

На правах рукописи

ГАБДУЛСАДЫКОВА Галя Фаритовна

**МОДЕЛИ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ УПАКОВОК ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ С НАРУШЕННОЙ ЛИНЕЙНОСТЬЮ МОЛЕКУЛ И
ИХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Иваново – 2011

Работа выполнена в НИИ Наноматериалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор **Усольцева Надежда Васильевна**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Бурмистров Владимир Александрович**

доктор физико-математических наук, профессор **Максимов Андрей Владимирович**

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

Защита состоится «26» декабря 2011 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

Тел.: (4932) 32-54-33 Факс: (4932) 32-54-33 e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу:
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан «24» ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.063.06



Е.В. Егорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время большое внимание уделяется созданию органических наноматериалов, в том числе жидкокристаллической (ЖК) природы, обладающих набором определенных физико-химических свойств. Основные области их применения – техника, микроэлектроника, оптика, энергетика, химическая технология, военное дело и медицина. ЖК-состояние можно индуцировать или варьировать путем формирования в системах комплексов с переносом заряда (КПЗ). Они представляют собой супраструктуры, образованные за счет межмолекулярных (нековалентных) взаимодействий, и являются типичными объектами такой современной междисциплинарной науки как супрамолекулярная химия, основоположниками которой считаются Ж.-М. Лен, Ч. Педерсен, Д. Крам. Несмотря на то, что экспериментальные методы изучения КПЗ существуют уже длительное время (научные труды К. Префке, В. Гутман и др.), детального понимания их строения с точки зрения надмолекулярной организации пока нет. Особенно это касается систем молекул поликатенаров и бананоподобных соединений, отличающихся по своему строению от классических палочковидных, и поэтому относящихся к соединениям с нарушенной линейностью молекул. Одним из путей решения этого вопроса является математическое и компьютерное моделирование.

В силу того, что мезоморфные системы представлены несколькими десятками тысяч атомов и более, несмотря на многообразие методов компьютерного моделирования, расчет ЖК-систем требует огромных вычислительных и временных ресурсов. Так, метод Хартри-Фока, как один из методов квантово-химических расчетов, который считается достаточно точным в изучении переходных состояний, электронных эффектов, для ЖК-систем становится трудно применимым. Реализация же сравнительно менее ресурсоемкого метода молекулярной динамики для мезоморфных систем возможна, но, в связи с большими затратами времени, требует либо упрощения систем (работы К. Заннони, М. Уилсона, К.Каре, Д.К. Белашенко и др.), либо ускорения алгоритма вычислений (Л. Верле и др.).

Компьютерное моделирование процессов самосборки молекул в КПЗ представляет собой сложную задачу, для решения которой необходима разработка и применение комбинированных подходов к расчетам.

Таким образом, построение моделей надмолекулярной организации соединений с нарушенной линейностью молекул и их комплексов с переносом заряда, а также связанная с этим разработка комбинированных подходов к численным расчетам многоатомных ансамблей, являются крайне актуальными.

Цель исследования. Разработка и создание физико-математических моделей надмолекулярных упаковок органических соединений с нарушенной линейностью молекул в разных фазовых состояниях и в комплексах с переносом заряда на основе проведения полномасштабного компьютерного моделирования для установления взаимосвязи молекулярной структуры и надмолекулярной организации систем.

Реализация поставленной цели включала в себя решение ряда *задач*:

- экспериментальное изучение мезоморфизма индивидуальных соединений (производных фениламина), а также их КПЗ с акцепторами электронов (TNF и (-)-ТАРА);
- структурные исследования термотропных фаз бананоподобного мезогена (производного бензола) с использованием синхротронного излучения;

- разработка и реализация комбинированного подхода к моделированию комплексов с переносом заряда замещенных производных фениламина и акцепторов электронов TNF или (-)-ТАРА с применением численных экспериментов;
- создание моделей надмолекулярной организации ряда замещенных производных фениламина и производного бензола из анализа парных атом-атомных корреляционных функций, полученных методом молекулярно-динамического моделирования с использованием системы MDsimGrid, позволяющей, за счет переноса расчетных задач с центрального процессора на потоковые процессоры видеокарты, проводить расчеты для многоатомных систем;
- сопоставление, на примере бананоподобного мезогена, результатов численных экспериментов и данных структурных исследований, с целью проверки адекватности расчетов, выполненных с применением программного обеспечения MDsimGrid.

Работа является частью научных исследований, выполняемых в НИИ Наноматериалов ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет», по тематическому плану научно-исследовательских работ Ивановского государственного университета, проводимых по заданию Министерства образования и науки РФ «Взаимосвязь молекулярного строения, надмолекулярной организации и свойств у наноматериалов жидкокристаллической природы» (2008– 2010 гг.) и «Молекулярный дизайн, синтез, исследование структуры и свойств жидкокристаллических наноматериалов» (2011 – 2013 гг.).

Научная новизна. В данной работе *впервые*:

- проведено исследование структуры бананоподобного мезогена в разных фазах с использованием синхротронного излучения;
- методом Хартри-Фока проведены квантово-химические расчеты электронных и энергетических параметров строения молекул ряда замещенных производных фениламина, акцепторов электронов TNF и (-)-ТАРА, а также их комплексов с переносом заряда, и установлены модели их надмолекулярных упаковок;
- методом докинга изучено влияние структуры доноров электронов (замещенные производные фениламина) и акцепторов электронов (TNF и (-)-ТАРА) на процессы их супрамолекулярной самосборки;
- использование вычислений методом молекулярной динамики на видеокартах с программным обеспечением MDsimGrid, включающим программный модуль, разработанный автором, позволило достигнуть значительного прироста скорости расчетов и установить надмолекулярную организацию ряда органических соединений с нарушенной линейностью молекул.

Практическая и теоретическая значимость. Методология расчетов, разработанная и реализованная в работе, дает возможность решать задачи, связанные с прогнозированием надмолекулярной организации в ЖК-системах. В частности, использование метода докинга, в совокупности с квантово-химическим определением парциальных зарядов на атомах в молекулах, позволяет определять надмолекулярную структуру комплексов с переносом заряда. Компьютерное моделирование различных органических соединений в рамках новейшей программы MDsimGrid, включающей программный модуль, разработанный автором, позволяет установить надмолекулярную организацию в многоатомных системах органических соединений, включая ЖК, со значительным уменьшением временных (в 49.2 раза) и ресурсных затрат.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 5 Международных и 4 Российских конференциях, таких как: VII Международная научная конференция по лиотропным жидким кристаллам и наноматериалам совместно с симпозиумом «Успехи в изучении термотропных жидких кристаллов» (V Чистяковские чтения) (Иваново, 2009); научных конференциях «Жидкие кристаллы и наноматериалы» в рамках фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, 2009, 2010); XVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Международный молодежный научный форум «Ломоносов – 2010», (Москва, 2010); VI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново, 2010); III Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanoforum-2010» (Москва, 2010); Международная научно-практическая Интернет-конференция «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании'2010» (Одесса, 2010); XI Европейская конференция по жидким кристаллам (ECLC 2011) (Словения, Марибор, 2011); V школа-семинар молодых ученых «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2011); III конференция с элементами научной школы для молодежи «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, 2011).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы: 4 статьи, из них 3 в ведущих рецензируемых журналах, 1 статья представлена в материалах международных конференций (приравниваются к статьям, опубликованным в рецензируемых журналах); 9 тезисов в сборниках научных конференций. Общий объем публикаций составил 2.4 п. л. Получено одно свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Программный модуль молекулярно-динамического моделирования MDsimGrid – CPU», приравненное к одной публикации в рецензируемых журналах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, включающих обзор литературы, описание объектов, методов исследования и моделирования, результаты собственных исследований и их обсуждение. Завершают диссертацию разделы: основные результаты и выводы, библиография. Работа изложена на 163 страницах машинописного текста, включая 17 приложений на 26 страницах; содержит 5 таблиц, 74 рисунка, список используемых в работе сокращений. Библиография включает 145 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, определена практическая значимость, научная новизна, личный вклад автора, отражены положения, выносимые на защиту.

