

**Научная статья**

УДК 544.16

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.4.37

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ АЗО-, АЗОКСИ-, АЗОДИОКСИ-БЕНЗОЛОВ И ПИРИДИНОВ НА МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ**

**Нина Ивановна Гиричева<sup>1</sup>\*, Иван Сергеевич Лебедев<sup>1,2</sup>, Михаил Сергеевич Федоров<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет, Иваново, Россия,

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

\*Адрес для переписки: n.i.giricheva@mail.ru

**Аннотация.** С помощью квантово-химических расчетов уровня DFT/B3LYP/cc-pVTZ определены геометрические параметры, электронные и колебательные характеристики транс-изомеров азо-, азокси-, азодиокси-бензола и азо-, азокси-пиридина, которые могут выступать в качестве прекурсоров для синтеза индивидуальных соединений или как компоненты супрамолекулярных комплексов, обладающих мезоморфными свойствами. Показано, что мостиковые азо-, азокси- и азодиокси-группы являются акцепторами электронной плотности по отношению к фенильным и пиридиновым фрагментам. Оценено влияние числа атомов кислорода в мостиковой группе на свойства молекул. Рассчитаны потенциальные функции внутреннего вращения  $U(\varphi)$  и амплитуды торсионных колебаний фенильных и пиридиновых фрагментов, приводящие к нарушению плоской структуры молекул. Показана корреляция между рассчитанной функцией  $U(\varphi)$  и диаграммой распределения величины торсионного угла  $\varphi$  (CCNN) во фрагменте  $-Ph-N=N-Ph-$  среди конформаций, стабилизированных в кристаллах. Предполагается, что у молекул  $Ph-N=N-Ph$  с большей амплитудой торсионных колебаний, чем в молекулах с азокси- и азодиокси-группами, можно ожидать нарушения ближнего порядка в кристалле при более низкой температуре. Для соединений  $Ph1-N(O)-N-Ph2$  одной из причин расширения интервала существования мезофаз  $\Delta T$  может являться асимметрия остова и разные амплитуды торсионных колебаний двух фенильных фрагментов  $Ph1$  и  $Ph2$ . Данные, полученные для рассмотренных молекул, позволяют прогнозировать конформационные свойства и структурную нежесткость многочисленных мезоморфных соединений, содержащих подобные фрагменты.

**Ключевые слова:** азобензол, азопиридин, азоксибензол, жидкие кристаллы, DFT расчеты, структурная нежесткость

**Для цитирования:** Гиричева Н. И., Лебедев И. С., Федоров М. С. Влияние структурных особенностей азо-, азокси-, азодиокси-бензолов и пиридинов на мезоморфные свойства систем на их основе // Жидк. крист. и их практич. использ. 2021. Т. 21, № 4. С. 37–46. DOI: 10/18083/LCAppl.2021.4.37.

## Research Article

## INFLUENCE OF STRUCTURAL FEATURES OF AZO-, AZOXY-, AZODIOXY-BENZENES AND PYRIDINES ON MESOMORPHIC PROPERTIES OF SYSTEMS ON THEIR BASIS

Nina I. Giricheva<sup>1\*</sup>, Ivan S. Lebedev<sup>1,2</sup>, Mikhail S. Fedorov<sup>1</sup><sup>1</sup>Ivanovo State University, Ivanovo, Russia<sup>2</sup>G. A. Krestov Institute of Solutions Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

\*Corresponding author: n.i.giricheva@mail.ru

**Abstract.** The DFT/B3LYP/cc-pVTZ method was used to determine geometric parameters, electronic and vibrational characteristics of trans-isomers of azo-, azoxy-, azodioxy-benzene and azo-, azoxy-pyridine, which can act as precursors for synthesis of individual compounds or as components of supramolecular complexes with mesomorphic properties. It has been shown that azo-, azoxy-, and azodioxy bridging groups are electron acceptors with respect to phenyl and pyridine fragments. The effect of the oxygen atom number in bridging group on the properties of molecules is estimated. The internal rotation potential functions  $U(\varphi)$  and torsional vibration amplitudes of phenyl and pyridine fragments, leading to distortion of planar structure of molecules, are calculated. A correlation between the calculated function  $U(\varphi)$  and the distribution diagram of the torsion angle  $\varphi(\text{CCNN})$  in the  $-\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{Ph}-$  fragment among the conformations stabilized in crystals is shown. It is assumed that in the  $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{Ph}$  molecules possessing a larger amplitude of phenyl (Ph) torsional vibrations than the molecules with azoxy- and azodioxy-groups, the appearance of short-range disorder in the crystal at a lower temperature can be expected. For the  $\text{Ph1}-\text{N}(\text{O})-\text{N}-\text{Ph2}$  compounds, the asymmetry of molecular core and different amplitudes of torsional vibrations of the phenyl fragments Ph1 and Ph2 could be the reason for the expansion of mesophase existence temperature range  $\Delta T$ . The data obtained for the reference molecules make it possible to predict conformational properties and structural non-rigidity of numerous mesomorphic compounds containing the studied fragments.

**Key words:** azobenzene, azopyridine, azoxybenzene, liquid crystals, DFT calculations, structural non-rigidity

**For citation:** Giricheva N.I., Lebedev I.S., Fedorov M.S. Influence of structural features of azo-, azoxy-, azodioxy-benzenes and pyridines on mesomorphic properties of systems on their basis. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2021, **21** (4), 37–46 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2021.4.37.

