

Химия

Научная статья

УДК 544.25; 544.18

**МЕХАНИЗМ САМОСБОРКИ И АНАЛИЗ ИНДУКЦИИ СМЕКТИЧЕСКОЙ МЕЗОФАЗЫ
В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ 4-(4-АЛКОКСИФЕНИЛАЗО)БЕНЗОНИТРИЛОВ
С ДОДЕЦИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ**

Антонина Игоревна Смирнова*, Нина Ивановна Гиричева, Елена Андреевна Лапыкина,
Надежда Васильевна Усольцева

НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

АНОТАЦИЯ

История статьи:

Поступила 28.07.2023

Одобрена 10.08.2023

Принята 17.08.2023

Ключевые слова:

жидкие кристаллы,
индукция мезоморфизма,
водородная связь,
бинарные системы,
смектическая фаза,
ИК-спектры,
квантово-химическое
моделирование

С использованием комплекса экспериментальных методов (поляризационная оптическая микроскопия, ИК-спектроскопия) исследована зависимость диапазона существования мезофазы в двухкомпонентных системах, состоящих из 4-додецилоксисибензойной кислоты (**ВА**) и 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов (**BN-*n***) от длины алкильных заместителей (*n* = 8, 10, 12). Квантово-химическим методом DFT/B97D/6-311++G** проанализированы возможность формирования и устойчивость гетеродимерных комплексов с водородной связью $-\text{COOH}\cdots\text{NC}-$. Установлено, что во всех полученных эквимолярных системах **BN-*n*:ВА** (1:1) происходит индукция SmA фазы, которая проявляется энантиотропно в широком температурном диапазоне. С помощью компьютерного моделирования показано, что в отличие от гомодимеров ожидаемый Н-комплекс **BN** \cdots **ВА** имеет ангулярное строение, которое не может обеспечить формирование SmA фазы. Для выяснения механизма формирования мезофазы в системах **BN-*n*:ВА** проведены расчеты энергий межмолекулярного взаимодействия в гомо- и гетеродимерах, а также проанализированы данные экспериментальных ИК-спектров эквимолярных систем **BN-*n*:ВА**, которые представляют собой суперпозицию спектров ассоциатов **BN** \cdots **BN** и циклических димеров кислоты **ВА** \cdots **ВА**. Выдвинуто предположение, что в эквимолярных смесях **BN-*n*** \cdots **ВА** не могут формироваться Н-комплексы типа **BN** \cdots **ВА**, но образуется структура, состоящая из чередующихся слоев димеров **ВА** \cdots **ВА** и ассоциатов **BN** \cdots **BN**, причем основную роль в образовании смектической фазы играют слои димера кислоты. Отмечено, что карбоксильная группа, в отличие от таких протоно-донорных групп, как $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\text{OH}$, не образует водородные связи с протоно-акцепторной группой $-\text{CN}$.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.3.5

http://nano.ivanovo.ac.ru/journal/articles/suppl_2023_3_5-22.pdf

Для цитирования:

Смирнова А. И., Гиричева Н. И., Лапыкина Е. А., Усольцева Н. В. Механизм самосборки и анализ индукции смектической мезофазы в бинарных системах 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов с додецилоксисибензойной кислотой // Жидк. крист. и их практич. использ. 2023. Т. 23, № 3. С. 5–22.

*Адрес для переписки: antonia_smirnova@mail.ru

© Смирнова А. И., Гиричева Н. И., Лапыкина Е. А., Усольцева Н. В., 2023

Chemistry

Research Article

SELF-ASSEMBLY MECHANISM AND ANALYSIS OF SMECTIC MESOPHASE INDUCTION IN BINARY SYSTEMS OF 4-(4-ALKOXYPHENYLAZO)BENZONITRILES AND DODECYLOXYBENZOIC ACID

Antonina I. Smirnova*, Nina I. Giricheva, Elena A. Lapykina, Nadezhda V. Usol'tseva

Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University, Ivanovo, Russia

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 28 July 2023
 Approved 10 August 2023
 Accepted 17 August 2023

Key words:

liquid crystals,
 mesomorphism induction,
 hydrogen bond,
 binary systems,
 smectic phase, IR spectra,
 quantum chemical modeling

ABSTRACT

Using a combination of experimental methods (polarizing optical microscopy, IR spectroscopy), the two-component systems consisting of 4-dodecyloxybenzoic acid (**BA**) and 4-(4-alkoxyphenylazo)benzonitriles (**BN-*n***, *n* = 8, 10, 12) have been studied. The mesophase existence ranges of the systems depending on the length of alkyl substituents of the component **BN-*n*** were established. The possibility of formation as well as stability of heterodimeric complexes with a hydrogen bond $-\text{COOH}\cdots\text{NC}$ – were analyzed by DFT/B97D/6-311++G** method. In all obtained equimolar **BN-*n*:BA** (1:1) systems SmA phase was induced, which manifests itself enantiotropically in wide temperature ranges. With the help of computer simulation, it was shown that, unlike homodimers, the expected **BN**–**BA** H-complex has an angular structure, which cannot ensure the formation of the SmA phase. To elucidate the mechanism of mesophase formation in **BN-*n*:BA** systems, we calculated the energies of intermolecular interaction in homo- and heterodimers, and analyzed the experimental IR spectra of equimolar **BN-*n*:BA** systems. The spectra represent a superposition of the spectra of associates **BN**–**BN** and cyclic dimers of acid **BA**–**BA**. Therefore, we suggest that the **BN**–**BA** type H-complexes cannot form in equimolar **BN-*n*:BA** mixtures. Instead, a structure consisting of alternating layers of **BA**–**BA** dimers and **BN**–**BN** associates is formed. The layers of the acid dimer play the main role in the formation of SmA phase. It is noted that $-\text{COOH}$ group, in contrast to such proton-donor groups as $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$ –, $-\text{OH}$, does not form hydrogen bonds with the proton-acceptor $-\text{CN}$ group.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.3.5

http://nano.ivanovo.ac.ru/journal/articles/suppl_2023_3_5-22.pdf

For citation:

Smirnova A. I., Giricheva N. I., Lapykina E. A., Usol'tseva N. V. Self-assembly mechanism and analysis of smectic mesophase induction in binary systems of 4-(4-alkoxyphenylazo)benzonitriles and dodecyloxybenzoic acid. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (3), 5–22 (in Russ.).

*Corresponding author: antonia_smirnova@mail.ru

© Smirnova A. I., Giricheva N. I., Lapykina E. A., Usol'tseva N. V., 2023

1. Введение

Нековалентные взаимодействия между различными молекулярными структурами успешно применяют для дизайна новых супрамолекулярных материалов [1–4]. Формирование комплексов с водородной связью (ВС) между комплементарными молекулами (Н-комплексов) является одним из примеров таких взаимодействий. В последнее время системы, в которых образуются Н-комpleксы, интенсивно изучаются и используются для создания новых как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных (полимерных) жидкких кристаллов [5–8].

Первое сообщение о жидкокристаллических Н-комплексах между карбоновыми кислотами и пиридином в 1989 г. [3] вызвало чрезвычайную исследовательскую активность в этом направлении. Увлечение этой областью продолжалось и поддерживалось последующими сообщениями о способности Н-комплексов индуцировать мезофазы, даже когда один из фрагментов (или несколько), составляющих Н-комплекс, были немезогенными по своей природе [7–12]. Например, в [10] сообщалось о Н-комплексе, образованном немезогенными компонентами, индуцированные наклонные мезофазы которого могли быть перспективны для использования в устройствах отображения информации. Имеется ряд обзорных статей и монографий, посвященных жидким кристаллам, полученным с помощью Н-связей [2, 3, 9, 14].

Интерес к материалам с водородными связями обусловлен простотой их получения, минуя сложный и затратный процесс классического синтеза, а также чистотой компонентов, образующих Н-комплекс, что обеспечивает устойчивость и термическую стабильность получаемого материала. Образование Н-комплексов, как правило, сопровождается увеличением отношения «длина/ширина», а большая структурная и динамическая нежесткость Н-комплексов способствует формированию мезофаз с широким температурным диапазоном [4, 15].

В настоящее время наиболее изучены гомо- и гетеро-димерные Н-комплексы, образованные производными бензойных кислот и соединениями, содержащими в своей структуре пиридиновый фрагмент, карбоксильную, гидроксильную или амино-группы [4, 6–10, 14].

С другой стороны, известно, что мезогенные соединения с CN-группами имеют широкое практическое применение в дисплейных технологиях, обладают высокими значениями диэлектрической анизотропии и хорошими электрооптическими характеристиками [16]. Однако, работ, посвященных изучению структуры и устойчивости жидкокристаллических Н-комплексов в системах с циано-замещенными мезогенами, существенно меньше [17–21].

В [17–21] были изучены ориентационные и диэлектрические свойства бинарных систем на основе алкилоксицианобифенилов и протонодорных немезогенов (таких как уксусная кислота, *n*-спирты, 4-нитроанилин, 4-аминобензонитрил, имидазол). В перечисленных работах предполагается, что в системах образуются межмолекулярные комплексы с водородными связями (Н-комплексы). Причем для комплексов, в которых донором Н-связи являются группы $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{OH}$, а акцептором – CN-группа, имеются многочисленные структурные данные в Кембриджской базе кристаллографических данных (КБКД) [22] (примеры структур Н-комплексов – in Supplementary, fig. 1S).

Другими авторами [23–25] рассмотрены ЖК-свойства двухкомпонентных систем, состоящих из мезогенных *n*-(*n*-алкоксибензилиден) цианоанилина (СА) и *n*-*n*-алкил- или *n*-*n*-алкоксибензойных кислот (БК). Авторы утверждают, что между компонентами систем образуются Н-комплексы типа – $\text{COOH}\cdots\text{NC}-$, которые и определяют уникальные ЖК-свойства. Межмолекулярные водородные связи влияют на молекулярную упаковку, и в каждом слое молекула БК располагается «голова к хвосту» с соседней молекулой СА, что вызывает смектический мезоморфизм. Для доказательства образования Н-комплексов в бинарных системах состава 1:1 были использованы ИК-спектры.

