

УДК 541.4/41+544.25+547.7

*О. Б. Акопова, А. И. Смирнова, Н. В. Бумбина, Н. В. Жарникова, Н. В. Усольцева*

**ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ФРАГМЕНТАМИ ОКСАДИАЗОЛА.  
III. ИНФОРМАТИВНОСТЬ РАЗРАБОТАННЫХ ДЛЯ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ПРОГНОЗЕ  
КОЛОНЧАТОГО МЕЗОМОРФИЗМА У ПОЛИКАТЕНАРНЫХ МОЛЕКУЛ**

НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет,  
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: ob\_akopova@mail.ru

*В статье приводятся результаты анализа информативности молекулярных параметров, разработанных нами ранее для прогноза колончатого мезоморфизма звездообразных соединений, применительно к ряду поликатенарных мезогенов с 1,3,4-окса- и 1,3,4-тиадиазольными фрагментами. Анализ проведен с помощью программного продукта «СМР ChemCard» на основе литературных данных о 42-х немезогенных и мезогенных поликатенарных соединениях, проявляющих колончатый мезоморфизм.*

*Для повышения достоверности прогноза, базируясь на концепции микросегрегации, мы изменили алгоритм деления молекулярной структуры на полярный центр и гидрофобную периферию. Внесено изменение в граничные значения двух молекулярных параметров, отвечающих за анизометрию (удлиненность) центрального фрагмента (параметр  $K_c$ ) и плотность окружения его гидрофобными заместителями (параметр  $K_{ar}$ ). В результате удалось достичь 76,2 % сходимости данных прогноза с экспериментом.*

*Полученные данные будут способствовать снижению материальных и трудовых ресурсов при направленном синтезе новых мезогенных поликатенарных соединений, проявляющих колончатый мезоморфизм.*

**Ключевые слова:** поликатенарные мезогены, колончатый мезоморфизм, прогноз, молекулярные параметры.

**DOI:** 10.18083/LCAppl.2020.2.45

*О. Б. Akopova, A. I. Smirnova, N. V. Bumbina, N. V. Zharnikova, N. V. Usol'tseva*

**STAR-SHAPED COMPOUNDS WITH OXADIAZOLE FRAGMENTS.  
III. INFORMATIVITY OF MOLECULAR PARAMETERS DEVELOPED FOR COLUMNAR  
MESOMORPHISM PREDICTION OF STAR-SHAPED COMPOUNDS TOWARDS  
POLYCATENAR MOLECULES**

Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University  
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: ob\_akopova@mail.ru

*The informativity analysis of molecular parameters for columnar mesomorphism prognosis of a number of polycatenar compounds with 1,3,4-oxa- and 1,3,4-thiadiazole fragments is presented. The analysis has been performed with the help of the “СМР ChemCard” software product, which was developed by us for mesomorphism prediction of star-shaped mesogens. In this work, we apply it for 42 polycatenar compounds, some of which were columnar mesogens or non-mesogenic according to literature data.*

*To increase the prognosis reliability and taking into account the concept of microsegregation, we have changed the algorithm of dividing the molecular structure into a polar center and a hydrophobic periphery. The boundary values of two molecular parameters responsible for the anisometry (elongation) of the central fragment*

(parameter  $K_c$ ) and the density of the hydrophobic periphery (parameter  $K_{ar}$ ) were also changed. As a result, 76,2 % of the convergence of the prognosis with the experiment data was achieved.

The obtained data will contribute to the reduction of material and labour resources in the directed synthesis of new mesogenic polycatenar compounds exhibiting columnar mesomorphism.

**Key words:** polycatenar mesogens, columnar mesomorphism, prognosis, molecular parameters.

## Введение

Поликатенарные мезогены являются сравнительно новыми представителями жидкокристаллических соединений с богатым полиморфизмом и малоизученными свойствами. Они сочетают в своей структуре элементы классических каламитных и дискотических мезогенов: жесткий вытянутый полиароматический центральный фрагмент, к которому с противоположных концов может быть присоединено несколько гибких алифатических заместителей (как правило, от трех до шести). Известно что, несмотря на значительное отличие структуры ядра от диска, поликатенарные соединения с шестью, пятью или четырьмя алифатическими заместителями могут формировать высокоупорядоченные колончатые (Col) мезофазы [1], типичные для дискотических мезогенов. Вероятность проявления колончатых мезофаз тем выше, чем большее количество алифатических заместителей присутствует в структуре и чем больше их длина. Считается, что несколько поликатенарных молекул (как правило, три-четыре) образуют дискообразные надмолекулярные агрегаты, которые, в свою очередь, упаковываются в виде колонок, формируя мезофазу.

Способность поликатенаров формировать в мезофазе высокоупорядоченные колончатые надмолекулярные структуры интересна с точки

зрения развития теории мезоморфизма. Придание этим соединениям таких свойств, как фоточувствительность, способность к ориентации и т.д. путем введения определенных активных групп и фрагментов, способствует их использованию в микро- и наноэлектронике [2]. Однако они являются все еще малоизученным классом жидких кристаллов [3], и поэтому стоит задача направленного синтеза поликатенаров с заданными свойствами.