## Введение

В многочисленных мезоморфных системах содержатся соединения, в состав которых входят бифенильные и бипиридиновые фрагменты [1–7]. Причем, если жидкокристаллические (ЖК) свойства производных бифенила ( $R-\text{Ph}-X-\text{Ph}-R'$ ) связаны с наличием в них терминальных заместителей (прим. R, R': *n*-алкил-, *n*-алкилокси, –CN и др.) [8–10], то производные бипиридина часто используются как второй компонент, способный к образованию межмолекулярной водородной связи (ВС) в системах мезоген – немезоген, например, с мезоморфными ароматическими карбоновыми кислотами [11–13]. В этом случае соединения бипиридина (и его производные типа  $\text{Py}-X-\text{Py}$ ), выступающие как бифункциональные акцепторы ВС, из-

меняют ЖК-свойства мезогенов, а вариация природы мостиковой группы X позволяет управлять мезоморфными свойствами. При этом геометрическое строение и структурная нежесткость соединений являются важными факторами в образовании жидкокристаллических фаз [14, 15].

Распространенными мостиковыми группами в дизайне мезоморфных молекул или супрамолекулярных систем на их основе являются азо-, азокси- и азодиокси-группы [16–19], однако известно, что соединения, содержащие данные группы, способны к *цис*–*транс* изомеризации при воздействии внешних факторов, что существенно меняет их геометрическое строение. Это дает им возможность выступать в качестве молекулярных переключателей. Однако барьеры переходов между *цис*- и *транс*-изомерами высоки (более

25 ккал/моль), и такие переходы возможны только за счет внешних источников излучения. Наиболее устойчивые *транс*-изомеры, имеют плоское строение, которое способствует образованию ЖК-фаз.

В термотропных ЖК-системах, содержащих фрагменты типа  $-Ph-X-Ph-$  или немезогены  $Ry-X-Ry$ , существенную роль играет структурная нежесткость, связанная с торсионными колебаниями фенильных/пиридиновых фрагментов. При повышении температуры амплитуды торсионных колебаний возрастают, что способствует нарушению ближнего, а затем и дальнего порядка в системе. Отмеченная структурная нежесткость молекул является одним из факторов, влияющих на температуры фазовых переходов в ЖК-системе. Поскольку введение заместителей в *пара*-положение бензольного фрагмента практически не влияет на строение остова [20], данные о геометрическом и электронном строении модельных структур, таких как  $Ph-X-Ph$  и  $Ry-X-Ry$ , являются реперными точками при рассмотрении широкого ряда замещенных соединений на их основе.

Целью данной работы является определение геометрических, электронных и колебательных характеристик, а также сравнительный анализ структурной нежесткости для *транс*-изомеров азобензола (*AZB*), азоксибензола (*AZOB*), азиодиоксибензола (*AZDOB*), 4,4'-азопиридина (*AZP*), 4,4'-азоксипиридина (*AZOP*), выступающих в качестве моделей остовов мезогенных структур.

## Эксперимент

### Детали квантово-химических расчетов

Для определения геометрического и электронного строения молекул  $Ph-X-Ph$  и  $Ry-X-Ry$  и их структурной нежесткости использованы квантово-химические методы.

Расчеты проводились с использованием программного комплекса *Gaussian09* [21]. Геометрическая оптимизация, расчет частот колебаний, а также потенциальных функций внутреннего вра-

щения (ПФВВ) для молекул-объектов исследования выполнялись в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием трехпараметрического функционала Беке, Ли, Янга и Парра (B3LYP) [22] в сочетании с корреляционно-согласованным базисным набором *cc-pVTZ* [23, 24]. При расчете ПФВВ выполнялось сканирование одного из торсионных углов методом сеток при независимом варьировании остальных геометрических параметров.

Расчет амплитуд колебаний выполнен с помощью программы *VibModule* [25]. Визуализация результатов квантово-химических расчетов выполнена с помощью программы *ChemCraft* [26].

## Результаты и их обсуждение

### 1. Потенциальные функции внутреннего вращения (ПФВВ) и структурная нежесткость *транс*-изомеров азобензола, азоксибензола, азиодиоксибензола, 4,4'-азопиридина и 4,4'-азоксипиридина

Для всех перечисленных *транс*-изомеров  $Ph-X-Ph$  и  $Ry-X-Ry$  рассчитаны потенциалы функций (ПФ) и определены барьеры внутреннего вращения (ВВ). На рисунках 1–3 показано строение изомеров и переходных состояний TS для *транс*-изомеров *AZB*, *AZOB* и *AZDOB* ( $Ph-X-Ph$ ). Соответствующие структуры *транс*-изомеров  $Ry-X-Ry$  имеют аналогичный вид.

*Транс*-изомеры *AZB* и *AZDOB* имеют эквивалентные по симметрии фенильные фрагменты, в то время как *транс*-изомер *AZOB* имеет неэквивалентные фенильные фрагменты *Ph1* и *Ph2*, вращение которых описывается разными ПФ, однако минимум потенциальной энергии соответствует одному *транс*-изомеру (рис. 2).

ПФВВ для *AZDOB* (рис. 3) указывает на существование двух *транс*-изомеров, которые заметно отличаются взаимной ориентацией плоскостей фенильных фрагментов.

