

УДК 541.4/41+544.25+532.21

О. Б. Аكوпова, А. И. Смирнова, Н. В. Бумбина, Н. В. Жарникова, Н. В. Усольтцева

**ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ФРАГМЕНТАМИ ОКСАДИАЗОЛА.
II. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИКАТЕНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА КОЛОНЧАТЫЙ МЕЗОМОРФИЗМ ПО ДАННЫМ ПРОГНОЗА**

НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: ob_akopova@mail.ru

Получены данные по прогнозу колончатого мезоморфизма у известных (42 структуры) и новых (132 структуры) поликатенарных соединений – производных галловой кислоты с фрагментами оксадиазола и их аналогов. Применимость метода CMP «ChemCard» для прогноза мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов, в приложении к известным поликатенарным структурам, которые проявляют колончатые мезофазы, подтверждена сходимостью результатов прогноза с экспериментальными данными (в пределах 65 %). Анализ новой серии поликатенарных соединений позволил выявить 35 соединений с возможным проявлением колончатого мезоморфизма и еще 15 – с латентным мезоморфизмом. По данным прогноза установлено, что лучшие условия для формирования колончатых мезофаз могут проявиться у гексакатенарных соединений с числом атомов углерода в алифатическом заместителе не менее 10.

Ключевые слова: моделирование, молекулярные параметры, прогноз колончатого мезоморфизма, дискотические мезогены, поликатенарные мезогены, галловая кислота, оксадиазолы, звездообразные соединения.

DOI: 10.18083/LCApl.2019.4.5

О. В. Akopova, A. I. Smirnova, N. V. Bumbina, N. V. Zharnikova, N. V. Usol'tseva

**STAR-SHAPED COMPOUNDS WITH OXADIAZOL FRAGMENTS.
II. INFLUENCE OF POLYCATENAR COMPOUND STRUCTURE ON ABILITY
OF COLUMNAR MESOMORPHISM FORMATION BY PREDICTION DATA**

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

The prediction of columnar mesomorphism of 42 known and 132 new structures of polycatenar gallic acid derivatives with oxadiazole fragments and their analogues was performed. The applicability of the ChemCard CMP software for predicting mesomorphism characteristic of discotic mesogens as applied to known polycatenar structures that exhibit columnar mesophases is confirmed by the convergence of the calculation results with experimental data (within 65 %). Analysis of a new polycatenar series revealed 35 compounds with a possible manifestation of columnar mesomorphism and another 15 with latent mesomorphism. According to the prediction, hexacatenar compounds with aliphatic substituents having 10 or more carbon atoms are the most promising for the formation of columnar mesophases.

Key words: modeling, molecular parameters, prediction of columnar mesomorphism, discotic mesogens, polycatenar mesogens, gallic acid, oxadiazoles, star-shaped compounds.

Введение

Представленная работа является продолжением и дальнейшим развитием исследований, выполненных нами ранее по звездообразным соединениям с фрагментами оксадиазола [1].

Поликатенарные мезогены относятся к нетрадиционным жидким кристаллам (ЖК). Их молекулы состоят из центрального удлиненного ароматического стержня (аналогично классическим каламитным мезогенам), на противоположных концах которого имеется несколько гибких концевых заместителей (как правило, от одного до трех с каждой стороны). Вследствие наносегрегации ароматических ядер (синтонов) и углеводородных радикалов такие молекулы самоорганизуются в различные ЖК-структуры. Поликатенарные соединения с четырьмя, пятью и шестью заместителями (тетра-, пента- и гексакатенарные структуры, соответственно) могут проявлять колончатые мезофазы (Col). Гексакатенарные мезогены вследствие разветвленной периферии в определенной степени можно считать аналогами звездообразных дискотических мезогенов (ЗДМ).

Включение расширенной π -сопряженной ароматической системы в поликатенарную молекулярную структуру очень важно с точки зрения подвижности носителей заряда и люминесцентных свойств [2]. В последние годы интерес к подобным соединениям возрос [2–4], особенно к поликатенарным соединениям на основе галловой кислоты и с фрагментами оксадиазола [5–9]. Это связано с присутствием в них гетероциклического фрагмента и возможностями модификации производных галловой кислоты с разветвленной периферией.

Установлено, что наличие N-гетероциклов в термотропных жидких кристаллах создает дефицит электронов, что способствует хорошим электроно-транспортным свойствам и формированию бездефектных слоев за счет внутренней самоорганизации ЖК-фаз [10–12]. Среди N-гетероциклов 1,3,4-оксадиазольное кольцо является одним из наиболее часто используемых фрагментов для создания электроноакцепторных материалов [13–16]. Производные оксадиазола имеют достаточно высокие квантовые выходы люминесценции, а также потенциальное применение в области светодиодной техники (OLED), лазерах и оптических датчиках [11, 14–16]. Кроме того, они демонстрируют широкий набор ЖК-мезофаз, химическую и термическую

стабильность, а также обнаруживают сильную флуоресценцию в синей области спектра [14], что побуждает ученых заниматься дальнейшим изучением подобных мезогенов и находить им эффективное применение в современной микро- и наноэлектронике [15–18]. На базе галловой кислоты и оксадиазола было синтезировано и исследовано несколько серий соединений, которые проявили колончатый мезоморфизм и люминесцентные свойства [5–9, 19–21].

Исходя из вышеизложенного представляется интересным расширить число подобных поликатенарных соединений, проведя априорный поиск новых молекулярных структур, опираясь на расчет и анализ молекулярных параметров (MP) с использованием метода прогнозирования колончатого мезоморфизма [22–24]. К сожалению, данный метод для таких соединений еще мало изучен [25]. Вопрос о его применимости к поликатенарным структурам является открытым, поскольку требуется поиск информативных параметров для прогноза колончатого мезоморфизма применительно именно к этим соединениям.

