

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ *n*-*n*-ПРОПИЛОКСИКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ И НЕМЕЗОГЕНОВ ТИПА Ph–X–Ph****И.С. Лебедев, К.Е. Бубнова, Н.И. Гиричева, М.С. Федоров, И.А. Филиппов, С.А. Сырбу**

Иван Сергеевич Лебедев, Иван Андреевич Филиппов

Биолого-химический факультет, Ивановский государственный университет, ул. Ермака, 39, Иваново, Российская Федерация, 153025

E-mail: lebedevivan22091997@yandex.ru, filippovivanim@yandex.ru

Ксения Евгеньевна Бубнова

Кафедра физики, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: 31ksenia@mail.ru

Нина Ивановна Гиричева*

Кафедра органической и физической химии, Ивановский государственный университет, ул. Ермака, 39, Иваново, Российская Федерация, 153025

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

Михаил Сергеевич Федоров, Светлана Александровна Сырбу

Кафедра неорганической и аналитической химии, Ивановский государственный университет, ул. Ермака, 39, Иваново, Российская Федерация, 153025

E-mail: fms1989@mail.ru, syrbug@yandex.ru

*Рассмотрены варианты структурной организации систем «мезоген – немезоген», в которых в качестве мезогена выступает *n*-*n*-пропилоксикоричная кислота (A), а в качестве немезогенов - соединения типа Ph–X–Ph, а именно фенолбензоат (B, где X = –COO–), азобензол (C, где X = –N=N–) и *N*-бензилиденанилин (D, где X = –CH=N–). Выполнено квантово-химическое моделирование возможных структурных единиц в таких системах. Показано, что все потенциальные *H*-комплексы состава A...X(Ph)₂ не обладают электронной и геометрической анизотропией и имеют меньшую энергию межмолекулярного взаимодействия, чем циклический димер кислоты A...A. Рассчитанные величины энергии Гиббса реакций комплексообразования также свидетельствуют о малой вероятности образования *H*-комплексов типа A...X(Ph)₂. Отмечено, что «длина» димера A...A соизмерима с удвоенной «длиной» молекул Ph–X–Ph, которые, как и димер кислоты, имеют стержнеобразное строение, благоприятное для образования нематической и смектической ЖК фаз. На основании анализа результатов квантово-химических расчетов сделано предположение, что молекулы немезогенов Ph–X–Ph могут встраиваться между циклическими димерами кислоты A...A и способствовать уменьшению межмолекулярных взаимодействий в системе, которое, как правило, приводит к понижению температуры перехода в мезофазу. Предполагаемая структурная организация систем A : Ph–X–Ph подтверждается экспериментальным ИК спектром для аналогичной системы, в котором зарегистрированы полосы, соответствующие частотам колебаний димера кислоты и индивидуальным молекулам алкилоксизамещенного фенолбензоата B.*

Ключевые слова: жидкие кристаллы, водородная связь, ИК спектроскопия, межмолекулярное взаимодействие, DFT расчеты

STUDY OF STRUCTURAL ORGANIZATION OF SYSTEMS ON BASIS OF *p*-*n*-PROPYLOXICINNAMIC ACID AND NONMESOGENES OF Ph–X–Ph TYPE

I.S. Lebedev, K.E. Bubnova, N.I. Giricheva, M.S. Fedorov, I.A. Filippov, S.A. Syrбу

Ivan S. Lebedev, Ivan A. Filippov

Faculty of Biology and Chemistry, Ivanovo State University, Ermak st., 39, Ivanovo, 153025, Russia

E-mail: lebedevivan22091997@yandex.ru, filippovivanim@yandex.ru

Kseniya E. Bubnova

Department of Physics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, 153000, Russia

E-mail: 31ksenia@mail.ru

Nina I. Giricheva*

Department of Organic and Physical Chemistry, Ivanovo State University, Ermak st., 39, Ivanovo, 153025, Russia

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

Mikhail S. Fedorov, Svetlana A. Syrбу

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Ivanovo State University, Ermak st., 39, Ivanovo, 153025, Russia

E-mail: fms1989@mail.ru, syrбуe@yandex.ru

*The variants of structural organization in the systems “mesogen – nonmesogen” are considered. The systems contain *p*-*n*-propyloxycinnamic acid (A), as a mesogenic component, and non-mesogenic Ph–X–Ph compounds: phenyl benzoate (B, where X = –COO–), azobenzene (C, where X = –N=N–) and N-benzylideneaniline (D, where X = –CH=N–). Quantum-chemical modeling of possible structural units in such systems has been performed. It was shown that all assumed A···X(Ph)₂ H-complexes do not have electronic and geometric anisotropy and have a lower intermolecular interaction energy than the cyclic dimer of acid A···A. The calculated values of the Gibbs free energy of complexation reactions also indicate a low probability of the formation of A···X(Ph)₂ type H-complexes. It is noted that the “length” of the A···A dimer is comparable with the doubled “length” of Ph–X–Ph molecules, which, like the acid dimer, have a rod-like structure favorable for the formation of nematic and smectic LC phases. Based on the analysis of the quantum chemical calculations, it was assumed that Ph–X–Ph can be embedded between acid cyclic dimers A···A and can facilitate reduce intermolecular interactions in the system, which reduces the temperature of Cr–LC transitions. The proposed structural organization of systems A: Ph–X–Ph is confirmed by an experimental IR spectrum for a similar system, in which the bands corresponding to the vibrational frequencies of the acid dimer and to individual molecules of alkyloxy substituted phenyl benzoate B are recorded.*

