

Химия

Научная статья
УДК 532.783

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
В АССОЦИАТАХ 4-[(4'-БУТОКСИФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ]БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ
И ЕЕ Н-КОМПЛЕКСАХ С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНА**

Михаил Сергеевич Федоров*, Александр Андреевич Филиппов, Анна Сергеевна Феклинова

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 25.07.2024

Одобрена 26.08.2024

Принята 23.10.2024

Ключевые слова:

водородная связь, перенос протона, квантово-химические расчеты, DFT, сульфокислоты, газофазная кислотность, супрамолекулярные комплексы

АННОТАЦИЯ

Выполнено исследование конформационных свойств 4-[(4'-бутоксифенил)дiazенил]бензолсульфоновой кислоты, в ходе которого выявлено 8 конформеров. Для всех найденных конформеров и ионов были определены основные геометрические параметры, которые отличаются незначительно, за исключением величин торсионных углов, определяющих их форму; рассчитаны частоты колебаний. Получены энергетические параметры процесса газофазного депротонирования исследуемой кислоты, определено, что газофазная кислотность исследуемой сульфокислоты выше, чем для незамещенной бензолсульфокислоты и большинства бензолсульфокислот с электронодонорными заместителями, но ниже, чем для бензолдисульфоновых кислот и бензолсульфокислот с электроноакцепторными заместителями. Выполнено моделирование гомомолекулярных комплексов в виде димеров и тримеров. Рассчитаны энергии комплексообразования и определены основные характеристики межмолекулярных водородных связей в Н-комплексах. Также определено геометрическое и электронное строение водородосвязанных гетеромолекулярных комплексов исследуемой кислоты с производными пиридина Ru-X-Ru состава 1:1 и 2:1. Рассчитаны энергии комплексообразования и определены основные характеристики межмолекулярных водородных связей в Н-комплексах. Наиболее сильные Н-связи образуются при введении в исследуемые системы мостиковых групп –CH₂–CH₂– и –Ph–. Показано влияние полярности растворителя на вид и характеристики Н-комплексов. Увеличение полярности растворителя приводит к уменьшению длины связи НН, при этом в более полярных растворителях происходит полный перенос протона с сульфогруппы на пиридиновый фрагмент.

DOI:

10.18083/LCApp1.2024.4.5

http://nano.ivanovo.ac.ru/journal/articles/suppl_2024_4_5-16.pdf

Для цитирования:

Федоров М. С., Филиппов А. А., Феклинова А. С. Квантово-химический анализ межмолекулярных водородных связей в ассоциатах 4-[(4'-бутоксифенил)дiazенил]бензолсульфоновой кислоты и ее Н-комплексах с производными пиридина // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2024. Т. 24, № 4. С. 5–16.

Chemistry**Research Article****QUANTUM CHEMICAL ANALYSIS OF INTERMOLECULAR HYDROGEN BONDS
IN ASSOCIATES OF 4-[(4'-BUTOXYPHENYL)DIAZENYL]BENZENESULFONIC ACID
AND ITS H-COMPLEXES WITH PYRIDINE DERIVATIVES**

Mikhail S. Fedorov*, Aleksandr A. Filippov, Anna S. Feklinova

Ivanovo State University, Ivanovo, Russia

ARTICLE INFO:**Article history:**

Received 25 July 2024

Approved 26 August 2024

Accepted 23 October 2024

Key words:hydrogen bond,
proton transfer,
quantum chemical
calculations, DFT,
sulfonic acids,
gas-phase acidity,
supramolecular complexes**ABSTRACT**

A study of conformational properties of 4-[(4-butoxyphenyl)diazenyl]-benzenesulfonic acid have been carried out. During the study 8 conformers were identified. The main geometric parameters were determined for all the conformers and ions, and it was found that they are slightly different. The exception were the values of torsion angles that determine the conformers shape. The vibration frequencies were also calculated. The energy parameters of the process of gas-phase deprotonation of the studied acid were calculated. It was determined that the gas-phase acidity of the studied sulfonic acid is higher than for unsubstituted benzene sulfonic acid and most benzene sulfonic acids with electron-donating substituents, but lower than for benzene disulfonic acids and benzene sulfonic acids with electron-withdrawing substituents. Modeling of homomolecular complexes in the form of dimers and trimers was performed. The energies of complex formation were calculated and the main characteristics of intermolecular hydrogen bonds in H-complexes were determined. The geometric and electronic structure of hydrogen-bonded heteromolecular complexes of the studied acid with pyridine derivatives Py-X-Py of composition 1:1 and 2:1 was also determined. The energies of complex formation were calculated and the main characteristics of intermolecular hydrogen bonds in H-complexes were determined. The strongest H-bonds were formed when the bridging groups $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ and $-\text{Ph}-$ were introduced into the systems under study. The influence of solvent polarity on the appearance and characteristics of H-complexes is shown. Increasing the solvent polarity leads to a decrease in the HN bond length, while in more polar solvents there is a complete proton transfer from the sulfo group to the pyridine fragment.

DOI:**10.18083/LCAppl.2024.4.5**[http://nano.ivanovo.ac.ru/journal/
articles/suppl_2024_4_5-16.pdf](http://nano.ivanovo.ac.ru/journal/articles/suppl_2024_4_5-16.pdf)**For citation:**Fedorov M. S., Filippov A. A., Feklinova A. S. Quantum chemical analysis of intermolecular hydrogen bonds in associates of 4-[(4'-butoxyphenyl)diazenyl]benzenesulfonic acid and its H-complexes with pyridine derivatives. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2024, 24 (4), 5–16 (in Russ.).

Введение

Методы квантовой химии успешно используются для прогнозирования и дизайна супрамолекулярных ЖК с заданными свойствами [1–3]. При выполнении таких задач эти методы базируются на данных о строении молекул. Известно, что свойства соединений и молекулярных ансамблей напрямую зависят от состава, структуры и строения химических соединений. По этой причине разработку новых супрамолекулярных ЖК-материалов следует начинать с исследования строения их компонентов.

