

УДК 532.783

О. Б. Аكوпова, Е. К. Чиркунова

**ХИРАЛЬНЫЕ МЕЗОГЕННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ.
НОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ ПРОГНОЗА ХИРАЛЬНОГО
МЕЗОМОРФИЗМА ДИСКОТИЧЕСКИХ МЕЗОГЕНОВ**

**CHIRAL MESOGENIC NANOMATERIALS.
NEW MOLECULAR PARAMETERS FOR PROGNOSIS
OF CHIRAL MESOMORPHISM OF DISCOTIC MESOGENS**

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

Исследована серия из 55 дискотических мезогенов различного химического строения, имеющих хиральные центры. 35 соединений из 55 проявляют хиральный мезоморфизм, а 20 – формируют ахиральные структуры. Для этих веществ проведено моделирование молекулярных структур с помощью пакета программ HyperChem, выполнены расчет и анализ молекулярных параметров, введенных нами с целью выделения подкласса хиральных мезогенов в классе дискотических мезогенов. Проанализирована информативность параметров, на основании чего предложены два новых наиболее информативных параметра, которые позволяют осуществлять прогноз по формированию закрученных надмолекулярных упаковок у дискотических мезогенов различных химических классов с достоверностью $\geq 70\%$.

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

A series of 55 discotic mesogens of different chemical structure with chiral centers was investigated. 35 out of 55 compounds exhibit chiral mesomorphism, while the other 20 form achiral structures. The modeling of molecular structures for these compounds was carried out using the HyperChem software package. Calculation and analysis of the molecular parameters introduced in order to isolate a subclass of chiral discotic mesogens from the class of discotic mesogens were performed. We analyzed the information content of the parameters, and on the basis of this analysis we offered two new the most informative parameters that allow to predict the formation of twisted supramolecular structures of discotic mesogens of various chemical classes with the reliability $\geq 70\%$.

Key words: chiral discotic mesogens, molecular parameters, prognosis of mesomorphism.

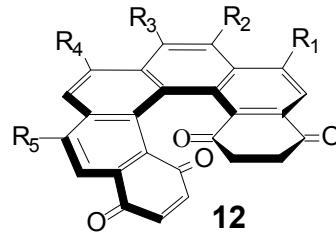
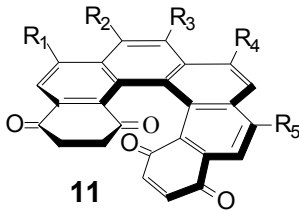
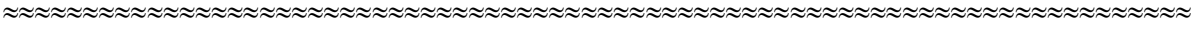
Хиральность в нанонауке и нанотехнологиях рассматривается как один из важных элементов создания материалов и приборов нового поколения. Не только молекулярная хиральность определяет ряд свойств материалов, но и образование хиральных супрамолекул, самоорганизующихся систем – таких, как жидкие кристаллы и нанотрубки, – необходимый и значимый элемент при создании молекулярных выключателей, моторов, датчиков и т. д. [1].

Ранее в нашей работе [2] был предложен ряд молекулярных параметров (MP) как необходимых условий формирования в мезофазе закрученных надмолекулярных ансамблей. Данные MP установлены на основе анализа 125 дискотических соединений с нормальными и разветвленными, – как однородными, так и разнородными углеводородными радикалами по периферии молекулы, симметричным и асимметричным замещением центрального ядра, с наличием на периферии или в ядре оптически активных фрагментов. Далее они были использованы нами [3] для поиска новых дискотических мезогенов (DM), проявляющих хиральный мезоморфизм. Был выполнен молекулярный дизайн десяти новых производных гекса(гептаноилокси)трифенилена с хиральными фрагментами и сделан прогноз колончатого (Col) и хирального типов мезоморфизма. В результате нами 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 этой серии полностью подтвердили результаты прогноза по Col -мезоморфизму и только частично, с вероятностью 50 – 60 %, по хиральному. Низкая прогностическая способность предложенных параметров, по нашему мнению, связана преимущественно с их вырождением в гомологических рядах. Наблюдалась вырождаемость двух параметров: $K_{ch,l}$, отвечающего за удаленность хирального центра от центрального ядра молекулы, и параметра $K_{ch,p}$, который учитывает длину углеводородного радикала, включающего хиральный центр.

