

УДК 532.783

О. Б. Аكوпова, Н. В. Бумбина, Н. В. Усольтцева,
С. А. Знойко*, В. Е. Майзлиш*, Г. П. Шапошников*

ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА СМЕШАННО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ НИКЕЛЯ

НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: n_bumbina@mail.ru
*НИИ макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный
химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, 7, 153000 Иваново, Россия. E-mail: znoykosa@yandex.ru

Выполнен молекулярный дизайн, проведено моделирование новой серии смешанно-замещенных производных фталоцианина никеля. В программе HyperChem методом MM^+ построены модели молекул 18 соединений и осуществлена их оптимизация, затем проведен 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 17 соединений результаты прогноза соотнесены с ранее опубликованными экспериментальными данными. Достоверность прогноза установлена на уровне 81 %.

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

О. В. Аكوпова, N. V. Bumbina, N. V. Usol'tseva,
S. A. Znoiko*, V. E. Maizlish*, G. P. Shaposhnikov*

PROGNOSIS OF MESOMORPHISM FOR HETEROSUBSTITUTED NICKEL PHTHALOCYANINES

Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University
Ermak str., 39, 153025 Ivanovo, Russia. E-mail: n_bumbina@mail.ru
* Research Institute of Macroheterocyclic compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
Sheremetievsky Ave, 7, 153000 Ivanovo, Russia. E-mail: znoykosa@yandex.ru

Molecular design and simulation of mix-substituted nickel phthalocyanines' new series was carried out by MM^+ method using HyperChem software package. Molecular models of 18 compounds were constructed and optimized. Then the prognosis of mesomorphism characteristic of discotic mesogens was performed. According to the prognosis only 5 compounds of this series may exhibit columnar or nematic thermotropic mesomorphism. Results of prognosis for 17 compounds are correlated with experimental data published earlier. Reliability of the prognosis is 81 %.

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

Настоящая работа продолжает серию публикаций, которые посвящены прогнозированию мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов (ДМ), с помощью расчета и анализа молекулярных параметров (МР) у различных смешанно-замещенных производных фталоцианина [1–4]. Ранее нами было проведено прогнозирование проявления мезоморфизма, характерного для ДМ, у безметаллических соединений [2–4], а также у их комплексов с медью [1].

Целью настоящей работы является прогноз мезоморфизма, характерного для ДМ, с помощью расчета и анализа МР у новой серии смешанно-замещенных комплексов фталоцианина с никелем, а также сравнение полученных результатов с экспериментальными данными [5–6].

На рисунке 1 представлена структурная формула комплексов с никелем смешанно-замещенных фталоцианинов, где в качестве одного из заместителей находятся бензотриазолилные фрагменты, а R – заместитель, природа которого варьируется, в зависимости от чего все исследуемые соединения можно разделить на четыре группы.

Первая группа представлена одним соединением, у которого в положении 5 заместитель отсутствует (I-1.1).

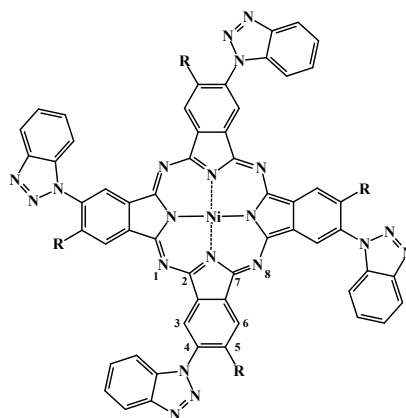


Рис. 1. Структурная формула комплексов с никелем (I)

Вторую группу образуют десять соединений, имеющих в качестве R замещенный фенильный фрагмент (табл. 1).

В третью группу входят четыре соединения, в которых R – бифенильный фрагмент и его аналоги (табл. 2).

И, наконец, в четвертой группе представлено три соединения, которые в качестве R имеют нафтокси- или гетероциклический фрагменты (табл. 3).

