

УДК 547.571+532.783

В. В. Александрийский^{1,2}, В. А. Бурмистров^{1,2}

**ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В СИСТЕМАХ
КАЛАМИТНЫЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ – НЕМЕЗОГЕН
HYDROGEN BONDS IN THE SYSTEMS ROD-LIKE LIQUID
CRYSTAL – NON-MESOGEN**

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра химической технологии пластических масс и пленочных материалов
153460 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. E-mail: NMR@isuct.ru

²Институт химии растворов РАН, Иваново

Рассмотрены жидкокристаллические материалы на основе каламитных мезогенов с водородными связями. Для систем мезоген – немезоген на основании исследования ориентационных свойств жидкокристаллических и изотропножидких растворов протонодонорных соединений установлена структура Н-комплексов (супермолекул). С использованием спектроскопии ЯМР и квантово-химических расчетов проведена оценка устойчивости супермолекул основание Шиффа – протонодонор в различных фазовых состояниях. Показано влияние водородных связей на конформационное состояние мезогенных азометинов и свойства мезоморфных систем.

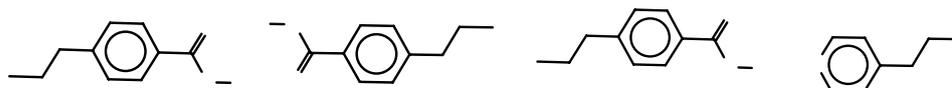
Liquid crystalline materials on the base of rod-like mesogens with hydrogen bonds were reviewed. On the base of orientational ordering of liquid crystalline and isotropic solutions with proton donor solutes the structure of H-complexes (supermolecules) was established. The stability of supermolecules Schiff base – proton donor in different phases was estimated by means of NMR and ab initio calculations. The influence of H-bonding on the conformational state and mesomorphic properties was shown.

Ключевые слова: жидкокристаллические материалы, каламитные мезогены с водородными связями, протонодонорные соединения, мезоморфные свойства

Key words: liquid crystalline materials, rod-like mesogens with hydrogen bonds, proton donor solutes, mesomorphic properties

Водородная связь среди специфических взаимодействий вызывает особый интерес благодаря ее выдающейся роли в функционировании биомолекул – в стабилизации третичной структуры белков, высокой ферментативной активности протеиназ, трансляции и транскрипции генетического кода и т. д. [1, 2] Это обусловлено особенным сочетанием свойств Н-связи – высокой прочности, стереоспецифичности и, в то же время, динамичности. Поэтому природные жидкокристаллические супрамолекулярные образования, такие как бислоевые липидные мембраны, участвующие в строительстве клеток, характеризуются уникальными транспортными и селективными свойствами [3, 4].

Жидкие кристаллы (ЖК) могут рассматриваться как типичные объекты супрамолекулярной химии [5], поскольку говорить о мезоморфизме можно только по отношению к достаточно населенному супрамолекулярному ансамблю. Между тем проблема надежного прогнозирования его мезоморфных свойств достаточно сложна, вследствие малой специфичности управляющих ансамблем универсальных межмолекулярных взаимодействий. Ситуация кардинально меняется, когда имеют дело с мезогенами, связанными сильными специфическими взаимодействиями, такими как водородные связи, комплексы с переносом заряда и др. Типичным примером являются алкоксибензойные или алкоксикоричные кислоты, когда элементарным носителем мезогенности служат не индивидуальные молекулы, а супермолекулы, представляющие собой циклические димеры с Н-связью, в свою очередь агрегированные в нематические или смектические супрамолекулярные структуры [6 – 8]:



Исследования, посвященные ЖК с Н-связями, до 80 г.г. прошлого века носили разрозненный характер, а проявления специфических взаимодействий рассматривались лишь как отклонения мезоморфных свойств от ранее установленных закономерностей. Однако, параллельно с бурным развитием супрамолекулярной химии, начиная с 90-х годов, интерес к супрамолекулярным ЖК резко обострился. По-видимому, это связано также с появлением новых ЖК, образованных за счет водородной связи с участием азагетероциклических соединений [9, 10], которая оказалась весьма продуктивной с точки зрения целого семейства мезофаз [9 – 12]. В отличие от замещенных карбоновых кислот, образующих гомодимерные супермолекулы (Н-комплексы), вторую большую группу образуют гетеродимерные супрамолекулярные структуры, образующиеся за счет взаимодействия комплементарных компонентов, каждый из которых обладает одной или двумя распознаваемыми группами.

В зависимости от расположения донорно-акцепторных (комплементарных) групп относительно длинной молекулярной оси соединений – участников Н-связи и количества молекул могут образовываться следующие типы мезогенных «супермолекул» (рис. 1):

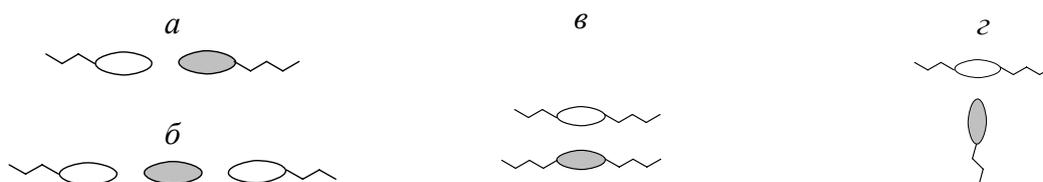


Рис. 1. Структуры мезогенных ассоциатов за счет водородной связи:

a – линейные ассоциаты (димеры и тримеры); *б* – ассоциаты с боковыми взаимодействиями (латеральные); *в* – ассоциаты с параллельным расположением; *г* – Т-образные комплексы

Мезогенные димеры – самая простая архитектурная форма супрамолекулярных жидких кристаллов и являются наиболее распространенными и изученными [13]. Для образования линейных тримеров (рис. 1, *б*) необходимым условием является бифункциональный характер одного из компонентов – то есть присутствие в молекуле двух терминальных групп, способных к осуществлению Н-связей [6, 10, 12]. Наличие в

структуре мезогенных единиц латеральных комплементарных групп может приводить к образованию ассоциатов с параллельным расположением (рис. 1, в) [14] или Т-образных димеров (рис. 1, з) [15]. Ассоциация полифункциональных молекул позволяет получать сетку водородных связей, способствующую возникновению супрамолекулярных ансамблей [10, 16].

Приведенные типы супермолекул могут образовываться как в индивидуальных ЖК, так и в смешанных композициях. В первом случае наиболее вероятно образование гомодимерных ассоциатов линейного типа (рис. 1, а). Среди известных на сегодня мезогенов отметим упомянутые выше производные бензойных и коричных кислот, а также гидрокси-замещенные мезогены и амиды [17, 18]. Кроме того, за последние десятилетия разработан синтез мезогенных соединений с химически активными группами – альдегидной, альдоксимной и др., способных к образованию Н-связей [12].

В то же время, для реализации самосборки за счет Н-связей с образованием супрамолекулярных ансамблей необходимо наличие по меньшей мере двух специфически взаимодействующих комплементарных заместителей в составе одной мезогенной молекулы. Такая ситуация реализуется при смешении компонентов с комплементарными группами.

