

УДК 532.783+547

*М. И. Ковалёва, О. Б. Аكوпова*

## ПРИМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ В ПРОГНОЗИРОВАНИИ МЕЗОМОРФИЗМА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ДИСКОТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет,  
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: arrow37@yandex.ru

*С целью установления применимости метода прогнозирования колончатого мезоморфизма с помощью молекулярных параметров, разработанного для дискотических мезогенов, исследована новая серия из 62 гетероциклических звездообразных дискотических соединений с установленным типом мезоморфизма, которые являются перспективными материалами для нанотехнологической промышленности. Проведено их моделирование и оптимизация моделей в пакете программ HyperChem. Установлена применимость этого метода прогнозирования к данной серии звездообразных соединений. Найдены наиболее информативные алгоритмы деления молекулярных структур на центральную и периферийную части. Для увеличения достоверности прогноза мезоморфизма у подобных веществ предложены новые молекулярные параметры ( $K_{Sps}$ ,  $M_{Sps}$ ), учитывающие длину и массу спейсера звездообразного соединения.*

**Ключевые слова:** дискотические мезогены, звездообразные гетероциклические соединения, моделирование, молекулярные параметры, прогноз мезоморфизма.

*М. I. Kovaleva, O. B. Akopova*

## APPLICATION OF MOLECULAR PARAMETERS IN FORECASTING OF MESOMORPHISM OF HETEROCYCLIC STAR-SHAPED DISCOTIC COMPOUNDS

Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University  
Ermak str., 39, 153025 Ivanovo, Russia. E-mail: arrow37@yandex.ru

*New series of 62 star-shaped discotic heterocyclic compounds with the established type of mesomorphism, which are promising materials for the nanotechnology industry, was investigated. Simulation and optimization of their models by the HyperChem software package were made. The applicability of the columnar mesomorphism forecasting method using molecular parameters for star-shaped discotic heterocyclic compounds was established. The most efficient algorithms for division of molecular structure on the central and peripheral parts were found. To increase the reliability of the mesomorphism forecast for similar compounds we proposed new molecular parameters ( $K_{Sps}$ ,  $M_{Sps}$ ), which take into account the length and the weight of the spacer of a star-shaped compound.*

**Key words:** star-shaped discotic mesogens, heterocyclic compounds, molecular design, prognosis of mesomorphism, molecular parameters.

## Введение

В последние годы ряд групп исследователей занимается поиском и изучением различных физико-химических свойств звездообразных соединений [1]. Особый интерес вызывают их гетероциклические представители жидкокристаллической природы, которые перспективны для применения в современных нанотехнологиях как материалы для создания солнечных батарей, чувствительных датчиков, фотопроводников, электронно-транспортных слоев, полупроводников в тонкопленочной электронике и др. [2, 3].

Однако, несмотря на перспективность такого типа соединений, изучены они недостаточно. Их синтез весьма сложный и дорогостоящий процесс, поэтому не менее актуальным на сегодняшний день является поиск надежных методов предсказания свойств вещества прежде, чем оно будет синтезировано, а свойство измерено. Применяются различные методы прогнозирования мезоморфизма [3], преимущественно связанные с компьютерным моделированием кластеров молекул [4, 5] или единичных молекул [6, 7, 9]. Например, метод прогнозирования мезоморфизма с помощью молекулярных параметров ( $MP$ ), предложенный в работах [8–10], позволяет проводить поиск потенциальных дискотических мезогенов ( $DM$ ) с достаточно высокой степенью достоверности (от 70 до 90 %). Метод разработан на основе анализа  $\sim 3000$  дискотических мезогенных и немезогенных соединений. При этом анализ звездообразных дискотических мезогенов ( $ЗДМ$ ) не проводился.

Позднее в ряде наших работ [11–13] была исследована применимость данного метода к звездообразным  $DM$ . Так, на примере серии, состоящей из 60  $ЗДС$ , было установлено, что метод прогнозирования мезоморфизма у дискообразных соединений с помощью  $MP$  применим и к достаточно сложным молекулярным структурам звездообразного типа. Достоверность прогноза по параметрам  $M_m$ ,  $M_r$ ,  $K_p$  определена в пределах 80 %. Однако в данную серию практически не вошли  $ЗДС$  с гетероциклическими фрагментами ( $ГЗДС$ ).

