

УДК 532.783

О. Б. Аكوпова

**КОНСТРУИРОВАНИЕ НОВЫХ МАКРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ПОЛЯРНЫЕ ИЛИ ХИРАЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ, И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ
ИХ МЕЗОМОРФИЗМА**

**DESIGNING OF THE NEW MACROCYCLES CONTAINING POLAR
OR CHIRAL FRAGMENTS AND THEIR MESOMORPHISM PREDICTION**

Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов
153025 Иваново, Ермака, 39. E-mail: usol@ivanovo.ac.ru

С применением методики компьютерного моделирования, расчета и анализа молекулярных параметров (MP) единичных молекул: K, K_c, K_p, K_s, K_{ar}, M_m, M_m', M_r, проведено конструирование 30 представителей новой серии окта-(бензо-15-краун-5)-замещенных производных фталоцианина, его металлокомплексов и некоторых производных краун-эфиров, включающих полярные донорные или акцепторные, хиральные или ахиральные группировки. По анализу значений MP с помощью программного модуля ChemCard выполнен прогноз возможного формирования ими Col- и N-мезофаз. По данным прогноза 19 соединений склонны к формированию мезофаз преимущественно нематического типа, два из них могут проявлять хиральный мезоморфизм. Формированию мезоморфизма способствует введение полярных или хиральных групп в центральное ядро молекулы.

Applying a method of computer simulation, calculation and analysis of molecular parameters (MP) individual molecules: K, K_c, K_p, K_s, K_{ar}, M_m, M_m', M_r, designing of 30 representatives of a new series of octa-(benzo-15-crown-5) substituted phthalocyanine derivatives, its metallocomplexes and some crown-ether derivatives have been performed, including polar donor or acceptor, chiral or achiral groupings. Analyzing MP values with the help of the ChemCard program module the prognosis of probable Col- and N-mesophases formed by them has been carried out. According to the prognosis 19 compounds are inclined to form mesophases mainly of the nematic type, two of them can show chiral mesomorphism. Mesomorphism formation is promoted by introducing of polar or chiral groups into the nucleus of a molecule.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, молекулярные параметры, конструирование, прогноз, замещенные производные фталоцианина, металлокомплексы и производные краун-эфиров, хиральный мезоморфизм

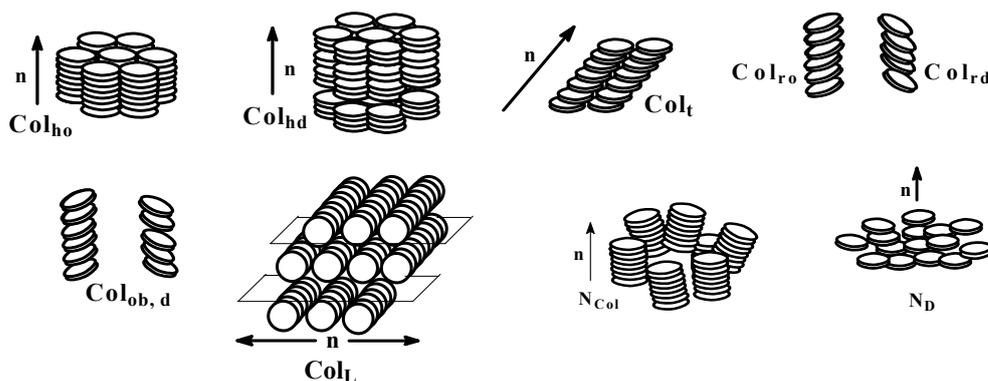
Key words: computer simulation, molecular parameters, designing, prognosis, substituted phthalocyanine derivatives, metallocomplexes and crown-ether derivatives, chiral mesomorphism

Данная работа является продолжением исследований по поиску новых макроциклических соединений с прогнозируемым типом мезоморфизма [1, 2]. Объекты, о

