

УДК 532.783

*Н. В. Бумбина¹, А. И. Смирнова¹, О. Б. Аكوпова¹, Н. В. Усолицева¹,
Т. Е. Дубровина², Т. В. Кудаярова², Е. А. Данилова²*

**ПРОИЗВОДНЫЕ ТРИАЗОЛА.
ПРОГНОЗ КОЛОНЧАТОГО МЕЗОМОРФИЗМА**

¹НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: n_bumbina@mail.ru

²НИИ Макрогетероциклических соединений,
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр., д. 7, 153000 Иваново, Россия

Настоящая работа посвящена производным 3,5-диамино-1H-1,2,4-триазола (гуаназола), которые широко используются в различных областях науки и техники. К данным объектам применен метод прогноза колончатого мезоморфизма с помощью расчета и анализа молекулярных параметров (MP). Проведено предварительное построение и оптимизация молекулярных моделей производных 3,5-диамино-1H-1,2,4-триазола в пакете программ HyperChem с применением метода молекулярной механики (MM⁺). Выполнен расчет и анализ MP, на основании чего сделан вывод о невозможности указанными соединениями проявлять мезоморфизм колончатого типа. Выполненный прогноз находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, а также с результатами компьютерного моделирования методом молекулярной динамики на графических контролерах (GPU) с помощью программы MDSimGrid.

Ключевые слова: производные 3,5-диамино-1H-1,2,4-триазола, молекулярные параметры, прогноз мезоморфизма.

*N. V. Bumbina¹, A. I. Smirnova¹, O. B. Akopova¹, N. V. Usol'tseva¹,
T. E. Dubrovina², T. V. Kudayarova², E. A. Danilova²*

**TRIAZOLE DERIVATIVES.
PROGNOSIS OF COLUMNAR MESOMORPHISM**

¹Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,
Ermak str., 39, 153025 Ivanovo, Russia. E-mail: n_bumbina@mail.ru

²Research Institute of Macroheterocyclic compounds,
Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
Sheremetievsky Ave, 7, 153000 Ivanovo, Russia

This paper is concerned with the derivatives of 3,5-diamino-1H-1,2,4-triazole (guanazole), which are widely used in various fields of science and technology. The method of prognosis of columnar mesomorphism by calculation and analysis of molecular parameters (MP) was applied for these objects. The preliminary construction and optimization of molecular models of 3,5-diamino-1H-1,2,4-triazole derivatives by means of the HyperChem software package using the molecular mechanics method (MM⁺) was performed. The calculations and analysis of MPs were carried out, on the basis of which it was concluded that these compounds cannot exhibit mesomorphism of columnar type. The performed prognosis is in good agreement with the experimental data, as well as with the results of computer simulations by molecular dynamics on the graphics controllers (GPU) using MDSimGrid program.

Key words: derivatives of 3,5-diamino-1H-1,2,4-triazole, molecular parameters, prognosis of mesomorphism.

Введение

Синтез жидкокристаллических (ЖК) соединений, их выделение, очистка, а также непосредственное изучение их физико-химических, в том числе и ЖК-свойств, требует больших материальных и временных затрат. Альтернативным решением этой проблемы являются методы компьютерного моделирования [1, 2], а также методы прогноза мезоморфизма с помощью различных дескрипторов [3] и молекулярных параметров (МР) [4], позволяющие получать интересующие характеристики веществ, минуя трудоемкий синтез.

Прогнозирование колончатого двумерно-упорядоченного и колончатого нематического мезоморфизма с помощью расчета и анализа МР у различных производных фталоцианина, трифенилена, бензола, инозитола, которые относятся к классическим дискотическим мезогенам (ДМ) [5–7], показало, что данный метод с высокой

точностью позволяет предсказывать вероятность формирования мезофаз, характерных для данного класса мезогенов.

Целью настоящей работы является использование указанного метода для прогнозирования мезоморфизма у серии моно-, ди- и триалкилзамещенных производных триазола (рис. 1) и выявление с его помощью возможности проявления ими мезоморфизма, характерного для ДМ [4].