Таблица 1. Строение заместителя R в положении 5 соединения I (вторая группа)

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

Таблица 2. Структура заместителя *R* в положении 5 соединения I (третья группа)

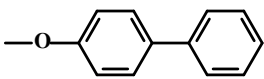
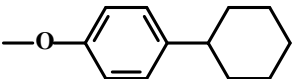
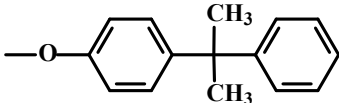
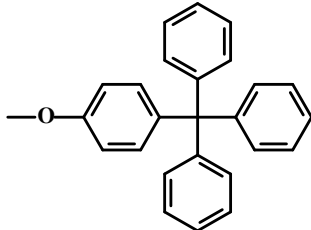
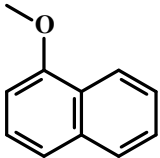
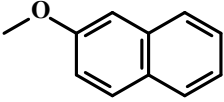
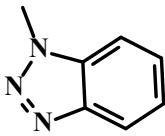
R		
№	I-3.1	I-3.2
R		
№	I-3.3	I-3.4

Таблица 3. Структура заместителя *R* в положении 5 соединения I (четвертая группа)

R			
№	I-4.1	I-4.2	I-4.3

На первом этапе нами проведено конструирование и выполнен прогноз мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов, по методу [7, 8], использованному ранее для других смешанно-замещенных производных фталоцианина [1–4]. Суть метода заключается в построении молекулярных моделей соединений, расчете и анализе молекулярных параметров (MP) путем сравнения их расчетных значений с классификационным рядом (1):

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

где 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. Параметр *M_r*

учитывает 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 [9–13]. К достоинствам данного метода относятся простота использования, малые затраты машинного времени и высокая степень достоверности прогноза (70–90 % и выше).

Предварительное построение и оптимизация молекулярных моделей никелевых комплексов смешанно-замещенных фталоцианинов, сочетающих на периферии фрагменты бензотриазола и различные группы, проведены в пакете программ *HyperChem* с применением метода молекулярной механики (ММ⁺). Примеры отдельных представителей оптимизированных данных в определенной конформации моделей молекул соединений серии I представлены на рис. 2.