Key words: liquid crystal, hydrogen bonding, IR spectroscopy, intermolecular interaction, DFT calculations

Для цитирования:

Лебедев И.С., Бубнова К.Е., Гиричева Н.И., Федоров М.С., Филиппов И.А., Сырбу С.А. Исследование структурной организации систем на основе *p*-*n*-пропилноксикоричной кислоты и немезогенов типа Ph–X–Ph. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 4. С. 87–94

For citation:

Lebedev I.S., Bubnova K.E., Giricheva N.I., Fedorov M.S., Filippov I.A., Syrбу S.A. Study of structural organization of systems on basis of *p*-*n*-propyloxycinnamic acid and nonmesogenes of Ph–X–Ph type. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 4. P. 87–94

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интерес многих научных групп прикован к созданию, исследованию и применению наноматериалов второго поколения, образующихся при самоорганизации наночастиц в результате специфических взаимодействий, таких как межмолекулярная водородная связь (ВС) [1-6]. Подобные материалы являются альтернативой твердым наноструктурированным материалам, поскольку для них возможны такие способы самоорганизации, которые не реализуются в твердых материалах. Межмолекулярная ВС может возникать в системах, состоящих из замещенных ароматических карбоновых кислот или системах на их основе [1,7-12].

В данной работе рассмотрены системы «мезоген – немезоген», в которых в качестве мезогена выступает *n*-пропилноксикоричная кислота (**A**), а в качестве немезогенов – соединения типа Ph–X–Ph: фенилбензоат (**B**), азобензол (**C**) и *N*-бензилиденанилин (**D**). В них два фенильных фрагмента соединены между собой функциональной группой – X (–COO–, –N=N–, –CH=N–), атомы которой могут выступать акцепторами протона, и, тем самым, образовывать Н-комплексы с *n*-пропилноксикоричной кислотой.

Для определения структурной организации в рассматриваемых системах было использовано сочетание теоретических (квантово-химические расчеты) и экспериментальных (ИК спектроскопия) методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты

Методом DFT с функционалом B97-D [13] и базисным набором 6-311++G** [14] (программа Gaussian09 [15]) была выполнена геометрическая оптимизация, рассчитаны частоты колебаний и термодинамические функции исходных соединений: *n*-пропилноксикоричной кислоты (**A**) и молекул типа Ph–X–Ph (**B**, **C**, **D**), а также Н-комплексов, состава 1:1, и циклического димера кислоты **A**⋯**A**. Рассчитаны энергии межмолекулярного взаимодействия в Н-комплексах.

Получение ИК спектров системы $A_1 : B_1$

Потенциальные молекулярные комплексы состава 1:1 готовили гравиметрическим методом. Для этого смесь веществ A_1 и B_1 (где A_1 – *n*-пропилноксикоричная кислота, B_1 – *n*-бутилоксибензил *n*'-н-гексилоксибензоат), взятых в молярном соотношении 1:1, гомогенизировали при температуре выше температуры просветления и медленно

охлаждали до полной кристаллизации. Исследуемые соединения A_1 и B_1 и их эквимольную смесь $A_1:B_1$ спрессовывали в таблетки с КВг.

Регистрация ИК спектров проводилась с использованием инфракрасного спектрометра с Фурье-преобразованием Nicolet 6700 при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты квантово-химических расчетов

В большинстве случаев ароматические карбоновые кислоты в кристаллическом и ЖК состояниях встречаются в виде циклических димеров с двумя водородными связями [16-21], в то время как в системах, состоящих из смеси карбоновых кислот и молекул – акцепторов протонов, возможны разные варианты структурной организации [22-25].

В рассматриваемых нами системах, состоящих из эквимольных количеств компонентов **A** и Ph–X–Ph, возможно образование Н-комплексов типа $A \cdots X(Ph)_2$ между карбоксильной группой кислоты и атомами группы X немезогена или образование системы, состоящей из циклических димеров *n*-пропилноксикоричной кислоты **A**⋯**A** и отдельных молекул Ph–X–Ph.

На первом этапе была выполнена оптимизация геометрического строения и расчет частот колебаний отдельных молекул кислоты **A** и соединений **B**, **C** и **D**.

Сравнение геометрических параметров свободных молекул **B**, **C** и **D** (DFT/B97D/6-311++G**) и их параметров в кристаллах [26-29] показывает, что большинство рассчитанных геометрических параметров близко к их экспериментальным значениям. Данный факт обусловлен тем, что расстояние между ближайшими атомами соседних молекул в кристаллах **B**, **C** и **D** довольно велико ($\approx 3 \text{ \AA}$) и, как следствие, влияние, которое оказывают друг на друга соседние молекулы, не вносит существенных изменений в их структурные характеристики, а использованный метод расчета адекватно описывает строение молекул рассматриваемых соединений.

На втором этапе нами выполнено моделирование строения Н-комплексов, которые могут образоваться в системах **A**:Ph–X–Ph состава 1:1.

Геометрическая конфигурация предполагаемых Н-комплексов показана на рис. 1 и 2.