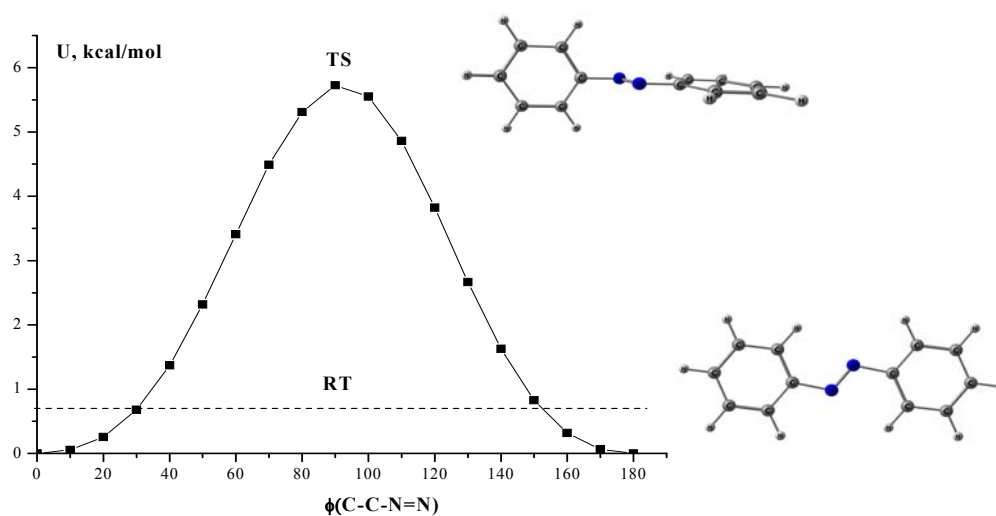


Рис. 1. Потенциальная функция внутреннего вращения  $U(\varphi)$ , строение *транс*-изомера и переходного состояния азобензола

Fig. 1. The potential function of internal rotation  $U(\varphi)$ , structures of *trans*-isomer and transition state of azobenzene

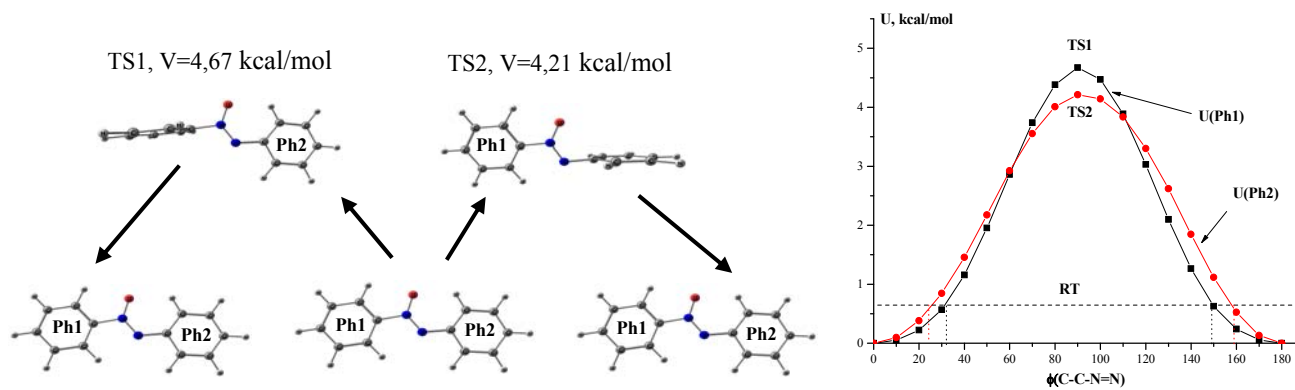


Рис. 2. Потенциальная функция внутреннего вращения  $U(\varphi)$ , строение *транс*-изомера и двух переходных состояний азоксибензола

Fig. 2. The potential function of internal rotation  $U(\varphi)$ , structures of *trans*-isomer and two transition states of azoxybenzene

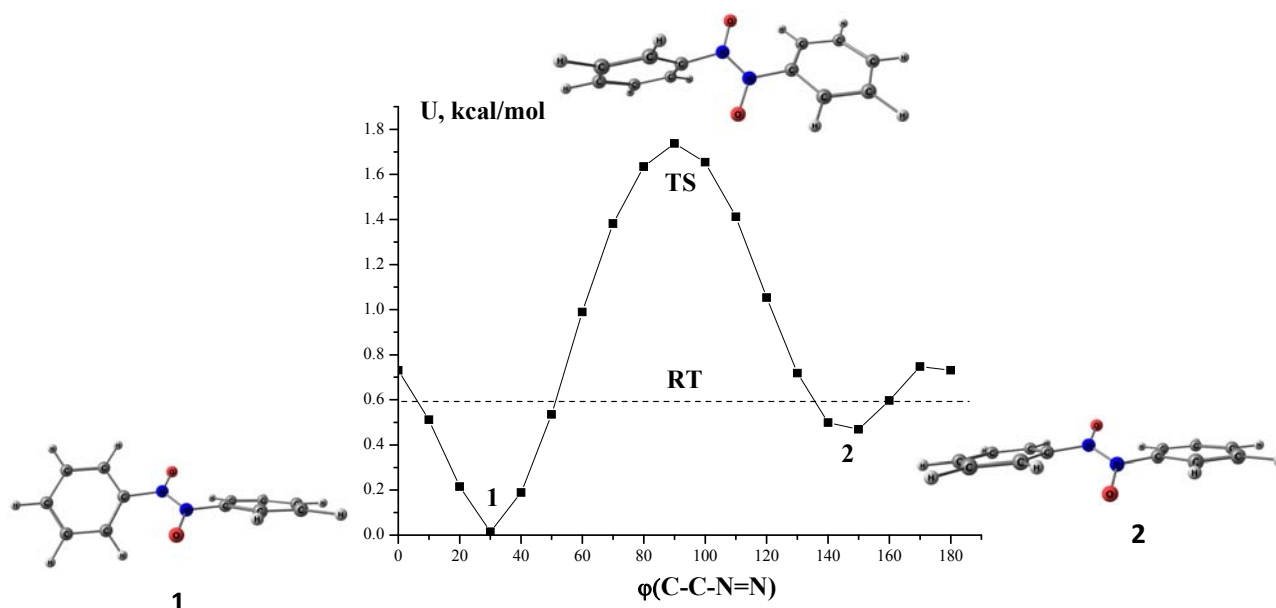


Рис. 3. Потенциальная функция внутреннего вращения  $U(\varphi)$ , строение двух *транс*-изомеров (1 и 2) и переходного состояния азодиоксибензола

