

УДК 532.783

*Т. В. Фролова\**, *О. Б. Аكوпова*, *Н. В. Усольтцева*

**ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ МЕЗОМОРФИЗМА  
ДИСКОТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА  
МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

**POSSIBILITY OF MESOMORPHISM PROGNOSTICATION FOR DISCOTIC  
BENZENE DERIVATIVES BY COMPUTER SIMULATION**

Ивановский государственный университет, 153025 Иваново, ул. Ермака, 39

E-mail: ivanovo@usol.ac.ru

\* Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС России,  
Иваново, пр. Строителей, 33

*Проведен сравнительный анализ возможности прогнозирования мезоморфизма у дискотических производных бензола методами компьютерного моделирования с помощью программы HyperChem: MM+, AM1 и PM3.*

*The comparative analysis of prognosis possibility for mesomorphic properties of discotic benzene derivatives by computer modeling methods MM+, AM1 and PM3 on the base of the HyperChem program has been carried out.*

**Ключевые слова:** *прогнозирование, нематический мезоморфизм, прогноз, компьютерное моделирование, дискотические производные бензола*

**Key words:** *prognostication, nematic mesomorphism, prognosis, computer simulation, discotic benzene derivatives*

**Введение**

Задача прогнозирования мезоморфизма у дископодобных веществ с помощью молекулярных параметров (MP) по методу [1] связана с необходимостью компьютерного моделирования отдельных молекул, оптимизации их пространственных молекулярных структур, которые используются затем для определения геометрических размеров моделей и расчета MP. Ранее в своих работах [1 – 3] для расчета молекулярных параметров мы использовали модели молекул, оптимизированные преимущественно методом молекулярной механики с помощью пакета программ *HyperChem Pro 6.0*. В настоящей работе мы провели компьютерное моделирование дископодобных молекул ряда производных бензола, используя эту же программу, но для оптимизации молекулярных моделей пользовались наряду с методом MM+, еще двумя полуэмпирическими квантово-химическими методами AM1 и PM3. Полуэмпирические методы AM1 и PM3 учитывают конформации молекул и электронные взаимодействия. К тому же метод AM1 позволяет получать более качественные результаты для молекул, содержащих как азот, так и кислород, вычисляет электронную структуру, оптимизирует геометрию, рассчитывает полную энергию и теплоты образования. Метод PM3 является версией ме-

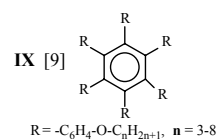
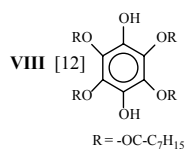
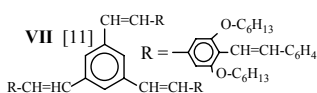
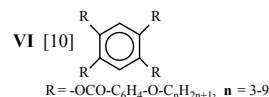
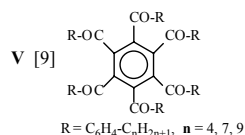
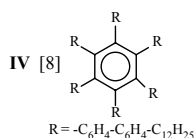
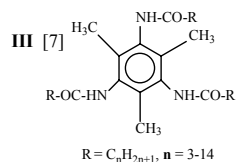
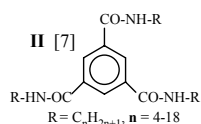
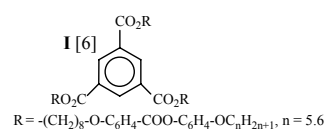
тогда АМ1. Как правило, нековалентные взаимодействия в методе РМЗ являются менее расталкивающими, нежели чем в АМ1.

Метод молекулярной механики представляет собой совокупность методов априорного определения геометрического строения и энергии молекул на основе модели, в которой электроны системы явно не рассматриваются [4]. Потенциальные функции, определяющие так называемое силовое поле молекулы, содержат некоторые параметры, численное значение которых выбирается оптимальным образом так, чтобы получить согласие рассчитанных и экспериментальных характеристик молекулы. В простейшем случае параметрами являются равновесные межъядерные расстояния (длины связей) и валентные углы, а также силовые постоянные, т. е. коэффициенты жесткости упругих сил, связывающих пары атомов. Простейшие модели молекулярной механики учитывают растяжение связей, деформацию валентных и торсионных углов, ван-дер-ваальсовое взаимодействие, электростатические вклады и т. д. Для многих задач, например для конформационного анализа, уровень моделирования методами молекулярной механики оказывается вполне достаточным для качественных и даже количественных заключений [5].