Ранее нами произведен прогноз влияния вариаций молекулярной структуры звездообразных соединений с наличием/отсутствием фрагментов оксадиазола на проявление колончатого мезоморфизма [1, 26–28]. Так, на основе данных прогноза для производных азо-диорто- и азо-диметафталевых кислот с фрагментами оксадиазола изучено влияние увеличения числа периферийных заместителей, а также изменения полноты заполнения ими вакантного пространства вокруг центральных фрагментов [1]. Установлено, что наличие в периферийных фенильных кольцах трех углеводородных радикалов у производных азо-диорто- и азо-диметафталевых кислот с фрагментами оксадиазола ухудшает возможности потенциального проявления колончатого мезоморфизма по сравнению с соединениями, имеющими меньшее число таких заместителей. Показано, что при введении разветвленного изо-бутильного радикала наблюдается положительный прогноз мезоморфизма так же, как и при наличии радикалов линейного строения. В [28] были изучены различные алгоритмы деления молекулярной структуры производных тристриазоло-триазина с фрагментами оксадиазола на центральную и периферийную части и на основании расчетов достигнуто повышение достоверности прогноза колончатого мезоморфизма у таких структур.

Целями настоящей работы являются: 1) проверка применимости метода прогнозирования колончатого мезоморфизма по молекулярным параметрам СМР «ChemCard» [22] к известным поликатенарным структурам (рис. 1) с установленным типом мезоморфизма [5–9, 29, 30]; 2) использование

этого метода для поиска новых поликатенарных соединений (рис. 2), проявляющих колончатый мезоморфизм; 3) изучение влияния молекулярной структуры поликатенарных соединений на проявление колончатого мезоморфизма по данным прогноза.

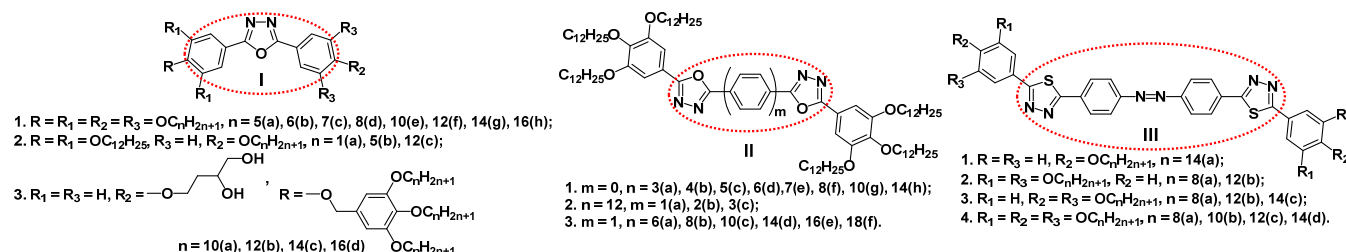


Рис. 1. Молекулярные структуры поликатенарных соединений с фрагментами галловой кислоты и 1,3,4-оксадиазола (I–III) с известным типом мезоморфизма [5–9, 29–31]

Fig. 1. Molecular structures of polycatenars with gallic acid and 1,3,4-oxadiazole fragments (I–III) with a known type of mesomorphism [5–9, 29–31]

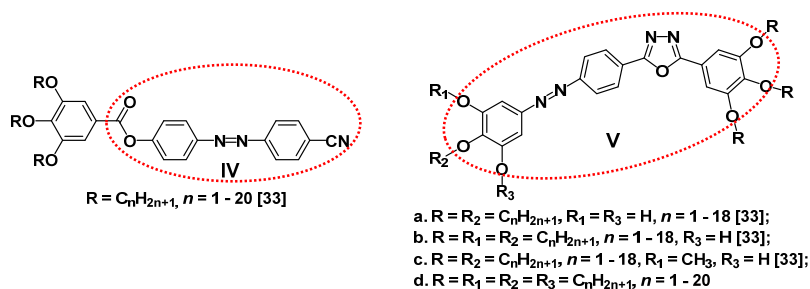


Рис. 2. Молекулярные структуры новых производных галловой кислоты с азо- и CN-группами (IV) и поликатенарных производных галловой кислоты с фрагментом 1,3,4-оксадиазола (V), сконструированные нами для поиска мезогенов с колончатым типом мезоморфизма

Fig. 2. Molecular structures of new gallic acid derivatives with azo- and CN-groups (IV) and polycatenar compounds on the base of gallic acid with 1,3,4-oxadiazole fragment (V). Compounds were designed by us in order to search for the derivatives with columnar type of mesomorphism

Экспериментальная часть

Методы

Поскольку поиск и синтез соединений с проявлением определенных жидкокристаллических свойств энергозатратен и трудоемок, требует работы с вредными для человека и экологии веществами, то значительные усилия ученых направлены на развитие теоретических подходов к описанию жидкокристаллического состояния вещества и к поиску новых соединений – мезогенов с требуемыми свойствами на основе прогностических программ. Так, например, нами была создана прог-

рамма СМР «ChemCard» [22] для расчета и анализа МР, которая позволяет на молекулярном уровне прогнозировать надмолекулярную организацию у дискотических соединений, что позволяет сократить объемы синтетических работ. Суть метода заключается в построении молекулярных моделей соединений, расчете и анализе их МР путем сравнения расчетных значений с классификационным рядом {1} в программе СМР «ChemCard». Метод обладает рядом положительных характеристик: он требует небольших затрат машинного времени при относительно высокой прогностической способности (от 70 до 90 % и выше) и прост в использова-

нии. Прогноз осуществляется, исходя из строения единичных молекул. С помощью его можно проводить поиск новых дискотических мезогенов с различными типами мезоморфизма. Также этот метод был применен к звездообразным соединениям, включая соединения с фрагментами оксадиазола [27]. Он показал хорошую сходимость результатов прогноза колончатого мезоморфизма с экспериментом (75–80 %).

В представленном исследовании для достижения поставленной цели на первом этапе были проведены построение и оптимизация в определенной устойчивой конформации моделей известных поликатенарных соединений **I–III** (рис. 1) с установленным типом мезоморфизма с использованием

программы *HyperChem*. Модели молекул построены с учетом чередования углеводородных радикалов, находящихся в *транс*-конформации, над и под плоскостью центральной части молекулы (рис. 3, *a–f*). Оптимизация молекул проводилась методом молекулярной механики, ММ+. Из полученных моделей извлекались их геометрические характеристики, которые затем использовались для расчета *MP* и прогноза мезоморфизма в программе *СМР «ChemCard»* [22]. В ней рассчитывались семь молекулярных параметров: M_m , M_r , K , K_c , K_p , K_s , K_{ar} , сравнение которых с классификационным рядом {1} в автоматическом режиме выводит на экран результаты прогноза мезоморфизма (рис. 4).

