

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 ММ<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> 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.

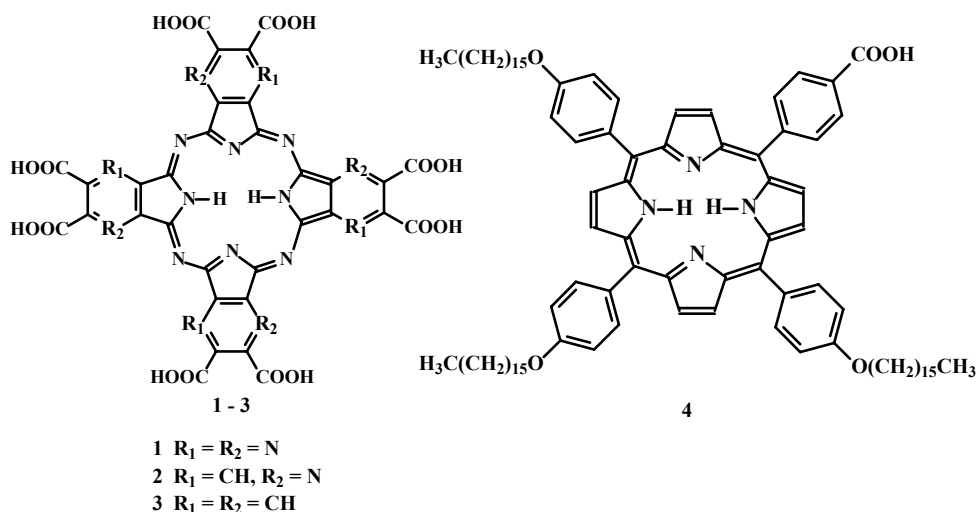


Рис. 1. Структурные формулы производных порфирина 1 – 4

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 анизометрию 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).

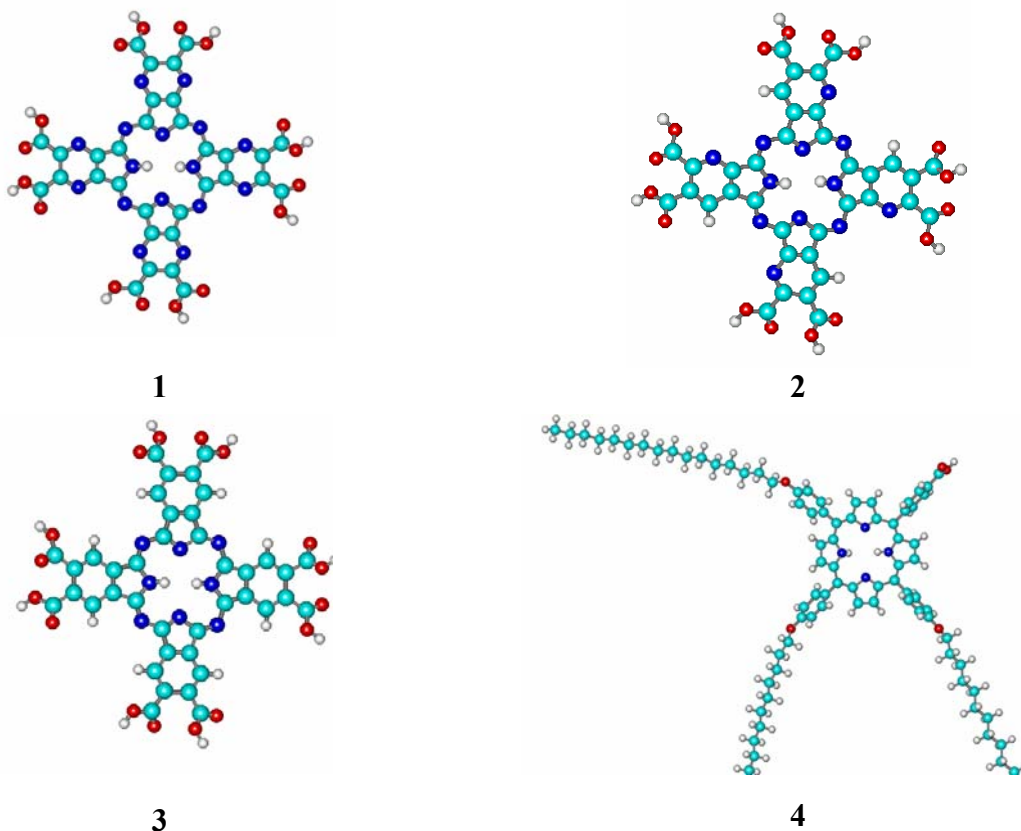


Рис. 2. Оптимизированные модели молекул соединений 1 – 4

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	$K$	$K_c$	$K_p$	$K_s$	$M_m$	$M_r$	$\Pi$
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:  $\Pi$ -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** октакарбокситфалоцианин (**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).

