

УДК 532.783

О. Б. Аكوпова¹, Н. В. Бумбина¹, Н. В. Усольтцева¹, Т. В. Тихомирова², В. Е. Майзлиш²,
Г. П. Шапошников²

**ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА
ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРА-4-(БЕНЗОЙЛОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ (II)**

¹ Научно-исследовательский институт наноматериалов,
Ивановский государственный университет,

ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: n_bumbina@mail.ru

² Научно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений,
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, 7, 153000 Иваново, Россия. E-mail: ttos@isuct.ru

Выполнен молекулярный дизайн, проведено моделирование новой серии производных тетра-4-(бензоилокси)фталочанина меди (II). В программе HyperChem методом MM⁺ построены модели молекул 11 соединений и осуществлена их оптимизация. С использованием этих моделей и компьютерной программы CMP ChemCard проведен прогноз мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов.

Найден оптимальный алгоритм деления структуры молекул на центральную и периферийную части. Установлено, что из 11 сконструированных нами соединений шесть по прогнозу способны к формированию колончатых мезофаз, у двух соединений возможно проявление латентного мезоморфизма, остальные не могут проявлять мезоморфизм, характерный для дискотических мезогенов. Результаты прогноза соотнесены с ранее опубликованными экспериментальными данными. Достоверность прогноза установлена в области 72–73 %.

Ключевые слова: мезогены, медные комплексы, производные фталочанина, компьютерное моделирование, прогноз мезоморфизма, молекулярные параметры.

DOI: 10.18083/LCAppl.2015.4.72

О. В. Аكوпова¹, N. V. Bumbina¹, N. V. Usol'tseva¹, T. V. Tikhomirova², V. E. Maizlish², G. P. Shaposhnikov²

**PROGNOSIS OF MESOMORPHISM
OF TETRA-4-(BENZOYLOXY) COPPER (II) PHTHALOCYANINE DERIVATIVES**

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

² Research Institute of Macroheterocyclic compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
7 Sheremetievsky Ave., Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: ttos@isuct.ru

Molecular design and simulation of a new series of tetra-4-(benzoyloxy)phthalocyanine copper (II) complex derivatives were performed. Molecular models of 11 compounds were built and optimized with the help of the HyperChem program by the MM⁺ method. Using these models and the CMP ChemCard computer software a prognosis of mesomorphism typical for discotic mesogens was performed for these compounds.

An optimal algorithm of dividing the molecular structure for the central and peripheral parts has been found. It was established that six of the 11 compounds designed are capable to form columnar mesophases, two compounds may show latent mesomorphism, while the last compounds can not display mesomorphism typical for discotic mesogens. The forecast results correlated with previously published experimental data. The reliability of the forecast is 72–73 %.

Key words: mesogens, copper complexes, phthalocyanine derivatives, computer simulation, prognosis of mesomorphism, molecular parameters.

Настоящая работа продолжает серию публикаций [1–4], посвященных прогнозированию мезоморфизма, присущего дискотическим мезогенам (ДМ), с помощью расчета и анализа молекулярных параметров (МР) у различных дискотических соединений с использованием компьютерной программы СМР «ChemCard» [5]. Одним из направлений исследований в этом ключе является поиск дискотических мезогенов среди производных фталоцианина различного молекулярного строения, а также изучение влияния особенностей их молекулярной структуры на проявление мезоморфизма, характерного для ДМ. С этой целью ранее нами было осуществлено прогнозирование способности к проявлению такого типа мезоморфизма у смешанно-замещенных производных фталоцианина (Pc), сочетающих на периферии различные арильные группы с бензотриазольными фрагментами [6–8]. Было установлено, что для октазамещенных соединений достоверность прогноза мезоморфизма находится на достаточно высоком уровне и достигает значения в 81 % по данным работы [8].

Здесь рассмотрена новая серия производных тетра-4-(бензоилокси)медь(II) фталоцианина (I)–(II), особенностью которой является отсутствие

бензотриазольных фрагментов в молекуле, наличие только четырех периферийных заместителей и присутствие четырех сложноэфирных группировок, примыкающих к центральному ядру.

