

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ *para*-АЛКИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ И ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА: СТРОЕНИЕ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА**М.С. Федоров, А.А. Филиппов, С.А. Сырбу, М.Р. Киселев**

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

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

E-mail: fedorovms@ivanovo.ac.ru*, a.filippov4498@gmail.com

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 имени А.Н. Реформатского, МИРЭА-Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, Российская Федерация, 119454

E-mail: syrbue@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., 31, к.4, Москва, Российская Федерация, 119071.

E-mail: kisselev@phychе.ac.ru

В работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований новых мезогенных молекулярных комплексов на основе 4-алкилсульфоновых кислот и 4-пиридил-4'-н-алкилоксибензоатов. С помощью методов квантовой химии (DFT) выполнено моделирование структурных единиц исследуемых систем, представляющих собой комплексы, образующихся за счет водородной связи. Показана взаимосвязь молекулярных параметров, электронных эффектов заместителей, газовой кислотности и характеристик формируемых Н-комплексов. Электронодонорные алкильные заместители в пара-положении бензолсульфоновой кислоты снижают газовую кислотность по сравнению с незамещенной молекулой, усиливая электроноакцепторные свойства сульфогруппы. Вид и потенциальный барьер рассчитанных потенциальных функций переноса протона с сульфогруппы на пиридиновый фрагмент в исследуемых молекулярных комплексах позволили сделать вывод о том, что газовая кислотность напрямую определяет характеристики этого процесса. Установлено, что пара-алкилзамещенные бензолсульфоновые кислоты формируют более сильные водородные связи в комплексах с переносом протона по сравнению с незамещенной бензолсульфоновой кислотой. Выполнен синтез трех молекулярных комплексов: 4-метилбензолсульфоновая кислота : 4-пиридил-4'-н-додецилоксибензоат, 4-этилбензолсульфоновая кислота : 4-пиридил-4'-н-гептилоксибензоат, 4-этилбензолсульфоновая кислота : 4-пиридил-4'-н-додецилоксибензоат состава 1:1. Зарегистрированные при комнатной температуре ИК спектры показали, что исследуемые соединения представляют собой молекулярные комплексы с переносом протона с сульфогруппы на пиридиновый фрагмент с межмолекулярной водородной связью типа N–H...O. Определено, что все Н-комплексы обладают энантиотропным мезоформизмом, о чем свидетельствуют данные ДСК и поляризационной термомикроскопии. Зарегистрированные мозаичные текстуры в поляризационном микроскопе позволили предположить у исследуемых образцов смектический тип мезофазы. Показано, что значения температур фазовых переходов мезофазы в изотропножидкую фазу зависят от длины алкильных заместителей в компонентах комплексов, что может быть проявлением четно-нечетного эффекта.

Ключевые слова: мезогены, водородная связь, перенос протона, DFT, спектроскопия, сульфокислоты

**MOLECULAR COMPLEXES BASED ON *para*-ALKYLSULFONIC ACIDS
AND PYRIDINE DERIVATIVES: STRUCTURE AND MESOMORPHIC PROPERTIES**

M.S. Fedorov, A.A. Filippov, S.A. Syrбу, M.R. Kiselev

Mikhail S. Fedorov (ORCID 0000-0003-4945-2967)*, Alexander A. Filippov (ORCID 0000-0002-5096-4727)
Department of Fundamental and Applied Chemistry, Ivanovo State University, Ermaka st., 39, Ivanovo, 153025,
Russia
E-mail: fedorovms@ivanovo.ac.ru*, a.filippov4498@gmail.com

Svetlana A. Syrбу (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: syrбуe@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 Russian Academy of Sciences, Leninsky ave., 31, bld. 4, Moscow, 119071, Russia
E-mail: kisselev@phyche.ac.ru

The paper presents the results of theoretical and experimental studies of new mesogenic molecular complexes based on 4-alkylsulfonic acids and 4-pyridyl-4'-n-alkyloxybenzoates. Using quantum chemistry methods (DFT), the structural units of the systems under study, which are hydrogen-bonded complexes, were modeled. The relationship between molecular parameters, electronic effects of substituents, gas-phase acidity and characteristics of the formed H-complexes is shown. Electron-donating alkyl substituents in the para-position of benzenesulfonic acid reduce gas-phase acidity compared to the unsubstituted molecule, enhancing the electron-withdrawing properties of the sulfo group. The type and potential barrier of the calculated potential functions of proton transfer from the sulfo group to the pyridine fragment in the molecular complexes under study allowed us to conclude that gas-phase acidity directly determines the characteristics of this process. It was found that para-alkyl-substituted benzenesulfonic acids form stronger hydrogen bonds in proton transfer complexes compared to unsubstituted benzenesulfonic acid. The synthesis of three samples of molecular complexes of 1:1 composition was performed (4-methylbenzenesulfonic acid : 4-pyridyl-4'-n-dodecyloxybenzoate, 4-ethylbenzenesulfonic acid : 4-pyridyl-4'-n-heptyloxybenzoate, 4-ethylbenzenesulfonic acid : 4-pyridyl-4'-n-dodecyloxybenzoate). IR spectra recorded at room temperature showed that the systems under study are H-complexes with proton transfer from the sulfo group to the pyridine fragment with an intermolecular hydrogen bond of the N–H...O type. It was determined that all H-complexes have enantiotropic mesophorism, as evidenced by DSC and polarization thermomicroscopy data. The recorded mosaic textures in a polarizing microscope suggested that the samples under study had a smectic type of mesophase. It has been shown that the temperatures of phase transitions from the mesophase to the isotropic liquid phase depend on the length of the alkyl substituents in the components of the complexes, which may be a manifestation of the odd-even effect.

