,122	0,202	0,346	±
4	0,25	±	2	0,061	0,159	±	2	0,122	0,202	0,341	±
5	0,24	±	3	0,061	0,158	±	3	0,122	0,202	0,342	±
6	0,25	±	4	0,063	0,162	±	4	0,122	0,202	0,341	±
7	0,23	±	5	0,063	0,162	±	5	0,122	0,202	0,341	±
8	0,22	±	6	0,056	0,146	±	6	0,122	0,202	0,341	±
9	0,20	±	7	0,052	0,135	±	7	0,123	0,203	0,342	±
10	0,19	±	8	0,052	0,135	±	8	0,123	0,203	0,342	±
11	0,17	±	9	0,048	0,125	±	9	0,119	0,197	0,331	±
12	0,16	±	10	0,045	0,117	±	10	0,103	0,171	0,289	±
13	0,15	±	11	0,042	0,109	±					
14	0,14	±	12	0,040	0,103	±					
$K_{ch.c} = 0,25,$ $K_{ch.p} = 0,66$			$K_{ch.c} = 0,50,$ $K_{ch.p}^* = 0,15, K_{ch.p}^{**} = 0,38$			$K_{ch.c} = 0,75, K_{ch.p}^* = 0,28,$ $K_{ch.p}^{**} = 0,47, K_{ch.p}^{***} = 0,80$					

Результаты расчета нового параметра $K_{ch.p-Mr}$ сведены в табл. 4, 5. Данные табл. 4, 5 свидетельствуют об отсутствии вырожденных значений нового параметра, т. е. каждый из гомологов имеет свое определенное значение параметра $K_{ch.p-Mr}$. Возможно, в дальнейшем с его помощью можно будет более достоверно проводить поиск хиральных дискотических мезогенов. Но необходимо проверить сначала его информативность на широком круге дискотических соединений с установленными хиральным и ахиральным типами мезоморфизма.

Таблица 4

Данные по модифицированному молекулярному параметру $K_{ch,p-Mr}$ монозамещенных хиральными фрагментами простых эфиров трифенилена (гептазамещение) (I, 1 а-в)

I, 1a		I, 1б			I, 1в			
<i>n</i>	$K_{ch,p-Mr}$	<i>n</i>	$K_{ch,p-Mr}^*$	$K_{ch,p-Mr}^{**}$	<i>n</i>	$K_{ch,p-Mr}^*$	$K_{ch,p-Mr}^{**}$	$K_{ch,p-Mr}^{***}$
4	0,275	3	0,057	0,155	2	0,107	0,182	0,308
5	0,236	4	0,049	0,133	3	0,092	0,157	0,266
6	0,206	5	0,043	0,117	4	0,081	0,138	0,234
7	0,183	6	0,038	0,104	5	0,072	0,123	0,209
8	0,165	7	0,034	0,094	6	0,065	0,111	0,189
9	0,150	8	0,031	0,084	7	0,060	0,102	0,172
10	0,137	9	0,029	0,078	8	0,055	0,093	0,158
11	0,127	10	0,027	0,072	9	0,051	0,086	0,146
12	0,118	11	0,025	0,067	10	0,047	0,080	0,136
13	0,110	12	0,023	0,063	11	0,044	0,075	0,127
14	0,103	13	0,022	0,059	12	0,041	0,070	0,119

Таблица 5

Данные по модифицированному молекулярному параметру $K_{ch,p-Mr}$ дизамененных хиральными фрагментами простых эфиров трифенилена (октазамещение) (I, 2 а-в)

<i>n</i>	$K_{ch,p-Mr}$	<i>n</i>	$K_{ch,p-Mr}^*$	$K_{ch,p-Mr}^{**}$	<i>n</i>	$K_{ch,p-Mr}^*$	$K_{ch,p-Mr}^{**}$	$K_{ch,p-Mr}^{***}$
3	0,305	1	0,066	0,168	1	0,093	0,157	0,266
4	0,266	2	0,058	0,148	2	0,084	0,142	0,241
5	0,236	3	0,052	0,132	3	0,077	0,130	0,220
6	0,212	4	0,047	0,119	4	0,071	0,119	0,203
7	0,193	5	0,043	0,108	5	0,066	0,110	0,188
8	0,177	6	0,039	0,099	6	0,061	0,103	0,175
9	0,163	7	0,036	0,092	7	0,057	0,096	0,164
10	0,151	8	0,034	0,085	8	0,054	0,090	0,154
11	0,141	9	0,032	0,080	9	0,051	0,085	0,145
12	0,132	10	0,030	0,075	10	0,048	0,081	0,137
13	0,124	11	0,028	0,071				
14	0,118	12	0,026	0,067				

Выводы

Осуществлен молекулярный дизайн 96 новых эфиров трифенилена с хиральными фрагментами и выполнен прогноз колончатого и хирального типов мезоморфизма.

Установлено, что по результатам прогноза 64 соединения способны проявлять *Col*-мезоморфизм, еще для 22 производных трифенилена определен равновероятный прогноз.

Хиральный мезоморфизм прогнозируется для 58 производных трифенилена, в основном, как равновероятный, поскольку нет полного соответствия всех расчетных значений молекулярных параметров ($K_{ch,c}$, $K_{ch,b}$, $K_{ch,p}$) их интервальным значениям в классификационном ряду (1д).

С целью снятия вырождения по параметру $K_{ch,p}$ введен новый молекулярный параметр $K_{ch,p-Mr}$, который позволит в дальнейшем проводить поиск новых хиральных ДМ с большей достоверностью.

Список литературы

1. Bag D. S., Shami T. C., Rao K. U. B. // Defence Sci. J. 2008. Vol. 58. № 5. P. 626 – 635.
2. Van Nostrum C. F., Bosman A. W., Gelnick G. H. et al. // Chem. Eur. J. 1995. Vol. 1. P. 171 – 182.
3. Hauser A., Thieme M., Saupe A., Heppke G., Krüerke D. // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7. № 11. P. 2223 – 2229.
4. Аконова О. Б. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 1/2. С. 47 – 59.
5. Аконова О. Б., Фролова Т. В., Усольцева Н. В. // ЖСХ. 2006. Т. 47. № 1. С. 131 – 136.
6. Vera F., Serrano J. L., Sierra T. // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38. P. 781 – 796.
7. Аконова О. Б., Булавкова М. Г., Груздев М. С., Лукьянов И. Ю. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 2. С. 46 – 57.
8. Аконова О. Б. // Дис. ... д-ра хим. наук. Иваново, 2008. Т. 1. 502 с.
9. Аконова О. Б., Курбатова Е. В., Груздев М. С. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 243 – 249.
10. Аконова О. Б., Булавкова М. Г., Груздев М. С., Фролова Т. В. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 4. С. 622 – 629.

Поступила в редакцию 14.03.2011 г.