Многостадийность, трудоемкость и энергоемкость синтеза подобных объектов требует совершенствования предсказательных подходов при поиске новых поликатенарных структур с необходимыми заданными свойствами. Работа по развитию предсказательного подхода ведется нами успешно уже на протяжении многих лет. Первоначально он был разработан в приложении к дископодобным соединениям [4–6], а затем адаптирован и к звездообразным структурам [7–11], формирующим колончатые мезофазы. Исходя из того, что поликатенарные соединения при наличии определенных структурных характеристик (достаточное количество и протяженность алифатических заместителей) способны проявлять Col-мезоморфизм, подобный подход тестирования нами был применен к ряду известных поликатенарных соединений **I–III** (рис. 1), в том числе с установленным колончатым типом мезоморфизма [12].

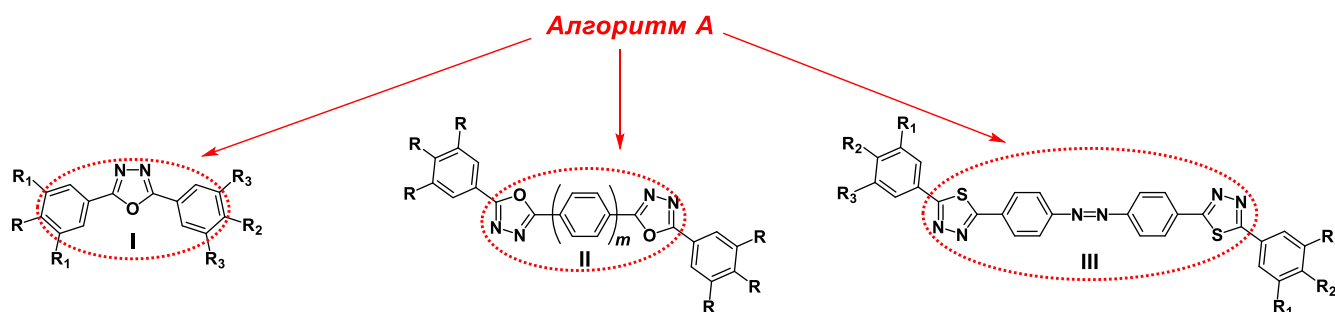


Рис. 1. Структурные формулы поликатенарных соединений **I–III** с известным типом мезоморфизма [12].

Пунктиром показан алгоритм (алгоритм А) деления каждого типа структур на центр и периферию

Fig. 1. Molecular structures of polycatenar compounds **I–III** with known type of mesomorphism [12].  
Dashed circles show the algorithm (algorithm A) for dividing the structures into the center and periphery parts

Были проанализированы 42 поликатенарные структуры, из них 25 соединений – с проявлением Col-мезоморфизма и 17 – с его отсутствием [12]. Прогноз Col-мезоморфизма осуществлялся с помощью программного продукта «СМР ChemCard», с использованием алгоритма деления молекулярной структуры поликатенарного соединения на центр и периферию по алгоритму, который применялся нами для звездобразных соединений с фрагментами оксадиазола (Алгоритм А, рис. 1) [9–11]. Для отбора потенциально мезогенных структур с возможностью формирования ими Col-мезофаз в оригинальной, разработанной нами программе «СМР ChemCard» [6] был заложен классификационный ряд молекулярных параметров {1}:

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

в котором параметр  $K$  характеризует анизотрию молекулы в целом, а  $K_c$  и  $K_p$  характеризуют анизотрию центра и периферии, соответственно,  $K_s$  – степень замещенности центральной части периферийными заместителями,  $M_m$  учитывает соотношение масс центра и периферии, а  $M_r$  – степень окружения центрального ядра молекулы-дискогена периферийными заместителями,  $K_{ar}$  учитывает плотность окружения центра периферийными заместителями. Отклонение хотя бы одного из этих параметров от предельных значений классификационного ряда {1} свидетельствует о неспособно-

сти соединения к формированию Col-мезофаз. Более подробные данные об этой методике прогнозирования, а также расчетные формулы  $MP$  приведены в работе [12] и ряде других публикаций [4, 5, 7–11].

Применение данного метода в виде, описанном выше, к известным поликатенарным структурам позволило получить сходимость результатов прогноза с экспериментом только в пределах 63 % [12], что недостаточно для его использования при прогнозировании Col-мезоморфизма у данных соединений.

Целью настоящей работы является повышение прогностической способности метода «СМР ChemCard» в предсказании колончатого мезоморфизма у поликатенарных соединений путем изменения алгоритма деления структуры соединений на полярный центр и гидрофобную периферию, а также уточнения некоторых значений молекулярных параметров, вызванных анизотричной структурой поликатенарных молекул.

### Экспериментальная часть

Для исследования были выбраны те же серии поликатенарных соединений (ПКС) с известным типом мезоморфизма I–III, которые тестировались нами по алгоритму А [12] (рис. 1) и по новому алгоритму В (рис. 2).

