

Химия

Научная статья
УДК 532.783

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ Н-КОМПЛЕКСЫ 4-н-ПРОПИЛОКСИКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ
С 4,4'-АЗОПИРИДИНОМ И 4,4'-ДИТИОПИРИДИНОМ: ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ
И МЕЗОМОРФНЫХ СВОЙСТВ

М. С. Федоров^{1*}, И. А. Филиппов¹, Н. И. Гиричева¹, С. А. Сырбу^{2,3}, М. Р. Киселев⁴

¹Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

²Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Иваново, Россия

³МИРЭА-Российский технологический университет, Москва, Россия

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 6.04.2022

Одобрена 25.04.2022

Принята 29.04.2022

Ключевые слова:

жидкие кристаллы,
мезоморфизм,
супрамолекулярные
комплексы,
водородная связь,
замещенные коричные
кислоты,
азопиридин,
дитиопиридин,
квантово-химические
расчеты,
DFT,
ИК спектроскопия,
фазовые переходы

АННОТАЦИЯ

Выполнено экспериментальное и теоретическое исследование строения и мезоморфных свойств супермолекул (Н-комплексов), образованных 4-н-пропилоксикоричной кислотой (А) с 4,4'-азопиридином и 4,4'-дитиопиридином (В), показана взаимосвязь мезоморфных свойств с особенностями строения Н-комплексов. С помощью методов квантовой химии (DFT) и ИК-спектроскопии установлено, что в результате самоорганизации в системах с молярным соотношением компонентов 2:1 (кислота : производное пиридина) образуются Н-комплексы состава А...В...А. При этом геометрическая форма Н-комплексов определяется формой центральных молекул – 4,4'-азопиридина и 4,4'-дитиопиридина. Молекулярные комплексы с 4,4'-азопиридином имеют стержнеобразное строение, замена центральной азо-группы немезогенного компонента комплекса на дитио-группу приводит к изменению геометрической формы Н-комплекса на ангулярную (V-образную). Рассчитаны энергии комплексообразования и характеристики образующихся межмолекулярных водородных связей в Н-комплексах. Оценена геометрическая анизотропия комплексов. Экспериментальными методами (дифференциальная сканирующая калориметрия и поляризационная оптическая микроскопия) установлено наличие мезоморфных свойств у Н-комплекса на основе 4,4'-азопиридина и их отсутствие у Н-комплекса на основе 4,4'-дитиопиридина. С помощью экспериментальных и теоретических методов показано, что прочность образующихся водородных связей N...O–H в обоих комплексах сопоставима. В то же время замена мостиковой группы –N=N– на –S–S– немезоморфного компонента Н-комплекса оказывает влияние не только на его геометрию, но и на жидкокристаллические свойства.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.3.26

Для цитирования:

Федоров М. С., Филиппов И. А., Гиричева Н. И., Сырбу С. А., Киселев М. Р. Супрамолекулярные Н-комплексы 4-н-пропилоксикоричной кислоты с 4,4'-азопиридином и 4,4'-дитиопиридином: взаимосвязь структуры и мезоморфных свойств // Жидк. крист. и их практич. использ. 2022. Т. 22, № 3. С. 26–37.

*Адрес для переписки: fms1989@mail.ru

© Федоров М. С., Филиппов И. А., Гиричева Н. И., Сырбу С. А., Киселев М. Р., 2022

Chemistry

Research Article

SUPRAMOLECULAR H-COMPLEXES OF 4-*n*-PROPYLOXYCINNAMIC ACID WITH
4,4'-AZOPYRIDINE AND 4,4'-DITHIOPYRIDINE:
STRUCTURE – MESOMORPHIC PROPERTIES RELATIONSHIP

M. S. Fedorov^{1*}, I. A. Filippov¹, N. I. Giricheva¹, S. A. Syrбу^{2,3}, M. R. Kiselev⁴

¹Ivanovo State University, Ivanovo, Russia

²Ivanovo Fire and Rescue Academy, Ivanovo, Russia

³MIREA-Russian Technological University, Moscow, Russia

⁴A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 6 April 2022

Approved 25 April 2022

Accepted 29 April 2022

Key words:

liquid crystals,
mesomorphism,
supramolecular complexes,
hydrogen bond,
substituted cinnamic acids,
azopyridine,
dithiopyridine,
quantum chemical calculations,
DFT,
FTIR spectroscopy,
phase transitions

An experimental and theoretical study of the structure and mesomorphic properties of supermolecules (H-complexes) formed by 4-*n*-propyloxycinnamic acid (A) with 4,4'-azopyridine and 4,4'-dithiopyridine (B) has been carried out. The relationship between mesomorphic properties and structural features of H-complexes was shown. Using quantum chemistry (DFT) and FTIR spectroscopy methods, it was shown that as a result of self-organization in systems with a molar ratio of components 2:1 (acid : pyridine derivative), H-complexes of the composition A...B...A are formed. The geometric shape of the H-complexes is determined by the shape of the central molecules – 4,4'-azopyridine and 4,4'-dithiopyridine. Molecular complexes with 4,4'-azopyridine have a rod-like structure, replacing the central azo group of the non-mesogenic H-complex component with a dithio group leads to a change in the H-complex geometric shape to an angular (V-shaped) one. The energies of H-complex formation and the characteristics of the formed intermolecular hydrogen bonds have been calculated. The geometric anisotropy of the H-complexes is estimated. With the help of experimental methods (differential scanning calorimetry and polarizing optical microscopy), the presence of mesomorphic properties of the H-complex based on 4,4'-azopyridine and their absence in the H-complex based on 4,4'-dithiopyridine was shown. Using experimental and theoretical methods, it has been shown that the strength of the formed N...O–H hydrogen bonds in both complexes is comparable. Thus, the replacement of the –N=N– bridging group by –S–S– of the non-mesogenic component of the H-complex affects not only its geometry, but also the liquid-crystal properties.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.3.26

For citation:

Fedorov M.S., Filippov I.A., Giricheva N.I., Syrбу S.A., Kiselev M.R. Supramolecular H-complexes of 4-*n*-propyloxycinnamic acid with 4,4'-azopyridine and 4,4'-dithiopyridine: structure – mesomorphic properties relationship. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (3), 26–37 (in Russ.).