Глава I. Обзор литературы

Глава состоит из четырех разделов. В первом разделе приведены общие сведения о мезогенных соединениях: представлены основные классы ЖК-соединений по форме молекул и типы формируемых ими мезофаз. Второй раздел посвящен основным аспектам супрамолекулярной химии. В третьем разделе рассматриваются комплексы с переносом заряда как супраструктуры. В четвертом разделе представлены классические методы компьютерного моделирования, анализируется применимость их к полномасштабному моделированию надмолекулярных и

супрамолекулярных структур. Обзор литературных данных подтверждает обоснованность и актуальность настоящего исследования.

Глава 2. Материалы, методы исследования и моделирования

Объектами исследования были выбраны соединения гексакатенарного типа – 4,4'-[(E)-1,2-этендиил]бис[N-[[2,3,4-три(бутилокси)фенил]метиле]]фениламин (**I**), 4,4'-[(E)-1,2-этендиил]-бис[N-[[2,3,4-три(додецилокси)фенил]метиле]]фениламин (**II**), 4,4'-бис[N-[[2,3,4-три(гексадецилокси)фенил]метиле]]фениламин (**III**) и бананоподобное соединение – бис-{3,4,5-три[4-(4'-нонил-оксибензоилокси)]бензоиламино}-1,3-фенилен (**IV**) (рис. 1). Соединения **I** – **III** были любезно

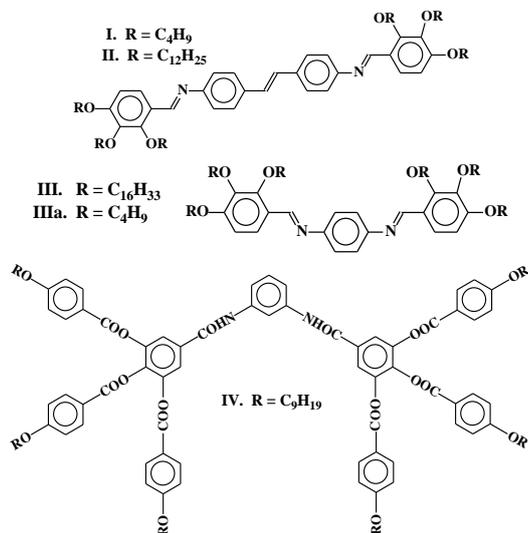


Рис. 1. Графические формулы исследуемых соединений

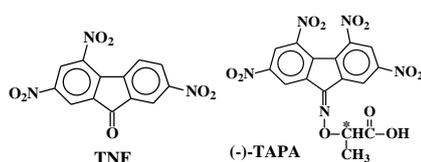


Рис. 2. Графические формулы акцепторов электронов

нам предоставлены проф. К. Префке (Институт органической химии, Берлин, Германия), соединение **IV** –

к. х. н. М.А. Жаровой (НИИ Наноматериалов ИвГУ). В качестве акцепторов электронов для формирования КПЗ соединениями **I**–**III** использовались 2,4,7-тринитрофлуоренон (TNF) и [(-)-2-(2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренилиденаминокси)]пропионовая кислота ((-)-TAPA) (рис. 2).

Для исследования использовались методы: поляризационная оптическая микроскопия, контактные препараты, электронная спектроскопия, синхротронное излучение, компьютерное моделирование.

Объектами компьютерного моделирования были выбраны молекулы соединений **I**, **III**, **IIIa** (4,4'-бис[N-[[2,3,4-три(бутилокси)фенил]метиле]]фениламин), **IV**, TNF и (-)-TAPA. Для моделирования применялись ограниченный (RHF) и неограниченный (URH) методы Хартри-Фока, метод молекулярного докинга.

Глава 3. Термотропный мезоморфизм ряда замещенных производных фениламина, их комплексов с переносом заряда и бананоподобного производного бензола

Соединения **I** и **II** (табл. 1) проявляют энантиотропно нематическую (N) фазу, характерную для каламитных соединений. Удлинение терминальных алкокси-фрагментов у данных соединений приводит к понижению температуры плавления и просветления практически вдвое и к расширению температурного интервала существования нематической фазы в режиме нагрева.

Таблица 1. Результаты оптической поляризационной микроскопии соединений **I** и **II**

№	Температуры фазовых переходов, °C	Ширина интервала существования N-фазы (нагрев/охлаждение), °C
I	Cr • 139.7 N • 143.0 Iso (нагрев) Iso • 138.0 N • 127.0 Cr (охлаждение)	3.3 / 11.0
II	Cr • 72.8 N • 78.7 Iso (нагрев) Iso • 65.1 N • 54.4 Cr (охлаждение)	5.9 / 10.7

Cr – кристаллическая фаза; Iso – состояние изотропной жидкости

Соединение **III** проявляло один фазовый переход при нагревании (Cr • 78.0 °C Iso) и один в режиме охлаждения (Iso • 65.9 °C Cr) и является, следовательно, немезогеном.

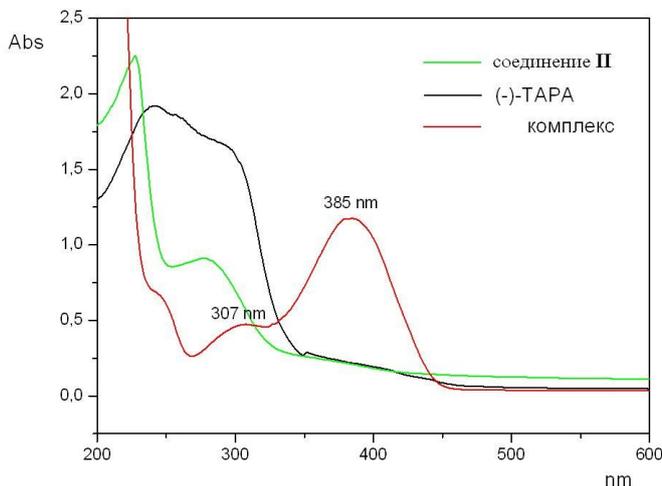


Рис. 3. Электронные спектры поглощения соединения **II**, (-)-ТАРА и формируемого ими КПЗ (растворитель – хлороформ)

видуального энантиотропного нематогена **I**, его КПЗ с TNF проявляет N-фазу монотропно: Iso • 106.5 °C N • 85.2 °C Cr. Нематоген **II** с TNF формирует КПЗ, обладающий энантиотропно ЖК-свойствами. При этом в определенном соотношении компонентов, КПЗ, наряду с N-фазой, может проявлять мезофазу со слоистой структурой, то есть, в отличие от **II**, обладает ЖК-полиморфизмом. В КПЗ соединения **II** с хиральным акцептором электронов (-)-ТАРА N-фаза замещается ЖК-фазой с мелкозернистой текстурой, предположительно смектического типа. Немезоген **III** с акцептором электронов TNF (немезоген) формирует КПЗ, однако, ЖК-свойств у него обнаружено не было. Напротив, в КПЗ соединения **III** с хиральным акцептором электронов (-)-ТАРА монотропно происходит индукция ЖК-свойств с формированием мезофазы с мелкозернистой текстурой, которая имеет склонность к стеклованию.