Fig. 3. The potential function of internal rotation  $U(\varphi)$ , structures of two *trans*-isomers (1 and 2) and transition state of azodioxybenzene

Пунктирная линия на рис. 1–3 определяет тепловую энергию  $RT$  для  $T = 298$  К. Как следует из рис. 1 и 2, барьеры внутреннего вращения молекул *AZB* и *AZOB* значительно превышают величину  $RT$ . Это означает, что при обычных температурах фазовых переходов ЖК систем (до 600 К,  $RT < 1,2$  ккал/моль) свободное вращение фенильных/пиридиновых фрагментов в соединениях типа  $-Ph-X-Ph-$  и  $-Py-X-Py$  ( $X = N=N$ ,  $N(O)=N$ ) невозможно.

У соединений типа *AZDOB* и *AZDOP* барьер перехода между двумя *транс*-изомерами невелик. Более того, рис. 3 указывает, что при  $T = 298$  К возможно существование обоих *транс*-изомеров *AZDOB*.

## 2. Сравнение геометрических и электронных характеристик *транс*-изомеров молекул $Ph-X-Ph$ и $Py-X-Py$

Для структур, отвечающих минимумам на графиках ПФВВ (рис. 1–3), выполнена полная геометрическая оптимизация и рассчитаны моле-

кулярные параметры, позволяющие проследить изменения, связанные с природой мостиковой группы  $X$  ( $N=N$ ,  $N(O)=N$ ,  $N(O)=N(O)$ ) и природой ароматического фрагмента  $Ph/Py$ .

На рисунке 4 на примере *AZDOB* представлена нумерация атомов в ароматических фрагментах, использованная для обозначения молекулярных параметров в таблице.

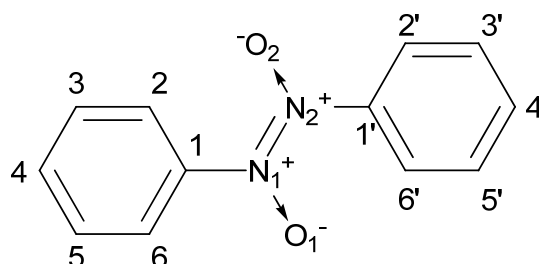


Рис. 4. Структурная формула *транс*-изомера *AZDOB* с нумерацией атомов

Fig. 4. Structural formula of the *trans*-isomer of *AZDOB* with numbering of atoms

Таблица. Геометрические, электронные и колебательные характеристики молекул

Table. Geometric, electronic and vibrational characteristics of the studied molecules

	<i>AZB</i>	<i>AZP</i>	<i>AZOB</i>	<i>AZOP</i>	<i>AZDOB</i> (1)*	<i>AZDOB</i> (2)
Точечная группа	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$C_s$	$C_s$	$C_2$	$C_i$
$\phi$ ( $C_2C_1N_1N_2$ )	180,0	180,0	180,0	180,0	149,3	35,6
$r(N_1-N_2)$	1,248	1,246	1,272	1,273	1,323	1,324
$r(C_1-N_1)$	1,417	1,420	1,468	1,470	1,452	1,454
$r(C'_1-N_2)$	1,417	1,420	1,397	1,397	1,452	1,454
$r(N_1-O_1)$	—	—	1,252	1,247	1,265	1,265
$Q(N_1-N_2)$	1,76	1,79	1,46	1,46	1,22	1,23
$Q(C_1-N_1)$	1,10	1,09	0,93	0,93	0,95	0,95
$Q(C'_1-N_2)$	1,10	1,09	1,14	1,13	0,95	0,95
$Q(N_1-O_1)$	—	—	1,35	1,37	1,30	1,30
$q(N_1)$	-0,186	-0,171	0,323	0,327	0,251	0,252
$q(N_2)$	-0,186	-0,171	-0,268	-0,265	0,251	0,252
$q(O_1)$	—	—	-0,478	-0,446	-0,497	-0,499
$\Sigma q(\text{мост.})$	-0,372	-0,342	-0,432	-0,384	-0,492	-0,494
$E_{B3MO}$	-6,37	-7,06	-6,34	-7,24	-5,79	-5,82
$E_{H3MO}$	-2,45	-3,23	-2,39	-3,15	-2,49	-2,47
$\Delta E$	3,92	3,83	3,95	4,09	3,30	3,35
$\mu$	0,00	0,00	1,74	1,50	0,44	0,00
$\alpha_{xx}$	304,5	259,7	291,1	251,2	277,0	274,1
$\alpha_{yy}$	151,3	145,4	159,3	153,4	146,6	164,6
$\alpha_{zz}$	68,8	65,8	70,1	67,1	97,6	78,3
$l/d$	2,45	2,06	2,37	2,03	2,98	2,53
$\nu_{\text{tor}}(\text{Ar})$	16,8	13,8	24,4	25,3	45,6 47,2	22,3 63,9
$l(C-N)$ , (T = 298 K)	0,100	0,119	0,075 ( <i>Ph2</i> ) 0,093 ( <i>Ph1</i> )	0,077 0,093	0,082	0,081

Примечание:  $r$  – межъядерное расстояние, Å;  $\phi$  – торсионный угол, °;  $Q$  – порядок связи (индекс Вайберга);  $q$ , а.е.з. – заряд на атоме по данным NPA (*Natural Population Analysis*);  $\Sigma q(\text{мост.})$ , а.е.з. – суммарный заряд на атомах мостиковой группы;  $\mu$ , D – дипольный момент;  $E_{B3MO}$ , эВ – энергии граничных орбиталей;  $\Delta E = E_{H3MO} - E_{B3MO}$ , эВ;  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$  – элементы тензора поляризуемости;  $l/d$  – отношение «длины» к «ширине» молекулы; частота ( $\nu_{\text{tor}}(\text{Ar})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) и амплитуда ( $l(C_2...N_2)$  или  $l(C'_1...N_1)$ , Å) торсионного колебания арильных фрагментов.