*Corresponding author: fms1989@mail.ru

© Fedorov M.S., Filippov I.A., Giricheva N.I., Syrбу S.A., Kiselev M.R., 2022

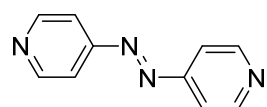
Введение

Самоорганизующиеся жидкие кристаллы, основанные на комплементарных взаимодействиях *n*-замещенных бензойных и коричных кислот, а также производных пиридина достаточно широко исследуются [1–12]. Добавление к мезоморфным бензойным и коричневым кислотам анизотропных компонентов с пиридинными фрагментами приводит к формированию молекулярных комплексов со значительно отличающимися от исходных кислот жидкокристаллическими свойствами. Подобные структурные элементы встречаются в различных супрамолекулярных жидких кристаллах, в том числе и полимерных [13, 14].

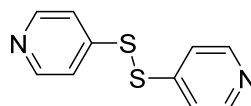
Соединения с двумя пиридинными группами (4,4'-бипиридин и его аналоги с различными мостиковыми группами) могут быть использованы как бифункциональные акцепторы Н-связи, за счет

чего геометрическая анизотропия образованного Н-комплекса значительно увеличивается. Обзор работ [15–17] показал, что изученные системы на основе 4,4'-бипиридина, 1,2-бис(4-пиридил)этилена и 1,2-бис(4-пиридил)этана с 4-алкил- и 4-алкилоксибензойными или 4-алкилоксикоричными кислотами могут демонстрировать устойчивые мезофазы, которые не наблюдаются для каждого из отдельных компонентов. В некоторых случаях молекулярные комплексы демонстрируют типы мезофаз, не характерные для исходных мезогенов.

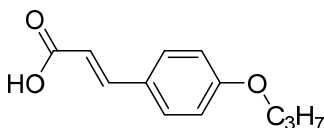
Цель данной работы – определение влияния природы немезогенного фрагмента Н-комплекса на его строение и возможность индуцировать мезофазу. Для этого изучено строение и мезоморфные свойства молекулярных комплексов 4,4'-азопиридина и 4,4'-дитиопиридина с 4-*n*-пропилоксикоричной кислотой (рис. 1).



4,4'-азопиридин (АП)



4,4'-дитиопиридин (ТП)



4-*n*-пропилоксикоричная кислота (3-АОКК)

Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений

Fig. 1. Structural formulas of the studied compounds

Накопление данных по взаимосвязи между структурой и проявляемыми мезоморфными свойствами различных типов Н-комплексов позволит выработать принципы управляемого процесса получения новых мезогенов с заданными свойствами за счет самоорганизации компонентов системы.

Эксперимент

Индивидуальные соединения (4-*n*-пропилоксикоричная кислота, 4,4'-дитиопиридин или 4,4'-азопиридин) в твердом виде смешивали в молярном

соотношении 2:1. Полученную смесь растворяли в ацетоне при перемешивании, после чего растворитель был удален при атмосферном давлении и комнатной температуре. Полученные кристаллы вакуумировали. Вакуумирование проводилось для удаления остатков растворителя в кристаллической фазе до постоянной массы соединений. Для приготовления образцов были использованы коммерческие препараты (*Aldrich*), чистота которых составляла 99 %, препараты использовали без предварительной очистки.

Эксперименты ДСК выполняли с помощью дифференциального сканирующего калориметра *DSC TA Q100* в интервале температур 20–200 °С в атмосфере Ar. Масса образцов составляла 3–4 мг. Применялся режим нагрев – охлаждение со скоростью прямого и обратного процессов 2,5 °С/мин (в некоторых случаях скорость уменьшалась до 1 °С/мин). Точность измерения температуры составляла $\pm 0,01$ °С.

ИК-спектры индивидуальных соединений, а также их Н-комплексов при молярном соотношении компонентов 2:1 регистрировались при комнатной температуре на ИК-Фурье спектрометре *Nicolet 6700*. Индивидуальные соединения, а также полученные на их основе Н-комплексы спрессовывались в таблетки с *KBr*.

Исследования мезоморфных свойств проводилось с использованием поляризационного микроскопа *Nikon Eclipse Ci-POL (Diascopic/Episcopic illumination)* с видеокамерой и термостолком, который работает в широком интервале температур (до 350 °С) и длительное время поддерживает заданную температуру. Градуировку термопары термостолка проводили по реперным веществам. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,1$ °.

Детали квантово-химических расчетов

В работе использован метод *DFT* в сочетании с функционалом *B97D* [18] и базисом *6-311++G*** [19]. Выбранный функционал учитывает

дисперсионное взаимодействие, что особенно важно при теоретических исследованиях рассматриваемых объектов, способных к образованию нековалентно-связанных Н-комплексов. При выполнении расчетов был использован программный пакет *Gaussian09* [20], для визуализации результатов расчетов – программа *ChemCraft* [21].

Результаты и их обсуждение

Геометрическое строение и фазовые переходы в индивидуальных соединениях

Молекулы 4,4'-азопиридина и 4,4'-дитиопиридина находятся в центральной части предполагаемых Н-комплексов и задают их общую геометрическую конфигурацию. Геометрическая форма Н-комплексов, так же, как и их структурная жесткость, во многом определяют наличие мезоморфных свойств исследуемых систем, тип мезофазы, ее температурные характеристики. Была выполнена оптимизация геометрического строения свободных индивидуальных молекул, расчет их частот колебаний. Полученные результаты сопоставлены со структурами, стабилизированными в кристалле (Кембриджская кристаллографическая база данных [22]).

На рисунке 2 приведено геометрическое строение молекул 4,4'-азопиридина и 4,4'-дитиопиридина, полученное с помощью метода *DFT(B97D)/6-311++G***.

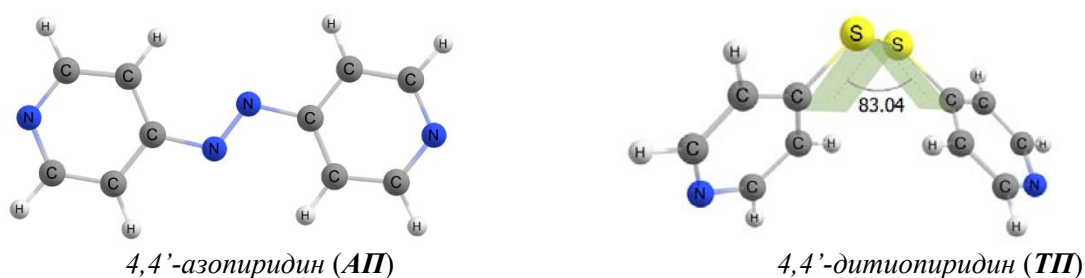


Рис. 2. Геометрическое строение молекул 4,4'-азопиридина и 4,4'-дитиопиридина (*DFT(B97D)/6-311++G***)

Fig. 2. Geometrical structure of 4,4'-azopyridine and 4,4'-dithiopyridine molecules (*DFT(B97D)/6-311++G***)

Из рисунка 2 видно, что рассматриваемые молекулы имеют различное геометрическое строение. Молекула 4,4'-азопиридина имеет копланарную конфигурацию – все ее атомы лежат в одной плоскости. Молекула 4,4'-дитиопиридина имеет сложное ангу-

лярное строение – пиридиновые фрагменты лежат в разных плоскостях, угол между связями C–S составляет около 83°. Отметим, что структуры молекул, стабилизированные в кристалле [22–24] имеют аналогичное геометрическое строение.

