

УДК 532.783

Н. В. Бумбина, И. Ю. Лукьянов, О. Б. Аكوпова, Н. В. Усольтцева

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОГНОЗА МЕЗОМОРФИЗМА
ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНА И ФТАЛОЦИАНИНА
ДВУМЯ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ**

**COMPARATIVE ANALYSIS OF MESOMORPHISM PROGNOSIS
FOR PORPHYRIN AND PHTHALOCYANINE DERIVATIVES
BY TWO DIFFERENT METHODS**

Ивановский государственный университет,
Научно-исследовательский институт наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: n_bumbina@mail.ru

Приведены данные по молекулярному дизайну производных порфирина и фталоцианина. Выполнено построение моделей молекул и их оптимизация в программе HyperChem методом MM^+ и молекулярной динамики, осуществлен прогноз мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов. Установлено, что октакарбоксопиразинопорфиразин (1), -пиридинопорфиразин (2) и октакарбоксофталоцианин (3) по прогнозу и тем и другим методами не должны проявлять мезоморфизм, тогда как 5-(4'-карбоксофенил)-10,15,20-трис(4'-гексадецилоксифенил)порфин (4) по прогнозу склонен к формированию колончатых мезофаз. В итоге данные, полученные двумя различными методами, достаточно хорошо согласуются друг с другом, а также коррелируют с результатами эксперимента.

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

The data on the molecular design of porphyrin and phthalocyanine derivatives are presented. Construction of molecular models and their optimization using the HyperChem program were performed by MM^+ method and the method of molecular dynamics. The prognosis of mesomorphism characteristic for discotic mesogens was implemented. As predicted by both methods, octacarboxypyrazinoporphyrazine (1), -pyridinoporphyrazine (2) and octacarboxyphthalocyanine (3) should not possess mesomorphism, whereas 5-(4'-carboxyphenyl)-10,15,20-tris(4'-hexadecyloxyphenyl)porphin (4) is inclined to form columnar mesophases. The data obtained by two different methods are in good agreement with each other and correlated with the experimental results.

Key words: mesogen, porphyrin and phthalocyanine derivatives, simulation, prognosis of mesomorphism, molecular parameters.

Создание новых функциональных жидкокристаллических (ЖК) материалов с определенным набором физико-химических свойств является важной и актуальной задачей. В решении этой проблемы пристальное внимание уделяется производным порфирина и фталоцианина, поскольку эти соединения достаточно хорошо изучены и нашли широкое применение во многих отраслях народного хозяйства [1].

Поэтому нас привлекли производные порфирина и фталоцианина с гидрофобными заместителями, которые имеют дискообразную молекулярную форму и могут формировать колончатые или нематические надмолекулярные упаковки.

Как известно, разработка и отработка методов синтеза, наработка необходимых количеств ЖК-соединений для их дальнейших исследований, а также непосредственное изучение жидкокристаллических свойств, требуют больших временных, энергетических и материальных затрат. Значительно уменьшить временные издержки на поиск новых мезогенов, а также снизить нагрузку вредных выбросов на окружающую среду позволяет предварительное молекулярное конструирование различных соединений и прогнозирование у них мезоморфизма до стадии синтеза.

Целью настоящей работы является получение сравнительных данных по прогнозированию мезоморфизма ряда производных порфирина и фталоцианина: октакарбоксихипиридинопорфирина (1), октакарбоксихипиридинопорфирина (2), октакарбоксихипиридинопорфирина (3) и 5-(4'-карбоксифенил)-10,15,20-трис(4'-гексадецилоксифенил)порфирина (4) (рис. 1) различными методами [2] и [3], а также корреляции этих данных с результатами эксперимента.