Об образовании гетеродимеров в системах «*n*-*n*-пропилоксибензойная кислота – *n*-*n*-пропилокси-*n*'-цианобифенил» в различных диапазонах температур и составов сообщается в работе [26]. Авторами было выполнено исследование конкурирующего влияния водородной связи и антипараллельной диполь-дипольной ассоциации *n*-*n*-пропилокси-*n*'-цианобифенила на мезоморфные и диэлектрические свойства систем. Показано, что в системе «*n*-*n*-пропилоксибензойная кислота – *n*-

«*n*-пропилокси-*n'*-цианобифенил» из двух специфических межмолекулярных взаимодействий преобладает водородная связь. Компьютерное моделирование гетеродимерного Н-комплекса типа –COOH…NC– показало, что подобные Н-комплексы обладают ангулярным строением [27]. Для перехода к линейному строению, свойственному для смектической мезофазы, Н-комплексам необходимо затратить дополнительную энергию.

Таким образом, основной идеей в работах [23–27], посвященных изучению мезоморфных свойств бинарных систем «производные бензонитрила – *n*-н-замещенная бензойная кислота» было представление об образовании гетеродимерных Н-комплексов линейного строения с высокой геометрической анизотропией.

Целью данного исследования является индукция мезоморфизма и определение диапазона существования мезофазы в двухкомпонентных системах, состоящих из 4-додецилоксибензойной кислоты (**ВА**) и 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов (**BN-*n***, *n* = 8, 10, 12), а также оценка возможности формирования и устойчивости

гетеродимерных Н-комплексов с водородной связью типа –COOH…NC–, аналогичных предсказанным в [23–27]. В работе использован комплексный подход с привлечением экспериментальных методов (поляризационной оптической микроскопии, ИК-спектроскопии) и квантово-химического моделирования строения и теоретических ИК-спектров структурных единиц, которые могут быть образованы в системах в результате самосборки (Н-комплексы **BN-*n*…BA**, **BA…BA** и ассоциат **BN-*n*…BN-*n***).

2. Материалы и методы

Синтез 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов

Синтез 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов (**BN-*n***) и их прекурсоров осуществлялся в соответствии со схемой, представленной на рис. 1. На первом этапе получали соединение **2** взаимодействием 4-амино-бензонитрила с фенолом, затем на втором этапе проводили алкилирование соединения **2** соответствующим алкилбромидом в присутствии карбоксида калия.

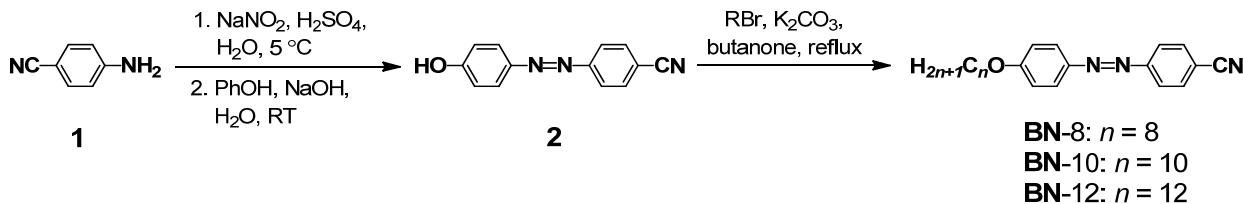


Рис. 1. Схема синтеза 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов (**BN-*n***)
Fig. 1. Synthesis of 4-(4-alkoxyphenylazo)benzonitriles (**BN-*n***)

Методика синтеза 4-(4-гидроксифенилазо)бензонитрила (**2**)

В стакан объемом 300 мл вносили 5,9 г (0,05 моль) 4-аминобензонитрила (**1**) и смесь 14 мл серной кислоты и 14 мл воды. При охлаждении добавляли к суспензии раствор 3,45 г нитрита натрия в 20 мл воды. Реакционную массу перемешивали в течение 2 ч при температуре, не превышающей 5 °C. Затем также при охлаждении добавляли небольшими порциями раствор 4 г (0,1 моль) гидроксида натрия в 46 мл воды, содержащий 4,7 г (0,05 моль) фенола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2,5 ч. По окончании синтеза к реакционной массе добавляли 200 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Продукт очищали переосаждением из этанола. Получали 6,85 г вещества темно-оранжевого цвета. Выход: 56 %. T_{mp} = 147–148 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): 7,92 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz, ArH), 7,73 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz, ArH), 7,19 (d, 2H, *J* = 8,4 Hz, ArH), 6,98 (d, 2H, *J* = 8,2 Hz, ArH).

*Общая методика синтеза 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов (**BN-*n***)*

Смесь 0,009 моль 4-(4-гидроксифенилазо)бензонитрила **2**, 0,0108 моль бромистого октила, децила или додецила, 0,018 моль калия углекислого в 100 мл бутанона выдерживали при кипении в течение 31 ч. Затем добавляли в реакционную массу дихлорметан и воду, отделяли органический слой от водного. Органический слой дважды промывали водой и сушили над сульфатом натрия. Отгоняли растворитель, получали продукт оранжевого цвета.

Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя смесью дихлорметан : толуол (1:1). Затем продукт перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход: 75–78 %.

4-(4-октилоксифенилазо)бензонитрил BN-8 ($n = 8$). Выход: 2,25 г (75 %) кристаллического вещества оранжевого цвета. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): 7,956–7,976 (d, 4H, ArH), 7,806–7,823 (d, 2H, ArH), 7,034–7,052 (d, 2H, ArH), 4,070–4,096 (t, 2H, OCH_2), 1,826–1,886 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1,492–1,5293 (m, 2H, CH_2), 1,280–1,399 (m, 10H, CH_2), 0,905–0,933 (t, 3H, CH_3)

4-(4-децилоксифенилазо)бензонитрил BN-10 ($n = 10$). Выход: 2,54 г (78 %) кристаллического вещества оранжевого цвета. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): 7,955–7,974 (d, 4H, ArH), 7,807–7,823 (d, 2H, ArH), 7,033–7,051 (d, 2H, ArH), 4,070–4,096 (t, 2H, OCH_2), 1,825–1,881 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1,490–1,521 (m, 2H, CH_2), 1,389–1,4175 (m, 12H, CH_2), 0,896–0,924 (t, 3H, CH_3)

4-(4-додецилоксифенилазо)бензонитрил **BN-12** ($n = 12$). Выход: 2,25 г (75 %) кристаллического вещества оранжевого цвета. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): 7,951–7,954 (d, 4H, ArH), 7,806–7,823 (d, 2H, ArH), 7,033–7,51 (d, 2H, ArH), 4,0586–4,1071 (t, 2H, OCH_2), 1,824–1,881 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1,489–1,5206 (m, 2H, CH_2), 1,293–1,396 (m, 16H, CH_2), 0,892–0,920 (t, 3H, CH_3)

4-додецилоксибензойную кислоту (**BA**) получали по методике [12].

Приготовление бинарных систем.

Исследуемые бинарные системы (мольное соотношение компонентов 1:1) готовили растворением соответствующих компонентов (рис. 2) в хлороформе. Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, затем растворитель выпаривали при пониженном давлении.

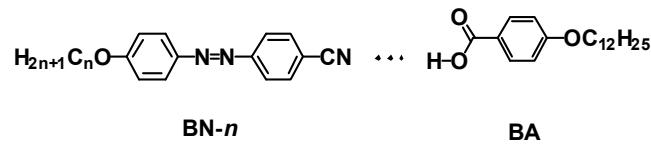


Рис. 2. Исследуемые бинарные системы 4-(4-алкилокси-фенилазо)бензонитрил (**BN-*n***) / додецилоксибензойная кислота (**BA**)

Fig. 2. Studied binary systems of 4-(4-alkyloxyphenylazo)benzonitrile (**BN-*n***) / dodecyloxybenzoic acid (**BA**)

Исследование мезоморфных свойств проводилось с использованием поляризационного микроскопа *Leitz Laborlux 12PolS*, оснащенного видеокамерой DCM800. Температура образцов контролировалась термосистемой *Mettler Toledo* с термостоликом HS82, скорость нагрева/охлаждения – 5 °C/мин. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,1^\circ$.

Экспериментальные ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре *Avatar 360 ESP* для таблеток, полученных путем измельчения исследуемого вещества с КВг и последующим прессованием при комнатной температуре. Диапазон частот 400–4000 см^{-1} . Отнесение колебательных полос выполнялась путем сопоставления экспериментальных фундаментальных частот v_{exp} с теоретическими частотами колебаний v_{theor} , рассчитанными в гармоническом приближении и имеющими наибольшую интенсивность в соответствующем районе спектра. Для всех частот нормальных колебаний определялось распределение потенциальной энергии (РПЭ) по внутренним колебательным координатам. Для этого использовалась программа *VibModule* [28].

Квантово-химические расчеты для молекул 4-додецилоксибензойной кислоты (**BA**), 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов (**BN-*n***), ассоциатов **BN-*n***···**BN-*n***, димеров кислоты **BA**···**BA** и Н-комплексов **BN-*n***···**BA** проводились с использованием программного комплекса *Gaussian* 09 [29]. Геометрическая оптимизация, расчет частот колебаний индивидуальных молекул и гомо- и гетеродимеров выполнялись в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B97D (базис 6-311++G**), который учитывает дисперсионные взаимодействия [30]. Энергия межмолекулярных взаимодействий ($E_{\text{ммв}}$) в гомодимерах (**BN-*n***···**BN-*n***, **BA**···**BA**) и гетеро-димерах (**BN-*n***···**BA**) рассчитана по формуле:

$$E_{\text{MMB}} = E_{\text{A}} + E_{\text{B}} - E_{\text{A...B}}, \quad (1)$$

где E_A и E_B – полная электронная энергия молекул А и В для геометрических конфигураций, которую они имеют в димере A···B, $E_{A\cdots B}$ – полная электронная энергия оптимизированной геометрии димера. Для визуализации результатов расчетов использована программа *ChemCraft* [31].