Keywords: mesogens, hydrogen bond, proton transfer, DFT, spectroscopy, sulfonic acids

Для цитирования:

Федоров М.С., Филиппов А.А., Сырбу С.А., Киселев М.Р. Молекулярные комплексы на основе *para*-алкилсульфоновых кислот и производных пиридина: строение и мезоморфные свойства. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 12. С. 64–72. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7094.

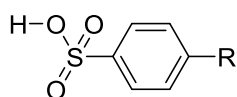
For citation:

Fedorov M.S., Filippov A.A., Syrбу S.A., Kiselev M.R. Molecular complexes based on *para*-alkylsulfonic acids and pyridine derivatives: structure and mesomorphic properties. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 12. P. 64–72. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7094.

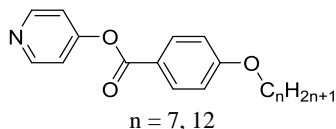
ВВЕДЕНИЕ

Методы супрамолекулярной химии позволяют создавать разнообразные мезоморфные материалы, структурными элементами которых являются молекулярные комплексы. Получение подобных жидкокристаллических систем не требует больших затрат и может быть реализовано из раствора или расплава исходных компонентов. В настоящее время данный раздел науки о жидких кристаллах активно развивается. Создано большое количество супрамолекулярных мезогенов, значительная часть которых включает в качестве компонентов карбоновые кислоты [1-6], которые за счет наличия в них карбоксильной группы (донор и акцептор водородной связи) являются удобными строительными элементами для таких материалов. Ароматические сульфоновые кислоты также могут быть рассмотрены в качестве компонентов супрамолекулярных мезогенов, они имеют в своем составе как доноры, так и акцепторы водородной связи, но при этом сильно отличаются по кислотности от карбоновых. Анализ научной литературы показал, что работ, посвященных ЖК системам с ароматическими сульфоновыми кислотами, значительно меньше, чем с карбоновыми. В основном сульфокислоты применяют в качестве компонентов ионных жидких кристаллов [7-10]. В работах [11-15] сообщается об изучении индивидуальных мезоморфных ароматических сульфокислот, обладающих повышенной протонопроводящей способностью, а также сульфокислотных фрагментов в структуре мезоморфных протонопроводящих полимеров.

Таким образом, жидкокристаллические соединения и комплексы с сульфоновыми кислотами, с одной стороны, изучены довольно слабо, с другой стороны, они имеют значительные перспективы применения и могут стать объектами, способными к проявлению новых свойств, подобных протонной проводимости и др.



R = -CH₃(Me), -C₂H₅(Et), -C₃H₇(Pr), -C₃H₇(iPr), -C₁₂H₂₅(Dod)
4-алкилбензолсульфовая кислота (X-БСК)



n = 7, 12
4-пиридил-4'-n-алкилоксибензоат (n-ПАОБ)

Рис. 1. Структурные формулы компонентов молекулярных комплексов, образующихся за счет водородной связи
Fig. 1. Structural formulas of the components of hydrogen-bonded complexes

В данной работе выполнены теоретические и экспериментальные исследования строения и мезоморфных свойств Н-комплексов на основе пара-алкиламещенных сульфоновых кислот и анизотропных производных пиридина - 4-пиридил-4'-алкилоксибензоатов (рис. 1).

Квантово-химические расчеты

Расчеты выполнены с использованием функционалов DFT (B3LYP и B97D) с базисными наборами cc-pVTZ и 6-311++G** в программе Gaussian09. При изучении конформационных свойств, геометрического и электронного строения конформеров исследуемых молекул, а также их Н-комплексов с 4-пиридил-4'-алкилоксибензоатами выполнялась полная оптимизация, и рассчитывались частоты колебаний. Поиск конформеров осуществлялся путем расчета и построения потенциальных функций внутреннего вращения фрагментов молекул относительно нежестких торсионных координат.

В рамках работы выполнены расчеты по оценке относительной кислотности замещенных бензолсульфоновых кислот (АН) в газовой фазе (газофазной кислотности), для этого было определено геометрическое и электронное строение депротонированных форм кислот (А⁻) и рассчитаны величины $\Delta_r E$, $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r G_{298}^0$. Энергия диссоциации кислот в газовой фазе $\Delta_r E$ оценивалась как разница между электронными энергиями депротонированных молекулярных форм кислот $\Delta_r E = E_{(A^-)} - E_{(AH)}$. В этом случае: $E_{H^+,0} = 0$, $E_{H^+,298} = E_{transl} = 3/2RT = 0,89$ ккал/моль, $H_{H^+,298}^0 = 5/2RT = 1,48$ ккал/моль, $S_{H^+,298}^0 = 26,0$ кал/мольК, $G_{H^+,298}^0 = -6,27$ ккал/моль.

Значения $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r G_{298}^0$ были рассчитаны с использованием следующих уравнений:

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

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

Для оценки величин электронных эффектов заместителей выполнен NBO-анализ распределения электронной плотности в молекулах замещенных бензолсульфоновых кислот. В качестве количественных характеристик, отражающих значимость электронных эффектов, были использованы энергии донорно-акцепторного взаимодействия ($E^{(2)}$) натуральных орбиталей заместителя с орбиталями бензольного кольца [16]. Были учтены индукционные (I) и резонансные (C) электронные эффекты, при этом -I и -C эффекты характеризуют электроноакцепторные свойства заместителей, а +I и +C – их электронодонорные свойства. Предполагалось, что чем больше энергия донорно-акцепторного взаимодействия орбиталей $E^{(2)}$, тем сильнее

выражен эффект, определяемый данным взаимодействием. Энергии электронодонорных взаимодействий учитывались со знаком «+», а электроноакцепторных со знаком «-». Сумма энергий $\sum E^{(2)} = E(+I)+E(-I)+E(+C)+E(-C)$ определяла общий эффект заместителя. Если $\sum E^{(2)}$ была отрицательной величиной, то это означало, что преобладает перенос электронной плотности с бензольного кольца на заместитель, т.е. заместитель является акцептором, и наоборот.

