

О. Б. Аكوпова, Е. В. Курбатова

**МОДЕЛИРОВАНИЕ, РАСЧЕТ И АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ
ДИСКОПОДОБНЫХ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА**

**MODELING, CALCULATION AND ANALYSIS OF MOLECULAR
PARAMETERS OF DISC-LIKE INTRAMOLECULAR COMPLEXES WITH
CHARGE-TRANSFER**

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

При помощи компьютерного моделирования дископодобных внутримолекулярных комплексов с переносом заряда – производных трифенилена, бензокоронена, мультиинбензола, фталоцианина и расчета количественных молекулярных параметров установлена применимость к ним метода прогнозирования колончатых и нематических мезофаз.

Disc-like intramolecular complexes with charge-transfer – triphenylene, benzo-coronene, multiinbenzene, phthalocyanine derivatives are investigated by means of computer modeling. The calculation of quantitative molecular parameters has established that the method of columnar and nematic mesophases prognosis can be applied to them.

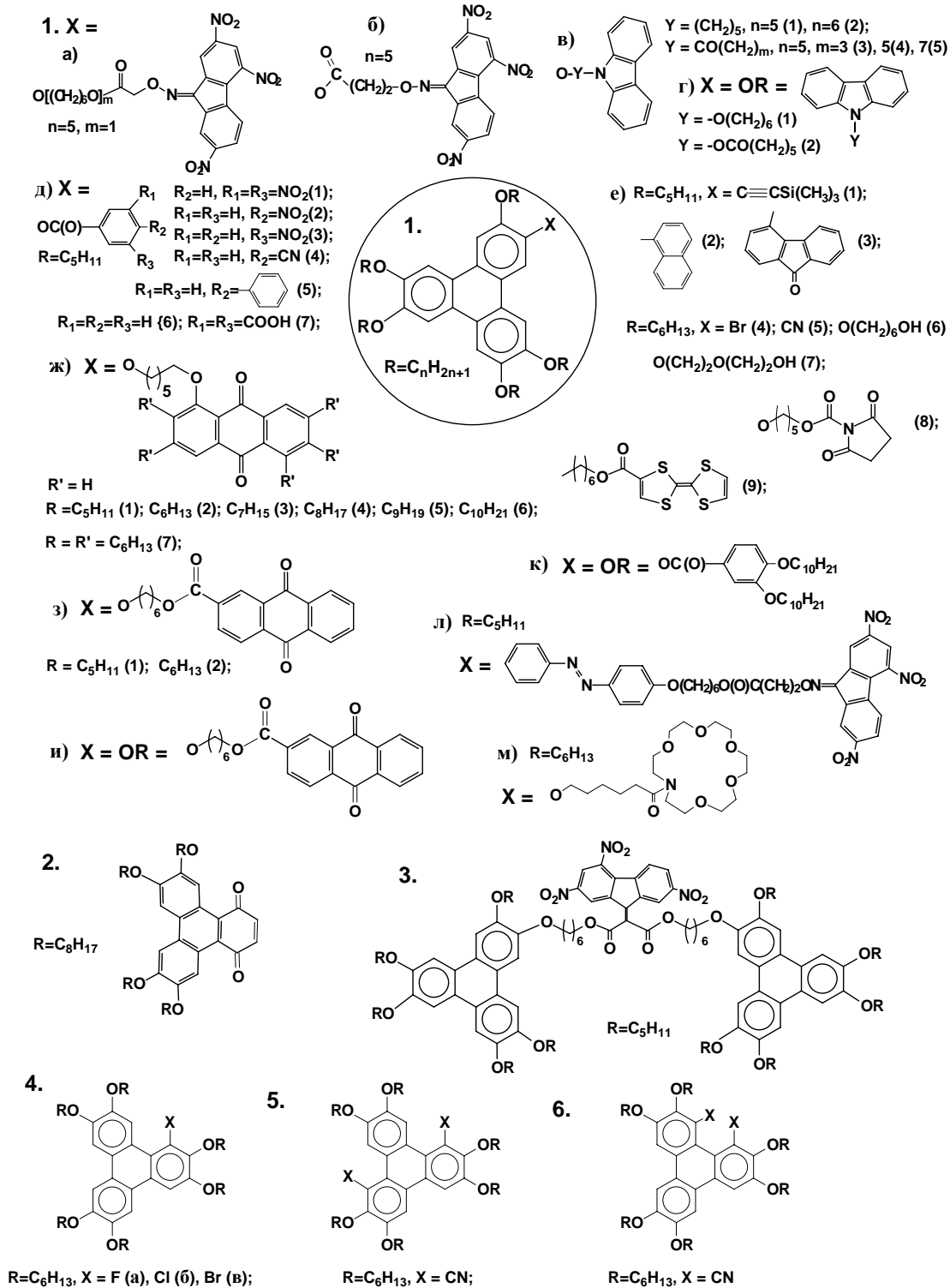
Введение

Публикации последних лет [1 – 7] показывают несомненный интерес к мезогенным комплексам с переносом заряда (*КПЗ*), что вызвано их положительным влиянием на условия электронной проводимости в сэндвичевых ячейках за счет улучшения структурной организации молекулярных ансамблей. Для успешного развития данного направления необходимо целенаправленное создание базы подобных мезогенных объектов. Поэтому получение новых мезогенных комплексов с переносом заряда является актуальной задачей и ее решение связано, в том числе, с поиском информативных молекулярных параметров для отбора потенциальных мезогенных комплексов с переносом заряда.

В работах [1 – 3, 7] выявлен ряд качественных признаков молекулярного строения внутримолекулярных комплексов с переносом заряда (*ВМ КПЗ*), способствующих формированию ими колончатых мезофаз. Представляет интерес определение количественных молекулярных параметров, ответственных за проявление мезоморфных свойств у подобных соединений.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В данной работе рассмотрены количественные молекулярные характеристики *KПЗ*, способствующие формированию у них колончатых и колончато-нематических мезофаз. Методика их расчета не отличалась от приведенной в [1]. Для исследования выбрана серия из 55 мезогенных и немезогенных *ВМ КПЗ* строения 1 – 11 (рис. 1) [1,



2, 4, 5, 8 – 24].