С целью проверки применимости метода прогнозирования мезоморфизма с помощью  $MP$  к  $ГЗДС$ , расширения банка  $ЗДС$  с прогнозируемым типом мезоморфизма, поиска новых более информативных  $MP$  для прогноза мезоморфизма у подобных веществ, была изучена новая серия

из 62 соединений с установленным типом мезоморфизма (рис. 1) [3, 15–29].

## Экспериментальная часть

Для достижения поставленной цели нами проведено построение моделей испытуемой серии  $ГЗДС$  (1–4, 6, 8–19) с помощью пакета программ *HyperChem Pro 6.0* и выполнен прогноз мезоморфизма с использованием различных алгоритмов деления молекулярных структур на центральную и периферийную части (рис. 2) и компьютерной программы *СМР «ChemCard»* [8, 14] (рис. 3).

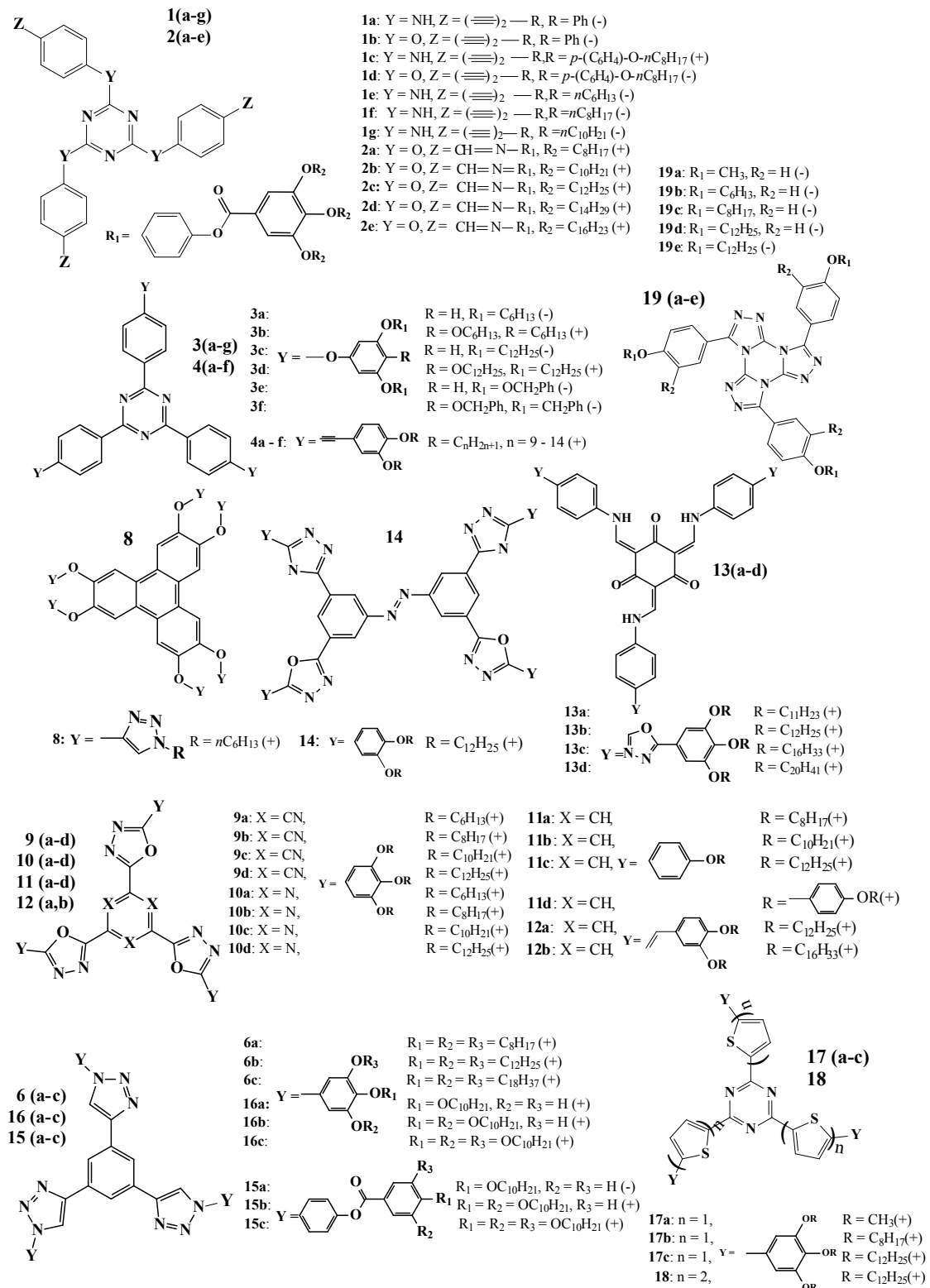
Модели построены в определенной устойчивой *транс*-конформации углеводородных радикалов с учетом их чередования над и под плоскостью центрального ядра молекулы. Их оптимизация проведена методом молекулярной механики,  $MM^+$ . Из оптимизированных молекулярных моделей извлекались их геометрические характеристики, которые далее использовались для расчета  $MP$  и прогноза мезоморфизма с помощью программы *СМР «ChemCard»* [8, 14]. В указанной программе были рассчитаны семь молекулярных параметров:  $M_m$ ,  $M_r$ ,  $K$ ,  $K_c$ ,  $K_p$ ,  $K_s$ ,  $K_{ar}$ , сравнение которых в автоматическом режиме с их классификационным рядом (1) выводит на экран результаты прогноза мезоморфизма (рис. 2). Параметр  $M_m$  учитывает соотношение масс центрального фрагмента и периферийных заместителей; приведенный молекулярно-массовый параметр  $M_r$  – количество заместителей в центральном ядре молекулы дискогена; параметр  $K$  характеризует анизометрию молекулы в целом, а параметры  $K_c$  и  $K_p$  – отдельных ее частей (центра и периферии молекулы), параметр  $K_s$  – степень замещенности центрального фрагмента периферийными заместителями,  $K_{ar}$  учитывает плотность упаковки периферийных заместителей. Более подробное описание и расчетные формулы  $MP$  можно найти в работах [8–10].