Несмотря на многочисленные работы [4–14], посвященные исследованию жидкокристаллических систем с водородными связями, влияние сложных нековалентных взаимодействий на мезоморфное поведение молекулярных комплексов все еще остается неясным. Для целенаправленного проектирования новых функциональных материалов крайне важно расширение фундаментальных исследований в данной области, накопление научных данных, что позволило бы получить принципы создания материалов с заданными свойствами.

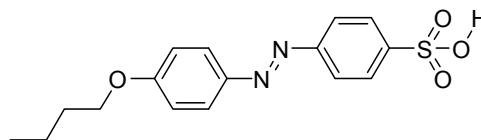
В настоящее время ароматические карбоновые кислоты нашли широкое применение в качестве индивидуальных жидкокристаллических материалов, а также в качестве компонентов супрамолекулярных ЖК, межмолекулярное взаимодействие в которых осуществляется за счет водородных связей. Молекулярные комплексы на основе сульфоновых кислот являются малоизученными в части возможности проявления ими жидкокристаллических свойств [15]. Таким образом, исследование новых ЖК-систем с ароматическими сульфоновыми кислотами позволят внести вклад в проблему прогнозирования результатов самоорганизации в супрамолекулярных системах.

Молекула 4-[(4-бутоксифенил)дiazенил]-бензолсульфоновой кислоты рассматривается как перспективная структура для формирования потенциально мезогенных водородосвязанных комплексов с анизотропными производными пиридина, так как имеет соответствующие молекулярные характеристики.

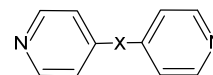
В научной литературе отсутствует информация о структуре кристаллической 4-[(4-

бутоксифенил)дiazенил]бензолсульфоновой кислоты, однако есть данные о структуре родственных соединений, отличающихся типом функциональных групп, например, 4-(4'-гидроксифенилазо)бензолсульфоновой кислоты [16], 4-(2-(4-(диметиламино)фенил)гидразино) бензолсульфоновой кислоты [17] и некоторых других. Данные молекулы, имеющие в составе сульфогруппу и азогруппу, формируют гомомолекулярные комплексы и ассоциаты за счет взаимодействия данных групп с переносом протона и формирования достаточно прочных водородных связей. При этом незамещенная безводная бензолсульфоновая кислота также формирует ассоциаты в кристалле за счет водородных связей между сульфогруппами соседних молекул [18].

В данной работе выполнено квантово-химическое исследование геометрического и электронного строения молекулы 4-[(4-бутоксифенил)дiazенил]бензолсульфоновой кислоты как немезогенного компонента для создания потенциально мезогенных супрамолекулярных Н-комплексов с производными пиридина, а также же ее гомо- и гетеромолекулярных комплексов (рис. 1). Основной целью работы является установление наиболее вероятного результата самоорганизации в исследуемой системе путем анализа различных вариантов межмолекулярных взаимодействий.



4-[(4-бутоксифенил)дiazенил]бензолсульфоновая кислота (4-R-БСК)



производные пиридина с мостиковой группой X
X = -; -N=N-; -Ph-; -CH₂-CH₂-; -S-S-; -CH=CH-; -C≡C-

Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений

Fig. 1. Structural formulas of the studied compounds

Квантово-химические расчеты

В работе использован метод DFT в сочетании с функционалом B3LYP и базисным набором cc-pVTZ. При выполнении расчетов был использован программный пакет Gaussian09 [19], для визуализации результатов расчетов – программа ChemCraft [20]. Для всех молекул и комплексов выполнена полная оптимизация геометрических параметров и рассчитаны частоты колебаний. Отсутствие мнимых частот колебаний для всех объектов исследования говорит об их соответствии минимумам на поверхности потенциальной энергии. Все расчеты выполнены для свободного состояния, за исключением расчетов, направленных на установление геометрического и электронного строения комплексов с переносом протона, которые выполнялись с использованием модели учета неспецифической сольватации PCM. Так как исследуемые комплексы имеют значительные дипольные моменты, для моделирования конденсированной фазы, в которой комплексы находятся в среде соседних комплексов, использовались растворители с различной диэлектрической проницаемостью. Исследования распределения электронной плотности в молекулах и комплексах выполнялись в рамках NBO-анализа.

Результаты и их обсуждение

Конформационные свойства молекулы 4-[(4-бутоксифенил)дiazенил]бензолсульфоновой кислоты

Для поиска конформеров были рассчитаны и проанализированы потенциальные функции внутреннего вращения заместителей исследуемой молекулы. Были рассмотрены три основные нежесткие торсионные координаты молекулы 4-*R*-БСК (где $R = -N=N-Ph-OC_4H_9$). Возможно вращение группы $-OH$ вокруг связи $S-O$, группы $-SO_3H$ вокруг связи $C-S$, фрагментов молекулы вокруг связи $N=N$.

Рассмотрим потенциальные функции внутреннего вращения (ПФВВ) группы $-SO_3H$ и $-OH$ для молекулы 4-*R*-БСК. Группа $-SO_3H$ может вращаться вокруг связи $C-S$, а также возможно вращение фрагмента $-OH$ сульфокислотной группы вокруг связи $S-O$. Нами были рассчитаны соответствующие потенциальные функции внутреннего вращения. Торсионные углы изменялись от 0 до 360° с шагом 20° . На каждом шаге выполнялись оптимизация геометрических параметров и расчет энергии. Полученные функции приведены на рис. 2.