На рис. 1 представлены молекулярные комплексы с водородными связями типа O–H⋯O. Комплекс **A**⋯**A** – это циклический димер кислоты с двумя ВС. В системе **A**:**B** возможно образование

двух разных Н-комплексов: комплекса $(A \cdots B)_1$, в котором ВС образуется между атомом водорода карбоксильной группы кислоты A и гидроксильным атомом кислорода молекулы B (рис. 1, $(A \cdots B)_1$), и комплекса $(A \cdots B)_2$ с ВС, включающей в качестве акцептора водорода (Ac) карбонильный атом кислорода молекулы B (рис.1, $(A \cdots B)_2$).

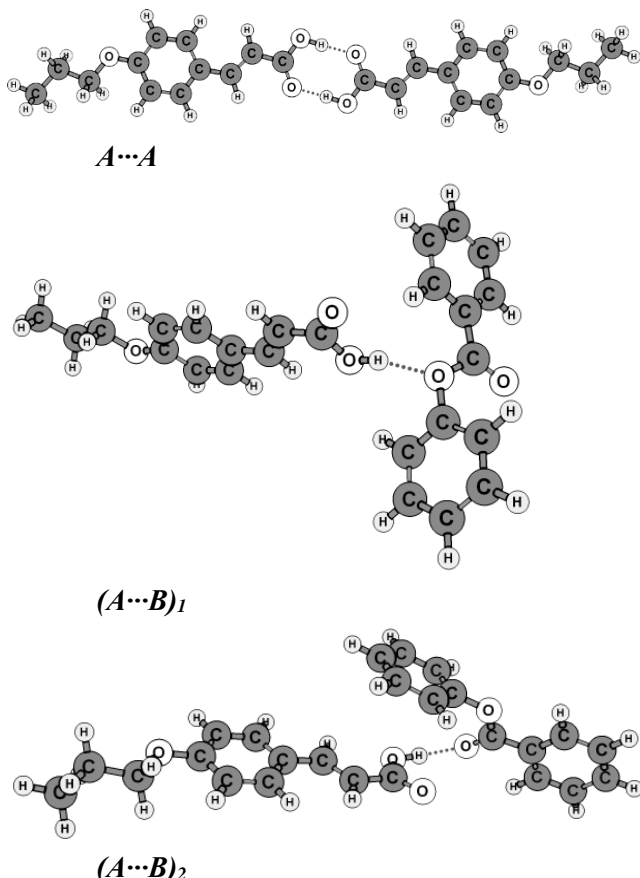


Рис. 1. Геометрическое строение Н-комплексов $A \cdots A$, $(A \cdots B)_1$, $(A \cdots B)_2$
 Fig. 1. The geometric structure of $A \cdots A$, $(A \cdots B)_1$, $(A \cdots B)_2$ H-complexes

На рис. 2 показаны комплексы $A \cdots C$ и $A \cdots D$ с водородными связями типа $O-H \cdots N$, которые образуются при взаимодействии атома водорода карбоксильной группы кислоты A и атома азота (Ac), входящего в состав мостиковых групп исходных соединений ($-N=N-$) для C и ($-CH=N-$) для D (рис. 2), соответственно.

Каламитные ЖК должны содержать структурные единицы с выраженной анизотропией геометрических и электронных характеристик. В табл. 1 представлены элементы тензора поляризуемости α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} и геометрические характеристики предполагаемых Н-комплексов и исходных молекул.

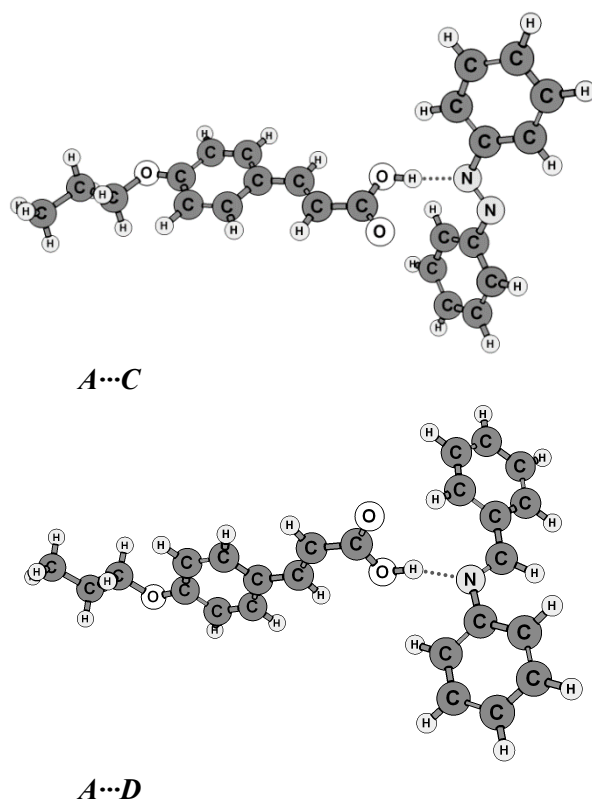


Рис. 2. Геометрическое строение Н-комплексов $A \cdots C$ и $A \cdots D$
 Fig. 2. The geometric structure of $A \cdots C$ и $A \cdots D$ H-complexes