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

$$K_s = 0,25-1,00; M_m = 0,2-0,8; M_r = 0,15-0,80;$$

$$K_{ar} = 0,08-0,30 \text{ – для выделения класса } DM \text{ (1)}$$

Как было указано выше, с целью изучения применимости метода прогнозирования мезоморфизма с помощью  $MP$  к  $ГЗДС$  мы использовали различные алгоритмы деления молекулярной структуры звездообразного соединения на центральную и периферийную части.



(+, -) - наличие или отсутствие мезоморфизма у соединений данной серии

Рис. 1. Гетероциклические звездообразные дискотические соединения с установленным типом мезоморфизма [15–29]

Согласно первому алгоритму к ЦЧ отнесены: бензольное ядро и все жесткие фрагменты, связанные с ним, и кислород, а к периферии – только гибкие углеводородные радикалы (рис. 3, а).

По второму алгоритму в центральную часть включены: бензольное ядро и прилегающие к

нему, сопряженные с ним оксадиазольные фрагменты (рис. 3, б).

А по третьему алгоритму в ЦЧ включены: бензольное или триазиновое ядра, а все остальные фрагменты отнесены к периферии молекулы (рис. 3, в).

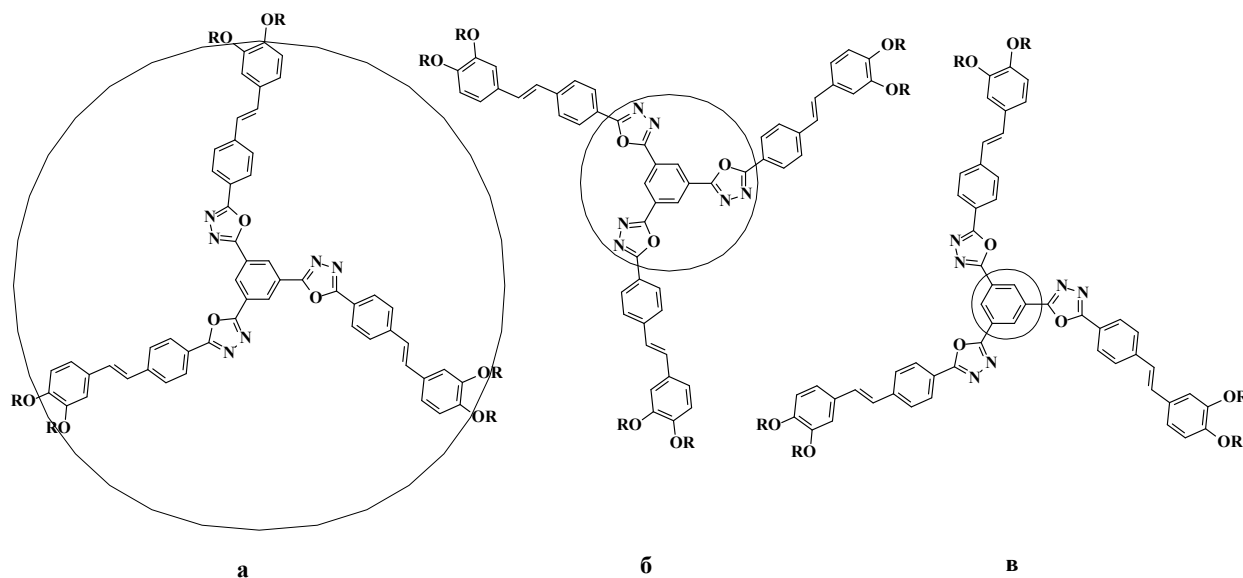


Рис. 2. Различные алгоритмы деления молекулярных структур на центральную и периферийную части: а – по алгоритму 1; б – по алгоритму 2; в – по алгоритму 3

Библиография		Kotha S., Kashinath D., Kumar S. // Tetrahedron Lett. 2008. Vol. 49, Iss. 37. P. 5419-5423.		Мезоморфизм:	
Название соединения		Полиэфир на основе 1,3,5-трифенилбензола (n=12)		Да	
Краткое обозначение		Зс		Выполнить расчет	
Брутто формула		C114H177N3O9			
Брутто формула ядра		C42H18N3O3	Mc	612.6106	
Брутто периферии		C72H159O6	Mp	1121.0293	
Длина центра - lc		18.79	Mm	0.5465	
Ширина центра - bc		17.65	Mr	0.2186	
Длина периферии - lp		14.93	Ks	0.4000	
Толщина молекулы - s		10.39	Kc	1.0646	
Lm		50.62	Kp	0.6293	
N		6	K	4.8720	
Nmax		15	Kar	0.1498	
N(pi+n)c			Ke		
N(pi+n)p					

Рис. 3. Пример расчета  $MP$  и прогноз мезоморфизма соединения **Зс** согласно алгоритму 2

Вся серия из 62 соединений была разделена на два класса. В один класс вошло 16 немезогенных соединений, в другой – 46 мезогенов, которые формируют колончатый (*Col*) мезоморфизм. Для поиска наиболее информативного алгоритма деления молекулярной структуры на центральную и периферийную части были построены гистограммы по четырем *MP*:  $M_m$ ,  $M_r$ ,  $K_p$ ,  $K_{ar}$  (рис. 4–6) с использованием всех трех алгоритмов.

### Обсуждение результатов

Анализ гистограмм показывает, что расчеты, проведенные по *первому алгоритму*, дают лучшие

показатели по попаданию *MP* в классификационную область их значений, используемую для прогноза мезоморфизма *DM* (см. классификационный ряд (*I*)). Этот результат находится в хорошем согласии с принципом микросегрегации, разработанным для мезогенных молекул К. Чирске [30]: колончатый надмолекулярный ансамбль в данном случае имеет центральный полярный «остов», окруженный гибкой аполярной периферией. Однако только молекулярно-массовый параметр  $M_m$  обладает достаточно высокой степенью информативности, что позволяет его рекомендовать для применения при поиске новых *ГЗДМ*.