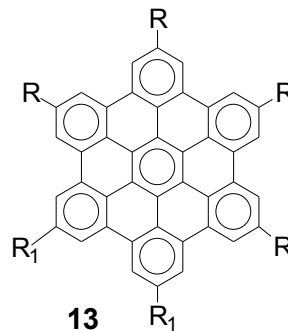
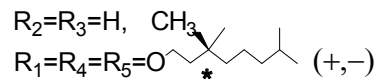
С целью увеличения достоверности прогноза по хиральному мезоморфизму DM нами выполнен поиск новых информативных MP , ответственных за формирование в мезофазе геликоидальных структур. Для исследований выбрана та же серия соединений, для которой ранее в работе [2] предложены MP , позволяющие с определенной долей достоверности выявлять хиральные дискотические мезогены (XDM).

Далее мы отобрали только те структуры (рис. 1), которые формируют мезофазы, характерные для DM , и способные проявлять хиральный и ахиральный типы мезоморфизма, причем у каждой из них имеются асимметрические атомы углерода. Их оказалось 55, из которых 20 соединений с хиральными центрами, но не проявляющие XDM , и 35 соединений с хиральными центрами, способные формировать хиральные мезофазы. Для этих соединений были рассчитаны сначала параметры, введенные в работе [2] (табл. 1, колонки 5, 6): $K_{ch,c} = N_{ch,c} / N_s$ (1) – параметр, отражающий количество хиральных центров в молекуле – это количество хиральных центров ($N_{ch,c}$), отнесенное к общему количеству заместителей (N_s); $K_{ch,l} = l_{ch,c} / L_m$ (2) – параметр, отражающий удаленность хирального центра от центрального ядра молекулы – это расстояние от хирального центра до центрального ядра ($l_{ch,c}$), отнесенное к максимальной длине молекулы (L_m); $K_{ch,p} = l_{ch,c} / l_p$ (3) – параметр, учитывающий длину углеводородного радикала, в которую включен хиральный центр – это расстояние от хирального центра до центрального ядра, отнесенное к длине углеводородного радикала (l_p).

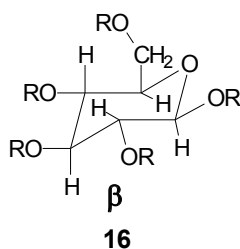
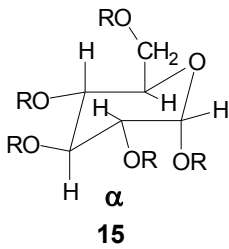
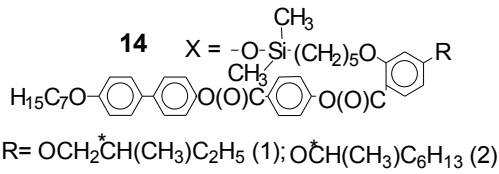
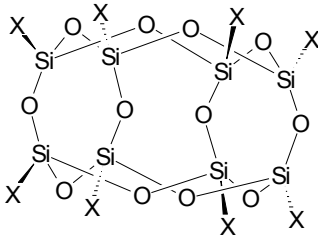
Как показал анализ рассчитанных значений новых MP , параметр, отражающий количество хиральных центров в молекуле $K_{ch,c}$, не несет в себе достаточной информации, позволяющей выделить достоверно в классе DM подкласс дискотических мезогенов с хиральным типом мезоморфизма. Для рассматриваемой серии соединений он колеблется в пределах от 0,2 до 1,33. Но данный параметр необходим для индикации соединений с нормальными и разветвленными углеводородными радикалами. Кроме того, он указывает интервал значений, который наиболее характерен для XDM . Классификационные области двух других параметров соответственно равны: для $K_{ch,l}$ 0,010 – 0,100 и для $K_{ch,p}$ 0,03 – 0,25.