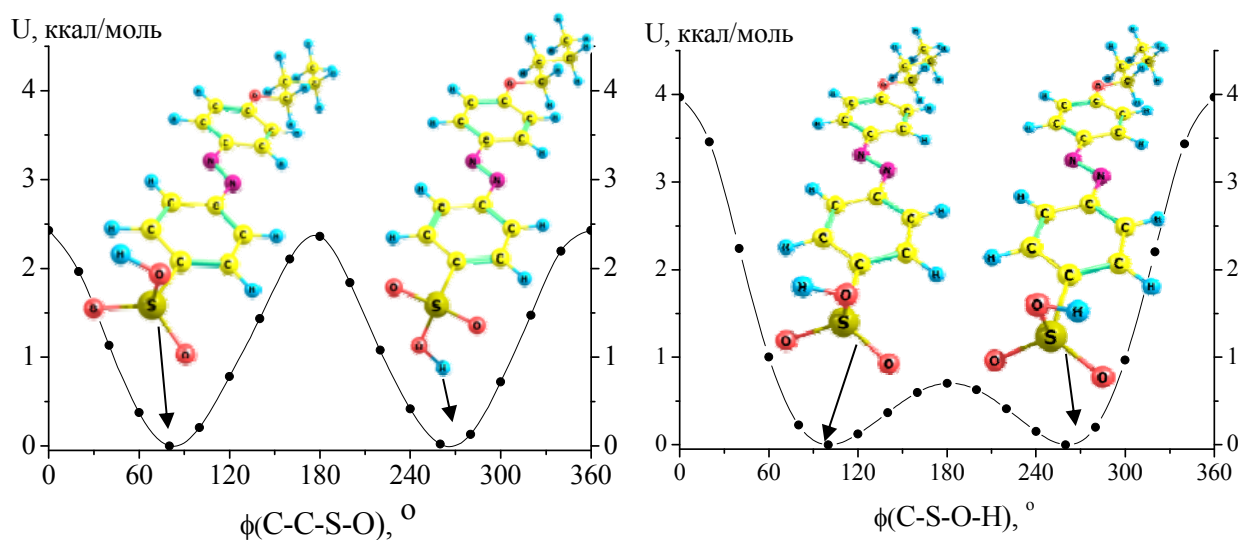


Рис. 2. Потенциальные функции внутреннего вращения $-SO_3H$ (слева) и $-OH$ (справа)

Fig. 2. Potential functions of internal rotation of $-SO_3H$ (left) and $-OH$ (right)

Из рисунка 2 следует, что ПФВВ внутреннего вращения $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{OH}$ имеют по два минимума примерно при 90° и 260° . Совместный анализ всех нежестких торсионных координат, включая возможность вращения групп $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{OH}$, позволил сделать вывод, что молекула *4-R-БСК* имеет 4 конформера (I–IV, рис. 3, *Supplementary fig. 1S*) относительно данных нежестких торсионных координат, однако структурная формула предполагает наличие *цис-транс* изомеров, поэтому для всех четырех найденных конформеров были построены соответствующие *цис*-изомеры (V–VIII). В результате анализа данных нежестких торсионных координат оказалось, что молекула *4-R-БСК* существует в виде 8 конформеров. Для всех найденных конформеров были определены основные геометрические параметры (длины связей, валентные и торсионные углы), которые представлены в *Supplementary Table 1S*.

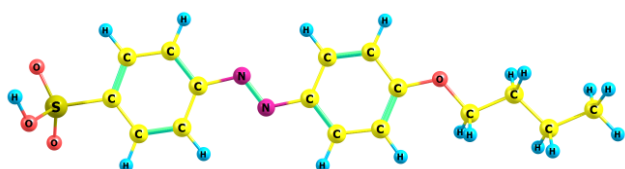


Рис. 3. Геометрическое строение наиболее энергетически выгодного конформера молекулы *4-R-БСК*

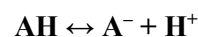
Fig. 3. Geometrical structure of the most energetically favorable conformer of the *4-R-BSA* molecule

Геометрические параметры конформеров отличаются незначительно, за исключением величин торсионных углов, определяющих их форму. Электронные энергии *транс*-конформеров близки друг к другу также, как и для *цис*-конформеров. Наиболее значимое отличие в межъядерных расстояниях наблюдается для связи $\text{N}=\text{N}$, которое для *цис*-конформеров короче, чем для *транс*-конформеров. Полученные структуры конформеров были использованы для анализа газофазной кислотности исследуемых соединений с помощью модели газофазного депротонирования, а наиболее устойчивые конформеры – для построения водородосвязанных комплексов с производными пиридина.

Газофазная кислотность конформеров исследуемых молекул

Для найденных конформеров молекулы выполнен расчет энергий газофазного депротониро-

вания, по которым можно судить о кислотности исследуемых соединений, при этом данная модель позволяет исключить влияние внешних факторов на рассматриваемое свойство. Для этого были выполнены оптимизация геометрических параметров и расчет частот колебаний молекулярных (АН) и ионных форм (A^-) конформеров кислот.



$$\Delta_r E = \Delta E_{\text{A}^-} - \Delta E_{\text{АН}}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta G_{\text{A}^-,298}^0 - \Delta G_{\text{АН},298}^0 - 6,27 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta H_{\text{A}^-,298}^0 - \Delta H_{\text{АН},298}^0 + 1,48 \text{ ккал/моль}$$

В таблице 1 представлены результаты расчетов термодинамических характеристик газофазного депротонирования для исследуемых конформеров *4-R-БСК*. Как следует из табл. 1, конформеры молекулы *4-R-БСК* имеют мало отличающиеся характеристики газофазного депротонирования. Отметим, что газофазная кислотность исследуемой сульфокислоты выше (меньше величина $\Delta_r G_{298}^0$), чем для незамещенной бензолсульфокислоты ($\Delta_r G_{298}^0 = 313,6$ ккал/моль [21]) и большинства бензолсульфокислот с электронодонорными заместителями, но ниже, чем для бензолдисульфоновых кислот и бензолсульфокислот с электроноакцепторными заместителями. Полученные параметры кислотности могут влиять на прочность межмолекулярных водородных связей в комплексах кислот с бипиридином, которые интересны с точки зрения перспектив наличия жидкокристаллической фазы.

