

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В ПОТЕНЦИАЛЬНО МЕЗОГЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ 4-(ФЕНИЛАЗО)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И 4-(ФЕНИЛАЗО)ФЕНОЛА С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНА

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

Михаил Сергеевич Федоров (ORCID 0000-0003-4945-2967)*, Александр Андреевич Филиппов (ORCID 0000-0002-5096-4727), Иван Андреевич Филиппов (ORCID 0000-0002-7146-4852)

Кафедра фундаментальной и прикладной химии, Ивановский государственный университет, ул. Ермака, 39, Иваново, Российская Федерация, 153025

E-mail: fedorovms@ivanovo.ac.ru *

Нина Ивановна Гиричева (ORCID 0000-0001-7064-0693)

НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет, ул. Ермака, 39, Иваново, Российская Федерация, 153025

E-mail: n.i.giricheva@mail.ru

Светлана Александровна Сырбу (ORCID 0000-0002-0694-7508)

Кафедра естественнонаучных дисциплин, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, пр. Строителей, 33, Иваново, Российская Федерация, 153040

Кафедра неорганической химии им. А.Н. Реформатского, МИРЭА-Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, Российская Федерация, 119454

E-mail: syrbye@yandex.ru

Михаил Романович Киселев (ORCID 0000-0003-2292-7299)

Лаборатория физикохимии коллоидных систем, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т., 31, к.4, Москва, Российская Федерация, 119071

E-mail: kisselev@phyc.che.ac.ru

С помощью экспериментальных и теоретических методов показано, что в двух-компонентных системах состава 1:1 на основе 4-пиридил-4'-н-алкилоксибензоатов ($n = 7, 12$) с 4-(фенилазо)бензойной кислотой и 4-(фенилазо)фенолом формируются водородосвязанные молекулярные комплексы. Методами квантовой химии (DFT (B3LYP)/сс-рVTZ) определены конформационные свойства молекул 4-(фенилазо)бензойной кислоты, 4-(фенилазо)фенола. Показано, что введение в молекулу азобензола 4-карбоксо- и 4-гидрокси-групп практически не влияет на энергетические характеристики процесса транс-цис изомеризации. Выполнена оценка энергетических, геометрических и электронных характеристик межмолекулярных водородных связей в исследуемых комплексах. Результаты расчетов показали, что Н-комплексы 4-пиридил-4'-н-пропилоксибензоата с 4-(фенилазо)бензойной кислотой и 4-(фенилазо)фенолом значительно отличаются друг от друга по геометрическому строению: комплекс с 4-(фенилазо)бензойной кислотой – стержнеобразный, комплекс с 4-(фенилазо)фенолом – ангулярный. Сравнение энергетических характеристик Н-комплексов, а также характеристик водородных связей показало, что в комплексе с участием 4-(фенилазо)бензойной кислоты формируется более прочная водородная связь, чем в комплексе с 4-(фенилазо)фенолом. Результаты моделирования димеров молекул 4-(фенилазо)бензойной кислоты, 4-(фенилазо)фенола, воспроизводящих межмолекулярные взаимодействия в кристаллах, и их Н-комплексов с 4-пиридил-4'-алкилоксибензоатами позволили сделать вывод, что в процессе самоорганизации в исследуемых системах состава 1:1 будут разрушаться ассоциаты молекул 4-(фенилазо)бензойной кислоты, ассоциаты молекул 4-(фенилазо)фенола и формироваться Н-комплексы с 4-пиридил-4'-алкилоксибензоатами. Изменения экспериментальных ИК спектров, зарегистрированных для исходных компонентов и для систем состава 1:1, подтверждают формиро-

вание молекулярных комплексов. Структурными единицами исследуемых систем на основе 4-пиридил-4'-н-алкилоксибензоатов с 4-(фенилазо)бензойной кислотой и 4-(фенилазо)фенолом состава 1:1 можно считать супермолекулы, образующиеся за счет водородной связи. Строение молекулярных комплексов и наличие у них геометрической анизотропии свидетельствуют об их потенциальной мезогенности. Полученный образец H-комплексов 4-(фенилазо)фенола и 4-пиридил-4'-додeciлоксибензоата (состава 1:1) был исследован на предмет проявления мезоморфных свойств с помощью метода поляризационной термомикроскопии. Зарегистрированные в поляризационном микроскопе текстуры позволяют заключить, что H-комплекс обладает смектической мезофазой в температурном интервале 101,4-109,4 °С.

Ключевые слова: супермолекулы, молекулярные комплексы, водородная связь, производные азобензола, квантово-химические расчеты, DFT, ИК спектроскопия, жидкие кристаллы

HYDROGEN BOND IN POTENTIALLY MESOGENIC MOLECULAR COMPLEXES OF 4-(PHENYLAZO)BENZOIC ACID AND 4-(PHENYLAZO)PHENOL WITH PYRIDINE DERIVATIVES

M.S. Fedorov, A.A. Filippov, I.A. Filippov, N.I. Giricheva, S.A. Syrbu, M.R. Kiselev

Mikhail S. Fedorov (ORCID 0000-0003-4945-2967)*, Alexander A. Filippov (ORCID 0000-0002-5096-4727), Ivan A. Filippov (ORCID 0000-0002-7146-4852)

Department of Fundamental and Applied Chemistry, Ivanovo State University, Ermaka st., 39, Ivanovo, 153025, Russia

E-mail: fedorovms@ivanovo.ac.ru *

Nina I. Giricheva (ORCID 0000-0001-7064-0693)

Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University, Ermaka st., 39, Ivanovo, 153025, Russia

E-mail: n.i.giricheva@mail.ru

Svetlana A. Syrbu (ORCID 0000-0002-0694-7508)

Department of Natural Sciences, Ivanovo Fire and Rescue Academy of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Stroiteley ave., 33, Ivanovo, 153040, Russia

Department of Inorganic Chemistry named after A.N. Reformatsky, MIREA-Russian Technological University, Vernadsky ave., 78, Moscow, 119454, Russia

E-mail: syrbue@yandex.ru

Mikhail R. Kiselev (ORCID 0000-0003-2292-7299)

Laboratory of Physicochemistry of Colloidal Systems, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A. N. Frumkina of the RAS, Leninsky ave., 31, bld.4, Moscow, 119071, Russia