Таким образом, тип формируемых комплексами с переносом заряда термотропных фаз в совокупности определяется особенностями строения как доноров электронов (**I – III**), так и химической природой акцепторов электронов (TNF и (-)-ТАРА). Индукция или вариация ЖК-свойств в системах путем формирования КПЗ дает нам право утверждать, что элементом мезогенности в комплексах с переносом заряда являются не отдельные молекулы, а супермолекулы, состоящие из молекул донора (**I – III**) и молекул акцептора электронов (TNF и (-)-ТАРА).

В последней части третьей главы изложены результаты структурных исследований объемных образцов бананоподобного соединения **IV** с использованием синхротронного излучения. Анализ дифрактограмм в режимах нагревания и охлаждения показал, что соединение **IV** энантиотропно проявляет высокотемпературную ЖК-фазу с межслоевым расстоянием 30.3 Å в узком температурном интервале между 291.0 – 287.0 °C (рис. 4 а, в). Об этом свидетельствует появление диффузного пика и отсутствие рефлексов Брега в широкоугловой области в данном температурном диапазоне (рис. 4 б, г). При охлаждении мезофазы наблюдаются три полиморфных модификации кристаллического состояния – (280±1°C) Cr α, (172±3°C) Cr β и (73±2°C) Cr γ (рис. 4 д, е). Следует отметить, что при фазовых переходах Cr α → Cr β и Cr β → Cr γ происходит ступенчатое уменьшение параметров кристаллической решетки (рис. 4 д), что вероятно связано с усилением диполь-дипольных взаимодействий при охлаждении. В области малых углов в Cr α-, Cr β- и Cr γ-фазах наблюдаются два независимых (рис. 4 д, в) близкорасположенных пи-

Для доказательства формирования комплекса с переносом заряда в системах соединение (**I – III**) + акцептор (TNF или (-)-ТАРА) был использован метод UV-VIS спектроскопии. Наличие новой полосы поглощения в электронных спектрах системы (385 нм, рис. 3) – полосы переноса заряда, доказывает формирование в них КПЗ. Анализ спектральных данных показал, что соединения **I – III** способны формировать комплексы с переносом заряда с акцепторами электронов TNF и (-)-ТАРА.

Установлено, что в отличие от индивидуального энантиотропного нематогена **I**, его КПЗ с TNF проявляет N-фазу монотропно: Iso • 106.5 °C N • 85.2 °C Cr. Нематоген **II** с TNF формирует КПЗ, обладающий энантиотропно ЖК-свойствами. При этом в определенном соотношении компонентов, КПЗ, наряду с N-фазой, может проявлять мезофазу со слоистой структурой, то есть, в отличие от **II**, обладает ЖК-полиморфизмом. В КПЗ соединения **II** с хиральным акцептором электронов (-)-ТАРА N-фаза замещается ЖК-фазой с мелкозернистой текстурой, предположительно смектического типа. Немезоген **III** с акцептором электронов TNF (немезоген) формирует КПЗ, однако, ЖК-свойств у него обнаружено не было. Напротив, в КПЗ соединения **III** с хиральным акцептором электронов (-)-ТАРА монотропно происходит индукция ЖК-свойств с формированием мезофазы с мелкозернистой текстурой, которая имеет склонность к стеклованию.

ка. Это позволяет говорить о том, что перед нами не простая слоистая структура и, вероятно, в плоскости слоя имеется другая дополнительная периодичность, обусловленная существованием определенных структурных блоков.

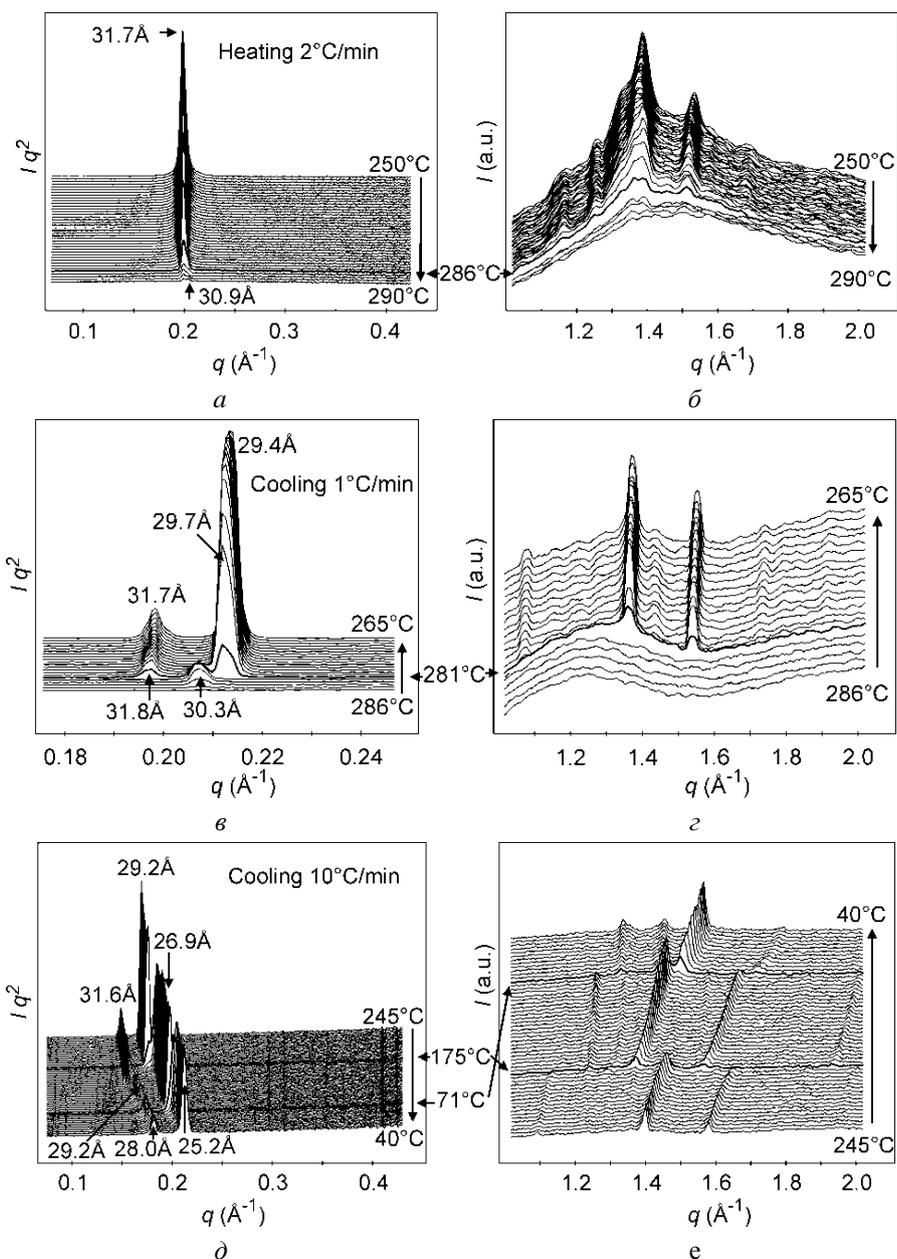


Рис. 4. Дифрактограммы синхротронных исследований соединения **IV** как функции от температуры, ($^\circ\text{C}$):

a, в, д – область малоуглового рассеяния,

б, з, е – широкоуголовая область.