Относительную жесткость двух молекул можно оценить, анализируя потенциальную функцию внутреннего вращения вокруг центральных связей мостиковых групп $-N=N-$ и $-S-S-$. Известно, что вращение относительно двойных связей по сравнению с одинарными затруднено, кроме того, такой процесс в молекуле 4,4'-азопиридина приводит к нарушению π -сопряжения. В результате оцененный с помощью методов квантовой химии барьер на потенциальной функции, соответствующей *транс-цис* переходу, составляет около 40 ккал/моль [25]. Аналогичная потенциальная

функция для молекулы 4,4'-дитиопиридина представлена на рис. 3.

Очевидно, что 4,4'-дитиопиридин является менее структурно жесткой молекулой по сравнению с 4,4'-азопиридином. Форма ПФВВ показывает, что молекула 4,4'-дитиопиридина не может приобретать «линейную» структуру. Минимумы на ПФВВ соответствуют ангулярным энантиомерам. Данный факт в сочетании с неплоским строением и «нелинейной» формой молекулы может значительно сказаться на возможности Н-комплексов с серосодержащим фрагментом индуцировать мезофазу.

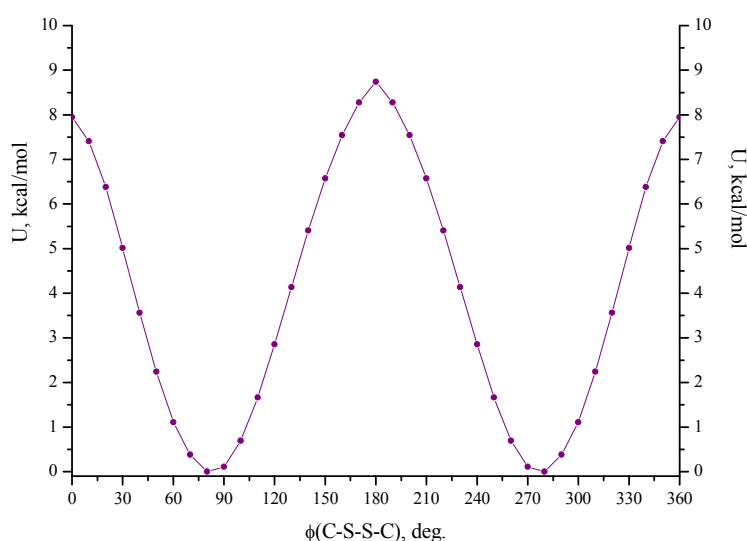


Рис. 3. Потенциальная функция внутреннего вращения фрагментов молекулы **ТП** вокруг связи S–S

Fig. 3. Potential function of internal rotation of the **TP** molecule fragments around S–S bond

Молекулы 4-*н*-алкилоксикоричных кислот в кристалле существуют в виде циклических димеров [26, 27]. Геометрическое и электронное строение кислот и их циклических димеров, а также энергия димеризации на примере 4-*н*-пропилоксикоричной кислоты были определены нами с помощью метода *DFT(B97D)/6-311++G*** ранее [28, 29].

С помощью метода ДСК были определены температуры фазовых переходов индивидуальных соединений. На ДСК кривых 4,4'-азопиридина и 4,4'-дитиопиридина присутствует пики, соответствующие их температурам плавления. ДСК кривая мезогенной 4-*н*-пропилоксикоричной кислоты со-

держит информацию о температурах фазовых переходов кристалл – мезофаза и мезофаза – изотропная жидкость (табл. 1).

Таблица 1. Температуры фазовых переходов индивидуальных соединений

Table 1. Phase transition temperatures of individual compounds

	Cr	N	Iso
АП	• –	• 105,69	•
ТП	• –	• 75,50	•
3-АОКК	• 167,19	• 184,5	•

Квантово-химическое моделирование Н-комплексов и характеристики межмолекулярных водородных связей

Было выполнено квантово-химическое моделирование геометрического строения Н-комплексов между производными пиридина и 4-*n*-про-

пилоксикоричной кислоты состава 1:2 соответственно, а также рассчитаны колебательные спектры и выполнен анализ распределения электронной плотности в полученных структурах. Оптимизированные структуры Н-комплексов, а также «длина» l , «ширина» d и соотношение l/d показаны на рис. 4.

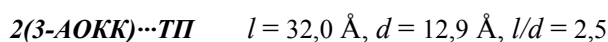
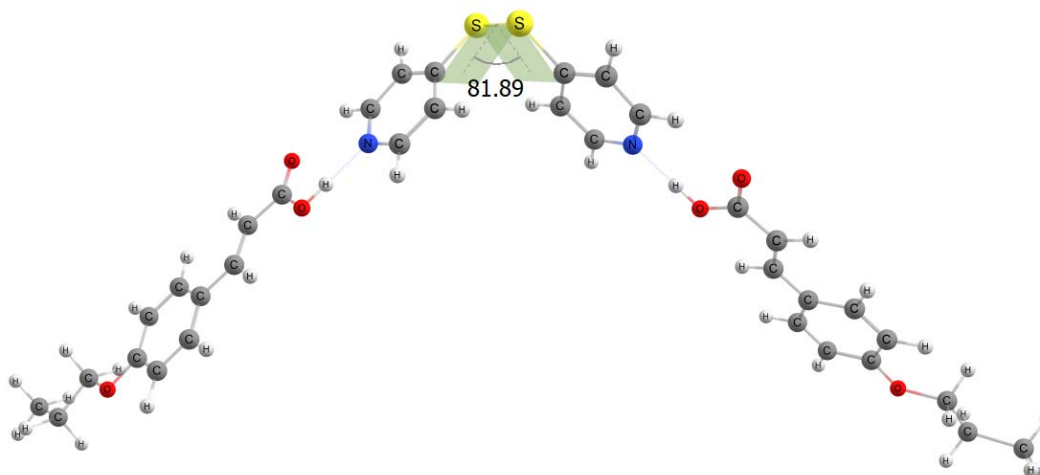
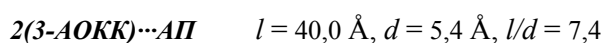
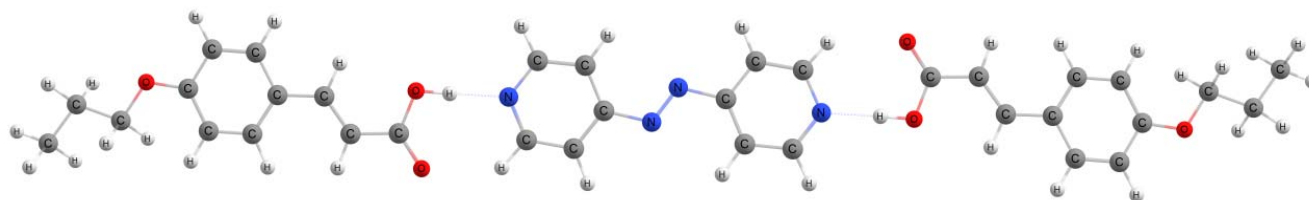