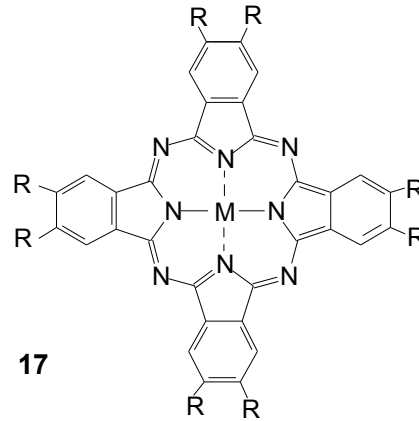
- a) $R_1=R_3=R_4=R_5=OC_{12}H_{25}$, $R_2=H$;
- б) $R_2=R_3=H$, CH_3
 $R_1=R_4=R_5=O$ (+ или +, -)
- в) $R_1=R_5=OC_{12}H_{25}$, $R_2=R_3=R_4=H$;
- г) $R_1=R_4=R_5=OC(O)C_2H_4SC_{12}H_{25}$,
 $R_2=R_3=H$;
- д) $R_1=R_4=R_5=O-CH_2-$ $-OC_{12}H_{25}$;
 $R_2=R_3=H$
- е) $R_1=R_4=R_5=OCH_2OC_{12}H_{25}$,
 $R_2=R_3=H$,



- д) $R=(CH_2)_2CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)$
 $R_1=(CH_2)_n-OH$, $n = 1 - 8$;



$R = C(O)C_nH_{2n+1}$, $n=8-15$, 17 $R = C(O)C_nH_{2n+1}$, $n=8-15$, 17



$R = O(CH_2)_2CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)$.

Рис. 1. Дискотические мезогены, содержащие хиральные фрагменты или асимметрические атомы углерода и проявляющие хиральный или ахиральный типы мезоморфизма [2, 3]

Таблица 1

Молекулярные параметры дискотических мезогенов, содержащих хиральные фрагменты или асимметрические атомы углерода, но не проявляющих хирального мезоморфизма

№ п/п	Соединение	Е, ккал/моль	Э	$K_{ch.c}$	$K_{ch.l}$	$K_{ch.p}$	$K_{ch.l-Mr}$	$K_{ch.p-Mr}$
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	156,21	+	1,00	0,200	0,520	0,0340	0,0880
2	2в	98,24	+	1,00	0,080	0,230	0,0260	0,0740
3	2д	132,08	+	1,00	0,160	0,440	0,0290	0,0790
4	4в(1)	90,33	+	1,00	0,046	0,120	0,0138	0,0360
5	4в(2)	101,78	+	1,00	0,140	0,360	0,0420	0,1080
6	4в(3)	82,89	+	1,00	0,078	0,230	0,0240	0,0710
7	6	149,88	+	1,00	0,110	0,300	0,0220	0,0600
8	8	121,76	+	1,00	0,080	0,230	0,0312	0,0897
9	11б(±)	173,49	+	1,33	0,046	0,130	0,0097	0,0169
10	11г(±)	93,99	+	0,33	0,053	0,075	0,0101	0,0142
11	12(±)	95,19	+	1,33	0,048	0,130	0,0101	0,0273
12	13, n=1	146,93	+	0,83	0,120	0,310	0,0276	0,0713
13	n=2	148,86	+	0,83	0,120	0,290	0,0276	0,0667
14	n=3	149,66	+	0,83	0,120	0,290	0,0264	0,0638
15	n=4	150,63	+	0,83	0,120	0,290	0,0264	0,0638
16	n=5	151,56	+	0,83	0,120	0,290	0,0265	0,0638
17	n=6	152,49	+	0,83	0,120	0,290	0,0252	0,0609
18	n=7	153,45	+	0,83	0,120	0,290	0,0252	0,0609
19	n=8	154,45	+	0,83	0,120	0,290	0,0252	0,0609
20	17	292,80	+	1,00	0,082	0,240	0,0156	0,0456

Примечание: (±) – рацемат. Э – эксперимент; + – наличие ахиральной мезофазы.