Поэтому закономерно, что наиболее представительной группой стержнеобразных супрамолекулярных ЖК являются Н-комплексы, образующиеся в многокомпонентной (чаще двухкомпонентной) системе. При этом можно все подобные системы можно подразделить на три типа:

- смеси жидкокристаллических соединений;
- смеси немезоморфных веществ;
- системы мезоген-немезоген

Во всех смешанных композициях с точки зрения конечного результата образование прочного Н-комплекса означает возникновение нового жидкого кристалла со специфическими, отличающимися от исходных, мезоморфными свойствами. Водородная связь, приводящая к образованию супрамолекулярных ЖК, может быть одинарной, двойной, тройной и т. д., если относить количество локальных связываний на одну молекулу субстрата. В любом случае Н-связь ведет к удлинению стержнеобразного мезогена («носителя мезогенности», в обзоре [10] он назван сегментом) и возникновению (индуцированию) нового супрамолекулярного ЖК.

Одним из первых бинарных гетерогенных ЖК-димеров явились смеси *n*-замещенных бензойных кислот и замещенных стибазола [9], проявляющих при образовании комплекса состава 1:1 свойства смектической фазы (136 – 160 °С), отсутствующей у индивидуальных компонентов. Образование гетеродимерного комплекса подтверждается методом ИК-спектроскопии. В работе [19] показано образование гетеродимерных структур при смешении мезогенных производных различных ароматических кислот. В работе [20] показано образование гетеродимерных комплексов *n*-алкоксикоричных кислот (nACN) и октилоксистилбазола (8Sz). Формирование Н-связи (nACN...8Sz) приводит к появлению достаточно большого продольного дипольного момента (по сравнению с неполярными ассоциатами кислот), что вызывает индукцию различных слоевых упаковок (гексагональной S_B, наклонной S_C и смектики А) за счет антипараллельной диполь-дипольной корреляции супермолекул. В тех случаях, если хотя бы один из компонентов Н-комплекса обладает асимметрическим атомом углерода, образуются ферроэлектрические ЖК [10, 21 – 24].

Варьирование терминальных заместителей в молекулах отдельных компонентов Н-связи позволяет получать разнообразные мезоморфные материалы. Например, на ос-

нове ароматических кислот и стильбазолов, имеющих разветвленную периферию, получены так называемые поликатенарные ЖК-комплексы [25]. Причем, некоторые разветвленные компоненты комплексов немезоморфны, тогда как Н-связывание приводит к индуцированию мезофаз.

Среди протоноакцепторных компонентов ЖК-комплексов, не содержащих пиридиновые фрагменты, следует также упомянуть 4-алкоксизамещенные бензальдегиды и кетоны [26] и 4-(4'-метоксибензилиден)-цианоанилин [27], образующие с 4-алкоксибензойными кислотами Н-комплексы, проявляющие смектический и нематический мезоморфизм.

К комплементарному взаимодействию с образованием ЖК-гетеродимеров способны карбоксильная и гидроксильная группы, которые проявляют амфипротонный характер. Так, в работах [28 – 30] рассмотрены мезоморфные свойства Н-комплексов на основе алкоксибензойных кислот и гидроксibenзоатов и бензилиденанилинов.

Один из возможных путей регулирования мезоморфных супрамолекулярных ансамблей состоит в изменении стереохимических характеристик комплементарных мезогенов (или немезогенов). Речь идет об ангулярных (так называемых «бананообразных») ЖК – то есть соединений, у которых центральное жесткое ядро имеет изогнутую форму [31]. Такого рода мезогены проявляют «полярное упорядочение» [32] и могут образовывать хиральные супрамолекулярные структуры из мезогенов, не являющихся таковыми в индивидуальном состоянии [33]. Первые супрамолекулярные ЖК подобного строения были разработаны Барберо и др. [34]. У таких мезогенов изогнутое ядро создано посредством соединения двух частей посредством водородной связи. В работе [35] показано, что образование ангулярных (изогнутых) ЖК Н-комплексов на основе метазамещенных стильбазолов (или их N-окисей) и паразамещенных бензойных кислот или паразамещенных стильбазолов и метазамещенных бензойных кислот сопровождается снижением температур фазовых переходов и расширением температурных интервалов мезофаз по сравнению с их линейными аналогами.

Одним из путей создания новых ЖК-материалов является конструирование супермолекул, имеющих достаточную геометрическую анизотропию путем комплексообразования за счет ВС между немезогенными соединениями. Так, например, индукция мезофаз происходит при образовании комплексов изомеров цианофенола и *n*-алкилстилбазолов [36]. Формирование линейных тримеров с участием бипиридина и 4[(S)-(-)-2-метилбутокси]бензойной кислотой индуцирует проявление хиральных мезофаз [37].

В качестве бифункционального немезогена могут выступать 1,3-диаминопропан или пиперазин, способные, наряду с бипиридином и его аналогами, образовывать супермолекулы с 2,5-диалкоксипроизводными терефталевой кислоты [38].

Следующей большой группой ЖК-композиций с Н-связями являются системы мезоген – немезоген. Допирование жидкокристаллических материалов различного рода немезоморфными добавками – красителями, стабилизаторами, полярными соединениями и т. п., является одним из путей создания новых материалов для практического использования [12]. При этом образование супермолекул мезоген-немезоген за счет ВС может оказывать существенное влияние на мезоморфные и анизотропные свойства композиций. Кроме того, водородные связи сказываются и на поведении жидкокристаллических растворов НМВ в спектроскопии ЯМР [39 – 41] и газо-жидкостной хроматографии [42].