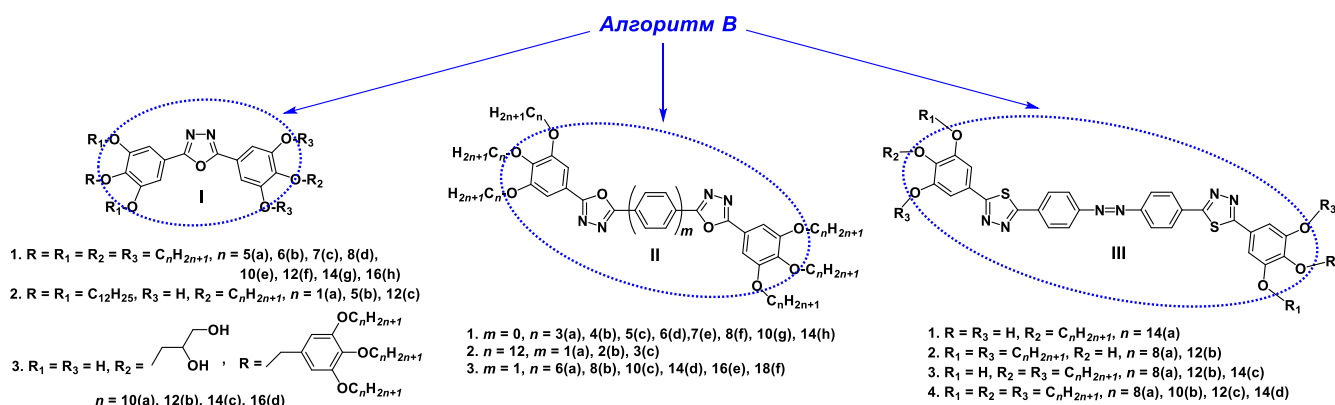


Рис. 2. Структурные формулы поликатенарных соединений I–III с известным типом мезоморфизма [12]. Пунктиром показан новый алгоритм В деления каждого типа структур на центр и периферию

Fig. 2. Molecular structures of polycatenar compounds I–III with known type of mesomorphism [12]. Dashed circles show the new algorithm B for dividing the structures into the center and periphery parts

Методика моделирования и оптимизации молекулярных моделей (пример одной из которых представлен на рис. 3) описаны в [4, 5, 7–12].

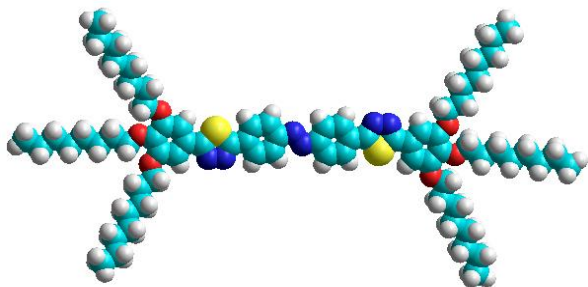


Рис. 3. Пример модели молекулы **III-4a**, оптимизированной в одной из устойчивых конформаций,  $E_{opt} = 113,24$  ккал/моль

Fig. 3. Example of molecular model of compound **III-4a** optimized in one of the stable conformations,  $E_{opt} = 113,24$  kcal/mol

На рисунке 4 приведены пример расчета *MP* в программе «CMP ChemCard» и результаты прогноза Col-мезоморфизма для поликатенарой структуры **I-2b** ( $n = 12$ ), где черным овалом выделен центральный фрагмент молекулы с использованием нового алгоритма деления молекулы на жесткий центр и гидрофобную периферию (алгоритм *B*).

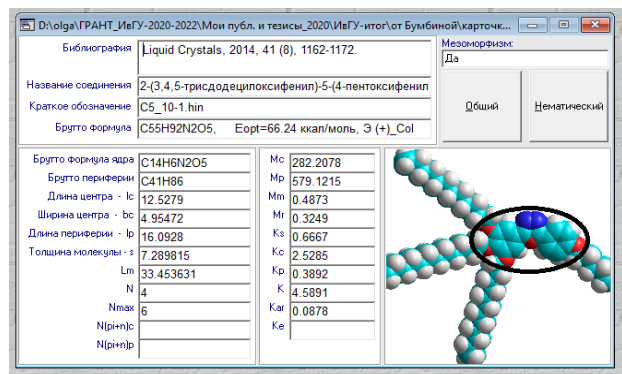


Рис. 4. Пример расчета *MP* в программе «CMP ChemCard» и результаты прогноза Col-мезоморфизма для **I-2b**,  $n = 12$ , где черным овалом выделен центральный фрагмент молекулы по новому алгоритму *B*

Fig. 4. Calculation example of *MP* in the «CMP ChemCard» program and mesomorphism prognosis results for **I-2b**,  $n = 12$ . Black ellipse marks the central part molecule according to the new algorithm *B*

При этом был учтен тот факт, что поликатенарные структуры имеют центральный жесткий фрагмент более вытянутой формы, чем дискотические или звездообразные соединения. Поэтому в классификационном ряду {1} были изменены граничные значения параметра  $K_c$ , отвечающего за анизометрию центрального фрагмента (в сторону их расширения от 1,5 до 5,5 относительных единиц) и параметра  $K_{ar}$ , отвечающего за плотность окружения центра периферийными заместителями (в сторону уменьшения нижнего граничного значения до 0,045).

Соответственно, классификационный ряд принял вид {2}:

$$K = 2,00-8,50; K_c = 1,50-5,50; K_p = 0,20-0,70; K_s = 0,25-1,00; M_m = 0,20-0,80; M_r = 0,15-0,80; \quad \{2\} \\ K_{ar} = 0,045-0,300$$

Необходимость изменения алгоритма деления молекулы на центральный и периферийный фрагменты основана на анализе и учете гидрофобно/гидрофильного баланса в поликатенарных структурах **I–III**. По сравнению с алгоритмом *A* центральный фрагмент был расширен (увеличен): в него были включены полиароматические сопряженные структуры, а также гетероатомы, прилегающие к ним, тогда как периферия состояла только из гидрофобных заместителей (рис. 2, алгоритм *B*).