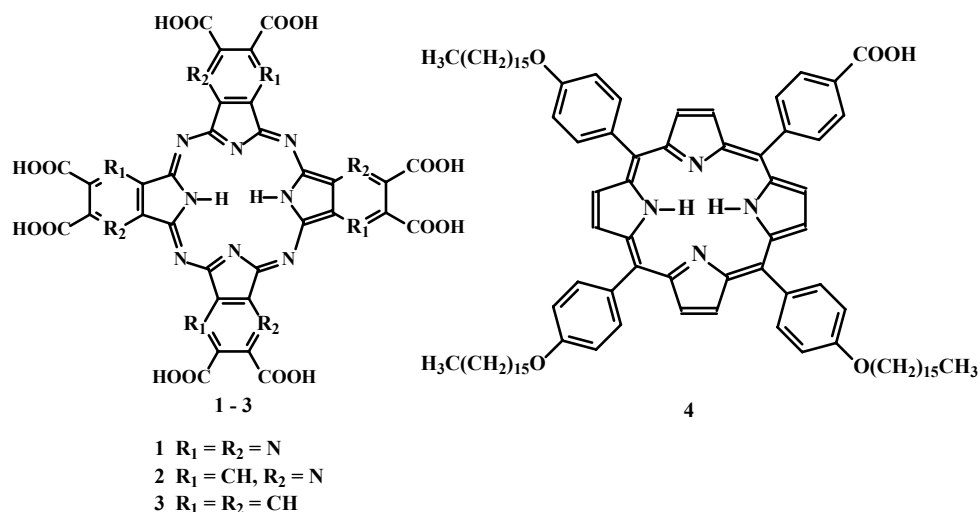


Рис. 1. Структурные формулы производных порфирина 1 – 4

По методу [2] прогноз мезоморфизма осуществлялся с помощью молекулярных параметров (MP) – относительных величин, извлекаемых из строения единичных молекул. Эти параметры образуют классификационный ряд (1).

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

В ряду (1) параметр (K) характеризует анизотрию молекулы в целом, а параметры (K_c) и (K_p) – центра и периферии соответственно. Параметр (K_s) указывает на степень замещенности центрального фрагмента периферийными заместителями. Параметр (M_m) учитывает соотношение масс центральной и периферийной частей. Параметр (M_r) учитывает количество заместителей в центральном ядре молекулы-дискогена. Более подробное описание и расчетные формулы, а также применение их для прогнозирования

вания мезоморфизма у различных дископодобных соединений можно найти в работах [4 – 10]. К достоинствам метода можно отнести малые затраты машинного времени, простоту использования и высокую степень достоверности прогноза (70 – 90 % и выше).

Для определения размеров молекул, необходимых для расчета MP , проводилось их предварительное моделирование в среде *HyperChem* и оптимизация моделей методом молекулярной механики (MM^+) (рис. 2).

