

УДК 544.14, 544.144.7

Н. И. Гиричева<sup>1</sup>, М. С. Федоров<sup>1</sup>, С. А. Сырбу<sup>1</sup>, К. Е. Шпилева<sup>2</sup>, Е. М. Чернова<sup>1</sup>, М. Р. Киселев<sup>3</sup>

## ВОДОРОДОСВЯЗАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ 4,4'-БИПИРИДИЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С 4-н-ПРОПИЛОКСИКОРИЧНОЙ КИСЛОТОЙ: СТРУКТУРА И ЭНЕРГЕТИКА

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет,  
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: n.i.giricheva@mail.ru

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Шереметевский, 7, 153000 Иваново, Россия.

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., 31, 119991 Москва, Россия.

Получены *H*-комплексы  $A \cdots B(C) \cdots A$ , где *A* – 4-н-пропилоксикоричная кислота, *B* – 4,4'-бипиридил, *C* – 1,2-бис(4-пиридил)этан. ДСК кривые исследуемых комплексов показали, что в интервале температур между  $Cr \rightarrow I$  существуют дополнительные максимумы, которые могут быть отнесены к переходам  $Cr \rightarrow LC \rightarrow I$ . Таким образом удлинение остова супермолекулы  $A \cdots B(C) \cdots A$  за счет внедрения молекул *B* или *C* между молекулами *A* с короткими заместителями может привести к возникновению ЖК-свойств системы.

Образование *H*-комплексов  $A \cdots B(C) \cdots A$  подтверждено ИК-спектрами, в которых обнаружены широкие полосы при 2450 и 1870  $\text{см}^{-1}$  для комплекса  $A \cdots B \cdots A$  и при 2400 и 1923  $\text{см}^{-1}$  для комплекса  $A \cdots C \cdots A$ . Как следует из анализа литературных данных, наличие подобных полос характерно для других *H*-комплексов с водородными связями типа  $O-H \cdots N$ .

Квантово-химическим методом  $DFT/B97D/6-311++G^{**}$  исследовано изменение свойств аналогичных комплексов в зависимости от природы мостиковой группы между двумя пиридиновыми фрагментами. Кроме комплексов  $A \cdots B \cdots A$  и  $A \cdots C \cdots A$  были рассмотрены комплексы  $A \cdots D \cdots A$  и  $A \cdots E \cdots A$ , где *D* – 1,2-бис(4-бипиридил)этилен, а *E* – 4,4'-азопиридин. Для всех комплексов определено геометрическое строение, параметры геометрической анизотропии, элементы тензора поляризуемости, а также энергии водородной связи. Рассмотренные комплексы благодаря анизотропии электронных и геометрических параметров и высокой прочности межмолекулярных водородных связей представляют системы, способные к проявлению ЖК-свойств. Однако комплексы, судя по величинам энергий граничных орбиталей и их разницы, должны существенно отличаться по фотоэлектронным характеристикам и окислительным свойствам. Таким образом, введение разных мостиковых групп  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-N=N-$  в 4,4'-бипиридил позволяет регулировать окислительные свойства *H*-комплексов, а также влиять на их спектральные характеристики.

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, водородная связь, *H*-комплексы, 4-н-алкилоксикоричная кислота, 4,4'-бипиридил, ИК-спектры, квантово-химические расчеты.

DOI: 10.18083/LCAppl.2017.4.41

N. I. Giricheva<sup>1</sup>, M. S. Fedorov<sup>1</sup>, S. A. Surby<sup>1</sup>, K. E. Shpilevaya<sup>2</sup>, E. M. Chernova<sup>1</sup>, M. R. Kiselev<sup>3</sup>

## HYDROGEN-BONDED COMPLEXES OF 4,4'-BIPYRIDYL AND ITS DERIVATIVES WITH 4-*n*-PROPYLOXYCINNAMIC ACID: STRUCTURE AND STABILITY

<sup>1</sup>Ivanovo State University,

39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: n.i.giricheva@mail.ru

<sup>2</sup>Ivanovo State University of Chemical and Technology,

7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, 153000, Russia.