a, б – первое нагревание $250.0^\circ\text{C} - 290.0^\circ\text{C}$,

в, з – охлаждение $294.0^\circ\text{C} - 273.0^\circ\text{C}$,

д и е – последующее охлаждение $245.0^\circ\text{C} - 40.0^\circ\text{C}$

Глава 4. Математическое и компьютерное моделирование комплексов с переносом заряда производных фениламина с различными акцепторами электронов

Для выявления надмолекулярной организации КПЗ, формируемых соединений **I** и **IIIa** с акцепторами электронов TNF и (-)-ТАРА, нами был предложен и реализован комбинированный подход (рис. 5), основанный на совокупности квантово-химических расчетов и метода молекулярного докинга (от англ. docking-стыковка). В рамках докинга идет перебор относительных расположений низкомолекулярной единицы комплекса (молекулы акцептора электронов) на поверхности неподвижной макромолекулы (донора электронов) и отбор комплексов, наиболее выгодных по энергии межмолекулярного взаимодействия. Задача докинга – топологический поиск сайтов связывания, т.е. наиболее вероятных (энергетически) локальных мест состыковки взаимодействующих молекул донора (Д) и акцептора (А) электронов в КПЗ. Координатные файлы для докинга дополнялись данными о распределении парциальных зарядов на атомах в

молекуле, полученных неэмпирическим методом (RHF, 6-311 G).

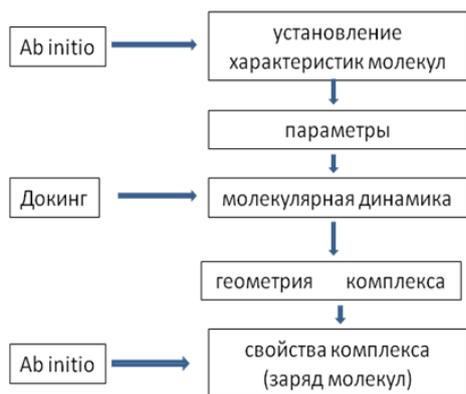


Рис. 5. Схема проведения численных экспериментов

мнению, потенциальные направления взаимодействий с молекулами TNF и (-)-ТАРА (рис. 6 в, г) при формировании комплексов с переносом заряда.

По данным квантово-химических расчетов структурные единицы моделируемых КПЗ – соединения **I**, **Ша**, TNF и (-)-ТАРА – имеют планкообразную форму (рис. 6). Величины полной энергии расчетных конфигураций моделей молекул даны в табл. 2.

В молекулах **I** и **Ша** наибольший отрицательный заряд имеют атомы кислорода (по 0.7 е) в терминальных алкоксифрагментах и атомы азота (по 0.54 е) в нитрильных мостиковых группах (рис. 6 а, б). Химические группы, включающие эти наиболее электроотрицательные атомы, и определяют, по нашему

Таблица 2. Расчетные данные полной энергии молекул доноров и акцепторов электронов

Соединение	I	Ша	TNF	(-)-ТАРА
Энергия, кДж/моль	-6740656.2	-5936255.5	-3103183.5	-4491416.6

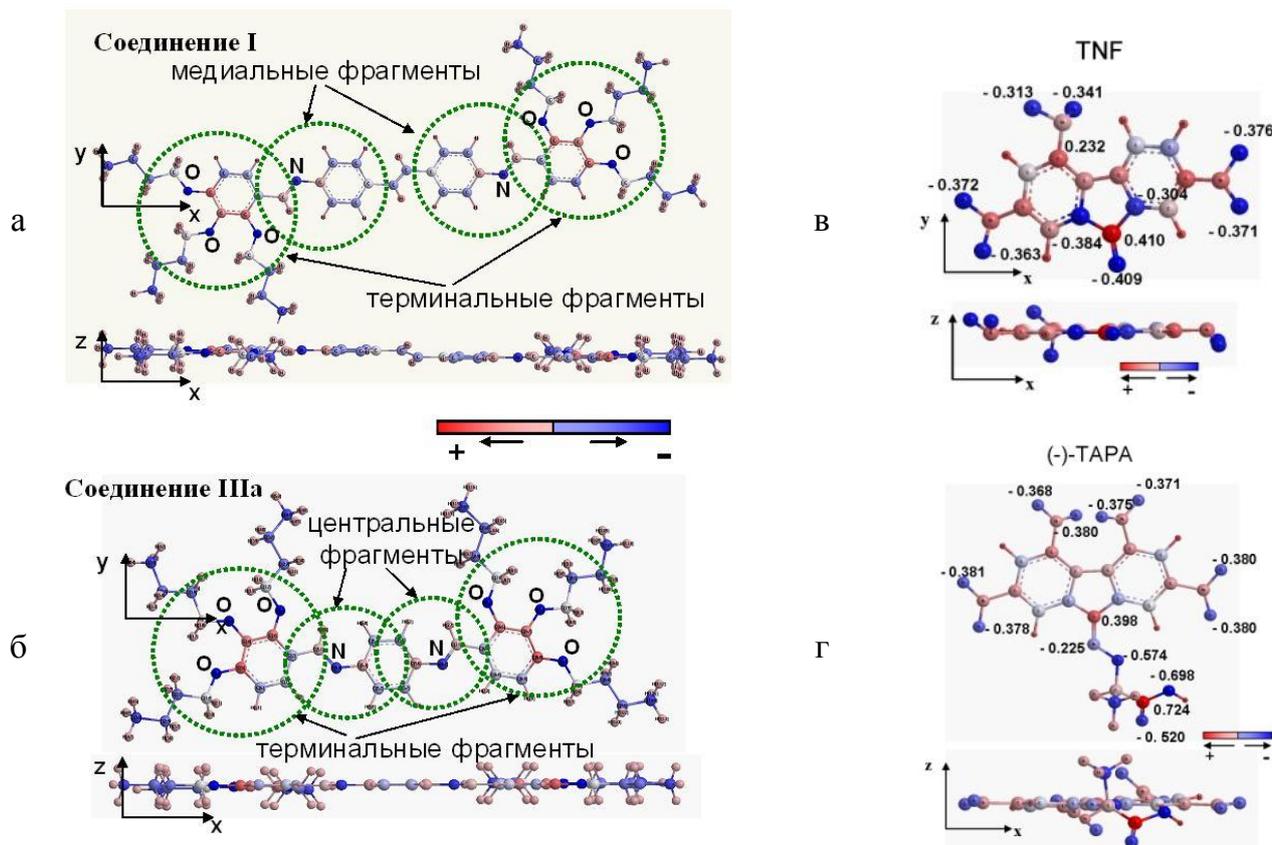


Рис. 6. Распределение парциальных зарядов на атомах в молекулах соединения **I** (а), **Ша** (б), акцептора электрона TNF (в) и хирального акцептора электронов (-)-ТАРА (г)

Молекулы акцептора электронов (TNF и (-)-ТАРА) в процессе докинга находились в плоскостях, копланарных плоскости молекулы донора электронов (соединения **I** или **Ша**). В главе диссертации подробно представлены данные по энергетически выгодному расположению

TNF и (-)-ТАРА на поверхности молекул доноров (соединений **I** и **IIIa**). В качестве примера (рис. 7, табл. 3) приведена топология сайтов связывания в КПЗ 1:2.