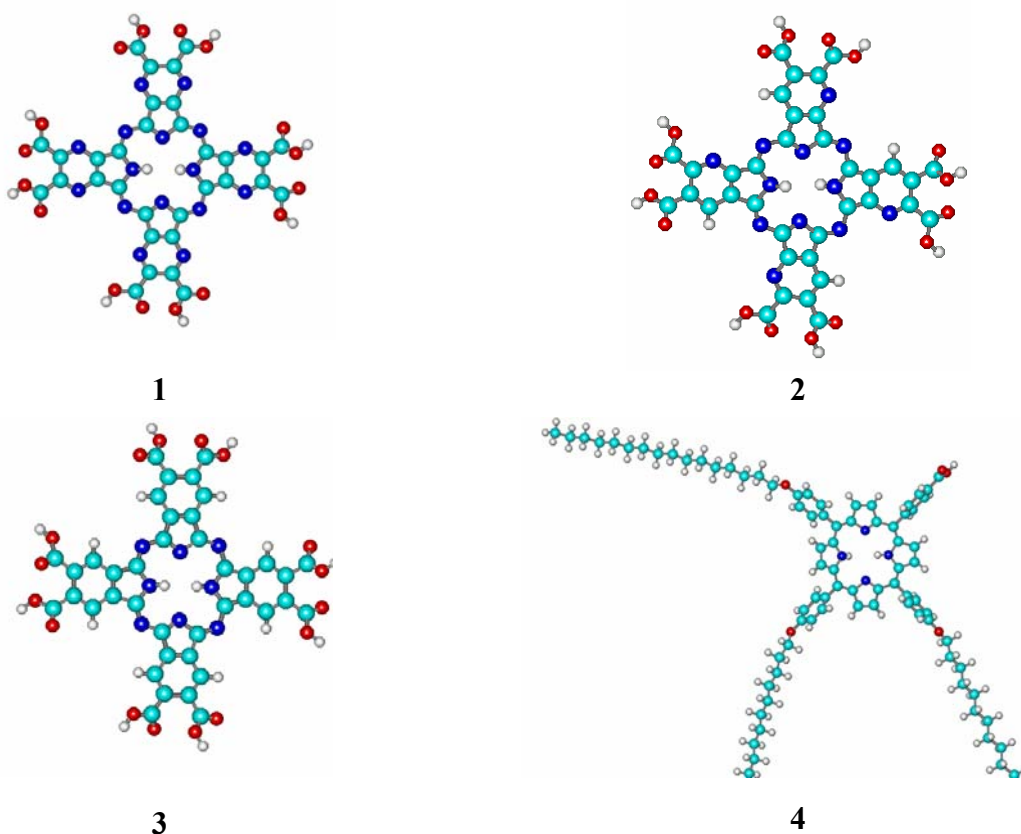


Рис. 2. Оптимизированные модели молекул соединений 1 – 4

Из полученных моделей извлекались их геометрические характеристики, которые необходимы для расчета MP и прогноза по ним мезоморфизма, характерного для DM .

Таблица 1

Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма для соединений 1 – 4

Соединение	Е оптим., ккал/моль	K	K_c	K_p	K_s	M_m	M_r	Π
1	114,75	5,86	1,03	1,99	1,00	1,43	1,43	-
2	117,15	6,11	1,03	2,01	0,67	1,42	0,95	-
3	119,85	6,34	1,03	2,02	0,50	1,41	0,70	-
4	154,38	8,50	1,50	0,40	0,30	0,73	0,22	+

Примечание: Π -прогноз мезоморфизма, характерного для DM ; серым цветом отмечены MP , значения которых выходят за пределы классификационного ряда (1).

Из работы [4] известно, что если за пределы классификационного ряда (**1**) выходит хотя бы один из параметров, то прогноз мезоморфизма следует считать отрицательным. Следовательно, анализируя данные табл. 1 и сравнивая их с классификационным рядом (**1**), приходим к выводу, что только одно соединение, а именно, 5-(4'-карбоксифенил)-10,15,20-трис(4'-гексадецилоксифенил)порфин, склонно к проявлению мезоморфизма, характерного для ДМ. Соединения **1** – **3** не способны проявлять ЖК-свойства. Ранее [3] экспериментальным путем с помощью термополяризационной микроскопии было установлено, что производное порфина **4** проявляет мезоморфизм, характерный для ДМ в диапазоне от $T_{пл} = 339,2$ К до $T_{пр} = 415,6$ К, что хорошо согласуется с результатами прогноза (табл. 1).

По данным компьютерного моделирования с помощью метода молекулярной динамики (для описания молекулярной системы использовалось силовое поле AMBER) [3] соединений **1** – **4** октакарбоксифталоцианин (**1**) не проявляет термотропного мезоморфизма, но в присутствии воды на графиках функций радиального распределения (рис. 3) видны два ярко выраженных пика. Первый пик ($r = 3,8$ Å) соответствует первой координационной сфере, второй ($r = 7,4$ Å) – второй координационной сфере. В совокупности с визуальным анализом можно заключить, что молекулы соединения **1** формируют ассоциаты колончатой формы (рис. 4).