Как уже отмечалось выше, информативность последних двух параметров также недостаточно высока (50 – 60 %), особенно это проявляется в гомологических рядах дискотических мезогенов [4, 5] (табл. 1, 2, колонки 5, 6). Поэтому в настоящей работе предлагается ввести два новых параметра, модифицировав параметры $K_{ch.p}$ и $K_{ch.l}$ до $K_{ch.p-Mr} = K_{ch.p} \times M_r$ (4) и $K_{ch.l-Mr} = K_{ch.l} \times M_r$ (5) таким образом, чтобы учитывалось соотношение молекулярной массы центрального фрагмента и периферии молекулы (M_m) с одновременным учетом и параметра замещения (K_s): $M_r = M_m \times K_s$ (6) (табл. 1, 2, колонки 7, 8). По данным табл. 1, 2 построены гистограммы распределения дискотических мезогенов, проявляющих хиральный или ахиральный тип мезоморфизма, по параметрам $K_{ch.l-Mr}$ (рис. 2) и $K_{ch.p-Mr}$ (рис. 3) соответственно. Из приведенных гистограмм видно, что произошло разделение хиральных и ахиральных мезогенов на две области. Хиральные дискотические мезогены сосредоточились преимущественно в левой области гистограммы. По параметру $K_{ch.l-Mr}$ 77 % соединений с хиральным типом мезоморфизма находятся в пределах его значений от 0,004 до 0,020 и в области $\geq 0,05$. Тогда

как максимальное число ахиральных оптически активных ДМ сгруппировалось преимущественно в области от 0,020 до 0,035.

Таблица 2

Молекулярные параметры дискотических мезогенов, содержащих хиральные фрагменты или асимметрические атомы углерода, проявляющих хиральный мезоморфизм