3. Результаты и их обсуждение

3.1. 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилы

Мезоморфизм 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов (BN-*n*)

Индивидуальные бензонитрилы BN-*n* являются мезогенами, проявляющими нематическую (N) и смектическую A (SmA) фазы с типичными текстурами (рис. 3). Увеличение длины алкильного

заместителя не оказывает существенного влияния на температуры плавления и просветления при нагреве, но значительно влияет на тип проявляемой мезофазы: гомологи BN-8 и BN-10 формируют нематическую фазу, гомолог BN-12 – SmA фазу, наблюдавшуюся в очень узком диапазоне порядка 0,5 градуса при очень медленном нагреве со скоростью 0,1 °C/мин (рис. 4, *a*).

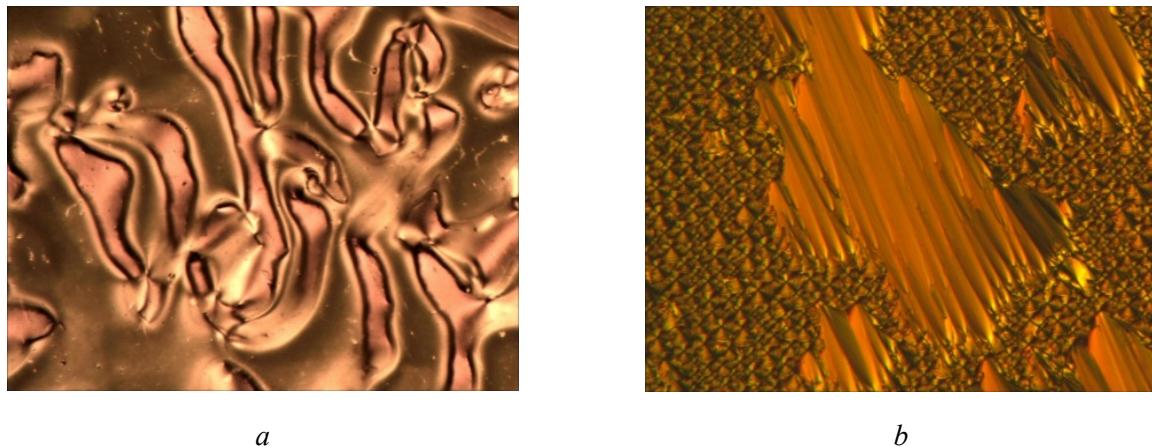
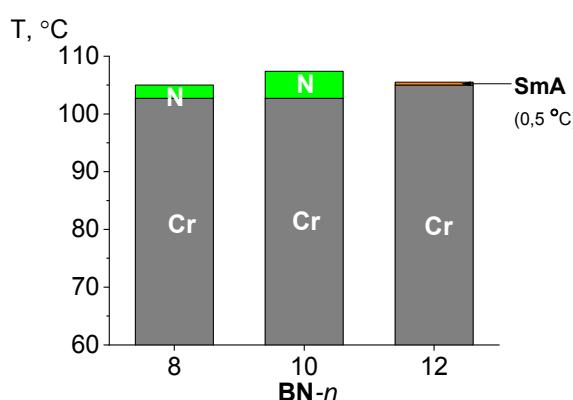
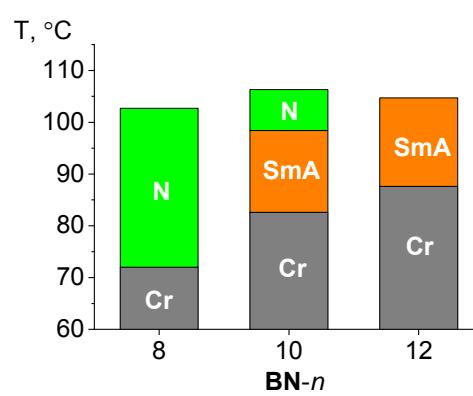


Рис. 3. Текстуры мезофаз 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов: *a* – шлирен-текстура N фазы соединения BN-8, $T = 84$ °C, при охлаждении, $x100$; *b* – текстура SmA фаза соединения BN-10, $T = 95$ °C, при охлаждении, $x250$

Fig. 3. Textures of mesophases of 4-(4-alkoxyphenylazo)benzonitriles: *a* – Schlieren-texture of N phase of compound BN-8, $T = 84$ °C, on cooling, $x100$; *b* – texture of SmA phase of compound BN-10, $T = 95$ °C, on cooling, $x250$



a



b

Рис. 4. Мезоморфизм 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов BN-*n* по данным поляризационной оптической микроскопии: *a* – при нагревании, *b* – при охлаждении, скорость нагрева/охлаждения 5 °C/мин. Cr – кристаллическая фаза, SmA – смектическая A фаза, N – нематическая фаза

Fig. 4. Mesomorphism of 4-(4-alkyloxyphenylazo)benzonitriles BN-*n* determined by polarizing optical microscopy: *a* – at heating, *b* – on cooling, rate 5 °C/min. Cr – crystal phase, SmA – smectic A phase, N – nematic phase

При охлаждении мезоморфные свойства проявляются более ярко, температурный диапазон существования мезофаз значительно шире и длина алкильного заместителя существенно влияет на тип проявляемой мезофазы: гомолог **BN**-8 проявляет только N-фазу, гомолог **BN**-12 – только SmA фазу, а гомолог **BN**-10 проявляет полимезоморфизм (рис. 4, *b*).

*Квантово-химическое моделирование ассоциатов 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов (**BN**-*n*···**BN**-*n*)*

Различные исследования показывают, что наиболее существенную роль в мезоморфном поведении циано-замещенных мезогенов играет антипараллельная диполь-дипольная ассоциация

[22, 26]. Считают, что циано-мезогены как в мезофазах, так и в изотропных фазах представляют собой равновесную смесь «мономерных» (несвязанных) молекул **BN**-*n* и ассоциатов **BN**-*n*···**BN**-*n*. На рисунке 5 показаны фрагменты моделей кристаллов **BN**-2 и 4-4'-дицианоазобензола, которые наглядно свидетельствуют об ассоциации молекул по типу «голова – голова» [22]. Причем кристалл **BN**-2 состоит из димерных ассоциатов, а кристалл 4-4'-дицианоазобензола имеет цепочечную структуру.

Обладая более анизотропной формой по сравнению с индивидуальными молекулами, ассоциаты цианопроизводных способствуют повышению температуры просветления мезофазы.

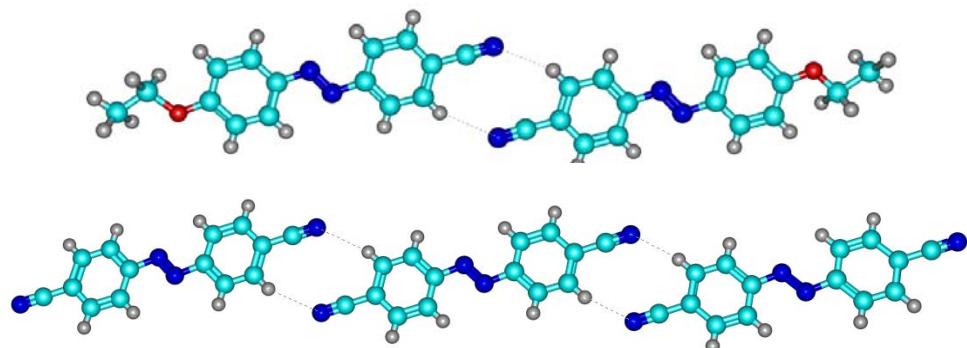
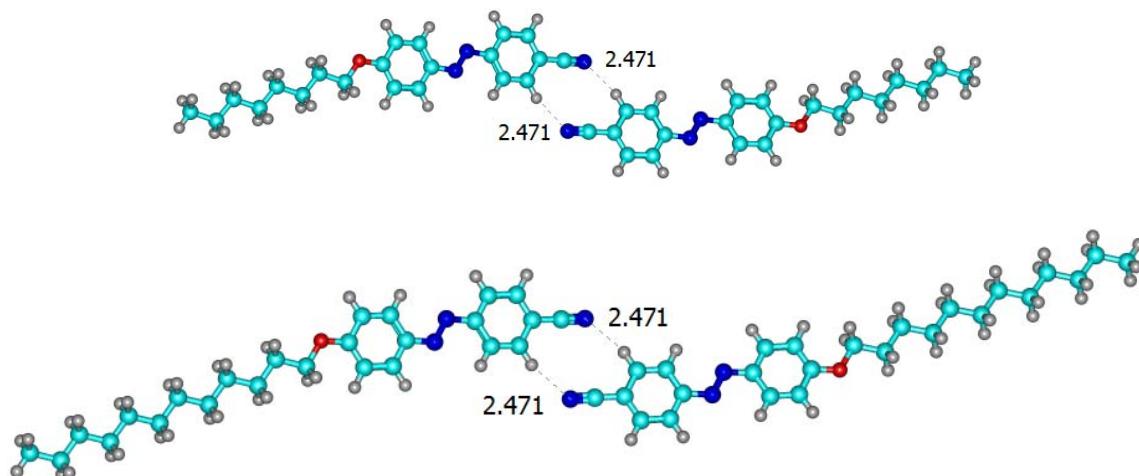


Рис. 5. Строение ассоциатов 4-(4-этилоксифенилазо)бензонитрилов [22, код AWESIH01] и 4-4'-дицианоазобензола [22, код ZABMEX] в кристаллическом состоянии
Fig. 5. Structure of associates of 4-(4-ethoxyphenylazo)benzonitriles [22, code AWESIH01] and 4-4'-dicyanoazobenzene [22, code ZABMEX] in the crystalline state



*Рис. 6. Оптимизированная геометрия ассоциатов **BN**-8···**BN**-8 и **BN**-12···**BN**-12*
*Fig. 6. Optimized geometry of associates **BN**-8···**BN**-8 and **BN**-12···**BN**-12*

Для ассоциатов 4-(4-алкоксифенилазо) бензонитрилов проведено квантово-химическое моделирование методом DFT/B97D/6-311++G**. Оптимизированные структуры ассоциатов **BN-8**…**BN-8** и **BN-12**…**BN-12** показаны на рис. 6. Рассчитанные геометрические параметры взаимодействующих фрагментов Ph-CN…NC-Ph для ассоциатов 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов оказались близки к параметрам аналогичных фрагментов в кристаллах, что указывает на адекватность используемого теоретического метода.