Расчет потенциальных функций переноса протона в Н-комплексов был выполнен в двух вариантах. Чтобы проследить за изменением энергии комплексов при миграции протона между атомами кислорода и азота $O \cdots H \cdots N$, было выполнено сканирование ППЭ вдоль координаты $r(O \cdots H)$ как без ограничений по другим геометрическим параметрам, так и при неизменном расстоянии между атомом азота пиридинового фрагмента и атомом кислорода сульфогруппы (данное расстояние получено для оптимальной геометрии комплекса). Координата $r(O \cdots H)$ изменялась от 0,8 Å с шагом 0,1 Å.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Индивидуальные соединения в твердом виде смешивались в молярном соотношении 1:1. Полученная смесь растворялась в ацетоне при перемешивании, после чего растворитель удалялся при атмосферном давлении и комнатной температуре. Полученные кристаллы вакуумировались под давлением 1,3 Па. Вакуумирование проводилось для удаления остатков растворителя в кристаллической фазе до постоянной массы соединений. Для приготовления образцов были использованы коммерческие препараты сульфокислот (Aldrich), 4-пиридил-4'-*n*-алкилоксибензоаты были синтезированы в Ивановском государственном химико-технологическом университете по стандартным методикам [17, 18]. 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.

Кривые ДСК были получены с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC TA 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 (в некоторых случаях скорость уменьшалась до 1 °С/мин). Точность измерения температуры составляла $\pm 0,01$ °С.

Исследования мезоморфных свойств соединений проводились с использованием поляризационного микроскопа Nikon Eclipse Si-POL с видеокамерой и термостолком, который работает в широком интервале температур (до 350 °С) и длительное время поддерживает заданную температуру. Градуировку термодпары термостолка проводили по реперным веществам. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,1$ °.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

1. Влияние типа углеводородного заместителя на строение, молекулярные параметры и газофазную кислотность X-БСК

Для исследуемых 4-алкилбензолсульфоновых кислот были найдены наиболее устойчивые конформеры, для которых были рассчитаны оптимальные геометрические параметры, частоты колебаний, выполнен NBO анализ распределения электронной плотности. Аналогичные расчеты выполнены для депротонированных форм кислот. Таким образом, выполненные расчеты позволили оценить газофазную кислотность в рамках модели газофазного депротонирования и ее взаимосвязь с рядом молекулярных параметров. Процесс депротонирования в газовой фазе не происходит самопроизвольно, однако энергетические характеристики этого процесса позволяют оценить влияние на кислотность только внутренних факторов, исключая внешние эффекты. Кроме того, характеристики газофазного депротонирования (изменения энергии Гиббса) коррелируют с кислотностью соединений в конденсированной фазе [20-22]. Таким образом, чем ниже энергия Гиббса газофазного депротонирования, тем более выраженной кислотностью должно обладать соединение в конденсированной фазе. Было предложено ожидать от соединения сверхкислых свойств, если значение энергии Гиббса газофазного депротонирования для него менее 300 ккал/моль [22].

Из табл. 1 видно, что при введении различных вариантов алкильных заместителей в *para*-положение бензолсульфокислоты происходит уменьшение газофазной кислотности (увеличивается $\Delta_r G^0_{298}$) по сравнению с незамещенной БСК. Данный эффект невелик и связан с электронными эффектами алкильных заместителей, которые, явля-

ясь электронодонорными заместителями, передают часть своей электронной плотности на бензольное кольцо и сульфогруппу, что приводит к увеличению затрат энергии, необходимых для удаления протона в газовой фазе. Введение в БСК *para*-алкильных заместителей также приводит к изменениям геометрических параметров сульфо-

группы: в Х-БСК удлиняется связь S–O и укорачивается связь O–H по сравнению с БСК. Следует отметить, что длина алкильного заместителя, а также его форма слабо влияют на газофазную кислотность, все энергетические характеристики процесса газофазного депротонирования практически не изменяются в исследуемом ряду.

Таблица 1

Энергетические характеристики процесса газофазного депротонирования 4-алкилбензолсульфоновых кислот (ккал/моль) и рассчитанные электронные эффекты заместителей ($\Sigma E^{(2)}$, ккал/моль)

Table 1. Energy characteristics of gas-phase deprotonation of 4-alkylbenzenesulfonic acids (kcal/mol) and calculated electronic effects of substituents ($\Sigma E^{(2)}$, kcal/mol)

Х-БСК	$\Delta_r E$	$\Delta_r H^{0}_{298}$	$\Delta_r G^{0}_{298}$	$\Sigma E^{(2)}(X)$	$\Sigma E^{(2)}(-SO_3H)$
БСК [19]	327,40	321,00	313,60	-	-3,06
Me-БСК	328,65	322,20	314,30	11,08	-3,96
Et-БСК	328,46	321,97	314,44	10,01	-3,96
Pr-БСК	328,48	321,94	314,47	9,75	-3,98
iPr-БСК	328,36	321,86	314,42	7,34	-3,49
Dod-БСК	328,46	321,92	314,36	9,78	-3,99

2. Потенциальные функции переноса протона в Н-комплексах

В области дизайна потенциально мезоморфных супрамолекулярных систем, содержащих сульфокислоты и производные пиридина, знание газофазной кислотности позволяет предсказывать тип и прочность межмолекулярной водородной связи. Такие системы отличаются от систем с карбоновыми кислотами тем, что при образовании молекулярного комплекса за счет водородной связи протон может переноситься с сульфогруппы на пиридиновый фрагмент, что подтверждается рядом данных о строении аналогичных комплексов в кристалле [23-25]. Нами было проведено моделирование процесса переноса протона в комплексах с 4-пиридил-4'-н-пропоксибензоатом в газовой фазе как без ограничений по изменению геометрических параметров, так и при неизменном расстоянии между атомом азота пиридинового фрагмента и атомом кислорода сульфогруппы для БСК и Х-БСК. Полученные потенциальные функции переноса протона для Н-комплексов с БСК, Pr-БСК и iPr-БСК показаны на рис. 2. Причем для Н-комплекса с iPr-БСК функция рассчитана еще и в варианте с неизменным расстоянием $r(N...O)$.