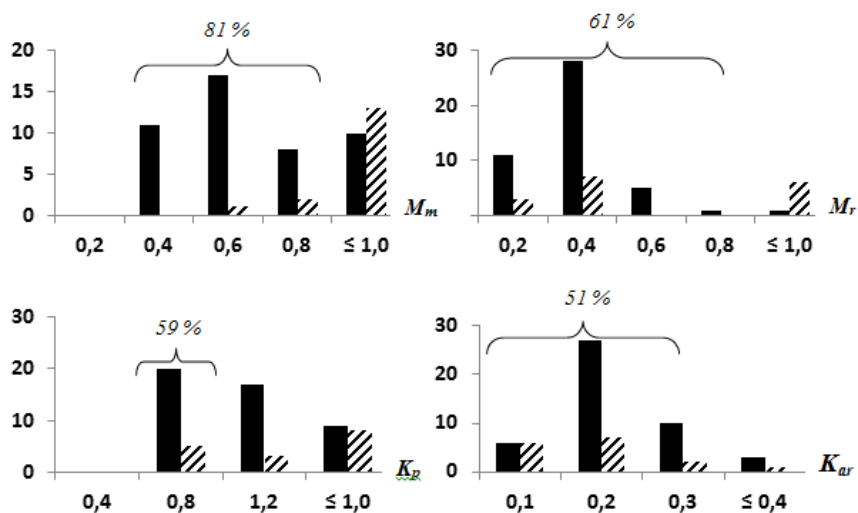


Рис. 4. Гистограммы распределения *ЗДС*: ■ – мезогенных и ▨ – немезогенных согласно алгоритму 1

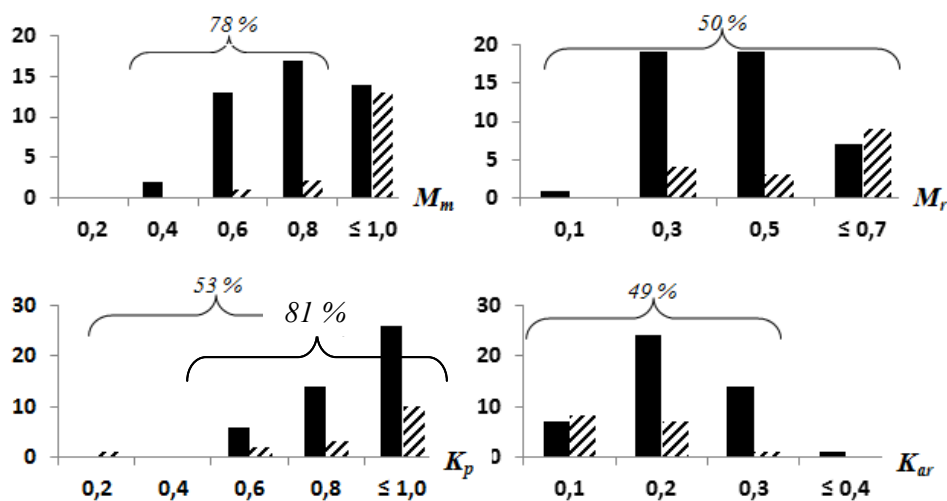


Рис. 5. Гистограммы распределения *ЗДС*: ■ – мезогенных и ▨ – немезогенных согласно алгоритму 2