Необходимо отметить, что первые систематические исследования по влиянию специфических взаимодействий на многочисленные свойства ЖК, были начаты нами в

~~~~~

начале 80-х г.г. [12]. С 90-х же годов начали появляться многочисленные публикации по водородным связям в ЖК [43], в том числе посвященные супрамолекулярным системам мезоген – немезоген, среди которых преобладают композиции на основе ароматических кислот.

Примером глубокой модификации жидкокристаллических 4-алкил- и 4-алкоксибензойных кислот является их взаимодействие с немезоморфным 4-алкилпиридином, приводящее к образованию нематической и смектической фаз вблизи комнатной температуры [44], что позволяет рассматривать их в качестве материалов для электрооптических устройств.

Аналогичное поведение 4-алкоксибензойных кислот отмечено при их разбавлении немезоморфными N-(2-гидрокси-4-метоксибензилиден)-4'-аминопиридином и N-(2-гидрокси-4-метоксибензилиден)-3'-аминопиридином [45, 46]. В этом случае латеральная гидроксильная группа введена для предотвращения гидролиза оснований Шиффа. Было показано, что комплекс состава 1:1 с участием линейного компонента способен образовывать нематическую и смектическую С-фазы, максимальное расширение температурного интервала мезофазы бензойных кислот наблюдается при мольном содержании пиридинсодержащего компонента 50 %, а кислоты смешиваются с Н-комплексом в любых соотношениях. В то же время, смеси с участием нелинейного компонента проявляют мезоморфные свойства лишь при наличии длинных алифатических заместителей карбоновых кислот.

Однако, в некоторых случаях, доноры (бензойные кислоты) и акцепторы (производные пиридина) протона, не обладающие длинными алифатическими заместителями (а лишь  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}_3$ ) могут образовывать нематические комплексы состава 1:1 и 1:2 (с участием бипиридина) [10], характеризующиеся высокими температурами просветления.

Жидкокристаллические комплексы с Н-связью образуются и при взаимодействии 4-замещенных бензойных или коричных кислот с бифункциональными 4,4'-бипиридином или транс-1,2-бис-(4-пиридин)этиленом [47 – 49]. Между тем, бифункциональностью могут обладать не только акцепторы протона – производные пиридина, но и доноры – дикарбоновые кислоты [50].

В приведенных выше системах реализуется структура супермолекулы типа линейного тримера (рис. I, б). Образование такого рода Н-комплексов сказывается на ряде свойств, в частности, сопровождается сменой знака и увеличением диэлектрической анизотропии смесей алкоксибензойных кислот с бипиридином [51], очевидно связанные с индуцированием смектических фаз. Так, например, в серии работ Кумара и др. показано индуцирование смектических G фаз при образовании Н-комплексов производных алкилоксибензойных кислот и различных полярных немезогенов, имеющих в структуре протоноакцепторные группы CN, OH, N (4-аминобензонитрила [52], 4-цианофенола [53], алкилгидроксибензоатов [54, 55], 2-амино-5-хлорпиридина [53]).

В работе [22] синтезированы и исследованы ферроэлектрические Н-комплексы АБК с немезогенными пропионовой и масляной кислотами, содержащими хиральные центры.

Так называемые «Г-образные» Н-комплексы (рис. I, в) реализуются при взаимодействии 2,6-диациламинопиридинов [56], а также 2,6-бис(4-гексилоксибензоил-амино)пиридина [57] с 4-алкоксибензойными кислотами. Для всех полученных комплексов характерны однотипные текстуры (мозаичная и гомеотропная) и мезофаза (монотропная смектика В).

В отличие от приведенных выше супрамолекулярных структур на основе ЖК протонодоноров – ароматических кислот, в мезоморфных композициях «гость-хозяин», содержащих, например, в качестве допирующих агентов стабилизаторы, полярные модификаторы или дихроичные красители, могут возникать водородные связи с участием протоноакцепторных групп мезогенов с образованием Н-комплексов не только линейного типа. В особенности это касается красителей, содержащих в структуре разнообразные активные группы [58, 59].

Так в работах [60, 61] изучено влияние ВС на молекулярную фотоиндуцированную реориентацию допированных красителями на основе производных антрахинона нематических цианобифенилов (5OCB и смесей E63, E7)

Показано, что образование межмолекулярных водородных связей  $\text{NH}_2 \dots \text{NC}$  и  $\text{OH} \dots \text{NC}$  приводит к изменениям вращательного движения молекул красителя и ограничению молекулярной подвижности.

В работах Паллсона [62, 63] показано влияние ВС на ориентационное состояние и сольватохромные свойства аддуктов тетрациано-хино-диметана, содержащих аминоксигруппы в системах гость-хозяин на основе цианобифенилов, представляющих интерес для использования в электрооптике.

Варьирование различных донорно-акцепторных групп в молекулах красителей позволяет добиваться улучшенных свойств систем мезоген-немезоген для ЖК-дисплеев, таких как растворимость внедренных молекул, ориентационная упорядоченность, стабильность смесей, электрооптические характеристики и др. [64 – 66]. В связи с этим значительный интерес представляет исследование устойчивости супрамолекулярных систем краситель – ЖК. Так, например, в работах [67, 68] методом ИК-спектроскопии получены константы устойчивости линейных Н-комплексов некоторых азокрасителей, содержащих терминальные ОН-группы, с цианопроизводными соединениями.

Следует отметить также, что на свойства систем мезоген – краситель могут оказывать влияние и внутримолекулярные водородные связи (ВВС). Так в работе [69] показано, что образование ВВС в орто-гидроксизамещенных 4-(N,N-диэтиламино)-4'-нитроаминобензолах, растворенных в смеси E7, приводят к снижению ориентационной упорядоченности ЖК и снижению фотостабильности смеси.

Супрамолекулярные мезоморфные системы охватывают практически все типы жидкокристаллических фаз – от низкомолекулярных термотропных и лиотропных, до полимерных ЖК [3]. В связи с этим представляется чрезвычайно важной, с практической точки зрения, задача установления закономерностей осуществления универсальных водородных связей в устойчивых супрамолекулярных мезофазах, решение которой позволяет сделать целенаправленным дизайн новых мезогенов.

Путем варьирования структуры центральных стержней, введением фото- или электрочувствительных фрагментов можно создавать ЖК-материалы для распознавания биологических компонентов, хранения и передачи информации [5]. Однако анализ литературы, посвященной супрамолекулярным ЖК, свидетельствует о том, что подавляющее число работ посвящено синтезу и описанию условий формирования супрамолекулярных мезофаз, фазовым диаграммам бинарных смесей комплементарных компонентов, идентификации мезофаз и измерениям температур фазовых переходов. В то же время явно недостаточно информации по характеристикам устойчивости супермолекул и влиянию водородных связей на комплекс важнейших физических свойств ЖК – таких как плотность, вязкость, ориентационная упорядоченность, диэлектрическая, оптическая и магнитная анизотропия.



### Специфические взаимодействия в системах ЖК – протонодонор

Учитывая сложность ЖК-объектов, заключающуюся в значительной структурированности, анизотропии физических свойств и наличии ориентационной упорядоченности, для получения первичной информации о влиянии самосборки на мезоморфные и физические свойства ЖК нами были изучены модельные системы нематического ЖК – НМВ, являющиеся по сути примерами супермолекул. Принимая во внимание, что практически все нематические ЖК (растворители) обладают электронодонорными группами, модельными НМВ (растворенными веществами) были выбраны протонодоноры – спирты и уксусная кислота, *n*-нитроанилин и их дейтероаналоги. Жидкокристаллические растворители представляли практически все основные классы нематических стержнеобразных мезогенов: 4-метокси- и 4-этоксibenзилиден-4'-бутиланилины (соответственно МБА и ЭБА); 4-гексилоксибензилиден-4'-толуидин (ГОБТ) и 4-этоксibenзилиден-4'-гептаноилоксибутиланилин (ЭБГОА), 4-метокси-4'-гексаноилоксиазобензол (МГОАБ), 4-этокси-4'-гексаноилоксиазобензол (ЭГОАБ), 4-метокси-4'-гексаноилоксиазоксибензол (МГОАОБ), 4-гептилокси- и 4-бутилоксифениловые эфиры-4'-гексилоксибензойной кислоты (6О-ФБ-7О, 6О-ФБ-4О), 4-алкил-, алкилокси-4'-цианобифенилы (5ЦБ, 5ОЦБ, 7ОЦБ).

Наиболее важной характеристикой мезоморфных систем являются параметры ориентационного порядка ЖК и НМВ. Эти характеристики могут быть измерены различными методами, но наиболее физически обоснованным и адекватным является метод ядерного магнитного резонанса, основанный, как правило, на измерении констант прямых дипольных взаимодействий, не усредняющихся до нуля в условиях анизотропного окружения ЖК, в отличие от изотропных растворов. В связи с этим нами для измерения спектров НМВ и ряда ЖК было использовано расщепление в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  [40, 41].

Методом ЯМР  $^1\text{H}$  были получены температурные и концентрационные зависимости параметра порядка НМВ в растворах ЖК. При этом оказалось, что зависимости  $S_2 = f(T)$  для уксусной кислоты (УК) [40] не аппроксимируются едиными кривыми, как, например, для полярных НМВ – ацетонитрила и нитрометана [70], а концентрационные зависимости имеют экстремальный характер (рис. 2). Это свидетельствует об осуществлении в последних системах специфических взаимодействий, приводящих к расположению ЖК и НМВ, отклоняющихся от взаимопараллельных.