Из рис. 2 видно, что в газовой фазе потенциальная функция как для незамещенной БСК, так и для ее *para*-алкилзамещенных имеет только один минимум, соответствующий форме без переноса протона, а структуры с переносом протона не соответствуют минимуму на ППЭ для расчетов в газовой фазе. При этом расчет с ограничением по изменению межъядерного расстояния N...O приводит к

виду потенциальной функции переноса протона с двумя минимумами. Полученные данные можно связать с величиной газофазной кислотности сульфокислот (табл. 1, $\Delta_r G^{0}_{298}$). Анализ данных показывает, что для БСК, имеющей более выраженную газофазную кислотность (меньшее значение $\Delta_r G^{0}_{298}$), процесс переноса протона на пиридиновый фрагмент сопровождается меньшими затратами энергии, так как правая ветвь функции лежит ниже, чем для Pr-БСК и iPr-БСК.

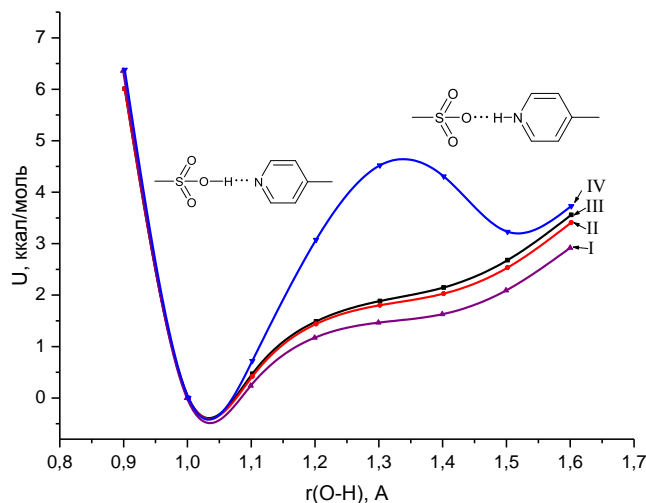


Рис. 2. Потенциальные функции переноса протона в Н-комплексах БСК и Х-БСК с 4-пиридил-4'-н-пропоксибензоатом (I – БСК, II – Pr-БСК, III – iPr-БСК, IV – iPr-БСК с $r(N...O) = \text{const}$)

Fig. 2. Potential proton transfer functions of H-complexes based on BSA, X-BSA and 4-pyridyl-4'-n-propoxybenzoate (I – BSA, II – Pr-BSA, III – iPr-BSA, IV – iPr-BSA с $r(N...O) = \text{const}$)

Комплексы с переносом протона для БСК и ее *para*-алкилзамещенных были смоделированы с учетом среды растворителя в рамках модели РСМ (в качестве растворителя использовался этанол). Геометрическая форма полученных комплексов аналогична для всех кислот (рис. 3) и может быть сведена к ангулярной с величиной угла между длинными осями молекул около 130° . Основные геометрические характеристики Н-связей в комплексах представлены в табл. 2.

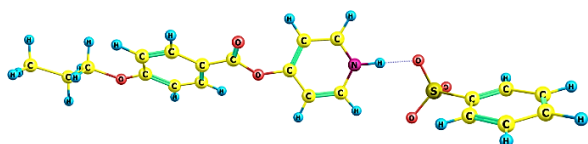


Рис. 3. Геометрическое строение комплексов с переносом протона на примере БСК и 4-пиридил-4'-*n*-пропоксибензоата
Fig. 3. Geometrical structure of proton transfer complexes using BSA and 4-pyridyl-4'-*n*-propoxybenzoate as an example

Таблица 2

Геометрические характеристики водородных связей в комплексах с переносом протона между БСК, X-БСК и 4-пиридил-4'-*n*-пропоксибензоатом
Table 2. Geometric characteristics of hydrogen bonds in proton transfer complexes based on BSA, X-BSA and 4-pyridyl-4'-*n*-propoxybenzoate

Комплекс	$r(\text{O}\cdots\text{H}), \text{Å}$	$r(\text{H}-\text{N}), \text{Å}$	$\angle(\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}), ^\circ$
БСК : 3-ПАОБ	1,611	1,058	178,8
Pt-БСК : 3-ПАОБ	1,606	1,059	179,4
Dod-БСК : 3-ПАОБ	1,606	1,059	179,4

Анализ данных табл. 2 показывает, что по сравнению с БСК ее *para*-алкилзамещенные формируют более сильные водородные связи в комплексах с переносом протона, так как в них водородная связь ($r(\text{O}\cdots\text{H})$) короче, связь $r(\text{H}-\text{N})$ длиннее, а валентный угол при водородной связи $\angle(\text{O}\cdots\text{H}-\text{N})$ ближе к 180° .

3. Мезоморфные свойства Н-комплексов

Нами были синтезированы три молекулярных комплекса X-БСК : *n*-ПАОБ, а именно 4-метилбензолсульфоновая кислота : 4-пиридил-4'-*n*-додецилоксибензоат (Me-БСК : 7-ПАОБ), 4-этилбензолсульфоновая кислота : 4-пиридил-4'-*n*-гептилоксибензоат (Et-БСК : 7-ПАОБ), 4-этилбензолсульфоновая кислота : 4-пиридил-4'-*n*-додецилоксибензоат (Et-БСК : 12-ПАОБ) состава 1:1, для которых были зарегистрированы ИК-спектры, ДСК кривые и текстуры в поляризационном микроскопе в режимах нагревания и охлаждения с целью установления формирования межмолекулярных водородных связей между компонентами супермолекул и изучения их мезоморфных свойств.