## Результаты и их обсуждение

Результаты прогноза Col-мезоморфизма по новому алгоритму *B* с применением модифицированного классификационного ряда {2} суммированы в таблице. Анализ данных таблицы свидетельствует о достаточно высокой сходимости результатов прогноза Col-мезоморфизма или его отсутствия у соединений серий **I–III** с экспериментом (большинство ячеек закрашены темно-серым цветом, что соответствует совпадению результатов прогноза с экспериментом). Для четырех структур **I-1b** ( $n = 6$ ), **I-3b** ( $n = 12$ ), **I-3d** ( $n = 16$ ) и **II-b** ( $n/m = 12/2$ ) получен равновероятный прогноз проявления или отсутствия Col-мезоморфизма.

Таким образом, при использовании алгоритма *B* получен более высокий процент сходимости результатов прогноза с экспериментом – 76,2 %. Более наглядно (в процентном выражении) это видно на круговых диаграммах, представленных на рис. 5.

Таблица. Результаты прогноза колончатого мезоморфизма поликатенарных соединений I–III с использованием нового алгоритма B в сравнении с экспериментальными данными [13–19]

Table. The results of the columnar mesomorphism prediction according to the new algorithm B for polycatenar compounds I–III in comparison with the experimental data [13–19]

№ n/n	n	E <sub>опт</sub> , ккал/моль	Молекулярные параметры						P	Э
			M <sub>m</sub>	M <sub>r</sub>	K	K <sub>p</sub>	K <sub>c</sub>	K <sub>ar</sub>		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>I,1a-h [13]; K<sub>s</sub> = 1,00</b>										
1	5	57,56	0,73	0,73	5,84	0,89'	2,44	0,216	–	+
2	6	62,92	0,61	0,61	6,45	0,76*	2,44	0,204	±	+
3	7	69,35	0,52	0,52	5,50	0,65	2,44	0,192	+	+
4	8	74,31	0,46	0,46	4,96	0,57	2,40	0,185	+	+
5	10	86,33	0,37	0,37	3,61	0,47	2,45	0,166	+	+
6	12	96,40	0,31	0,31	5,27	0,39	2,43	0,152	+	+
7	14	107,14	0,26	0,26	5,14	0,33	2,39	0,141	+	+
8	16	117,85	0,23	0,23	5,08	0,30	2,43	0,130	+	+
<b>I,2a-c [14]; K<sub>s</sub> = 0,67</b>										
9	1	62,06	0,54	0,36	4,23	0,40	2,63	0,079	+	–
10	5	66,24	0,49	0,32	4,59	0,39	2,53	0,089	+	+
11	12	72,51	0,42	0,28	5,39	0,39	1,96	0,102	+	+
<b>I,3a-d [15]; K<sub>s</sub> = 1,00</b>										
12	10	70,16	0,58	0,58	5,40	0,44	3,55	0,046	+	+
13	12	73,44	0,51	0,51	3,59	0,39	3,56	0,045*	±	–
14	14	78,88	0,45	0,45	3,06	0,37	3,54	0,047	+	–
15	16	84,44	0,40	0,40	3,34	0,34	3,75	0,043*	±	–
<b>II,1a-h [16]; K<sub>s</sub> = 1,00</b>										
16	3	59,58	1,44'	1,44'	7,60	1,80'	3,39	0,159	–	–
17	4	64,67	1,11'	1,11'	7,37	1,40'	3,40	0,078	–	–
18	5	69,88	0,89'	0,89'	6,85	1,16'	3,15	0,182	–	+
19	6	75,23	0,74	0,74	6,66	0,98'	3,16	0,172	–	+
20	7	80,51	0,64	0,64	6,35	0,85'	3,15	0,166	–	+
21	8	87,17	0,56	0,56	6,11	0,74	3,15	0,158	+	+
22	10	98,06	0,45	0,45	5,73	0,61	3,15	0,146	+	+
23	14	119,54	0,32	0,32	5,11	0,44	3,15	0,125	+	+
<b>II,2a-c [17]; K<sub>s</sub> = 1,00</b>										
24	12/1 <sup>#</sup>	115,93	0,45	0,45	2,88	0,47	4,18	0,075	+	+
25	12/2 <sup>#</sup>	125,34	0,52	0,52	6,85	0,76*	4,68	0,108	±	–
26	12/3 <sup>#</sup>	135,53	0,55	0,55	4,98	0,88'	5,86'	0,098	–	–
<b>II,3a-f [18]; K<sub>s</sub> = 1,00</b>										
27	6	82,24	0,89'	0,89'	8,17	1,21'	4,14	0,150	–	–
28	8	92,89	0,67	0,67	7,54	0,92'	4,18	0,139	–	–
29	10	104,17	0,54	0,54	6,78	0,75	3,89	0,129	+	+
30	14	125,2	0,38	0,38	6,11	0,54	3,88	0,113	+	+
31	16	136,19	0,34	0,34	5,91	0,48	3,87	0,106	+	+
32	18	146,96	0,30	0,30	5,76	0,42	3,87	0,101	+	+
<b>III,1a [19]; K<sub>s</sub> = 0,33</b>										
33	14	89,86	1,34'	0,45	16,49'	0,75*	4,69	0,032'	–	–
<b>III,2a-b [19]; K<sub>s</sub> = 0,67</b>										
34	8	94,27	1,24'	0,82'	5,45	1,26'	5,75'	0,075	–	–
35	12	110,92	0,83'	0,55	4,92	0,85'	5,72'	0,067	–	–
<b>III,3a-c [19]; K<sub>s</sub> = 1,00</b>										
36	8	96,15	1,24'	0,83'	5,32	1,29'	5,13	0,074	–	+
37	12	110,17	0,83'	0,55	6,83	0,88'	5,14	0,066	–	+
38	14	117,21	0,71	0,48	7,99	0,73	4,93	0,064	+	+
<b>III,4a-d [19]; K<sub>s</sub> = 1,00</b>										
39	8	113,24	0,87'	0,87'	7,20	1,29'	5,43	0,111	–	–
40	10	125,16	0,70	0,70	5,94	1,05'	5,43	0,101	–	–
41	12	135,95	0,58	0,58	5,26	0,88'	5,44	0,099	–	–
42	14	146,72	0,50	0,50	4,78	0,76'	5,44	0,094	–	–