Целью настоящей работы является проведение сравнительного анализа возможности прогнозирования мезоморфизма у дискотических производных бензола с привлечением различных методов их компьютерного моделирования с помощью пакета программ *HyperChem Pro 6.0*, а именно, методов: ММ+, АМ1 и РМЗ.

### Экспериментальная часть

Для исследований нами была выбрана серия из 48 производных бензола строения (I – IX) с установленным типом мезоморфизма [6 – 12]. Серия включала в себя 34 соединения, проявляющие колончатый (Col) мезоморфизм, 4 немезогенных соединения (НМ), 9 каламитных мезогенов (Sm, N<sub>K</sub>) и один мезоген с дисконематической фазой (N<sub>D</sub>). Методика прогнозирования принципиально не отличалась от приведенной в [1 – 3]. Основное отличие заключалось в построении молекулярных моделей и дальнейшей их оптимизации различными методами: ММ+, АМ1 и РМЗ, из пакета программ *HyperChem pro 6.0*. Построение моделей молекул велось с учетом того, что углеводородные радикалы находятся в *транс*-конформации, чередуясь над- и под- плоскостью молекул (рис. 1).



Из пространственной модели молекулы (рис. 1) извлекались геометрические размеры, которые требуются для расчета  $MP$ : максимальная длина молекулы  $L_{max}$ , толщина молекулы ( $s$ ), длина ( $l_c$ ) и ширина ( $b_c$ ) центрального фрагмента молекулы и длина периферии ( $l_p$ ) молекулы в (Å). Полученные значения были использованы для расчета  $MP$  с помощью программного модуля *ChemCard* [14]. Сравнивая величины рассчитанных значений  $MP$  исследуемых соединений со значениями, входящими в ранее установленный [14] классификационный числовой ряд (**I а, б**), программа в одном из окон показывает данные прогноза с достоверностью  $> 70\%$  по вероятному обнаружению колончатого двумерно-упорядоченного и нематического мезоморфизма у различных дископодобных соединений [13].

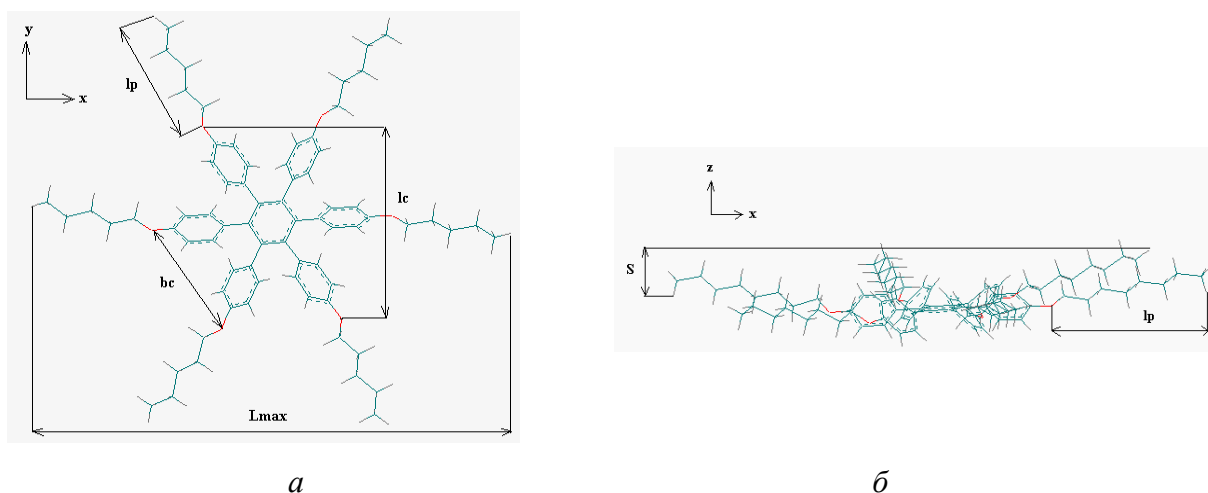


Рис. 1. Модель молекулы производного бензола **IX** в плоскости  
а – (X – Y), б – (Z – X)