Таблица 1. Характеристики газофазного депротонирования исследуемых конформеров *4-R-БСК* (ккал/моль)

Table 1. Characteristics of gas-phase deprotonation of the studied *4-R-BSA* conformers (kcal/mol)

Конформеры	$\Delta_r E$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r H_{298}^0$
I	324,82	310,66	318,98
II	324,79	310,66	318,38
III	324,70	310,84	318,29
IV	324,70	310,75	318,28
V	324,91	310,45	318,44
VI	324,12	310,58	317,77
VII	324,12	310,53	318,14
VIII	323,76	310,30	317,43

Моделирование гомомолекулярных комплексов кислоты

Моделирование гомомолекулярных комплексов выполнено с целью анализа конкурирующих водородных связей в исследуемой системе с производными пиридина. Так как в молекуле исследуемой кислоты есть как доноры, так и акцепторы водородной связи, они могут формировать димеры или ассоциаты. Было рассмотрено несколько вариантов гомомолекулярных комплексов

между кислотами на основе анализа строения в кристалле сходных по природе молекул. Оказалось, что такие молекулы могут образовывать как цепочки ассоциатов, так и закрытые димеры (как за счет взаимодействия между $-\text{SO}_3\text{H}$ группами, так и за счет взаимодействия $-\text{SO}_3\text{H}$ с мостиковой группой $-\text{N}=\text{N}-$). Структура полученных гомомолекулярных комплексов (димеров) представлена на рис. 4 и *Supplementary fig. 2S*.

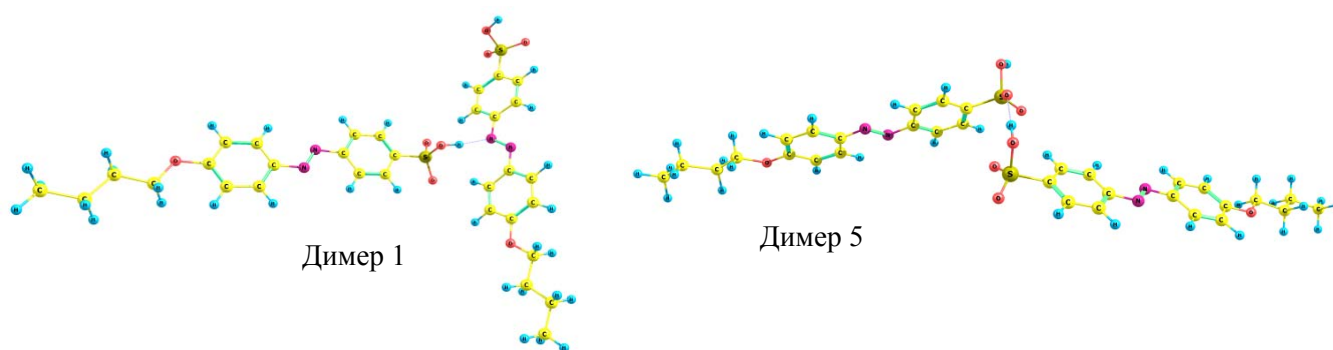


Рис. 4. Геометрическое строение гомомолекулярных комплексов 4-*R*-БСК (димеров)

Fig. 4. Geometric structure of 4-*R*-BSA homomolecular complexes (dimers)

Были получены комплексы, в которых сформированы разнообразные водородные связи (одна или несколько). Можно выделить два типа водородных связей: $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. В качестве энергетических характеристик комплексов была использована величина энергии комплексообразования ($\Delta E_{\text{комп}}$), показывающая понижение

энергии при образовании Н-комплексов и рассчитанная как разница между электронными энергиями Н-комплекса и отдельных молекул. Полученные результаты представлены в табл. 2, также в таблице приведены геометрические и спектральные характеристики образующихся водородных связей.

Таблица 2. Энергии образования комплексов $\Delta E_{\text{комп}}$ и основные характеристики межмолекулярных водородных связей в димерах

Table 2. Complex formation energies ΔE_{comp} and the main characteristics of intermolecular hydrogen bonds in dimers

	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{Ac}$	$-\Delta E_{\text{комп}}^{\text{a}}$, ккал/моль	$r(\text{H}\cdots\text{A})$, Å	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{Ac}$, °	$r(\text{H}-\text{O})$, Å	$\Delta\nu_{\text{O}-\text{H}}^{\text{b}}$, cm^{-1}
Димер 1	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$	8,37	1,766	168,9	1,008	819
Димер 2	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$	9,12	1,821	173,9	1,006	776
	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$		1,935	167,1	0,981	241
Димер 3	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}_1$	13,71	1,811	169,2	1,003	761
	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}_2$		1,770	174,6	1,004	716
Димер 4	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}_1$	15,79	1,661	175,9	0,998	568
	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}_2$		1,661	175,8	0,998	568
Димер 5	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$	8,24	1,783	178,1	0,984	323

^a $\Delta E_{\text{комп}} = E_{\text{A}\cdots\text{A}} - 2E_{\text{A}}$

^b разница между частотой валентного колебания $\text{O}-\text{H}$ в мономере кислоты и комплексах

Для корректного сравнения полученных данных для разных димеров, отличающихся типом и числом водородных связей, необходимо сопоставлять $\Delta E_{\text{комп.}}$, приходящуюся на одну водородную связь. Димер 5 близок по строению к структурам, стабилизированным в кристалле незамещенной бензолсульфокислоты. Однако среди полученных комплексов наиболее энергетически выгодным является димер 1, в нем наблюдается наибольшее понижение энергии на одну водородную связь. В данном комплексе водородная связь формируется между сульфогруппой одной молекулы и мостиковой группой $-N=N-$ другой молекулы. Геометрические характеристики водородных связей также свидетельствуют о том, что в димере 1 формируется наиболее прочная водородная связь. Длина водородной связи в данном случае наименьшая по сравнению с другими комплексами с таким же типом связи, при этом длина связи $O-H$ – наибольшая. Смещение частоты валентного колебания связи $O-H$ данного комплекса больше, чем в остальных. Димеры 1 и 5, состоящие из двух молекул, являются фрагментами соответствующих цепочечных ассоциатов.