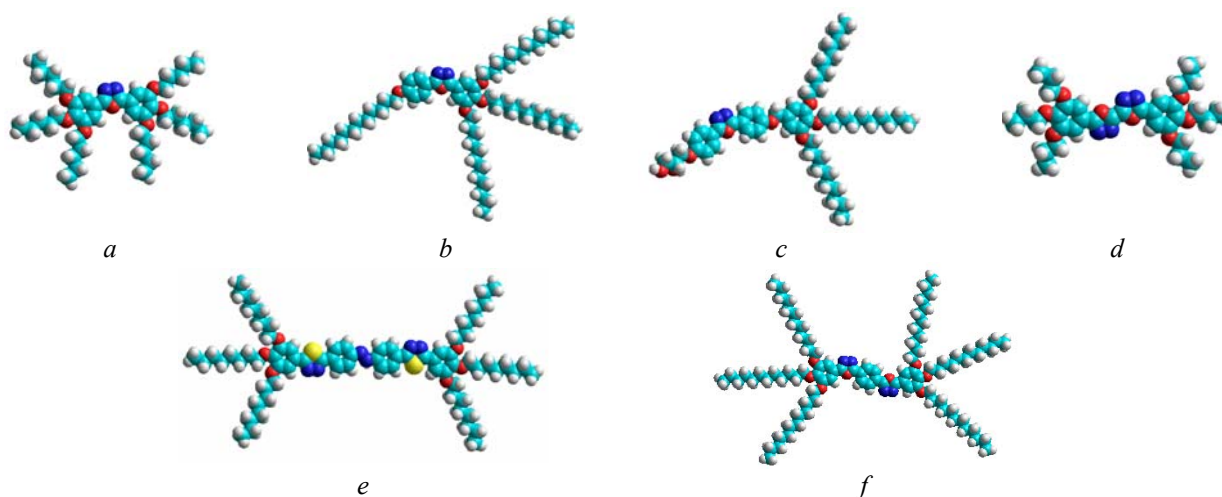


Рис. 3. Примеры оптимизированных в одной из устойчивых конформаций молекулярных моделей соединений с известным типом мезоморфизма: *a* – **I-1a** ($n = 5$), *b* – **I-2c** ($n = 12$), *c* – **I-3a** ($n = 10$), *d* – **II-1a** ($n = 3$), *e* – **II-2a** ($n = 12$), *f* – **III-4a** ($n = 8$)

Fig. 3. Examples of molecular models optimized in one of the stable conformations. Compound are with known type of mesomorphism: *a* – **I-1a** ($n = 5$), *b* – **I-2c** ($n = 12$), *c* – **I-3a** ($n = 10$), *d* – **II-1a** ($n = 3$), *e* – **II-2a** ($n = 12$), *f* – **III-4a** ($n = 8$)

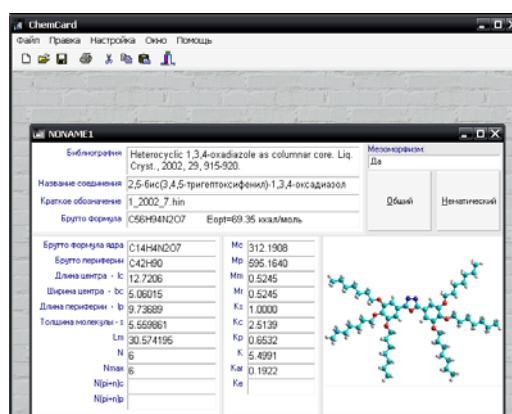


Рис. 4. Пример расчета *MP* в программе *СМР «ChemCard»* и результаты прогноза мезоморфизма **Vd**

Fig. 4. Example of molecular parameter (*MP*) calculation by the *СМР «ChemCard»* software and the results of the mesomorphism prediction for compound **Vd**

Классификационный ряд {1}: $M_m = 0,2-0,8$; $M_r = 0,15-0,8$; $K = 2,0-8,5$; $K_c = 1,0-2,6$; $K_p = 0,2-0,7$; $K_s = 0,25-1,0$; $K_{ar} = 0,08-0,3$, где использованы следующие параметры: K – характеризует анизотрию молекулы в целом, а K_c и K_p – центра и периферии, соответственно, K_s – степень замещенности центральной части периферийными заместителями, M_m учитывает соотношение масс центральной и периферийной частей, M_r учитывает степень окруже-

ния центрального ядра молекулы-дискогена периферийными заместителями, K_{ar} учитывает плотность упаковки периферийными заместителями. Более подробное описание метода и расчетные формулы MP можно найти в работах [16, 23, 24, 27, 31, 32].

В таблице 1 представлены значения MP и результаты прогноза колончатого мезоморфизма известных поликатенарных соединений I–III в сравнении с экспериментальными данными [5–9, 29, 30].

Таблица 1. Результаты прогноза колончатого мезоморфизма поликатенарных соединений I–III в сравнении с экспериментальными данными [5–9, 29, 30]

Table 1. Prediction of columnar mesomorphism for polycatenar compounds I–III in comparison with experimental data [5–9, 29, 30]