Подобные соединения широко используются в синтезе макрогетероциклов [8] и находят практическое применение в различных областях науки и техники [9].

Как следует из рис. 1, по молекулярному строению только два соединения (**3**, **6**) из шести производных 3,5-диамино-1Н-1,2,4-триазола (*гуаназола*) могут претендовать на способность проявления мезоморфизма, характерного для ДМ, поскольку имеют наиболее заполненную алифатическую периферию.

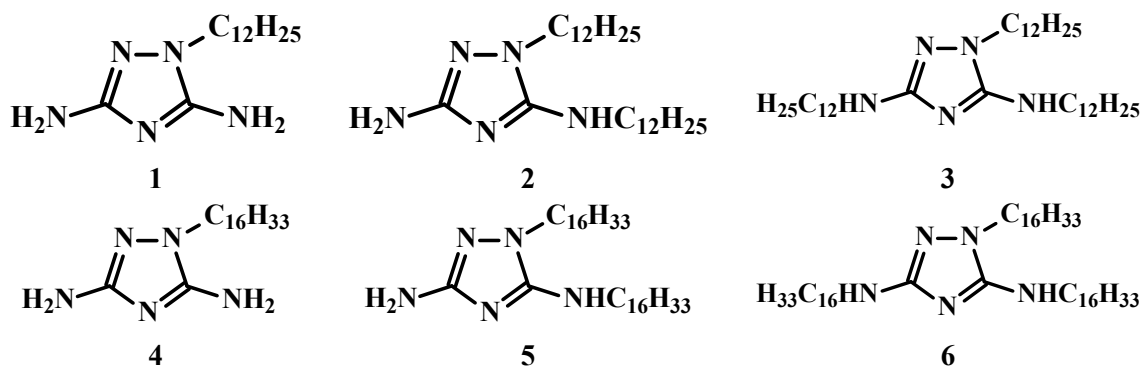


Рис. 1. Структурные формулы производных триазола

Ранее сообщалось [10], что по данным термополяризационной микроскопии алкилзамещенное производное триазола (**1**) обнаруживает мезоморфные свойства. Затем было установлено, что исследуемый образец в действительности представляет смесь моно- и дизамещенных продуктов [11]. Неоднократные попытки выделить отдельные компоненты смесей оказались безрезультатными и до настоящего момента разделение моно- и дизамещенных продуктов практически не было осуществлено. Тем не менее, экспериментальные данные показывают, что смеси моно- и диалкилзамещенных триазолов формируют термотропную мезофазу. При охлаждении смеси, состоящей из компонентов **1** и **2**, до 98 °С начинается формирование «батончиков» на фоне

изотропной жидкости, которые обычно характерны для смектической А-фазы [10]. Однако данные поляризационной микроскопии не дают ответа на вопрос: является ли фаза, наблюдаемая при более низкой температуре, чем смектическая, мезофазой или это смесь кристаллической фазы одного компонента в матрице другого компонента? Авторами [11] было проведено компьютерное моделирование индивидуальных соединений **1** и **2**, а также их смеси методом молекулярной динамики на графических контролерах (GPU) с помощью программы *MDSimGrid*, которое показало, что за проявление мезоморфных свойств у смеси отвечает соединение **2**, в то время как соединение **1** мезоморфизмом не обладает.

Продолжив исследование данной серии соединений, мы расширили набор структур производных триазола по сравнению с работами [10, 11], включив в серию и такие структуры, которые содержат большее число гидрофобных заместителей и, возможно, смогут проявлять мезоморфизм, типичный для ДМ.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для прогноза мезоморфизма у этой серии соединений нами применен метод, рассмотренный в работе [4], который заключается в расчете МР – безразмерных величин, извлекаемых из строения единичных молекул, и анализе получившихся значений сравнением расчетных значений МР с классификационным рядом (1). Существенное отклонение хотя бы одного из расчетных значений МР от предельных значений классификационного ряда (1) свидетельствует о неспособности сконструированного соединения к формированию мезофаз с колончатými двумерно-упорядоченными или колончатými нематическими надмолекулярными структурами. В случае незначительного отклонения расчетных значений МР от классификационного ряда (1) можно предполагать появление латентной (скрытой) мезофазы.