E-mail: kisselev@phyche.ac.ru

Using experimental and theoretical methods, it has been shown that hydrogen-bonded molecular complexes in two-component systems based on 4-pyridyl-4'-n-alkyloxybenzoates (n = 7, 12) with 4-(phenylazo)benzoic acid and 4-(phenylazo)phenol (composition of 1:1) are formed. Quantum chemistry methods (DFT (B3LYP)/cc-pVTZ) were used to determine the conformational properties of 4-(phenylazo)benzoic acid and 4-(phenylazo)phenol molecules. It has been shown that the introduction of 4-carboxy and 4-hydroxy groups into the azobenzene molecule has practically no effect on the energy characteristics of the trans-cis isomerization process. The energy, geometric, and electronic characteristics of intermolecular hydrogen bonds in the H-complexes have been estimated. The calculations showed that the H-complexes of 4-pyridyl-4-n-propyloxybenzoate with 4-(phenylazo)benzoic acid and 4-(phenylazo)phenol differ significantly from each other in geometric structure: the complex with 4-(phenylazo)benzoic acid – rod-shaped, complex with 4-(phenylazo)phenol – angular. A comparison of the energy characteristics of H-complexes, as well as

the characteristics of hydrogen bonds, showed that a stronger hydrogen bond is formed in the complex with 4-(phenylazo)benzoic acid than in the complex with 4-(phenylazo)phenol. The results of modeling dimers of molecules of 4-(phenylazo)benzoic acid, 4-(phenylazo)phenol, reproducing intermolecular interactions in crystals, and their hydrogen-bonded complexes allow to conclude that in the process of self-organization of systems with a composition of 1:1, associates of 4-(phenylazo)benzoic acid molecules, associates of 4-(phenylazo)phenol molecules will be broken and H-complexes with 4-pyridyl-4'-alkyloxybenzoates will be formed instead. Changes in the experimental IR spectra recorded for the initial components and for systems with a composition of 1:1 confirm the formation of molecular complexes. The structural units of the studied systems based on 4-pyridyl-4'-alkyloxybenzoates with 4-(phenylazo)benzoic acid and 4-(phenylazo)phenol with a composition of 1:1 can be considered supramolecules, formed by hydrogen bonding. The structure of supermolecules and the presence of their geometric anisotropy indicate their potential mesogenicity. The sample of H-complexes of 4-(phenylazo)phenol and 4-pyridyl-4'-n-dodecyloxybenzoate (composition of 1:1) was studied for the manifestation of mesomorphic properties using the method of polarization thermomicroscopy. The textures registered in a polarizing microscope allow to conclude that the H-complex has a smectic mesophase in the temperature range of 101.4–109.4 °C.

Key words: supramolecular complexes, hydrogen bond, azobenzene derivatives, quantum chemical calculations, DFT, IR spectroscopy, liquid crystals

Для цитирования:

Федоров М.С., Филиппов А.А., Филиппов И.А., Гиричева Н.И., Сырбу С.А., Киселев М.Р. Водородная связь в потенциально мезогенных молекулярных комплексах 4-(фенилазо)бензойной кислоты и 4-(фенилазо)фенола с производными пиридина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 12. С. 12–23. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6665.

For citation:

Fedorov M.S., Filippov A.A., Filippov I.A., Giricheva N.I., Syrbu S.A., Kiselev M.R. Hydrogen bond in potentially mesogenic molecular complexes of 4-(phenylazo)benzoic acid and 4-(phenylazo)phenol with pyridine derivatives. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 12. P. 12–23. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6665.

ВВЕДЕНИЕ

Использование методов супрамолекулярной химии для формирования новых жидкокристаллических (ЖК) материалов позволяет успешно решать проблему разработки новых «умных» материалов [1–8]. К настоящему времени достигнут значительный прогресс в этой области. Однако, для возможности использования супрамолекулярного подхода к «умным» материалам с целью прогнозирования их свойств и создания функциональных материалов с заданными свойствами необходима информация об особенностях взаимосвязи «структура-свойство» для подобных систем. По причине многообразия супрамолекулярных ЖК комплексов и их сложного мезоморфного поведения такая задача требует накопления большого количества данных для разнообразных классов супрамолекулярных ЖК.

Отдельный интерес представляют азо-соединения (в частности азобензол и его производные). Азогруппа может выступать в качестве синтона молекулярных ЖК или фрагмента супермолекул супрамолекулярных ЖК, способных вступать в реакцию фотоизомеризации – фотоиндуцирован-

ного обратимого переключения геометрии азобензолов между *транс*-изомером и метастабильным *цис*-изомером. В этом случае ЖК материалы обретают фоточувствительность, что открывает новые возможности их применения [9–13]. Активно исследуются молекулярные ЖК, в которых азобензольные фрагменты связаны ковалентно с другими фрагментами молекулы, кроме того, изучаются и супрамолекулярные ЖК, в которых фотопассивные компоненты (низкомолекулярные и высокомолекулярные соединения) связываются с помощью специфических нековалентных взаимодействий (водородные, галогенные, халькогенные, пниктогенные связи) с фоточувствительными производными азобензола.

В данной работе выполнены экспериментальные и теоретические исследования потенциально мезогенных молекулярных комплексов состава 1:1 на основе 4-пиридил-4'-*n*-алкилоксибензоатов ($n = 7, 12$) с 4-(фенилазо)бензойной кислотой (**ПАВА**) и 4-(фенилазо)фенолом (**ПАФ**) (рис. 1) с целью определения особенностей строения их супермолекул, возможности их образования в системах состава 1:1, а также оценки энергетических, геометрических и электронных характеристик межмолекулярных водородных связей в исследуемых объектах.

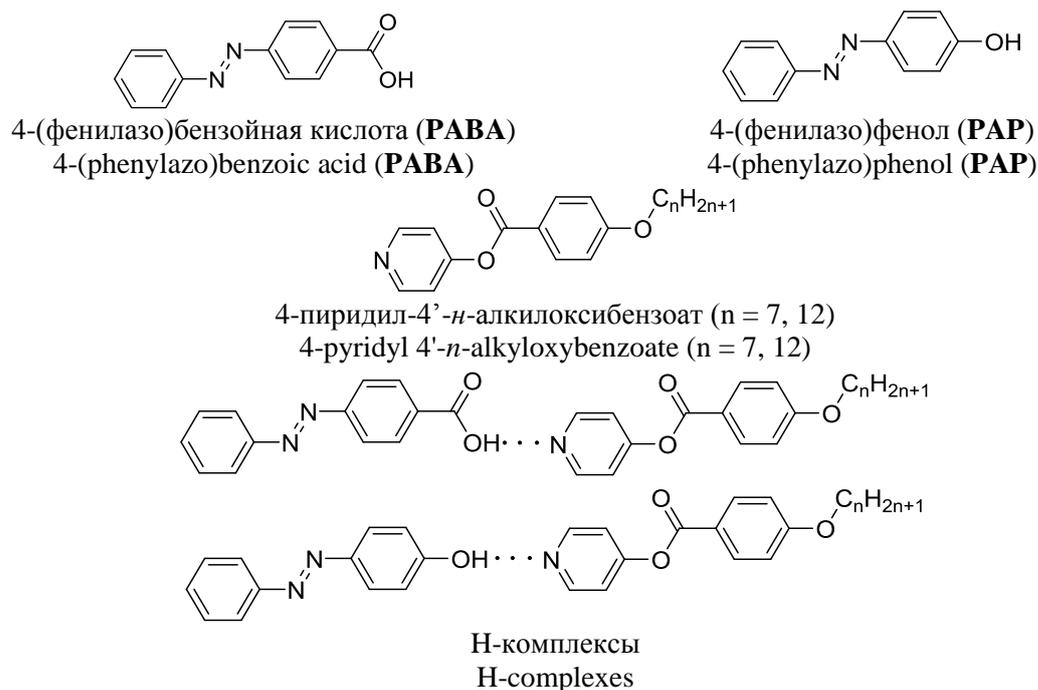


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений и их Н-комплексов с 4-пиридил-4'-*n*-алкилоксибензоатами
Fig. 1. Structural formulas of the studied compounds and their H-complexes with 4-pyridyl 4'-*n*-alkoxybenzoates

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ДЕТАЛИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Индивидуальные соединения в твердом виде смешивались в молярном соотношении 1:1. Полученная смесь растворялась в ацетоне при перемешивании, после чего растворитель был удален при атмосферном давлении и комнатной температуре. Полученные кристаллы вакуумировались. Вакуумирование проводилось для удаления остатков растворителя в кристаллической фазе до постоянной массы соединений. Для приготовления образцов были использованы коммерческие препараты **PABA** и **PAP** (Aldrich), чистота которых составляла 99%, препараты использовались без предварительной очистки. Препараты 4-пиридил-4'-*n*-алкилоксибензоатов были синтезированы в Ивановском государственном химико-технологическом университете по стандартным методикам [14, 15]. Синтезированные соединения очищали двукратной перекристаллизацией из этанола с последующей вакуумной обработкой под давлением 1,3 Па до постоянной массы.