№ n/n	n гомолога	E_{orb} , ккал/моль	Значения молекулярных параметров						P	Э
			M_m	M_r	K	K_p	K_c	K_{ar}		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I,1a-h [4]; $K_s = 1,00$										
1	5	57,68	0,73	0,73	6,51	0,89'	2,52	0,216	–	+
2	6	62,92	0,61	0,61	6,45	0,75*	2,49	0,204	±	+
3	7	69,35	0,52	0,52	5,50	0,65	2,51	0,192	+	+
4	8	74,75	0,46	0,46	5,72	0,58	2,54	0,183	+	+
5	10	85,59	0,37	0,37	5,45	0,47	2,51	0,166	+	+
6	12	96,40	0,31	0,31	5,27	0,39	2,50	0,152	+	+
7	14	107,15	0,26	0,26	5,15	0,34	2,47	0,140	+	+
8	16	117,85	0,23	0,23	5,08	0,30	2,52	0,130	+	+
I,2a-c [8]; $K_s = 0,67$										
9	1	62,06	0,54	0,36	4,23	0,39	2,58	0,079*	±	–
10	5	66,24	0,49	0,33	4,59	0,39	2,53	0,088	+	+
11	12	72,60	0,42	0,28	5,40	0,39	2,03	0,102	+	+
I,3a-d [29]; $K_s = 1,00$										
12	10	68,89	0,40	0,13*	4,76	0,32	2,60	0,059'	–	+
13	12	74,27	0,35	0,11*	4,30	0,28	2,60	0,055'	–	–
14	14	79,64	0,31	0,10*	3,97	0,26	2,60	0,053'	–	–
15	16	85,02	0,28	0,09'	3,72	0,23	2,60	0,050'	–	–
II,1a-h [5]; $K_s = 1,00$										
16	3	59,58	0,27	0,27	7,60	0,27	1,79	0,165	+	–
17	4	64,67	0,23	0,23	7,37	0,24	1,70	0,166	+	–
18	5	69,88	0,20	0,20	6,96	0,22	1,75	0,163	+	+
19	6	75,22	0,18*	0,18*	6,67	0,20	1,76	0,160	±	+
20	7	80,51	0,16*	0,16*	6,35	0,18*	1,83	0,156	±	+
21	8	87,17	0,15*	0,15*	6,11	0,17*	1,76	0,151	±	+
22	10	98,06	0,12'	0,12'	5,73	0,14'	1,81	0,142	–	+
23	14	119,54	0,09'	0,09'	5,10	0,11'	1,83	0,125	–	+
II,2a-c [6]; $K_s = 1,00$										
24	12/1*	115,45	0,17*	0,17*	5,03	0,22	2,27	0,116	±	+
25	12/2*	125,23	0,23	0,23	5,26	0,32	3,29'	0,101	–	–
26	12/3*	135,60	0,29	0,29	5,59	0,43	4,31'	0,090	–	–
II,3a-f [28]; $K_s = 1,00$										
27	6	82,24	0,28	0,28	8,17	0,35	2,29	0,131	–	–
28	8	92,89	0,23	0,23	7,54	0,30	2,28	0,127	±	–
29	10	104,17	0,19*	0,19*	6,78	0,26	2,29	0,121	±	+
30	14	125,52	0,15*	0,15*	6,11	0,20	2,28	0,110	±	+
31	16	136,19	0,13'	0,13'	5,91	0,18*	2,28	0,104	–	+
32	18	146,96	0,12'	0,12'	5,76	0,17*	2,28	0,099	–	+
III,1a [30]; $K_s = 1,00$										
33	14	89,86	0,60	0,60	16,5'	0,35	2,94'	0,030'	–	–
III,2a-b [30]; $K_s = 1,00$										
34	8	94,27	0,52	0,52	5,45	0,55	3,17'	0,075*	–	–
35	12	110,92	0,39	0,39	4,92	0,42	3,08'	0,070'	–	–

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
III,3a-c [30]; $K_s = 1,00$										
36	8	95,63	0,52	0,52	8,58*	0,52	2,74'	0,070'	—	+
37	12	109,98	0,39	0,39	8,20	0,39	2,72'	0,065'	—	+
38	14	117,20	0,35	0,35	7,99	0,35	2,81'	0,062'	—	+
III,4a-d [30]; $K_s = 1,00$										
39	8	113,24	0,38	0,38	7,19	0,52	4,04'	0,098	—	—
40	10	125,16	0,32	0,32	5,94	0,45	4,05'	0,096	—	—
41	12	135,95	0,28	0,28	5,26	0,40	4,05'	0,092	—	—
42	14	146,72	0,24	0,24	4,78	0,36	4,05'	0,089	—	—

Примечание: E_{opt} – энергия оптимизации; P – прогноз колончатого мезоморфизма; штрихом отмечены значения MP , выходящие за границы классификационного ряда {1}, что соответствует отрицательному прогнозу Col-мезоморфизма; звездочкой отмечены значения MP , близкие к граничным значениям ряда {1}, по которым дается равновероятный прогноз; * – n/m

Далее этот метод был применен к новым, сконструированным нами производным галловой кислоты с азо- и CN-группами (IV) и поликатенарным производным галловой кислоты с фрагментом 1,3,4-оксидиазола (V), у которых менялись число и длина периферийных заместителей с целью поиска структур, способных формировать Col-мезофазы.

Так же, как и для известных соединений I–III, в программе *HyperChem* методом MM^+ (рис. 5) были проведены построение и оптимизация их моделей. Геометрические характеристики моделей молекул использовались в дальнейшем для расчета MP и прогноза мезоморфизма в программе *СМР «ChemCard»* [22] (рис. 6, табл. 2, 3).