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

В классификационном ряду (1) параметр K характеризует анизотропию 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. К достоинствам применяемого метода можно отнести малые затраты машинного времени, простоту использования и высокую степень достоверности прогноза (70–90 % и выше).

Предварительное построение и оптимизацию молекулярных моделей производных триазола (рис. 2) проводили в пакете программ *HyperChem* с применением метода молекулярной механики (ММ[†]).

Из оптимизированных молекулярных моделей соединений извлекались их геометрические характеристики, которые были использованы нами для расчета МР (табл.).

Молекулярные параметры и прогноз колончатого мезоморфизма производных триазола 1–6

№ соединения	E _{опт.} , ккал/моль	Значения молекулярных параметров							P
		K	K _c	K _p	K _s	M _m	M _r	K _{ar}	
1	22,84	6,10	1,91	0,15*	0,20*	0,54	0,11'	0,04'	–
2	33,07	6,18	1,92	0,15*	0,40	0,28	0,11'	0,07*	–
3	43,49	7,34	1,92	0,15*	0,60	0,18*	0,11'	0,11	–
4	26,65	6,25	1,91	0,11'	0,20*	0,41	0,08'	0,03'	–
5	40,67	7,15	1,91	0,11'	0,40	0,21	0,08'	0,06*	–
6	54,22	5,91	1,93	0,11'	0,60	0,14'	0,08'	0,08	–

Примечание: E_{опт} – энергия оптимизации, P – прогноз мезоморфизма, характерный для ДМ; ' – штрихом отмечены значения МР, выходящие за границы классификационного ряда (1), * – звездочкой отмечены значения МР, близкие к граничным значениям классификационного ряда (1)