Кроме того, в процессе синтеза обычно получается смесь изомеров [9], что способствует более равномерному заполнению свободного пространства вокруг центрального ядра. Это, как мы полагаем, является благоприятным фактором для стопирования молекул при формировании мезофазы. У соединений (10), (11) дополнительно на периферии имеется еще четыре фенильных кольца. Всего исследовано 11 соединений. Ранее в работе [10] были приведены экспериментальные данные по проявлению ими мезоморфных свойств. Представляло интерес провести сравнение экспериментальных данных с результатами прогноза мезоморфизма у такой серии соединений.

С целью расширения базы производных фталоцианина с прогнозируемым типом мезоморфизма, установления применимости используемого здесь метода прогнозирования мезоморфизма к соединениям строения (I)–(II) (рис. 1) нами был выполнен расчет и анализ их МР (рис. 1, пример расчета) и осуществлен прогноз возможности появления у них жидкокристаллических свойств.

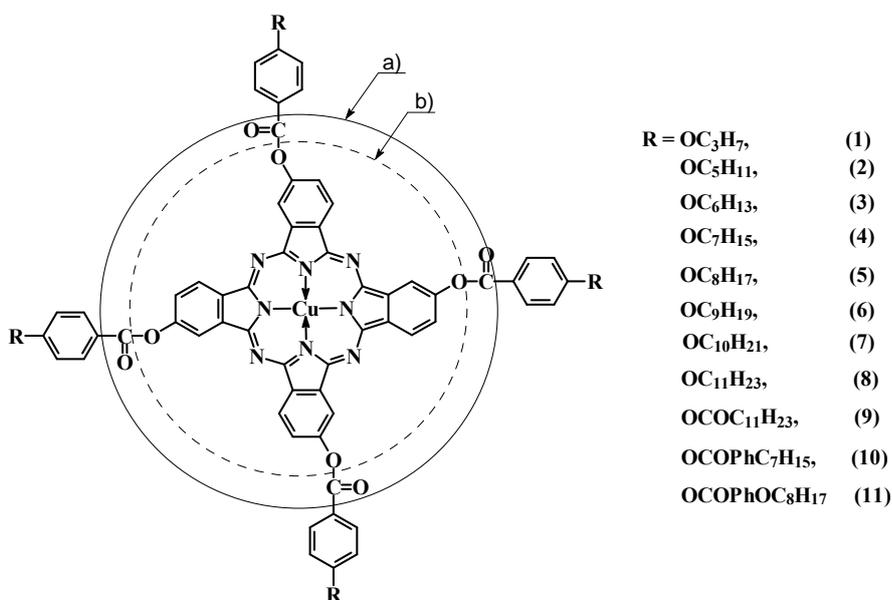


Рис. 1. Структурная формула металлокомплексов производных Pс (M = Cu) и алгоритмы ее деления на центральную и периферийную части: а) в центральную часть включены сложноэфирные группировки, примыкающие к ней (алгоритм А); б) в центральную часть входят только атомы кислорода, непосредственно связанные с ней (алгоритм Б)

Для расчетов и прогноза мезоморфизма был выбран метод, рассмотренный в работах [11, 12]. Суть его заключается в построении молекулярных моделей различных соединений, расчете и анализе *MP* путем сравнения их расчетных значений с классификационным рядом (1).

$$K = 2,0-8,5; K_c = 1,0-2,6; K_p = 0,2-0,7; K_s = 0,25-1,0;$$

$M_m = 0,2-0,8; M_r = 0,15-0,8; K_{ar} = 0,08-0,3$ (1)
 где параметр K характеризует анизотрию 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 данного метода относятся простота использования, малые затраты машинного времени и высокая степень достоверности прогноза (70–90 % и выше).

Предварительное построение и оптимизация молекулярных моделей производных фталоцианина (1)–(11) проведены в пакете программ *HyperChem* с применением метода молекулярной механики (ММ⁺). Примеры отдельных представителей оптимизированных в определенной конформации моделей молекул показаны на рис. 2.