<sup>3</sup>A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS,

31 Leninsky Pr., Moscow, 119991, Russia.

*H*-bonded complexes  $A \cdots B(C) \cdots A$ , where *A* is 4-*n*-propyloxy-cinnamic acid, *B* is 4,4'-bipyridyl and *C* is 1,2-bis(4-pyridyl)ethane have been prepared. DSC curves of the studied complexes showed that in the temperature range between  $Cr \rightarrow I$  there are additional maxima that can be attributed to the  $Cr \rightarrow LC \rightarrow I$  transitions. Thus, the elongation of the core of the supermolecule  $A \cdots B(C) \cdots A$  due to the introduction of molecules *B* or *C* between molecules *A* with short substituents can lead to the appearance of LC properties of the system.

The formation of *H*-complexes was confirmed by IR spectra in which wide bands were observed at 2450 and 1870  $cm^{-1}$  for the complex  $A \cdots B \cdots A$  and at 2400 and 1923  $cm^{-1}$  for the complex  $A \cdots C \cdots A$ . The quantum-chemical method DFT/B97D/6-311++G\*\* was used to study changes of complexes' properties depending on the nature of the bridge group between two pyridine moieties. In addition to the complexes  $A \cdots B \cdots A$  and  $A \cdots C \cdots A$ , the complexes  $A \cdots D \cdots A$  and  $A \cdots E \cdots A$ , where *D* is 1,2-bis(4-bipyridyl)ethylene, and *E* is 4,4'-azopyridine, were considered. For all complexes, a geometric structure, parameters of geometric anisotropy, elements of the polarizability tensor and the energy of the hydrogen bond are determined. Due to the anisotropy of electronic and geometric parameters and the high strength of the intermolecular *H*-bonds the considered complexes are systems capable of exhibiting LC properties. Analysis of the boundary orbitals energies and their differences shows that the complexes should differ significantly in photoelectronic characteristics and oxidizing properties. Thus, the introduction of different bridging groups  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-N=N-$  into 4,4'-bipyridyl allows to regulate oxidizing properties of *H*-complexes and also influence their spectral characteristics.

**Key words:** liquid crystals, hydrogen bond, *H*-complexes, 4-*n*-alkyloxy-cinnamic acid, 4,4'-bipyridyl, IR-spectra, quantum chemical calculations.

### Введение

Водородная связь (ВС, Н-связь) является одним из ключевых типов взаимодействий, играющих важную роль в агрегации молекул в жидкой и кристаллической фазах. Образование межмолекулярных ВС может индуцировать возникновение жидкокристаллических свойств систем, состоящих даже из небольших органических молекул, если компонентами системы являются так называемые доноры и акцепторы Н-связи [1–3].

4,4'-Бипиридил (акцептор водородной связи) и его производные используются для создания супермолекул, обладающих либо линейной, либо ангулярной структурой в зависимости от типа мостиковой группы между двумя пиридиновыми фрагментами [4–6]. В работах [5, 7, 8] было

установлено, что в системах, состоящих из 4-замещенных бензойных кислот (А) и бипиридила (ВРy) в молярном соотношении 2:1, в результате самосборки образуются Н-комплексы типа  $A \cdots ВРy \cdots A$ . В работе [9] аналогичные по строению комплексы получены в системе 4-*n*-алкилоксикоричная кислота (*n*CNA, *n* = 4–8, 10, 12, 16, 18) – 4,4'-бипиридил (ВРy).

В перечисленных работах в качестве акцептора водородной связи выступает 4,4'-бипиридил. Сравнение Н-комплексов показало, что удлинение жесткого остова коричной кислоты по сравнению с бензойной кислотой приводит к увеличению температуры фазовых переходов. Кроме того показано, что с увеличением длины углеводородного радикала у Н-комплексов (*n*CNA)<sub>2</sub>-ВРy происходит стабилизация смектической С-фазы.

В данной работе впервые показано, что в системах 4,4'-бипиридила или 1,2-бис(4-пиридил)этана с 4-*n*-пропил-оксикоричной кислотой ЗСНА, молекула которой имеет короткий алкильный заместитель, в результате самосборки образуются мезогенные Н-комплексы типа А...В...А. Теоретическими методами исследовано влияние природы мостиковой группы между двумя пиридиновыми фрагментами на геометрическую и электронную анизотропию комплексов, их устойчивость, прочность межмолекулярной ВС и окислительно-восстановительные свойства супрамолекул.