которых пойдет речь в статье, относятся к классу фталоцианинов и краун-эфиров. Это – полифункциональные материалы, способные самоорганизовываться на наноуровне и создавать различные каналы проводимости, необходимые при разработке наноприборов нового поколения. В литературе описано всего несколько соединений подобного строения с мезоморфными свойствами [2]. Недавно группой Цивадзе [3 – 5] синтезированы производные фталоцианина, содержащие в своей структуре краун-эфирные фрагменты **I-(1a-3)**, но мезоморфизм их не изучен. Поэтому интересно было осуществить для них прогноз мезоморфизма определенного типа. Далее, модифицируя молекулярную структуру различными группировками (полярными, донорными или акцепторными, хиральными и ахиральными) сконструировать новые мезогенные соединения такого класса (**I, 2-10**), а также другие соединения, содержащие в качестве центрального фрагмента краун-эфирный цикл (**II, III**). Метод, который использован здесь для прогнозирования мезоморфизма у рассматриваемого ряда соединений (**I – III**), разработан нами и применялся ранее для других серий веществ [1, 2].

КЛАССИФИКАЦИОННЫЙ РЯД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Прогноз мезоморфизма дискотических соединений (ДС):



$$K = 2,0 - 8,5; K_c = 1,0 - 2,60; K_p = 0,20 - 0,70; K_s = 0,25 - 1,0; M_m = 0,30 - 0,80; \\ M_r = 0,15 - 0,80; K_{ar} = 0,08 - 0,30 \quad (1a)$$

Прогноз нематического мезоморфизма ДС:

$$M_m' = 0,9 - 2,3 \quad (16)$$

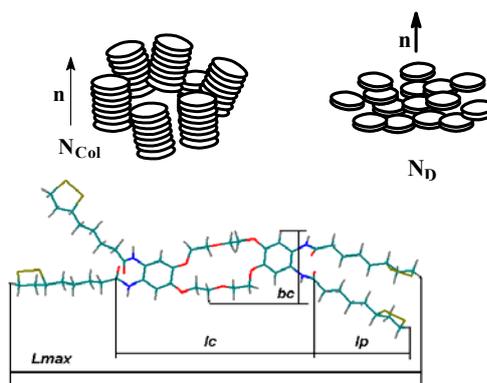
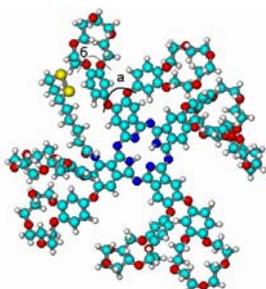


Рис. 1. Примеры молекулярных моделей соединений **I-4a (7)** и **II-1** в одной из устойчивых конформаций. L_{max} – максимальная длина молекулы, углеводородные радикалы в *транс*-конформации; l_p – длина периферийного фрагмента; l_c – длина, а bc – ширина центрального фрагмента молекулы

Он включает компьютерное моделирование единичных молекул с использованием программы *HyperChem pro 6, MM+*, расчет и анализ *MP*, извлекаемых из оптимизированных в определенной конформации молекулярных моделей [6, 7]. Прогноз выполнялся с помощью программного модуля *ChemCard*, включающего классификационный ряд молекулярных параметров 1а, б.

На рис. 1 приведены примеры оптимизированных молекулярных моделей серии I – III. Кривой (а) ограничены атомы кислорода, которые включены в центральный фрагмент для расчета *MP*; кривой (б) ограничены атомы кислорода, которые включены в центральный фрагмент для расчета *Mm'* при прогнозировании нематических мезофаз.