\*Молекула 4,4'-азодиоксипиридина не рассматривалась, поскольку нет надежных сведений о ее существовании

В ряду *AZB–AZOB–AZDOB* с увеличением количества атомов кислорода наблюдается увеличение длины и уменьшение порядка связи  $N_1-N_2$ , а отрицательный суммарный заряд на атомах мостиковой группы заметно возрастает, т.е. мостиковые группы  $X$  являются акцепторами электронной плотности по отношению к фенильным и пиридиновым фрагментам.

Транс-изомеры молекул *AZB* и *AZP*, а также конформер (2) *AZDOB* имеют центр симметрии и не обладают дипольным моментом, в отличие от молекул *AZOB* и *AZOP*, существенный вклад в дипольный момент которых вносит семиполярная

связь  $N \rightarrow O$ . Конформер (1) *AZDOB* имеет симметрию  $C_2$  и небольшой дипольный момент.

При сравнении молекул *AZB–AZP* и *AZOB–AZOP*, отличающихся только природой циклических фрагментов, видно, что длины связей в мостиковых группах и их порядки практически совпадают, в то время как суммарные заряды на атомах мостиковых групп производных бипиридина оказываются меньше, а энергии граничных орбиталей существенно ниже по сравнению с аналогичными производными бифенила. Кроме того, производные бипиридина имеют менее выраженную поляризационную и геометрическую анизотропию.

### 3. Взаимосвязь структурной и динамической нежесткости *транс*-изомеров молекул *Ph-X-Ph* с экспериментальными данными для кристаллического и ЖК-состояния

При компьютерном моделировании сложных объектов возникает вопрос о соответствии результатов, полученных для изолированных молекул/комплексов, и для реальных структур, существующих в кристаллической или ЖК-фазах.

Ниже приведены примеры, в которых показана взаимосвязь между рассчитанными и экспериментальными характеристиками азо-, азокси- и азодиоксибензола.

*Распределение конформаций, стабилизированных в кристаллах для соединений, содержащих фрагмент  $-Ph-N=N-Ph-$*

На рисунке 5, а представлена диаграмма распределения величины торсионного угла  $\varphi(\text{CCNN})$  во фрагменте  $-Ph-N=N-Ph-$  среди конформаций, стабилизированных в кристаллах с выборкой из  $\approx 700$  структур [27]. Потенциальная функция внутреннего вращения (ПФВВ)  $U(\varphi)$  фенильных фрагментов вокруг связи  $C-N$  в молекуле азобензола (рис. 1) позволяет оценить вероятность существования  $i$ -ой конформации с определенным

значением торсионного угла  $\varphi_i(\text{CCNN})$  при разных температурах в соответствии с распределением Больцмана. На рис. 5, б представлена функция  $N_i/N = f(\varphi)$ , рассчитанная для температуры 298 К, где  $N_i$  – число конформаций со значением угла  $\varphi_i$ ,  $N$  – общее число конформаций.

На представленной диаграмме показано, что у подавляющего большинства соединений величина рассматриваемого торсионного угла находится в пределах  $0^\circ \div 30^\circ$  ( $\sim 150^\circ \div 180^\circ$ ), что соответствует относительно плоскому строению фрагмента, а значительные отклонения от плоскости наблюдаются редко. Это хорошо согласуется с графиком  $N_i/N = f(\varphi_i)$ , полученным на основании квантово-химических расчетов.

Видно, что чем больше отклонение значений угла от  $0^\circ$  или  $180^\circ$ , тем меньше таких конформаций, стабилизированных в кристаллах. Судя по виду ПФВВ (рис. 1), наличие энергетически менее выгодных конформаций при стандартной температуре (на графике тепловая энергия, соответствующая 298 К, отмечена пунктирной линией) может быть связано с невысокими затратами энергии для их образования. В то же время подобные конформации могут обеспечить наиболее выгодную упаковку молекул в кристалле.