Путем добавления к димерам 1 и 5 молекул кислот были сформированы тримеры. В тримере 1, построенном на основе димера 1, молекулы связываются в цепочку за счет водородных связей между сульфогруппой и мостиковой группой $-N=N-$, при этом можно заметить тенденцию, при которой молекулы выстраиваются в регулярную

структуру, когда каждая пара соседних молекул располагается перпендикулярно друг относительно друга (угол между длинными осями молекул примерно равен 90°). В тримере 2, в котором водородные связи формируются между сульфогруппами на основе димера 5, можно выделить центральную область, включающую группы $-SO_3H$, связанные цепочкой водородных связей, через которую можно провести ось. Практически перпендикулярно данной оси располагаются длинные оси молекул, при этом угол между длинными осями соседних молекул различается. Добавление следующих молекул в цепь должно привести к формированию регулярной спирали. Основные характеристики тримеров показаны в табл. 3.

Из таблицы 3 следует, что более сильные водородные связи формируются в тримере 1 (водородная связь типа $O-H \cdots N$), о чем можно судить по геометрическим характеристикам и смещению полосы валентного колебания связи $O-H$. Водородные связи $O-H \cdots N$ длиннее, чем водородные связи $O-H \cdots O$, однако если сравнивать их длину с суммами ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, которые их формируют, то оказывается, что в случае $O-H \cdots N$ связь прочнее. При этом энергии комплексообразования показывают обратную тенденцию: при образовании тримера 2 электронная энергия понижается более значительно, чем при образовании тримера 1. Это может быть связано с более выраженными стерическими эффектами в тримере 1.

Таблица 3. Энергии образования комплексов $\Delta E_{\text{комп}}$ и основные характеристики межмолекулярных водородных связей в тримере

Table 3. Complex formation energies ΔE_{comp} and the main characteristics of intermolecular hydrogen bonds in the trimer

	$O-H \cdots Ac$	$-\Delta E_{\text{комп.}}$, ккал/моль	$r(H \cdots Ac)$, Å	$O-H \cdots Ac$, °	$r(H-O)$, Å	$\Delta \nu_{O-H}$, cm^{-1}
Тример 1	$O-H \cdots N$	16,97	1,755	168,7	1,010	855
			1,764	169,1	1,008	824
Тример 2	$O-H \cdots O$	18,13	1,743	177,3	0,987	386
			1,725	179,8	0,989	423

Моделирование гетеромолекулярных комплексов с производными пиридина состава 1:1 и 2:1

В данной части работы выполнено моделирование водородосвязанных комплексов 4-*R*-БСК с 4,4'-бипиридином и его аналогами с различными мостиковыми группами между пиридиновыми фрагментами. Указанные Н-комплексы являются структурными единицами потенциально мезоген-

ных систем, образующихся в смеси мезогенов. Для моделирования Н-комплексов была использована структура наиболее энергетически выгодных конформеров молекул. Были рассчитаны геометрические и энергетические характеристики комплексов как состава 1:1, так и 2:1.

Каждый из исследуемых Н-комплексов состава 2:1 обладает двумя принципиально отлича-

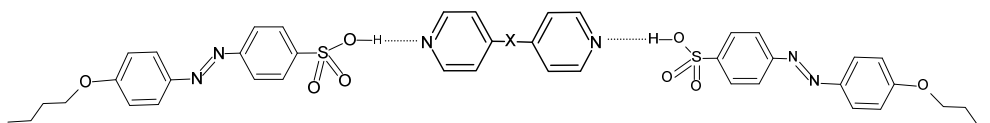
ющимися вариантами геометрического строения, которые мы условно обозначили как *цис*- и *транс*-конформации, основываясь на расположениях двух молекул кислот относительно центральной молекулы 4,4'-бипиридина и его аналогов. Если молекулы оказываются по разные стороны от плоскости или длинной оси центральной молекулы, то такие комплексы обозначены как *транс*-

если молекулы кислот оказываются по одну сторону, то *цис*-. На *Supplementary fig. 3S* представлен пример *цис*- и *транс*-конформаций Н-комплексов на основе 4,4'-бипиридина.

В таблице 4 приведены энергии комплексообразования, а также основные характеристики межмолекулярных водородных связей в исследуемых Н-комплексах.

Таблица 4. Энергии образования комплексов $\Delta E_{\text{комп}}$ и основные характеристики межмолекулярных водородных связей в Н-комплексах

Table 4. Complex formation energies ΔE_{comp} and the main characteristics of intermolecular hydrogen bonds in H-complexes