Рис. 4. Геометрическое строение Н-комплексов $2(3\text{-}AOKK)\cdots AP$ и $2(3\text{-}AOKK)\cdots TP$

Fig. 4. Geometrical structure of H-complexes: $2(3\text{-}AOKK)\cdots AP$ and $2(3\text{-}AOKK)\cdots TP$

Из рисунка 4 видно, что геометрическая форма Н-комплексов значительно отличается. Так как по причине ангулярного строения молекулы **ТП** структура ее Н-комплекса с **3-АОКК** также «нелинейна», соотношения l/d для него значительно меньше, чем для комплекса $2(3\text{-}AOKK)\cdots AP$, для которого эта величина позволяет потенциально отнести его к каламитным мезогенам. При этом Н-комплекс $2(3\text{-}AOKK)\cdots TP$ может быть отнесен к V- или бананообразным структурам [30–33] и индуцирование термотропной мезофазы для него также возможно.

Стабилизация структур как «линейного», так и ангулярного Н-комплексов происходит за счет образования двух водородных связей $O\cdots H\cdots N$ между молекулами **3-АОКК** и пиридиновых фрагментов молекул **АП** и **ТП**. Помимо этого наблюдается взаимодействие кислорода карбоксильных групп в молекулах **3-АОКК** с водородом пиридинового фрагмента молекул **АП** и **ТП** [$r(C=O)\cdots H = 2,384 \text{ \AA}$ ($2(3\text{-}AOKK)\cdots AP$) и $2,369 \text{ \AA}$ ($2(3\text{-}AOKK)\cdots TP$)], расстояния между которыми меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н и О.

Были определены характеристики образующихся межмолекулярных связей, а также рассчитаны энергии комплексообразования и межмолекулярного взаимодействия как для рассматриваемых Н-комплексов, так и для циклического димера **3-АОКК**. Так как в исследуемых системах возможна конкуренция водородных связей (теоретически могут образовываться либо Н-комплексы, либо димеры **3-АОКК** и отдельные молекулы **АП** или **ТП**), важно оценить, по какому пути пойдет процесс самоорганизации.

Энергия комплексообразования определялась по формуле (на примере Н-комплекса **2(3-АОКК)···АП**):

$$E_{\text{комп.}} = E_{2(3-АОКК) \cdots АП} - 2E_{3-АОКК} - E_{АП},$$

где E_i – полные электронные энергии Н-комплекса **2(3-АОКК)···АП** и его компонентов, соответствующие оптимизированным геометрическим параметрам.

Энергия межмолекулярного взаимодействия $E_{\text{ММВ}}$ в комплексах (табл. 2) рассчитана по той же формуле, однако величины E_i соответствовали геометрическим конфигурациям компонентов, которые они имеют в Н-комплексе.

Из таблицы следует, что водородные связи в Н-комплексах **2(3-АОКК)···АП** и **2(3-АОКК)···ТП** прочнее, чем в циклических димерах **3-АОКК···3-АОКК**. Энергия комплексообразования и межмолекулярного взаимодействия, которые могут быть использованы для оценки силы водородных связей, значительно ниже для циклического димера **3-АОКК**. При этом энергии комплексообразования и межмолекулярного взаимодействия двух Н-комплексов близки. Разница в $E_{\text{ММВ}}$ составляет менее 1 ккал/моль. Таким образом, в рассматриваемых двухкомпонентных системах наиболее вероятным является процесс образования Н-комплексов.

Таблица 2. Энергии образования Н-комплексов и основные характеристики межмолекулярных водородных связей в них

Table 2. The complexation energy and main characteristics of intermolecular H-bonds

Н-комплекс	$-E_{\text{комп.}}$, ккал/моль	$-E_{\text{ММВ.}}$, ккал/моль	$r(\text{H} \cdots \text{Ac})^*$, Å	$r(\text{O}-\text{H})$, Å	$\angle \text{O}-\text{H} \cdots \text{Ac}$, °	$\Delta\nu_{\text{O}-\text{H}}^{**}$, см ⁻¹
2(3-АОКК)···АП	23,2	26,2	1,740	1,009	178,2	750 738
2(3-АОКК)···ТП	23,9	27,1	1,732	1,010	179,1	773 762
циклический димер 3-АОКК···3-АОКК [29]	17,0	20,5	1,637	1,011	177,6	700 808

Примечание: *Ac – акцептор водородной связи (атом N или O), **разница между расчетными частотами валентного колебания О–Н в мономере кислоты (3700 см⁻¹) и в Н-комплексах

Анализ ИК-спектров исследуемых систем

Доказательство образования Н-комплексов из индивидуальных соединений основано на анализе ИК- спектров индивидуальных соединений и полученных двухкомпонентных систем.

ИК-спектры индивидуальных соединений хорошо согласуются с ИК-спектрами из базы данных *NIST* [34] и *SDBS* [35], что подтверждает достаточную чистоту используемых препаратов. Следует отметить, что в ИК-спектре 4-*n*-пропилоксикоричной кислоты (**3-АОКК**) наблюдаются две полосы при 2592 и 2690 см⁻¹. Аналогичные полосы появляются в ИК-спектрах карбоновых кислот, формирующих циклические димеры. В литературе нет единого мнения о природе полос в этой части спектра.