### Эксперимент

Индивидуальные соединения (4-*n*-пропил-оксикоричная кислота (А), 4,4'-бипиридил (В) и 1,2-бис(4-пиридил)этан (С)) в твердом виде смешивались в молярном соотношении 2:1. Полученная смесь нагревалась при перемешивании до состояния изотропной жидкости (расплава). Расплав перемешивался в течение 15–20 мин и затем остужался до комнатной температуры. Для приготовления образцов были использованы коммерческие препараты (*Aldrich*), чистота которых составляла 99 %, препараты использовались без предварительной очистки.

ДСК кривые двухкомпонентных систем А-В и А-С показали, что в интервале температур между  $C_T \rightarrow I$  существуют дополнительные максимумы, которые могут быть отнесены к переходам  $C_T \rightarrow Mes \rightarrow I$ .

ИК-спектры соединений А, В и С, а также двухкомпонентных систем А-В и А-С при молярном соотношении компонентов 2:1 регистрировались при комнатной температуре на ИК-Фурье спектрометре *Nicolet 6700*. Индивидуальные соединения или их смеси спрессовывались в таблетки с КВг.

#### Детали квантово-химических расчетов.

В работе использован метод DFT в сочетании с функционалом B97D [10] и базисом 6-311++G\*\* [11]. Выбранный функционал учитывает дисперсионное взаимодействие, что особенно важно при теоретических исследованиях рассматриваемых объектов, способных к образованию нековалентно связанных Н-комплексов [11]. При выполнении расчетов был использован программный пакет *Gaussian09* [12], для визуализации результатов расчетов – программа *ChemCraft* [13].

### Результаты и их обсуждение

**Интерпретация ИК-спектров.** Доказательство образования Н-комплексов типа А...В(С)...А из индивидуальных соединений основано на интерпретации ИК-спектров.

ИК-спектры индивидуальных соединений хорошо согласуются с ИК-спектрами из базы данных SDBS [14], что подтверждает достаточную чистоту используемых препаратов. Следует отметить, что в ИК-спектре 4-*n*-пропил-оксикоричной кислоты (А) наблюдались две полосы при 2592 и 2690  $\text{cm}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям  $\nu(\text{O-H})$  в циклическом димере А...А.

ИК-спектры систем А-В и А-С при молярном соотношении компонентов 2:1 показаны на рис. 1.

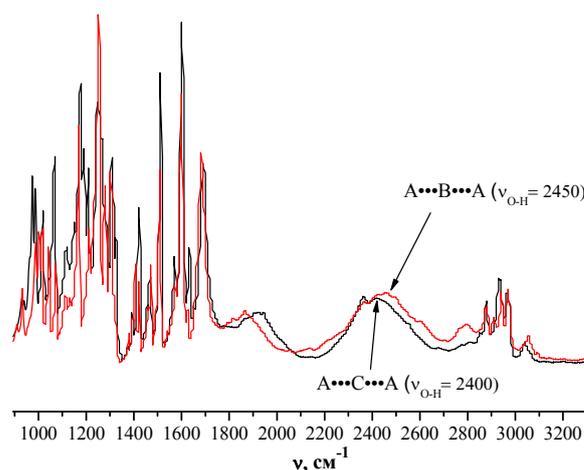


Рис. 1. ИК-спектры систем А-В и А-С при молярном соотношении компонентов 2:1

Fig. 1. IR spectra of A-B and A-C systems at a molar component ratio of 2:1

Полоса при 3060  $\text{cm}^{-1}$  может быть отнесена к валентным колебаниям С–Н фенольных и пиридиновых фрагментов молекул А и В(С). Более низкие значения имеют частоты валентных колебаний С–Н заместителей  $-\text{C}_3\text{H}_7$ , которым соответствуют полосы в диапазоне 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Широкие полосы при  $\approx 2450$  и 1900  $\text{cm}^{-1}$ , которые присутствуют как в системе А-В, так и в системе А-С, характерны для ИК-спектров всех Н-комплексов ароматических карбоновых кислот с пиридином и его производными [9, 15].

Наличие данных полос в спектрах (рис. 1) указывает на образование водородных связей  $O-H\cdots N$  между компонентами системы и образование комплексов типа  $A\cdots B(C)\cdots A$ .