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

Установление температур фазовых переходов выполнялась с помощью метода дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

ДСК кривые зарегистрированы с помощью «Q100» в интервале температур 20 – 200 °С в атмосфере Ar. Масса образцов составляла 3 – 4 мг. Применялся режим нагрев – охлаждение со скоростью прямого и обратного процессов 2,5 °С/мин. Точность измерения температуры составляла ± 0,01 °С.

При выполнении квантово-химических расчетов был использован программный пакет Gaussian 09 [16], для визуализации результатов расчетов – программа ChemCraft [17]. Геометрическая оптимизация, расчет частот колебаний, а также анализ потенциальных функций внутреннего вращения (ПФВВ) молекул и комплексов выполнялись в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием трехпараметрического функционала Беке, Ли, Янга и Парра (B3LYP) [18, 19] в сочетании с корреляционно-согласованным базисным набором cc-pVTZ [20]. Переходные состояния для реакции *цис-транс*-изомеризации получены с помощью квазиньютоновских методов (QST2 и QST3) [21]. Все расчеты выполнены для основного электронного состояния молекулярных форм (спиновая мультиплетность равна 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение и конформационные свойства свободных молекул

Рассматриваемые производные азобензола имеют несколько нежестких торсионных координат

нат. В обеих молекулах возможно вращение фрагментов молекул вокруг связи N=N, соответствующее переходу из *транс*-изомера в *цис*-изомер, а также вращение заместителя (ОН или COOH) вокруг связи C–O или C–C соответственно. Кроме того, в молекуле **РАВА** возможно вращение гидроксильной группы вокруг связи O–C. Известно, что барьер перехода *транс-цис* очень высок. Кроме того, в работе [22] для незамещенного азобензола нами было показано, что такой переход осуществляется через «линейную» структуру (рис. 2, TS), энергия которой и определяет барьер *транс-цис* изомерии, равный 39,3 ккал/моль (B3LYP/сс-рVTZ). В случае молекул **РАВА** и **РАР** барьер составляет 34,5 и 39,1 ккал/моль соответственно (рис. 2).

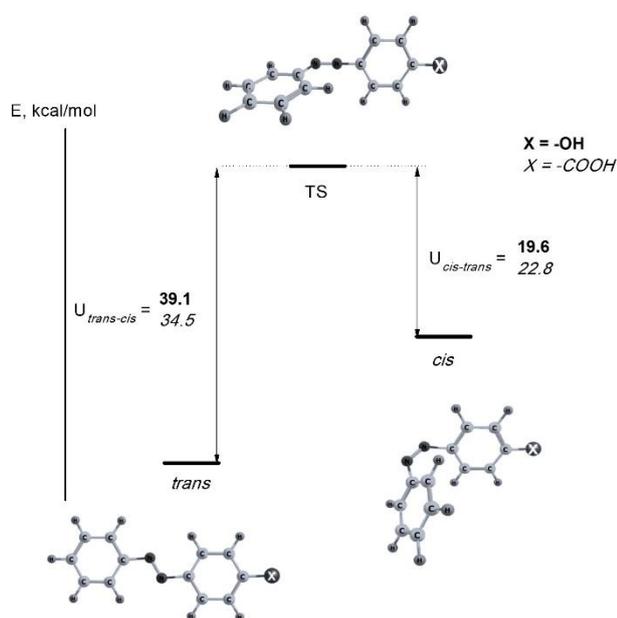


Рис. 2. Изменение энергии и строения молекул **РАВА** и **РАР** в процессе *транс-цис* изомеризации
 Fig. 2. Changes in the energy and structure of **РАВА** and **РАР** molecules during *транс-цис* isomerization

Было определено число конформеров свободных молекул **РАВА** и **РАР**, а также их электронное и геометрическое строение. Анализ потенциальных функций внутреннего вращения показал, что **РАВА** может существовать в виде 8 конформеров, 4 из которых имеют *цис*-конфигурацию, а молекула **РАР** – в виде 4 конформеров, 2 из которых имеют *цис*-конфигурацию. Наиболее энергетически выгодные конформеры обеих молекул характеризуются *транс*-конфигурацией, когда все атомы в каждой молекуле лежат в одной плоскости. Отметим, что в кристаллическом состоянии стабилизированы структуры, близкие по строению к наиболее энергетически выгодным конформерам свободных молекул [23-25].

Таким образом, введение в молекулу азобензола 4-карбоксо- и 4-гидрокси- групп практически не влияет на энергетические характеристики процесса *транс-цис* изомеризации, но, как и ожидалось, приводит к большему конформационному многообразию.

Моделирование Н-комплексов молекул РАВА и РАР с 4-пиридил-4-н-алкилоксибензоатами. Характеристики межмолекулярных водородных связей

Наиболее энергетически выгодные конформеры молекул **РАВА** и **РАР** были использованы для построения Н-комплексов с 4-пиридил-4-н-пропилоксибензоатом, который выбран в качестве модели ряда 4-пиридил-4-н-алкилоксибензоатов. В нашей предыдущей работе было показано, что в подобных системах наиболее прочные Н-комплексы образуются, когда акцептором водородной связи выступает атом азота пиридинового фрагмента [26-28]. Атом кислорода алкоксильной группы дает значительно менее прочную водородную связь с группой ОН из-за особенностей электронного строения и стерических затруднений. Кроме того, в этом случае формируются Т-образные структуры, которые не способствуют индуцированию мезофазы.

Геометрическое строение полученных комплексов представлено на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что Н-комплексы 4-пиридил-4-н-пропилоксибензоата с **РАВА** и **РАР** принципиально отличаются друг от друга по геометрическому строению. Комплекс с **РАВА** более линейный ($l/d = 4,27$), при этом все атомы молекулы кислоты и фрагмента Р_y-О- молекулы 4-пиридил-4-н-пропилоксибензоата лежат в одной плоскости. Молекулы в Н-комплексе с **РАР** из-за особенностей гидроксильной группы взаимодействуют не под прямым углом, формируя изогнутое геометрическое строение ($l/d = 3,66$). При этом плоскость молекулы **РАР** располагается практически перпендикулярно плоскости пиридинового фрагмента молекулы 4-пиридил-4-н-пропилоксибензоата (рис. 3).