Возникновение полос объясняется либо взаимодействием двух локализованных валентных колебаний $\nu(\text{O}-\text{H})$, резонансом Ферми (В-полосы) между валентными и плоскими деформационными колебаниями О–Н, а также между валентными колебаниями $\nu(\text{O}-\text{H})$ и близкими по энергии комбинационными колебаниями, взаимодействием высокочастотного колебания О–Н с низкочастотным колебанием $\text{H} \cdots \text{O}$, влиянием ангармонизма валентных колебаний во фрагментах $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$, либо наличием всех этих явлений одновременно [29, 36–39].

ИК-спектры исследуемых молекулярных комплексов **2(3-АОКК)···АП** и **2(3-АОКК)···ТП** показаны на рис. 5 в сравнении с ИК-спектром **3-АОКК**, который относится к циклическим диме-

рам с двумя водородными связями. Во всех ИК-спектрах полоса при 3060 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям С–Н фенильных и пиридиновых фрагментов молекул. Более низкие значения имеют частоты валентных колебаний С–Н заместителей $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, которым соответствуют полосы в диапазоне $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$.

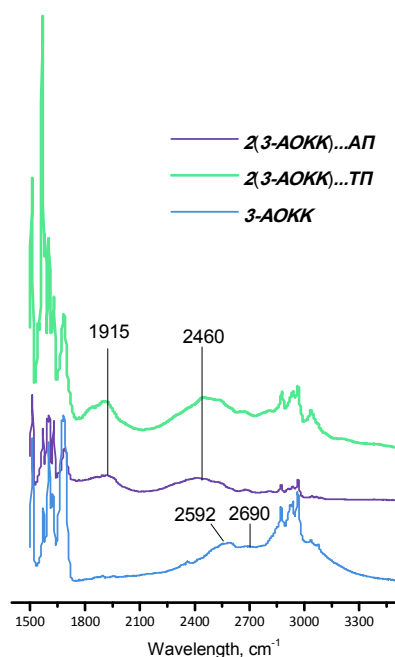


Рис. 5. ИК-спектры димера **3-AOCC** и Н-комплексов **2(3-AOCC)...TP** и **2(3-AOCC)...AP**

Fig. 5. IR spectra of **3-AOCC** dimer and the H-complexes **2(3-AOCC)...AP** and **2(3-AOCC)...TP**

В ИК-спектре **3-AOCC** отсутствие полос при 1740 см^{-1} и 3500 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{O}-\text{H})$ мономера кислоты, указывает на то, что все молекулы кислоты связаны в димерные Н-комплексы. Широкие полосы при ≈ 2450 и 1900 см^{-1} характерны для ИК-спектров Н-комплексов ароматических карбоновых кислот с пиридином и его производными [40–43]. В научной литературе встречаются различные отнесения данных полос к определенным типам колебаний в аналогичных Н-комплексах с водородной связью $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$. Предполагается, что одной из причин их возникновения является резонанс Ферми между частотой валентного колебания $\text{O}-\text{H}$ и комбинационной полосой в Н-комплексе. Другое предположение состоит в том, что потенциальная функция движения протона в фрагменте $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ имеет двой-

ной минимум, первый минимум определяет значение частоты растяжения $\text{O}-\text{H}$ [41,42]; а второй определяет частоту $\text{H}-\text{N}$ [43]. Наличие данных полос в спектрах **2(3-AOCC)...AP** и **2(3-AOCC)...TP** (рис. 5) подтверждает образование водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ между компонентами системы, а, следовательно, и образование рассматриваемых Н-комплексов.

Кроме того, волновые числа, соответствующие этим двум полосам в изучаемых Н-комплексах, могут быть использованы для оценки относительной силы образующихся ВС в них – чем ниже частота $\nu(\text{O}-\text{H})$ и выше частота при $\approx 1900\text{ см}^{-1}$, тем прочнее водородная связь. Из рис. 5 видно, что максимумы полос в ИКС обоих Н-комплексов практически совпадают (≈ 2460 и 1915 см^{-1}), что свидетельствует о почти одинаковой прочности водородных связей $\text{N}\cdots\text{O}-\text{H}$ и подтверждается данными табл. 2.

Фазовые переходы и мезоморфные свойства Н-комплексов **2(3-AOCC)...AP** и **2(3-AOCC)...TP**

Мезоморфные свойства синтезированных комплексов исследовались методами ДСК и поляризационной термомикроскопии в режимах нагревания и охлаждения.

Для Н-комплекса **2(3-AOCC)...AP** в температурном интервале $159,96\text{--}166,70\text{ }^\circ\text{C}$ были зарегистрированы характерные текстуры мезофазы. На рис. 6 приведены текстуры нематической фазы, проявляющиеся как в режиме нагревания (а), так и в режиме охлаждения (б). Таким образом, показано, что Н-комплекс **2(3-AOCC)...AP** обладает мезоморфными свойствами в указанном температурном интервале. Отметим, что температура фазового перехода $T_{\text{Cr}\rightarrow\text{LC}}$ данного Н-комплекса является самой высокой в ряду ранее полученных нами Н-комплексов **3-AOCC** с 4,4'-бипиридином и 1,2-бис(4-пиридил)этаном [29]. Указанные Н-комплексы обладают различной структурной жесткостью, зависящей от центральной молекулы – 4,4'-азопиридина, 4,4'-бипиридина или 1,2-бис(4-пиридил)этана. Наиболее структурно жесткой молекулой является молекула 4,4'-азопиридина. В ней затруднено вращение вокруг связи $-\text{N}=\text{N}-$ и вокруг связи $-\text{C}_{\text{pyr}}-\text{N}=\text{N}-$ в первую очередь за счет π -сопряжения между пиридиновыми кольцами и р_π-орбиталями атомов азота мостиковой группы [25]. Поэтому разупорядочность в кристаллической фазе комплекса с 4,4'-азопиридином достигается при более высоких температурах.