Энергия ассоциации, рассчитанная с использованием выражения (1), составила $-5,5$ ккал/моль для всех трех супермолекул **BN-8**…**BN-8**, **BN-10**…**BN-10** и **BN-12**…**BN-12**, т.е. образование ассоциатов энергетически выгодно, а энергия ассоциации не зависит от длины алкоксизаместителя.

ИК спектры 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов

На рисунке 7 представлены экспериментальный и рассчитанный ИК-спектры для гомолога **BN-12**. Видно, что положения максимумов колебательных полос хорошо воспроизводятся в расчетах. В таблице 1 дано отнесение частот колебаний к определенным колебательным координатам.

Сравнение ИК-спектров трех гомологов **BN-8**, **BN-10** и **BN-12** показывает, что удлинение алкоксильного заместителя от $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ до $-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ практически не изменяет положение максимумов полос и лишь незначительно увеличивает интенсивность некоторых из них. То есть в кристаллическом состоянии (в KBr) все три гомолога образуют одинаковые ассоциаты, что подтверждается результатами квантово-химических расчетов.

В то же время, как было отмечено выше, при охлаждении изотропной фазы длина алкоксизаместителя играет существенную роль. Чем длиннее заместитель, тем меньше интервал существования мезофазы, кроме того, происходит

переход от нематической (**BN-8**) к смектической фазе (**BN-12**). Это может быть связано с отношением длин остоя ассоциатов и длин алифатических фрагментов, составляющих 0,76; 0,96 и 1,16 для **BN-8**, **BN-10** и **BN-12**, соответственно. Чем больше длина терминальных заместителей, тем большая доля от общего взаимодействия приходится на дисперсионное взаимодействие между заместителями соседних ассоциатов, тем выше упорядоченность в системе и выше температура фазового перехода $\text{Mes} \rightarrow \text{Cr}$ (рис. 4). При $\text{R} = -\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ это взаимодействие максимальное, что приводит к образованию смектической фазы, в то время как при $\text{R} = -\text{OC}_8\text{H}_{17}$ ориентация заместителей не достигает «идеального» порядка, что характерно для нематической фазы.

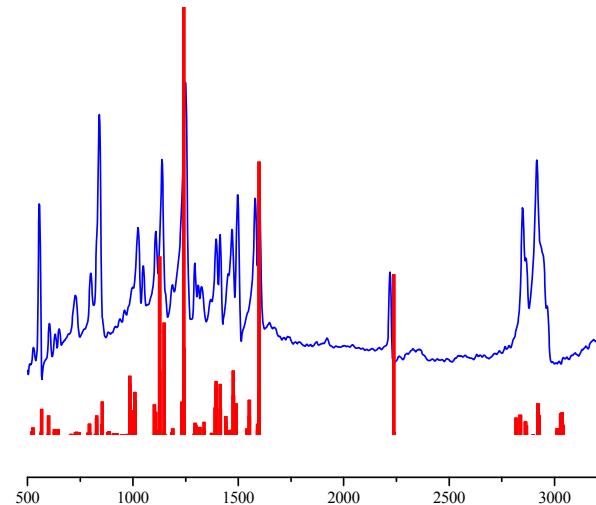


Рис. 7. Теоретический (вертикальные красные линии) и экспериментальный (синяя кривая) ИК-спектры соединения **BN-12**

Fig. 7. Theoretical (vertical red lines) and experimental (blue curve) IR spectra of compound **BN-12**

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний (в см^{-1}) для додецилоксибензойной кислоты (BA), 4-(4-додецилоксифенилазо)бензонитрила (BN-12) и системы BN-12:BA
 Table 1. Experimental and calculated vibration frequencies (in cm^{-1}) for dodecyloxybenzoic acid (BA), 4-(4-dodecyloxyphenylazo)benzonitrile (BN-12), and the system BN-12:BA

BA		BN-12		BN-12:BA	Распределение потенциальной энергии нормальных колебаний по внутренним координатам ***
ν_{exp}^*	ν_{theor}^{**}	ν_{exp}^*	ν_{theor}^{**}	ν_{exp}	
3074vw				3074vw	
3056vw	3029		3029	3055	$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}$
2970vw		2968m		2969sh	$\nu(\text{C}-\text{H})-\text{CH}_3$, $\nu(\text{C}-\text{H})-\text{CH}_2-$
2933s		2942m	2927		
2916s	2912	2916s	2922	2918s	$\nu(\text{C}-\text{H})-\text{CH}_3$, $\nu(\text{C}-\text{H})-\text{CH}_2-$
2850s	2854	2848s	2838	2850s	$\nu(\text{C}-\text{H})-\text{CH}_3$, $\nu(\text{C}-\text{H})-\text{CH}_2-$
2663m	2663			2663m	$\nu(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C})_{\text{as}}$ BA \cdots BA
2561m	2567			2558m	$\nu(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C})_{\text{s}}$
		2220m	2237s	2220m	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ BN-12
1680br s	1673			1680br s	$[\nu(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})]_{\text{COOH}}$ BA \cdots BA
1605s	1607	1606s	1598s	1603s	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$
1578s	1564	1579s	1552m	1578s	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$
1513s	1510			1503m br	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}} + \delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}$
		1497s	1489s	1497m	$\nu(\text{N}=\text{N}) + \delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}} + \delta(\text{H}-\text{C}-\text{H})_{\text{R}}$ BN-12
1470s	1485	1471s	1476m	1470s	$\delta(\text{H}-\text{C}-\text{H})_{\text{-OR}}$
		1451w	1439	1454shw	$\nu(\text{N}=\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$ BN-12
1429s	1440s			1426s	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$ BA \cdots BA
		1415m	1413m	1413sh	$\nu(\text{N}=\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$ BN-12
1397m	1398m	1396m	1395m	1394m	$(-\text{CH}_2-)$ wag
1332m	1340s	1328w	1337w	1329w	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$
1306s	1314s	1294w	1316w	1303m	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}$
1258s	1262s			1256s	$[\nu(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})]_{\text{COOH}}$ BA \cdots BA
1170s	1172s			1170m	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}$
1148w	1157w	1156sh	1150	1148sh	$\delta(\text{O}-\text{C}_{\text{R}}-\text{H})$
		1138m	1144	1138m	$\nu(\text{N}-\text{C}_{\text{Ph}})$ BN-12
1109w	1113m	1110w	1107w	1109w	$(-\text{CH}_2-)$ wag
1062m	1112			1061m	$\rho(\text{O}-\text{H})_{\text{COOH}}$ BA \cdots BA
1014w	1008m	1025m	1010w	1025m	$[\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{O}-\text{C})]_{\text{-OR}}$
994m	993s	996	985m	995m	$[\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{O}-\text{C})]_{\text{-OR}}$
955m	958			952m	$\rho(\text{O}-\text{H})$ BA \cdots BA
941m	944			940m	
916m	931			916br	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})_{\text{-OR}}$
845s	835	848s	854w	841s	$\rho(\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}$
811w	805	800m	794w	802m	$[\nu(\text{O}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O})]_{\text{-OR}} + [\nu(\text{C}-\text{C}) \delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})]_{\text{Ph}}$
771s	763			770s	$\rho(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}) + \rho(\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}} + \rho(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O})$
718s	722	727m	730w	712-734 br	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})_{\text{-OR}}$ $\nu(\text{C}_{\text{N}}-\text{C}_{\text{Ph}}) + \delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}} + \nu(\text{N}-\text{C}_{\text{Ph}})$
694s	682			695m	$(-\text{CH}_2-)$ rock
648s	643	650w	645w	648s	$\rho(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}_{\text{OR}}) + \rho(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}} + \rho(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O}_{\text{R}})$
629shm	627w	631w	627w	630br	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$
604shw	599m	605shw	600w	605w	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}} + \delta(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O}-\text{C})$

* w – слабая, vw – очень слабая, s – сильная, vs – очень сильная, m – средняя, br – широкая, sh – плечо. ** Приведены отмасштабированные частоты. Значение масштабного множителя k равно 1.04 для частот валентных колебаний $\nu_{\text{st}}(\text{C}-\text{H})$; $k = 1.13$ для валентных частот $\nu(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C})$. Остальные частоты немасштабированы. *** Внутренние координаты: $\nu(\text{X}-\text{Y})$, растяжения связи $\text{X}-\text{Y}$; $\delta(\text{X}-\text{Y}-\text{Z})$, изменения валентного угла XYZ ; $\rho(\text{X}-\text{Y})$, координата выхода из плоскости связи $\text{X}-\text{Y}$

3.2. 4-Додецилоксибензойная кислота

В литературе имеется много данных о том, что бензойные кислоты и их замещенные в твердом и ЖК-состояниях димеризованы [12, 32–35], что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и экспериментальными ИК-спектрами.

4-Додецилоксибензойная кислота (**BA**) является нематическим мезогеном (Cr 104,3 N 107,8 Iso). Нами выполнено моделирование циклического димера 4-додецилоксибензойной кислоты (**BA**) методом DFT/B97D/6-311++G** (рис. 8), а также рассчитан колебательный спектр димера и выполнено отнесение полос в экспериментальном ИК-спектре (рис. 9) к определенным типам колебаний (табл. 1).