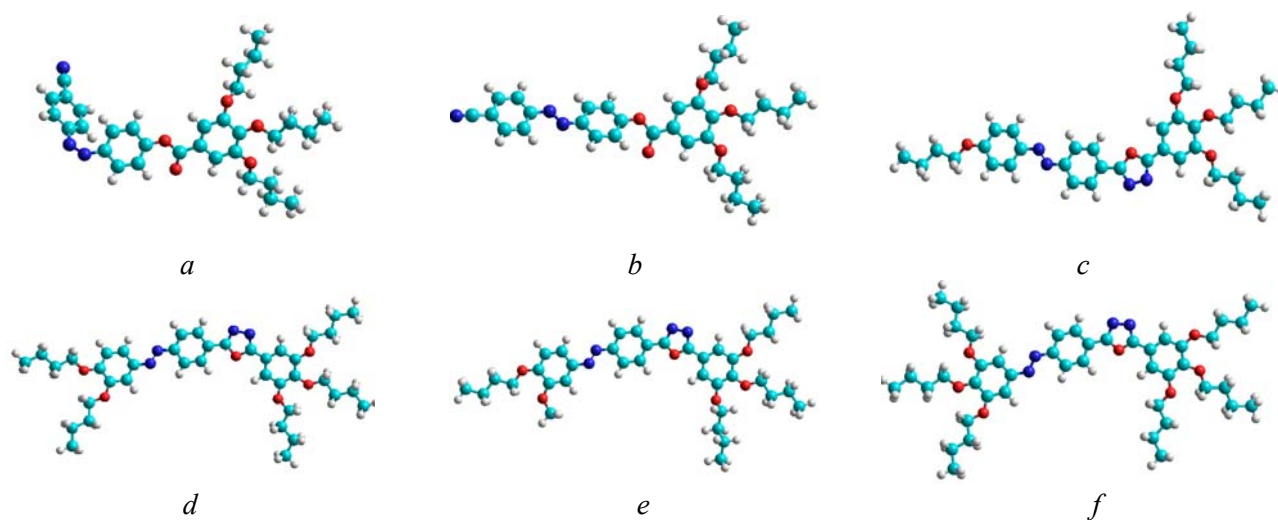


Рис. 5. Примеры оптимизированных моделей в одной из устойчивых конформаций новых поликатенарных молекул: a – IV ($n = 4$ -*цис*), b – IV ($n = 4$ -*транс*), c – Va ($n = 4$), d – Vb ($n = 4$), e – Vc ($n = 4$), f – Vd ($n = 4$)

Fig. 5. Examples of molecular models of new polycatenar molecules optimized in one of the stable conformations: a – IV ($n = 4$ -*cis*), b – IV ($n = 4$ -*trans*), c – Va ($n = 4$), d – Vb ($n = 4$), e – Vc ($n = 4$), f – Vd ($n = 4$)

Библиография	ГИП		Мезоморфизм:
Название соединения	Пр-ное галловой к-ты и оксадиазола-C16_3-3		Да
Краткое обозначение	гал-оксидаз-азо-3-3-C16hin		Общий
Брутто формула	C116H206N4O7	Е _{опт} = 124.60 ккал/моль	
Брутто формула ядра	C20H8O7N4	Mc	416.3001
Брутто периферии	H198	Mr	1352.5993
Длина центра - Ic	18.84	Mm	0.3078
Ширина центра - bc	7.67	Mr	0.3078
Длина периферии - lp	21.25	Ks	1.0000
Толщина молекулы - s	13.03	Kc	2.4563
Lm	58.19	Kp	0.4433
N	6	K	4.4658
N _{max}	6	K _{ar}	0.1099
N(pi+n)c		Ke	
N(pi+n)p			

d. R = R₁ = R₂ = R₃ = C_nH_{2n+1}, n = 16

Рис. 6. Пример расчета *MP* в программе *CMP «ChemCard»* и результаты прогноза мезоморфизма **Vd**Fig. 6. Example of *MP* calculation by the *CMP «ChemCard»* software and the results of mesomorphism prediction for compound **Vd**Таблица 2. Данные по *MP* и прогнозу мезоморфизма у новых поликатенаров производных галловой кислоты и оксадиазола (**Vd**)Table 2. Molecular parameters (*MP*) and mesomorphism prediction data for new polycatenar derivatives of gallic acid and oxadiazole (**Vd**)

<i>n</i> гомолога	<i>E_{опт}</i>	Значения молекулярных параметров					<i>P</i>
		<i>M_m</i>	<i>K</i>	<i>K_p</i>	<i>K_c</i>	<i>K_{ar}</i>	
1	49,66	4,61'	8,79*	4,65'	2,47	0,180	—
2	49,31	2,39'	8,53	2,82'	2,40	0,181	—
3	54,24	1,61'	7,34	2,06'	2,45	0,179	—
4	59,29	1,21'	7,17	1,60'	2,45	0,171	—
5	64,50	0,98'	6,41	1,32'	2,44	0,165	—
6	70,31	0,81*	5,66	1,12'	2,44	0,157	—
7	75,85	0,70	5,53	0,97'	2,40	0,152	—
8	81,37	0,61	5,15	0,86'	2,53	0,145	—
9	86,71	0,54	5,11	0,77*	2,56	0,140	±
10	91,99	0,49	4,85	0,70	2,46	0,135	+
11	97,60	0,45	4,85	0,63	2,42	0,130	+
12	102,95	0,41	4,66	0,58	2,50	0,125	+
13	108,44	0,38	4,68	0,54	2,40	0,121	+
14	113,83	0,35	4,53	0,50	2,55	0,117	+
15	119,22	0,33	4,58	0,47	2,47	0,113	+
16	124,39	0,31	4,47	0,44	2,46	0,110	+
17	129,99	0,29	4,52	0,42	2,43	0,106	+
18	135,39	0,27	4,42	0,39	2,39	0,103	+
19	140,79	0,26	4,47	0,38	2,40	0,101	+
20	146,14	0,25	4,39	0,36	2,40	0,098	+

Примечание: *E_{опт}* – энергия оптимизации, *M_r* = *M_m*, *K_s* = 1.00, *P* – прогноз колончатого мезоморфизма, ' – штрихом отмечены значения *MP*, выходящие за границы классификационного ряда {1}, звездочкой отмечены значения *MP*, близкие к граничным значениям ряда {1}. **Vd** – равновероятный прогноз *Col*-мезоморфизма наблюдается с 25-го до 32-го гомолога

Таблица 3. Данные прогноза колончатого мезоморфизма у новых производных галловой кислоты IV и V

Table 3. Prediction data of columnar mesomorphism of new gallic acid derivatives IV and V

№	IV [30]		V			
	<i>транс-</i>	<i>цис-</i>	a [30]	b [30]	c [30]	d
1	–	–	–	–	–	–
2	–	–	–	–	–	–
3	–	–	–	–	–	–
4	–	–	–	–	–	–
5	–	–	–	–	–	–
6	–	–	–	–	–	–
7	–	–	–	–	–	–
8	–	–	–	–	–	–
9	–	–	–	±	±	±
10	–	–	±	+	+	+
11	–	–	+	+	+	+
12	–	–	+	+	+	+
13	–	–	+	+	+	+
14	–	–	+	+	+	+
15	–	–	+	+	±	+
16	–	–	±	+	±	+
17	–	–	–	+	–	+
18	–	–	–	+	–	+
19	–	–	–	+	–	+
20	–	–	–	±	–	+

Примечание: «+» – прогноз положительный; «–» – прогноз отрицательный; «±» – прогноз равновероятный

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 суммированы данные по молекулярным параметрам и прогнозу мезоморфизма для 42 известных поликатенарных структур, тип мезоморфизма которых ранее установлен экспериментальным путем [4–9, 29, 30]. Анализ приведенных данных в сравнении с результатами эксперимента показывает их сходимость на уровне 63 %, что соответствует более низкой достоверности прогноза, чем установлено для используемого нами метода ($\geq 70\%$) [27]. Пониженное значение схожести результатов прогноза и эксперимента определяется в основном отклонением от классификационного ряда {1} молекулярно-массовых параметров M_m , M_r и геометрического параметра K_c , характеризующего геометрию центрального фрагмента. Вероятно, интервалы значений этих параметров требуют корректировки для подобных соединений, а также модификации ряда MP , что должно учитываться в последующих работах, связанных с прогнозом Col-мезоморфизма у поликатенарных соединений.