Мостик (X)	$-\Delta E_{\text{комп.}}$, ккал/моль	$r(\text{H}\cdots\text{N})$, Å	$r(\text{H}-\text{O})$, Å	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$, °	$\Delta\nu_{\text{O}-\text{H}}$, cm^{-1}
– (<i>цис</i>)	26,19	1,651	1,021	175,3	1071
		1,652	1,021	175,5	
– (<i>транс</i>)	26,34	1,651	1,021	175,4	1053
		1,650	1,022	175,2	
–N=N– (<i>цис</i>)	25,53	1,659	1,020	175,3	1034
		1,660	1,020	175,3	
–N=N– (<i>транс</i>)	25,56	1,661	1,020	175,4	1033
		1,661	1,019	175,4	
–Ph– (<i>цис</i>)	27,44	1,627	1,028	175,5	1171
		1,626	1,028	175,5	
–Ph– (<i>транс</i>)	27,38	1,627	1,028	175,4	1171
		1,627	1,028	175,4	
–CH ₂ –CH ₂ – (<i>цис</i>)	27,43	1,627	1,028	175,3	1174
		1,626	1,028	175,5	
–CH ₂ –CH ₂ – (<i>транс</i>)	27,43	1,630	1,027	175,7	1158
		1,629	1,027	175,9	
–S–S– (<i>цис</i>)	26,17	1,647	1,023	175,9	886
		1,647	1,023	175,9	
–CH=CH– (<i>цис</i>)	26,94	1,637	1,025	175,6	1131
		1,637	1,025	175,6	
–CH=CH– (<i>транс</i>)	26,99	1,639	1,025	176,1	1124
		1,639	1,024	175,8	
–C≡C– (<i>цис</i>)	26,15	1,651	1,022	175,5	1069
		1,651	1,022	175,5	
–C≡C– (<i>транс</i>)	26,12	1,652	1,021	175,5	1067
		1,652	1,021	175,5	

Из таблицы 4 следует, что наиболее сильные Н-связи образуются при введении в исследуемые системы мостиковых групп –CH₂–CH₂– и –Ph–, для них наблюдаются самые короткие длины Н-связей Н \cdots Н, самые длинные связи О–Н и наибольшее

понижение энергии $\Delta E_{\text{комп.}}$. Смещение полосы, соответствующей валентному колебанию связей О–Н для данных комплексов также наиболее сильное по сравнению с остальными.

Был выполнен NBO анализ распределения электронной плотности в системе состава 1:1 с мостиковой группой $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ с наиболее сильной водородной связью и в системе состава 1:1 с мостиковой группой $-\text{N}=\text{N}-$, для которой наблюдается наиболее слабая межмолекулярная водородная связь. Были рассчитаны энергии донорно-

акцепторного взаимодействия орбиталей двух молекул и показано, что водородная связь между сульфогруппой и пиридиновым фрагментом формируется в основном за счет взаимодействия неподеленной пары (LP) атома азота и разрыхляющей σ^* -орбитали связи $\text{O}-\text{H}$. Иллюстрация данного взаимодействия представлена на рис. 5.

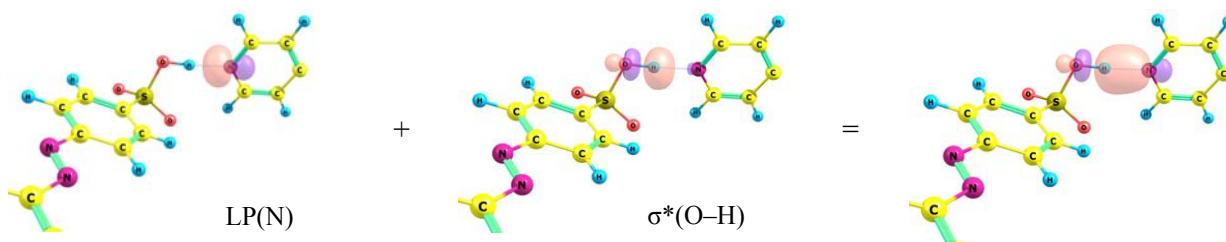


Рис. 5. Взаимодействие LP(N) пиридинового фрагмента с $\sigma^*(\text{O}-\text{H})$ орбиталью сульфогруппы в исследуемых комплексах

Fig. 5. Interaction of the LP(N) of pyridine fragment with the $\sigma^*(\text{O}-\text{H})$ orbital of the sulfo group in the studied complexes

Для данных комплексов были просуммированы энергии всех донорно-акцепторных взаимодействий, приводящих к формированию водородной связи, и оказалось, что в комплексе с мостиковой группой $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ эта сумма составила 49,4 ккал/моль и 44,5 ккал/моль – в комплексе с мостиковой группой $-\text{N}=\text{N}-$. Таким образом, наблюдается взаимосвязь между силой водородной связи и суммой энергий донорно-акцепторных взаимодействий, приводящих к ее формированию.

Также выполнены расчеты геометрического и электронного строения комплексов в среде различных по полярности растворителей (PCM). Данные расчеты могут быть использованы для моделирования окружения структурных единиц исследуемых систем соседними комплексами в конденсированной фазе (кристаллической или жидкокристаллической).

Влияние окружения на геометрическое строение H-комплексов и характеристики водородных связей

Влияние среды на геометрическое и электронное строение исследуемых H-комплексов выполнено на примере системы с мостиковой группой $-\text{N}=\text{N}-$ состава 2:1 (*транс*-конформация). С помощью модели PCM, учитывающей неспецифическую сольватацию, было смоделировано окру-

жение комплекса различными растворителями, причем использовались как малополярные, так и полярные растворители: *гептан*, *диэтиловый эфир*, *метилбензоат*, *этилметаноат*, *1-гептанол*, *этанол*.

В таблице 5 показаны энергии межмолекулярного взаимодействия (ЕММВ) и основные геометрические характеристики водородных связей в комплексе в среде различных растворителей.

Из таблицы следует, что при увеличении полярности растворителя (диэлектрической проницаемости) происходит уменьшение расстояния HN и увеличение расстояния OH . При этом в малополярных растворителях *гептан*, *диэтиловый эфир*, *метилбензоат* и *этилметаноат* H-комплекс сохраняет форму без переноса протона с водородной связью типа $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$. Отметим, что наиболее короткое расстояние $\text{H}\cdots\text{N}$ наблюдается в случае растворителя с наибольшей диэлектрической проницаемостью (*этилметаноат*). В более полярных растворителях наблюдается изменение формы комплекса, при котором происходит перенос протона с сульфогруппы на пиридиновый фрагмент с формированием водородной связи типа $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$. При этом связь $\text{H}-\text{N}$ продолжает укорачиваться и принимает наименьшее значение в *этаноле*.