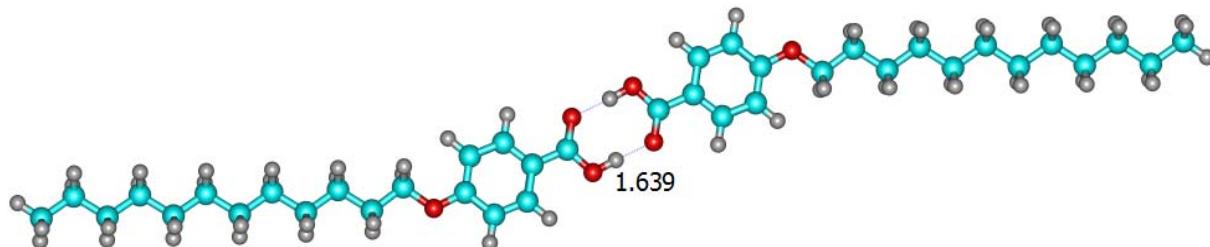


Рис. 8. Оптимизированная структура циклического димера **BA**
*Fig. 8. Optimized structure of cyclic dimer of **BA***

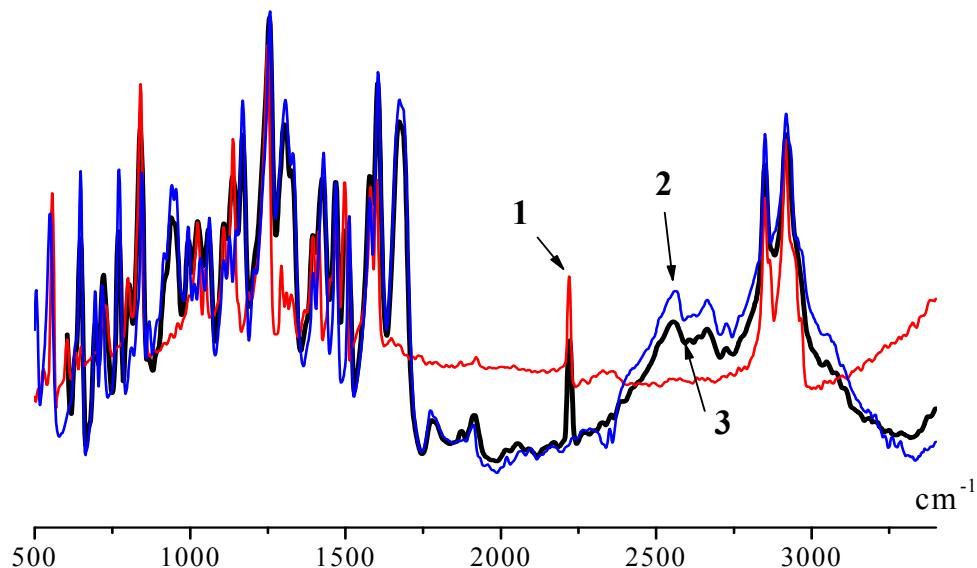


Рис. 9. Экспериментальные ИК-спектры бензонитрила **BN-12** (красная кривая 1), кислоты **BA** (синяя кривая 2) и системы **BN-12:BA** (черная кривая 3)
*Fig. 9. Experimental IR spectra of benzonitrile **BN-12** (red curve 1), benzoic acid **BA** (blue curve 2) and **BN-12:BA** system (black curve 3)*

По результатам моделирования энергия межмолекулярного взаимодействия $E_{\text{ммв}}$, характеризующая прочность ВС для димеров кислот, рассчитанная по формуле (1), составила $-22,4$ ккал/моль, т.е. взаимодействие в димере кислоты в несколько раз превышает энергию ассоциации двух молекул бензонитрила **BN**-*n*.

Существование циклической структуры димеров подтверждает экспериментальный ИК-спектр кислоты **BA** (рис. 9), в котором присутствуют две характеристические полосы с максимумами поглощения при ≈ 2550 и 2650 cm^{-1} и полоса при 1680 cm^{-1} , отвечающая колебанию карбоксильной группы $\text{C}=\text{O}$, вовлеченной в водородную связь $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ [32, 34] (табл. 1).

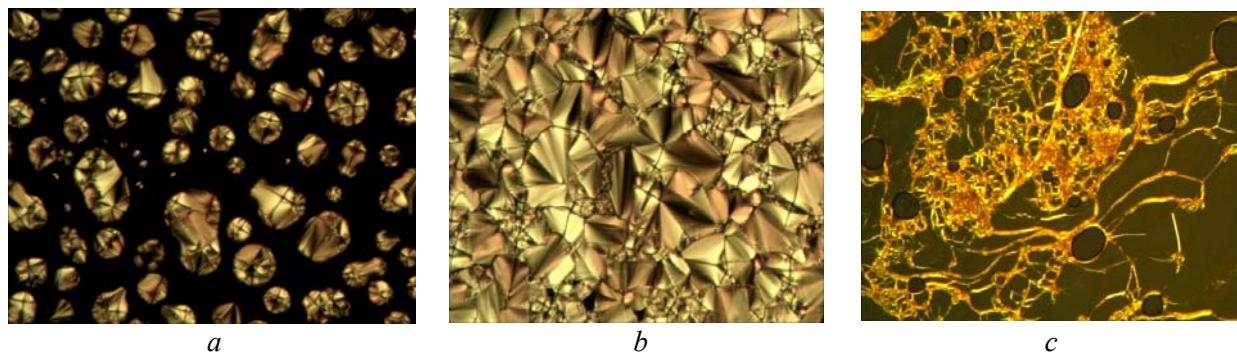


Рис. 10. Текстуры SmA мезофазы в системах **BN**-*n*:**BA**: *a* – зародыши SmA фазы на фоне изотропа, система **BN**-8:**BA**, при охлаждении, $\times 250$, *b* – веерная текстура, система **BN**-8:**BA**, $T = 94$ $^{\circ}\text{C}$, при нагреве, $\times 100$, *c* – миелиновые бороздки, система **BN**-12:**BA**, $T = 94$ $^{\circ}\text{C}$, при нагреве, $\times 100$. Поляризаторы скрещены

Fig. 10. Textures of SmA mesophase of the system **BN**-*n*:**BA**: *a* – growth of SmA phase from isotropic liquid, system **BN**-8:**BA**, on cooling, $\times 250$, *b* – fan-like texture, system **BN**-8:**BA**, $T = 94$ $^{\circ}\text{C}$, at heating, $\times 100$, *c* – myelin figures, system **BN**-12:**BA**, $T = 94$ $^{\circ}\text{C}$, at heating, $\times 100$. Crossed polarizers

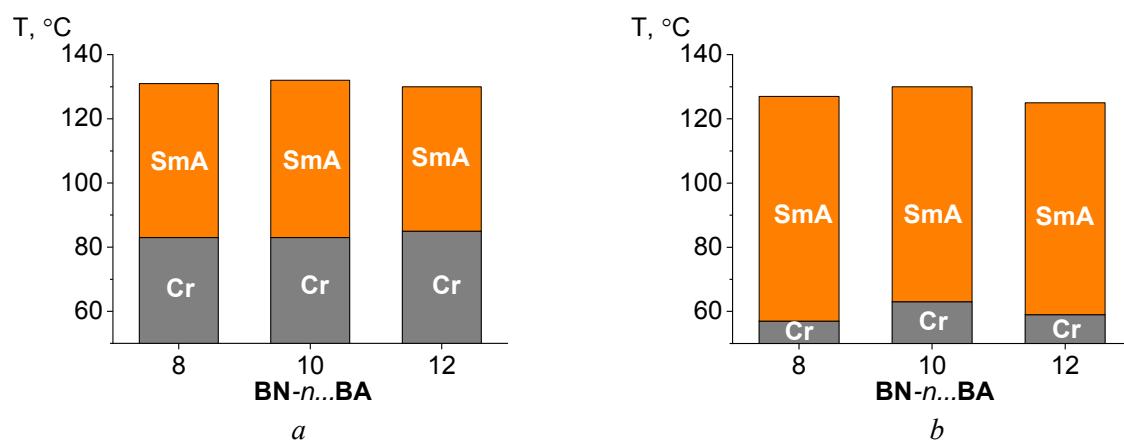


Рис. 11. Мезоморфизм бинарных систем **BN**-*n*:**BA** (соотношение компонентов 1:1) по данным поляризационной микроскопии: *a* – при нагревании; *b* – при охлаждении

Fig. 11. Mesomorphism of binary systems **BN**-*n*:**BA** (ratio of components 1:1) according to polarization microscopy: *a* – at heating; *b* – on cooling

3.3. Системы **BN**-*n*:**BA** (1:1)

Мезоморфизм систем **BN**-*n*:**BA** (1:1)

Исследование мезоморфизма систем **BN**-*n*:**BA** (1:1) с помощью поляризационной оптической микроскопии показало, что все они проявляют SmA фазу с типичными текстурами (рис. 10) в широком температурном диапазоне. Мезофаза проявляется энантиотропно (т.е. и при нагревании, и при охлаждении), причем при охлаждении диапазон существования мезофазы шире ($\Delta T = 66$ – 70 $^{\circ}\text{C}$), чем при нагревании ($\Delta T = 45$ – 49 $^{\circ}\text{C}$) (рис. 11).

Следует отметить, что температуры фазовых переходов Cr–SmA и SmA–Iso практически не зависят от длины алcoxильного заместителя компонента **BN**-*n*.

Поскольку ранее постулировалось, что в системах *n*-(*n*-алоксибензилиден)цианоанилина с *n*-алкил- или *n*-алоксибензойными кислотами возможно образование ВС типа –CN···HOOC– [23–25], мы изначально предполагали наличие таких Н-комплексов и в исследуемых системах **BN**-*n*:**BA** (мольное соотношение 1:1). Однако отсутствие зависимости температур фазовых переходов от удлинения алифатического заместителя у компонента **BN**-*n* вызывает сомнение в том, что наблюдаемая индукция смектического мезоморфизма является следствием формирования Н-комплексов. В связи с этим были выполнены теоретические и

экспериментальные исследования ИК-спектров систем **BN**-*n*:**BA**, результаты которых представлены далее в разделах.

Квантово-химическое моделирование систем **BN**-*n*:**BA**

Квантово-химическое моделирование предполагаемого Н-комплекса **BN**-*n*···**BA** выполнено методом DFT/B97D/6-311++G** (рис. 12), а также рассчитан его колебательный спектр. Для моделирования были выбраны гомологи **BN**-3 и **BA**-3 с короткими аллокси-заместителями, поскольку нами в работах [12] показано, что ни энергия межмолекулярного взаимодействия, ни значения частот в ИК-спектрах не зависят от длины заместителей.