На втором этапе, используя результаты прогноза (табл. 2, 3), мы провели поиск потенциальных мезогенов в серии новых производных галловой кислоты с азо- и CN-группами (IV) и поликатенарных соединений (V) с фрагментом оксидиазола (рис. 2). Расчеты и анализ MP показали, что структуры серии IV (как в *транс-*, так и в *цис-*конформациях по азо-группе) не способны проявлять мезоморфизм Col-типа (табл. 3). Об этом свидетельствует отклонение ряда MP от граничных значений классификационного ряда {1} [32, 33]. Тем не менее наличие циано- и сложноэфирной групп в соединениях IV позволяет надеяться, что проявление мезоморфизма возможно за счет специфических взаимодействий (например, за счет образования водородных связей или комплексов с переносом заряда) [34, 35], что в дальнейшем планируется проверить.

Поликатенарные соединения серии V по сравнению с соединениями серии IV более склонны к формированию Col-мезофаз (табл. 2, 3). Прогноз мезоморфизма для 32 членов гомологического ряда гексамещенных поликатенаров Vd (табл. 2)

продемонстрировал возможность проявления Col-мезоморфизма у четырнадцати гомологов этого ряда с 10-го по 24-й включительно, а для восьми гомологов ($n = 25-32$) наблюдается равновероятный прогноз, т. е. возможно проявление латентного мезоморфизма.

Сравнительный анализ данных прогноза всей серии новых поликатенарных структур **V** (табл. 3) свидетельствует о проявлении мезоморфизма колончатого типа во всех четырех гомологических рядах, начиная с $n = 10-11$. При этом число мезогенных гомологов значительно увеличивается с ростом числа периферийных гидрофобных заместителей от **Va** к **Vd**. У соединений **Va** только для пяти гомологов с $n = 11-15$ прогноз Col-мезоморфизма положительный. Введение в структуру **Va** в орто-положение дополнительной метокси-группы (серия **Vc**) не оказывает существенного влияния на вероятность проявления колончатого мезоморфизма (положительный прогноз отмечен тоже только у пяти членов гомологического ряда с $n = 10-14$).

Следует отметить, что введение фрагмента оксадиазола в **IV** вместо сложно-эфирной группировки и замена нитрильной группы на алкоксильную позволяют сконструировать поликатенарные структуры типа **V**, которые по данным прогноза способны формировать в мезофазе колончатые надмолекулярные структуры, т. е. проявлять Col-мезоморфизм.

Выводы

На примере серии известных поликатенарных соединений с установленным типом мезоморфизма, включая колончатый, изучена применимость к подобным структурам метода *CMP* «ChemCard» для прогноза мезоморфизма, присущего дискотическим мезогенам. Обнаружена сходимость результатов прогноза колончатого мезоморфизма для этих соединений с экспериментальными данными в пределах 65 %. Пониженное значение достоверности прогноза по сравнению с установленной нами для дискотических мезогенов ($\geq 70\%$), требует корректировки значений и модификации ряда *MP*, что необходимо учитывать в последующих работах.

Тем не менее этот прогностический метод позволил выявить из 132 сконструированных соединений 35 новых поликатенарных производных галловой кислоты и оксадиазола с возможным проявлением ими колончатого мезоморфизма,

8 – с латентным (скрытым) типом мезоморфизма с достоверностью 63 %.

По данным прогноза установлено, что для синтеза поликатенарных соединений подобного типа с наиболее благоприятными условиями формирования ими колончатых мезофаз необходимо иметь в структуре молекул на периферии не меньше 6 углеводородных радикалов с числом атомов углерода в каждом не меньше 10.

Работа поддержана грантом Минобрнауки РФ № 16.1037.2017/4.6

Список литературы / References

1. Аكوпова О. Б., Бумбина Н. В., Жарникова Н. В., Смирнова Н. В., Усольцева Н. В. Звездобразные соединения с фрагментами оксадиазола. I. Влияние вариации молекулярной структуры производных азо-дифталевых кислот на проявление мезоморфизма по данным прогноза // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19, № 3. С. 83–91. [Akopova O.B., Bumbina N.V., Zharnikova N.V., Smirnova A.I., Usoltseva N.V. Star-Shaped Compounds with Oxadiazole Fragments. I. Influence of Molecular Structure Variation of Azo-Diphthalic Acids Derivatives on their Mesomorphism According to Prognosis Data. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (3), 83–91. DOI: 10.18083/LCAppl.2019.3.83].
2. Pathak S.K., Nath S., Gupta R.K., Rao D.S.S., Prasad S.K., Achalkumar A.S. Effect of regioisomerism on the self-assembly and photophysical behavior of 1,3,4-thiadiazole-based polycatenars. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3** (31), 8166–8182. DOI: 10.1039/c5tc01437a.
3. Babu S.S., Praveen V.K., Ajayaghosh A. Functional π -Gelators and Their Applications. *Chem. Rev.*, 2014, **114** (4), 1973–2129. DOI: 10.1021/cr400195e.
4. Dal Bó A.G., Micheletto Y.M.S., Giacomelli F.C., Lopez G., Sartor M.J.R., Rafique J., Saba S., De Matos Da Silveira L., Mendes J., Frizon T.E.A. Synthesis of new monodendrons, gallic acid derivatives, self-assembled in a columnar phase. *Liq. Cryst.*, 2016, **43** (3), 292–304. DOI: 10.1080/02678292.2015.1106013.
5. Lai C.K., Ke Y.-Ch., Su J.-Ch., Chien-Shen, Li W.-R. Heterocyclic 1,3,4-oxadiazole as columnar core. *Liq. Cryst.*, 2002, **29** (7), 915–920. DOI: 10.1080/02678290210129957.
6. Qu S., Li M. Columnar mesophases and phase behaviors of novel polycatenar mesogens containing bi-1,3,4-oxadiazole. *Tetrahedron*, 2007, **63** (50), 12429–12436. DOI: 10.1016/j.tet.2007.09.028.
7. Choi E.-J., Xu F. Synthesis and luminescence properties of dumbbell-shaped molecules combined with rod and disc-like mesogens. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2010, **529** (1), 147–156. DOI: 10.1080/15421406.2010.495895.