Существуют разные интерпретации отнесения этих полос к определенным типам колебаний аналогичных Н-комплексов. Предполагается, что в комплексе либо имеет место Ферми-резонанс между частотой валентного колебания  $O-H$  и комбинационной полосой, либо – потенциальная функция движения протона во фрагменте  $O-H\cdots N$  имеет двойной минимум, один из которых определяет значение валентной частоты  $O-H$ , а второй – частоты  $H-N$  [4, 7, 16].

Отсутствие полос при  $1740\text{ см}^{-1}$  и  $3500\text{ см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям  $\nu_{C=O}$  и  $\nu_{O-H}$  мономера кислоты, указывает на то, что все молекулы кислоты связаны в Н-комплексы.

Из рисунка 1 следует, что частота  $\nu_{O-H}$  в комплексе  $A\cdots B\cdots A$  выше, а частота при  $\approx 1900\text{ см}^{-1}$  ниже, чем в комплексе  $A\cdots C\cdots A$ . Это служит указанием на большую прочность водородных связей в последнем.

Для предсказания изменения свойств аналогичных комплексов в зависимости от природы мостиковой группы между двумя пиридиновыми фрагментами выполнен ряд квантово-химических расчетов. Кроме комплексов  $A\cdots B\cdots A$  и  $A\cdots C\cdots A$  были рассмотрены комплексы  $A\cdots D\cdots A$  и  $A\cdots E\cdots A$ , где  $D$  – 1,2-бис(4-бипиридил)этилен, а  $E$  – 4,4'-азопиридин.

#### **Геометрические и электронные характеристики комплексов, определяющие прочность ВС.**

Для всех Н-комплексов выполнена полная оптимизация геометрических параметров и расчет частот колебаний. Теоретические ИК-спектры комплексов  $A\cdots B\cdots A$  и  $A\cdots C\cdots A$  были использованы для интерпретации экспериментальных спектров.

Оптимизированные структуры Н-комплексов показаны на рис. 2.

По данным расчетов исследуемые Н-комплексы (рис. 2) представляют собой линейные (стержнеобразные) структуры, обладающие значительной геометрической анизотропией (табл. 1). Причем в комплексах  $A\cdots C\cdots A$ ,  $A\cdots D\cdots A$  и  $A\cdots E\cdots A$  все атомы, за исключением атомов  $H$ , лежат в одной плоскости.