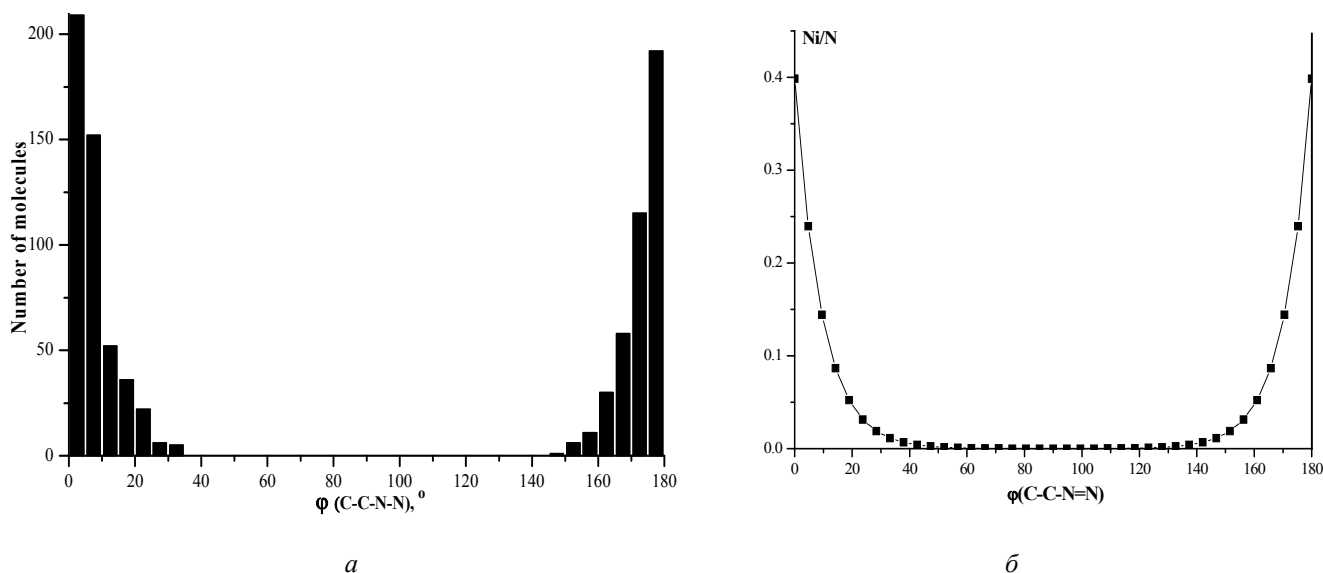


Рис. 5. Диаграмма распределения величины торсионного угла  $\varphi(\text{CCNN})$  в кристаллических структурах, содержащих фрагмент  $-C-N=N-C-$  (а) и рассчитанная функция  $N_i/N = f(\varphi_i)$  азобензола (б)

Fig. 5. Diagram of the torsion angle  $\varphi(\text{CCNN})$  distribution in crystal structures containing  $-C-N=N-C-$  fragment (а) and the calculated function  $N_i/N = f(\varphi_i)$  of azobenzene (б)

*Различие в интервалах существования мезофазы замещенных AZB и AZOB*

Рассмотрим корреляцию между молекулярными характеристиками, приведенными в таблице, и такими ЖК-свойствами, как температура фазового перехода  $T_{\text{Cr-LC}}$  и температурный интервал существования ЖК-фаз  $\Delta T$ . Последние известны для гомологических рядов  $R\text{-Ph-N=N-Ph-R}$  (I) и  $R\text{-Ph-N(O)=N-Ph-R}$  (II) [28]. При переходе от соединений (I) к соединениям (II) с одинаковой длиной заместителей температура  $T_{\text{Cr-LC}}$  повышается и температурный интервал  $\Delta T$  расширяется. Так, у соединений (I) с  $R = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 9$  и  $10$  температурный диапазон существования ЖК-фазы составляет  $38\text{--}54,5$  и  $44\text{--}57,5$  °C, соответственно. В то же время для соединений (II) с такими же заместителями мезофаза существует в диапазонах  $45,5\text{--}77,5$  и  $51\text{--}77$  °C для  $n = 9$  и  $10$ , соответственно [28].

Остовы соединений (I) и (II) имеют близкие характеристики поляризационной и геометрической анизотропии (табл.).

Как показали тестовые расчеты, самые низкие частоты этих соединений связаны с торсионными колебаниями фенильных фрагментов  $\nu_{\text{tor}}(\text{Ar})$  относительно связей C–N, но не с колебаниями алкилокси заместителей. Такие колебания приводят к нарушению плоской структуры остова. Причем, чем ниже частота  $\nu_{\text{tor}}(\text{Ar})$ , тем больше амплитуда торсионного колебания  $l(\text{C}_2\ldots\text{N}_2)$  или  $l(\text{C}'_6\ldots\text{N}_1)$ , т.е. у молекул (I) с меньшей частотой и большей амплитудой можно ожидать нарушения ближнего порядка в кристалле при более низкой температуре, по сравнению с молекулами, содержащими остов (II), у которых  $T_{\text{Cr-LC}}$  выше. Кроме того, наличие дипольного момента в остовах (II) может приводить к дополнительной стабилизации кристаллической фазы.

Одной из причин расширения интервала  $\Delta T$  в ряду соединений (II) может являться асимметрия остова и разные амплитуды торсионных колебаний двух фенильных фрагментов  $\text{Ph1}$  и  $\text{Ph2}$  (табл., рис. 2). Более высокое значение  $l(\text{C}_2\ldots\text{N}_2)$  фрагмента  $\text{Ph1}$  способствует нарушению ближнего порядка в кристалле при более низкой температуре, чем фрагмента  $\text{Ph2}$ , который вовлекается в данный процесс при более высокой температуре.

Поскольку тенденции в изменении молекулярных характеристик при переходе от  $\text{AZP}\text{--}\text{AZOP}$  аналогичны отмеченным для  $\text{AZB}\text{--}\text{AZOB}$ , то можно ожидать, что ЖК-свойства супрамолекулярных

комплексов, в состав которых входят фрагменты  $\text{Py-X-Py}$ , будут изменяться сходным образом.

*Стабилизация менее энергетически выгодного транс-изомера AZDOB (2) в кристаллическом состоянии*

На рисунке 3 показана ПФВВ для транс-изомера  $\text{AZDOB}$ , строение конформеров и переходного состояния между ними. Оба конформера, разделенные невысоким барьером внутреннего вращения ( $1,73$  ккал/моль), имеют неплоское строение и отличаются по энергии всего на  $0,44$  ккал/моль.