8. Tang J., Huang R., Gao H., Cheng X., Prehm M., Tschierske C. Columnar mesophases of luminescent-polycatenar liquid crystals incorporating a 1,3-substituted benzene ring interconnecting two 1,3,4-oxadiazoles. *RSC Adv.*, 2012, **2** (7), 2842–2847. DOI: 10.1039/c2ra01362b.
9. Frizon T.E., Dal-Bó A.G., Lopez G., da Silva Paula M.M., da Silva L. Synthesis of luminescent liquid crystals derived from gallic acid containing heterocyclic 1,3,4-oxadiazole. *Liq. Cryst.*, 2014, **41** (8), 1162–1172. DOI: 10.1080/02678292.2014.909954.
10. Lehmann M., Selmann J., Auer A., Prochnow E., Benedikt U. Synthesis and mesomorphic properties of new V-shaped shape-persistent nematogens containing a thiazole or a thiadiazole bending unit. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19** (14), 1978–1988. DOI: 10.1039/B818240J.
11. Wang Y., Shi J., Chen J., Zhu W., Baranoff E. Recent progress in luminescent liquid crystal materials: design properties and application for linearly polarized emission. *J. Mater. Chem. C.*, 2015, **3** (31), 7993–8005. DOI: 10.1039/c5tc01565k.
12. Gallardo H., Ferreira M., Vieira A.A., Westphal E., Molin F., Eccher J., Bechtold I.H. Columnar mesomorphism of bent-rod mesogens containing 1,2,4-oxadiazole rings. *Tetrahedron*, 2011, **67** (49), 9491–9499. DOI: 10.1016/j.tet.2011.10.019.
13. Lemaire V., da Silva Filho D.A., Coropceanu V., Lehmann M., Geerts Y., Piris J., Debije M.G., van de Craats A.M., Senthikumar K., Siebbeles L.D.A., Warman J.M., Brédas J.-L., Cornil J. Charge Transport Properties in Discotic Liquid Crystals: A Quantum-Chemical Insight into Structure–Property Relationships. *Am. Chem. Soc.*, 2004, **126** (10), 3271–3279. DOI: 10.1021/ja0390956.
14. Свидетельство о гос. регистрации базы данных № 2017620388. Звездобразные дискотические соединения / Н. В. Усольцева, О. Б. Аكوпова, Н. В. Жарникова, А. И. Смирнова, Н. В. Бумбина, М. И. Ковалева; Заявка № 2016621622, поступ. 7 декабря 2016 г.; Государственная регистрация в Реестре базы данных 6 апреля 2017 г.; правообладатель – Ивановский государственный университет. [Certificate of state registration of database № 2017620388. Star-shaped discotic compounds / N.V. Usol'tseva, O.B. Akopova, N.V. Zharnikova, A.I. Smirnova, N.V. Bumbina, M.I. Kovaleva; Zayavka № 2016621622, postup. 7 dekabrya 2016; Gos. Registratsiya v Reestre bazy dannykh 6 aprelya 2017; pravoobladatel' – Ivanovo State University (in Russ)].
15. Hughes G., Bryce M.R. Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15** (1), 94–107. DOI: 10.1039/B413249C.
16. Аكوпова О. Б., Ковалева М. И. Молекулярный дизайн и синтез звездобразных дискотических мезогенов гетероциклической природы // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14, № 2. С. 21–57. [Akopova O.B., Kovaleva M.I. Molecular design and synthesis of star-shaped discotic mesogens of heterocyclic nature. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2014, **14** (2), 21–57 (in Russ.)].
17. Paraschivescu C.C., Paun A., Matache M. A journey through the oxadiazole-based compounds: from synthesis to applications. *Targets in heterocyclic systems. Chemistry and Properties*, 2016, **20** (7), 174–196. DOI: 10.17374/targets.2017.20.174.
18. Han J. 1,3,4-Oxadiazole based Liquid Crystals. *J. Mater. Chem. C.*, 2013, **1** (47), 7779–7797. DOI: 10.1039/c3tc31458h.
19. Yang X., Dai H., He Q., Tang J., Cheng X., Prehm M., Tschierske C. Hexagonal columnar mesophases of polycatenar para-phenylene connected bis-oxadiazole-based liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 2013, **40** (8), 1028–1034. DOI: 10.1080/02678292.2013.803617.
20. Han J., Wang Z.-Z., Wu J.-R. Room-temperature fluorescent liquid crystalline dimers based on discotic 1,3,4-oxadiazole. *Liq. Cryst.*, 2017, **45** (7), 1047–1054. DOI: 10.1080/02678292.2017.1408863.
21. Kotian S.Y., Mohan C.D., Merlo A.A., Rangappa S., Nayak S.C., Rai K.M.L., Rangappa K.S. Small molecule based five-membered heterocycles: A view of liquid crystalline properties beyond the biological applications. *Mol. Liq.*, 2019, 111686. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111686.
22. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2012610165. CMP ChemCard / О. Б. Аكوпова, Д. А. Аковов; Заявка № 2011616958. Дата поступления 19 сентября 2011 г. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 10 января 2012 г. [Certificate of State registration of computer program № 2012610165. CMP ChemCard / O.B. Akopova, D.A. Akopov; request № 2011616958. The date of receipt is September 19, 2011. It is registered in the Register of Computer Programs on January 10, 2012. (in Russ.)].
23. 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, **80** (2), 268–274].
24. 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. Progress in the design and synthesis of chiral discotic mesogens. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2012, **4**, 20–33 (in Russ.)].
25. Бумбина Н. В., Смирнова А. И., Аكوпова О. Б., Усольцева Н. В., Дубровина Т. Е., Кудаярова Т. В., Данилова Е. А. Производные триазола. Прогноз колончатого мезоморфизма // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2014. Т. 14, № 2. С. 21–57.