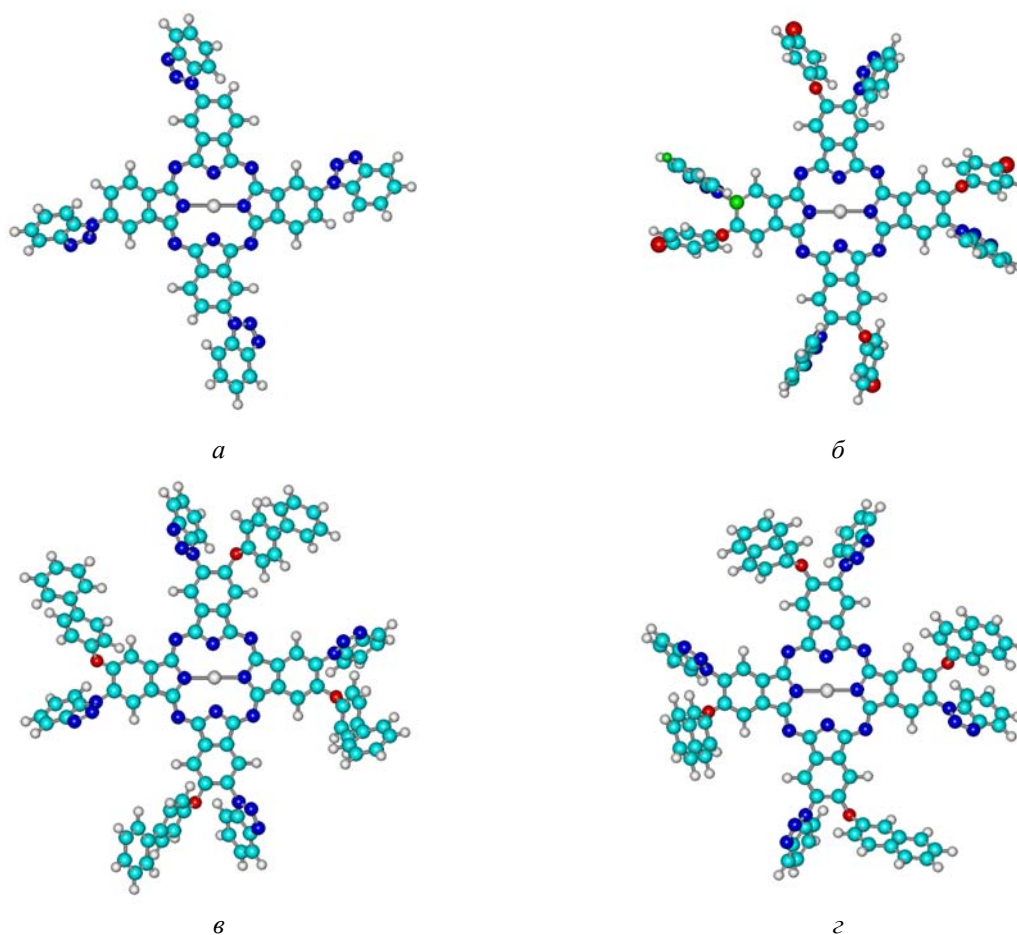


Рис. 2. Оптимизированные в определенной конформации модели молекул соединений **I-1.1** (а), **I-2.4** (б), **I-3.1** (в) и **I-4.2** (г)

Для расчета МР из оптимизированных моделей соединений извлекались их геометрические характеристики. Непосредственно прогноз осуществлялся путем сравнения расчетных значений МР с классификационным рядом (1). Существенное отклонение хотя бы одного из значений МР свидетельствует о неспособности данного соединения к проявлению мезоморфных свойств, характерных для ДМ, тогда как незначительные отклонения параметров в пределах 5–10 % указывают на возможность проявления латентной (скрытой) мезофазы.

В таблицах 4–7 представлены значения молекулярных параметров для исследуемой серии соединений **I**, а также результаты прогноза их мезоморфизма и для сравнения приведены экспериментальные данные по проявлению мезоморфных свойств.

Из данных табл. 4 следует, что производное фталоцианина **I-1.1** не способно формировать колончатую мезофазу, что хорошо согласуется с результатами эксперимента (сравни колонки 9 и 10, табл. 4).

Данные таблицы 5 показывают, что производные фталоцианина **I-2.1–I-2.8** так же, как и соединение **I-1.1**, не способны к формированию мезофаз, характерных для ДМ, что находит подтверждение в результатах эксперимента. Вместе с тем, у соединений **I-2.9** и **I-2.10** параметр K_p незначительно отклоняется от граничных значений классификационного ряда (1). Это указывает на возможность проявления ими латентного мезоморфизма.

В таблице 6 приведены расчетные значения молекулярных параметров и прогноз с их помощью проявления мезоморфизма соединениями серии **I-3.1–I-3.4**.

Таблица 4. Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма соединения I-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
I-1.1	104,38	1,22'	0,31	0,74*	6,42	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 MP, выходящее за границы классификационного ряда (1), звездочкой – значение MP, близкое к граничным значениям классификационного ряда (1).

Таблица 5. Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма соединений I-2.1–I-2.10

№ 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
I-2.1	97,51	0,81	0,41	0,93'	2,68	1,27	0,28	–	–
I-2.2	102,14	0,89	0,45	0,92'	2,58	1,24	0,28	–	–
I-2.3	101,28	0,76	0,38	0,93'	2,07	1,33	0,28	–	–
I-2.4	100,08	0,49	0,25	0,93'	2,59	1,32	0,28	–	–
I-2.5	103,63	0,60	0,30	0,93'	2,65	1,31	0,28	–	–
I-2.6	103,86	0,69	0,35	0,93'	2,53	1,25	0,28	–	–
I-2.7	140,73	0,67	0,34	0,93'	2,54	1,27	0,38'	–	–
I-2.8	131,72	0,71	0,35	0,80'	2,22	1,32	0,24	–	–
I-2.9	143,67	0,66	0,33	0,79*	2,07	1,33	0,31*	+/-	+
I-2.10	183,45	0,63	0,32	0,79*	2,10	1,34	0,31*	+/-	–

Примечание: E_{опт} – энергия оптимизации, P – прогноз мезоморфизма, характерный для ДМ; Э – эксперимент, параметр K_s = 0,50, штрихом отмечены значения MP, выходящие за границы классификационного ряда (1), звездочкой отмечены значения MP, близкие к граничным значениям классификационного ряда (1).