На рис. 4 представлен ИК спектр системы Me-БСК : 7-ПАОБ, зарегистрированный при комнатной температуре.

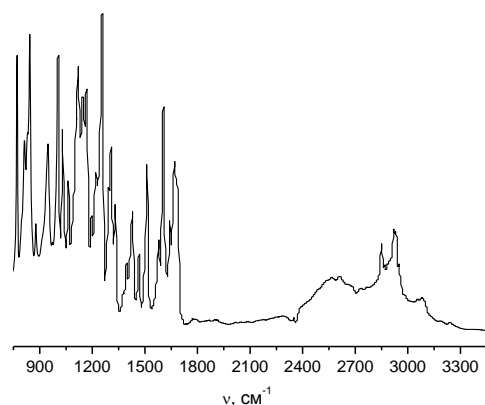


Рис. 4. ИК спектр комплекса Me-БСК и 7-ПАОБ состава 1:1
Fig. 4. FTIR spectrum of the Me-BSA and 7-PAOB complex (1:1 composition)

Подробный анализ колебательных спектров подобных молекулярных комплексов с привлечением результатов квантово-химических расчетов сделан нами в работе [26]. Так наличие широкой полосы с максимумом при 2550 cm^{-1} в спектрах доказывает образование комплексов за счет водородной связи. Кроме того, три полосы в интервале $930-1150 \text{ cm}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям связей сульфогруппы, позволяют заключить, что формируются Н-комплексы с переносом протона.

Мезоморфные свойства синтезированных Н-комплексов были изучены методами ДСК и поляризационной термомикроскопии. Исследуемые комплексы обладают мезофазой в достаточно широких температурных интервалах, которые составили $92,9-153,1$; $91,0-146,6$ и $91,1-143,0$ °C соответственно.

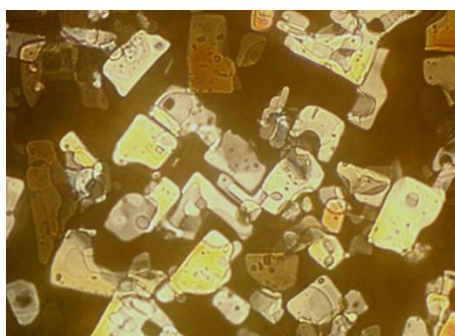
Зарегистрированные текстуры мезофаз Н-комплексов, в основном, могут быть классифицированы как мозаичные, характерные для смектических фаз. Авторы работ [27-30] указывают на принадлежность аналогичной текстуры смектической G фазе. Однако для однозначной идентификации обнаруженных мезофаз требуется использование метода рентгенофазового анализа. При этом значения температур фазовых переходов мезофазы в изотропножидкую фазу, характеризующие термостабильность жидкокристаллической фазы, зависят от длины алкильных заместителей в X-БСК и *n*-ПАОБ, что может быть проявлением четно-нечетного эффекта.

Следует отметить, что исследуемые молекулярные комплексы обладают энантиотропным мезоморфизмом.

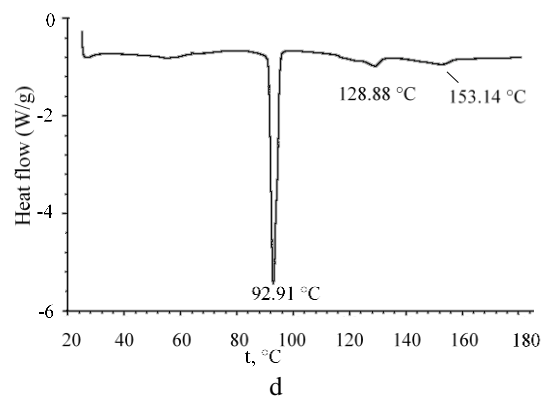
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе с использованием методов квантовой химии показано, что введение в бензолсульфокислоту электронодонорных *пара*-заместителей приводит к уменьшению ее газозной кислотности (увеличению $\Delta_r G^0_{298}$), однако, при этом они способствуют более прочным водород-

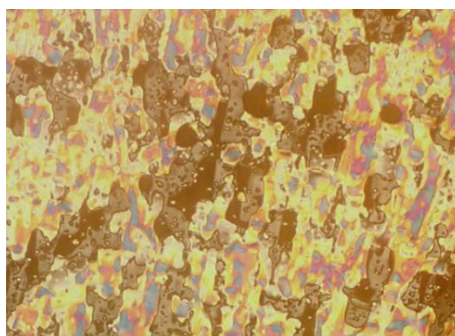
ным связям с 4-пиридил-4'-алкилоксибензоатами при переносе протона с сульфогруппы на пиридиновый фрагмент. Показано, что такие комплексы обладают смектическим типом мезофазы, а подобные системы, включающие ароматические сульфокислоты, являются перспективными для создания новых ЖК материалов с заданными свойствами.