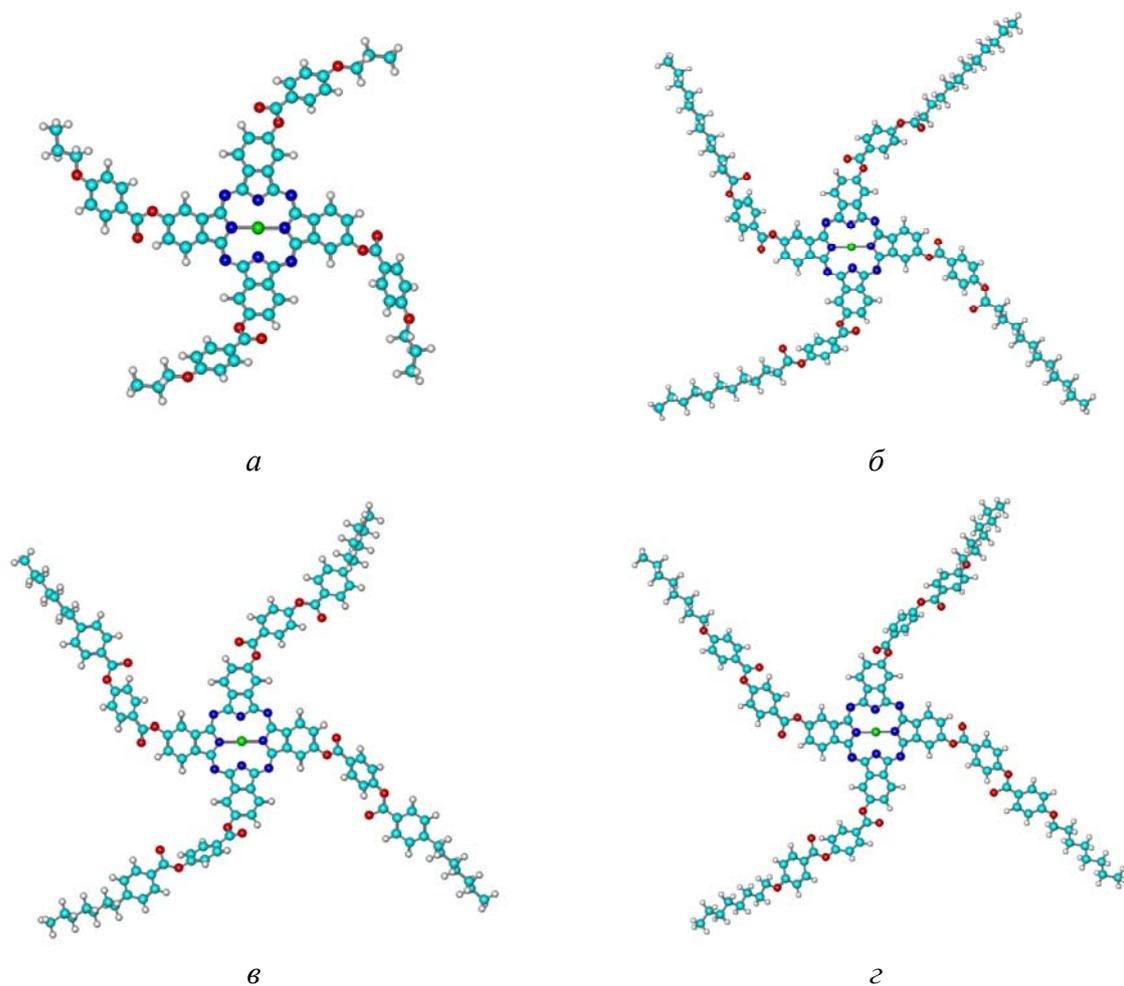


Рис. 2. Оптимизированные в определенной конформации модели молекул соединений 1 (а), 9 (б), 10 (в) и 11 (г)

Для расчета MP из оптимизированных моделей соединений извлекались их геометрические характеристики. Непосредственно прогноз осуществлялся путем сравнения расчетных значений MP с классификационным рядом (1). Существенное отклонение хотя бы одного из значений MP свидетельствует о неспособности данного соединения к проявлению мезоморфных свойств, характерных для DM , тогда как незначительные отклонения параметров в пределах 5–10 % указывают на возможность проявления латентной (скрытой) мезофазы.

Нами изучены два алгоритма деления молекулярной структуры производных фталоцианина (1)–(11) на центральную и периферийную части. По одному алгоритму (рис. 1) в центральный фрагмент включены сложноэфирные группировки, примыкающие к центральному жесткому ядру молекулы (рис. 1, а), во втором случае в центральное ядро вошли только атомы кислорода, непосредственно связанные с ним (рис. 1, б) (табл. 1, 2).