В соответствии с расчетами, в свободном состоянии энергия конформера (I), обладающего ярко выраженным неплоским строением, ниже, чем конформера (II). Однако небольшая разница в энергии конформеров и низкий барьер перехода между ними способствует стабилизации конформера (II), имеющего строение близкое к плоскому, что, в свою очередь, приводит к реализации более плотной упаковки молекул в кристалле [29–32].

### Заключение

Рассмотренные примеры показывают влияние особенностей геометрического и электронного строения, а также структурной и динамической нежесткости молекул на свойства соединений в кристаллическом и ЖК-состояниях.

Исследование изолированных молекул мезогенов или их остовных фрагментов методами квантовой химии позволяет определить влияние структурных факторов на ЖК-свойства и прогнозировать необходимые изменения химического строения.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (проект № FZZM-2020-0006). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

**Acknowledgments:** The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. FZZM-2020-0006). The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of ISUCT (with the support of the Ministry of Education and Science of Russia, agreement No. 075-15-2021-671).



Список источников / References

1. Thaker B.T., Kanojiya J.B. Mesomorphic properties of liquid crystalline compounds with biphenyl moiety containing azo-ester, azo-cinnamate central linkages and different terminal group. *Liq. Cryst.*, 2011, **38** (8), 1035–1055. DOI: 10.1080/02678292.2011.594525.
2. Wang X., Li Z., Zhao H., Chen S. New azobenzene liquid crystal with dihydropyrazole heterocycle and photoisomerization studies. *R. Soc. Open Sci.*, 2020, **7** (7), 200474. DOI:10.1098/rsos.200474.
3. Devadiga D., Ahipa T. N. Recent synthetic advances in pyridine-based thermotropic mesogens. *RSC Adv.*, 2019, **9** (40), 23161–23228. DOI:10.1039/c9ra04389f.
4. Ong L.-K., Ha S.-T., Yeap G.-Y., Lin H.-C. Heterocyclic pyridine-based liquid crystals: synthesis and mesomorphic properties. *Liq. Cryst.*, 2018, **45** (18), 1574–1584. DOI: 10.1080/02678292.2018.1455225.
5. Arakawa Y., Sasaki Y., Tsuji H. Supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals based on 4-*n*-alkylthiobenzoic acids and 4,4'-bipyridine: their mesomorphic behavior with comparative study including alkyl and alkoxy counterparts. *J. Mol. Liq.*, 2019, **280**, 153–159. DOI:10.1016/j.molliq.2019.01.119.
6. Syrбу S.A., Fedorov M.S., Giricheva N.I., Novikov V.V., Filippov I.A., Kiselev M.R. Supramolecular complexes based on 4-*n*-alkoxycinnamic acids and pyridine derivatives: mesomorphic properties and prospects of applying to tribosystems. *J. Mol. Liq.*, 2020, **305**, 112796. DOI:10.1016/j.molliq.2020.112796.
7. Гиричева Н. И., Федоров М. С., Сырбу С. А., Шpilevaya К. Е., Чернова Е. М., Киселев М. Р. Водородсвязанные комплексы 4,4'-бипиридила и его производных с 4-*n*-пропилоксикоричной кислотой: структура и энергетика // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2017. Т. 17, № 4. С. 41–48. [Giricheva N.I., Fedorov M.S., Syrбу 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].
8. Tandel R.C., Patel K.N. Synthesis and mesomorphic behavior of calamitic liquid crystals with a biphenyl moiety. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2014, **523**, 114–125. DOI: 10.1080/15421406.2013.867228.
9. Lim G., Kikuchi H., Hong S.K. Effect of cyanobiphenyl homologue molecules on electro-optical properties in liquid crystal blue phases and polymer-stabilized blue phases. *Polym. J.*, 2014, **46**, 337–341. DOI: 10.1038/pj.2013.98.
10. Cacelli I., De Gaetani L., Prampolini G., Tani A. Liquid crystal properties of the *n*-alkyl-cyanobiphenyl series from atomistic simulations with Ab Initio derived force fields. *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111** (9), 2130–2137. DOI:10.1021/jp065806l.
11. Miranda M.D., Chávez F.V., Maria T.M.R., Eusebio M.E.S., Sebastião P.J., Silva M.R. Self-assembled liquid crystals by hydrogen bonding between bipyridyl and alkylbenzoic acids: solvent-free synthesis by mechanochemistry. *Liq. Cryst.*, 2014, **41** (12), 1743–1751. DOI: 10.1080/02678292.2014.950048.
12. Devadiga D., Ahipa T.N. Heterodimeric hydrogen bonded mesogens comprising pyridine moiety: a review. *Liq. Cryst. Rev.*, 2020, **8** (1), 1–47. DOI: 10.1080/21680396.2020.1816861.
13. Kang Y.-S., Kim H., Zin W.-C. Phase behaviour of hydrogen-bonded liquid crystalline complexes of alkoxycinnamic acids with 4,4'-bipyridine. *Liq. Cryst.*, 2001, **28** (5), 709–715. DOI:10.1080/02678290010025855.
14. Dewar M.J.S., Riddle R.M. Factors influencing the stabilities of nematic liquid crystals. *Am. Chem. Soc.*, 1975, **97** (23), 6658–6662. DOI:10.1021/ja00856a010.
15. Sharma S.V., Patel R.B. Dependence of mesomorphism on molecular rigidity of chalconyl liquid crystals with two phenyl rings. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2016, **637** (1), 19–27. DOI: 10.1080/15421406.2016.1190502.
16. Paterson D.A., Walker R., Abberley J.P., Forestier J., Harrison W.T.A., Storey J.M.D., Pocięcha D., Gorecka E., Imrie C.T. Azobenzene-based liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase. *Liq. Cryst.*, 2017, **44** (12–13), 1–19. DOI:10.1080/02678292.2017.1366075.
17. Klopov V.I., Syrбу S.A. Viscosity and statistical thermodynamic properties of 4-alkyloxy-4'-propyloxy-azoxybenzenes in the nematic and isotropic liquid states. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2000, **34** (5), 502–505. DOI: 10.1007/BF02827397.
18. Бурмистров В. А., Кузьмина С. А., Новиков И. В., Койфман О. И. Оптические свойства мезогенных 4-(2,3-эпоксипропокси)- и 4-пропилокси-4'-алкилоксиазоксибензолов // *Ж. общей химии*. 1998. Т. 68, № 8. С. 1344–1349. [Burmistrov V.A., Kuz'mina S.A., Novikov I.V., Koifman O.I. Optical properties of mesogenic 4-(2,3-epoxypropoxy)- and 4-propoxy-4'-alkoxyazoxybenzenes. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1998, **68** (8), 1283–1288].
19. Aronzon D., Levy E.P., Collings P.J., Chanishvili A., Chilaya G., Petriashvili G. Trans-cis isomerization of an azoxybenzene liquid crystal. *Liq. Cryst.*, 2007, **34** (6), 707–718. DOI:10.1080/02678290701267480.
20. Смирнова А. И., Солдатова К. М., Ежов А. В., Брагина Н. А., Гиричева Н. И., Усольцева Н. В. Экспериментальные и теоретические электронные спектры поглощения производных порфирина АЗВ-типа // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19, № 4. С. 25–37. [Smirnova A.I., Soldatova K.M., Ezhov A.V., Bragina N.A., Giricheva N.I., Usol'se-