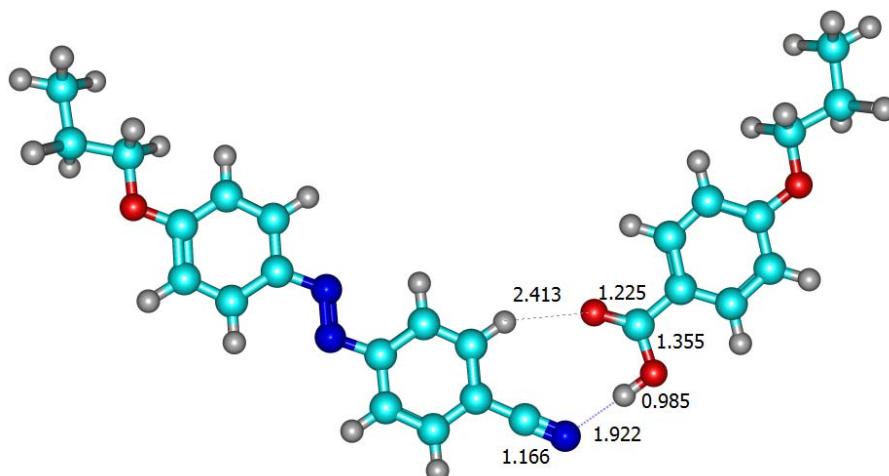


Рис. 12. Структура Н-комплекса 4-циано-4'-пропилоксиазобензола **BN**-3 с 4-пропилоксибензойной кислотой **BA**-3
 Fig. 12. Structure of the H-complex of 4-cyano-4'-propyloxyazobenzene **BN**-3 with 4-propyloxybenzoic acid **BA**-3

Энергия межмолекулярного взаимодействия Н-комплекса **BN**-3···**BA**-3, равная –8,5 ккал/моль, вычислена по формуле (1).

Как показывают результаты квантово-химических расчетов, при образовании Н-комплексов **BN**-3···**BA**-3 происходит изменение геометрических параметров взаимодействующих фрагментов двух молекул (табл. 2), что непременно должно приводить к смещению полос в ИК-спектрах

Н-комплексов по сравнению с положением соответствующих полос колебаний в ИК-спектрах индивидуальных соединений. Особенно значительно должны измениться значения частот колебаний $\nu(\text{C}-\text{O})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$ кислотного фрагмента, а также в ИК-спектрах Н-комплексов должны отсутствовать полосы при ≈ 2550 и 2650 cm^{-1} , характерные для циклической структуры димеров кислоты.

Таблица 2. Величины межъядерных расстояний (в Å) в ассоциате BN-3…BN-3, ангулярном Н-комплексе BN-3…BA-3 и циклическом димере кислоты BA-3…BA-3

Table 2. Internuclear distances (in Å) in associate BN-3…BN-3, angular H-complex BN-3…BA-3 and cyclic acid dimer BA-3…BA-3

	r(C≡N)	r(C _{Ph} -C _N)	r(N…H)	r(O-H)	r(C-O)	r(C=O)
BN-3…BN-3	1,167	1,429	2,470			
BN-3…BA-3	1,166	1,427	1,922	0,985	1,355	1,225
BA-3…BA-3			1,638*	1,010	1,322	1241

*r(O…H)

Сравнение ИК-спектров BN-n, BA и системы BN-n:BA

ИК-спектры (рис. 7, 9, 13) наглядно свидетельствуют, что в системе BN-n:BA не образуются гетеродимерные Н-комплексы BN-n…BA, а она состоит из смеси циклических димеров кислоты BA…BA и ассоциатов BN-n…BN-n.

Полоса при 2220 cm^{-1} относится к валентному колебанию связи C≡N и является характеристической для цианогруппы. В диапа-

зоне 1550–1760 cm^{-1} полоса при 1680 cm^{-1} относится к валентному колебанию $\nu(\text{C=O})$ циклического димера кислоты. В то время как полосы с максимумами при 1605, 1606 и 1603 cm^{-1} (BA-12, BN-12 и смесь 1:1, соответственно), а также при 1578, 1579 и 1578 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям $\nu(\text{C-C})_{\text{Ph}}$ фенильных фрагментов, которые имеются и в циклических димерах кислоты, и в ассоциатах.

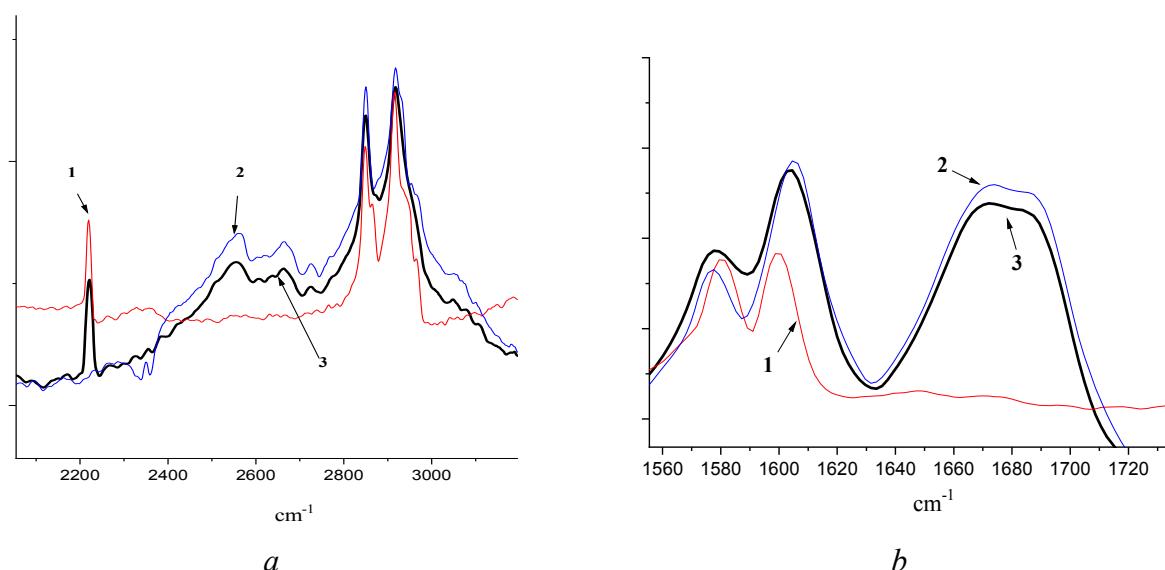


Рис. 13. Фрагменты ИК-спектров в области 2100–3000 и 1560–1700 cm^{-1} .

1 – BN-12 (красная кривая), 2 – BA-12 (синяя кривая), 3 – система BN-12:BA-12 (черная кривая)

Fig. 13. Fragments of IR spectra within the range of 2100–3000 and 1560–1700 cm^{-1} .

1 – BN-12 (red curve), 2 – BA-12 (blue curve), 3 – BN-12:BA-12 system (black curve) 1, 2, 3 СДЕЛАЛА КУРСИВОМ

Полоса при 1429 cm^{-1} , относящаяся к деформационному колебанию $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$ в циклическом фрагменте $-\text{COOH}\cdots\text{HOOC}-$, присутствует в ИК-спектре как димера кислоты, так и смеси 1:1 (табл. 1). В то же время полосы при 1497 , 1451 и 1415 cm^{-1} , основнойклад в которые вносит колебательная координата $\nu(\text{N}=\text{N})$, регистрируются в ИК-спектрах **BN-12** и смеси 1:1 (табл. 1).

Сравнение ИК-спектров двух систем **BN-8:BA** и **BN-10:BA** с рассмотренным спектром системы **BN-12:BA** показывает, что спектры практически идентичны (рис. 14), что свидетельствует об одинаковой структурной организации в указанных системах.

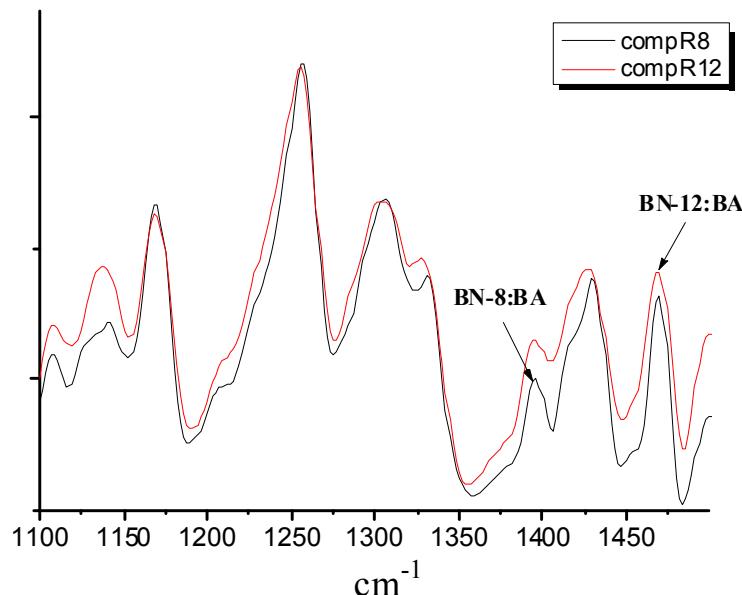


Рис. 14. Фрагмент экспериментальных ИК-спектров для систем **BN-8:BA** и **BN-12:BA** в диапазоне частот $1100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$

Fig. 14. Fragment of experimental IR spectra for **BN-8:BA** and **BN-12:BA** systems within the frequency range $1100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$

4. Обобщение экспериментальных результатов и теоретических моделей

Одним из вариантов интерпретации полученных результатов по мезоморфным свойствам и ИК-спектрам систем **BN-8:BA**, **BN-10:BA** и **BN-12:BA** является представление о том, что в эквимолекулярных смесях образуется структура, состоящая из чередующихся слоев циклических димеров кислоты **BA**···**BA** и ассоциатов **BN-n**···**BN-n** (рис. 15). При этом основную роль в образовании смектической фазы играют слои димера кислоты, между которыми сохраняется при-

мерно одинаковое расстояние, независимо от длины алифатического заместителя у **BN-n**. А переход **SmA**→**Iso** связан с разрушением ассоциатов **BN-n**···**BN-n**, поскольку энергия, необходимая для разрушения ассоциатов, в несколько раз меньше энергии диссоциации димеров кислоты, а также энергии дисперсионного взаимодействия между аллокси-заместителями.