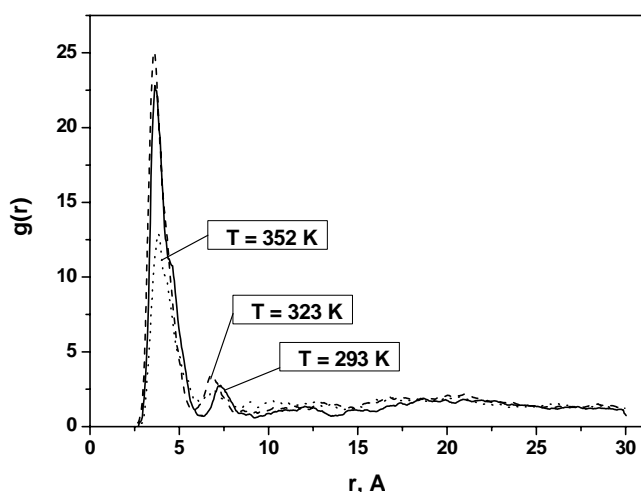


Рис. 3. Функции радиального распределения для соединения **1** в бинарной системе с водой при различных температурах

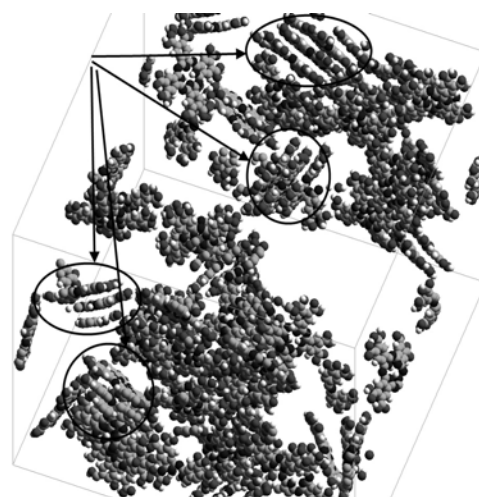


Рис. 4. Модель упаковки молекул соединения **1** в бинарной системе с водой (для наглядности молекулы воды не показаны)

Полученные данные подтверждают хромонический тип лиомезофазы, проявляемой дискотическим соединением **1** с полярными периферическими заместителями в бинарной системе с водой, т. е. формирование колончатой надмолекулярной упаковки.

Моделирование методом молекулярной динамики по [3] также показало, что соединения **2** и **3** не проявляют мезоморфных свойств. Для однокомпонентных систем это связано с формированием у данных соединений специфических межмолекулярных связей, обуславливающих высокие температуры плавления (температура плавления оказывается выше температуры разложения).

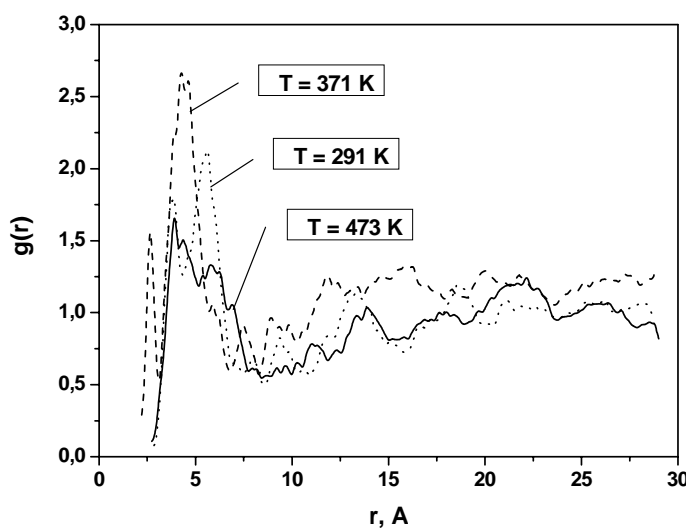


Рис. 5. Функции радиального распределения производного фталоцианина 4 при различных температурах [3]

Анализ графиков функций распределения центров масс молекул соединения 4 (рис. 5) при температурах выше 431 К показывает наличие пика в районе 5 Å, который при понижении температуры (интервал 411 – 331 К) повышает свою интенсивность. Это свидетельствует о произошедшем изменении надмолекулярной упаковки.

Визуальный анализ системы при данных температурах показал наличие ассоциатов колончатой формы с параллельной и антипараллельной упаковкой молекул (рис. 6). При температурах меньше 331 К интенсивность описанного выше пика снижается, при этом появляются пики в районе 13 Å и 18 Å, свидетельствующие о возникновении дальнего порядка в системе. На основании этого можно заключить, что система перешла в твердое состояние. Результаты моделирования хорошо согласуются с данными оптической поляризационной микроскопии (температурные интервалы: изотропная жидкость • 415,6 К мезофаза • 339,2 К твердая фаза).