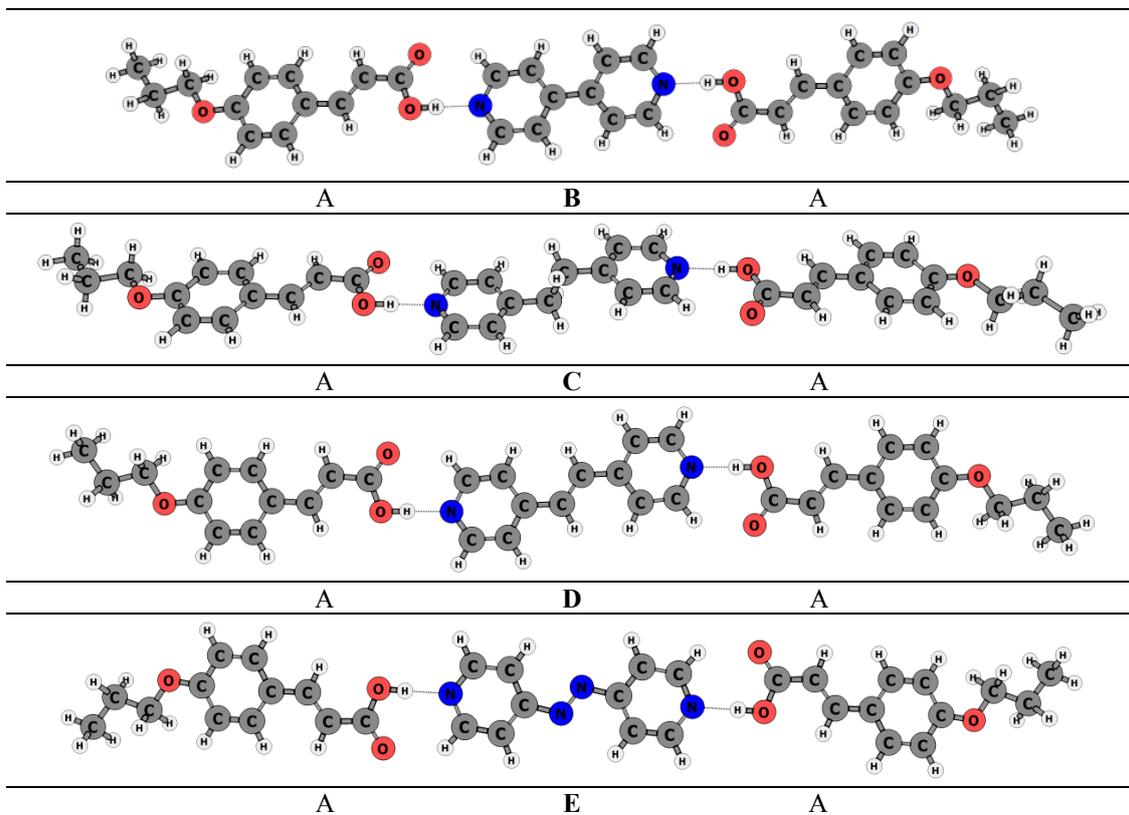


Рис. 2. Геометрическое строение Н-комплексов  $A\cdots B\cdots A$ ,  $A\cdots C\cdots A$ ,  $A\cdots D\cdots A$  и  $A\cdots E\cdots A$

Fig. 2. The geometric structure of the H-complexes  $A\cdots B\cdots A$ ,  $A\cdots C\cdots A$ ,  $A\cdots D\cdots A$ , and  $A\cdots E\cdots A$

Таблица 1. Геометрические и электронные характеристики комплексов  $A \cdots B \cdots A$ ,  $A \cdots C \cdots A$ ,  $A \cdots D \cdots A$ ,  $A \cdots E \cdots A$  и составляющих их соединений

Table 1. The geometric and electronic characteristics of H-complexes and individual compounds

Н-комплексы и индивидуальные соединения	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	Длина, $l$ , Å	Ширина, $d$ , Å	$l/d$
$A \cdots B \cdots A$	949,3	417,0	270,6	37,9	5,2	7,3
$A \cdots C \cdots A$	961,1	451,3	277,7	40,1	5,3	7,6
$A \cdots D \cdots A$	1094,1	459,7	264,6	40,1	5,9	6,8
$A \cdots E \cdots A$	1080,3	445,5	265,6	40,0	5,4	7,4
A	313,1	156,1	95,1	12,6	4,5	2,8
B	194,1	134,0	75,3	7,2	4,12	1,7
C	216,6	160,7	94,0	9,3	4,32	2,2
D	312,4	159,6	80,9	9,9	4,6	2,2
E	293,7	153,2	76,1	9,5	4,6	2,1

Стабилизация подобного строения комплексов происходит за счет образования двух водородных связей  $O-H \cdots N$  между молекулами А и пиридиновых фрагментов молекул В, С, D и E. Помимо этого наблюдается взаимодействие кислорода карбоксильных групп в молекулах А с водородом пиридинового фрагмента молекул В, С, D и E [ $\rho(C=O) \cdots H \approx 2,378$  Å ( $A \cdots B \cdots A$ ),  $2,392$  Å ( $A \cdots C \cdots A$ ),  $2,371$  Å ( $A \cdots D \cdots A$ ) и  $2,384$  Å ( $A \cdots E \cdots A$ )], расстояния между которыми меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н и О.

В таблице 1 представлены элементы тензора поляризуемости и геометрические характеристики комплексов и исходных молекул.

Наибольшие значения элементов тензора поляризуемости наблюдаются вдоль оси  $x$ , направление которой совпадает с направлением директора системы, наименьшие же значения поляризуемости можно наблюдать в направлении оси  $z$ , перпендикулярной плоскости системы.

Мерой геометрической анизотропии каламитных (стержнеобразных) ЖК является отношение длины молекулы к ее ширине ( $l/d$ ). Для всех комплексов это отношение практически одинаково и имеет большую величину, которая удовлетворяет требованиям, предъявляемым к каламитным ЖК, в отличие от соотношения  $l/d$  для индивидуальных компонентов (табл. 1).