№ п/п	Соединение	Е, ккал/моль	Э	$K_{ch.c}$	$K_{ch.l}$	$K_{ch.p}$	$K_{ch.l-Mr}$	$K_{ch.p-Mr}$
	1	2	3	4	5	6		
1	2а	137,94	+*	1,00	0,270	0,760	0,0570	0,1600
2	2б	133,06	+*	1,00	0,200	0,570	0,0420	0,1200
3	2г	149,33	+*	1,00	0,160	0,440	0,0270	0,0750
4	3	102,54	+*	0,33	0,120	0,360	0,0420	0,1260
5	4а	103,07	+*	1,00	0,110	0,310	0,0330	0,0930
6	4б	83,02	+*	1,00	0,051	0,120	0,0143	0,0340
7	5	138,75	+*	1,00	0,042	0,120	0,0134	0,0384
8	7	197,48	+*	1,00	0,100	0,330	0,0280	0,0924
9	9	79,49	+*	1,00	0,052	0,120	0,0161	0,0372
10	10 (+)	121,37	+*	1,00	0,047	0,160	0,0188	0,0640
11	11а	105,04	+*	0,20	0,042	0,100	0,0092	0,0220
12	11б (+)	94,45	+*	1,33	0,180	0,350	0,0378	0,0735
13	11в	73,64	+*	0,50	0,051	0,087	0,0107	0,0183
14	11д	108,38	+*	0,33	0,031	0,063	0,0040	0,0082
15	11е	93,98	+*	0,33	0,036	0,076	0,0065	0,0137
16	14 (1)	535,79	+*	1,00	0,029	0,064	0,0102	0,0224
17	14 (2)	557,55	+*	1,00	0,017	0,035	0,0056	0,0116
18	15, n=8	47,02	+*	0,20	0,051	0,140	0,0255	0,0700
19	n=9	51,38	+*	0,20	0,047	0,120	0,0212	0,0540
20	n=10	55,70	+*	0,20	0,044	0,110	0,0180	0,0451
21	n=11	60,03	+*	0,20	0,041	0,100	0,0152	0,0370
22	n=12	61,86	+*	0,20	0,040	0,093	0,0136	0,0316
23	n=13	66,88	+*	0,20	0,037	0,086	0,0118	0,0275
24	n=14	71,45	+*	0,20	0,035	0,080	0,0105	0,0240
25	n=15	78,00	+*	0,20	0,033	0,075	0,0092	0,0210
26	n=17	87,34	+*	0,20	0,030	0,067	0,0075	0,0168
27	16, n = 8	36,16	+*	0,20	0,057	0,140	0,0285	0,0070
28	n = 9	40,89	+*	0,20	0,053	0,120	0,0098	0,0540
29	n=10	45,56	+*	0,20	0,047	0,110	0,0193	0,0451
30	n=11	50,16	+*	0,20	0,044	0,100	0,0163	0,0370
31	n=12	54,89	+*	0,20	0,041	0,093	0,0139	0,0316
32	n=13	59,63	+*	0,20	0,038	0,086	0,0122	0,0275
33	n=14	64,17	+*	0,20	0,036	0,080	0,0108	0,0240
34	n=15	68,80	+*	0,20	0,034	0,075	0,0095	0,0210
35	n=17	79,39	+*	0,20	0,031	0,067	0,0078	0,0168

Примечание: +* – наличие хиральных мезофаз по экспериментальным данным.

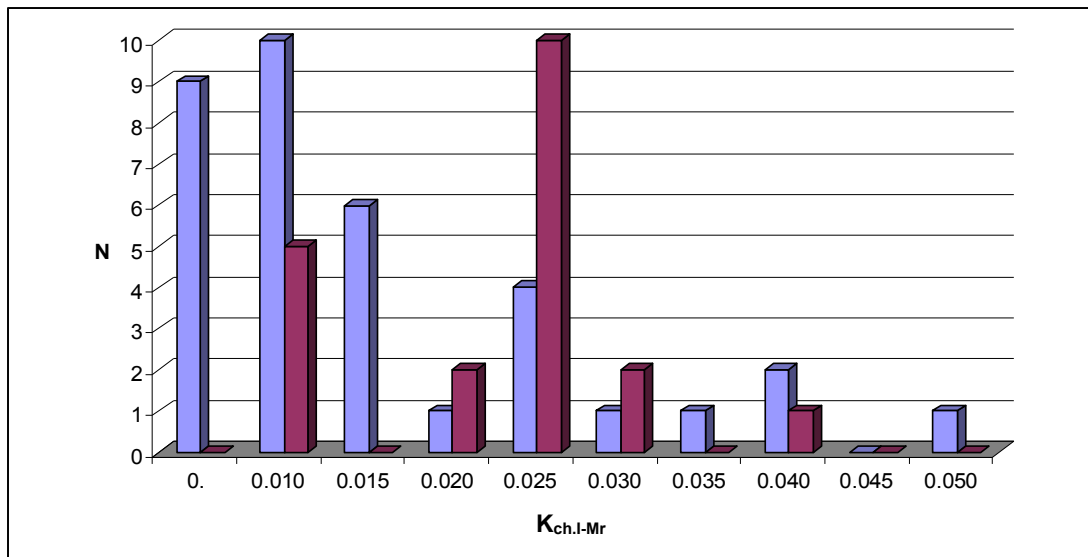
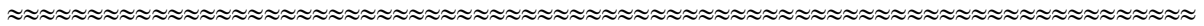