Компьютерное моделирование зависимостей  $S_2 = f(X_2)$  с учетом равновесия комплекс – димер УК и быстрого обмена в шкале времени ЯМР позволило рассчитать константы вышеуказанного равновесия и коэффициенты ориентационной корреляции НМВ в димере ( $a^D = S_2^D / S_1$ ) и комплексе с ЖК ( $a^K = S_2^K / S_1$ ), соответственно [71 – 74]. Эти параметры оказались весьма информативными при установлении строения Н-комплексов – супермолекул с участием ЖК всех исследованных классов. Так, при этом было впервые показано, что основания Шиффа и замещенных азобензола образуют с протонодонорами комплексы с преимущественно поперечным расположением компонентов, а сложные эфиры и цианобифенилы – с взаимопараллельной ориентацией, тогда как для замещенного азоксибензола характерно промежуточное встраивание НМВ ( $S_2$  близок к нулю) [41].

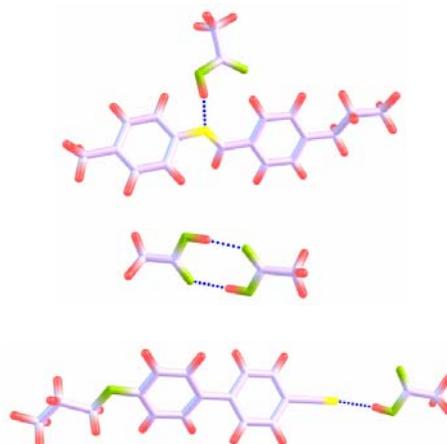
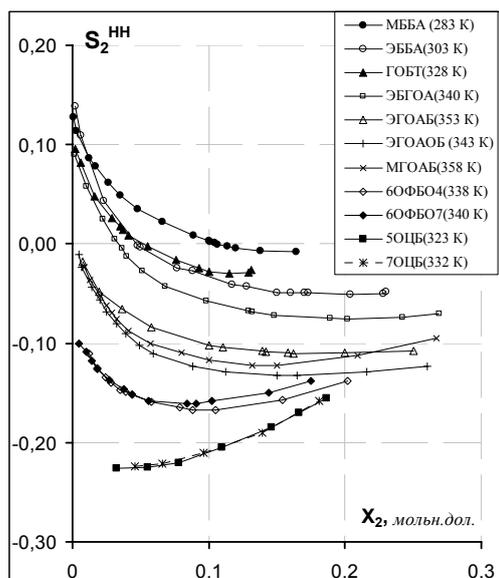


Рис. 2. Концентрационные зависимости межпротонного вектора метильной группы УК в нематической фазе ЖК [41] и структуры Н-комплексов ЖК...УК

Таблица 1

Расчетные параметры равновесия Н-комплекс (ЖК...УК)  $\leftrightarrow$  димер УК при приведенной температуре  $(T-T_{NI}) = -15$  К

| ЖК       | немезоген | К<br>л/моль | $K_k$<br>л/моль | $S^D/S_1$ | $S^k/S_1$ |
|----------|-----------|-------------|-----------------|-----------|-----------|
| МББА     | УК(ОН)    | 0,023       | 3,6             | -0,118    | 0,150     |
|          | УК(ОD)    | 0,043       | 4,8             | -0,260    | 0,140     |
| ЭББА     | УК(ОН)    | 0,013       | 1,8             | -0,117    | 0,143     |
|          | УК(ОD)    | 0,009       | 1,1             | -0,123    | 0,134     |
| ГОБТ     | УК(ОН)    | 0,055       | 3,2             | -0,117    | 0,143     |
| ЭБГОА    | УК(ОН)    | 0,044       | 1,4             | -0,174    | 0,101     |
| ЭГОАБ    | УК(ОН)    | 0,038       | 1,2             | -0,413    | 0,021     |
| МГОАБ    | УК(ОН)    | 0,020       | 0,894           | -0,351    | 0,035     |
| МГОАОб   | УК(ОН)    | 0,046       | 1,675           | -0,314    | 0,024     |
| 6О-ФБ-4О | УК(ОН)    | 0,040       | 2,052           | -0,455    | 0,087     |
| 6О-ФБ-7О | УК(ОН)    | 0,043       | 2,204           | -0,440    | 0,117     |

Для установления природы и стереохимии образующихся комплексов методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  были проведены исследования изотропных растворов – ЖК оснований Шиффа (МББА, ЭББА, ГОБТ, ЭБГОА) и модельных соединений – бензилиденанилинаина (БА) и бензилиден-4-толуидина(БТ), обладающих только одним электронодонорным центром, в смешанных растворителях, содержащих УК [75].

Компьютерное моделирование концентрационных зависимостей химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  позволило рассчитать константы устойчивости комплексов основе

Шиффа – уксусная кислота (УК), близость которых для разных электронодоноров подтверждает выводы о структуре Н-комплексов [76].

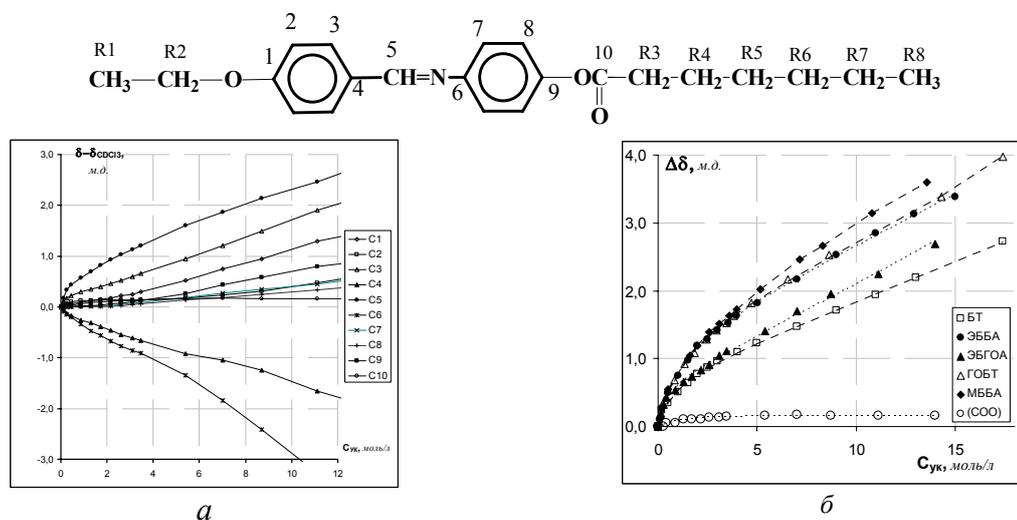


Рис. 3. а – Зависимости изменений химических сдвигов <sup>13</sup>С ЭБГОА от концентрации уксусной кислоты в растворах дейтерохлороформа при 298 К  
 б – Экспериментальные и расчетные (пунктир) зависимости изменений химических сдвигов ядер углерода азометинов (CH=N и COO-) от концентрации УК в CDCl<sub>3</sub>

Таблица 2

**Термодинамические параметры Н-комплексов основание Шиффа-УК в растворах CDCl<sub>3</sub> по данным ЯМР <sup>13</sup>С**

| Н-комплекс       | K <sub>к</sub> , л/моль                      | ΔH, кДж/моль   | ΔS, Дж/мольK <sup>-1</sup> | ΔG, кДж/моль | K <sup>1</sup> | δ <sub>к</sub> -δ <sub>о</sub> |
|------------------|----------------------------------------------|----------------|----------------------------|--------------|----------------|--------------------------------|
| БТ...УК          | 34                                           | -15,5          | -22,5                      | -8,4         | 0,116          | 0,721                          |
| ЭББА...УК        | 29,1                                         | -13,5          | -17,6                      | -8,2         | 0,145          | 1,338                          |
| ЭБГОА(CH=N)...УК | 36,2                                         | -17,2          | -27,8                      | -8,9         | 0,142          | 0,754                          |
| ЭБГОА(C=O)...УК  | 21,9                                         | -11,2          | -11,7                      | -7,7         | -0,003         | 0,226                          |
| ЭБГОА...2УК      | K <sub>1</sub> =30,9<br>K <sub>2</sub> =11,4 | -16,4<br>-10,1 | -22,4<br>-9,5              | -8,5<br>-6,0 | 0,118          | 0,322<br>1,222                 |
| ГОБТ...УК        | 32,4                                         | -12,4          | -12,7                      | -8,6         | 0,152          | 1,397                          |
| МББА...УК        | 27,4                                         | -11,8          | -12,1                      | -8,2         | 0,139          | 1,719                          |

Адекватность используемых модельных подходов подтверждается достаточно высокой корреляцией экспериментальных и расчетных величин ХС (рис. 3, б).

Анализ данных показывает, что для всех исследованных азометинов наблюдается близкие значения K<sub>к</sub> и термодинамических потенциалов, что указывает на единую структуру Н-комплексов (с участием группы CH=N).

Нами проведена оценка константы равновесия K для комплекса -C=O...HOOC- описанным выше расчетным методом, которая оказалась почти вдвое ниже, чем для связи CH=N...HOOC. Иными словами, азометиновая группа ЭБГОА способна образовывать намного более прочные водородные связи по сравнению со

сложноэфирным заместителем. Тем не менее, полностью пренебречь возможностью образования обоих комплексов одновременно нельзя. В связи с этим были рассчитаны константы комплексов ЭБГОА с уксусной кислотой составов 1:1 и 1:2 (табл. 2) по изменению химического сдвига  $\text{CH}=\text{N}$ . Результаты оказались близки к расчетам констант по отдельным сигналам.

Для подтверждения предполагаемой структуры Н-комплексов были проведены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности [77]. Использовался метод расчета V3LYP/6-311G(D,P) [78, 79]. Константы экранирования на ядрах углерода рассчитаны методом GIAO [80]. Из констант экранирования пересчитывались химические сдвиги ядер относительно ТМС. Химические сдвиги быстро обменивающихся атомов углерода усреднялись между собой. Оптимизированные структуры для комплексов ЭБГОА...УК представлены на рис. 4.

При расчетах спектров ОШ методом GIAO рассматривались две исходные ориентации УК по отношению к мостиковой группе  $\text{CH}=\text{N}$ . Соответственно были получены две оптимизированные структуры Н-комплексов (А и Б), (рис. 4) близкие по энергиям (табл. 3). Для ЭБГОА рассматривался также комплексы состава 1:1 и 1:2 с участием сложноэфирной группы в терминальном заместителе (В, Г).

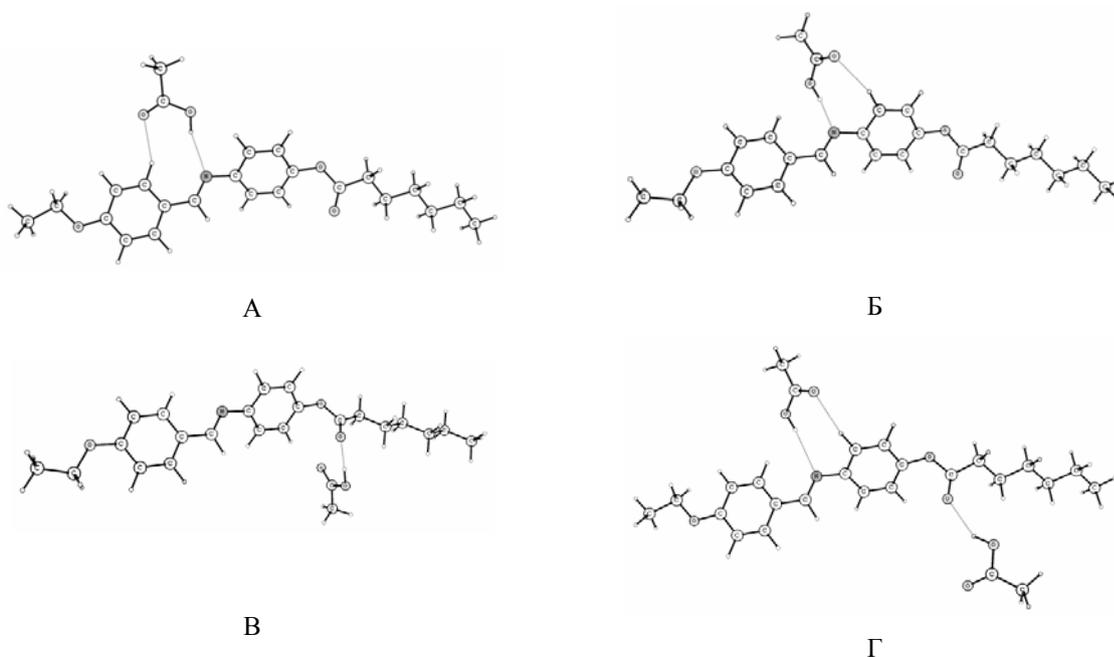


Рис. 4. Оптимизированные V3LYP/6-311G(D,P) структуры Н-комплексов ЭБГОА+УК

Анализ структуры Н-комплексов показывает, что водородная связь  $\text{УК} \dots \text{ОШ}$  имеет четырехцентровый характер, поскольку карбонильный атом кислорода находится на достаточно близком расстоянии к атому водорода в орто-положении к мостиковой группе либо альдегидного (А), либо анилинового (Б) фенильного кольца. По-видимому, Н-связь  $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{C}$ , может являться дополнительным фактором, стабилизирующим комплекс УК-азометин. Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных величин химических сдвигов, позволил отдать предпочтение структуре (Б), для которой наблюдается лучшая корреляция изменений ХС при добавлении УК. Кроме

того, для комплексов (Б) получено большее изменение суммарного заряда на атомах-участниках водородной связи с УК (N и H-C7) по сравнению с комплексом А.

Таблица 3

**Энергия оснований Шиффа в Н-комплексе с УК, длины Н-связей и значения углов поворота альдегидного ( $\phi$ ) и анилинового ( $Q_N$ ) фенильных фрагментов относительно плоскости азометиновой группы по данным ВЗЛР**

|               | Е а.е.     | $r_{N...HO}$     | $r_{CH...O}$ | $\angle\phi$ | $\angle Q_N$ |
|---------------|------------|------------------|--------------|--------------|--------------|
| БА            | -556,8873  | –                | –            | 0,2          | 40,6         |
| БА +УК (А)    | -786,0580  | 1,893            | 2,231        | -8,74        | 43,10        |
| БА +УК (Б)    | -786,0590  | 1,840            | 2,329        | 4,72         | 44,92        |
| БТ            | -596,2147  | –                | –            | 1,16         | 38,93        |
| БТ +УК (А)    | -825,3856  | 1,883            | 2,243        | -9,59        | 42,51        |
| БТ +УК (Б)    | -825,3866  | 1,837            | 2,332        | 4,98         | 43,58        |
| ЭББА          | -868,0727  | –                | –            | 1,83         | 39,72        |
| ЭББА +УК (А)  | -1097,2441 | 1,885            | 2,211        | -3,99        | 42,94        |
| ЭББА +УК (Б)  | -1097,2453 | 1,818            | 2,333        | 4,70         | 43,83        |
| ЭБГОА         | -1135,3334 | –                | –            | 1,80         | 39,69        |
| ЭБГОА +УК (А) | -1364,496  | 1,841            | 2,242        | -4,11        | 42,40        |
| ЭБГОА +УК (Б) | -1364,506  | 1,821            | 2,302        | 4,20         | 43,40        |
| ЭБГОА +УК (В) | -1364,5051 | 1,775 (C=O...HO) | –            | 1,17         | 39,31        |
| МББА          | -828,743   | –                | –            | 1,92         | 39,86        |