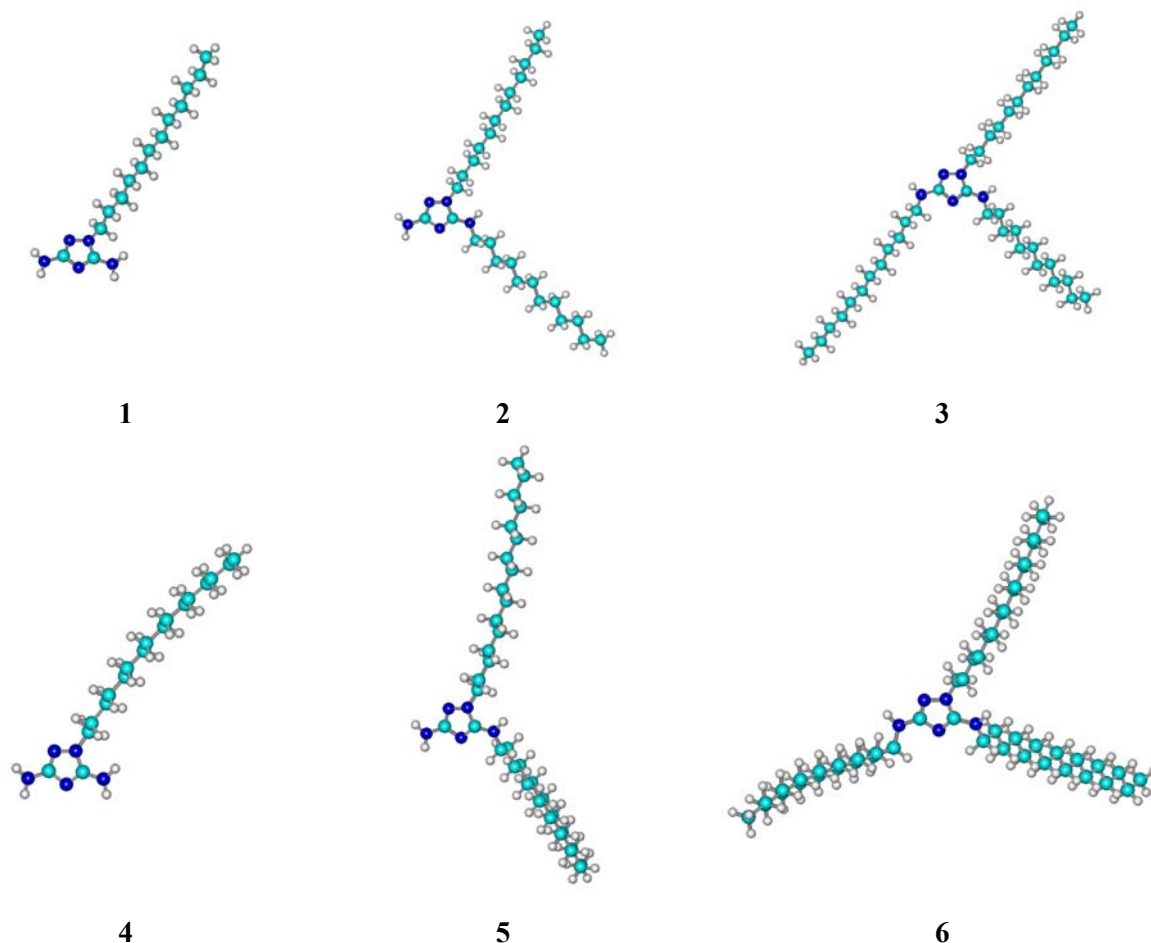


Рис. 2. Оптимизированные модели молекул производных триазола 1–6

Анализ данных таблицы показывает, что соединения 1–6 по прогнозу не способны проявлять колончатый мезоморфизм, характерный для ДМ. Но это не исключает возможности формирования ими другого типа мезофаз. Такой вывод подтверждается результатами компьютерного моделирования методом молекулярной динамики на графических контролерах (*GPU*) с помощью программы *MDSimGrid* [11]. Моделирование этим методом дает слои (смектическое) упорядочение в мезофазе (для соединения 2) и отсутствие мезофазы у соединения 1, что согласуется и с экспериментальными данными [11].

Заключение

Таким образом, выполненный цикл расчетов МР производных триазола (1–6) и сделанный с их помощью прогноз мезоморфизма не противоречат

ранее полученным сведениям по компьютерному моделированию другим методом и экспериментальным данным. Он показывает неспособность соединений приведенного строения проявлять мезоморфизм, присущий дискотическим мезогенам.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ ИвГУ, НИР № 4.106.2014К и при поддержке базовой части госзадания № 795 (ИГХТУ).

Список литературы / References

1. Berardi R., Orlandi S., Zannoni C. Columnar and interdigitated structures from apolar discotic mesogens with radial dipoles: a Monte Carlo study // *Liq. Cryst.* 2005. Vol. 32, № 11/12. P. 1427–1436.
2. Muccioli L., Berardi R., Orlandi S., Ricci M., Zannoni C. Molecular properties and stacking of 1-substituted hexa-alkoxy-triphenylenes // *Theor. Chem. Acc.* 2007. Vol. 117. P. 1085–1092.