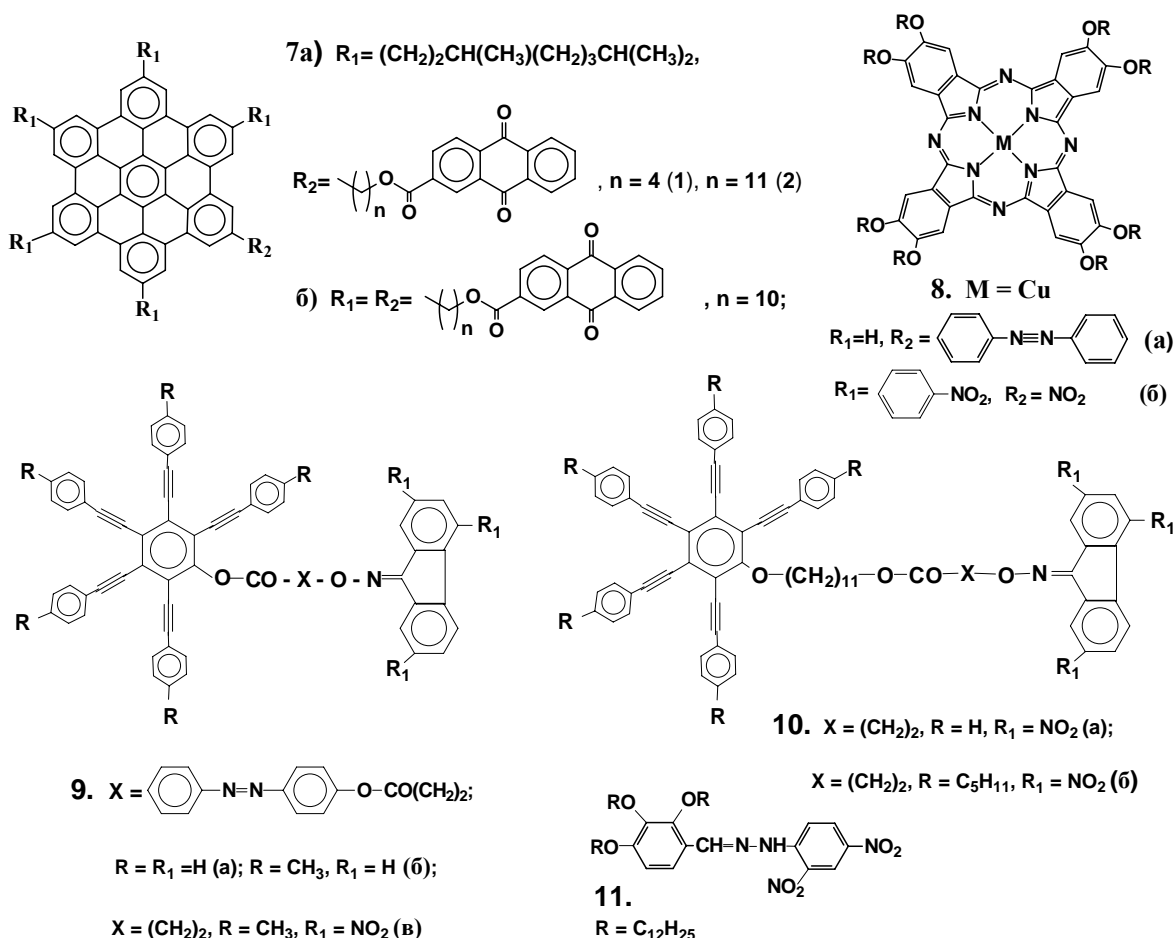


Рис. 1. Внутримолекулярные комплексы с переносом заряда и некоторые другие дископодобные соединения с полярными группами 1 – 11 с установленным типом мезоморфизма [1, 2, 4, 5, 8 – 24]

39 соединений данной серии проявляют преимущественно колончатый тип мезоморфизма, остальные немезоморфны. Некоторые соединения из этой серии не являются *ВМ КПЗ*, но, тем не менее, мы их включили в испытываемую выборку, поскольку они могут формировать межмолекулярные комплексы с переносом заряда, а данные по их молекулярным параметрам отсутствуют.

Согласно классификационному правилу (1) [1, 25] необходимым условием проявления двумерно-упорядоченного колончатого и нематического мезоморфизма является соблюдение в определенных интервалах значений следующих молекулярных параметров (*MP*):

$$K = 2,0 - 8,5; K_c = 1,0 - 2,6; K_s = 0,25 - 1,0; K_p = 0,2 - 0,7; K_{ar} = 0,08 - 0,3; M_m = 0,3 - 0,8; M_r = 0,15 - 0,80 \text{ (для выделения класса дискотических мезогенов)} \quad (1a)$$

$$M'_m = 0,9 - 2,3 \text{ (для выделения подкласса } N_D \text{ или } N_{col} \text{ в классе ДМ)} \quad (16)$$