Таблица 6. Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма соединений I-3.1–I-3.4

№ 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
I-3.1	171,03	0,58	0,29	0,60	2,08	1,33	0,21	+	+
I-3.2	165,02	0,57	0,29	0,62	2,01	1,34	0,26	+	+
I-3.3	142,36	0,50	0,25	0,62	2,12	1,32	0,29	+	+
I-3.4	183,87	0,36	0,18	0,59	2,00	1,32	0,35*	+/-	–

Примечание: Расшифровку обозначений E_{опт}, P, Э и * – см. в примечании к табл. 1. K_s = 0,50, пустая ячейка колонки 10 – отсутствие экспериментальных данных.

Анализ данных табл. 6 свидетельствует о положительном прогнозе мезоморфизма для производных фталоцианина **I-3.1–I-3.3**, что хорошо согласуется с результатами эксперимента. Для соединения **I-3.4** по параметру K_{ar} прогнозируется проявление латентной мезофазы.

Таким образом, видим, что вытянутый характер бифенильного фрагмента (радикал R соединений **I-3.1–I-3.3**, табл. 2) и его аналогов является благоприятным фактором в

формировании колончатого мезоморфизма у исследуемой серии соединений.

Производное фталоцианина **I-4.1** по прогнозу не способно к формированию колончатых мезофаз, и это хорошо согласуется с экспериментом (табл. 7). Для соединений **4.2** и **4.3** имеем равновероятный прогноз мезоморфизма (табл. 7).

Таким образом, введение нафтокси- или гетероциклического фрагмента (табл. 3) ухудшает условия формирования колончатых мезофаз.

Таблица 7. Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма соединений **I-4.1–I-4.3**

№ соединения	$E_{\text{опт}}$, ккал / моль	Значения молекулярных параметров						P	Θ
		M_m	M_r	K_p	K	K_c	K_{ar}		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I-4.1	73,15	0,64	0,32	0,93 [*]	3,04	1,33	0,35 [*]	–	–
I-4.2	78,51	0,64	0,32	0,74 [*]	2,07	1,29	0,27	+/-	–
I-4.3	175,96	0,60	0,30	0,74 [*]	2,51	1,01	0,34 [*]	+/-	–

Примечание: Расшифровку обозначений $E_{\text{опт}}$, P , Θ и ^{*} – см. в примечании к табл. 1., $K_s = 0,50$, штрихом отмечено значение M_P , выходящее за границы классификационного ряда (1).

Данные по мезоморфизму соединений **I-1.1**, **I-2.1–I-2.8** и **I-2.10**, **I-3.1–I-3.3**, **I-4.1–I-4.3** взяты из работ [5–6]. Ниже приведены результаты исследования мезоморфизма производного фталоцианина **I-2.9**, полученные нами впервые.

Соединение **I-2.9** [тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-изопропилфеноксид) фталоцианин никеля] было изучено методом термополяризационной микроскопии в циклах нагрева и

охлаждения. Как показали исследования, никелевый комплекс производного фталоцианина **I-2.9** обнаруживает термотропный энантиотропный мезоморфизм. При нагреве мезофаза существует в области от 116 °С до 154 °С (рис. 3, а), при охлаждении – от 147 °С до 108 °С (рис. 3, б). При охлаждении до $T < 108$ °С происходит стеклование образца (рис. 3, в) с сохранением текстуры мезофазы.