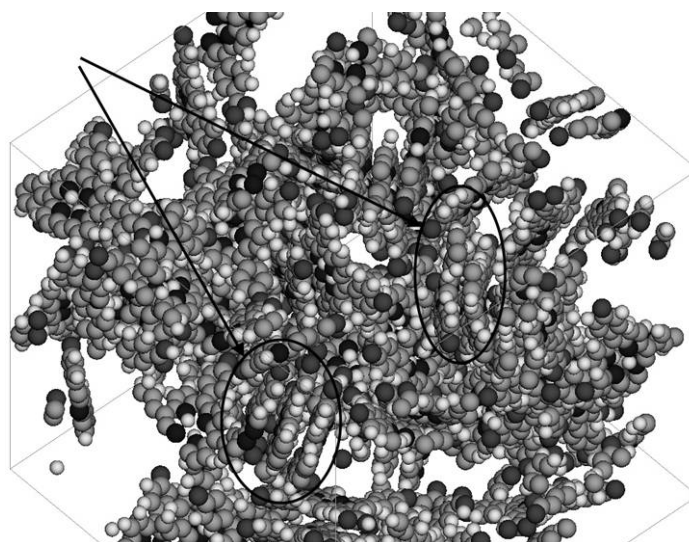


Рис. 6. Модель упаковки молекул производного фталоцианина 4 (для наглядности алкоксизаместители не показаны) [3]

В итоге, впервые двумя различными методами (с помощью моделирования, расчета и анализа *МР* и компьютерным моделированием методом молекулярной динамики) получены сравнительные данные по прогнозу мезоморфизма, характерного для *ДМ*, новой серии производных порфирина и фталоцианина (**1 – 4**): октакарбоксопиразинопорфирина, октакарбоксопиридинопорфирина, октакарбоксофталоцианина и 5-(4'-карбоксофенил)-10,15,20-трис(4'-гексадецилоксибензил)порфина. Полученные результаты по прогнозу мезоморфизма хорошо согласуются друг с другом и с экспериментальными данными термополяризационной микроскопии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-00881-а).

Список использованной литературы

1. *Lezhnoff C. C.* Phthalocyanines – Properties and Applications. VCH: New York, 1989. Vol. 1. 436 p.; 1993. Vol. 2. 436 p.; 1993. Vol. 3. 303 p.; 1996. Vol. 4. 524 p.
2. *Акопова О. Б., Зданович С. А., Акопов А. А., Котович Л. Н., Усольцева Н. В.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 3. С. 624 – 630.
3. *Лукьянов И. Ю., Соцкий В. В., Быкова В. В., Усольцева Н. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 3. С. 85 – 90.
4. *Акопова О. Б.* Закономерности связи молекулярного строения дискотических соединений с проявлением термотропного мезоморфизма : дис. ... д-ра хим. наук. Иваново, 2008. Т. 1. 502 с.
5. *Акопова О. Б., Бобров В. И., Ерыкалов Ю. Г.* // ЖФХ. 1990. Т. 64. № 6. С. 1460 – 1471.
6. *Акопова О., Zdanovich S., Zemtsova O., Usol'tseva N.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. Vol. 364. № 3. P. 611 – 623.
7. *Акопов Д. А., Акопова О. Б.* // ЖСХ. 2002. Т. 43. № 6. С. 1139 – 1141.
8. *Акопова О. Б., Фролова Т. В., Усольцева Н. В.* // Журн. общ. химии. 2007. Т. 71. Вып. 1. С. 111 – 119.
9. *Акопова О. Б., Булавкова М. Г., Груздев М. С., Лукьянов И. Ю.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 2. С. 46 – 57.
10. *Акопова О. Б., Булавкова М. Г., Груздев М. С., Фролова Т. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 2. С. 18 – 26.

Поступила в редакцию 22.05.2012 г.