Для описания докинга на количественном уровне в качестве оценочной функции нами был введен параметр – радиус-вектор (\mathbf{r}), проведенный в КПЗ между выбранными центрами масс молекул донора и акцептора электронов (рис. 7). В КПЗ 1:2 определяли также R – расстояние между центрами масс молекул акцепторов электронов. Среднее (равновесное) значение параметров рассчитывалось в приближении распределения Гаусса.

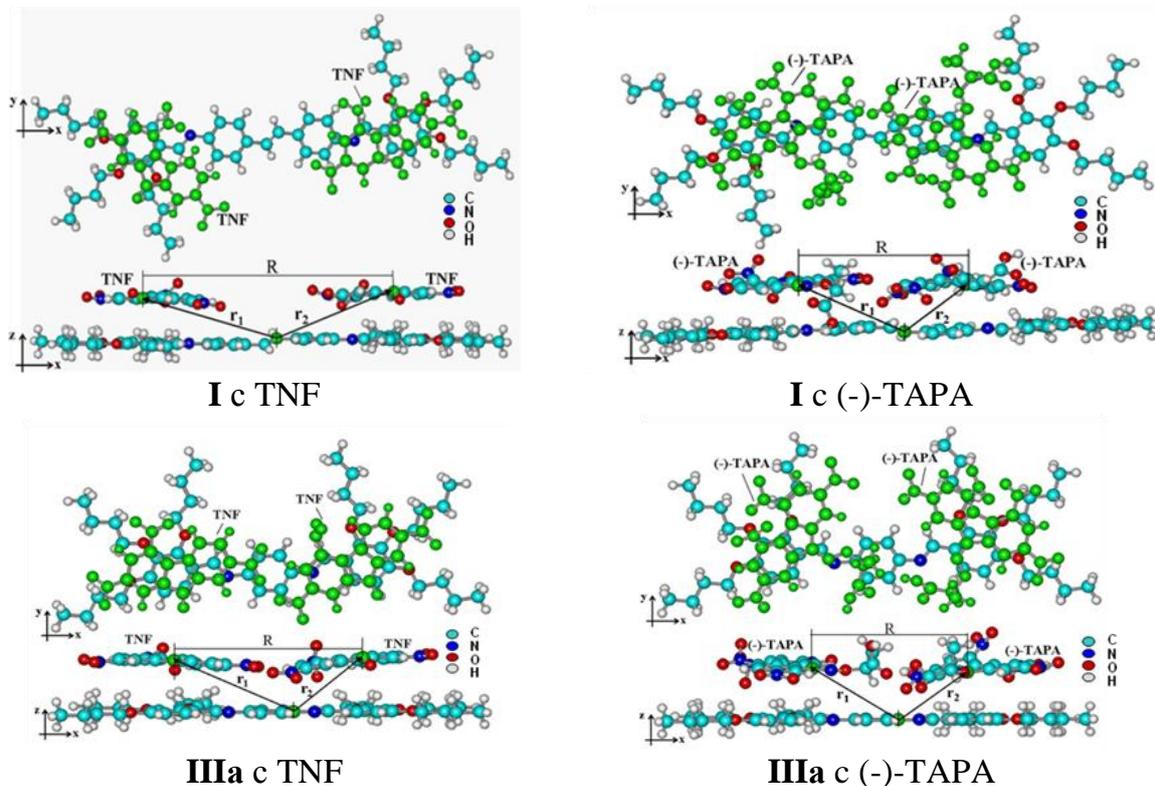


Рис. 7. Равновесная геометрия КПЗ (1 молекула донора:2 молекулы акцептора или 1:2)

Таблица 3. Результаты молекулярного докинга

комплекс	1:1		1:2					
	акцептор		TNF			(-)-ТАРА		
параметр	$\mathbf{r}, \text{Å}$		$\mathbf{r}_1, \text{Å}$	$\mathbf{r}_2, \text{Å}$	$R, \text{Å}$	$\mathbf{r}_1, \text{Å}$	$\mathbf{r}_2, \text{Å}$	$R, \text{Å}$
I	TNF	(-)-ТАРА	10.96	9.62	18.84	7.64	4.57	9.52
IIIa	TNF	(-)-ТАРА	6.05	8.45	9.52	5.81	8.08	11.77

Таблица 4. Результаты численных экспериментов

Вещество	M	Σq_i донора	Σq_i акцептора
I	1	0	–
IIIa	1	0	–
TNF	1	–	0
(-)-ТАРА	1	–	0
I + TNF	1	0	0
I + TNF	3	+1	-1
I + (-)-ТАРА	1	0	0
I + (-)-ТАРА	3	+1	-1
IIIa + TNF	1	0	0
IIIa + TNF	3	+1	-1
IIIa + (-)-ТАРА	1	0	0
IIIa + (-)-ТАРА	3	+1	-1

Путем квантово-химических расчетов неограниченным методом Хартри-Фока (базис 6-31G) доказано, что в системе молекул (1:1) соединений **I** и **IIIa** с TNF или (-)-ТАРА, реализуется перенос электрона с одной молекулы на другую с формированием молекулярных ионов (табл. 4, M-мультиплетность).

Таким образом, можно предположить, что модели КПЗ (1:1) и (1:2), выяв-

ленные по докингу, и будут являться супрамолекулярными единицами, определяющими возможность формирования мезофаз. Тогда предложенный комбинированный подход в реализации численных экспериментов, можно распространить на другие объекты для предсказания структуры и свойств (включая жидкокристаллические) межмолекулярных комплексов с переносом заряда.

Глава 5. Молекулярно-динамическое моделирование соединений с нарушенной линейностью молекул

Глава посвящена численным расчетам соединений **I**, **III** и **IV** с применением программного обеспечения MDsimGrid, состоящего из системы и программных модулей. В рамках MDsimGrid ускорение расчетов было достигнуто за счет алгоритма матричного описания молекулярных систем для метода молекулярной динамики (МД) в рамках молекулярной механики (ММ). Вопрос быстродействия был также решен с помощью переноса расчетных задач с центрального процессора на потоковые процессоры видеокарты. Разработанный нами программный модуль, включает алгоритм методики распараллеливания расчетов для многопроцессорных систем с общей памятью. При этом в целом для программного обеспечения MDsimGrid прирост скорости расчетов, в сравнении с однопроцессорным вариантом, составляет 49,2 раза на видеокарте GeForce 295 GT.

МД-эксперимент (периодические граничные условия, силовое поле AMBER) проводился для расчетных канонических NVT-ансамблей (табл. 6) с шагом интегрирования 1 фс и длительностью 100 пс. Предварительно «молекулярный отжиг» выполняли при температуре 900 К в течение 100 пс. В ходе численных экспериментов производилась запись о радиальном распределении центров масс молекул.

Соединение	Расчетная ячейка	NVT-ансамбли
I	75×75×75 Å	244 молекулы (31720 атомов)
III	75×75×75 Å	112 молекулы (37184 атомов)
IV	88×88×88 Å	200 молекулы (57200 атомов)

Результатом моделирования явились функции радиального распределения атомов (ФРП) или

парные корреляционные функции $g(r)$, построенные по результатам численных экспериментов. В главе 5 приводятся ФРП и их анализ для всех трех соединений. В качестве примера на рис. 8а представлены ФРП для соединения **I** в разных фазовых состояниях.