Таблица 1
 Геометрические и электронные характеристики Н-комплексов $A \cdots A$, $(A \cdots B)_1$, $(A \cdots B)_2$, $A \cdots C$, $A \cdots D$ и их составляющих

Table 1. Geometric and electronic characteristics of H-complexes $A \cdots A$, $(A \cdots B)_1$, $(A \cdots B)_2$, $A \cdots C$, $A \cdots D$ and their components

Соединения и Н-комплексы	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	Длина, l , Å	Ширина, d , Å	l/d
	Å ³					
A	313	156	95	12,6	4,5	2,8
B	242	145	107	11,3	4,5	2,5
C	339	159	83	11,3	4,6	2,5
D	314	155	96	11,4	4,4	2,6
$A \cdots A$	719	300	187	28,3	4,32	6,6
$(A \cdots B)_1$	481	339	265	18,5	10,5	1,7
$(A \cdots B)_2$	549	265	254	20,6	7,0	2,9
$A \cdots C$	497	428	238	19,0	10,8	1,8
$A \cdots D$	498	408	245	18,0	11,4	1,6

Наибольшие значения поляризуемости наблюдаются вдоль оси x , направление которой в Н-комплексах совпадает с направлением длинной оси молекулы кислоты.

Н-комплексы типа $(A \cdots B)_1$, $(A \cdots B)_2$, $A \cdots C$ и $A \cdots D$ имеют близкие по значению тензоры поляризуемости вдоль двух осей. Лишь димер $A \cdots A$ имеет ярко выраженную анизотропию как электронной

поляризуемости, так и геометрического строения (рис. 1, $A \cdots A$, табл. 1, отношение l/d), в отличие от остальных Н-комплексов.

Прочность межмолекулярной ВС в мезо-генных комплексах в значительной степени влияет на термостабильность и интервал существования мезофазы.

В табл. 2 представлены энергии межмолекулярного взаимодействия $E_{\text{ММВ}}$, изменение энергии Гиббса при образовании Н-комплексов, а также основные геометрические параметры, характеризующие ВС в комплексах $A \cdots A$, $(A \cdots B)_1$, $(A \cdots B)_2$, $A \cdots C$ и $A \cdots D$.

Таблица 2

Энергии межмолекулярного взаимодействия и основные характеристики межмолекулярной ВС в Н-комплексах

Table 2. Intermolecular interaction energies and main characteristics of intermolecular hydrogen bonds in H-complexes

Н-комплексы	$E_{\text{ММВ}}$, ккал/моль	$r(\text{H} \cdots \text{Ac})$, Å	$r(\text{O} \cdots \text{H})$, Å	$\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{X}$, град.	ΔG°_{298} , ккал/моль
$A \cdots A$	20,5	1,637	1,011	177,6	-4,2
$(A \cdots B)_1$	7,6	1,922	0,980	164,2	5,2
$(A \cdots B)_2$	10,4	1,829	0,985	175,8	2,6
$A \cdots C$	10,5	1,782	1,004	175,4	3,2
$A \cdots D$	12,7	1,780	1,007	163,7	1,3

Энергия межмолекулярного взаимодействия ($E_{\text{ММВ}}$) рассчитывалась как разность полных электронных энергий комплекса (с оптимизированной геометрией) и энергий составляющих его молекул с их геометрией в комплексе (вариант Single Point).

Наиболее прочные ВС образуются в димере кислоты, который имеет большую величину $E_{\text{ММВ}}$, наиболее короткое межъядерное расстояние $r(\text{H} \cdots \text{Ac})$ и наиболее длинную связь $r(\text{O} \cdots \text{H})$ (табл. 2).

Энергия Гиббса ΔG°_{298} процесса комплексообразования в газовой фазе (табл. 2) определялась на основе рассчитанных величин G°_{298} участников процесса с оптимизированной геометрией. Несмотря на то, что величины ΔG°_{298} рассчитаны для процессов в газовой фазе, они могут быть использованы для оценки относительной термодинамической вероятности процессов комплексообразования в конденсированных фазах. Видно, что чем сильнее энергия межмолекулярного взаимодействия, тем ниже величина ΔG°_{298} .

Данные табл. 1 и 2 позволяют заключить, что результаты квантово-химических расчетов указывают на малую вероятность образования Н-комплексов типа $(A \cdots B)_1$, $(A \cdots B)_2$, $A \cdots C$, $A \cdots D$ и

высокую вероятность образования димеров $A \cdots A$ в двухкомпонентных системах $A : B$, $A : C$, $A : D$. В этом случае перечисленные системы будут состоять из димеров $A \cdots A$ и молекул компонентов (A , B , D) в соотношении 1:2.

Для подтверждения этой гипотезы нами были получены колебательные ИК спектры системы *n*-*n*-пропилоксибензойная кислота (A_1): *n*-*n*-бутилоксифенил *n*'-*n*-гексилоксибензоат (B_1).