Пример расчета MP и прогноза мезоморфизма по одному из алгоритмов приведен на рис. 3.

В таблицах 1, 2 представлены значения молекулярных параметров для исследуемой серии соединений (1–11), рассчитанные с учетом двух алгоритмов деления молекулярной структуры на центральную и периферийную части, а также результаты прогноза мезоморфизма и для сравнения приведены экспериментальные данные по проявлению ими мезоморфных свойств [10].

Анализ данных табл. 1 свидетельствует о положительном прогнозе мезоморфизма только для пяти производных фталоцианина (7–11). Для них наблюдается очень хорошее согласие с результатами эксперимента. Однако для других пяти соединений (1–5) прогноз отрицательный и он не совпадает с экспериментальными данными, которые свидетельствуют о том, что гомологи с третьего по восьмой производных Pc такого строения формируют мезофазу [10]. Для девятого гомолога (6) обнаружен равновероятный прогноз. Достоверность прогноза по алгоритму А составляет всего 50 %.

Предварительный просмотр

D:\olga\БУМБИНА Наташ a\2015\Статья в ЖК №4\гомолог-11.crd Мезоморфизм: Да

Библиография:
Тихомирова Т.В., Майлиш В.Е., Шапошников Г.П., Быкова В.В., Усольцева Н.В. Синтез и мезоморфные свойства N- и O-ацилированных фталоцианинов меди. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 3, С. 83-90.

Название соединения 4-тетра-(ундецилокси-бензоилокси)меди(II)фталоцианина

Краткое обозначение 10.hin(9)-алгоритм А

Брутто формула C100H120N8O12Cu E = 128.69 ккал/моль; Эксперимент-Col

Брутто формула ядра	C32H12N8O8Cu1	Mc	700.0325
Брутто периферии	C68H108O4	Mr	989.5827
Длина центра - lс	12.82	Mm	0.7074
Ширина центра - lс	12.67	Mr	0.1769
Длина периферии - lр	20.30	Ks	0.2500
Толщина молекулы - s	18.14	Kc	1.0118
Lm	39.79	Kp	0.3158
N	4	K	2.1935
Nmax	16	Kar	0.0852
N(pi+n)c		Ke	
N(pi+n)p			

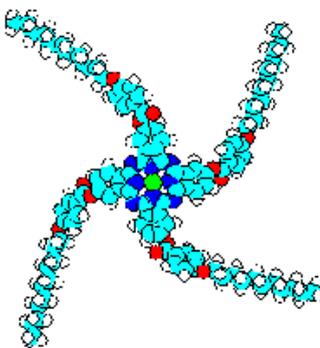


Рис. 3. Пример расчета MP и прогноза мезоморфизма с помощью программы CMP «ChemCard» по алгоритму А (вариант для печати)

Таблица 1. Значения молекулярных параметров и прогноз мезоморфизма соединений (1–11) (алгоритм А)

№ соединения	E_{opt} , ккал / моль	M_m	M_r	K_p	K	K_{ar}	P	Э [8]
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	100,74	1,38'	0,34	0,62	2,20	0,12	–	+
2	107,77	1,14'	0,28	0,51	2,14	0,11	–	+
3	110,63	1,05'	0,26	0,46	2,19	0,10	–	+
4	114,29	0,98'	0,24	0,42	2,25	0,10	–	+
5	118,08	0,91'	0,23	0,39	2,25	0,09	–	+
6	121,48	0,85*	0,21	0,37	2,19	0,10	+/-	+
7	125,11	0,80	0,20	0,34	2,14	0,09	+	+
8	128,69	0,76	0,19	0,32	2,19	0,09	+	+
9	137,05	0,68	0,17	0,30	2,40	0,08	+	+
10	154,65	0,63	0,16	0,33	2,12	0,09	+	+
11	159,17	0,58	0,15	0,30	2,05	0,08	+	+

Примечание: $K_s = 0,25$ – для всей серии соединений, параметр K_c изменяется в пределах от 1,00 до 1,02; E_{opt} – энергия оптимизации; P – прогноз мезоморфизма, характерный для ДМ; Э – эксперимент; штрихом отмечены значения M_p , выходящие за границы классификационного ряда (1); звездочкой – значение M_p , близкое к граничным значениям ряда (1)