Примечание: # – n/m (см. рис. 2), E<sub>опт</sub> – энергия оптимизации; P – прогноз Col-мезоморфизма; Э – экспериментальные данные. Темно-серым цветом выделены ячейки с совпадением результатов прогноза и эксперимента, светло-серым – с равновероятным прогнозом; ' – значения MP, выходящие за границы классификационного ряда {2}, что соответствует отрицательному прогнозу Col-мезоморфизма; \* – значения MP, близкие к граничным значениям ряда {2}



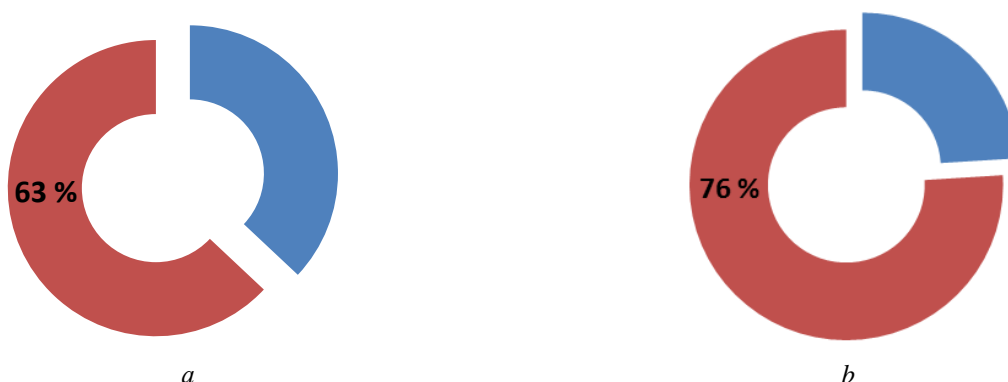


Рис. 5. Сходимость данных прогноза у ПКС I–III: а – по алгоритму А [12] и б – по алгоритму В

Fig. 5. Convergence of the prediction data for compounds I–III according to: а – Algorithm A [12] and б – Algorithm B

Далее проанализируем информативность каждого из используемых МР (табл.). По значениям параметра  $K$ , отвечающего за анизотрию молекулы в целом, практически все соединения вошли в граничные значения классификационного ряда {2}. Исключение составило лишь одно соединение – III,2a-b для которого  $K = 16,46$ . Таким образом, по этому параметру мезогены неотличимы от немезогенов. Однако расчет этого параметра важен для отнесения соединения к классу дискогенов, а в случае данных поликатенарных структур к мезогенам, способным формировать в мезофазе колончатые упаковки.

Расширение граничных значений параметра  $K_c$  (с 1,0–2,6 в классификационном ряду {1} до 1,5–5,5 в классификационном ряду {2}) привело к увеличению числа положительных прогнозов, совпадающих с экспериментальными данными, но несколько снизило прогностическую способность, поскольку в классификационную область значений МР вошло несколько немезогенных соединений (табл.). Параметр  $K_c$  для непосредственной классификации на мезогенные/немезогенные структуры оказался недостаточно информативным. Но поскольку он косвенно влияет на информативность параметра  $K_p$ , то расширение граничных значений параметра  $K_c$  позволило ее повысить (рис. 6). Более подробно анализ информативности этого параметра рассмотрен ниже.

Параметр  $K_s$  по данным таблицы меняется в пределах от 0,33 до 1,00 и входит в граничные значения классификационного ряда {2} для всех исследуемых соединений. Но и по этому параметру

мезогены оказываются неотличимы от немезогенов. Тем не менее он необходим для расчета параметра  $M_r$ , который учитывает степень замещенности жесткой центральной части периферийными заместителями. Более подробный анализ данных по параметру  $M_r$  также представлен ниже.

Поскольку по сравнению с дискотическими или звездообразными структурами поликатенарные мезогены имеют более вытянутую форму, то у них возможна пониженная плотность окружения жесткого центрального фрагмента периферийными гидрофобными заместителями, за которую отвечает параметр  $K_{ar}$ . Поэтому мы несколько понизили значение нижней границы параметра  $K_{ar}$  в классификационном ряду с 0,080 в {1} до 0,045 в {2}. Это привело к увеличению числа соединений, входящих в граничные значения классификационного ряда {2} (табл.). Таким образом, в граничные значения классификационного ряда {2} по этому параметру попали практически все соединения серии I–III, т.е. у этого параметра недостаточно информативности для того, чтобы отличить мезогенное соединение от немезогенного.