Следует отметить, что образующиеся водородные связи являются относительно прочными. Сравнение их характеристик целесообразно проводить с характеристиками конкурирующих водородных связей, присутствующих в кристаллах индивидуальных соединений **РАВА** и **РАР**. Анализ Кембриджской кристаллографической базы данных [29] показал, что молекулы **РАВА**, как и большинство ароматических карбоновых кислот, образуют циклические димеры, а молекулы **РАР** в кристалле формируют систему межмолекулярных водородных связей, когда атом водорода гидроксиль-

ной группы одной молекулы взаимодействует с одним из атомов азота мостиковой группы $-N=N-$ другой молекулы. По этой причине нами были смо-

делированы димеры молекул **РАВА** и **РАР**, воспроизводящие межмолекулярные взаимодействия в кристаллах (рис. 4).

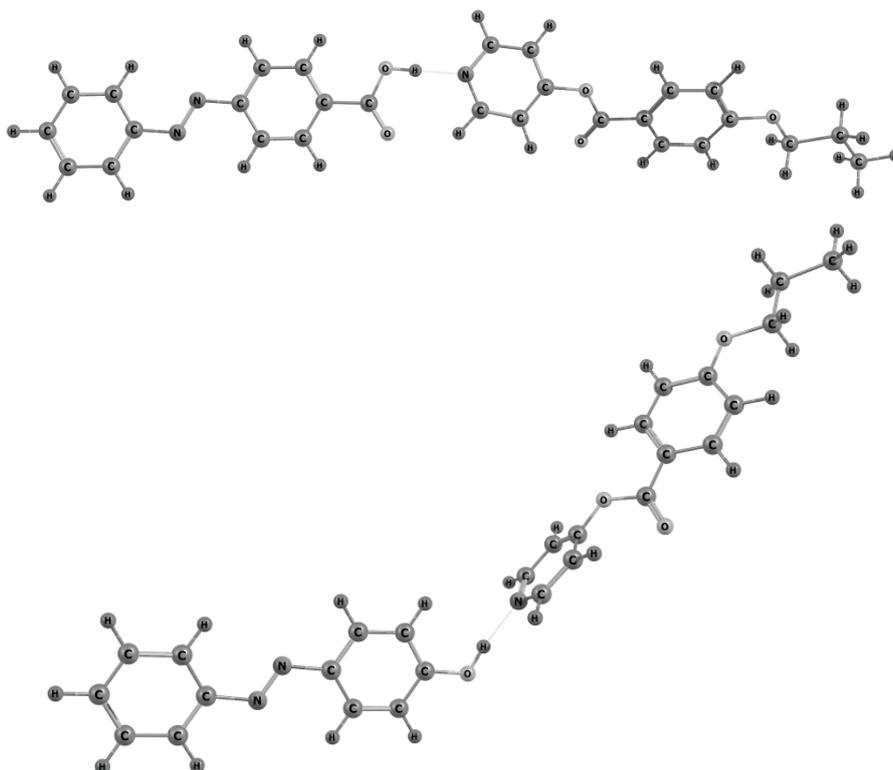
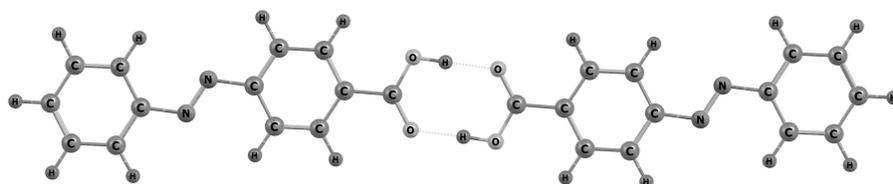
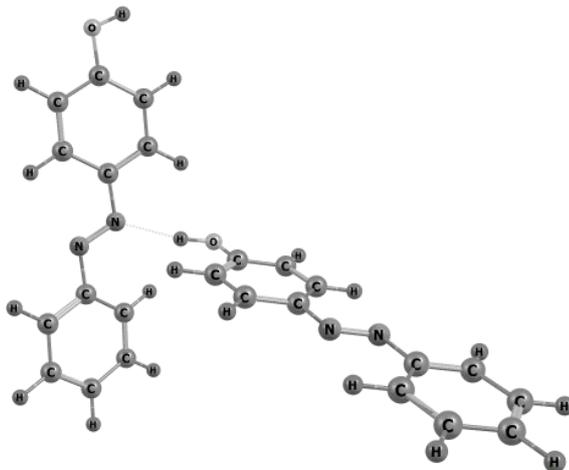


Рис. 3. Геометрическое строение Н-комплексов **РАВА** и **РАР** с 4-пиридил-4'-*n*-пропилоксибензоатом
Fig. 3. Geometrical structure of H-complexes formed by **РАВА** and **РАР** with 4-pyridyl-4'-*n*-propyloxybenzoate



РАВА



РАР

Рис. 4. Геометрическое строение димеров молекул **РАВА** и **РАР**
Fig. 4. Geometric structure of **РАВА** and **РАР** dimers

Энергетические характеристики Н-комплексов и димеров, характеристики водородных связей (Ac – акцептор водородной связи (N или O); $\Delta E_{\text{comp.}} = E(A \cdots B) - E(A) - E(B)$; $\Delta E_{\text{IMI}} = E(A \cdots B) - E(A)_{\text{SinglePoint}} - E(B)_{\text{SinglePoint}}$; * – $\Delta E_{\text{comp.}}$ и ΔE_{IMI} рассчитаны на одну водородную связь; $\Delta \nu_{\text{O-H}}$ – разность между рассчитанной частотой валентного колебания связи O–H в мономере и соответствующем Н-комплексе или димере)

Table. Energy characteristics of H-complexes and dimers, characteristics of hydrogen bonds (Ac – hydrogen bond acceptor (N or O); $\Delta E_{\text{comp.}} = E(A \cdots B) - E(A) - E(B)$; $\Delta E_{\text{IMI}} = E(A \cdots B) - E(A)_{\text{SinglePoint}} - E(B)_{\text{SinglePoint}}$; * – $\Delta E_{\text{comp.}}$ and ΔE_{IMI} per one hydrogen bond; $\Delta \nu_{\text{O-H}}$ – the difference between the calculated frequency of the stretching O–H vibration in monomer and corresponding H-complex or dimer)

Комплекс	$-\Delta E_{\text{comp.}}$, ккал/моль	$-\Delta E_{\text{IMI}}$, ккал/моль	$r(\text{H} \cdots \text{Ac})$, Å	$r(\text{O-H})$, Å	$\text{O-H} \cdots \text{Ac}$, °	$\Delta \nu_{\text{O-H}}$, cm^{-1}
Н-комплекс с РАР	10,35	11,29	1,803	0,990	172,6	561
Н-комплекс с РАВА	11,65	13,47	1,721	1,008	179,7	812
Димер РАР	5,18	5,67	1,934	0,982	167,2	415
Димер РАВА	8,60*	10,60*	1,646	1,003	178,9	646

Результаты расчетов (энергии комплексообразования $\Delta E_{\text{comp.}}$, межмолекулярного взаимодействия ΔE_{IMI} и характеристики водородных связей) для Н-комплексов и димеров молекул РАВА и РАР представлены в табл. 1.