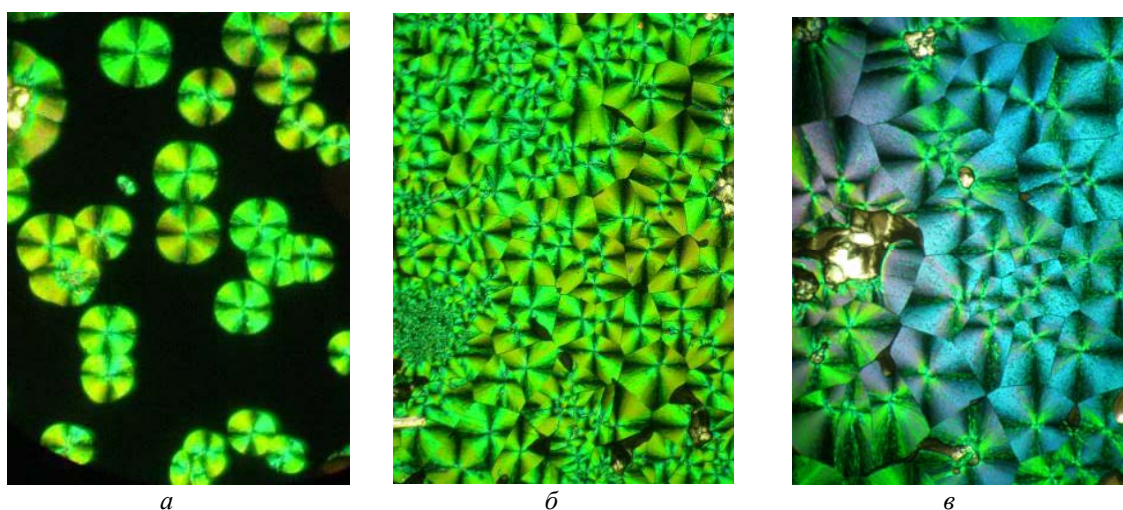


Рис. 3. Текстуры образца никелевого комплекса производного фталоцианина **I-2.9**:

а – двухфазный район Mes – Iso, цикл нагрева, 142,3 °С, б – текстура мезофазы, цикл охлаждения, 123,4 °С, в – застеклованная текстура мезофазы, цикл охлаждения, 80,0 °С; николи скрещены, увеличение $\times 250$

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что их 18 сконструированных никелевых комплексов производных фталоцианина серии I только три по прогнозу способны к формированию колончатых мезофаз, у пяти соединений возможно проявление латентного мезоморфизма, остальные десять соединений не могут проявлять мезоморфизм, характерный для дискотических мезогенов.

Полученные результаты по прогнозу достаточно хорошо согласуются с экспериментом. Достоверность прогноза достигает 81 %.

Впервые показано, что смешанно-замещенный тетра-4-(1-бензотриазолил)тетра-5-(4-изопропилфенокси) фталоцианина никеля, не содержащий протяженных алифатических заместителей, проявляет энантиотропный мезоморфизм.

Установлено также, что вытянутый характер бифенильного фрагмента и его аналогов в условиях отсутствия алифатических заместителей является благоприятным фактором в формировании колончатого мезоморфизма у исследуемой серии соединений, а введение нафтокси- или гетероциклического фрагмента ухудшает возможности проявления мезоморфизма, присутствующего ДМ.

Работа проведена в рамках выполнения госзадания Минобрнауки РФ НИР № 4.106.2014К (ИвГУ), базовой части государственного задания НИР № 795 (ИГХТУ) и гранта РФФИ № 13-03-00481а.

Список литературы / References

1. Бумбина Н. В., Аكوпова О. Б., Усольцева Н. В., Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 3. С. 63–72.
2. Бумбина Н. В., Аكوпова О. Б., Усольцева Н. В., Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 4. С. 45–52.
3. Знойко С. А., Аكوпова О. Б., Бумбина Н. В., Усольцева Н. В., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. // ЖОХ. 2014. Т. 84, вып. 4. С. 629–637.
4. Знойко С. А., Бумбина Н. В., Аكوпова О. Б., Усольцева Н. В., Зубкова О. Н., Шапошников Г. П. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2014. Т. 14, № 1. С. 45–51.
5. 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.
6. Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Абрамов И. Г. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55, вып. 12. С. 13–25.
7. Аكوпова О. Б., Зданович С. А., Аковов А. А., Котович Л. Н., Усольцева Н. В. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1997. Т. 61, № 3. С. 624–630.
8. Аكوпова О. Б. Закономерности молекулярного строения дискотических соединений с проявлением термотропного мезоморфизма : дис. ...д-ра хим. наук. Иваново, 2008. Т. 1. 502 с.
9. Аكوпова О. Б., Курбатова Е. В., Груздев М. С. // ЖОХ. 2010. Т. 80, вып. 2. С. 243–249.
10. Аكوпова О. Б., Булавкова М. Г., Груздев М. С., Фролова Т. В. // ЖОХ. 2011. Т. 81, вып. 4. С. 622–629.
11. Аكوпова О. Б., Булавкова М. Г., Шайкова А. Ю. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 2. С. 18–26.
12. Бумбина Н. В., Лукьянов И. Ю., Аكوпова О. Б., Усольцева Н. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 3. С. 31–36.
13. Аكوпова О. Б., Пестов С. М. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 4. С. 20–33.

Поступила в редакцию 5.06.2014 г.