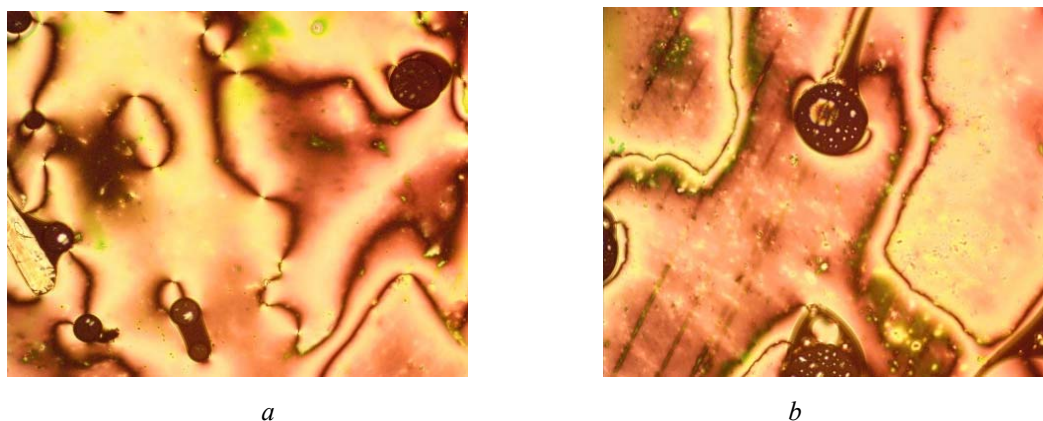


Рис. 6. Текстуры нематической фазы Н-комплекса **2(3-АОКК)···АП**, зарегистрированные при нагревании 162 °С (а) и охлаждении 158 °С (b)

Fig. 6. The textures of the nematic phase of **2(3-AOCA)···AP** H-complex recorded on heating $T = 162\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) and cooling $T = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b)

Кривая ДСК для Н-комплекса **2(3-АОКК)···ТП** также показывает наличие нескольких фазовых переходов в процессе нагревания и охлаждения, однако, наблюдение текстур в поляризационном микроскопе показало, что все переходы соответствуют полиморфным превращениям в кри-

сталле и дальнейшему его плавлению в изотропную жидкость. Текстуры, характерные для ЖК-фаз, обнаружены не были. На рис. 7 приведены текстуры в поляризационном микроскопе для Н-комплекса **2(3-АОКК)···ТП** при различных температурах.

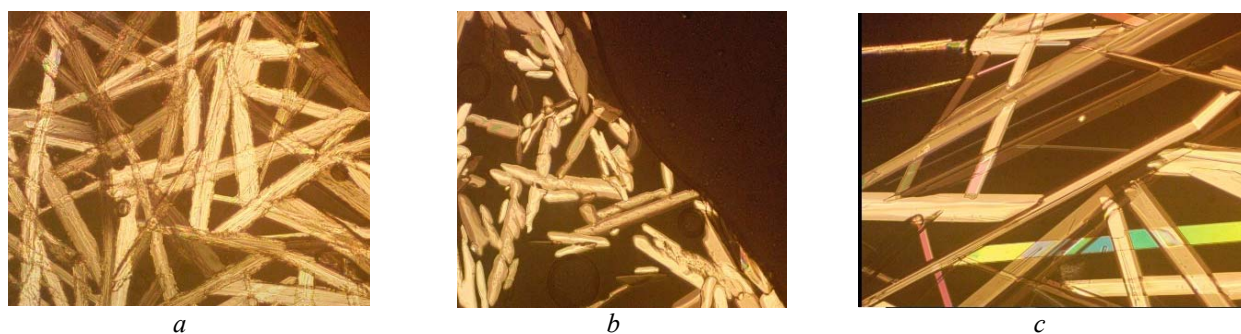


Рис. 7. Микрофотографии текстур Н-комплекса **2(3-АОКК)···ТП** при нагревании 110 °С (а), 150 °С (b) и охлаждении 84 °С (с), поляризаторы скрещены

Fig. 7. Texture microphotographs of the H-complex **2(3-AOCA)···TP**: at heating 110 °С (a), 150 °С (b) and on cooling 84 °С (c), crossed polarizers

Выводы

Таким образом, в рамках работы с помощью экспериментальных и теоретических методов показано, что в исследуемых системах на основе мезогенной 4-*n*-пропилоксикоричной кислоты и немезогенных 4,4'-азопиридина или 4,4'-дитиопиридина состава 2:1 соответственно формируются Н-комп-

лексы с межмолекулярными водородными связями типа $\text{N}\cdots\text{O}-\text{H}$.

Показана прямая взаимосвязь геометрического и электронного строения центральных молекул Н-комплексов (4,4'-азопиридина и 4,4'-дитиопиридина) с возможностью Н-комплексов проявлять мезоморфные свойства. 4,4'-Дитиопиридин, находясь в центре Н-комплекса, наделяет его

аналогичными структурными характеристиками. Безусловно, одной из причин отсутствия ЖК-фазы у комплекса **2(3-АОКК)---ТП** является его ангулярное 3D строение, ослабляющее боковые взаимодействия и не дающее возможности супермолекулам укладываться в слои.

Благодарность. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00231); квантово-химические расчеты выполнены при поддержке Минобрнауки РФ (проект № FZZM-2020-0006).

Acknowledgments. This work was supported by the Russian Science Foundation (grant number 20-73-00231); quantum chemical calculations were supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FZZM-2020-0006).