Рассчитанные значения энергии комплексообразования и межмолекулярного взаимодействия, а также характеристики водородных связей позволяют ожидать, что в процессе самоорганизации в исследуемых системах состава 1:1 будут разрушаться димеры РАВА и РАР и формироваться Н-комплексы, так как данный путь приведет к большему понижению энергии исследуемых систем как с РАВА, так и с РАР.

Анализ ИК спектров молекулярных комплексов на основе 4-пиридил-4'-n-алкилоксибензоатов с РАВА и РАР

Для исследуемых объектов метод ИК-спектроскопии может быть использован для идентификации межмолекулярных Н-связей, так как при разрушении димеров и формировании Н-комплексов должно измениться положение полосы валентного колебания связи O–H. Для циклических димеров ароматических карбоновых кислот характерным признаком является наличие в спектре двух полос невысокой интенсивности в интервале $2500\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$ [30-33]. При формировании Н-комплекса с производным пиридина эти полосы исчезают, и в спектре появляются новые: широкая полоса невысокой интенсивности при $\approx 2450 \text{ cm}^{-1}$ и полоса невысокой интенсивности при $\approx 1900 \text{ cm}^{-1}$ [34-36].

На рисунках приведены экспериментальные ИК спектры индивидуальных РАВА и РАР, а также ИК спектры их смесей с 4-пиридил-4'-n-додeciлоксибензоатом состава 1:1.

При сравнении ИК спектров РАВА и ее систем с 4-пиридил-4'-n-алкилоксибензоатами состава 1:1 можно заключить, что циклические ди-

меры РАВА (2550 и 2670 cm^{-1} , рис. 5а) при добавлении эквимольного количества 4-пиридил-4'-n-алкилоксибензоата разрушаются и формируют Н-комплексы (2490 и 1935 cm^{-1} , рис. 5а).

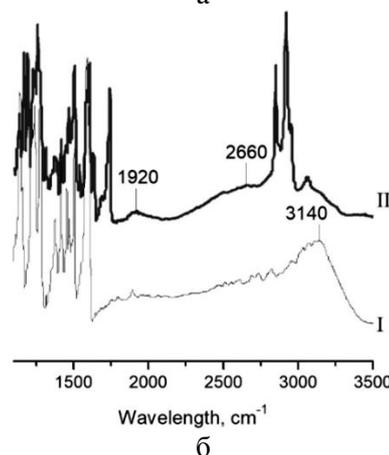
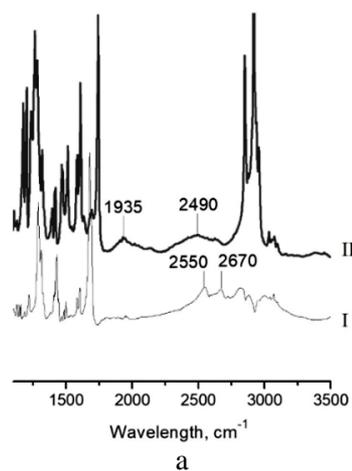


Рис. 5. ИК спектры: а) РАВА (I) и ее Н-комплекса с 4-пиридил-4'-n-додeciлоксибензоатом (II); б) РАР (I) и его Н-комплекса с 4-пиридил-4'-n-додeciлоксибензоатом (II)
Fig. 5. FTIR spectra: а) РАВА (I) and its H-complex with 4-pyridyl-4'-n-dodecyloxybenzoate (II); б) РАР (I) and its H-complex with 4-pyridyl-4'-n-dodecyloxybenzoate (II)

В случае с **РАР** индикатором образования водородной связи между фрагментами супермолекул является изменение положения полосы валентного колебания связи О–Н по сравнению с димером **РАР** [37, 38]. В ИК спектре индивидуального **РАР** эта полоса находится при 3140 см^{-1} , в спектре молекулярного комплекса **РАР** с 4-пиридил-4'-*n*-алкилоксибензоатами эта полоса исчезает, и появляется очень широкая полоса с максимумом около 2660 см^{-1} , а также полоса при 1920 см^{-1} .

Аналогичные особенности ИК спектров наблюдаются и для Н-комплексов **РАВА** и **РАР** с 4-пиридил-4'-*n*-гептилоксибензоатом.

*Данные о мезоморфных свойствах Н-комплекса РАР и 4-пиридил-4'-*n*-гептилоксибензоата состава 1:1*

Возможность проявления мезоморфных свойств исследуемыми системами доказана методами ДСК (рис. 6) и поляризационной термомикроскопии на примере Н-комплекса **РАР** и 4-пиридил-4'-*n*-додецилоксибензоата состава 1:1. На рис. 7 приведена микрофотография конфокальной текстуры [39], характерной для смектической мезофазы. Мезофаза существует в температурном интервале $101,4\text{--}109,4\text{ °C}$.

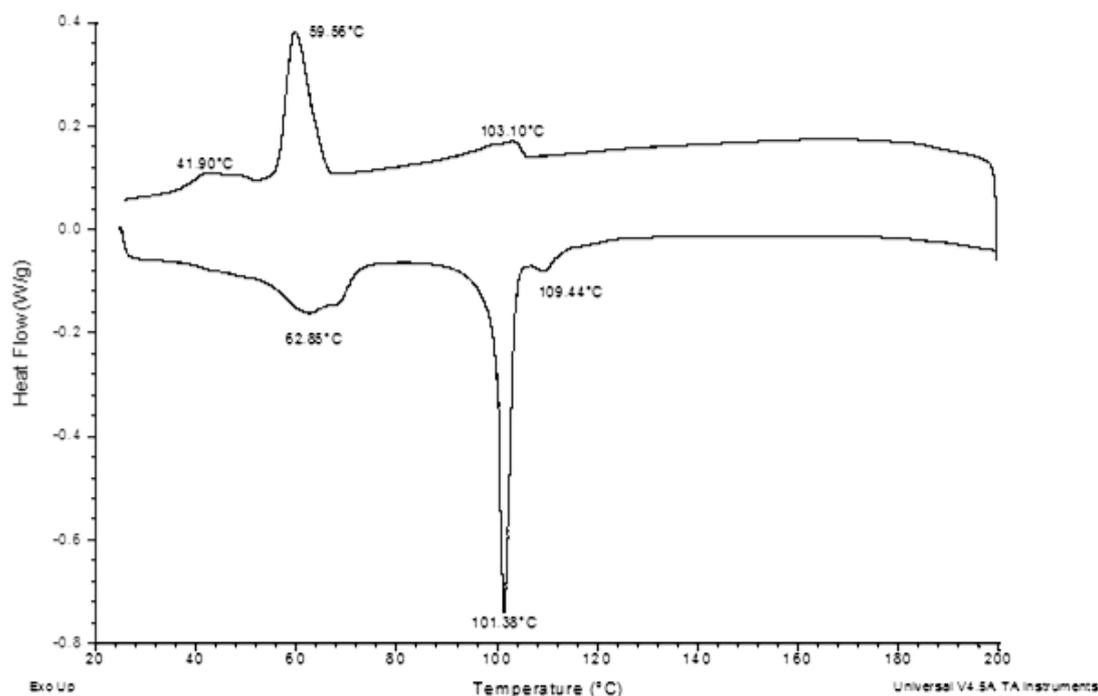


Рис. 6. ДСК кривая, зарегистрированная для **РАР** и 4-пиридил-4'-*n*-додецилоксибензоата (1:1) в режимах нагревания и охлаждения