Рис. 2. Гистограмма распределения дискотических мезогенов, проявляющих хиральный или ахиральный тип мезоморфизма по параметру $K_{ch.l-Mr}$:
 ахиральных – ■ ; хиральных – ■

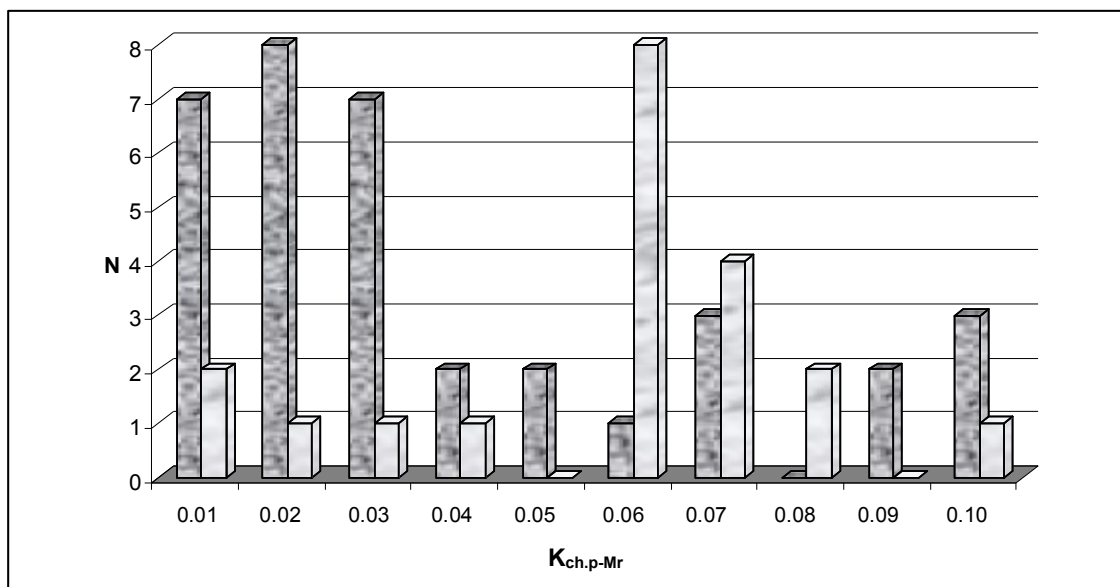


Рис. 3. Гистограмма распределения дискотических мезогенов, проявляющих хиральный или ахиральный тип мезоморфизма по параметру $K_{ch.p-Mr}$:
 ахиральных – ■ ; хиральных – ■

По параметру $K_{ch.p-Mr}$ 74 % соединений с хиральным типом мезоморфизма находятся в области его значений от 0,005 до 0,060, тогда как максимальное число ахиральных оптически активных ДМ расположилось преимущественно в области от 0,060 до 0,10.

Таким образом, введенные параметры являются более информативным, чем предложенные ранее, и позволяют повысить достоверность прогноза хирального мезоморфизма в ряду дискотических мезогенов с 50 – 60 % до 70 – 80 %.

Работа выполнена с финансовой поддержкой гранта РФФИ № 10-03-00881а.

Список использованной литературы

1. *Bag D. S., Shami T. C., Rao K. U. B.* // Defence Sci. J. 2008. Vol. 58. № 5. P. 626.
2. *Акопова О. Б.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 1/2. С. 47.
3. *Акопова О. Б.* // Дис. ... д-ра хим. наук. Иваново, 2008. Т. 1. 502 с.
4. *Акопова О. Б., Булавкова М. Г., Груздев М. С., Фролова Т. В.* // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 4. С. 622.
5. *Акопова О. Б., Чиркунова Е. К.* // Тез докл. VI-ой конференции молодых ученых: «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», 8 – 12 ноября 2011 г. Иваново, 2011. С. 3 – 4.

Поступила в редакцию 21.12.2011 г.