Анализ ИК спектров системы $A_1 : B_1$

На рис. 3 представлен фрагмент ИК спектра для системы $A_1 : B_1$. В этой системе возможно как образование Н-комплексов типа $A_1 \cdots B_1$, так и образование циклического димера кислоты $A_1 \cdots A_1$, которые по строению аналогичны комплексам $A \cdots B$ и $A \cdots A$ (рис. 1). Дополнительные квантово-химические расчеты показали, что ни наличие заместителей в молекуле B_1 , ни замена *n*-*n*-пропилоксикоричной кислоты A на *n*-*n*-пропилоксибензойную кислоту A_1 не влияют на геометрические и энергетические параметры межмолекулярных ВС. Более того, ИК спектры замещенных коричных и бензойных кислот имеют одинаковые особенности в области валентных колебаний $\nu_{\text{st}}(\text{O} \cdots \text{H})$ и $\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$, свойственные для водородных связей циклического фрагмента $(-\text{COOH})_2$.

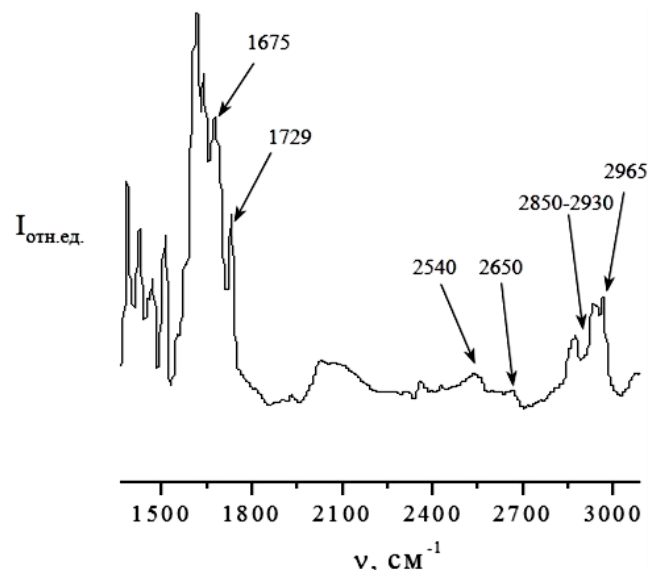


Рис. 3. Фрагмент ИК спектра для системы $A_1 : B_1$
Fig. 3. Fragment of IR spectrum of $A_1 : B_1$ system

Полоса с максимумом при 2965 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям связей C–H фенольных фрагментов, а полосы поглощения в диапазоне $2850\text{--}2930 \text{ cm}^{-1}$ – валентным колебаниям связей C–H заместителей $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ в кислоте A_1 и замещенном феноксибензоате B_1 .

В спектре видны два пика (2650 см^{-1} и 2540 см^{-1}), характерные для циклических димеров ароматических карбоновых кислот [1, 7-12], и отнесенные нами к симметричным и антисимметричным ангармоническим колебаниям $\nu_{\text{st}}(\text{O-H})$ связей, вовлеченных в образование ВС. В ИК спектре замещенного фенилбензоата B_I подобные пики не наблюдаются.

Широкая полоса при $\approx 2020\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие следов воды в кристаллическом образце системы $A_I : B_I$.

Полоса при 1729 см^{-1} относится к валентному колебанию $\nu_{\text{st}}(\text{C=O})$ эфирной группы молекулы B_I , а полоса при 1675 см^{-1} относится к смешанному колебанию $[\nu(\text{C=O}) + \delta(\text{C-O-H})]$ двух групп $-\text{COOH}$ в циклическом димере $A_I \cdots A_I$. Полосы в диапазоне $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям $\nu(\text{C-C})$ и деформационным колебаниям $\delta(\text{C-C-H})$ в фенильных фрагментах димера $A_I \cdots A_I$ и молекулы B_I .

Таким образом, полученный ИК спектр указывает на наличие димеров кислоты и молекул B_I в системе $A_I : B_I$ и подтверждает предположение, сделанное на основании результатов квантово-химических расчетов для рассмотренных систем $A:B$, $A:C$ и $A:D$ (рис. 1 и 2).

Возможная структурная организация в системах «*n*-*n*-пропилоксикоричная кислота : немезогены типа Ph-X-Ph»

Предложена следующая структурная организация систем на основе *n*-*n*-пропилоксикоричной кислоты и немезогенов типа Ph-X-Ph: димер *n*-*n*-пропилоксикоричной кислоты $A \cdots A$ и отдельные молекулы типа Ph-X-Ph в соотношении 1:2.

Следует отметить, что «длина» димера $A \cdots A$ соизмерима с удвоенной «длиной» молекул производных бифенила (табл. 1), которые, как и димер кислоты, имеют стержнеобразное строение, благоприятное для образования нематической фазы.

Соразмерность длины димера кислоты с удвоенной длиной компонента Ph-X-Ph может способствовать возникновению разных типов нематических мезофаз, характеризующихся различными текстурами (рис. 4).

Молекулы различных компонентов Ph-X-Ph, рассмотренных в настоящей работе, могут встраиваться между циклическими димерами кислоты $A \cdots A$ и способствовать ослаблению межмолекулярных взаимодействий в системе, которое, как правило, способствует понижению температуры перехода в мезофазу.