Таблица 5. Основные характеристики межмолекулярных водородных связей и величины энергий межмолекулярных взаимодействий $\Delta E_{\text{ММВ}}$ для Н-комплексов с X = –N=N– в среде различных растворителейTable 5. Main characteristics of intermolecular hydrogen bonds and ΔE_{IMI} values for H-complexes with a bridge group –N=N– in various solvents

Растворитель, ϵ	$-\Delta E_{\text{ММВ}},^{\text{с}}$ ккал/моль	$r(\text{HN}), \text{ \AA}$	$r(\text{OH}), \text{ \AA}$	$\angle \text{OHN}, ^{\circ}$
Гептан (1.91)	31,77	1,606	1,034	175,403
		1,607	1,033	175,213
Диэтиловый эфир (4.24)	34,45	1,543	1,054	175,315
		1,544	1,054	175,314
Метилбензоат (6.73)	36,95	1,506	1,068	175,341
		1,504	1,069	175,433
Этилметаноат (8.33)	39,00	1,478	1,080	175,458
		1,480	1,079	175,343
1-Гептанол (11.32)	49,01	1,071	1,559	179,339
		1,072	1,557	179,074
Этанол (24.85)	37,48	1,066	1,580	179,660
		1,067	1,578	179,099

$$^{\text{с}} \Delta E_{\text{ММВ}} = E_{\text{B}\cdots\text{A}\cdots\text{B}} - E_{\text{A}}(\text{SP}) - 2E_{\text{B}}(\text{SP})$$

Так как исследуемые Н-комплексы имеют значительные дипольные моменты (около 6 Д), то для моделирования эффективного поля, создаваемого соседними Н-комплексами в кристаллической или жидкокристаллических фазах, наиболее подходящим будет учет неспецифической сольватации полярного растворителя, например *этанола*. Были выполнены геометрическая оптимизация и расчет частот колебаний на примере двух систем с мостиковыми группами –CH₂–CH₂– и –N=N– в среде *этанола*.

В результате данных расчетов в обоих комп-

лексах произошел перенос протона с сульфокислотных групп на пиридиновые фрагменты, при этом поменялся тип водородной связи. При переносе протона формируются межмолекулярные водородные связи типа O \cdots H–N, при этом наиболее прочная связь такого типа формируется в системе с мостиковой группой –N=N–, для которой наблюдается наименее прочная водородная связь типа O–H \cdots N. Об этом свидетельствуют геометрические характеристики водородных связей и величины энергий межмолекулярных взаимодействий, представленные в табл. 6.

Таблица 6. Энергии межмолекулярного взаимодействия $\Delta E_{\text{ММВ}}$ и основные характеристики межмолекулярных водородных связей комплексов в среде этанолаTable 6. Intermolecular interaction energies ΔE_{IMI} and the main characteristics of intermolecular hydrogen bonds of complexes in an ethanol environment

Мостик (X)	$-\Delta E_{\text{ММВ}},^{\text{с}}$ ккал/моль	$r(\text{H–N}), \text{ \AA}$	$r(\text{H}\cdots\text{O}), \text{ \AA}$	O–H \cdots N, $^{\circ}$
–N=N– (транс)	37,48	1,066	1,580	179,660
		1,067	1,578	179,099
–CH ₂ –CH ₂ – (транс)	33,94	1,058	1,613	179,151
		1,058	1,613	179,142

Для комплекса с переносом протона также был выполнен NBO анализ распределения электронной плотности на примере системы с мостиковой группой –CH₂–CH₂– состав 1:1. Водородная связь типа O \cdots H–N формируется в основном за счет взаимодействия трех неподеленных электронных пар атома кислорода фрагмента SO³⁻ и

разрыхляющей σ -орбитали связи H–N. При этом неподеленные пары представляют собой почти чистые *s* и *p* атомные орбитали кислорода. На рисунке 6 представлено взаимодействие с наибольшей энергией, приводящее к формированию водородной связи.

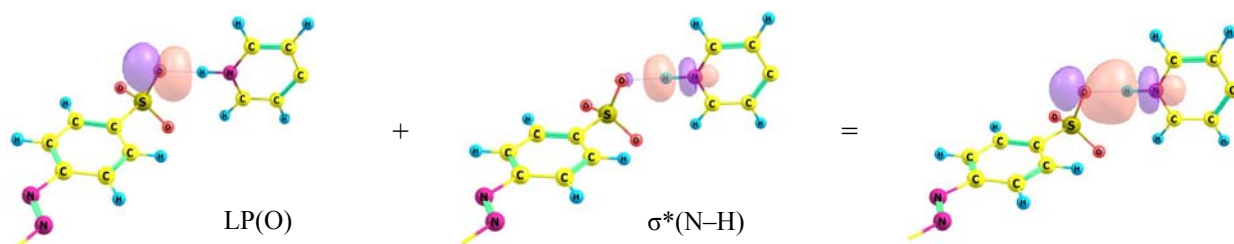


Рис. 6. Взаимодействие LP(O) сульфогруппы с $\sigma^*(\text{N-H})$ орбиталью пиридинового фрагмента в исследуемых комплексах

Fig. 6. Interaction of LP(O) sulfo group with $\sigma^*(\text{N-H})$ orbital of the pyridine fragment in the studied complexes

Заключение

Таким образом, выполненные расчеты показывают, что в исследуемых системах возможно формирование прочных межмолекулярных комплексов и их можно рекомендовать для экспериментальных исследований по получению новых супрамолекулярных жидких кристаллов с учетом переноса протона от сульфокислотной группы к пиридиновому фрагменту в полученных комплексах.

Благодарность: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00091, <https://rscf.ru/project/22-73-00091/>.