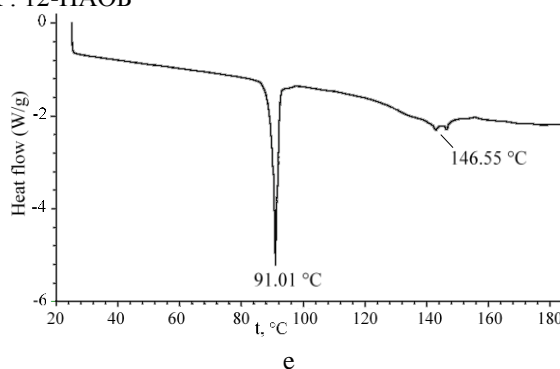
a



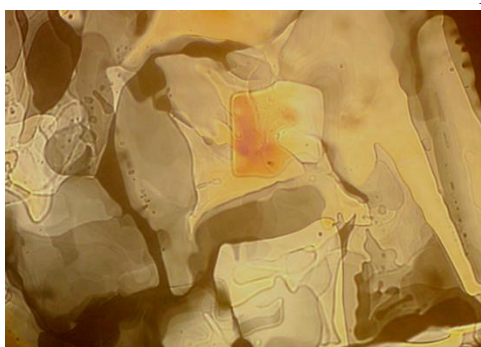
Me-BСК : 12-ПАОБ



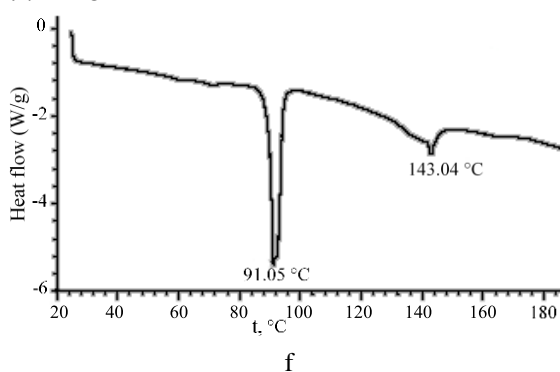
b



Et-BСК : 7-ПАОБ



c



Et-BСК : 12-ПАОБ

Рис. 5. Микрофотографии жидкокристаллических текстур исследуемых комплексов (a, b, c) и их ДСК кривые (d, e, f), полученные в режиме нагревания

Fig. 5. Microphotographs of liquid crystalline textures (a, b, c) of the studied complexes and their DSC curves (d, e, f) obtained in heating mode

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

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

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

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

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

- Lugger S.J.D., Houben S.J.A., Foelen Y., Debije M.G., Schenning A.P.H.J., Mulder D.J.** Hydrogen-Bonded Supramolecular Liquid Crystal Polymers: Smart Materials with Stimuli-Responsive, Self-Healing, and Recyclable Properties. *Chem. Rev.* 2022. V. 122. N 5. P. 4946–4975. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00330.
- Kato T., Uchida J., Ichikawa T., Soberats B.** Functional liquid-crystalline polymers and supramolecular liquid crystals. *Polym. J.* 2018. V. 50. P. 149–166. DOI: 10.1038/pj.2017.55.
- Liu B., Yang T., Mu X., Mai Z., Li H., Wang Y., Zhou G.** Smart Supramolecular Self-Assembled Nanosystem: Stimulus-Responsive Hydrogen-Bonded Liquid Crystals. *Nanomaterials.* 2021. V. 11. N 2. P. 448. DOI: 10.3390/nano11020448.
- Paleos C.M., Tsiourvas D.** Supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals. *Liquid Crystals.* 2001. V. 28. N 8. P. 1127–1161. DOI: 10.1080/02678290110039516.
- 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.
- Бурмистров В.А., Александрыйский В.В., Новиков И.В., Печникова Н.Л., Шилов И.В., Любимцев А.В., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Синтез, свойства и применение супрамолекулярных жидкокристаллических материалов и акриламидных порфиринопolyмеров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 31–51. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6832j.
- Kapernaum N., Lange A., Ebert M., Grunwald M.A., Haegel Ch., Marino S., Zens A., Taubert A., Giesselmann F., Laschat S.** Current topics in ionic liquid crystals. *ChemPlusChem.* 2022. V. 87. P. e202100397. DOI: 10.1002/cplu.202100397.
- Goossens K., Lava K., Bielawski Ch. W., Binnemans K.** Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials. *Chem. Rev.* 2016. V. 116. N 8. P. 4643–4807. DOI: 10.1021/cr400334b.
- Binnemans K.** Ionic Liquid Crystals. *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 4148–4204. DOI: 10.1021/cr0400919.
- Chand D., Wilk-Kozubek M., Smetana V., Mudring A.-V.** Alternative to the popular imidazolium ionic liquids: 1,2,4-triazolium ionic liquids with enhanced thermal and chemical stability. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 19. P. 15995–16006. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b02437.
- Haramoto Y., Koide S., Okubo Y., Nanasawa M., Ujiie S.** New liquid crystal materials with a terminal alkyl sulfonic acid unit. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2006. V. 451. N 1. P. 121–126. DOI: 10.1080/154214091002326.
- Yu Q., Zhao Zh., Tan S.** Preparation and proton conduction in liquid crystals containing sulfonic acid moiety. *Emerg. Mater. Res.* 2018. V. 7. N 4. P. 218–222. DOI: 10.1680/jemmr.17.00071.
- Zhang B.-Y., Meng F.-B., Zang B.-L., Hu J.-Sh.** Liquid-Crystalline Elastomers Containing Sulfonic Acid Groups. *Macromolecules.* 2003. V. 36. P. 3320–3326. DOI: 10.1021/ma021333e.
- Martinez-Felipe A., Lu Z., Henderson P. A., Picken S. J., Norder B., Imrie C. T., Ribes-Greus A.** Synthesis and characterisation of side chain liquid crystal copolymers containing sulfonic acid groups. *Polymer.* 2012. V. 53. P. 2604e2612. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.02.029.