Отдельно остановимся на сравнении и анализе информативности трех молекулярных параметров  $M_m$ ,  $M_r$ ,  $K_p$  (табл., рис. 6), рассчитанных в соответствии с алгоритмами А и В. Сравнение гистограмм, построенных по этим параметрам (рис. 6), показывает, что изменение алгоритма (с А на В) приводит к уменьшению областей перекрытия мезогенных и немезогенных ПКС по всем трем параметрам.

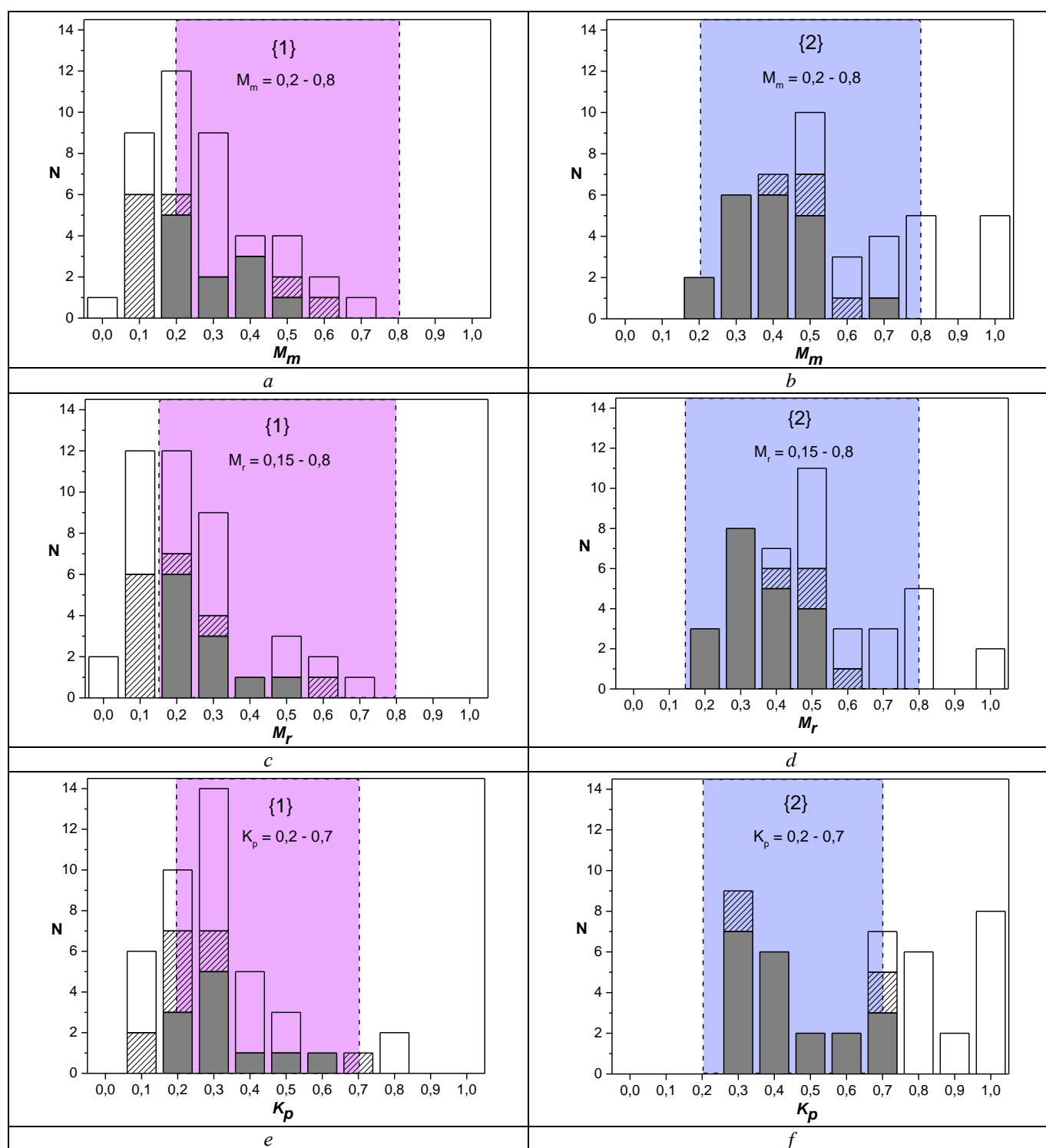


Рис. 6. Гистограммы распределения 42 протестированных структур I–III по молекулярным параметрам  $M_m$ ,  $M_r$ ,  $K_p$ : а, с, е – по алгоритму А [12], б, d, f – по алгоритму В. N – число соединений.

Пунктиром обозначены границы параметров в соответствии с классификационными рядами.

■ – положительный прогноз Col-мезоморфизма, □ – отрицательный, ▨ – равновероятный

Fig. 6. Distribution of 42 polycatenar structures by molecular parameters  $M_m$ ,  $M_r$ ,  $K_p$ : a, c, e – histograms constructed according to the algorithm A [12], b, d, f – according to the algorithm B. N is the number of tested compounds.

The dashed lines show the boundaries of the parameters according to classification series.