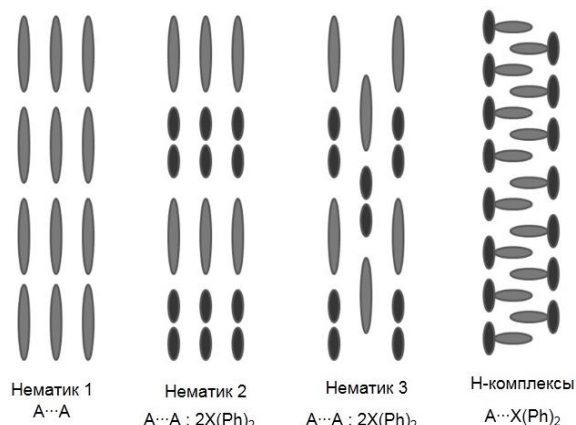


Рис. 4. Возможные варианты упаковки молекул в ЖК фазе, димеры кислоты $A \cdots A$ показаны серым цветом, компонент Ph-X-Ph – черным цветом. Схема справа показывает, что на основе H-комплексов типа $A \cdots X(\text{Ph})_2$ образование ЖК фазы маловероятно
Fig. 4. Possible variants of molecular packing in the LC phase, acid dimers are shown with gray, the Ph-X-Ph component is shown with black. The scheme on the right shows that the formation of LC phases on the basis of H-complexes $A \cdots X(\text{Ph})_2$ is doubtful

ВЫВОДЫ

Методом DFT с функционалом B97-D и базисным набором 6-311++G** проведена геометрическая оптимизация молекул *n*-*n*-пропилоксикоричной кислоты (A) и молекул немезогенов: фенилбензоата (B), азобензола (C) и *N*-бензилиденанилина (D), а также H-комплексов «кислота-немезоген» состава 1:1. Рассчитаны геометрические (l , d , l/d) и электронные (α_{xx} , α_{yy} , α_{zz}) характеристики комплексов. Показано, что комплексы типа $A \cdots X(\text{Ph})_2$, в отличие от циклического димера кислоты $A \cdots A$, не обладают геометрической и электронной анизотропией.

Рассчитаны параметры, характеризующие водородную связь ($r(\text{H} \cdots \text{Ac})$, $r(\text{O-H})$, E_{MMB}) в молекулярных комплексах. Показано, что ВС в димерном комплексе $A \cdots A$ значительно прочнее, чем в комплексах типа $A \cdots X(\text{Ph})_2$.

Выполнен анализ экспериментальных ИК спектров системы, состоящей из алкилоксизамещенных бензойной кислоты A_I и фенилбензоата B_I . Показано, что в системе присутствуют циклические димеры кислоты и индивидуальные молекулы B_I .

На основании результатов квантово-химического моделирования и данных ИК спектроскопии предложена следующая структурная организация систем «*n*-*n*-пропилоксикоричная кислота : немезогены типа Ph-X-Ph»: димер *n*-*n*-пропилоксикоричной кислоты $A \cdots A$ и индивидуальные молекулы немезогена Ph-X-Ph в соотношении 1:2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГЗ, проект №4.7121.2017/8.9).