- Chow C.-F., Roy V.A.L., Ye Z., Lam M.H.W., Lee C.S., Lau K.C.** Novel high proton conductive material from liquid crystalline 4-(octadecyloxy)phenylsulfonic acid. *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 6245–6249. DOI: 10.1039/C0JM00523A.
- Lugger S.J.D., Houben S.J.A., Foelen Y., Debije M.G., Schenning A.P.H.J., Mulder D.J.** Hydrogen-Bonded Supramolecular Liquid Crystal Polymers: Smart Materials with Stimuli-Responsive, Self-Healing, and Recyclable Properties. *Chem. Rev.* 2022. V. 122. N 5. P. 4946–4975. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00330.
- Kato T., Uchida J., Ichikawa T., Soberats B.** Functional liquid-crystalline polymers and supramolecular liquid crystals. *Polym. J.* 2018. V. 50. P. 149–166. DOI: 10.1038/pj.2017.55.
- Liu B., Yang T., Mu X., Mai Z., Li H., Wang Y., Zhou G.** Smart Supramolecular Self-Assembled Nanosystem: Stimulus-Responsive Hydrogen-Bonded Liquid Crystals. *Nanomaterials.* 2021. V. 11. N 2. P. 448. DOI: 10.3390/nano11020448.
- Paleos C.M., Tsiourvas D.** Supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals. *Liquid Crystals.* 2001. V. 28. N 8. P. 1127–1161. DOI: 10.1080/02678290110039516.
- Fedorov M.S., Filippov A.A., Filippov I.A., Giricheva N.I., Syrбу 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.
- Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pechnikova N.L., Shilov I.V., Lyubimtsev A.V., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Synthesis, properties, and applications of supramolecular liquid crystal materials and acrylamide porphyrin polymers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 7. P. 31–51. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6832j.
- Kapernaum N., Lange A., Ebert M., Grunwald M.A., Haegel Ch., Marino S., Zens A., Taubert A., Giesselmann F., Laschat S.** Current topics in ionic liquid crystals. *ChemPlusChem.* 2022. V. 87. P. e202100397. DOI: 10.1002/cplu.202100397.
- Goossens K., Lava K., Bielawski Ch. W., Binnemans K.** Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials. *Chem. Rev.* 2016. V. 116. N 8. P. 4643–4807. DOI: 10.1021/cr400334b.
- Binnemans K.** Ionic Liquid Crystals. *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 4148–4204. DOI: 10.1021/cr0400919.
- Chand D., Wilk-Kozubek M., Smetana V., Mudring A.-V.** Alternative to the popular imidazolium ionic liquids: 1,2,4-triazolium ionic liquids with enhanced thermal and chemical stability. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 19. P. 15995–16006. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b02437.
- Haramoto Y., Koide S., Okubo Y., Nanasawa M., Ujiie S.** New liquid crystal materials with a terminal alkyl sulfonic acid unit. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2006. V. 451. N 1. P. 121–126. DOI: 10.1080/154214091002326.
- Yu Q., Zhao Zh., Tan S.** Preparation and proton conduction in liquid crystals containing sulfonic acid moiety. *Emerg. Mater. Res.* 2018. V. 7. N 4. P. 218–222. DOI: 10.1680/jemmr.17.00071.
- Zhang B.-Y., Meng F.-B., Zang B.-L., Hu J.-Sh.** Liquid-Crystalline Elastomers Containing Sulfonic Acid Groups. *Macromolecules.* 2003. V. 36. P. 3320–3326. DOI: 10.1021/ma021333e.
- Martinez-Felipe A., Lu Z., Henderson P. A., Picken S. J., Norder B., Imrie C. T., Ribes-Greus A.** Synthesis and characterisation of side chain liquid crystal copolymers containing sulfonic acid groups. *Polymer.* 2012. V. 53. P. 2604e2612. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.02.029.
- Chow C.-F., Roy V.A.L., Ye Z., Lam M.H.W., Lee C.S., Lau K.C.** Novel high proton conductive material from liquid crystalline 4-(octadecyloxy)phenylsulfonic acid. *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 6245–6249. DOI: 10.1039/C0JM00523A.