- va N.V. Experimental and theoretical absorption spectra of A<sub>3</sub>B-type porphyrine derivatives. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (4), 25–37 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.25].
21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Program package Gaussian 09, Revision D.01.*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
  22. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Chem. Phys.*, 1993, **98** (7), 5648–5652. DOI:10.1063/1.464913.
  23. Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *Chem. Phys.*, 1989, **90** (2), 1007–1023. DOI: 10.1063/1.456153.
  24. Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *Chem. Phys.*, 1992, **96** (9), 6796–6806. DOI: 10.1063/1.462569.
  25. Vishnevskiy Yu.V., Zhabanov Yu.A. New implementation of the first-order perturbation theory for calculation of interatomic vibrational amplitudes and corrections in gas electron diffraction. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2015, **633**, 012076. DOI: 10.1088/1742-6596/633/1/012076.
  26. Zhurko G.A., Zhurko D.A. *Chemcraft Program* – <http://www.chemcraftprog.com/>
  27. Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC): <http://www.ccdc.com.ac.uk>
  28. Demus D., Zaslavskiy H. Flüssige Kristalle in Tabellen. II. Leipzig: VEB, Deut. Verlag, 1984. 468 p.
  29. Halasz I., Mestrovic E., Cicak H., Mihalic Z., Vančik H. Solid-state reaction mechanisms in monomer–dimer interconversions of *p*-bromonitrosobenzene. Single-crystal-to-single-crystal photo dissociation and formation of new non-Van der Waals close contacts. *Org. Chem.*, 2005, **70** (21), 8461–8467. DOI: 10.1021/jo051236u.
  30. Fletcher D.A., Gowenlock B.G., Orrell K.G., Apperley D.C., Hursthouse M.B., Abdul Malik K.M. Structural investigations of C-nitrosobenzenes. Part 3. Solid-state and solution <sup>13</sup>C NMR studies, and crystal structure of E-(4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO)<sub>2</sub>. *J. Chem. Res. (S)*, 1999, **3**, 202–203. DOI: 10.1039/a809836k.
  31. Halasz I., Biljan I., Novak P., Meštrović E., Plavec J., Mali G., Smrečki V., Vančik H. Cross-dimerization of nitrosobenzenes in solution and in solid state. *J. Mol. Struct.*, 2009, **918** (1–3), 19–25. DOI: 10.1016/j.molstruc.2008.07.035.
  32. Fletcher D.A., Gowenlock B.G., Orrell K.G., Šik V., Hibbs D.E., Hursthouse M.B., Malik K.M.A. 4-Iodonitrosobenzene. Structural and spectroscopic studies of the monomeric solid and of previously unreported dimers. *Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1996, **2** (2), 191–197. DOI: 10.1039/p29960000191.

#### Вклад авторов:

<sup>1</sup>Гиричева Н. И. – разработка концепции научной работы, консультация по вопросам планирования, методологии и реализации исследования, написание текста статьи.

<sup>2</sup>Лебедев И. С. – проведение исследований, обзор публикаций по теме статьи, обработка расчетных данных, подготовка иллюстраций.

<sup>3</sup>Федоров М. С. – проведение исследований, подготовка иллюстраций, редактирование текста статьи.

#### Contribution of the authors:

<sup>1</sup>Giricheva N.I. – development of the concept of scientific work, consultation on planning, methodology and research implementation, writing the text of the article.

<sup>2</sup>Lebedev I.S. – conducting research, reviewing publications on the topic of the article, processing calculated data, preparing illustrations.

<sup>3</sup>Fedorov M.S. – conducting research, preparing illustrations, editing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

<sup>1</sup><https://orcid.org/0000-0001-7064-0693>

<sup>2</sup><https://orcid.org/0000-0003-3017-4186>

<sup>3</sup><https://orcid.org/0000-0003-4945-2967>

Поступила 16.09.2021, одобрена 5.10.2021, принята 9.10.2021  
Received 16.09.2021, approved 5.10.2021, accepted 9.10.2021