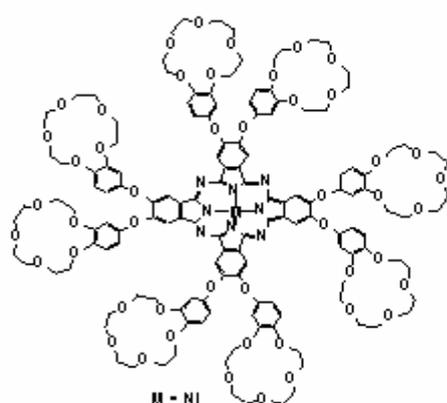
D:\olga\ChemCard_Vep-2\ПЕСТОВ\Р$O-BK-15Cr5-Ni.crd$		Мезоморфизм: Да	
Библиография: Саломатина Г.С., Логачева Н. М., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. Темплатный синтез октакраунзамещенных фталоцианинатов d-элементов // XXIII Международн. Чугаевская конф. по орг. химии. Украина, Одесса, 4-7 сентября 2007 г., С. 642.			
Название соединения		Октакраунзамещенный фталоцианинат никеля	
Краткое обозначение		Р$O-BK-15Cr5-Ni.hin$	
Брутто формула		C144H162N8O48Ni1; E = 310.24 ккал/моль	
Брутто формула ядра	C32H10N8O8Ni1	Mc	693.1702
Брутто периферии	C112H152O40	Mp	2138.4149
Длина центра - Ic	14.58	Mm	0.3242
Ширина центра - bc	13.86	Mr	0.1621
Длина периферии - lp	10.38	Ks	0.5000
Толщина молекулы - s	14.78	Kc	1.0519
Lm	33.89	Kp	0.7023
N	8	K	2.2930
Nm,ж	16	Kar	0.3735
N(p+n)c		Ke	
N(p+n)p			
			

Рис. 2. Пример расчета *MP* и прогноз мезоморфизма оптимизированной модели краунсодержащего фталоцианината никеля (I, Iг-Ni) с помощью программного модуля *ChemCard*. Вариант для печати

Таблица 1

Расчетные значения MP и прогноз мезоморфизма безметалльного фталоцианина I,1a¹ и его металлокомплексов I, 1б-з¹

№ п/п	Соединение	E , ккал/ /моль	K	K_p	K_{ar}	M_m	M_r	P_M	M_m'	P_N
Безметалльный фталоцианин										
1	I-1a	282,50	2,40	0,60	0,420	0,30	0,15	±	1,15	±(+)
Металлокомплексы										
2	I-1б-Zn	307,98	2,38	0,60	0,424	0,33	0,16	+	1,20	+
3	I-1в-Cu	309,36	2,30	0,62	0,400	0,33	0,16	+	1,00	+
4	I-1г-Ni	310,24	2,29	0,70	0,374	0,32	0,16	+	1,20	+
5	I-1д-La	308,01	2,28	0,69	0,380	0,38	0,19	+	1,20	+
6	I-1е-Lu	314,02	2,32	0,69	0,378	0,32	0,16	+	1,18	+
7	I-1ж-Ru	319,64	2,35	0,69	0,363	0,36	0,18	+	1,25	+
8	I-1з-Y	310,97	2,28	0,69	0,377	0,36	0,18	+	1,70	+

Примечание: K_c – меняется в пределах от 1,00 до 1,16. P_M – прогноз колончатого и нематического мезоморфизма; P_N – прогноз колончато-нематического и нематического мезоморфизма. ¹Соединения синтезированы группой Цивадзе [3 – 5], + – положительный прогноз, ± – равновероятный прогноз; ± (+) – если мезоморфизм проявится, то возможно наличие N -мезофазы. Серым цветом выделены соединения с положительным прогнозом мезоморфизма.

Таблица 2

Расчетные значения MP и прогноз мезоморфизма производных безметалльного фталоцианина (I, 2-10а)

Соединение	E , ккал/моль	K	K_p	K_{ar}	M_m	M_r	P_M	M_m'	P_N
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I-1a	282,50	2,40	0,60	0,420	0,30	0,15	±	1,15	±(+)
С полярными группами в центральном ядре									
I-2a-NO ₂	294,54	2,32	0,69	0,364	0,32	0,18	+	1,19	+
I-3a-NH ₂	294,04	2,32	0,69	0,364	0,30	0,17	+	1,16	+
С хиральными фрагментами в центральном ядре									
I-4a(5)	319,10	2,18	0,69	0,423	0,28	0,16	+	0,70	+
I-4a(6)	327,55	2,29	0,50	0,271	0,27	0,15	±	0,66	±(+)
I-4a(7)	314,25	2,20	0,70	0,391	0,30	0,17	+	1,07	+
С полярными группами на периферии									
I-8a	293,56	2,32	0,69	0,364	0,32	0,16	+	1,19	+
I-9a	291,00	2,31	0,69	0,367	0,29	0,15	±	1,16	±(+)
С хиральными фрагментами на периферии									
I-10a(11)	333,53	2,04	0,54	0,301	0,26	0,13	–		
I-10a(12)	327,43	2,30	0,56	0,328	0,26	0,13	–		
I-10a(13)	293,47	1,79	0,56	0,297	0,29	0,14	–		

Примечание: Пустые ячейки означают, что при отрицательном общем прогнозе, прогноз нематического мезоморфизма не проводился.