Данные о геометрических характеристиках молекул-дискогенов, требующиеся для расчета MP , были определены из оптимизированных методом молекулярной механики (ММ⁺) в среде *HyperChem, pro 6.0* моделей молекул. Из моделей установлены общие размеры молекул, а также размеры их центральных и периферийных частей, которые затем использованы нами в программном модуле *ChemCard. Версия 1* [1, 25] для расчета MP . Примеры расчета MP и прогноза по ним мезоморфизма у соединений серии **1 – 11** приведены на рис. 2, а, б.

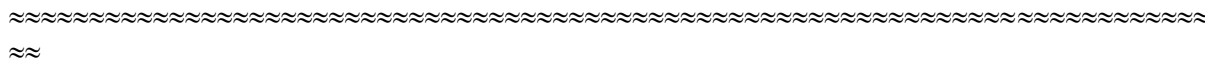
Библиография	N. Boden, R. J. Bushby, Z. B. Lu, A. N. Cammidge. Cyano Substituted triphenylene-based discotic		Мезоморфизм:	Да/Нет
Название соединения	2-Суано-3,6,7,10,11 - pentakis-pentyloxytriphenylene			
Краткое обозначение	Tr-CN-V.hin; Ф.П.: Cr1 75 Cr2 93 Col 214 I			
Брутто формула	C49H71O5N1; E = 45.15 Ккал/моль			
Брутто формула ядра	C19H6O6N1	Mc	344.2597	
Брутто периферии	C30H65	Mr	425.8461	
Длина центра - lc	10.77	Mm	0.8084	
Ширина центра - bc	9.57	Mr	0.4042	
Длина периферии - lp	8.41	Ks	0.5000	
Толщина молекулы - s	8.92	Kc	1.1254	
Lm	21.62	Kp	0.6403	
N	6	K	2.4238	
Nmax	12	Kar	0.1875	
N(r+n)c		Ke		
N(r+n)p				