3. Шестакова Р. Г., Просочкина Т. Р., Токунова Э. Ф., Тюрина Л. А., Кантор Е. А. Зависимость строение – жидкокристаллическая активность в ряду азотсодержащих гетероциклических соединений // ЖОХ. 2006. Т. 76, вып. 4. С. 648–653 [Shestakova R. G., Prosochkina T. R., Tokunova A. F., Tyurina L. A., Kantor E. A. Structure – mesomorphic activity relationship in the series of nitrogen-containing heterocyclic compounds // Rus. J. of General Chem. 2006. Vol. 76, Iss. 4. P. 615–620].
4. Усольцева Н. В., Аكوпова 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. [Usol'tseva N. V., Akopova O. B., Bykova V. V., Smirnova A. I., Pikin S. A. Zhidkie kristally: diskoticheskie mezogeny (Liquid Crystals : discotic mesogens) / pod red. N. V. Usol'tsevoy. Ivanovo: Ivanovo State University, 2014. 546 p. (in Russian)].
5. Аكوпова О. Б., Булавкова М. Г., Груздев М. С., Фролова Т. В. Влияние природы хирального фрагмента на проявление мезоморфизма в простом эфире трифенилена // ЖОХ. 2011. Т. 81, вып. 4. С. 622–629 [Akopova O. B., Bulavkova M. G., Gruzdev M. S., Frolova T. V. Effect of the nature of chiral fragment on mesomorphic properties of triphenylene ethers // Rus. J. of General Chem. 2011. Vol. 81, Iss. 4. P. 714–720].
6. Знойко С. А., Аكوпова О. Б., Бумбина Н. В., Усольцева Н. В., Кривова А. В., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Абрамов И. Г. Нуклеофильное замещение в 4-бром-5-нитрофталодинитриле. XI. Синтез, свойства и прогноз мезоморфизма смешанно-замещенных фталоцианинов, сочетающих арилоксигруппы и бензотриазольные фрагменты // ЖОХ. 2014. Т. 84, вып. 4. С. 629–636 [Znoiko S. A., Maizlish V. E., Shaposhnikov G. P., Akopova O. B., Bumbina N. V., Usol'tseva N. V., Abramov I. G. Nucleophilic substitution in 4-bromo-5-nitrophthalodinitrile. XI. Preparation, properties, and prediction of mesomorphism in mixed-substituted phthalocyanines containing aryloxy and benzotriazole fragments // Rus. J. of General Chem. 2014. T. 84, Iss. 4. C. 708–714].
7. Аكوпова О. Б., Курбатова Е. В., Груздев М. С. Синтез и исследование гептазамещенных 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 // Rus. J. General Chem. 2010. Vol. 80, Iss.2. P. 268–274].
8. Исляйкин М. К., Данилова Е. А. Структурные аналоги тетрапиррольных макроциклов и их биологические свойства // Изв. АН. Серия химическая. 2007, № 4. С. 663–679 [Islyaykin M. K., Danilova E. A. Structural analogs of tetrapyrrole macrocycles and their biological properties // Russian Chemical Bulletin. 2007. T. 56, № 4. C. 689–706].
9. Islyaykin M. K., Danilova E. A., Romanenko Yu. V., Khelevina O. G., Lomova T. N. Synthesis, Structure Peculiarities and Biological Properties of Macroheterocyclic Compounds // Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds / ed. by T. N. Lomova and G. E. Zaikov. BRILL, Leiden-Boston. 2008. P. 219–270.
10. Данилова Е. А., Иволин А. А., Воронцова А. А., Исляйкин М. К., Ананьева Г. А., Жарникова Н. В., Быкова В. В., Усольцева Н. В. Синтез и мезоморфные свойства 1-алкил-3,5-диамино-1,2,3-триазолов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 3. С. 5–14 [Danilova E. A., Ivolin A. A., Vorontsova A. A., Islyaykin M. K., Anan'eva G. A., Zharnikova N. V., Bykova V. V., Usol'tseva N. V. Sintez i mezomorfnyye svoystva 1-alkil-3,5-diamino-1,2,3-triazolov (Synthesis and mesomorphic properties of 1-alkyl-3,5-diamino-1,2,4-triazoles) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2011. Iss. 3. P. 5–14 (in Russian)].
11. Москвин Д. О., Соцкий В. В., Данилова Е. А., Кудаярова Т. В., Смирнова А. И., Усольцева Н. В. Компьютерное моделирование жидкокристаллических свойств алкил-производных гуаназола и их смесей // Тезисы докладов VIII международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», 24–27 июня 2014 г. Иваново, 2014. С. 230–231 [Moskvin D. O., Sotskiy V. V., Danilova E. A., Kudayarova T. V., Smirnova A. I., Usol'tseva N. V. Komp'yuternoe modelirovanie zhidkokristallicheskih svoystv alkil-proizvodnykh guanazola i ikh smesey // Tezisy докладov VIII mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii «Kinetika i mekhanizm kristallizatsii. Kristallizatsiya kak forma samoorganizatsii veshchestva», 24–27 iyunya 2014. Ivanovo, 2014. P. 230–231 (in Russian)].

Поступила в редакцию 2.03.2015 г.