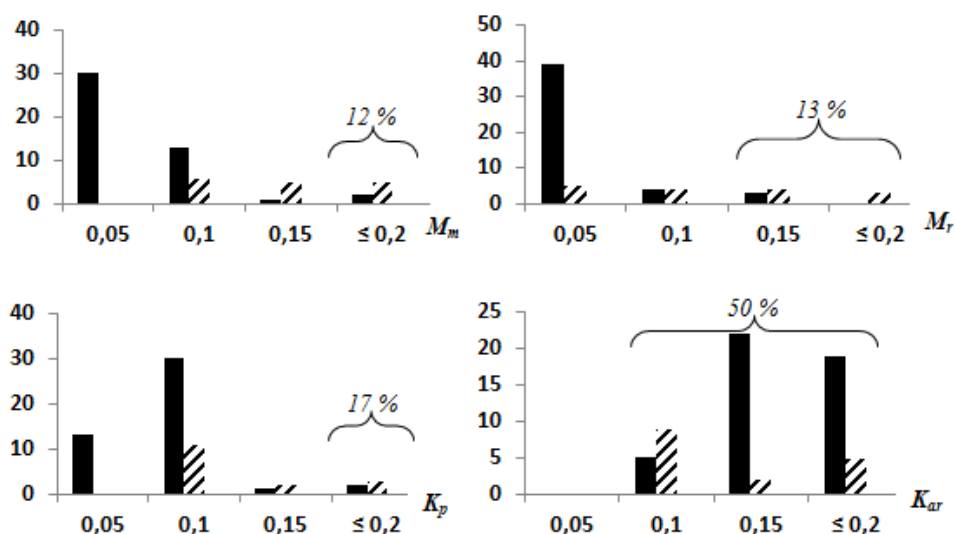


Рис. 6. Гистограммы распределения ЗДС: ■ – мезогенных и ▨ – немезогенных согласно алгоритму 3

Тем не менее только одного молекулярно-массового параметра  $M_m$  недостаточно для прогноза мезоморфизма у таких сложных соединений, как ГЗДС. Поэтому в будущем с целью повышения достоверности прогноза и принятия во внимание особого строения звездообразных мезогенов (наличия жестких и гибких спейсеров, соединяющих ядро и периферию молекулы) планируется ввести и другие  $MP$ , которые учитывали бы эти особенности. Так, предполагается исследовать два новых молекулярных параметра:  $M_{Sps}$  и  $K_{Sps}$ , которые включали бы молекулярную массу и длину спейсера, соединяющего жесткий центр с периферией молекулы.

### Заключение

Изучена новая серия гетероциклических звездообразных дискотических соединений с установленным типом мезоморфизма.

Предложены и проанализированы три алгоритма деления молекулярной структуры звездообразного соединения на периферийную и центральную части молекулы. Определен наиболее информативный алгоритм.

Показана недостаточно высокая информативность молекулярных параметров, используемых для прогноза мезоморфизма у данной серии соединений, за исключением молекулярно-массового параметра  $M_m$ , который позволяет с достоверностью  $\sim 81\%$  проводить поиск новых гетероциклических звездообразных мезогенов.

Предлагается в дальнейшем в дополнение к  $M_m$  параметру ввести два новых молекулярных параметра, учитывающих особенности молекулярного строения ГЗДМ, наличие спейсера, его массу и длину, что, возможно, позволит увеличить достоверность прогноза мезоморфизма у гетероциклических звездообразных дискотических соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки РФ (проектная часть) № 4.106.2014К и совместной Программой Минобрнауки РФ и DAAD «Михаил Ломоносов».

### Список литературы / References

- Roy B., De N., Majumdar K. C. Advances in Metal-Free Heterocycle-Based Columnar Liquid Crystals // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. P. 14560–14588. DOI: 10.1002/chem.201200483.