| МББА +УК (А)  | -1057,915  | 1,838            | 2,253        | 13,79        | 41,09        |
| МББА +УК (Б)  | -1057,915  | 1,815            | 2,332        | 5,023        | 43,44        |
| ГОБТ          | -907,397   | –                | –            | 1,97         | 40,08        |
| ГОБТ +УК (А)  | -1136,5687 | 1,836            | 2,256        | 14,13        | 41,52        |
| ГОБТ +УК (Б)  | -1136,5693 | 1,815            | 2,335        | 5,04         | 44,11        |

Известно, что введение электронодонорных и акцепторных заместителей (в разные ароматические кольца) сопровождается различного рода электронными и конформационными эффектами [81]. При этом наблюдается изменение угла поворота «анилинового» кольца относительно плоскости связи  $CN=N$ . Нами ранее [82] было проведено изучение конформационного состояния ряда замещенных ароматических азометинов с использованием квантово-химических расчетов и спектроскопии ЯМР<sup>13</sup>С.

Оказалось, что влияние заместителей на конформационное состояние молекул, согласно квантово-химическому расчету, относительно невелико. Рассчитанный угол  $\Theta_N$  различается в пределах  $30^\circ - 45^\circ$  для разных производных бензилиденанилина, в то время как экспериментальные значения находятся в интервале  $34^\circ - 80^\circ$  согласно УФ-спектрам [83] и в интервале  $12^\circ - 90^\circ$  по методу ЯМР <sup>1</sup>H [84]. Мы предполагаем, что эти расхождения обусловлены использованием различных допущений при оценке угла  $\Theta_N$  из спектральных данных.

Между тем, даже небольшие изменения конформации ароматического ядра могут привести к снижению или увеличению пространственных затруднений при

образовании водородной связи. Действительно, по данным квантово-химических расчетов образование Н-комплексов ОШ...УК сопровождается некоторым изменением акомпланарности молекул (табл. 3). При этом происходит изменение угла поворота обоих фенильных фрагментов относительно плоскости группы СН=N.

Анализ расчетных величин показывает, что наибольшее изменение углов поворота анилинового кольца и суммарного изменения конформации азометинов происходит при образовании Н-комплекса по схеме Б (рис. 4). При этом наблюдается корреляция между изменением конформации и устойчивостью Н-комплекса (табл. 3 и 4).

В связи с тем, что в изменения химических сдвигов вносит заметный вклад неспецифическая сольватация молекул азометинов (наклоны зависимостей при больших концентрациях – К' (табл. 2)), представляет интерес теоретическая оценка термодинамических параметров Н-комплексов в условиях отсутствия сольватного окружения, которые реализуются при использовании квантово-химических расчетов. Для этих целей достаточно хорошо подходит полуэмпирический метод АМ1 [85].

В табл. 4 приведены расчетные термодинамические параметры образования Н-комплексов некоторых азометинов. Полученные результаты подтверждают выводы о единой структуре Н-комплексов ароматических оснований Шиффа и хорошо согласуются с термодинамическими величинами, рассчитанными из экспериментальных данных (табл. 2). Так, отметим, что, несмотря на разные условия в эксперименте и расчетах, получены очень близкие величины энтальпии образования Н-комплексов ( $\Delta H_f$ ) и наблюдается устойчивая корреляция между величинами констант устойчивости комплексов  $K_c$  и энергиями образования, рассчитанными в газовой фазе ( $\Delta G$ ).

Таблица 4

**Основные термодинамические характеристики молекул азометинов, уксусной кислоты и сольватов по данным метода АМ1 для T=298K**

| Соедин.           | $\Delta H_f$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S$ ,<br>Дж/мольK <sup>-1</sup> | $\Delta G$ ,<br>кДж/моль | $\Delta \Delta H_f^*$ ,<br>кДж/моль | $\Delta \Delta G^{**}$ ,<br>кДж/моль |
|-------------------|----------------------------|----------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| УК                | -431,7                     | 271,6                                  | -512,6                   | –                                   | –                                    |
| БА                | 308,9                      | 422,7                                  | 182,9                    | –                                   | –                                    |
| БА...УК           | -136,2                     | 595,3                                  | -313,6                   | -13,4                               | 16,1                                 |
| БТ                | 276,6                      | 468,3                                  | 137,1                    |                                     |                                      |
| БТ...УК           | -168,5                     | 642,0                                  | -359,8                   | -13,4                               | 15,7                                 |
| ЭББА              | 11,1                       | 647,6                                  | -181,9                   |                                     |                                      |
| ЭББА...УК         | -434,2                     | 823,9                                  | -679,7                   | -13,6                               | 14,8                                 |
| ЭБГОА             | -339,2                     | 785,5                                  | -573,3                   |                                     |                                      |
| ЭБГОА...УК (СН=N) | -784,5                     | 956,5                                  | -1069,5                  | -13,6                               | 16,4                                 |
| ЭБГОА...2УК (А)   | -1229,6                    | 1153,6                                 | -1573,4                  | -13,5***                            | 8,7***                               |
| ЭБГОА...2УК (Б)   | -1229,6                    | 1150,9                                 | -1572,6                  | -13,5***                            | 9,5***                               |
| ЭБГОА...УК (СОО)  | -784,5                     | 973,8                                  | -1074,7                  | -13,6                               | 11,2                                 |

Примечание: \* $\Delta \Delta H_f = \Delta H_f(1:1) - [\Delta H_f(A) + \Delta H_f(УК)]$ ; \*\* $\Delta \Delta G = \Delta G(1:1) - [\Delta G(A) + \Delta G(УК)]$ ; \*\*\* $\Delta \Delta H_f = \Delta H_f(1:2) - [\Delta H_f(1:1) + \Delta H_f(УК)]$ ; \*\*\* $\Delta \Delta G = \Delta G(1:2) - [\Delta G(1:1) + \Delta G(УК)]$

Анализ результатов (табл. 1 и 2) показывает, что устойчивость комплексов основание Шиффа – протонодонор понижается примерно на порядок при переходе от изотропножидких растворов к мезоморфному состоянию, что обусловлено стерическими препятствиями со стороны упорядоченного растворителя [76]. Эти выводы подтверждаются исследованиями термодинамики сорбции НМВ в нематической и изотропной фазах оснований Шиффа методом ГЖХ [86]. Нами было установлено, что на парциальную мольную энтальпию, являющуюся критерием интенсивности взаимодействия ЖК – НМВ, сильное влияние оказывает ориентационная упорядоченность нематика и эти различия углубляются по мере увеличения кислотности немезоморфного сорбата, тогда как в изотропных фазах  $\Delta H_2$  практически одинакова. Таким образом, при совместном исследовании бинарных систем методами ЯМР и ГЖХ установлено, что прочность водородной связи с участием оснований Шиффа в изотропной фазе ЖК и разбавленных растворах определяется в основном электронной плотностью на атоме азота, тогда как в ЖК-растворе определяющей становится его ориентационная упорядоченность.

Данные о структуре Н-комплексов подтверждаются при исследовании закономерностей сольватационных изотопных эффектов в ЖК-растворах [87 – 89]. На основании данных ЯМР  $^{13}\text{C}$  нами было показано, что замещение атома водорода в гидроксильной или карбоксильной группах НМВ на дейтерий в случае изотропных растворов приводит к сдвигу равновесия ассоциат  $\leftrightarrow$  комплекс в сторону последнего, тогда как в нематических растворах обнаруживаются более сложные проявления изотопии [90].

Кроме того, нами были проведены исследования влияния образования Н-комплексов на параметры фазовых диаграмм  $\beta$ , характеризующие степень разрушающего воздействия НМВ на мезофазу. Показано [90], что эти характеристики зависят не только от ориентационной упорядоченности растворителя, но и от его химического строения. При этом впервые было установлено, что упрочнение «поперечного» комплекса приводит к сильной дестабилизации мезофазы, тогда как упрочнение Н-связи с взаимопараллельной ориентацией (в случае цианобифенилов) обеспечивает некоторое снижение разрушающего воздействия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (грант РНП. 2.2.1.1.7280) и программы ОХНМ РАН №2-ОХ.*

Авторы выражают благодарность проф. Исляйкину М.К. и Журко Г.А. за помощь в проведении квантово-химических расчетов.

### Список литературы

1. Jeffrey G. A. An Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University Press: New York, 1997.
2. Steed J. W., Atwood J. L. Supramolecular Chemistry. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 2000.
3. Goodby J. W. et al. // Chem. Soc. Rev. 2007. Vol. 36. P.1971 – 2032.
4. Tschierske C. // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2002. Vol. 7. № 5/6. P. 355 – 370.
5. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск, Наука, 1998. 334 с.