16. **Иванов С.Н., Гиричева Н.И., Федоров М.С., Меньшикова И.А., Нуркевич Т.В., Тарасова Е.Г.** Электронные эффекты функциональных групп в молекулах орто-нитрозамещенных бензолсульфоновой кислоты по результатам НБО-анализа. *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. № 4. С. 626–632. DOI: 10.7868/S0044453713040122.
17. **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.
18. **Furniss B.S., Hannaford A.J., Smith P.W.G., Tatchell A.R.** In: Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. England: Longman Scientific and Technical, Essex. 1989. 1014 p.
19. **Иванов С.Н., Гиричева Н.И., Нуркевич Т.В., Федоров М.С.** Энергии газофазного депротонирования нитрозамещенных бензолсульфоновой и бензойной кислот. Роль конформационной изомерии сульфокислот. *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 4. С. 647–652. DOI: 10.7868/S0044453714040128.
20. **Koppel I.A., Burk P., Koppel I., Sonoda T., Mishima M.** Gas-Phase Acidities of Some Neutral Brønsted Superacids: A DFT and ab Initio Study. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 5114–5124. DOI: 10.1021/ja0000753.
21. **Shubin L., Schauer C.K., Pedersen L.G.** Molecular acidity: A quantitative conceptual density functional theory description. *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. P. 164107. DOI: 10.1063/1.3251124.
22. **Koppel I.A., Taft R.W.** The Gas-Phase Acidities of Very Strong Neutral Brønsted Acids. *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 3047–3057. DOI: 10.1021/ja00086a038.
23. **McAdam C.J., Simpson J.** 4-(Dimethylamino)pyridinium 4-toluenesulfonate. *Acta Cryst.* 2008. V. 64. P. 627–628. DOI: 10.1107/S1600536808004856.
24. **Chen G., Xu W., Yang Z., Fan Z.** Pyridinium 4-(trifluoro-meth-yl)benzene-sulfonate. *Acta Cryst.* 2009. V. 65. P. 1797. DOI: 10.1107/S1600536809025835.
25. **Chang M.-Y., Lin C.-H., Chen Y.-L., Hsu R.-T., Chang C.-Y.** Pd₂(dba)₃-promoted synthesis of 3-N-substituted 4-aryl-1,2,3,6-tetrahydropyridine. *Tetrahed. Lett.* 2010. V. 51. N 37. P. 4886–4889. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.07.043.
26. **Fedorov M.S., Giricheva N.I., Syrбу S.A., Belova E.A., Filippov I.A., Kiselev M.R.** New supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals based on 4-alkylbenzenesulfonic acids and 4-pyridyl 4'-alkyloxybenzoates: Quantum chemical modeling and mesomorphic properties. *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1244. P. 130890. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130890.
27. **Efremova E.I., Kudryashova Z.A., Nosikova L.A., Shiryayev A.A., Syrбу S.A., Chernyshev V.V.** Study of phase behavior in system of linear hydrogen-bonded carboxylic acid homologues. *Phase Transit.* 2015. V. 88. N 5. P. 503–512. DOI: 10.1080/01411594.2014.989227.
28. **Wu L.-C., Chen C.-C., Lin C.-H.** Synthesis and Thermal Characteristic of Liquid Crystalline Polyoxetane Containing Trans-Stilbene Side Group. *Polymers.* 2020. V. 12. P. 185. DOI: 10.3390/polym12010185.
29. **Niezgoda I., Jaworska J., Pocięcha D., Galewski Z.** The kinetics of the E-Z-E isomerisation and liquid-crystalline properties of selected azobenzene derivatives investigated by the prism of the ester group inversion. *Liquid Crystals.* 2015. V. 42. N 8. P. 1148–1158. DOI: 10.1080/02678292.2015.1031198.
30. **Meddeb B., Salah M.B., Zghal S., Hamadi N.B., Guesmi A., Arfaoui Y., Hbaieb S., Soltani T.** Hydrogen-bonded liquid crystal complexes: A comprehensive study of structure, behaviour and potential applications. *J. Molec. Liq.* 2024. V. 395. P. 123838. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123838.
16. **Ivanov S.N., Giricheva N.I., Fedorov M.S., Men'shikova I.A., Nurkevich T.V., Tarasova E.G.** Electronic effects of the functional groups in ortho-Nitrobenzenesulfonic acids on the results of NBO analysis. *Russ. J. Phys. Chem.* 2013. V. 87. P. 608–614. DOI: 10.1134/S0036024413040122.
17. **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.
18. **Furniss B.S., Hannaford A.J., Smith P.W.G., Tatchell A.R.** In: Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. England: Longman Scientific and Technical, Essex. 1989. 1014 p.
19. **Ivanov S.N., Giricheva N.I., Nurkevich T.V., Fedorov M.S.** Energies of the Gas-Phase Deprotonation of Nitro-Substituted Benzenesulfonic and Benzoic Acids: The Role of the Conformation Isomerism of Sulfonic Acids. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 88. P. 667–672. DOI: 10.1134/S0036024414040104.
20. **Koppel I.A., Burk P., Koppel I., Sonoda T., Mishima M.** Gas-Phase Acidities of Some Neutral Brønsted Superacids: A DFT and ab Initio Study. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 5114–5124. DOI: 10.1021/ja0000753.
21. **Shubin L., Schauer C.K., Pedersen L.G.** Molecular acidity: A quantitative conceptual density functional theory description. *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. P. 164107. DOI: 10.1063/1.3251124.
22. **Koppel I.A., Taft R.W.** The Gas-Phase Acidities of Very Strong Neutral Brønsted Acids. *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 3047–3057. DOI: 10.1021/ja00086a038.
23. **McAdam C.J., Simpson J.** 4-(Dimethylamino)pyridinium 4-toluenesulfonate. *Acta Cryst.* 2008. V. 64. P. 627–628. DOI: 10.1107/S1600536808004856.
24. **Chen G., Xu W., Yang Z., Fan Z.** Pyridinium 4-(trifluoro-meth-yl)benzene-sulfonate. *Acta Cryst.* 2009. V. 65. P. 1797. DOI: 10.1107/S1600536809025835.
25. **Chang M.-Y., Lin C.-H., Chen Y.-L., Hsu R.-T., Chang C.-Y.** Pd₂(dba)₃-promoted synthesis of 3-N-substituted 4-aryl-1,2,3,6-tetrahydropyridine. *Tetrahed. Lett.* 2010. V. 51. N 37. P. 4886–4889. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.07.043.
26. **Fedorov M.S., Giricheva N.I., Syrбу S.A., Belova E.A., Filippov I.A., Kiselev M.R.** New supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals based on 4-alkylbenzenesulfonic acids and 4-pyridyl 4'-alkyloxybenzoates: Quantum chemical modeling and mesomorphic properties. *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1244. P. 130890. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130890.
27. **Efremova E.I., Kudryashova Z.A., Nosikova L.A., Shiryayev A.A., Syrбу S.A., Chernyshev V.V.** Study of phase behavior in system of linear hydrogen-bonded carboxylic acid homologues. *Phase Transi.* 2015. V. 88. N 5. P. 503–512. DOI: 10.1080/01411594.2014.989227.
28. **Wu L.-C., Chen C.-C., Lin C.-H.** Synthesis and Thermal Characteristic of Liquid Crystalline Polyoxetane Containing Trans-Stilbene Side Group. *Polymers.* 2020. V. 12. P. 185. DOI: 10.3390/polym12010185.
29. **Niezgoda I., Jaworska J., Pocięcha D., Galewski Z.** The kinetics of the E-Z-E isomerisation and liquid-crystalline properties of selected azobenzene derivatives investigated by the prism of the ester group inversion. *Liquid Crystals.* 2015. V. 42. N 8. P. 1148–1158. DOI: 10.1080/02678292.2015.1031198.
30. **Meddeb B., Salah M.B., Zghal S., Hamadi N.B., Guesmi A., Arfaoui Y., Hbaieb S., Soltani T.** Hydrogen-bonded liquid crystal complexes: A comprehensive study of structure, behaviour and potential applications. *J. Molec. Liq.* 2024. V. 395. P. 123838. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123838.

Поступила в редакцию (Received) 10.04.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 16.04.2024