■ – positive prognosis of Col-mesomorphism, □ – negative, ▨ – equiprobable

В информативную область классификационного ряда по каждому из параметров попадает меньшее количество немезогенных соединений (рис. 6, *b, d, f*), чем при использовании *алгоритма А* (рис. 6, *a, b, c*). В достоверной области прогноза мезоморфизма по параметру  $M_m$  оказывается 88 % поликатенарных соединений (рис. 6, *b*), экспериментально проявляющих колончатый мезоморфизм (табл.), тогда как по *алгоритму А* попадает только 50 %. По параметрам  $M_r$  и  $K_p$  в достоверной области прогноза находятся 88 % мезогенных ПКС (рис. 6, *d, f*), если расчет проведен по *алгоритму В*, в то время как при использовании *алгоритма А*, в информативную область попадает только 50 % и 58 % таких соединений, соответственно.

Наименьшее перекрытие областей мезогенных и немезогенных соединений (рис. 6, *f*) наблюдается по параметру  $K_p$  (всего 4,8 % ПКС с отрицательным прогнозом попадают в информативную область классификационного ряда {2}). Тогда как из гистограмм по параметрам  $M_m$  (рис. 6, *b*) и  $M_r$  (рис. 6, *d*) следует, что в эту область соответственно попадает соответственно 31 % и 38 % ПКС с отрицательным прогнозом. Следовательно, параметр  $K_p$ , отвечающий за отношение длины жесткого центра к удвоенной длине периферийных (терминальных) гидрофобных заместителей, оказался наиболее информативным. С учетом перекрытия областей с положительным и отрицательным прогнозом и нахождения в классификационной области еще четырех соединений с равновероятным прогнозом информативность параметра  $K_p$  по прогнозу Col-мезоморфизма у ПКС данной серии составляет 78,5 % при использовании *алгоритма В*.

### Выводы

Исследована прогностическая способность метода «СМР ChemCard» в приложении к 42 известным поликатенарным соединениям, как проявляющим колончатый мезоморфизм, так и немезоморфным.

Прогностическая способность метода повышена до 76,2 % за счет изменения:

- алгоритма деления поликатенарной структуры на центр и периферию молекулы (*алгоритм В*),
- граничных значений двух молекулярных параметров, отвечающих за анизотрию центрального фрагмента ( $K_c$ ) и плотность окружения его гидрофобными заместителями ( $K_{ar}$ ).

Предложен модифицированный классификационный ряд молекулярных параметров для прогноза колончатого мезоморфизма у поликатенарных соединений.

Получены данные по информативности всех семи параметров:  $M_m$ ,  $M_r$ ,  $K_p$ ,  $K_c$ ,  $K_s$ ,  $K_{ar}$ , при использовании *алгоритма В*. Показано, что из них три параметра ( $M_m$ ,  $M_r$ ,  $K_p$ ) являются информативными и только один из них ( $K_p$ ) обладает достаточно высокой информативностью (78,5 %), позволяющей с высокой долей вероятности отличить мезогенную поликатенарную структуру от немезогенной.

Показано, что информативность трех молекулярных параметров ( $M_m$ ,  $M_r$ ,  $K_p$ ) в случае применения нового *алгоритма В* значительно выше, чем при использовании *алгоритма А*.

Полученные данные будут способствовать снижению материальных и трудовых ресурсов при направленном синтезе новых поликатенарных мезогенов, проявляющих мезоморфизм колончатого типа.

*Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ для Ивановского госуниверситета на 2020–2022 годы (заявка № FZZM-2020-0006).*

### Список литературы / References

1. Hu J., Xiao Y., Chang Q., Gao H., Cheng X. Effect of the linkages on the self-assembly and photophysical properties of 4,7-diphenyl-2,1,3-benzothiadiazole-based luminescent polycatenars. *J. Mol. Liq.*, 2019, **286**, 110844–110852. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.04.121.
2. Gupta R.K., Sudhakar A.A. Perylene-Based Liquid Crystals as Materials for Organic Electronics Applications. *Langmuir*, 2019, **35** (7), 2455–2479. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01081.
3. Pradhan B., Vaisakh V.M., Nair G.G., Rao D.S.S., Prasad S.K., Sudhakar A.A. Effect of Atomic-Scale Differences on the Self-Assembly of Thiophene-based Polycatenars in Liquid Crystalline and Organogel States. *Chem. Eur. J.*, 2016, **22** (49), 17843–17856. DOI: 10.1002/chem.201603678.
4. Усольцева Н. В., Акопова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с. [Liquid crystals: discotic mesogens / Usol'tseva N.V., Akopova O.B., Bykova V.V., Smirnova A.I., Pikin S.A.; Edited by N.V. Usol'tseva. Ivanovo : Ivanovo State University, 2004, 546 p. (in Russ.)].