- ~~~~~
6. *Kato T.* // Handbook of liquid crystals / Ed. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. Vol. 2b. Chapter XVIII.
  7. *Kato T.* Hydrogen-Bonded Liquid Crystals: Molecular Self-Assembly for Dynamically Functional Materials // Structure & Bonding. Springer: Berlin, Heidelberg. 2000. Vol. 96. P. 95 – 146.
  8. *Chandrasekhar S.* // Handbook of liquid crystals / Ed. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. Vol. 2b. P. 759 – 60.
  9. *Kato T., Frechet J. M. J.* // J. Am. chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 8533.
  10. *Paleos C. M., Tsiourvas D.* // Liq. Cryst. 2001. Vol. 28. № 8. P. 1127 – 1161.
  11. *Beginn U.* // Progress in Polymer Science . 2003. Vol. 28. № 7 . P. 1049 – 1105.
  12. *Бурмистров В. А.* // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2005. Т. 48. Вып. 5. С. 54 – 61.
  13. *Imrie C. T., Luckhurst G. R.* // Handbook of Liquid Crystals. Vol. 2B: Low Molecular Weight Liquid Crystals / Ed. D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill. Wiley-VCH, Weinheim. 1998. Ch. X. P. 801 – 834.
  14. *Kajitani T.* // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 3449 – 3456.
  15. *Kato T. et al.* // Chem. Lett. 1995. Vol. 24. № 12. P. 1127.
  16. *Mori A., Takeshita H., Nimura R., Isobe M.* // Liq. Cryst. 1993. Vol. 14. P. 821.
  17. *Америк Ю. Б., Кренцель Б. А.* Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983. 319 с.
  18. *Wan C.-H., Kuo J.-F.* // Liq. Cryst. 2001. Vol. 28. № 4. P. 535 – 548.
  19. *Kang S. K., Samulski E. T.* // Liq. Cryst. 2000. Vol. 27. P. 377.
  20. *Kang Y.-S., Zin Wang-Cheol* // Liq. Cryst. 2002. Vol. 29. № 3. P. 369 – 375.
  21. *Lagerwall S. T.* // Handbook of Liquid Crystals. Vol. 2B: Low Molecular Weight Liquid Crystals / Ed. D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill. Wiley-VCH, Weinheim, 1998. Ch. VI. P. 515 – 664.
  22. *Sridevi B. et al.* // Liq. Cryst. 2004. Vol. 31. № 3. P. 303 – 310 .
  23. *Kihara H. et al.* // Liq. Cryst. 1996. Vol. 21. P. 25.
  24. *Kumar U. et al.* // Angew. Chem. / Ed. Engl. 1992. Vol. 31. P. 1531 – 1533.
  25. *Friot B. et al.* // Liq. Cryst. 2000. Vol. 27. № 5. P. 605 – 611.
  26. *Treybig A. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997. Vol. 300. P. 127 – 141.
  27. *Kumar P.A. et al.* // Phase Transitions: A Multinational Journal. 2003. Vol. 76. № 7. P. 625 – 632.
  28. *Kumar P. A., Srinivasulu M., Pisipati V.G.K.M.* // Liq. Cryst. 1999. Vol. 26. P. 1339 – 1343.
  29. *Swathi P., Kumar P. A., Pisipati V.G.K.M.* // Liq. Cryst. 2000. Vol. 27. P. 665 – 669.
  30. *Swathi P. et al.* // Z. Naturforsch. 2002. Vol. 57a. P. 797 – 802.
  31. *Reddy R. A., Tschierske C.* // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16. P. 907 – 961.
  32. *Niori T. et al.* // J. Mater. Chem. 1996. Vol. 6. P. 1231 – 1233.
  33. *Sekine T. et al.* // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7. № 8. P. 1307 – 1309.
  34. *Gimeno N. et al.* // Angewandte Chemie International Edition. 2004. Vol. 43. № 39. P. 5235 – 5238.
  35. *Lin H.-C., Lin Y.-S.* // Liq. Cryst. 1998. Vol. 24. P. 315.
  36. *Willis K. et al.* // Journal of Materials Chemistry. 1995. Vol. 5. № 12. P. 2195 – 2199.
  37. *Grunert M. et al.* // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7. № 2. P. 211 – 214.
  38. *Meiners C. et al.* // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7. № 12. P. 2367 – 2374.