2. *Cristiano R., Oliveira Santos D. M. P. D., Gallardo H.* Synthesis and characterization of low molecular mass luminescent liquid crystalline materials with 1,3,4-oxadiazole units // *Liq. Cryst.* 2005. Vol. 32, № 1. P. 7–14.
3. *Акопова О. Б., Ковалева М. И.* Молекулярный дизайн и синтез звездообразных дискотических мезогенов гетероциклической природы. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 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) // *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.)*. 2014. Vol. 14, № 2. P. 21–57 (in Russian)].
4. *Соцкий В. В.* Опыт применения графических контроллеров к решению задач молекулярной динамики // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2011. Вып. 3. С. 76–83 [*Sotskiy V. V.* Opyt primeneniya graficheskikh kontrollerov k resheniyu zadach molekulyarnoy dinamiki (Experience in GPU applying to molecular dynam) // *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.)*. 2011. Iss. 3. P. 76–83 (in Russian)].
5. *Berardi R., Orlandi S., Zannoni C.* Orientational order of solutes in liquid crystals: The effect of distributed electric quadrupoles // *Liq. Cryst.* 2005. Vol. 32, № 11–12. P. 1427–436.
6. *Белик А. В., Потемкин В. А., Гревцева Ю. Н.* Моделирование плотности жидких кристаллов. 2,3,5,6-Тетра-*n*-октаноилоксигидрохинон // *ДАН.* 1992. Т. 327, № 2. С. 226–227 [*Belik A. V., Potemkin V. A., Grevtseva Yu. N.* Modelirovanie plotnosti zhidkikh kristallov. 2,3,5,6-Tetra-*n*-oktanoiloksigidrokhinon (Simulation density of liquid crystals 2,3,5,6-tetra-*n*-oktanoyloxyhydroquinone) // *Academy of Sciences reports.* 1992. Vol. 327, № 2. P. 226–227 (in Russian)].
7. *Барташевич Е. В.* Непараметрическая модель расчета пространственных характеристик молекул : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Челябинск, 2001. 16 с. [*Bartashevich E. V.* Neparametricheskaya model' rascheta prostranstvennykh kharakteristik molekul: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk (Non-parametric model for the calculation of molecules'spatial characteristics) : avtoreferat dis. ... kand. khim. nauk. Chelyabinsk, 2001. 16 p. (in Russian)].
8. *Акопов Д. А., Акопова О. Б.* Создание программного модуля молекулярных параметров для конструирования дискотических мезогенов. Примеры его реализации // *Журн. структ. химии.* 2002. Т. 43, № 6. С. 1139–1141 [*Akopov D. A., Akopova O. B.* Sozdanie programmnoho modulya molekulyarnykh parametrov dlya konstruirovaniya diskoticheskikh mezogenov. Primery ego realizatsii (Creating a program module for the design of molecular parameters of discotic mesogens. Examples of its realization) // *Zhurn. strukt. himii. (Journal of structural chemistry).* 2002. Т. 43, № 6. P. 1139–1141 (in Russian)].
9. *Усольцева Н. В., Акопова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А.* Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. 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). Ivanovo : Ivan. gos. un-t, 2004. 546 p. (in Russian)].
10. *Акопова О. Б., Пестов С. М.* Успехи в конструировании и синтезе хиральных дискотических мезогенов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 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) // *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.)*. 2012. Iss. 4. P. 20–33 (in Russian)].
11. *Ковалёва М. И., Акопова О. Б.* Звездообразные жидкие кристаллы. Моделирование, расчет молекулярных параметров и прогноз мезоморфизма // *Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул : материалы VI Всероссийской молодежной школы-конференции.* Иваново, 30 сентября–4 октября 2013. С. 59–65 [*Kovaleva M. I., Akopova O. B.* Zvezdoobraznye zhidkie kristally. Modelirovanie, raschet molekulyarnykh parametrov i prognoz mezomorfizma (Star-shaped liquid crystals. Design, calculation of molecular parameters and prognosis of mesomorfism) // *Kvantovo-khimicheskie raschety: struktura i reaktivnaya sposobnost' organicheskikh i neorganicheskikh molekul : materialy VI Vserossiyskoj molodezhnoy shkoly-konferentsii.* Ivanovo, 30 sentyabrya–4 oktyabrya, 2013. P. 59–65 (in Russian)].
12. *Ковалёва М. И., Акопова О. Б.* Конструирование и синтез звездообразных мезогенов на основе трифенилена // *Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании : сб. науч. трудов SWorld: материалы междунар. науч.-практ. конф.* Одесса: КУПРИЕНКО, 2012. Т. 44, вып. 4. С. 68–70 [*Kovaleva M. I., Akopova O. B.* Design and synthesis of star-shaped mesogens based on triphenylene // *Research Bulletin SWorld. Modern scientific research and their practical application.* 2013. Vol. J11312. P. 294].