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

- Kato T., Mizoshita N., Kishimoto K.** Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 38–68. DOI: 10.1002/anie.200501384.
- Dierking I.** Nanomaterials in liquid crystals. Basel: MDPI. 2018. 160 p.
- Roohnikan M., Toader V., Rey A., Reven L.** Hydrogen-bonded liquid crystal nanocomposites. *Langmuir*. 2016. V. 32. N 33. P. 8442–8450. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02256.
- Katranchev B., Petrov M., Keskinova E., Naradikian H., Rafailov P.M., Dettlaff-Weglikowska U., Spassov T.** Liquid crystal nanocomposites produced by mixtures of hydrogen bonded achiral liquid crystals and functionalized carbon nanotubes. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2014. V. 558. P. 012024. DOI: 10.1088/1742-6596/558/1/012024.
- Nickmans K., Jansma S.O., Hey D., Velpula G., Teyssandier J., De Feyter S., Schenning A.P.H.J.** Hydrogen-bonded siloxane liquid crystals for hybrid nanomaterials. *Helv. Chim. Acta.* 2018. V. 101. P. e1800130. DOI: 10.1002/hlca.201800130.
- Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения. Под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т. 2017. 516 с.
- Kang Y.-S., Zin W.-Ch.** Liquid crystalline behaviour of hydrogen-bonded complexes of alkoxybenzoic acids with octyloxystilbazole. *Liq. Cryst.* 2002. V. 29. N 3. P. 369–375. DOI: 10.1080/02678290110113847.
- Okumuş M.** Synthesis and characterization of hydrogen bonded liquid crystal complexes by 4-octyloxy benzoic acid and some dicarboxylic acids. *J. Molec. Liq.* 2018. V. 266. P. 529–534. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.06.111.
- Pal K., Madhu Mohan M.L.N., Zhan B., Wang G.** Design, synthesis and application of hydrogen bonded smectic liquid crystals matrix encapsulated ZnO nanospikes. *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 11907–11917. DOI: 10.1039/c5tc02436f.
- Arakawa Y., Sasaki Y., Tsuji H.** Novel Hydrogen-bonded Liquid Crystalline Complexes between 4-Alkylthiobenzoic Acids and 4-Phenylpyridine. *Chem. Lett.* 2017. V. 46. P. 1657–1659. DOI: 10.1246/cl.170745.
- Гиричева Н.И., Федоров М.С., Сырбу С.А., Шпилевая К.Е., Чернова Е.М., Киселёв М.Р.** Водородосвязанные комплексы 4,4'-бипиридила и его производных с 4-н-пропилоксикоричной кислотой: структура и энергетика. *Жидк. крист. и их практ. использ.* 2017. Т. 17. № 4. С. 41–48. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.4.41.
- Fedorov M.S., Giricheva N.I., Shpilevaya K.E., Lapykina E.A., Syrbu S.A.** Potential mesogens based on pyridine derivatives: The geometric structure, conformational properties and characteristics of intermolecular hydrogen bonds. *J. Molec. Struct.* 2017. V. 1132. P. 50–55. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.10.094.
- Grimme S.** Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comp. Chem.* 2006. V. 27. P. 1787–1799. DOI: 10.1002/jcc.20495.
- McLean A.D., Chandler G.S.** Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18. *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. P. 5639–5648. DOI: 10.1063/1.438980.
- 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**
- Kato T., Mizoshita N., Kishimoto K.** Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 38–68. DOI: 10.1002/anie.200501384.
- Dierking I.** Nanomaterials in liquid crystals. Basel: MDPI. 2018. 160 p.
- Roohnikan M., Toader V., Rey A., Reven L.** Hydrogen-bonded liquid crystal nanocomposites. *Langmuir*. 2016. V. 32. N 33. P. 8442–8450. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02256.
- Katranchev B., Petrov M., Keskinova E., Naradikian H., Rafailov P.M., Dettlaff-Weglikowska U., Spassov T.** Liquid crystal nanocomposites produced by mixtures of hydrogen bonded achiral liquid crystals and functionalized carbon nanotubes. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2014. V. 558. P. 012024. DOI: 10.1088/1742-6596/558/1/012024.
- Nickmans K., Jansma S.O., Hey D., Velpula G., Teyssandier J., De Feyter S., Schenning A.P.H.J.** Hydrogen-bonded siloxane liquid crystals for hybrid nanomaterials. *Helv. Chim. Acta.* 2018. V. 101. P. e1800130. DOI: 10.1002/hlca.201800130.
- Razumov V.F., Klyuev M.V.** Organic and hybrid nanomaterials: production and prospects of application. Ivanovo: Ivan. gos. un-t. 2017. 516 p. (in Russian)
- Kang Y.-S., Zin W.-Ch.** Liquid crystalline behaviour of hydrogen-bonded complexes of alkoxybenzoic acids with octyloxystilbazole. *Liq. Cryst.* 2002. V. 29. N 3. P. 369–375. DOI: 10.1080/02678290110113847.
- Okumuş M.** Synthesis and characterization of hydrogen bonded liquid crystal complexes by 4-octyloxy benzoic acid and some dicarboxylic acids. *J. Molec. Liq.* 2018. V. 266. P. 529–534. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.06.111.
- Pal K., Madhu Mohan M.L.N., Zhan B., Wang G.** Design, synthesis and application of hydrogen bonded smectic liquid crystals matrix encapsulated ZnO nanospikes. *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 11907–11917. DOI: 10.1039/c5tc02436f.
- Arakawa Y., Sasaki Y., Tsuji H.** Novel Hydrogen-bonded Liquid Crystalline Complexes between 4-Alkylthiobenzoic Acids and 4-Phenylpyridine. *Chem. Lett.* 2017. V. 46. P. 1657–1659. DOI: 10.1246/cl.170745.
- 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-propyloxybenzoic acid: structure and stability. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2017. V. 17. N 4. P. 41–48 (in Russian). DOI: 10.18083/LCAppl.2017.4.41.
- Fedorov M.S., Giricheva N.I., Shpilevaya K.E., Lapykina E.A., Syrbu S.A.** Potential mesogens based on pyridine derivatives: The geometric structure, conformational properties and characteristics of intermolecular hydrogen bonds. *J. Molec. Struct.* 2017. V. 1132. P. 50–55. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.10.094.
- Grimme S.** Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comp. Chem.* 2006. V. 27. P. 1787–1799. DOI: 10.1002/jcc.20495.
- McLean A.D., Chandler G.S.** Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18. *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. P. 5639–5648. DOI: 10.1063/1.438980.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant**