Прочность межмолекулярной ВС в мезогенных комплексах в значительной степени влияет на термостабильность и температурный интервал существования мезофазы. Поскольку комплексы типа  $A \cdots B \cdots A$ ,  $A \cdots C \cdots A$ ,  $A \cdots D \cdots A$  и  $A \cdots E \cdots A$  образуются за счет водородного связывания, то энергии их образования в значительной степени отражают силу ВС.

Энергия комплексообразования определялась по формуле (в качестве примера взят комплекс  $A \cdots B \cdots A$ ):

$$E_{\text{комп.}} = 2E_A + E_B - E_{A \cdots B \cdots A},$$

где  $E_i$  – полные электронные энергии молекул А, В и комплекса  $A \cdots B \cdots A$ , соответствующие оптимизированным геометрическим параметрам.

Энергия межмолекулярного взаимодействия  $E_{\text{ММВ}}$  в комплексах (табл. 2) рассчитана по той же формуле, однако величины  $E_i$  соответствовали молекулам А и В с их геометрической конфигурацией в Н-комплексе. По сути  $1/2E_{\text{ММВ}}$  равна сумме энергии ВС и энергии взаимодействия  $(C=O) \cdots H$ .

Как следует из данных табл. 2, Н-комплекс  $A \cdots C \cdots A$  имеет более прочную ВС, чем комплекс  $A \cdots B \cdots A$ , что соответствует выводам, сделанным при интерпретации ИК-спектров этих комплексов.

Характеристики четырех комплексов, приведенные в табл. 1 и 2, довольно близки, однако комплексы могут существенно различаться по окислительно-восстановительным свойствам и фотоэлектронным характеристикам.

Таблица 2. Энергии образования Н-комплексов и основные характеристики межмолекулярных ВС 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	$r(\text{H}\cdots\text{N})$ , Å	$r(\text{O}-\text{H})$ , Å	$\angle\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ , °	$\Delta\nu_{\text{O}-\text{H}}^*$ , $\text{cm}^{-1}$
A $\cdots$ B $\cdots$ A	23,8	26,9	1,732	1,011	178,7	781 766
A $\cdots$ C $\cdots$ A	24,3	27,9	1,715	1,014	178,7	833 824
A $\cdots$ D $\cdots$ A	24,0	27,4	1,724	1,012	178,8	811 798
A $\cdots$ E $\cdots$ A	23,2	26,2	1,740	1,009	178,2	750 738

\* разница между расчетными частотами валентного колебания O–H в мономере кислоты ( $3700\text{ cm}^{-1}$ ) и в Н-комплексах.

**Граничные орбитали Н-комплексов.** Еще одной характеристикой Н-комплексов A $\cdots$ B $\cdots$ A, A $\cdots$ C $\cdots$ A, A $\cdots$ D $\cdots$ A и A $\cdots$ E $\cdots$ A может служить ширина запрещенной зоны, которая коррелирует с разницей энергий нижней свободной и высшей занятой молекулярных орбиталей (ВЗМО и

НСМО). Чем она меньше, тем больше реакционная способность соединения.

На рис. 3 представлены энергии граничных орбиталей Н-комплексов в сравнении с аналогичными орбиталями исходных молекул (метод DFT/B97D/6-311++G\*\*).