$$\begin{aligned}
 K &= 2,0 - 8,55; \quad K_c = 1,0 - 2,65; \quad K_p = 0,2 - 0,65; \quad K_s = 0,2 - 1,0; \quad K_{ar} = 0,08 - 0,30; \\
 M_m &= 0,25 - 0,85; \quad M_r = 0,15 - 0,8 \quad (\text{для выделения класса дискотических мезогенов}) \quad (\text{Ia}) \\
 M_m' &= 0,9 - 23 \quad (\text{для выделения подкласса } N_D \text{ или } N_{col} \text{ в классе дискотических мезогенов}) \quad (\text{Iб})
 \end{aligned}$$

На рис. 2. приведены молекулярные модели соединения строения **V**, оптимизация которых проведена с помощью методов:  $MM^+$ , AM1 и PM3.

Результаты моделирования и прогнозирования мезоморфизма производных бензола (**I – IX**) с использованием различных методов оптимизации молекулярных моделей сведены в таблицу. Расчет и анализ  $MP$  показал, что наибольшие отличия при использовании различных методов оптимизации наблюдаются по параметрам  $K = L_{max} / s$  и  $K_p = l_c / 2l_p$ . Поскольку отличия по данным параметрам найдены для одних и тех же соединений, в таблице представлены результаты расчета только по геометрическому параметру  $K$ , который показывает соотношение размеров центрального фрагмента и периферии молекулы (табл. , строки 12 – 14 и 28, выделенные серым цветом).

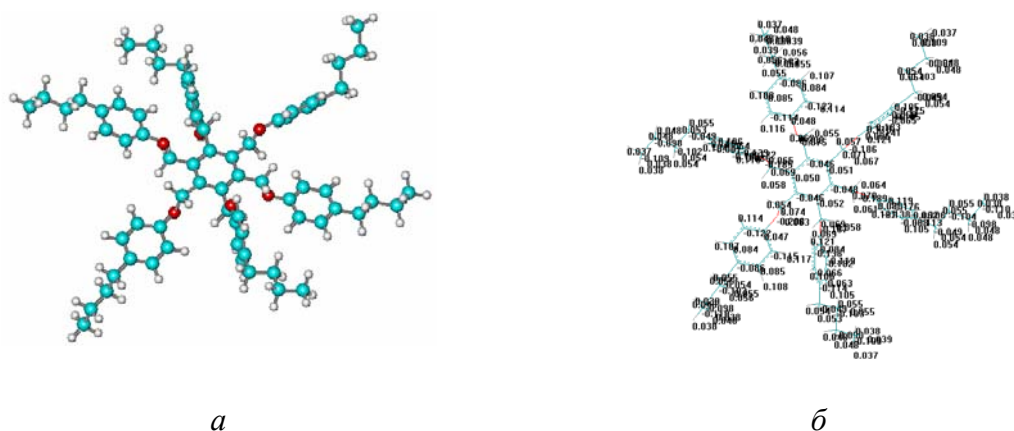


Рис. 2. Модель молекулярной структуры соединения **V**,  $n = 4$ , оптимизированной методом MM+ (а),  $E = 24$  ккал/моль,  $t_{\text{расчета}} = 15$  мин. и PM3 (б),  $E = -17512$  ккал/моль,  $t_{\text{расчета}} = 100$  мин.

Несмотря на полученные различия по параметру  $K$ , в целом расчет процента совпадений результатов прогноза с экспериментом дает значение 72 % для каждого из методов, что соответствует принятой в мировой практике достоверности прогноза при распознавании молекулярных структур с определенным набором свойств. Возможно, учет дипольных моментов молекул в ряде случаев и расчет электронных параметров, позволит в дальнейшем увеличить достоверность прогноза при применении метода PM3.