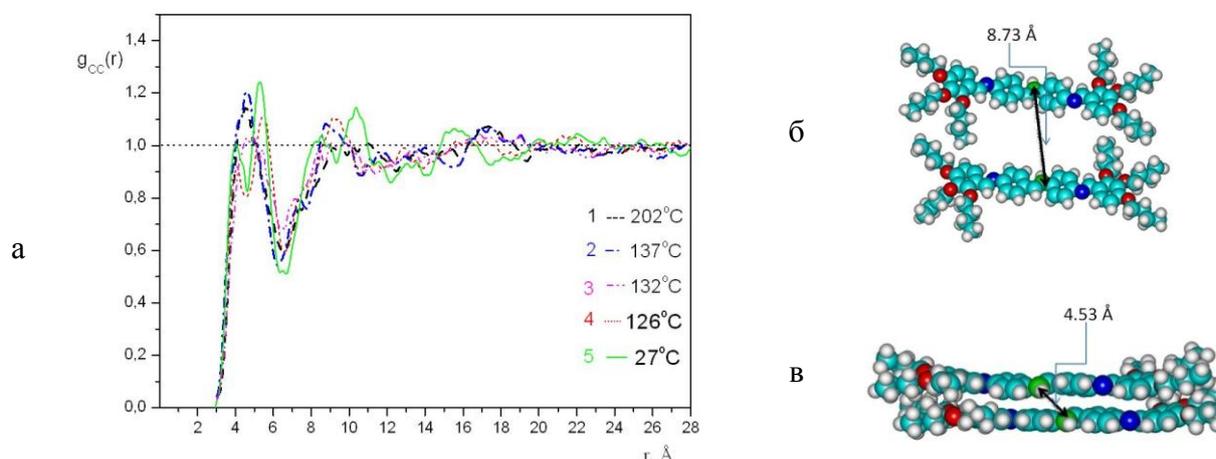


Рис. 8. Парные корреляционные функции (а) и пространственное расположение молекул (б и в) в первой координационной сфере для моделей соединения **I**

Два отчетливых пика в ближней координационной сфере в Cr-фазе (27 °С) выражают два устойчивых состояния (рис. 8 б, в), которые и определяют анизотропию свойств в системе.

Во второй части главы представлены результаты компьютерного моделирования надмолекулярной организации фаз бананоподобного соединения **IV**. С целью определения достоверности проведенных численных экспериментов, они сопоставлены с данными синхротронных исследований его структуры, изложенными в главе III. Установлено, что расчетные данные хорошо согласуются с результатами структурных исследований образцов соединения **IV**. Так, для двух фазовых переходов Cr $\alpha \rightarrow$ Cr β из Cr $\beta \rightarrow$ Cr γ ступенчатое уменьшение параметров решетки (межслоевых расстояний), связано с усилением межмолекулярных взаимодействий при охлаждении, что на ФРП для разных фаз (рис. 9) выражено изменением положения пиков и их интенсивностей в ближней области (от 3 до 12 Å).

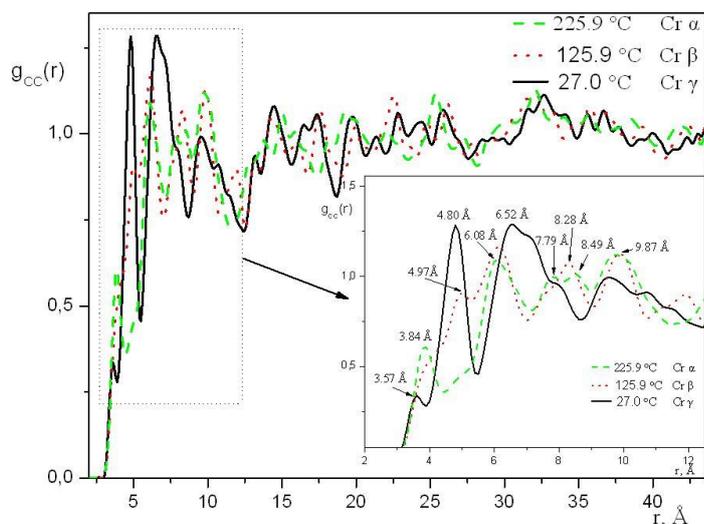


Рис. 9. ФРП для модели соединения **IV**, соответствующие трем кристаллическим фазам

Для детального исследования надмолекулярной организации соединения **IV** в различных фазах по полученным компьютерным моделям нами предложен и реализован новый подход к визуализации полномасштабных многоатомных моделей (рис. 10 а, в) бананоподобных соединений. Изгиб жесткого центрального фрагмента, отражающего особенность структуры молекулы соединения **IV**, может быть графически аппроксимирован простым геометрическим образом – треугольником (рис. 10 б).

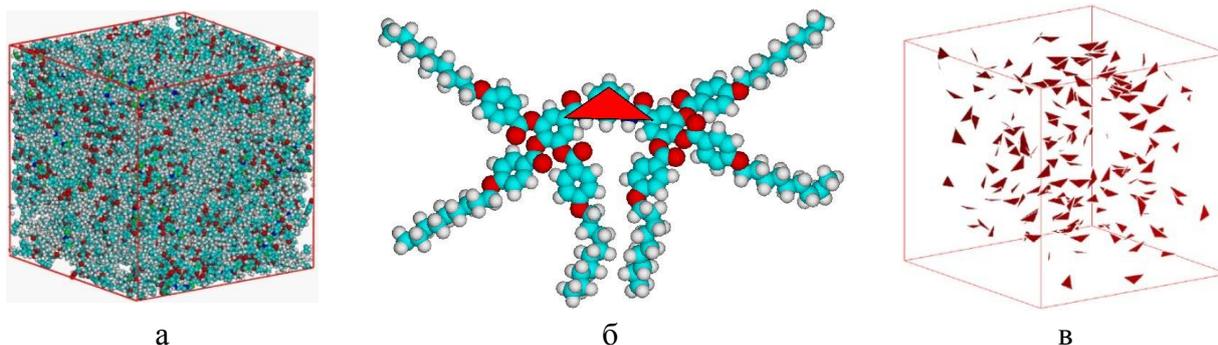


Рис. 10. Визуализация рассчитанных систем соединения **IV**: полноатомная (а) и с отображением молекул аппроксимирующей геометрической фигурой – треугольником (б и в)

В качестве примера (рис. 11) представлены 3D-модели, полученные в МД-расчетах для соединения **IV** с использованием аппроксимирующей фигуры. На моделях отчетливо просматривается периодически упорядоченная слоевая структура с элементом закрученности (хиральности).

В пределах слоя молекулы, сохраняя локальное направление оси симметрии, и, располагаясь друг относительно друга со смещением под некоторым углом относительно плоскостей центральных фрагментов, формируют супрамолекулярные хиральные агрегаты, которые, в свою очередь, самоорганизуются в макроскопические хиральные объекты. Эта дополнительная пе-

риодичность в слоях, наблюдаемая в расчетных моделях, отчетливо проявляется на дифрактограммах синхротронных исследований (рис. 4 д).