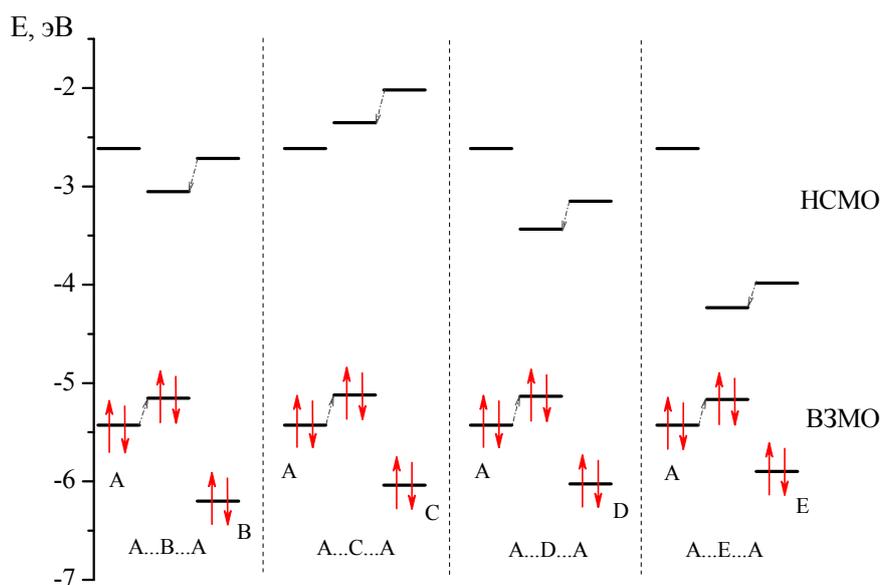


Рис. 3. Энергии ВЗМО и НСМО Н-комплексов A $\cdots$ B $\cdots$ A, A $\cdots$ C $\cdots$ A, A $\cdots$ D $\cdots$ A, A $\cdots$ E $\cdots$ A и исходных молекул

Fig. 3. The energies of HOMO and LUMO of A $\cdots$ B $\cdots$ A, A $\cdots$ C $\cdots$ A, A $\cdots$ D $\cdots$ A, A $\cdots$ E $\cdots$ A H-complexes and parents molecules

Энергии ВЗМО во всех комплексах близки, так как ВЗМО каждого комплекса соответствует линейной комбинации  $p_\pi$ -АО 4-*n*-пропилорикоричной кислоты (A), которая входит в их состав, а энергии НСМО комплексов

существенно различаются, поскольку НСМО представляют линейную комбинацию  $p_\pi$ -АО второго компонента (B, C, D или E), что подтверждается визуализацией граничных орбиталей (рис. 4).

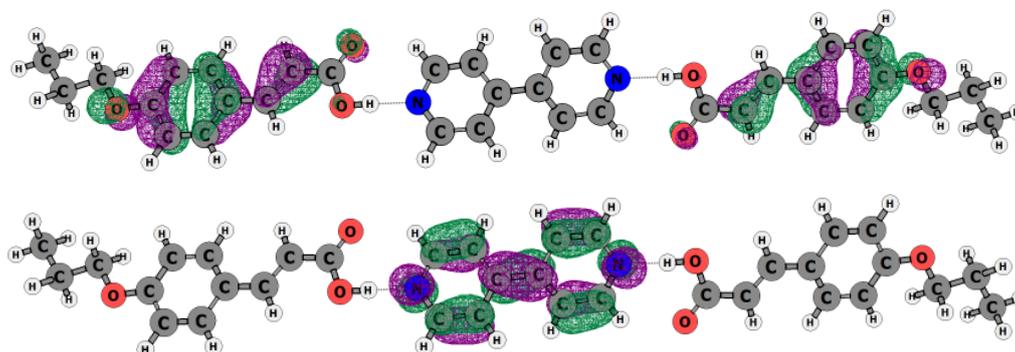


Рис. 4. Вид ВЗМО (сверху) и НСМО (снизу) комплекса  $A \cdots B \cdots A$

Fig. 4. The shape of HOMO (up) and LUMO (down) of  $A \cdots B \cdots A$  H-complex

Энергия ВЗМО комплексов выше энергии ВЗМО кислоты А, а энергия НСМО комплексов ниже энергии НСМО соединений В, С, D или Е, что по поведению аналогично введению электронодонорного заместителя в кислоту и введению электроноакцепторного заместителя в В, С, D или Е.

### Выводы

Впервые показано, что в системах 4,4'-бипиридила (В) и 1,2-бис(4-пиридил)этана (С) с 4-*n*-пропилорикоричной кислотой, имеющей короткий заместитель, в результате самосборки образуются мезогенные Н-комплексы типа  $A \cdots B(C) \cdots A$ . Доказательство образования Н-комплексов из индивидуальных соединений основано на интерпретации ИК-спектров, в которых присутствуют широкие полосы при  $\approx 2450$  и  $1900 \text{ см}^{-1}$ , которые характерны для ИК-спектров всех Н-комплексов с  $O-H \cdots N$  типом водородных связей. Отсутствие полос при  $1740 \text{ см}^{-1}$  и  $3500 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям  $\nu_{C=O}$  и  $\nu_{O-H}$  мономера кислоты, указывает на то, что все молекулы кислоты связаны в Н-комплексы.