Кроме того, из-за близости величин энергии ассоциации трех ассоциатов **BN-8**···**BN-8**, **BN-10**···**BN-10** и **BN-12**···**BN-12** температуры фазового перехода **SmA**→**Iso** также близки (рис. 11).

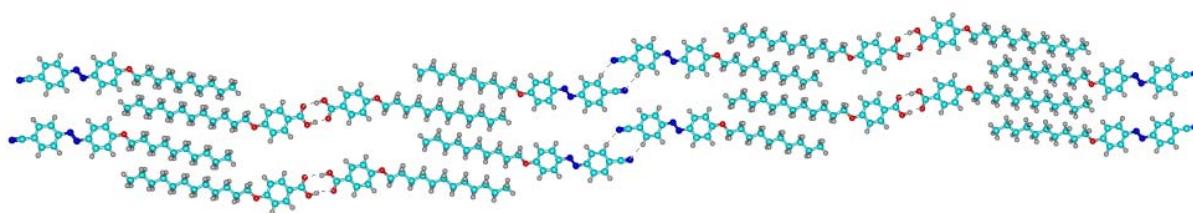


Рис. 15. Предполагаемая структурная организация в системе **BN-10:BA**
 Fig. 15. Proposed structural organization in the **BN-10:BA** system

Данный вывод о структурной организации в системе **BN-10:BA** противоречит представлениям о наличии Н-комплексов с ВС типа $-\text{CN}\cdots\text{HOOC}-$, сформулированным в работах [23–25] и базирующихся в основном на основании смещения частот при ~ 940 , ~ 1425 , ~ 1680 и ~ 2220 cm^{-1} , в ИК-спектрах бинарной смеси по сравнению с ИК-спектрами отдельных компонентов. Однако данные смещения оказались незначительными (от 1 до 6 cm^{-1}), а приведенный в работе [24] ИК-спектр для Н-комплекса содержит полосы при ≈ 2550 , 2650 cm^{-1} и при 1680 cm^{-1} , характерные для циклических димеров кислоты, и характеристическую полосу при ≈ 2220 cm^{-1} валентного колебания $\text{C}\equiv\text{N}$ *n*-(*n*-алкоксибензилиден)цианоанилина.

То есть ИК-спектры бинарных смесей [23–25] имеют те же особенности, как и в изученных нами системах **BN-*n*:BA**.

По нашему мнению, в системах состава 1:1, изученных в работах [23–25], также присутствуют циклические димеры кислот и ассоциаты производных цианоанилина. Кроме того, поиск в КБКД [22] Н-комплексов с водородной связью типа $-\text{CN}\cdots\text{HOOC}-$ не привел к успеху. В то же время найдены структуры, в которых одновременно существуют циклические фрагменты димеров кислот $-\text{COOH}\cdots\text{HOOC}-$ и ассоциатов $-\text{Ph-CN}\cdots\text{NC-Ph}-$ (рис. 16), как и в предложенной нами структурной организации систем **BN-*n*:BA** (рис. 15).

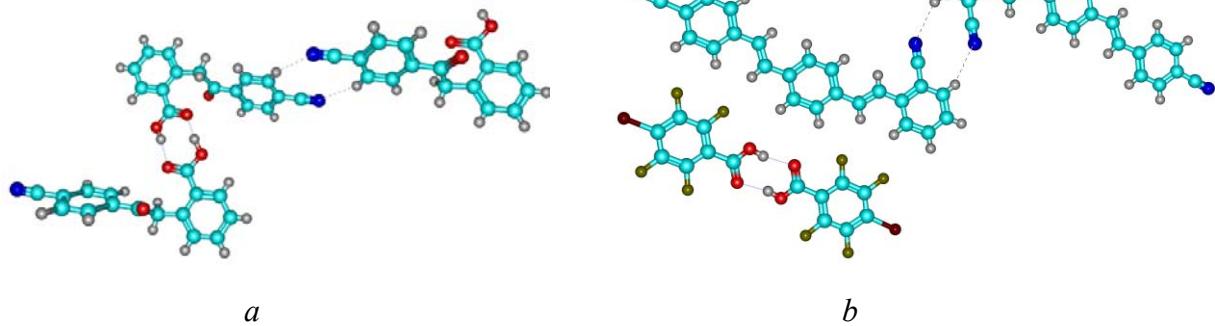


Рис. 16. Примеры структурной организации между соединениями, содержащими $-\text{COOH}$ и $-\text{Ph-CN}$ группы, по данным рентгеноструктурного анализа [22, код TESMOU (a) и код SAHJET (b)]
 Fig. 16. Examples of structural organization between compounds containing $-\text{COOH}$ and $-\text{Ph-CN}$ groups, according to X-ray diffraction data [22, code TESMOU (a) and code SAHJET (b)]

Если же бинарная система содержит компоненты, содержащие протон-донорные группы $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$ или $-\text{OH}$ и протон-акцепторную группу $-\text{CN}$, а также бинарную кислотную группу $-\text{COOH}$, то в системе, вероятнее всего, будет образовываться

ВС между донором ВС и группой $-\text{CN}$ и фрагмент циклического димера кислоты $-\text{COOH}\cdots\text{HOOC}-$ с двумя ВС (см. например [22, код COXHAZ], рис. 17).

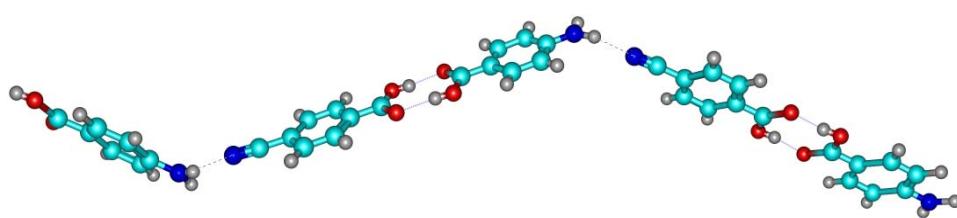


Рис. 17. Примеры структурной организации между соединениями, содержащими фрагменты $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и $-\text{CN}$ [22, код COXHAZ]

Fig. 17. Examples of structural organization between compounds containing fragments $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, and $-\text{CN}$ [22, code COXHAZ]

Выполненный анализ позволяет предсказывать, какие виды межмолекулярных взаимодействий и супермолекул могут быть реализованы в результате самосборки в разнообразных системах с участием производных бензонитрила.

Заключение

С использованием экспериментальных (поляризационная оптическая микроскопия, ИК-спектроскопия) и теоретических (квантово-химическое моделирование DFT/B97D/6-311++G**) методов выполнено комплексное исследование мезогенных 4-(4-алкоксифенилазо)-бензонитрилов и их эквимолекулярных смесей с 4-додецилоксибензойной кислотой. Анализ результатов показал, что ожидаемые H -комплексы $\text{BN-}n\cdots\text{VA}$ между компонентами системы не образуются, а основную роль в индукции смектической А-фазы играют слои димера кислоты $\text{VA}\cdots\text{VA}$, которые разделены слоями ассоциатов 4-(4-алкоксифенилазо)бензонитрилов $\text{BN-}n\cdots\text{BN-}n$. Отмечено, что карбоксильная группа в отличие от таких протоно-донорных групп, как $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{OH}$ не образует водородные связи с протон-акцепторной группой $-\text{CN}$.

Благодарность: работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FZZM-2023-0009).

Acknowledgments: the work was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. FZZM-2023-0009).

Список источников/References

1. Lawrence D.S., Jiang T., Levett M. Self-assembling supramolecular complexes. *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2229–2260. DOI: 10.1021/cr00038a018.
2. Lehn J.M. Perspectives in supramolecular chemistry – from molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1990, **29**, 1304–1319. DOI: 10.1002/anie.199013041.
3. Kato T., Frechet J.M.J. New approach to mesophase stabilization through hydrogen-bonding molecular interactions in binary mixtures. *Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8533–8534.
4. Kato T., Mizoshita N., Kishimoto K. Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **45** (1), 38–68. DOI: 10.1002/anie.200501384
5. Александрийский В. В., Бурмистров В. А. Водородная связь в системах каламитный жидкий кристалл – немезоген // Жидк. крист. и их практич. использ. 2008. № 2. С. 5–21. [Alexandrinsky V.V., Burmistrov V.A. Hydrogen bonding in calamitic liquid crystal – non-mesogen systems. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2008, 2, 5–21 (in Russ.)].
6. Parra M., Hidalgo P., Alderete J. New supramolecular liquid crystals induced by hydrogen bonding between pyridyl-1,2,4-oxadiazole derivatives and 2,5-thiophene dicarboxylic acid. *Liq. Cryst.*, 2005, **32** (4), 449–455.
7. Xu H., Kang N., Xie P., Zhang R. A new insight into the hydrogen-bonded liquid crystals built from carboxylic acids and pyridyl moieties. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002, **373** (1), 119–126.
8. Sambyal A., Kour G., Sharma S., Bamezai R.K., Anthal S., Gupta V.K., Kant R., Yelamaggad C.V. Studies of an intermolecular hydrogen bonded complex of butyloxy benzoic acid and dipyridyl ethylene. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2015, **608** (1), 135–145.
9. Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Koifman O.I. Influence of molecular structure of a nematic solvent on hydrogen bonding with non-mesomorphic proton-donors. *Liq. Cryst.*, 1995, **18** (4), 657–664.
10. 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. *J. Mol. Struct.*, 2011, **990** (1–3), 281–289. DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.02.004.

11. Miranda M.D., Chávez F.V., Maria T.M.R., Eusebio M.E.S., Sebastião P.J., Silva M.R. Self-assembled liquid crystals by hydrogen bonding between bipyridyl and alkylbenzoic acids: solvent-free synthesis by mechanochemistry. *Liq. Cryst.*, 2014, **41** (12), 1743–1751.