Fig. 6. DSC curve recorded for the H-complex of **РАР** and 4-pyridyl 4'-*n*-dodecyloxybenzoate (1:1) in heating and cooling modes

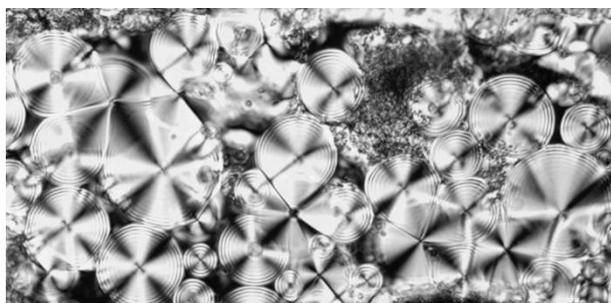


Рис. 7. Микрофотография конфокальной текстуры, полученная при температуре 106 °C для Н-комплекса **РАР** и 4-пиридил-4'-*n*-додецилоксибензоата (1:1)

Fig. 7. Photograph of the focal-conic texture recorded for the H-complex of **РАР** and 4-pyridyl 4'-*n*-dodecyloxybenzoate (1:1) at a temperature of 106 °C

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные экспериментальные и теоретические исследования позволяют заключить, что самоорганизация в исследуемых системах **РАВА** и **РАР** с 4-пиридил-4'-*n*-алкилоксибензоатами состава 1:1 идет в направлении формирования молекулярных комплексов за счет образования водородных связей в супермолекулах. Строение супермолекул Н-комплексов, а также наличие у них геометрической анизотропии а priori позволяют предполагать наличие у исследуемых систем мезоморфных свойств. Показано, что Н-комплекс **РАР** и 4-пиридил-4'-*n*-гептилоксибензоата состава 1:1 обладает смектической мезофазой в температурном интервале $101,4\text{--}109,4\text{ °C}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российской государственной академии наук (проект № 20-73-00231).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bisoyi H.K., Li Q.** Liquid Crystals: Versatile Self-Organized Smart Soft Materials. *Chem. Rev.* 2022. V. 122. N 5. P. 4887–4926. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00761.
2. **Lugger Sean J.D., Houben Simon J.A., Foelen Yari, Debije Michael G., Schenning Albert P.H.J., Mulder Dirk J.** Hydrogen-Bonded Supramolecular Liquid Crystal Polymers: Smart Materials with Stimuli-Responsive, Self-Healing, and Recyclable Properties. *Chem. Rev.* 2022. V. 122. P. 4946–4975. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00330.
3. **Cheng X.H., Gao H.F.** Hydrogen Bonding for Supramolecular Liquid Crystals. In: *Hydrogen Bonded Supramolecular Materials. Lecture Notes in Chemistry.* Ed. by Z.T. Li, L.Z. Wu. V. 88. Berlin, Heidelberg: Springer. 2015. P. 133–183. DOI: 10.1007/978-3-662-45780-1_5.
4. **Kato T.** Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures. *Science.* 2002. V. 295. N 5564. P. 2414–2418. DOI: 10.1126/science.1070967.
5. **Antipin I.S.** Functional supramolecular systems: design and applications. *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. N 8. P. 895–1107. DOI: 10.1070/RCR5011.
6. **Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Коифман О.И.** Водородная связь в термотропных жидких кристаллах. М.: КРАСАНД. 2013. 352 с.
7. **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.
8. **Саутина Н.В., Мифтахова Э.М., Силахина К.В., Галяметдинов Ю.Г.** Высвобождение ацетил гексапептида-3 с применением жидкокристаллической системы на основе лецитина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 5. С. 24–30. DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.5772.
9. **Zheng M.-Y., Wei Y.-S., Geng W., Guo N.-N., Zhang P.** Synthesis of Multiring Azo-Benzoic Acid Liquid Crystalline Molecules and Their Special Photosensitive Property. *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* 2015. V. 608. N 1. P. 1–13. DOI: 10.1080/15421406.2014.949591.
10. **Ahmed H.A., Hagar M., Aljuhani A.** Mesophase behavior of new linear supramolecular hydrogen-bonding complexes. *RSC Adv.* 2018. V. 8. N 61. P. 34937–34946. DOI: 10.1039/C8RA07692H.
11. **Vapaavuori J., Bazuin C.G., Priimagi A.** Supramolecular design principles for efficient photoresponsive polymer–azobenzene complexes. *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. N 9. P. 2168–2188. DOI: 10.1039/C7TC05005D.
12. **Wang X., Vapaavuori J., Bazuin C.G., Pellerin C.** Molecular-Level Study of Photoorientation in Hydrogen-Bonded Azopolymer Complexes. *Macromolecules.* 2018. V. 51. N 3. P. 1077–1087. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b02534.
13. **Al-Mutabagani L.A., Alshabanah L.A., Ahmed H.A., Hagar M., Al-Ola K.A.A.** New Symmetrical U- and Wavy-Shaped Supramolecular H-Bonded Systems; Geometrical and Mesomorphic Approaches. *Molecules.* 2020. V. 25. N 6. P. 1420. DOI: 10.3390/molecules25061420.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant number 20-73-00231).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. **Bisoyi H.K., Li Q.** Liquid Crystals: Versatile Self-Organized Smart Soft Materials. *Chem. Rev.* 2022. V. 122. N 5. P. 4887–4926. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00761.
2. **Lugger Sean J.D., Houben Simon J.A., Foelen Yari, Debije Michael G., Schenning Albert P.H.J., Mulder Dirk J.** Hydrogen-Bonded Supramolecular Liquid Crystal Polymers: Smart Materials with Stimuli-Responsive, Self-Healing, and Recyclable Properties. *Chem. Rev.* 2022. V. 122. P. 4946–4975. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00330.
3. **Cheng X.H., Gao H.F.** Hydrogen Bonding for Supramolecular Liquid Crystals. In: *Hydrogen Bonded Supramolecular Materials. Lecture Notes in Chemistry.* Ed. by Z.T. Li, L.Z. Wu. V. 88. Berlin, Heidelberg: Springer. 2015. P. 133–183. DOI: 10.1007/978-3-662-45780-1_5.
4. **Kato T.** Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures. *Science.* 2002. V. 295. N 5564. P. 2414–2418. DOI: 10.1126/science.1070967.
5. **Antipin I.S.** Functional supramolecular systems: design and applications. *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. N 8. P. 895–1107. DOI: 10.1070/RCR5011.
6. **Burmistrov V.A., Alexandrijskiy V.V., Koifman O.I.** Hydrogen bonding in thermotropic liquid crystals. М.: КРАСАНД. 2013. 352 p. (in Russian).
7. **Alexandrijskiy V.V., Burmistrov V.A.** Hydrogen bonding in calamitic liquid crystal – non-mesogen systems. *Zhidk. Krist. Prakt. Ispol.* 2008. N 2. P. 5–21 (in Russian).
8. **Sautina N.V., Miftahova E.M., Silakhina K.V., Galyametdinov Y.G.** Releasing of acetylhexapeptide-3 using a lecithin based liquid crystal system. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2019. V. 62. N 5. P. 24–30 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.5772.
9. **Zheng M.-Y., Wei Y.-S., Geng W., Guo N.-N., Zhang P.** Synthesis of Multiring Azo-Benzoic Acid Liquid Crystalline Molecules and Their Special Photosensitive Property. *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* 2015. V. 608. N 1. P. 1–13. DOI: 10.1080/15421406.2014.949591.
10. **Ahmed H.A., Hagar M., Aljuhani A.** Mesophase behavior of new linear supramolecular hydrogen-bonding complexes. *RSC Adv.* 2018. V. 8. N 61. P. 34937–34946. DOI: 10.1039/C8RA07692H.
11. **Vapaavuori J., Bazuin C.G., Priimagi A.** Supramolecular design principles for efficient photoresponsive polymer–azobenzene complexes. *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. N 9. P. 2168–2188. DOI: 10.1039/C7TC05005D.
12. **Wang X., Vapaavuori J., Bazuin C.G., Pellerin C.** Molecular-Level Study of Photoorientation in Hydrogen-Bonded Azopolymer Complexes. *Macromolecules.* 2018. V. 51. N 3. P. 1077–1087. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b02534.
13. **Al-Mutabagani L.A., Alshabanah L.A., Ahmed H.A., Hagar M., Al-Ola K.A.A.** New Symmetrical U- and Wavy-Shaped Supramolecular H-Bonded Systems; Geometrical and Mesomorphic Approaches. *Molecules.* 2020. V. 25. N 6. P. 1420. DOI: 10.3390/molecules25061420.