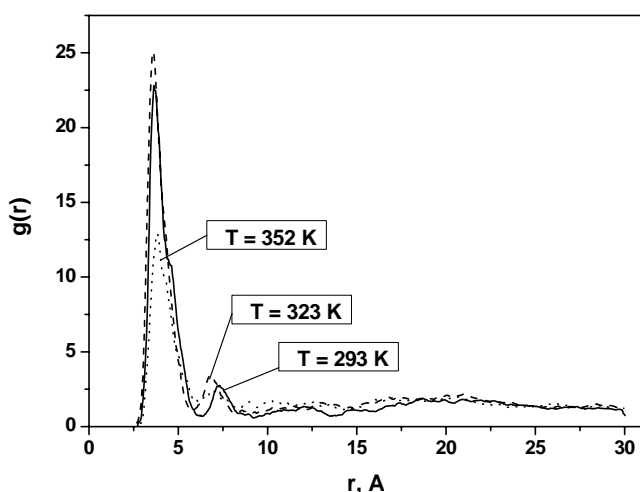


Рис. 3. Функции радиального распределения для соединения **1** в бинарной системе с водой при различных температурах

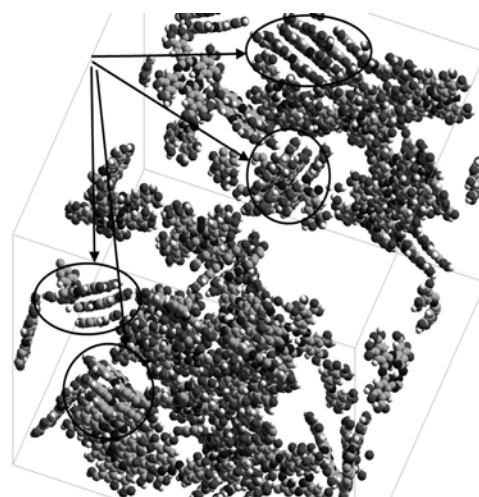


Рис. 4. Модель упаковки молекул соединения **1** в бинарной системе с водой (для наглядности молекулы воды не показаны)

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).

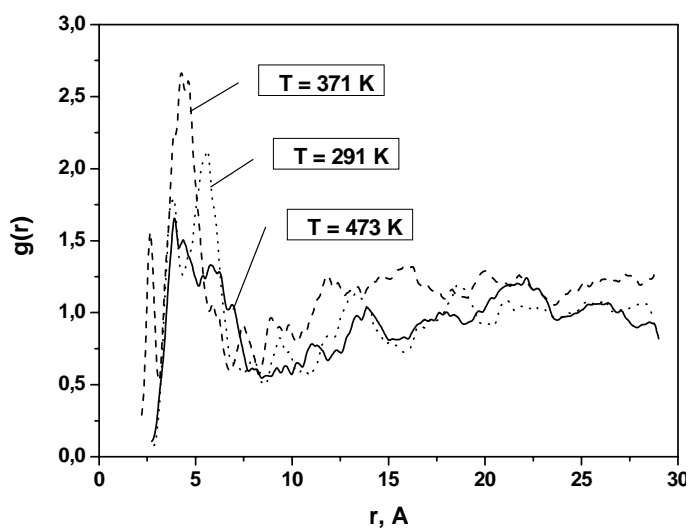


Рис. 5. Функции радиального распределения производного фталоцианина 4 при различных температурах [3]

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).

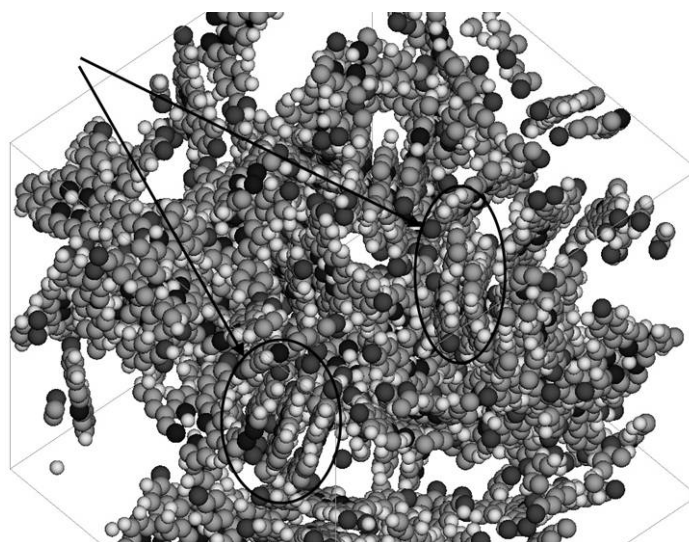


Рис. 6. Модель упаковки молекул производного фталоцианина 4 (для наглядности алкоксизаместители не показаны) [3]

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**): октакарбоксихиразинопорфирина, октакарбоксихиридинопорфирина, октакарбоксихифталоцианина и 5-(4'-карбоксихенил)-10,15,20-трис(4'-гексадецилоксифенил)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.*