2015. Т. 15, № 1, С. 17–21. [Bumbina N.V., Smirnova A.I., Akopova O.B., Usoltseva N.V., Dubrovina T.E., Kudayarova T.V. Derivatives of triazole. The prognosis of columnar mesomorphism. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2015, **15** (1), 17–21 (in Russ.)].
26. Usoltseva N.V., Akopova O.B., Smirnova A.I., Kovaleva M.I., Bumbina N.V., Zharnikova N.V. Star-shaped discotic compounds with aryltetrazole and oxadiazole fragments. *Phase Transitions*, 2017, **90** (8), 800–807. DOI: 10.1080/01411594.2017.1309405.
27. Аكوпова О. Б., Жарникова Н. В., Бумбина Н. В., Смирнова А. И., Усольцева Н. В. Прогноз, синтез и самоорганизация гетероциклических звездобразных дискотических соединений // *Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография* / под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Ключева. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2017. Гл. 9. С. 259–322. [Akopova O.B., Zharnikova N.V., Bumbina N.V., Smirnova A.I., Usoltseva N.V. Prediction, synthesis and self-organization of heterocyclic star-shaped discotic compounds. *Organic and hybrid nanomaterials: production (creature) and application prospects: monograph* / ed. V.F. Razumov, M.V. Klyuev. Ivanovo: Ivan. gos. un-t, 2017, Ch. 9, 259–322 (in Russ.)].
28. Аكوпова О. Б., Бумбина Н. В., Жарникова Н. В., Смирнова Н. В., Усольцева Н. В. Моделирование звездобразных производных тристриазолотриазина и прогноз их колончатого мезоморфизма // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19, № 1. С. 33–41. [Akopova O.B., Bumbina N.V., Zharnikova N.V., Smirnova A.I., Usoltseva N.V. Modeling of Known and New Star-Shaped Derivatives of Tristriazolotriazine and Prediction of their Columnar Mesomorphism. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (1), 33–41. DOI: 10.18083/LCAppl.2019.1.33].
29. Xiao Y., Gao H., Wang T., Zhang R., Cheng X. Synthesis, liquid-crystalline, photophysical and chemosensor properties of oxadiazole/thiadiazole-based amphiphiles with glycerol groups. *J. Mol. Liq.*, 2017, **244**, 360–367. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.110.
30. Peng X., Gao H., Xiao Y., Cheng H., Huang F., Cheng X. Synthesis and self-assembly of photoresponsive and luminescent polycatenar liquid crystals incorporating an azobenzene unit interconnecting two 1,3,4-thiadiazoles. *New J. Chem.*, 2017, **41** (5), 2004–2012. DOI: 10.1039/C6NJ02604D.
31. Усольцева Н. В., Аكوпова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с. [Usoltseva N.V., Akopova O.B., Bykova V.V., Smirnova A.I., Pikin S.A. Liquid Crystals: discotic mesogens. Ivanovo : Ivan. gos. un-t, 2004. 546 p. (in Russ.)].
32. Аكوпова О. Б., Смирнова А. И., Жарникова Н. В., Бумбина Н. В., Усольцева Н. В. Создание новых звездобразных и поликатенарных соединений с прогнозируемым типом мезоморфизма и чувствительностью к световым воздействиям // *Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография* / под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Ключева. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2019. Гл. 5. С. 112–151. [Akopova O.B., Smirnova A.I., Zharnikova N.V., Bumbina N.V., Usoltseva N.V. Creation of new star-shaped and polycatenar compounds with predicted mesomorphism type and sensitivity to light influences. *Organic and hybrid nanomaterials: production (creature) and application prospects: monograph* / ed. V.F. Razumov, M.V. Klyuev. Ivanovo : IvSU, 2019, Ch. 5, 112–151 (in Russ.)].
33. Бумбина Н. В., Смирнова А. И., Аكوпова О. Б., Жарникова Н. В., Усольцева Н. В. Моделирование и прогноз мезоморфизма поликатенарных соединений, содержащих азогруппу и фрагмент галловой кислоты // *Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: сб. научн. ст. IX Всерос. конф.* Иваново, 19–23 ноября 2018. С. 42–45. [Bumbina N.V., Smirnova A.I., Akopova O.B., Zharnikova N.V., Usoltseva N.V. Modeling and prediction of mesomorphism of polycatenar compounds containing an azo group and a gallic acid fragment. *Proceedings IX All-Russ. conf. "Quantum-chemical calculations: structure and reactivity of organic and inorganic molecules"*. Ivanovo, 2018, 42–45 (in Russ.)].
34. Гиричева Н. И., Федоров М. С., Сырбу С. А., Шпилевая К. Е., Чернова Е. М., Киселев М. Р. Водородосвязанные комплексы 4,4'-бипиридила и его производных с 4-н-пропилоксикоричной кислотой: структура и энергетика // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17, № 4. С. 41–48. [Giricheva N.I., Fedorov M.S., Surby S.A., Shpilevaya K.E., Chernova E.M., Kiselev M.R. Hydrogen-Bonded Complexes of 4,4'-Bipyridyl and its Derivatives with 4-n-Propyloxycinnamic Acid: Structure and Stability. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (4), 41–48 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2017.4.41].
35. Бобрицкая Е. В., Александровский В. В., Новиков И. В., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А. Влияние немезоморфных добавок на свойства жидкокристаллических материалов. III. Смеси цианопроизводных мезогенов с гидроксилпроизводными бензонитрила // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2010. Вып. 1. С. 94–100. [Bobrickaya E.V., Alexandriyskiy V.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A. Influence of Non-Mesomorphic Additives on the Properties of Liquid Crystalline Materials. III. Mixtures of Cyano-substituted LC with Hydroxyl Derivatives of Benzonitrile. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2010, Iss. 1, 94–100 (in Russ.)].

Поступила в редакцию 28.10.2019 г

Received 28 October 2019