14. **Johnson J.F., Porter R.S.** Liquid Crystals and Ordered Fluids. New York: Plenum Press. 1970. 490 p. DOI: 10.1007/978-1-4684-8214-0.
15. **Furniss B.S., Hannaford A.J., Smith P.W.G., Tatchell A.R.** In: Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. Essex, England: Longman Sci. and Tech. 1989. 1014 p.
16. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.** Gaussian 09, Revision D.02. Wallingford CT: Gaussian Inc. 2009.
17. **Zhurko G.A., Zhurko D.A.** Chemcraft Program. <http://www.chemcraftprog.com/>
18. **Becke D.A.** A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. N 2. P. 1372–1377. DOI: 10.1063/1.464304.
19. **Lee C., Yang W., Parr R.G.** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
20. **Dunning T.H.** Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 1007–1023. DOI: 10.1063/1.456153.
21. **Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J.** Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *J. Comput. Chem.* 1996. V. 17. N 1. P. 49–56. DOI: 10.1002/(SICI)1096-987X(19960115)17:1%3C49::AID-JCC5%3E3.0.CO;2-0.
22. **Гричева Н.И., Лебедев И.С., Федоров М.С., Бубнова К.Е., Гричев Г.В.** Структурные аспекты процессов транс-цис-изомеризации азобензола, 4,4'-азопиридина и азоксибензола. *Журн. структ. химии.* 2021. Т. 62. № 12. С. 2097–2108. DOI: 10.26902/JSC_id87024.
23. **Yadava K., Qin X., Liu X., Vittal J.** Straight, bendable and bent organic crystals. *J. Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 14749. DOI: 10.1039/C9CC07774J.
24. **Шамуратов Э.Б., Батанов А.С., Стручков Ю.Т., Шукуров А., Махсумов А.Г., Сабиров В.Х.** Кристаллическая структура 4-оксиазобензола. *Журн. структ. химии.* 1991. Т. 32. № 3. С. 146–148. DOI: 10.1007/BF00745774.
25. **Albayrak C., Gumrukcuoglu I.E., Odabasoglu M., Buyukgungor O.** (E)-2-Methyl-4-(phenyl-diazen-yl)phenol. *Acta Crystallograph. Sect. E: Struct. Rep. Online.* 2007. V. 6. P. o3662. DOI: 10.1107/S1600536807036501.
14. **Johnson J.F., Porter R.S.** Liquid Crystals and Ordered Fluids. New York: Plenum Press. 1970. 490 p. DOI: 10.1007/978-1-4684-8214-0.
15. **Furniss B.S., Hannaford A.J., Smith P.W.G., Tatchell A.R.** In: Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. Essex, England: Longman Sci. and Tech. 1989. 1014 p.
16. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.** Gaussian 09, Revision D.02. Wallingford CT: Gaussian Inc. 2009.
17. **Zhurko G.A., Zhurko D.A.** Chemcraft Program. <http://www.chemcraftprog.com/>
18. **Becke D.A.** A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. N 2. P. 1372–1377. DOI: 10.1063/1.464304.
19. **Lee C., Yang W., Parr R.G.** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
20. **Dunning T.H.** Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 1007–1023. DOI: 10.1063/1.456153.
21. **Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J.** Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *J. Comput. Chem.* 1996. V. 17. N 1. P. 49–56. DOI: 10.1002/(SICI)1096-987X(19960115)17:1%3C49::AID-JCC5%3E3.0.CO;2-0.
22. **Giricheva N.I., Fedorov M.S., Lebedev I.S., Bubnova K.E., Girichev G.V.** Structural aspects of trans–cis isomerization of azobenzene, 4,4'-azopyridine, and azoxybenzene. *J. Struct. Chem.* 2021. V. 62. N 12. P. 1976–1987. DOI: 10.1134/S0022476621120179.
23. **Yadava K., Qin X., Liu X., Vittal J.** Straight, bendable and bent organic crystals. *J. Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 14749. DOI: 10.1039/C9CC07774J.
24. **Shamuratov E.B., Batsanov A.S., Struchkov Yu.T., Shukurov A., Makhsumov A.G., Sabirov V.Kh.** Crystal structure of 4-hydroxyazobenzene. *Zhurn. Strukt. Khim.* 1991. 32(3). P. 146–148 (in Russian). DOI: 10.1007/BF00745774.
25. **Albayrak C., Gumrukcuoglu I.E., Odabasoglu M., Buyukgungor O.** (E)-2-Methyl-4-(phenyl-diazen-yl)phenol. *Acta Crystallograph. Sect. E: Struct. Rep. Online.* 2007. V. 6. P. o3662. DOI: 10.1107/S1600536807036501.