39. Александрийский В. В. Ориентационные свойства некоторых нематических жидких кристаллов и их Н-комплексов с немезоморфными протонодонорными веществами: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1987. 193 с.
40. Burmistrov V. A., Alexandriysky V. V., Koifman O. I. // *Liq. Cryst.* 1992. Vol. 12. № 3. P. 403 – 415.
41. Burmistrov V. A., Alexandriysky V. V., Koifman O. I. // *Liq. Cryst.* 1995. Vol. 18. № 4. P. 657 – 664.
42. Щербакова О. А. Термодинамика межмолекулярных взаимодействий немезоморфных соединений с неподвижными фазами на основе нематических азометинов, азоксибензолов и сложных эфиров: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1986. 17 с.
43. Kato T. et al. // *Chem. Lett.* 1990. P. 2003.
44. Kato T., Fukumasa M., Frechet J. M. J. // *Chem. Mater.* 1995. Vol. 7. P. 368.
45. Sideratou Z., Paleos C.M., Skoulios A. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1995. Vol. 265. P. 19 – 26.
46. Sideratou Z. et al. // *Liq. Cryst.* 1997. Vol. 22. P. 51.
47. Srinivasulu M. et al. // *Liq. Cryst.* 2001. Vol. 28. № 9. P. 1321 – 1329.
48. Kato T. et al. // *Chem. Mater.* 1993. Vol. 5. P. 1094.
49. Kang Y.-S., Kim H., Zin W.-C. // *Liq. Cryst.* 2001. Vol. 28. 5. P. 709 – 715.
50. Kato T., Fujishima A., Frechet J. M. J. // *Chem. Lett.* 1990. P. 919.
51. Valiskó M. // *Journal of Molecular Liquids*. 2004. Vol. 109. № 1. P. 39 – 43.
52. Kumar P.A. et al. // *Z. Naturforsch.* 2002. Vol. 57a. P. 184 – 188.
53. Suriyakala R. et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2006. Vol. 457. P. 181 – 189.
54. Swathi P., Kumar P. A., Pisipati V. G. K. M. // *Liq. Cryst.* 2001. Vol. 28. № 8. P. 1163 – 1169.
55. Kumar P. A. et al. // *Crystal Research and Technology*. 2002. Vol. 37. № 6. P. 595 – 601.
56. Kato T. et al. // *Chem. Lett.* 1995. Vol. 24. № 12. P. 1127.
57. Chen D. et al. // *Chemistry Letters*. 2001. Vol. 30. № 11. P. 1156.
58. Тутов В. В., Иващенко А. В. // *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*. 1983. № 2. С. 56 – 67.
59. Sheuble B., Weber G. // *Pat. USA*. 4.935.160. 1990.
60. Marrucci L. et al. // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 113. № 22. P. 10361 – 10366.
61. Kreuzer M. et al. // *Phys. Rev. E*. 2003. Vol. 68. P. 011701.
62. Pålsson L.-O. et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2003. Vol. 402. P. 43 – 53.
63. Pålsson L.-O. et al. // *Journal of Luminescence*. 2006. Vol. 117. № 1. P. 113 – 122 .
64. Bauman D. // *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.* 1988. Vol. 159. P. 197 – 218.
65. Boller A., Germann A., Petrzilka M., Schadt M. // *Pat. USA*. 1986. № 4.613.208.
66. Shannon P. J., Swetlin B. J. // *Pat. USA*. 1995. N 5.389.285.
67. Thote A., Gupta R. B. // *Fluid Phase Equilibria*. 2004. Vol. 220. № 1. P. 47 – 54.
68. Thote A. J., Gupta R. B. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2003. Vol. 42. № 6. P. 1129 – 1136.
69. Griffiths J., Kai-Chia Feng // *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9. P. 2333 – 2338.
70. Бурмистров В. А., Александрийский В. В. // *ЖФХ*. 1990. Т. 64. С. 826 – 829.
71. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. // *ЖФХ*. 1988. Т. 62. № 4. С. 967 – 971.
72. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. // *ЖФХ*. 1989. Т. 63. № 5. С. 1219 – 1222.

73. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 5. С. 1223 – 1226.
74. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 6. С. 1642 – 1644.
75. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 9. С. 2131 – 2135.
76. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. // ЖФХ. 1990. Т. 64. № 5. С. 1273 – 1275.
77. Parr R. G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. N. Y.: Oxford University Press, 1989.
78. Becke A. D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648 – 5652.
79. Raghavachari K., Pople J.A. et al. // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 5579 – 5586.
80. Ditchfield R. // Mol. Phys. 1974. Vol. 27. № 4. P. 789 – 807.
81. Аверьянов Е. М. Стерические эффекты заместителей и полиморфизм. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 470 с.
82. Журко Г. А. // ЖСХ. 2006. Т. 47. № 4. С. 642 – 647.
83. Csaszar J. // Acta Phys. Chem. Szegen. 1986. Vol. 32. P. 17 – 32.
84. Гартман Г. А., Пак В. Д. // ЖСХ. 1984. Т. 25. № 3. С. 39 – 42.
85. Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P. // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. № 13. P. 3902.
86. Бурмистров В. А., Щербакова О. А., Александрийский В. В. и др. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 1. С. 197 – 201.
87. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Щербакова О. А. и др. // ЖФХ. 1990. Т. 64. № 9. С. 2473 – 2478.
88. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Щербакова О. А. и др. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 5. С. 1154 – 1157.
89. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. // ЖФХ. 1991. Т. 65. № 2. С. 415 – 419.
90. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Лобанова С. А., Койфман О. И. // ЖФХ. 1991. Т. 65. № 2. С. 420 – 424.

Поступила в редакцию 2.04.2008 г.