Таблица 3

Расчетные значения MP и прогноз мезоморфизма фталоцианината цинка с полярными группами и хиральными фрагментами серии I,(2-10)б

№	Соединение	E , ккал /моль	K	K_p	K_{ar}	M_m	M_r	P_M	M_m'	P_N
1	I-1a	282,50	2,40	0,60	0,420	0,30	0,15	±	1,15	±(+)
Фталоцианинат цинка с полярными группами в центральном ядре										
2	I-2б	310,65	2,33	0,70	0,366	0,35	0,20	+	1,24	+
3	I-3б	310,45	2,32	0,69	0,366	0,33	0,19	+	1,21	+
С хиральными фрагментами в центральном ядре										
4	I-4б(5)	354,83	2,18	0,69	0,425	0,31	0,17	+	1,04	+
5	I-4б(6)	327,55	2,29	0,50	0,270	0,30	0,17	+	1,00	+
6	I-4б(7)	326,86	2,20	0,70	0,391	0,32	0,18	+	1,11	+
С полярными группами на периферии										
7	I-8б	309,34	2,33	0,69	0,366	0,32	0,16	+	1,24	+
8	I-9б	307,14	2,32	0,70	0,373	0,33	0,17	+	1,21	+
С хиральными фрагментами на периферии										
9	I-10б(11)	367,64	2,27	0,68	0,413	0,29	0,14	±	1,04	±(+)
10	I-10б(12)	361,44	2,29	0,46	0,238	0,28	0,14	±	1,00	±(+)
11	I-10б(13)	326,71	1,78'	0,56	0,300	0,30	0,15	-		

В табл. 1 – 3 приведены расчетные значения молекулярных параметров и прогноз общего и нематического мезоморфизма для дископодобных производных фталоцианина серии I. А в табл. 4 представлены данные по MP и прогнозу мезоморфизма для производных краун-эфира строения II, III.

Таблица 4

Расчетные значения MP и прогноз мезоморфизма ди- и тетразамещенных краун-эфиров серии II, III

№ п/п	Соединение	E , Ккал /моль	K	K_p	K_{ar}	M_m	M_r	P_M	M_m'	P_N
Дизамещенный краун-эфир										
1	II-1	50,74	6,20	0,92'	0,049'	1,57'	0,39	-		
Тетразамещенный краун-эфир										
2	III-1	66,06	4,73	0,92'	0,103	0,82'	0,41	-		

Примечание: $K_c - 2,92'$ II-1 и $K_c - 2,72'$ для III-1

Проведено также прогнозирование возможности появления хиральных мезофаз у тех производных фталоцианина с хиральными фрагментами, для которых наблюдается равновероятный или положительный прогноз по общему мезоморфизму (табл. 5).

Таблица 5

Молекулярные параметры для прогноза хиральных мезофаз мезогенных представителей серии I-4a,б и I-10б

№ п/п	Соединение	$K_{ch.c}$	$K_{ch.l}$	$K_{ch.p}$	P_{Ch}
	1	2	3	4	5
Безметалльный макроцикл с хиральными фрагментами в ЦФ					
1	I-4a(5)	0,25 (+)	0,046 (+)	0,14 (+)	+
2	I-4a(6)	0,38 (+)	0,125 (±)	0,28 (±)	±
3	I-4a(7)	0,11(-)	0,199 (-)	0,61 (-)	-
Фталоцианинат цинка с хиральными фрагментами в ЦФ					
4	I-4б(5)	0,22 (+)	0,046(+)	0,14 (+)	+
5	I-4б(6)	0,33 (+)	0,126(+)	0,28 (±)	±
6	I-4б(7)	0,11(-)	0,196 (-)	0,61 (-)	-
Фталоцианинат цинка с хиральными фрагментами на периферии					
7	I-10б(11)	0,25 (+)	0,135(-)	0,33 (-)	-
8	I-10б(12)	0,38 (+)	0,199 (-)	0,44 (-)	-