12. Giricheva N.I., Syrbu S.A., Bubnova K.E., Fedorov M.S., Kiselev M.R., Girichev G.V. H-complexes in the “4-*n*-alkoxybenzoic acid: 4-pyridyl 4'-*n*-alkoxybenzoate” system. IR spectroscopy and quantum chemical calculations. *J. Mol. Liq.*, 2019, **277**, 833–842.

13. Гиричева Н. И., Федоров М. С., Сырбу С. А., Шпилевая К. Е., Чернова Е. М., Киселев М. Р. Водородосвязанные комплексы 4,4'-бипиридила и его производных с 4-*n*-пропилюксикоричной кислотой: структура и энергетика // Жидк. крист. и их практич. использ. 2017. Т. 17, № 4. С. 41–48. [Giricheva N.I., Fedorov M.S., Surby S.A., Shpilevaya K.E., Chernova E.M., Kiselev M.R. Hydrogen-bonded complexes of 4,4'-bipyridyl and its derivatives with 4-*n*-propyloxycinnamic acid: structure and stability. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (4), 41–48 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2017.4.41].

14. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Коифман О. И. Водородная связь в термотропных жидкокристаллах. М.: Красанд, 2013. 352 с. [Burmistrov V.A., Aleksandriiskiy V.V., Koifman O.I. Hydrogen bonding in thermotropic liquid crystals. M.: Krasand, 2013, 352 p. (in Russ.)].

15. Giricheva N.I., Bubnova K.E., Zhabanov Yu.A., Fedorov M.S., Girichev G.V. Structural and dynamic non-rigidity of hydrogen-bonded complexes of A···A and A···B···A types and odd-even effect. *J. Mol. Liq.*, 2022, **350**, 118521 (10 p.). DOI: 10.1016/j.molliq.2022.118521.

16. Kelly S.M., O'Neill M. Liquid crystals for electro-optic applications. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* / ed H.S. Nalwa. Academic Press, 2000, 7, ch. 1, 66 p.

17. Александрийская Е. В., Новиков Н. В., Александрийский В. В. Бурмистров В. А. Влияние немезоморфных добавок на свойства жидкокристаллических материалов. I. Смеси цианопроизводных мезогенов с *n*-нитроанилином и азобензолом // Жидк. крист. и их практич. использ. 2008. Вып. 2. С. 72–77. [Aleksandriyskaya E.V., Novikov N.V., Aleksandriyskiy V.V., Burmistrov V.A. Influence of non-mesomorphic additives on the properties of liquid crystalline materials. I. Mixtures of cyanosubstituted mesogens with *p*-nitroaniline and azobenzene. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2008, (2), 72–77 (in Russ.)].

18. Александрийская Е. В., Кувшинова С. А., Новиков Н. В., Александрийский В. В., Тарапыкина Т. В., Майзалиш В. Е., Бурмистров В. А. Особенности влияния немезоморфных замещенных бензонитрилов на диэлектрические свойства жидкокристаллических цианобифенилов // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 7. С. 1364–1367. [Aleksandriyskaya E.V., Kuvshinova S.A., Novikov N.V., Aleksandriyskiy V.V., Tararykina T.V., Maizalish V.E., Burmistrov V.A. Effects of nonmesomorphic substituted benzonitriles on the dielectric properties of cyanobiphenyl liquid crystals. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2008, **82**, (7), 1211–1214. DOI: 10.1134/S0036024408070285].

19. Бобрицкая Е. В., Новиков И. В., Волков В. В., Александрийский В. В., Бурмистров В. А. Влияние немезоморфных добавок на свойства жидкокристаллических материалов. II. Смеси цианопроизводных мезогенов с 4-аминобензонитрилом // Жидк. крист. и их практич. использ. 2009. Вып. 2. С. 39–44. [Bobritskaya E.V., Novikov N.V., Volkov V.V., Aleksandriyskiy V.V., Burmistrov V.A. Influence of non-mesomorphic additives on the properties of liquid crystalline materials. II. Mixtures of cyanoderivatives mesogens with 4-aminobenzonitrile. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2009, (2), 39–44 (in Russ.)].

20. Бобрицкая Е. В., Александрийский В. В., Новиков И. В., Бурмистров В. А. Влияние немезоморфных добавок на свойства жидкокристаллических материалов. IV. Диэлектрическая анизотропия систем ЖК-имидазол // Жидк. крист. и их практич. использ. 2010. Вып. 4. С. 70–76. [Bobritskaya E.V., Aleksandriyskiy V.V., Novikov N.V., Burmistrov V.A. Influence of non-mesomorphic additives on properties of liquid crystalline materials. IV. Dielectric anisotropy of LC – imidazole system. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2010, (4), 70–76 (in Russ.)].

21. Бобрицкая Е. В., Александрийский В. В., Новиков И. В., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А. Влияние немезоморфных добавок на свойства жидкокристаллических материалов. III. Смеси цианопроизводных мезогенов с гидроксилприводными бензонитрила // Жидк. крист. и их практич. использ. 2010. № 1. С. 94–100. [Bobritskaya E.V., Aleksandriyskiy V.V., Novikov N.V., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A. Influence of non-mesomorphic additives on properties of liquid crystalline materials. III. Mixtures of cyanosubstituted lc with hydroxyl derivatives of benzonitrile. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2010, (1), 94–100 (in Russ.)].

22. Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). URL : <http://www.ccdc.com.ac.uk>

23. Suriyakala R., Pisipati V.G.K.M., Swamy G.N., Potukuchi D.M. Alternating intermolecular hydrogen bonding in linear liquid-crystalline complexes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2006, **457** (1), 181–189. DOI:10.1080/15421400600903331.

24. Sastry S.S., Lakshmi K.V. Inducement of smectic phases in hydrogen-bonded mesogenic systems. *Liq. Cryst.*, 2011, **38** (4), 483–488. DOI: 10.1080/02678292.2011.552743.

25. Kumar P.A., Swathi P., Pisipati V.G.K.M., Rajeswari A.V., Sastry S.S. Induced Smectic-G phase through intermolecular hydrogen bonding, Part XIII: Impact of a nematogen on phase behaviour of hydrogen-bonded liquid crystals. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 2003, **76** (7), 625–632. **DOI:** 10.1080/0141159021000008972.

26. Сырбу Св. А., Баранников В. П., Сырбу А. А. Конкурирующее влияние специфических межмолекулярных взаимодействий на мезоморфные и объемные свойства системы *n*-н-пропилоксибензойная кислота – *n*-н-пропилокси-*n'*-цианобифенил // Жидк. крист. и их практическ. использ. 2010. Вып. 4. С. 12–21. [Syrbu Sv.A., Barannikov V.P., Syrbu A.A. Specific intermolecular interactions competitive influence on mesomorphic and bulk properties of the *p*-*n*-propyloxybenzoic acid – *p*-*n*-propyloxy-*p'*-cyano-biphenyl system. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2010, (4), 12–21 (in Russ.)].

27. Гиричева Н. И., Федоров М. С., Шпилевая К. Е., Сырбу С. А., Дицина О. Ю. Характеристики водородной связи и строение *n*-комплексов *n*-н-пропилоксибензойной кислоты и *n*-н-пропилокси-*n'*-цианобифенила // Ж. Структ. Химии. 2017. № 1. С. 15–22. **DOI:** 10.15372/JSC20170102. [Giricheva N.I., Fedorov M.S., Shpilevaya K.E., Syrbu S.A., Ditsina O.Yu. Characteristics of the hydrogen bond and the structure of *n*-complexes of *p*-*n*-propyloxybenzoic acid and *p*-*n*-propyloxy-*p'*-cyanobiphenyl. *J. Struct. Chem.*, 2017, **58** (1), 9–16. **DOI:** 10.1134/S0022476617010024].

28. Vishnevskiy Yu.V., Zhabanov Yu.A. New implementation of the first-order perturbation theory for calculation of interatomic vibrational amplitudes and corrections in gas electron diffraction. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2015, **633**, 012076.

29. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseeria 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*. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

30. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Comp. Chem.*, 2006, **27**, 1787–1799. **DOI:** 10.1002/jcc.20495.

31. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. URL: <https://www.chemcraftprog.com>

32. Abdy M.J., Murdoch A., Martínez-Felipe A. New insights into the role of hydrogen bonding on the liquid crystal behaviour of 4-alkoxybenzoic acids: a detailed IR spectroscopy study. *Liq. Cryst.*, 2016, **43** (13), 2191–2207.

33. NIST: National Institute of Standards and Technology. NIST Chemistry WebBook, SRD 69 [Электронный ресурс] URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=5438197&Units=SI&Mask=200#>.

34. Painter P., Cleveland C., Coleman M. An Infrared spectroscopic study of *p*-*n*-alkoxybenzoic acids. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.: Section A*, 2000, **348**, 269–293.

35. Kato T., Jin C., Kaneuchi F., Uryu T. Effect of the molecular orientation on the stability of hydrogen-bonded benzoic acid dimers. Infrared study of liquid-crystalline 4-alkylbenzoic acids. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, **66**, 3581–3584.

Вклад авторов:

Смирнова А. И. – синтез, исследование мезоморфных свойств, анализ и обсуждение результатов, написание и редактирование текста статьи.

Гиричева Н. И. – квантово-химические расчеты, анализ и обсуждение результатов, написание и редактирование текста статьи.

Лапыкина Е. А. – квантово-химические расчеты.

Усольцева Н. В. – постановка задачи, обсуждение результатов, редактирование статьи.

Contributions of the authors:

Smirnova A. I. – synthesis, study of mesomorphic properties, analysis of results, discussion, writing and editing the article.

Giricheva N. I. – quantum chemical calculations, analysis of results, discussion, writing and editing the article.

Lapykina E. A. – quantum chemical calculations.

Usol'tseva N. V. – finding acquirement, experiment conceptualization, discussion, editing the text, supervision.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹<https://orcid.org/0000-0002-5234-1283>

²<https://orcid.org/0000-0001-7064-0693>

³<https://orcid.org/0000-0002-6686-4077>

⁴<https://orcid.org/0000-0001-8963-8024>