- J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian Inc., Wallingford CT 2009, 2009.
16. Florio G.M., Zwier T.S., Myshakin E.M., Jordan K.D., Sibert E.L. Theoretical modeling of the O–H stretch infrared spectrum of carboxylic acid dimers based on first-principles anharmonic couplings. *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. N 4. P. 1735–1746. DOI: 10.1063/1.1530573.
 17. Chamma D, Henri-Rousseau O. IR theory of weak H-bonds: Davydov coupling, Fermi resonances and direct relaxations. I. Basis equations within the linear response theory. *Chem. Phys.* 1999. V. 248. N 1. P. 53–70. DOI: 10.1016/S0301-0104(99)00235-9.
 18. Marechal Y., Witkowski A. Infrared spectra of H-bonded systems. *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. N 8. P. 3697–3705. DOI: 10.1063/1.1669673.
 19. Marechal Y. IR spectra of carboxylic acids in the gas phase: A quantitative reinvestigation. *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. N 11. P. 6344–6353. DOI: 10.1063/1.453464.
 20. Wojcik M.J., Hirakwawa A.Y., Tsuboi M. Ab initio calculation of cubic force constants in formamide monomer, formamide dimer, formic acid dimer and their D, D2 and D4 derivatives. An estimation of Fermi resonance and intra-intermolecular coupling. *Internat. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.* 1986. V. 13. P. 133–142. DOI: 10.1002/qua.560300814.
 21. Yaremko A.M., Ratajczak H., Barnes A.J., Baran J., Durlak P., Latajka Z. Fermi resonance and strong anharmonic effects in the absorption spectra of the m-OH (m-OD) vibration of solid H- and D-benzoic acid. *Chem. Phys.* 2009. V. 364. N 1. P. 51–63. DOI: 10.1016/j.chemphys.2009.08.011.
 22. 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.
 23. Johnson S.L., Rumon K.A. Infrared spectra of solid 1:1 pyridine-benzoic acid complexes; the nature of the hydrogen bond as a function of the acid-base levels in the complex. *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. N 1. P. 74–86. DOI: 10.1021/j100885a013.
 24. Kang Y.-S., Kim H., Zin W.-Ch. Phase behaviour of hydrogen-bonded liquid crystalline complexes of alkoxycinnamic acids with 4,4'-bipyridine. *Liq. Cryst.* 2001. V. 28. N 5. P. 709–715. DOI: 10.1080/02678290010025855.
 25. 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. V. 990. P. 281–289. DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.02.004.
 26. Cambridge Crystallographic Date Centre (CCDC): <http://www.ccdc.com.ac.uk>.
 27. Dey D., Chopra D. Evaluation of the role of isostructurality in fluorinated phenyl benzoates. *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. N 10. P. 5117–5128. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00421.
 28. Harada J., Harakawa M., Ogawa K. Torsional vibration and central bond length of N-benzylideneanilines. *Acta Cryst.* 2004. B60. P. 578–588. DOI: 10.1107/S0108768104016532.
 29. Harada J., Ogawa K. X-ray diffraction analysis of nonequilibrium states in crystals: observation of an unstable conformer in flash-cooled crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. N 11. P. 3539–3544. DOI: 10.1021/ja038203l.
 - 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. Gaussian Inc., Wallingford CT 2009, 2009.
 16. Florio G.M., Zwier T.S., Myshakin E.M., Jordan K.D., Sibert E.L. Theoretical modeling of the O–H stretch infrared spectrum of carboxylic acid dimers based on first-principles anharmonic couplings. *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. N 4. P. 1735–1746. DOI: 10.1063/1.1530573.
 17. Chamma D, Henri-Rousseau O. IR theory of weak H-bonds: Davydov coupling, Fermi resonances and direct relaxations. I. Basis equations within the linear response theory. *Chem. Phys.* 1999. V. 248. N 1. P. 53–70. DOI: 10.1016/S0301-0104(99)00235-9.
 18. Marechal Y., Witkowski A. Infrared spectra of H-bonded systems. *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. N 8. P. 3697–3705. DOI: 10.1063/1.1669673.
 19. Marechal Y. IR spectra of carboxylic acids in the gas phase: A quantitative reinvestigation. *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. N 11. P. 6344–6353. DOI: 10.1063/1.453464.
 20. Wojcik M.J., Hirakwawa A.Y., Tsuboi M. Ab initio calculation of cubic force constants in formamide monomer, formamide dimer, formic acid dimer and their D, D2 and D4 derivatives. An estimation of Fermi resonance and intra-intermolecular coupling. *Internat. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.* 1986. V. 13. P. 133–142. DOI: 10.1002/qua.560300814.
 21. Yaremko A.M., Ratajczak H., Barnes A.J., Baran J., Durlak P., Latajka Z. Fermi resonance and strong anharmonic effects in the absorption spectra of the m-OH (m-OD) vibration of solid H- and D-benzoic acid. *Chem. Phys.* 2009. V. 364. N 1. P. 51–63. DOI: 10.1016/j.chemphys.2009.08.011.
 22. 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.
 23. Johnson S.L., Rumon K.A. Infrared spectra of solid 1:1 pyridine-benzoic acid complexes; the nature of the hydrogen bond as a function of the acid-base levels in the complex. *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. N 1. P. 74–86. DOI: 10.1021/j100885a013.
 24. Kang Y.-S., Kim H., Zin W.-Ch. Phase behaviour of hydrogen-bonded liquid crystalline complexes of alkoxycinnamic acids with 4,4'-bipyridine. *Liq. Cryst.* 2001. V. 28. N 5. P. 709–715. DOI: 10.1080/02678290010025855.
 25. 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. V. 990. P. 281–289. DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.02.004.
 26. Cambridge Crystallographic Date Centre (CCDC): <http://www.ccdc.com.ac.uk>.
 27. Dey D., Chopra D. Evaluation of the role of isostructurality in fluorinated phenyl benzoates. *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. N 10. P. 5117–5128. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00421.
 28. Harada J., Harakawa M., Ogawa K. Torsional vibration and central bond length of N-benzylideneanilines. *Acta Cryst.* 2004. B60. P. 578–588. DOI: 10.1107/S0108768104016532.
 29. Harada J., Ogawa K. X-ray diffraction analysis of nonequilibrium states in crystals: observation of an unstable conformer in flash-cooled crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. N 11. P. 3539–3544. DOI: 10.1021/ja038203l.

Поступила в редакцию (Received) 27.12.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 05.03.2019