Было выбрано 8 таких соединений из 12 молекулярных структур, содержащих хиральные фрагменты. В качестве критериев выделения подкласса ХДМ в классе ДМ нами введены в [8] следующие количественные МР: а) параметр, отражающий количество хиральных центров в молекуле: *количество хиральных центров, отнесенное к общему количеству заместителей* ($K_{ch.c} = N_{ch.c}/N_s - 2$); б) параметр, отражающий удаленность хирального центра от центрального ядра молекулы: *расстояние от хирального центра до центрального ядра, отнесенное к максимальной длине молекулы* ($K_{ch.l} = l_{ch-c} / L_m - 3$); в) параметр, учитывающий длину углеводородного радикала, в которую включен хиральный центр: *расстояние от хирального центра до центрального ядра, отнесенное к длине углеводородного радикала* ($K_{ch.p} = l_{ch-c} / l_p - 4$).

Классификационный ряд для выделения подкласса ХДМ в классе ДМ выглядит следующим образом: $K_{ch.c} = 0,20 - 1,33$ (2); $K_{ch.l} = 0,010 - 0,100$ (3); $K_{ch.p} = 0,03 - 0,25$ (4).

Анализ результатов проведенных исследований показывает, что:

- по прогнозу проявление мезоморфизма можно ожидать только у 19 из 30 рассмотренных здесь производных фталоцианина и краун-эфиров, причем преимущественно должен формироваться нематический тип.
- введение металла-комплексообразователя в безметалльный фталоцианин I-1a способствует мезофазаобразованию, как общему, так и нематическому;
- введение полярных групп (NO_2 , NH_2) в центральное ядро безметалльного фталоцианина (I-1a) также благоприятствует проявлению Col- и N-мезоморфизма;
- введение хиральных фрагментов в ЦФ безметалльного фталоцианина тоже приводит к улучшению условий мезофазаобразования;
- введение полярных или хиральных фрагментов в периферию молекулы данного ряда веществ не способствует мезофазаобразованию, и у безметалльного производного фталоцианина, и у его металлокомплексов;



- использование краун-эфирного фрагмента (18-Cr-6) в качестве ЦФ для создания хиральных дискотических мезогенов типа II и III нецелесообразно. Однако, у таких соединений, как производные II и III, возможно проявление мезоморфизма, характерного для каламитных мезогенов;
- хиральный мезоморфизм по прогнозу вероятно ожидать только у двух из 8 исследованных производных фталоцианина с краун-эфирными и хиральными фрагментами.

Таким образом, перспективным является синтез металлокомплексов краун-фталоцианина типа I-16, а также синтез безметального краун-фталоцианина и фталоцианинатов ряда металлов с полярными и хиральными фрагментами в центральном ядре молекулы.

Список литературы

1. Аكوова О. Б. // Тез. докл. XXIX научн. сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов. Иваново, 26 декабря 2006. Иваново, 2006. С. 29.
2. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / Под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т. 2004. 546 с.
3. Логачева Н. М., Саломатина Г. С., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. // 7-я школа-конф. молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. Одесса, 7 – 12 сентября 2007. С. 98.
4. Саломатина Г. С., Логачева Н. М., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. // XXIII Международная Чугаевская конф. по координационной химии. Одесса, 4 – 7 сентября 2007. Одесса, 2007. С. 642.
5. Саломатина Г. С., Логачева Н. М., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. // II Молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии». Москва, 16 – 18 октября 2007. М., 2007. С. 76.
6. Аков Д. А., Аكوова О. Б. // ЖСХ. 2002. Т. 43. № 6. С. 1139.
7. Земцова О. В., Аكوова О. Б., Усольцева Н. В. // ЖСХ. 2002. Т. 43. № 6. С. 1142.
8. Аكوова О. Б. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 1/2. С. 47 – 59.

Поступила в редакцию 27.02.2008 г.