13. Ковалёва М. И., Акопова О. Б., Груздев М. С. Конструирование, прогноз мезоморфизма и синтез звездообразных производных трифенилена // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 4. С. 73–80 [Kovaleva M. I., Akopova O. B., Grudev M. S. Konstruirovaniye, prognoz mezomorfizma i sintez zvezdoobraznykh proizvodnykh trifenilena (Design, prognosis of mesomorphism and synthesis of star-shaped triphenylene derivatives) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoye ispol'zovaniye (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2013. Iss. 4. P. 73–80 (in Russian)].
14. Акопова О. Б., Акопов Д. А. Программа для ЭВМ «СМР ChemCard». № Гос. Рег. 2012610165, 10.01.2012. [Akopova O. B., Akopov D. A. Programma dlya EVM «СМР ChemCard» (Programme for IBM «СМР ChemCard»). № Gos. Reg. 2012610165, 10.01.2012. (in Russian)].
15. Lee C. J., Lee S. J., Chang J. Y. Synthesis of a polymerizable discotic liquid crystalline compound with a 1,3,5-triazine core // Tetrahedron Lett. 2002. Vol. 43. P. 3863–3866.
16. Majumdar K. C., De N., Roy B., Bhaumik A. Synthesis and mesophase characterisation of a series of new triazine-based disc-shaped molecules // Liq. Cryst. 2010. Vol. 37. P. 1459–1464.
17. Kotha S., Kashinath D., Kumar S. Synthesis of liquid crystalline materials based on 1,3,5-triphenylbenzene and 2,4,6-triphenyl-1,3,5-s-triazine // Tetrahedron Lett. 2008. Vol. 49, Iss. 37. P. 5419–5423.
18. Vasconcelos U. B., Dalmolin E., Merlo A. A. Synthesis and thermal behavior of new N-heterotolan liquid crystals // Org. Lett. 2005. Vol. 7. P. 1027–1030.
19. Ryu M. H., Choi J. W., Cho B. K. Design, synthesis, and self-assembly behavior of C<sub>3</sub>-symmetry discotic molecules via click chemistry // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20, № 9. P. 1806–1810.
20. Bhalla V., Singh H., Kumar M., Prasad S. K. Triazole-modified triphenylene derivative: self-assembly and sensing applications // Langmuir. 2011. Vol. 27. P. 15275–15281.
21. Zhang Y. D., Jespersen K. G., Kempe M., Kornfield J. A., Barlow S., Kippelen B., Marder S. R. Columnar discotic liquid-crystalline oxadiazoles as electron-transport materials // Langmuir. 2003. Vol. 19, № 4. P. 6534–6536.
22. Cristiano R., Santos D. M. P. D. O., Gallardo H. 1,4-diaryl and Schiff's base [1,2,3]-triazole derivative liquid crystalline compounds // Liq. Cryst. 2006. Vol. 33. P. 997–1003.
23. Varghese S., Kumar N. S. S., Krishna A., Rao D. S. S., Prasad S. K., Das S. Formation of highly luminescent supramolecular architectures possessing columnar order from octupolar oxadiazole derivatives: hierarchical self-assembly from nanospheres to fibrous gels // Adv. Funct. Mater. 2009. Vol. 19. P. 2064–2073.
24. Yelamaggad C. V., Achalkumar A. S., Rao D. S. S., Prasad S. K. Luminescent, liquid crystalline tris(N-salicylideneaniline)s: Synthesis and characterization // J. Org. Chem. 2009. Vol. 74. P. 3168–3171.
25. Westphal E., Bechtold I. H., Gallardo H. Synthesis and optical/thermal behavior of new azo photoisomerizable discotic liquid crystals // Macromolecules. 2010. Vol. 43. P. 1319–1328.
26. Beltrán E., Serrano J. L., Sierra T., Giménez R. Tris(triazolyl)triazine via click-chemistry: a C<sub>3</sub> electron-deficient core with liquid crystalline and luminescent properties // Org. Lett. 2010. Vol. 12. P. 1404–1407.
27. Beltrán E., Serrano J. L., Sierra T., Giménez R. Functional star-shaped tris(triazolyl)triazines: columnar liquid crystal, fluorescent, solvatofluorochromic and electrochemical properties // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 7797–7805.
28. Yasuda T., Shimizu T., Liu F., Ungar G., Kato T. Electro-functional octupolar  $\pi$ -conjugated columnar liquid crystals // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133, Iss. 34. P. 13437–13444.
29. Lee M. T., Chen H.-H., Liao C.-H., Tsai Ch.-H., Chen C.-H. Stable styrylamine-doped blue organic electroluminescent device based on 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl) anthracene // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85, Iss. 15. P. 3301–3303.
30. Tschierske C. Micro-segregation, molecular shape and molecular topology – partner for the design of liquid crystalline materials complex mesophase morphologies // J. Mater. Chem. 1998. Vol. 11, № 1. P. 1–53.

Поступила в редакцию 22.05.2015 г.