26. **Giricheva N.I., Syrbu S.A., Fedorov M.S., Bubnova K.E., Girichev G.V., Kiselev M.R.** H-complexes in the "4-n-alkoxybenzoic acid: 4-pyridyl 4'-n-alkoxybenzoate" system. IR spectroscopy and quantum chemical calculations. *J. Molec. Liq.* 2019. V. 277. P. 833–842. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.029.
27. **Fedorov M.S., Giricheva N.I., Syrbu S.A., Belova E.A., Filippov I.A., Kiselev M.R.** New supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals based on 4-alkylbenzenesulfonic acids and 4-pyridyl 4'-alkoxybenzoates: quantum chemical modeling and mesomorphic properties. *J. Molec. Struct.* 2021. V. 1244. P. 130890. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130890.
28. **Лебедев И.С., Бубнова К.Е., Гиричева Н.И., Федоров М.С., Филиппов И.А., Сырбу С.А.** Исследование структурной организации систем на основе п-н-пропилоксикоричной кислоты и немезогенов типа Ph–X–Ph. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 4. С. 87–94. DOI: 10.6060/ivkkt.20196204.5973i.
29. Cambridge Crystallographic Date Centre (CCDC). <http://www.ccdc.com.ac.uk>.
30. **Hu Y.J., Fu H.B., Bernstein E.R.** IR plus vacuum ultraviolet spectroscopy of neutral and ionic organic acid molecules and clusters: acetic acid. *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. N 18. P. 184308. DOI: 10.1063/1.2378626.
31. **Tolstorozhev G.B., Bel'kov M.V., Skorniyakov I.V., Bazyl O.K., Artyukhov V.Y., Mayer G.V., Shadyro O.I., Kuzovkov P.V., Brinkevich S.D., Samovich S.N.** Infrared spectroscopy of hydrogen bonds in benzoic acid derivatives. *J. Appl. Spectrosc.* 2014. V. 81. N 1. P. 109–117. DOI:10.1007/s10812-014-9895-8.
32. **Hosoya H., Tanaka J., Nagakura S.** Ultraviolet absorption spectra of monomer and dimer of benzoic acid. *J. Molec. Spectrosc.* 1962. V. 8. N 1–6. P. 257–275. DOI: 10.1016/0022-2852(62)90027-9.
33. **Syrbu S.A., Fedorov M.S., Giricheva N.I., Novikov V.V., Filippov I.A., Kiselev M.R.** Supramolecular complexes based on 4-n-alkoxycinnamic acids and pyridine derivatives: Mesomorphic properties and prospects of applying to tribosystems. *J. Molec. Liq.* 2020. V. 3051. P. 112796. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112796.
34. **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. V. 32. N 4. P. 449–455. DOI: 10.1080/02678290500075142.
35. **Paterson D.A., Martinez-Felipe A., Jansze S.M., Marcellis A.T.M., Storey J.M.D., Imrie C.T.** New insights into the liquid crystal behaviour of hydrogen-bonded mixtures provided by temperature-dependent FTIR spectroscopy. *Liq. Cryst.* 2015. V. 5–6. P. 928–939. DOI: 10.1080/02678292.2015.1037122.
36. **Martinez-Felipe A., Imrie C.T.** The role of hydrogen bonding in the phase behaviour of supramolecular liquid crystal dimers. *J. Molec. Struct.* 2015. V. 1100. P. 429–437. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.07.062.
26. **Giricheva N.I., Syrbu S.A., Fedorov M.S., Bubnova K.E., Girichev G.V., Kiselev M.R.** H-complexes in the "4-n-alkoxybenzoic acid: 4-pyridyl 4'-n-alkoxybenzoate" system. IR spectroscopy and quantum chemical calculations. *J. Molec. Liq.* 2019. V. 277. P. 833–842. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.029.
27. **Fedorov M.S., Giricheva N.I., Syrbu S.A., Belova E.A., Filippov I.A., Kiselev M.R.** New supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals based on 4-alkylbenzenesulfonic acids and 4-pyridyl 4'-alkoxybenzoates: quantum chemical modeling and mesomorphic properties. *J. Molec. Struct.* 2021. V. 1244. P. 130890. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130890.
28. **Lebedev I.S., Bubnova K.E., Giricheva N.I., Fedorov M.S., Filippov I.A., Syrbu S.A.** Study of structural organization of systems on basis of p-n-propyloxycinnamic acid and non-mesogenes of Ph–X–Ph type. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 4. P. 87–94 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196204.5973i.
29. Cambridge Crystallographic Date Centre (CCDC). <http://www.ccdc.com.ac.uk>.
30. **Hu Y.J., Fu H.B., Bernstein E.R.** IR plus vacuum ultraviolet spectroscopy of neutral and ionic organic acid molecules and clusters: acetic acid. *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. N 18. P. 184308. DOI: 10.1063/1.2378626.
31. **Tolstorozhev G.B., Bel'kov M.V., Skorniyakov I.V., Bazyl O.K., Artyukhov V.Y., Mayer G.V., Shadyro O.I., Kuzovkov P.V., Brinkevich S.D., Samovich S.N.** Infrared spectroscopy of hydrogen bonds in benzoic acid derivatives. *J. Appl. Spectrosc.* 2014. V. 81. N 1. P. 109–117. DOI:10.1007/s10812-014-9895-8.
32. **Hosoya H., Tanaka J., Nagakura S.** Ultraviolet absorption spectra of monomer and dimer of benzoic acid. *J. Molec. Spectrosc.* 1962. V. 8. N 1–6. P. 257–275. DOI: 10.1016/0022-2852(62)90027-9.
33. **Syrbu S.A., Fedorov M.S., Giricheva N.I., Novikov V.V., Filippov I.A., Kiselev M.R.** Supramolecular complexes based on 4-n-alkoxycinnamic acids and pyridine derivatives: Mesomorphic properties and prospects of applying to tribosystems. *J. Molec. Liq.* 2020. V. 3051. P. 112796. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112796.
34. **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. V. 32. N 4. P. 449–455. DOI: 10.1080/02678290500075142.
35. **Paterson D.A., Martinez-Felipe A., Jansze S.M., Marcellis A.T.M., Storey J.M.D., Imrie C.T.** New insights into the liquid crystal behaviour of hydrogen-bonded mixtures provided by temperature-dependent FTIR spectroscopy. *Liq. Cryst.* 2015. V. 5–6. P. 928–939. DOI: 10.1080/02678292.2015.1037122.
36. **Martinez-Felipe A., Imrie C.T.** The role of hydrogen bonding in the phase behaviour of supramolecular liquid crystal dimers. *J. Molec. Struct.* 2015. V. 1100. P. 429–437. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.07.062.

37. **Pfletscher M., Mezger M., Giese M.** On the impact of linking groups in hydrogen-bonded liquid crystals – a case study. *Soft Matter*. 2018. V. 14. P. 6214–6221. DOI: 10.1039/C8SM00802G.
38. **Pfletscher M., Wölper Ch., Gutmann J. S., Mezgerd M., Giese M.** A modular approach towards functional supramolecular aggregates – subtle structural differences inducing liquid crystallinity. *Chem. Commun.* 2016. V. 52. P. 8549–8552. DOI: 10.1039/C6CC03966A.
39. **Barón M.** Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals (IUPAC Recommendations 2001). *Pure Appl. Chem.* 2001. V. 73. N 5. P. 845–895. DOI: 10.1351/pac200173050845.
37. **Pfletscher M., Mezger M., Giese M.** On the impact of linking groups in hydrogen-bonded liquid crystals – a case study. *Soft Matter*. 2018. V. 14. P. 6214–6221. DOI: 10.1039/C8SM00802G.
38. **Pfletscher M., Wölper Ch., Gutmann J. S., Mezgerd M., Giese M.** A modular approach towards functional supramolecular aggregates – subtle structural differences inducing liquid crystallinity. *Chem. Commun.* 2016. V. 52. P. 8549–8552. DOI: 10.1039/C6CC03966A.
39. **Barón M.** Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals (IUPAC Recommendations 2001). *Pure Appl. Chem.* 2001. V. 73. N 5. P. 845–895. DOI: 10.1351/pac200173050845.

Поступила в редакцию 12.05.2022

Принята к опубликованию 29.06.2022

Received 12.05.2022

Accepted 29.06.2022