5. Акопова О. Б., Курбатова Е. В., Груздев М. С. Синтез и исследование гептасубstituted трифениленов с хиральными фрагментами и прогнозируемым типом мезоморфизма // *ЖОХ*. 2010. Т. 80, вып. 2. С. 243–249. [Akopova O.B., Gruzdev M.S., Kurbatova E.V. Synthesis and study of heptasubstituted triphenylenes with chiral fragments and predictable type of mesomorphism. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, **80** (2), 268–274. DOI: 10.1134/S1070363210020155].
6. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2012610165. CMP ChemCard / О. Б. Акопова, Д. А. Аков; Заявка № 2011616958. Дата поступления 19 сентября 2011 г. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 10 января 2012 г. [Certificate of State registration of computer program № 2012610165. CMP ChemCard / O.B. Akopova, D.A. Akopov; request № 2011616958. The date of receipt is September 19, 2011. It is registered in the Register of Computer Programs on January 10, 2012. (in Russ.)].
7. Ковалева М. И., Акопова О. Б. Применение молекулярных параметров в прогнозировании мезоморфизма гетероциклических звездообразных дискотических соединений // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2015. Т. 15. № 2. С. 94–101. [Kovaleva M.I., Akopova O.B. Application of molecular parameters in forecasting of mesomorphism of heterocyclic star-shaped discotic compounds. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2015, **15** (2), 94–101 (in Russ.)].
8. Акопова О. Б., Ковалёва М. И., Усольцева Н. В., Капралова Т. С., Онучак Л. А. Использование молекулярных параметров в прогнозировании мезоморфизма звездообразных дискотических производных трифенилена // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 4. С. 91–98. [Akopova O.B., Kovaleva M.I., Usol'tseva N.V., Kapralova T.S., Onuchak L.A. Using molecular parameters in forecasting the mesomorphism of star-shaped discotic triphenylene derivatives. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (4), 91–98 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.91].
9. Usol'tseva N.V., Akopova O.B., Smirnova A.I., Kovaleva M.I., Bumbina N.V., Zharnikova N.V. Star-shaped discotic compounds with aryltetrazole and oxadiazole fragments. *Phase Transitions*, 2017, **90** (8), 800–807. DOI: 10.1080/01411594.2017.1309405.
10. Акопова О. Б., Бумбина Н. В., Жарникова Н. В., Смирнова А. И., Усольцева Н. В. Моделирование звездообразных производных тристриазолотриазина и прогноз их колончатого мезоморфизма // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19, № 1. С. 33–41. [Akopova O.B., Bumbina N.V., Zharnikova N.V., Smirnova A.I., Usol'tseva N.V. Modeling of Known and New Star-Shaped Derivatives of Tristriazolotriazine and Prediction of their Columnar Mesomorphism. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (1), 33–41. (in Russ.) DOI: 10.18083/LCAppl.2019.1.33].
11. Акопова О. Б., Бумбина Н. В., Жарникова Н. В., Смирнова А. И., Усольцева Н. В. Звездообразные соединения с фрагментами оксадиазола. I. Влияние вариации молекулярной структуры производных азо-дифталевых кислот на проявление мезоморфизма по данным прогноза // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19, № 3. С. 83–91. [Akopova O.B., Bumbina N.V., Zharnikova N.V., Smirnova A.I., Usol'tseva N.V. Star-Shaped Compounds with Oxadiazole Fragments. I. Influence of Molecular Structure Variation of Azo-Diphthalic Acids Derivatives on their Mesomorphism According to Prognosis Data. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (3), 83–91. DOI: 10.18083/LCAppl.2019.3.83].
12. Акопова О. Б., Бумбина Н. В., Жарникова Н. В., Смирнова А. И., Усольцева Н. В. Звездообразные соединения с фрагментами оксадиазола. II. Влияние структуры поликатенарных соединений на колончатый мезоморфизм по данным прогноза // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19, № 4. С. 5–15. [Akopova O.B., Bumbina N.V., Zharnikova N.V., Smirnova A.I., Usol'tseva N.V. Influence of polycatenar compound structure on ability of columnar mesomorphism formation by prediction data. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (4), 5–15. DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.5].
13. Lai C.K., Ke Y.-Ch., Chien-Shen J.-Ch. S., Li W.-R. Heterocyclic 1,3,4-oxadiazole as columnar core. *Liq. Cryst.*, 2002, **29** (7), 915–920. DOI: 10.1080/02678290210129957.
14. Frizon T.E., Dal-Bó A.G., Lopez G, da Silva Paula M.M., da Silva L. Synthesis of luminescent liquid crystals derived from gallic acid containing heterocyclic 1,3,4-oxadiazole. *Liq. Cryst.*, 2014, **41** (8), 1162–1172. DOI: 10.1080/02678292.2014.909954.
15. Xiao Y., Gao H., Wang T., Zhang R., Cheng X. Synthesis, liquid-crystalline, photophysical and chemosensor properties of oxadiazole/thiadiazole-based amphiphiles with glycerol groups. *J. Mol. Liq.*, 2017, **244**, 360–367. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.110.
16. Qu S., Li M. Columnar mesophases and phase behaviors of novel polycatenar mesogens containing bi-1,3,4-oxadiazole. *Tetrahedron*, 2007, **63** (50), 12429–12436. DOI: 10.1016/j.tet.2007.09.028.
17. Choi E.-J., Xu F. Synthesis and luminescence properties of dumbbell-shaped molecules combined with rod and disc-like mesogens. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2010, **529** (1), 147–156. DOI: 10.1080/15421406.2010.495895.

18. Yang X., Dai H., He Q., Tang J., Cheng X., Prehm M., Tschierske C. Hexagonal columnar mesophases of polycatenar *para*-phenylene connected bis-oxadiazole-based liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 2013, **40** (8), 1028–1034. **DOI**: 10.1080/02678292.2013.803617.
19. Peng X., Gao H., Xiao Y., Cheng H., Huang F., Cheng X. Synthesis and self-assembly of photoresponsive and luminescent polycatenar liquid crystals incor-

porating an azobenzene unit interconnecting two 1,3,4-thiadiazoles. *New J. Chem.*, 2017, **41** (5), 2004–2012. **DOI**: 10.1039/C6NJ02604D.

*Поступила 15.05.2020 г.*

*Received 15.05.2020*

*Принята 04.06.2020 г.*

*Accepted 04.06.2020*