Частота  $\nu_{O-H} = 2450 \text{ см}^{-1}$  в комплексе  $A \cdots B \cdots A$  выше, а частота при  $\approx 1900 \text{ см}^{-1}$  ниже, чем в комплексе  $A \cdots C \cdots A$ . Это служит указанием на большую прочность водородных связей в последнем.

Квантово-химическими методами исследовано изменение свойств аналогичных комплексов в зависимости от природы мостиковой группы между двумя пиридиновыми фрагментами. Кроме

комплексов  $A \cdots B \cdots A$  и  $A \cdots C \cdots A$  были рассмотрены комплексы  $A \cdots D \cdots A$  и  $A \cdots E \cdots A$ , где D – 1,2-бис(4-бипиридил)этилен, а E – 4,4'-азопиридин.

По значениям энергий  $\Delta E_{\text{комп}}$ ,  $\Delta E_{\text{ММВ}}$  и характеристикам ВС можно заключить, что во всех Н-комплексах возникает межмолекулярная ВС средней силы. Рассмотренные комплексы благодаря анизотропии электронных и геометрических параметров и прочности межмолекулярных ВС представляют системы, способные к проявлению ЖК-свойств.

Введение разных мостиковых групп в 4,4'-бипиридил позволяет регулировать окислительные свойства Н-комплексов, а также влиять на их спектральные характеристики.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (4.7121.2017/8.9).*

### Список литературы / References

1. Александрыйский В. В., Бурмистров В. А. Водородная связь в системах каламитный жидкий кристалл – немезоген // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2008. № 2. С. 5–21. [Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A. Hydrogen bonds in the systems rod-like liquid crystal – non-mesogen. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2008, 2, 5–21 (in Russ.)].
2. Kato T., Mizoshita N., Kishimoto K. Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 38–68.  
DOI: 10.1002/anie.200501384.

3. Paleos C.M., Tsiourvas D. Supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals. *Liquid Crystals*, 2001, **28** (8), 1127–1161. DOI: 10.1080/02678290110039516.
4. Dan Sui, Qiufei Hou, Jia Chai, Ling Ye, Liyan Zhao, Min Li, Shimei Jiang. Symmetric bi-pyridyl banana-shaped molecule and its intermolecular hydrogen bonding liquid-crystalline complexes. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 891, 312–316. DOI: 10.1016/j.molstruc.2008.04.005.
5. Micael D. Miranda, Fabián Vaca Chávez, Teresa M.R. Maria, M. Ermelinda S. Eusebio, Sebastião P.J., Manuela Ramos Silva. Self-assembled liquid crystals by hydrogen bonding between bipyridyl and alkylbenzoic acids: solvent-free synthesis by mechanochemistry. *Liquid Crystals*, 2014, **41** (12), 1743–1751. DOI: 10.1080/02678292.2014.950048.
6. Ebenezer S., Muthiah P.T. Supramolecular architectures in the co-crystals involving carboxylic acids and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane, an extended bipyridyl type ligand. *Journal of Molecular Structure*, 2011, **990** (1–3), 281–289. DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.02.004.
7. Kato T., Frechet Jean 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.
8. Hui Xu, Ning Kang, Ping Xie, Rongben Zhang. A new insight into the hydrogen-bonded liquid crystals built from carboxylic acids and pyridyl moieties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2002, **373** (1), 119–126. DOI: 10.1080/10587250210537.
9. Yoon-Sok Kang, Heesub Kim, Wang-Cheol Zin. Phase behaviour of hydrogen-bonded liquid crystalline complexes of alkoxycinnamic acids with 4,4'-bipyridine. *Liquid Crystals*, 2001, **28** (5), 709–715. DOI: 10.1080/02678290010025855.
10. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comp. Chem.*, 2006, **27** (15), 1787–1799. DOI: 10.1002/jcc.20495.
11. 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** (10), 5639–5648. DOI: 10.1063/1.438980.
12. 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, USA, 2009.
13. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft Program. <http://www.chemcraftprog.com>.
14. Spectral Database for Organic Compounds (SDBS). SDBSWeb : <http://sdbs.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan, date of access).
15. 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. *Liquid Crystals*, 2005, **32** (4), 449–455. DOI: 10.1080/02678290500075142.
16. 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. *J. Phys. Chem.*, 1965, **69** (1), 74–86. DOI: 10.1021/j100885a013.

Поступила в редакцию 10.10.2017 г.

Received 10 October 2017