Таблица 2. Значения молекулярных параметров и прогноз мезоморфизма соединений (1–11) (алгоритм Б)

№ соединения	E_{opt} , ккал / моль	M_m	M_r	K_p	K	K_{ar}	P	Э [8]
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	100,74	0,97'	0,24	0,62	2,20	0,13	–	+
2	107,77	0,83*	0,21	0,51	2,14	0,15	+/-	+
3	110,63	0,77	0,19	0,46	2,19	0,11	+	+
4	114,29	0,72	0,18	0,42	2,25	0,11	+	+
5	118,08	0,68	0,17	0,39	2,25	0,10	+	+
6	121,48	0,64	0,16	0,37	2,19	0,10	+	+
7	125,11	0,61	0,15	0,34	2,14	0,09	+	+
8	128,69	0,59	0,15	0,32	2,19	0,09	+	+
9	137,05	0,52	0,13*	0,30	2,40	0,08	+/-	+
10	154,65	0,49	0,12'	0,33	2,12	0,09	–	+
11	159,17	0,45	0,11'	0,30	2,05	0,08	–	+

Примечание: см. в таблице 1.

Анализ результатов расчета M_p и прогноза по ним мезоморфизма по алгоритму Б (табл. 2) показал лучшую их сходимость с экспериментальными данными, достоверность прогноза увеличилась до 64 %. Несмотря на то что используемый метод прогноза мезоморфизма не

учитывает действительного изомерного состава продуктов синтеза таких соединений, нами получена достаточно высокая сходимость данных эксперимента и прогноза. А с учетом возможности проявления латентного мезоморфизма процент сходимости возрастает до 73 %.

Таким образом, для тетраоксизамещенных производных Рс со сложноэфирными группировками, расположенных у жесткого ядра молекулы, не нарушая принципа микросегрегации, в центральную часть следует включать только атомы кислорода, непосредственно примыкающие к нему (алгоритм Б). Скорее всего, это связано со стерическими факторами. При оптимизации моделей молекул в них наблюдается поворот фенильных колец на определенный угол относительно центрального макроциклического фрагмента, что предполагает учет только атома кислорода, который примыкает к центру.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что из 11 сконструированных нами комплексов с медью производных Рс (1–11) шесть соединений по прогнозу способны к формированию колончатых мезофаз, у двух соединений возможно проявление латентного мезоморфизма, остальные не способны проявлять мезоморфизм, характерный для дискотических мезогенов. Сравнение с экспериментальными данными позволяет оценить достоверность прогноза: она находится на уровне 64 %, а с учетом проявления латентного мезоморфизма – на уровне 73 %.

Определен наиболее достоверный алгоритм деления структуры таких молекул на центральную и периферийную части, требующий для расчета МР в центральный фрагмент включать только атомы кислорода, непосредственно примыкающие к нему.

Работа проведена в рамках выполнения госзадания Минобрнауки РФ НИР № 4.106.2014К (ИвГУ) и государственного задания Министерства образования и науки РФ (ИГХТУ).