Список источников / References

1. Cheng X.H., Gao H.F. Hydrogen bonding for supramolecular liquid crystals. *Hydrogen Bonded Supramolecular Materials. Lecture Notes in Chemistry* / Eds. by Z.T. Li, L.Z. Wu. Springer-Verlag Berlin, 2015, **88**, Ch. 5, 133–183. DOI: 10.1007/978-3-662-45780-1_5.
2. Kato T. Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures. *Science*, 2002, **295** (5564), 2414–2418. DOI: 10.2307/3076161.
3. Kato T. Hydrogen-bonded liquid crystals: molecular self-assembly for dynamically functional materials. *Structure and Bonding* / Ed. M. Fujita. Springer: Berlin, 2000, **96**, 95–146. DOI: 10.1007/3-540-46591-X_4.
4. Willis K., Luckhurst J.E., Price D.J., Frechet J.M.J., Kihara H., Kato T., Ungar G., Bruce D.W. On the mesomorphism of hydrogen bonded complexes formed between decyloxystilbazole and phthalic acid. *Liq. Cryst.*, 1996, **21** (4), 585–587. DOI: 10.1080/02678299608032867.
5. Price D.J., Adams H., Bruce D.W. Mesomorphism induced by hydrogen bonding between complementary components. Crystal and molecular structure of the adduct between 4-phenylbenzoic acid and 4-cyano-4'-stilbazole. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, 1996, **289** (1), 127–140. DOI: 10.1080/10587259608042317.
6. Kihara H., Kato T., Uryu T., Ujiie S., Kumar U., Frechet J.M.J., Bruce D.W., Price D.J. Supramolecular ferroelectric liquid crystals. Hydrogen-bonded complexes between benzoic acids and chiral stilbazoles. *Liq. Cryst.*, 1996, **21** (1), 25–30. DOI: 10.1080/02678299608033792.
7. Kato T., Kihara H., Kumar U., Uryu T., Fréchet J.M.A. Liquid-crystalline polymer network built by molecular self-assembly through intermolecular hydrogen bonding. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1994, **33** (15–16), 1644–1645. DOI: 10.1002/ANIE.199416441.
8. Kato T., Adachi H., Fujishima A., Frechet J.M.J. Self-assembly of liquid-crystalline complexes having angular structures through intermolecular hydrogen-bonding. *Chem. Lett.*, 1992, **21** (2), 265–268. DOI: 10.1246/CL.1992.265.
9. Kato T., Frechet J.M.J. Stabilization of a liquid-crystalline phase through noncovalent interaction with a polymer side-chain. *Macromolecules*, 1989, **22** (9), 3818–3819. DOI: 10.1021/MA00199A060.
10. Antipin I.S., Alifimov M.V., Arslanov V.V., Buri-
lov V.A., Vatsadze S.Z., Voloshin Ya.Z., Volcho K.P., Gorbachuk V.V., Gorbunova Yu.G., Gromov S.P., Dudkin S.V., Zaitsev S.Yu., Zakharova L.Ya., Zigan-
shin M.A., Zolotukhina A.V., Karakhanov E.A., Kali-
nina M.A., Kashapov R.R., Koifman O.I., Konova-
lov A.I., Korenev V.S., Maksimov A.L., Mamardash-
vili N.Zh., Mamardashvili G.M., Martynov A.G., Mus-
tafina A.R., Nugmanov R.I., Ovsyannikov A.S., Pad-
nya P.L., Potapov A.S., Selektor S.L., Sokolov M.N.,
Solovieva S.E., Stoikov I.I., Stuzhin P.A., Suslov E.V.,
Ushakov E.N., Fedin V.P., Fedorenko S.V., Fedoro-
va O.A., Fedorov Yu.V., Chvalun S.N., Tsivadze A.Yu.,
Shtykov S.N., Shurpik D.N., Shcherbina M.A., Ya-
kimova L.S. Functional supramolecular systems: design
and applications. *Russ. Chem. Rev.* 2021, **90** (8),
895–1107. DOI: 10.1070/RCR5011.
11. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койф-
ман О. И. Водородная связь в термотропных жидких
кристаллах. М. : Красанд, 2013. 352 с. [Burmist-
rov V.A., Alexandrijskiy V.V., Koifman O.I. Hydrogen
bonding in thermotropic liquid crystals. M. : Krasand,
2013. 352 p. (in Russ.)].
12. Александрийский В. В., Бурмистров В. А. Водород-
ная связь в системах каламитный жидкий кристалл –
немезоген // *Жидк. крист. и их практич. использ.*
2008. № 2. С. 5–21. [Alexandrijskiy V.V., Burmist-
rov V.A. Hydrogen bonding in calamitic liquid crystal –
non-mesogen systems. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2008,
(2), 5–21. (in Russ.)].
13. Cho C.M., Wang X., Li J.J., He C., Xu J. Synthesis and
self-assembly of halogen bond donor-spacer-hydrogen-
bond donor molecules: polymeric liquid crystals induced
by combination of intermolecular halogen- and hydro-
gen-bonding interactions. *Liq. Cryst.*, 2013, **40** (2), 185–
196. DOI: 10.1080/02678292.2012.735708.
14. Wolf J.R. Review: Main chain hydrogen-bonded liquid
crystalline polymers. *Liq. Cryst.*, 2014, **2** (1), 28–46.
DOI: 10.1080/21680396.2014.929984.

15. Kato T., Frechet J.M.J., Wilson Paul G., Saito T., Uryu T., Fujishima A., Jin Ch., Kaneuchi F. Hydrogen-bonded liquid crystals. Novel mesogens incorporating nonmesogenic bipyridyl compounds through complexation between hydrogen-bond donor and acceptor moieties. *Chem. Mater.*, 1993, **5** (8), 1094–1100.
DOI: 10.1021/cm00032a012.
16. 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.
17. Yoon-Sok Kang, Heesub Kim, Wang-Cheol Zin. Phase behaviour of hydrogen-bonded liquid crystalline complexes of alkoxybenzoic acids with 4,4'-bipyridine. *Liq. Cryst.*, 2001, **28** (5), 709–715.
DOI: 10.1080/02678290010025855.
18. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787–1799.
DOI: 10.1002/jcc.20495.
19. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 5639–5648.
DOI: 10.1063/1.438980.
20. 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 Inc.*, Wallingford CT, 2009.
21. Zhurko G.A., Zhurko D.A. *Chemcraft Program* – <http://www.chemcraftprog.com/>
22. Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) : <http://www.ccdc.com.ac.uk>.
23. Vaganova E., Wachtel E., Rozenberg H., Khodorkovsky V., Leitus G., Shimon L., Yitzchaik S. Photolysis of 4,4'-dithiodipyridine produces cyclo-octasulfur molecules: A basis for Au/S₈ microcrystalline systems. *Chem. Mater.*, 2004, **16** (21), 3976–3979.
DOI: 10.1021/cm048640e.
24. Hutchins K.M., Kummer K.A., Groeneman R.H., Reinheimer E.W., Sinnwell M.A., Swenson D.C., MacGillivray L.R. Thermal expansion properties of three isostructural co-crystals composed of isosteric components: interplay between halogen and hydrogen bonds. *CrystEngComm.*, 2016, **18** (43), 8354–8357.
DOI: 10.1039/c6ce01674j.
25. Гиричева Н. И., Лебедев И. С., Федоров М. С., Бубнова К. Е., Гиричев Г. В. Структурные аспекты процессов транс-цис-изомеризации азобензола, 4,4'-азопиридина и азоксибензола // *ЖСХ*. 2021. Т. 62, № 12. С. 2097–2108. [Giricheva N.I., Lebedev I.S., Fedorov M.S., Bubnova K.E., Girichev G.V. Structural aspects of trans–cis isomerization of azobenzene, 4,4'-azopyridine, and azoxybenzene. *Struct. Chem.*, 2021, **62** (12), 1976–1987.
DOI: 10.1134/S0022476621120179].
26. Bryan R.F., Hartley P. An X – ray study of the p-n-alkoxycinnamic acids. Part III. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, **69** (1–2), 47–70.
DOI: 10.1080/00268948108072688.
27. Chakraborty S., Joseph S., Desiraju G.R. Probing the crystal structure landscape by doping: 4-bromo, 4-chloro and 4-methylcinnamic acids. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018., **57** (30), 9279–9283.
DOI: 10.1002/anie.201801649.
28. Гиричева Н. И., Бубнова К. Е., Чернова Е. М., Федоров М. С., Сырбу С. А., Гиричев Г. В. Электронные спектры поглощения и межмолекулярная водородная связь в системах мезоген-немезоген // *ЖСХ*. 2020. Т. 61, № 10. С. 1614–1624. [Giricheva N.I., Bubnova K.E., Chernova E.M., Fedorov M.S., Syrbu S.A., Girichev G.V. Electronic absorption spectra and intermolecular hydrogen bonding in mesogen–nonmesogen systems. *Struct. Chem.*, 2020, **61** (10), 1530–1540. **DOI:** 10.1134/S0022476620100054].
29. Syrbu 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, *Mol. Liq.*, 2020, **305**, Article 112796, 6 p.
DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112796.
30. Hird M. Banana-shaped and other bent-core liquid crystals. *Liq. Cryst. Today*, 2005, **14** (2), 9–21.
DOI: 10.1080/14645180500274347.
31. Ros M.B., Serrano J.L., de la Fuente M.R., Folcia C.L. Banana-shaped liquid crystals: a new field to explore. *Mater. Chem.*, 2005, **15** (48), 5093–5098.
DOI: 10.1039/b504384k.
32. Quan Y.-Y., Wang D., He Q.-Q., Hu J.-W., Tian M., Wang X.-J., Jia Y.-G., Yao D.-S. V-shaped Schiff's base liquid crystals based on resorcinol: synthesis and characterization. *Liq. Cryst.*, 2019, 1–13.
DOI: 10.1080/02678292.2019.1679899.!