а

D:\olga\ChemCard_Вер-2\Курбатова-КПЗ\MP\MP\Tr-CN-V.ord		Мезоморфизм: Да/Нет	
Библиография: N. Boden, R. J. Bushby, Z. B. Lu, A. N. Cammidge. Cyano Substituted triphenylene-based discotic mesogen. // Liq. Cryst., 1999, Vol. 26, № 4, P. 495-499.			
Название соединения: 2-Суано-3,6,7,10,11 - pentakis-pentyloxytriphenylene			
Краткое обозначение: Tr-CN-V.hin; Ф.П.: Cr1 75 Cr2 93 Col 214 I			
Брутто формула: C49H71O5N1; E = 45.15 Ккал/моль			
Брутто формула ядра	C19H6O6N1	Mc	344.2597
Брутто периферии	C30H65	Mr	425.8461
Длина центра - lc	10.77	Mm	0.8084
Ширина центра - bc	9.57	Mr	0.4042
Длина периферии - lp	8.41	Ks	0.5000
Толщина молекулы - s	8.92	Kc	1.1254
Lm	21.62	Kp	0.6403
N	6	K	2.4238
Nmax	12	Kar	0.1875
N(r+n)c		Ke	
N(r+n)p			

б

Рис. 2. Примеры расчета MP и прогноз мезоморфизма оптимизированной модели соединения 2-циано-3,6,7,10,11-пентакис-пентилокситрифенилена:
а – пример работы программного модуля *ChemCard*; б – версия для печати



Согласно рассчитанным значениям MP (табл. 1, 2, колонки 8, 9), наблюдаемая сходимость результатов прогноза с экспериментальными данными [1, 2, 4, 5, 8 – 24] находится в пределах 77 %. Это соответствует прогностической способности предложенного ранее метода поиска новых DM с помощью молекулярных параметров [1, 25] и принятой в настоящее время достоверности прогноза при распознавании молекулярных структур [26].

Проведенные нами исследования убедительно показывают возможность использования метода прогнозирования колончатых и нематических мезофаз с помощью MP для поиска новых DM из класса BM КПЗ.

Таблица 1

Молекулярные параметры мезогенных дископодобных BM КПЗ 1 – 11 [1, 2, 4, 5, 8 – 24]

№ п/п	Соединение	Е, ккал/моль	M_m	M_r	K_p	K	K_{ar}	Π	Ξ
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1а	63,88	0,38	0,19	0,26	3,51	0,085	+	+
2	1б	60,18	0,49	0,24	0,49	2,13	0,163	+	+
3	1д (1)	70,84	0,66	0,33	0,69	2,33	0,244	+	+
4	д (2)	68,98	0,72	0,36	0,67	2,30	0,261	+	+
5	д (3)	52,32	0,72	0,36	0,72	2,91	0,239	+	+
6	д (4)	50,26	0,76	0,38	0,69	2,63	0,218	+	+
7	д (5)	77,63	0,68	0,34	0,56	2,60	0,162	+	+
8	д (7)	68,98	0,73	0,36	0,61	2,32	0,206	+	+
9	1е (1)	37,85	0,70	0,35	0,67	2,27	0,254	+	+
10	е (2)	74,09	0,72	0,36	0,69	2,09	0,256	+	+
11	е (3)	90,57	0,65	0,32	0,69	2,14	0,265	+	+
12	е (4)	43,93	0,90'	0,45	0,60	2,85	0,194	–	+
13	е (5)	61,35	0,81	0,40	0,64	2,42	0,188	±	+
14	е (6)	73,31	0,60	0,30	0,51	2,41	0,204	+	+
15	е (7)	71,74	0,62	0,31	0,59	2,16	0,243	+	+
16	е (8)	93,58	0,50	0,25	0,37	2,88	0,138	+	+
17	1ж (1)	63,66	0,48	0,24	0,27	3,18	0,079	±	+
18	ж (2)	87,24	0,43	0,22	0,26	2,83	0,087	+	+
19	ж (3)	103,93	0,40	0,20	0,29	2,41	0,112	+	+
20	ж (4)	102,98	0,36	0,18	0,26	2,40	0,105	+	+
21	ж (5)	107,88	0,34	0,17	0,26	2,22	0,115	+	+
22	ж (6)	112,75	0,31	0,16	0,26	2,23	0,124	+	+
23	ж (7)	146,94	0,28	0,14	0,21	2,94	0,097	+	+
24	1л	71,45	0,45	0,23	0,29	4,56	0,049'	–	+
25	2	134,79	0,70	0,35	0,47	2,22	0,158	+	+
26	3	124,35	0,50	0,25	0,43	4,16	0,320	+	+
27	4а	56,35	0,66	0,36	0,57	3,01	0,239	+	+