Список литературы / References

1. Ковалёва М. И., Аكوпова О. Б., Груздев М. С. Конструирование, прогноз мезоморфизма и синтез звездообразных производных трифенилена // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2013. Вып. 4. С. 73–80 [Kovaleva M.I., Akopova O.B., Gruzdev M.S. Konstruirovaniye, prognoz mezomor-fizma i sintez zvezdoobraznykh proizvodnykh trifenilena (Design, prognosis of mesomorphism and synthesis of star-shaped triphenylene derivatives). *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, **4**, 73–80 (in Russian)].
2. Усольтцева Н. В., Аكوпова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольтцевой. 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). Ed. by N. V. Usol'tseva. Ivanovo: Ivan. gos. un-t, 2004. 546 p. (in Russian)].
3. Аكوпова О. Б., Пестов С. М. Успехи в конструировании и синтезе хиральных дискотических мезогенов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2012. Вып. 4. С. 20–33 [Akopova O.B., Pestov S.M. Uspekhi v konstruirovanii i sinteze khiral'nykh diskoticheskikh mezogenov (Progress in the design and synthesis of chiral discotic mesogens). *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2012, **4**, 20–33 (in Russian)].
4. Аكوпова О. Б., Ковалева М. И. Молекулярный дизайн и синтез звездообразных дискотических мезогенов гетероциклической природы // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14, № 2. С. 21–57. [Akopova O.B., Kovaleva M.I. Molekulyarnyy dizayn i sintez zvezdoobraznykh diskoticheskikh mezogenov geterotsiklicheskoj prirody (Molecular design and synthesis of heterocyclic star-shaped discotic mesogens). *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2014, **14**(2), 21–57 (in Russian)].
5. Аكوпова О. Б., Аковов Д. А. Программа для ЭВМ «СМР ChemCard». № 2012610165 (10.01.2012). [Akopova O.B., Akopov D.A. Programma dlya EVM «СМР ChemCard» (Computer program «СМР ChemCard»). Russian patent № 2012610165 (10.01.2012) (in Russian)].
6. Знойко С. А., Аكوпова О. Б., Бумбина Н. В., Усольтцева 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, **84**(4), 708–714].
7. Znoiko S.A., Akopova O.B., Bumbina N.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Usol'tseva N.V. Synthesis and properties of sulfo- and alkylsulfamoyl substituted Cu^{II} and Ni^{II} phthalocyanines bearing 1-benzotriazolyl and 4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenoxy groups. *Macroheterocycles*, 2014, **7**(3), 287–295.

8. Аكوпова О. Б., Бумбина Н. В., Усольтцева Н. В., Знойко С. А., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. Прогноз мезоморфизма смешанно-замещенных фталоцианинов никеля // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14, № 2. С. 83–89 [Akopova O.B., Bumbina N.V., Usol'tseva N.V., Znoyko S.A., Mayzlish V.E., Shaposhnikov G.P. Prognoz mezomorfizma smeshanno-zameshchennykh ftalotsianinov nikelya (Prognosis of mesomorphism for heterosubstituted nickel phtha-locyanines). *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2014, **14**(2), 83–89 (in Russian)].
9. Шапошников Г. П., Майзлиш В. Е., Кулинич В. П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: Красанд, 2012. 477 с. [Shaposhnikov G.P., Mayzlish V.E., Kulinich V.P. Modifitsirovannye ftalotsianiny i ikh strukturnye analogi (Modified phthalocyanines and their structural analogues). М.: Krasand, 2012. 477 p. (in Russian)].
10. Тихомирова Т. В., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Быкова В. В., Усольтцева Н. В. Синтез и мезоморфные свойства N- и O-ацилированных фталоцианинов меди // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2010. Вып. 3. С. 83–90 [Tikhomirova T.V., Mayzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Bykova V.V., Usol'tseva N.V. Sintez i mezomorfnye svoystva N- i O-atsilirovannykh ftalo-tsianinov medi (Synthesis and mesomorphic properties of copper complexes of N- and O-acylated phtha-locyanines). *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2010, **3**, 83–90 (in Russian)].
11. Аكوпова О. Б., Зданович С. А., Аковов А. А., Котович Л. Н., Усольтцева Н. В. Прогнозирование дискотического мезоморфизма производных фталоцианина и порфирина // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1997. Т. 61, № 3. С. 624–630 [Akopova O.B., Zdanovich S.A., Akopov A.A., Kotovich L.N., Usol'tseva N.V. Prognozirovanie diskoticheskogo mezomorfizma proizvodnykh ftalotsianina i porfirina (Prognosis diskotic mesomorphism derivatives of phthalocyanine and porphyrin). *Izv. AN. Seriya phys.*, 1997, **61**(3), 624–630 (in Russian)].
12. Аكوпова О. Б. Закономерности молекулярного строения дискотических соединений с проявлением термотропного мезоморфизма: дис. ... д-ра хим. наук. Иваново, 2008. Т. 1. 502 с. [Akopova O.B. Zakonomernosti molekulyarnogo stroeniya diskoticheskikh soedinenij s pojavleniem termotropnogo mezomorfizma (Laws of the molecular structure of discotic compounds manifestation thermotropic mesomorphism): dis. ... dokt. him. nauk (Doctoral Thesis (Chem.)). Ivanovo, 2008, Vol. 1, 502 p. (in Russian)].

Поступила в редакцию 6.12.2015 г.
Received 6 December, 2015.