33. Ting T.X., Sarjadi M.S., Rahman M.L. Influences of central units and terminal chains on the banana-shaped liquid crystals. *Crystals*, 2020, **10** (10), Article 857, 42 p. DOI: 10.3390/cryst10100857.
34. NIST: National Institute of Standards and Technology. NIST Chemistry WebBook, SRD 2022, number 69. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
35. SDBS Web: <http://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan).
36. Giricheva N.I., Syrбу S.A., Bubnova K.E., Fedorov M.S., Kiselev M.R., Girichev G.V. H-complexes in the “4-*n*-alkoxybenzoic acid: 4-pyridyl 4'-*n*-alkoxybenzoate” system. IR spectroscopy and quantum chemical calculations. *Mol. Liq.*, 2019, **277** (1), 833–842. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.029.
37. Hu Y.J., Fu H.B., Bernstein E.R. IR plus vacuum ultraviolet spectroscopy of neutral and ionic organic acid molecules and clusters: acetic acid. *Chem. Phys.*, 2006, **125** (18), Article 184308. DOI: 10.1063/1.2378626.
38. Tolstorozhev G.B., Bel'kov M.V., Skorniyakov I.V., Bazyl O.K., Artyukhov V.Y., Mayer G.V., Shadyro O.I., Kuzovkov P.V., Brinkevich S.D., Samovich S.N. Infra-red spectroscopy of hydrogen bonds in benzoic acid derivatives. *Appl. Spectroscopy*, 2014, **81** (1), 109–117. DOI: 10.1007/s10812-014-9895-8.
39. Hosoya H., Tanaka J., Nagakura S. Ultraviolet absorption spectra of monomer and dimer of benzoic acid. *J. Mol. Spectr.*, 1962, **8** (1–6), 257–275. DOI: 10.1016/0022-2852(62)90027-9.
40. Parra M., Hidalgo P., Alderete J. New supramolecular liquid crystals induced by hydrogen bonding between pyridyl-1,2,4-oxadiazole derivatives and 2,5-thiophene dicarboxylic acid. *Liq. Cryst.*, 2005, **32** (4), 449–455. DOI: 10.1080/02678290500075142.
41. Paterson D.A., Martinez-Felipe A., Jansze S.M., Marcelis A.T.M., Storey J.M.D., Imrie C.T. New insights into the liquid crystal behaviour of hydrogen-bonded mixtures provided by temperature-dependent FTIR spectroscopy. *Liq. Cryst.*, 2015, **5–6**, 928–939. DOI: 10.1080/02678292.2015.1037122.
42. Martinez-Felipe A., Imrie C.T. The role of hydrogen bonding in the phase behaviour of supramolecular liquid crystal dimers. *Mol. Struct.*, 2015, **1100**, 429–437. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.07.062.
43. Johnson S.L., Rumon K.A. Infrared spectra of solid 1:1 pyridine-benzoic acid complexes; the nature of the hydrogen bond as a function of the acid-base levels in the complex. *Chem. Phys.*, 1965, **69** (1), 74–86.

DOI: 10.1016/0022-2852(62)90027-9.

Вклад авторов:

¹Федоров М. С. – разработка концепции научной работы, написание текста статьи, обзор публикаций по теме статьи, проведение исследований.

²Филиппов И. А. – проведение исследований, обработка экспериментальных данных, подготовка иллюстраций.

³Гиричева Н. И. – консультация по вопросам планирования, методологии и реализации исследования, написание текста статьи.

⁴Сырбу С. А. – консультация по вопросам планирования, методологии и реализации исследования, редактирование текста статьи.

⁵Киселев М. Р. – проведение исследований, сбор и обработка материала.

Contribution of authors:

¹Fedorov M.S. – development of the concept of scientific work, writing the text of the article, review of publications on the topic of the article, conducting research.

²Filippov I.A. – conducting research, processing experimental data, preparing illustrations.

³Giricheva N.I. – consultation on planning, methodology and implementation of the study, writing the text of the article.

⁴Syrbu S.A. – consultation on planning, methodology and implementation of the study, editing the text of the article.

⁵Kiselev M.R. – conducting research, collecting and processing material.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹<https://orcid.org/0000-0003-4945-2967>

²<https://orcid.org/0000-0002-7146-4852>

³<https://orcid.org/0000-0001-7064-0693>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-0694-7508>

⁵<https://orcid.org/0000-0003-2292-7299>

Поступила 6.04.2022, одобрена 25.04.2022, принята 29.04.2022

Received 6.04.2022, approved 25.04.2022, accepted 29.04.2022