Следует также отметить, что время вычислений зависит от выбранного метода оптимизации той или иной молекулярной структуры, и значительно возрастает при переходе от метода молекулярной механики к квантово-химическим расчетам. Например, время оптимизации, приведенного на рис. 2 соединения **V**, увеличивается при переходе от метода MM+ к PM3 с 15 мин. до 100 мин. и соответственно до 116 мин. при переходе к методу AM1. Поэтому считаем целесообразным, при прогнозировании мезоморфизма у дископодобных соединений с помощью молекулярных параметров пользоваться при оптимизации молекулярных структур в пакете программ *HyperChem* методом молекулярной механики [1].

**Молекулярные параметры соединений строения (I – IX) с установленным типом мезоморфизма [6 – 12] по данным оптимизации молекулярных структур различными методами**

№ п/п	Соединение	Метод ММ <sup>+</sup>			Метод АМ1			Метод РМ3			E
		E, Ккал/моль	K	P	E, Ккал/моль	K	P	E, Ккал/моль	K	P	
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	I, n = 5 n = 6	77	14.35	–	-22263	13.73	–	-22212	13.86	–	Sm, N Sm, N
2		80	12.15	–	-23098	12.81	–	-23054	12.50	–	
3	II, n = 4 n = 5 n = 6 n = 7 n = 8 n = 9 n = 10 n = 11 n = 12 n = 13 n = 14 n = 15 n = 16 n = 17 n = 18	3	4.05	+	-5968	3.71	+	-5974	3.42	+	Col
4		5	3.82	+	-6813	3.50	+	-6814	4.25	+	Col
5		7	4.03	+	-7658	4.06	+	-7655	4.68	+	Col
6		9	4.54	+	-8505	5.38	+	-8497	5.52	+	Col
7		11	4.98	+	-9350	4.99	+	-9338	5.73	+	Col
8		13	5.37	+	-10196	5.38	+	-10180	6.30	+	Col
9		15	5.79	+	-11042	6.94	+	-11022	6.72	+	Col
10		17	7.32	+	-11888	7.24	+	-11863	7.17	+	Col
11		19	7.08	+	-12734	6.69	+	-12705	7.83	+	Col
12		21	7.33	+	-13580	8.38	+	-13546	8.17	+	Col
13		23	7.71	+	-14426	9.11	–	-14387	9.27	–	Col
14		24	8.35	+	-15272	9.27	–	-15229	9.41	–	Col
15		26	10.43	–	-16117	9.98	–	-16071	9.91	–	Col
16		29	9.08	–	-17194	10.96	–	-16913	10.96	–	Col
17		31	9.73	–	-17809	11.07	–	-17754	10.97	–	Col
18	III, n = 3 n = 4 n = 5 n = 6 n = 7 n = 8 n = 9 n = 10 n = 11 n = 12 n = 13 n = 14	43	2.19	–	-5959	2.16	–	-5978	2.15	–	Col
19		45	2.10	+	-6805	2.15	+	-6819	2.15	+	Col
20		47	2.14	+	-7651	2.12	+	-7661	2.11	+	Col
21		49	2.11	+	-8496	2.11	+	-8502	2.09	+	Col
22		51	2.08	+	-9342	2.09	+	-9344	2.08	+	Col
23		53	2.06	+	-10188	2.07	+	-10185	2.06	+	Col
24		56	2.07	+	-11033	2.07	+	-11026	2.07	+	Col
25		58	2.06	+	-11789	2.06	+	-11868	2.13	+	Col
26		60	2.04	+	-12725	2.05	+	-12710	2.06	+	Col
27		62	2.04	+	-13571	2.10	+	-13551	2.04	+	Col
28		64	2.08	+	-14417	2.09	+	-13551	2.09	+	Col
29		66	2.11	+	-15263	2.11	+	-15234	2.10	+	Col
30	IV	77	5.65	+	-36089	5.70	+	-36412	6.02	+	Col
31	V, n = 4 n = 7 n = 9	24	2.76	+	-17532	4.11	+	-17512	2.79	+	HM
32		56	4.31	+	-22607	4.94	+	-22561	4.11	+	Col
33		66	5.09	+	-26279	4.39	+	-26319	4.83	+	Col
34	VI, n = 3 n = 4 n = 5 n = 6 n = 7 n = 8 n = 9	69	4.99	–	-11301	4.92	–	-11311	4.97	–	N <sub>K</sub>
35		72	5.49	–	-12428	5.46	–	-12433	5.50	–	N <sub>K</sub>
36		75	5.86	–	-13556	5.86	–	-13555	5.91	–	N <sub>K</sub>
37		77	6.45	–	-14684	6.40	–	-14678	6.45	–	N <sub>K</sub>
38		80	6.88	–	-15811	6.75	–	-15799	6.81	–	N <sub>K</sub>
39		82	7.43	–	-17170	7.32	–	-16922	7.38	–	N <sub>K</sub>
40		85	7.78	–	-18066	7.72	–	-18043	7.73	–	N <sub>K</sub>
41	VII	46	3.95	–	-21823	4.02	–	-21788	3.72	–	N <sub>n</sub>
42	VIII	14	3.60	+	-10843	3.78	+	10823	3.88	+	Col
43	IX, n = 3 n = 4 n = 5 n = 6 n = 7 n = 8	66	2.45	–	-14152	2.45	–	-14149	2.68	–	HM
44		70	2.73	–	-15843	2.82	–	-15830	2.93	–	HM
45		74	2.97	–	-17536	3.07	–	-18090	3.29	–	Col
46		78	3.35	–	-19227	3.47	–	-19197	3.62	–	Col
47		82	3.59	–	-20919	3.65	–	-20880	3.91	–	Col
48		85	4.00	+	-22611	4.09	+	-22793	4.18	+	HM