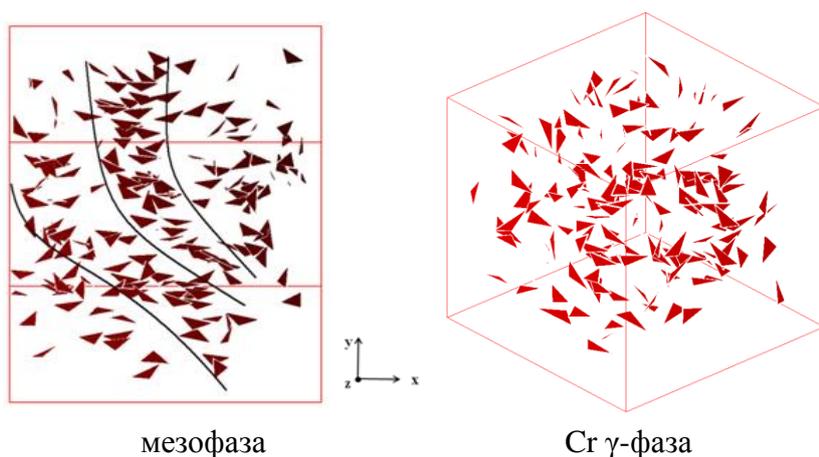


Рис. 11. Модели надмолекулярной организации молекул бананоподобного мезогена в разных фазах

Вероятно, при формировании подобной супрамолекулярной структуры в процессах самосборки и самоорганизации бананоподобных молекул большой вклад вносит диполь-дипольное взаимодействие, обуславливающее формирование полярных доменов. Наличие доменов объясняет возникновение полярности и пирозлектричества в тонких пленках и в объемных образцах соединения **IV**.

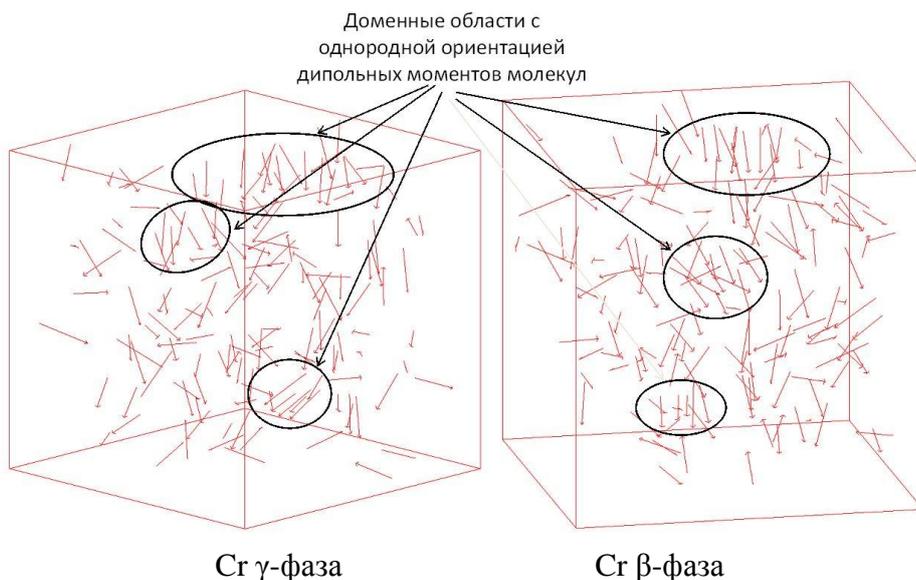


Рис. 12. Модели надмолекулярной организации молекул соединения в Cr γ - и Cr β -фазах. Молекулы представлены векторами дипольных моментов

будут небольшими. Однако, поскольку соединение **IV** обладает хиральной ЖК-фазой, если процесс охлаждения из состояния изотропной жидкости проводить в электрическом поле, то можно получить монодоменное состояние (с высоким пироккоэффициентом), которое может сохраняться вплоть до комнатной температуры. Это является важным с точки зрения практического использования исследуемого материала.

В приложениях 1 – 16 представлены результаты квантово-химических расчетов парциальных зарядов на атомах, приведенных в главе IV.

На компьютерных моделях надмолекулярной структуры соединения **IV** (рис. 12) показана организация дипольных моментов молекул. В объемных ячейках наблюдаются отдельные области плотно упакованных молекул с однородной ориентацией дипольных моментов – спонтанно (самопроизвольно) поляризованные области или домены.

В объемных моделях (рис. 12), как и в пленках, наблюдается полидоменная структура. Векторы спонтанной поляризации у ряда отдельных доменов противоположно направлены и будут компенсировать друг друга. Следовательно, в целом величины возникающей спонтанной поляризации (пирозлектрический коэффициент γ)

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Изучен мезоморфизм и спектральные характеристики замещенных производных фениламина – 4,4'-[(E)-1,2-этендиил]бис[N-{{2,3,4-три(бутилокси)фенил} метилен}}]фениламин (**I**), 4,4'-[(E)-1,2-этендиил]бис[N - {{2, 3, 4 – три(додецилокси)фенил}-метилен}}]фениламин (**II**), 4,4'-бис[N-{{2,3,4-три(гексадецилокси)фенил}}]фениламин (**III**) – и их систем с акцепторами электронов 2,4,7-тринитрофлуореноном (TNF) и [(-)-2-(2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренилидениаминокси)]пропионовой кислотой ((-)-ТАРА). Экспериментально установлено наличие комплекса с переносом заряда во всех исследованных системах. Показано, что путем формирования в системах комплексов с переносом заряда можно индуцировать жидкокристаллические свойства у немезогенного соединения **III**, а также варьировать ЖК-фазы у соединений **I** и **II**.
2. Предложен и реализован новый комбинированный подход к созданию моделей супрамолекулярной структуры комплексов с переносом заряда. На основании квантово-химических расчетов и решений задач докинга впервые установлена топология сайтов связывания в КПЗ (1:1 и 1:2) соединений **I** и (4,4'-бис[N-{{2,3,4-три(бутилокси)фенил}}]фениламина (**IIIa**) с акцепторами электронов TNF и (-)-ТАРА и их зависимость от строения молекул как донора, так и акцептора электронов. Показано, что:
 - в КПЗ (1:1 и 1:2) соединения **I** энергетически наиболее выгодно расположение молекул TNF над терминальными фрагментами, а молекул акцептора (-)-ТАРА – над медиальными фрагментами молекулы замещенного производного фениламина;
 - в КПЗ (1:1 и 1:2) соединения **IIIa** оптимальная стыковка молекул(ы) акцепторов заключалась в расположении предпочтительно над терминальными фрагментами молекулы донора;
 - наличие хирального фрагмента в молекуле (-)-ТАРА является дополнительным стерическим фактором, влияющим на взаимную ориентацию молекул донора и акцептора электронов;
 - путем квантово-химических расчетов доказано, что в системе молекул (1:1) соединений **I** и **IIIa** с TNF или (-)ТАРА действительно происходит перенос электрона с одной молекулы на другую с формированием молекулярных ионов, что подтверждает наличие комплекса с переносом заряда при самоорганизации данных молекул;
 - введение понятия радиус-вектора при изучении структуры комплексов с переносом заряда впервые дало возможность математического (численного) описания энергетически выгодных взаиморасположений молекул акцептора и донора электронов в них и сравнения надмолекулярных упаковок в комплексах с переносом заряда с различными донорами и акцепторами электронов.
3. У бананоподобного мезогена бис-{{3,4,5-три[4-(4'-нонилоксибензоилокси)] бензоиламино}}-1,3-фенилена (**IV**) (производного бензола) структурные исследования с применением синхротронного излучения выявили наличие высокотемпературной мезофазы и трех полиморфных кристаллических модификаций (Cr α , Cr β , Cr γ). Определена температурная последовательность фазовых переходов в режиме охлаждения образцов:
Iso • 284±1°C SmCP(B2) • 280±1°C Cr α • 172±3°C Cr β • 73±2°C Cr γ .
4. Использование новой системы молекулярно-динамического моделирования MDsimGrid, включающей разработанный автором программный модуль и, в сравнении с однопроцессорным вариантом, ускоряющей расчеты многоатомных систем, позволило создать модели надмолекулярной организации у ряда изученных органических соединений с нарушенной линейностью молекул (**I**, **III** и **IV**) в различных фазовых состояниях и выявить их особенности:

- для соединения **I** в изотропном состоянии межмолекулярные взаимодействия не оказывают влияния на ближний порядок, а в мезофазе и кристалле их наличие приводит к изменению в расположении молекул, на что указывает расщепление пиков на функциях радиального распределения (ФРР);
 - для соединения **III**, в отличие от **I**, область ближнего порядка (от 5.0 до 16.0 Å) на ФРР вырождается во множество пиков, соответствующих устойчивым состояниям с разным ориентационным распределением, совокупность которых приводит к изотропии свойств;
 - для бананоподобного мезогена **IV** в мезофазе и трех кристаллических модификациях (Cr α , Cr β , Cr γ) определена периодически упорядоченная хиральная слоистая структура. В пределах слоя наблюдается дополнительная периодичность, обусловленная существованием отдельных структурных блоков. Наличие доменов с однородной ориентацией молекул (дипольных моментов молекул) объясняет возможность проявления полярности и пьезоэффекта в тонких пленках и в объемных образцах соединения **IV**.
5. Сопоставление результатов расчетов, полученных с помощью программного обеспечения MDsimGrid, включающего разработанный автором программный модуль, и данных структурных исследований с использованием синхротронного излучения, показало хорошую сходимость экспериментальных и расчетных данных, а также адекватность расчетов с применением MDsimGrid для многоатомных систем, включая мезоморфные.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Габдулсадыкова, Г.Ф. Мезоморфизм и надмолекулярная организация СТ-комплексов производных бензоламина с акцепторами электронов / Г.Ф. Габдулсадыкова, Н.В. Усольцева, М.А. Жарова и др. // Вестник С.-Пб. ун-та. Сер. 4. Физика. Химия. – 2011. – Вып. 1. – С. 9–16.
2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2011615296. Программный модуль молекулярно-динамического моделирования MDsimGrid – CPU / Соцкий В.В., Габдулсадыкова Г.Ф.; правообладатель Соцкий В.В. – зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 7 июля 2011 г. – 1 с.
3. Габдулсадыкова, Г.Ф. Особенности структуры фаз бананоподобного мезогена по результатам компьютерных расчетов / Г.Ф. Габдулсадыкова, М.А. Жарова, В.В. Соцкий и др. // Жидкие кристаллы и их практическое применение. – Иваново: ИвГУ, 2011. – Вып. 4. – С. 34–42.
4. Zharova, M.A. Structure and pyroelectric behaviour of a twin-tapered bent core mesogen / M.A. Zharova, N.V. Usol'tseva, G. Ungar et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2010. – V. 525. – P. 232–238.
5. Габдулсадыкова, Г.Ф. Мезоморфизм производного бензоламина и его СТ-комплекс / Г.Ф. Габдулсадыкова, М.А. Жарова // Молодая наука в классическом университете. Тез. докл. в научн. конфер. фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых. – Иваново: ИвГУ, 2009. – С.40.
6. Габдулсадыкова, Г.Ф. Влияние добавки хирального акцептора электронов (-)-ТАРА на мезогенность замещенных производных бензоламина / Г.Ф. Габдулсадыкова, М.А. Жарова, Н.В. Усольцева // VII Международная науч. конфер. по лиотропным жидким кристаллам и наноматериалам совместно с симпозиумом «Успехи в изучении термотропных жидких кристаллов» (V Чистяковские чтения). Тез. докладов / Иван. гос. ун-т. – Иваново, 2009. – С. 109.
7. Габдулсадыкова, Г.Ф. Квантово-химическое моделирование структурных единиц СТ-комплексов замещенного производного бензоламина с TNF / Г.Ф. Габдулсадыкова, В.В. Соцкий // XVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2010» / МГУ. – Москва, 2010. – С.30.
8. Габдулсадыкова, Г.Ф. Прогнозирование методом докинга структуры СТ-комплексов поликатионов с акцепторами электронов / Г.Ф. Габдулсадыкова, В.В. Соцкий // Молодая наука в

- классическом университете. Тезисы докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых. – Иваново: ИвГУ. – 2010. – С. 35–36.
9. Габдулсадыкова, Г.Ф. Использование методов молекулярного моделирования для изучения структуры СТ-комплексов / Г.Ф. Габдулсадыкова, В.В. Соцкий, Н.В. Усольцева и др. // VI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании». Тезисы докладов. – Иваново, 2010. – С. 269.
10. Габдулсадыкова, Г.Ф. Компьютерное моделирование СТ-комплексов замещенного производного бензоламина с различными акцепторами электронов (Computer modelling of CT-complexes of the substituted benzeneamine derivatives with various electron acceptor) / Г.Ф. Габдулсадыкова, М.А. Жарова, В.В. Соцкий и др. // Rusnanotech 2010.– <http://www.RUSNANOFORUM.com>. – ISBN 978-5-9902492-1-9.
11. Габдулсадыкова, Г.Ф. Самоорганизация производного бензоламина в СТ-комплексах с хиральным акцептором электронов / Г.Ф. Габдулсадыкова, М.А. Жарова, В.В. Соцкий и др. // Сборник научных трудов по материалам научно-практической конференции «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании'2010». Том 8. Физика и математика. – Одесса: Черноморье, 2010. – С.84–88.
12. Габдулсадыкова, Г.Ф. Надмолекулярная организация гексакатенаров – производных бензоламина по данным компьютерного моделирования / Г.Ф. Габдулсадыкова, Соцкий В.В. // Молодая наука в классич. универ. Тезисы докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых. – Иваново: ИвГУ, 2011. – С. 78.
13. Габдулсадыкова, Г.Ф. Моделирование связывания молекул в СТ-комплексах методом докинга / Г.Ф. Габдулсадыкова, В.В. Соцкий, Н.В. Усольцева, М.А. Жарова / Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: сб. науч. статей / Иван. гос. ун-т. – Иваново: ИвГУ, 2011. – С. 43–46.
14. Габдулсадыкова, Г.Ф. Моделирование структуры СТ-комплексов каламитных мезогенов / Г.Ф. Габдулсадыкова, Н.В. Усольцева, В.В. Соцкий и др. // Органические и гибридные наноматериалы: сборник материалов третьей конференции с элементами научной школы для молодежи / Иван. гос. ун-т. – Иваново, 2011. – 168 с. – С. 79–82.

ГАБДУЛСАДЫКОВА Галия Фаритовна

**МОДЕЛИ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ УПАКОВОК ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ С НАРУШЕННОЙ ЛИНЕЙНОСТЬЮ МОЛЕКУЛ И
ИХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 21.11.2011. Формат 60×84 1/16.

Бумага писчая. Печать плоская. Усл. печ. л. 0,93 Уч.-изд. л. 1,0.

Тираж 100 экз.

Издательство «Ивановский государственный университет»
153025 Иваново, ул. Ермака, 39