Acknowledgements: the research was supported by the Russian Science Foundation grant № 22-73-00091, <https://rscf.ru/project/22-73-00091/>.

Список источников / References

1. Yu H., Wang K., Szilvási T., Nayani K., Bao N., Twieg R.J., Mavrikakis M., Abbott N.L. Design of chemoresponsive soft matter using hydrogen-bonded liquid crystals. *Materials*, 2021, **14** (5), 1055. DOI: 10.3390/ma14051055.
2. Hu H., & Rey A.D. Multi-step modeling of liquid crystals using ab initio molecular packing and hybrid quantum mechanics/molecular mechanics simulations. *J. Theor. Comput. Chem.*, 2017, **16** (2), 1750012. DOI: 10.1142/s0219633617500122.
3. Szilvási T., Roling L.T., Yu H., Rai P., Choi S., Twieg R.J., Mavrikakis M., Abbott N.L. Design of chemoresponsive liquid crystals through integration of computational chemistry and experimental studies. *Chem. Mater.*, 2017, **29** (8), 3563–3571. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b05430.
4. Lugger S.J.D., Houben S.J.A., Foelen Y., Debije M.G., Schenning A.P.H.J., Mulder D.J. Hydrogen-bonded supramolecular liquid crystal polymers: smart materials with stimuli-responsive, self-healing, and recyclable properties. *Chem. Rev.*, 2022, **122** (5), 4946–4975. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00330.
5. Kato T., Uchida J., Ichikawa T., Soberats B. Functional liquid-crystalline polymers and supramolecular liquid crystals. *J. Polym.*, 2018, **50**, 149–166. DOI: 10.1038/pj.2017.55.
6. Liu B., Yang T., Mu X., Mai Z., Li H., Wang Y., Zhou G. Smart supramolecular self-assembled nanosystem: stimulus-responsive hydrogen-bonded liquid crystals. *Nanomaterials*, 2021, **11** (2), 448. DOI: 10.3390/nano11020448.
7. Paleos C.M., Tsiourvas D. Supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 2001, **28** (8), 1127–1161. DOI: 10.1080/02678290110039516.
8. Saccone M., Pfletscher M., Kather S., Wölper Ch., Daniliuc C., Mezger M., Giese M. Improving the mesomorphic behaviour of supramolecular liquid crystals by resonance-assisted hydrogen bonding. *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7** (28), 8643–8648. DOI: 10.1039/C9TC02787D.
9. Malotke F., Spengler M., Pschyklenk L., Saccone M., Kaul P., Giese, M. Hydrogen-bonded cholesteric liquid crystals—a modular approach toward responsive photonic materials. *Adv. Photonics Res.*, 2022, **3** (5), 2100353. DOI: 10.1002/adpr.202100353.
10. Ben Salah M., Saadaoui L., Soltani T., Ben Hamadi N., Guesmi A., Maschke U. New series of hydrogen-bonded liquid crystal with high birefringence and conductivity. *Molecules*, 2024, **29** (14), 3422. DOI: 10.3390/molecules29143422.
11. Paterson D.A., Martinez-Felipe A., Jansze S.M., Marcellis 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, **42** (5–6), 928–939. DOI: 10.1080/02678292.2015.1037122.
12. 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.

13. Kato T., Frechet J.M., Wilson P.G., Saito T., Uryu T., Fujishima A., Jin C., Kaneuchi F. Hydrogen-bonded liquid crystals. Novel mesogens incorporating non-mesogenic bipyridyl compounds through complexation between hydrogen-bond donor and acceptor moieties. *Chem. Mater.*, 1993, **5** (8), 1094–1100. DOI: 10.1021/cm00032a012.
14. 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.
15. Fedorov M.S., Giricheva N.I., Syrбу S.A., Belova E.A., Filippov I.A., Kiselev M.R. New supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals based on 4-alkylbenzenesulfonic acids and 4-pyridyl 4'-alkyloxybenzoates: quantum chemical modeling and mesomorphic properties. *J. Mol. Struct.*, 2021, 1244, 130890. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130890.
16. McAdam C.J., Simpson J. 4-(Dimethylamino)pyridinium 4-toluenesulfonate. *Acta Cryst.*, 2008, **64** (3), 627–628. DOI: 10.1107/S1600536808004856.
17. Chen G., Xu W., Yang Z., Fan Z. Pyridinium 4-(trifluoromethyl)benzenesulfonate. *Acta Cryst.*, 2009, **65** (8), 1797. DOI: 10.1107/S1600536809025835.
18. Chang M.-Y., Lin Ch.-H., Chen Y.-L., Hsu R.-T., Chang Ch.-Y. Pd₂(dba)₃-promoted synthesis of 3-N-substituted 4-aryl-1,2,3,6-tetrahydropyridine. *Tetrahedron Lett.*, 2010, **51** (37), 4886–4889. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.07.043.
19. 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.
20. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682. <https://www.chemcraftprog.com>.
21. Ivanov S.N., Giricheva N.I., Nurkevich T.V., Fedorov M.S. Energies of the gas-phase deprotonation of nitro-substituted benzenesulfonic and benzoic acids: the role of the conformation isomerism of sulfonic acids. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2014, 88, 667–672. DOI: 10.1134/S0036024414040104.

Вклад авторов:

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

²Филиппов А. А. – проведение исследований, обработка данных квантово-химических расчетов.

³Феклинова А. С. – проведение исследований, подготовка иллюстраций и таблиц.

Contribution of the authors:

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

²Filippov A. A. – conducting research, processing quantum chemical calculations data.

³Feklinova A. S. – conducting research, preparing illustrations and tables.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

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

²<https://orcid.org/0000-0002-5096-5727>

³<https://orcid.org/0009-0003-1582-538X>

Поступила 25.07.2024, одобрена 26.08.2024, принята 23.10.2024

Received 25.07.2024, approved 26.08.2024, accepted 23.10.2024