Примечание: HM – немезоген, Col – колончатый мезоморфизм, N<sub>K</sub> – нематическая фаза каламитного мезогена, P – общий прогноз мезоморфизма, E – экспериментальные данные.



### Заключение

Проведен расчет и анализ *MP* 48 мезогенных и немезогенных производных бензола с использованием трех методов (ММ+, АМ1, РМ3) оптимизации молекулярных структур в пакете программ *HyperChem Pro 6.0*. Установлена одинаковая 72 % сходимость результатов прогноза с экспериментальными данными не зависимо от используемого метода оптимизации модели. Показаны преимущества метода молекулярной механики для оптимизации моделей молекул при прогнозировании мезоморфизма с помощью *MP* [1].

*Работа поддержана грантом «Развитие механизмов интеграции учебного и научного процесса в области наноматериалов» РНП.2.2.1.1.7280.*

### Список литературы

1. Усольцева Н. В., Акопова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / Под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т. 2004. 546 с.
2. Акопова О. Б., Бобров В. И., Ерыкалов Ю. Г. // ЖФХ. 1990. Т. 64. № 6. С. 1460 – 1471.
3. Фролова Т. В. Взаимосвязь молекулярного строения и мезоморфных свойств у полизамещенных производных бензола, триазина, бифенила и трифенилена: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2005. 177 с.
4. Буркерт У., Аллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986. 364 с.
5. Немухин А. В. // Соросовский образовательный журнал. 1998. С. 48 – 52.
6. Kresse H., Novotna E., Schiewe B. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. Vol. 261. P. 481 – 489.
7. Beginn U. // Prog. Polym. Sci. 2003. Vol. 28. P. 1049 – 1105.
8. Geng Y., Fechtenkötter A., Müllen K. // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 1634 – 1641.
9. Coleen P., Percec V. // J. Mater. Chem. 1991. Vol. 1. P. 765 – 773.
10. Amilaprasadh N. W. D. J., Goodby J. W., Hird M. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. Vol. 260. P. 339 – 350.
11. Meier H., Lehmann M., Holst H. C. // Tetrahedron. 2004. Vol. 60. P. 6681 – 6888.
12. Акопова О. Б., Майдаченко Г. Г., Тюнева Г. А., Шабьшиев Л. С. // ЖОХ. 1984. Т. 54. Вып. 8. С. 1861 – 1863.
13. Акопов Д. А., Акопова О. Б. // ЖСХ. 2002. Т. 43. № 6. С. 1131 – 1133.
14. Земцова О. В., Акопова О. Б., Усольцева Н. В. // ЖСХ. 2002. Т. 43. № 6. С. 1142 – 1147.

*Поступила в редакцию 17.06.2008 г.*