

УДК 544.25

Е. В. Яшкова¹, А. А. Насибулин¹, Т. Г. Волкова¹, М. Р. Киселев³,
Ю. В. Соболева¹, С. А. Сырбу¹, А. В. Захряпа², В. Б. Рогожин²,
С. Г. Полушин², А. В. Комолкин², М. В. Ключев¹

**ИЗУЧЕНИЕ МЕЗОМОРФИЗМА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
n-(N-ГЛЮКОЗИЛИДЕН)АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

**STUDY OF MESOMORPHISM OF ESTERS OF
p-(N-GLUCOSYLIDEN)AMINO BENZOIC ACID**

¹Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: tgvolkova@yandex.ru, LSD2point@yandex.ru

²Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1.

E-mail: polushin@land.ru, komolkin@nmr.phys.spbu.ru

³УРАН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина,
119071 Москва, пр. Ленинский, 31. E-mail: kisselev@phyche.ac.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований мезоморфных свойств сложных эфиров n-(N-глюкозилиден)аминобензойной кислоты методами поляризационной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, диэлькометрии и электрического двойного лучепреломления.

Ключевые слова: основания Шиффа, мезоморфные свойства, диэлектрическая проницаемость, эффект Керра.

Mesomorphic properties of esters of p-(N-glucozyliden)aminobenzoic acid were studied by the methods of polarization microscopy, differential scanning calorimetry, dielcometry and electric birefringence (Kerr effect).

Key words: Schiff bases, mesomorphic properties, dielectric permittivity, Kerr effect.

Несмотря на солидный возраст исследований жидких кристаллов (ЖК) [1], интерес к ним растет в связи с открывающимися возможностями использования новых структур и фаз в современных областях нано-, биотехнологий [2], а не только в оптике. Супрамолекулярные структуры, образованные новыми органическими молекулами не только «традиционной» стержнеобразной формы, но и бананообразной [3], кирпичеобразной [4], проявляют термотропный мезоморфизм. Не ослабевают интерес исследователей и к азометинам [5]. Важной для проявления новых свойств жидких кристаллов является возможность образования водородных связей [6, 7]. В этой связи актуальными являются исследования мезоморфных свойств новых веществ, содержащих большое число фрагментов, способных образовывать водородные связи.

Целью настоящей работы является изучение мезоморфных свойств сложных эфиров n-(N-глюкозилиден)аминобензойной кислоты с нормальным и разветвленным строением углеродного радикала сложноэфирной группы, содержащим от 1 до 9 атомов углерода (рис. 1).

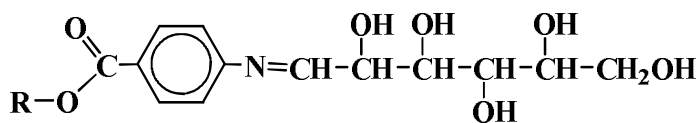


Рис. 1. Исследуемые сложные эфиры *p*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты. *R* – алифатический радикал с линейным и разветвленным строением, содержащий от 1 до 9 атомов углерода

Строение молекул исследуемых сложных эфиров *p*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты, имеющих короткий центральный фрагмент и гибкие (подвижные) терминальные группы, не совсем соответствует традиционному строению мезогенных молекул каламитиков. Форма подобных молекул с учетом их вращения вокруг длинной молекулярной оси в первом приближении имеет цилиндрическую симметрию [8].

Традиционно структуры мезогенов подобного типа принято рассматривать фрагментарно [9]. Соответствующая схема мезогена представлена на рис. 2.

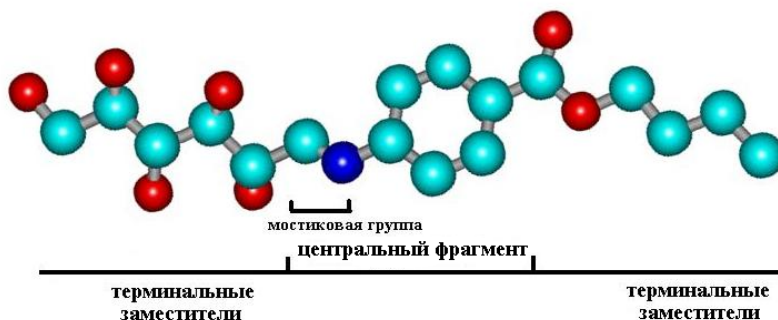


Рис. 2. Строение *n*-бутилового эфира *p*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты

Молекулы изучаемого гомологического ряда состоят из центрального фрагмента (остова) молекулы, включающего азометиновую группу $-N=CH-$, и заместителей различной химической природы.

Температуры фазовых переходов мезоморфных соединений изучали методом поляризационной термомикроскопии на поляризационном микроскопе «ПОЛАМ Р 211» с термостоликом. Явление мезоморфизма наблюдалось у гомологов с линейным строением радикалов у карбоксильной группы с числом атомов углерода 4, 5, 9. Бутиловый эфир *p*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты (БЭГПАБК) проявил энантиотропный мезоморфизм с сильным эффектом переохлаждения. Температура фазового перехода из кристаллической фазы в мезофазу составляет 54 °С, а из жидкокристаллической фазы в кристаллическую – 30 °С. Существование мезофазы у пентилового и нонилового эфиров *p*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты методом поляризационной термомикроскопии обнаружить не удалось.

Явление мезоморфизма БЭГПАБК подтверждено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 3). Тем же методом было обнаружено существование мезофазы у пентилового и нонилового эфиров *p*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты (таблица).

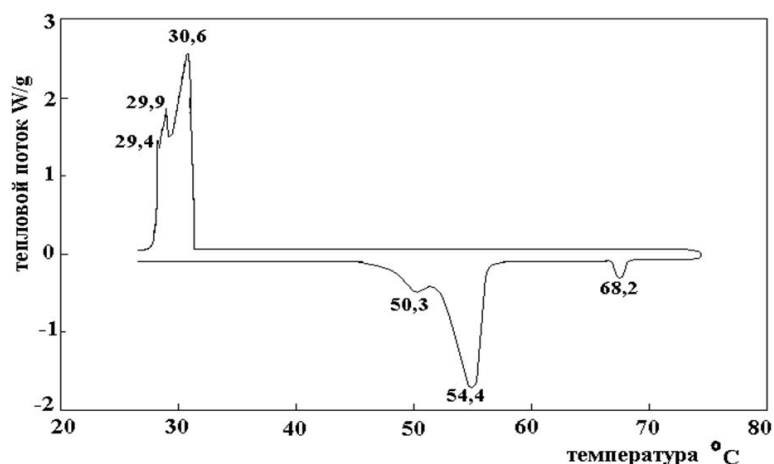


Рис. 3. Кривые ДСК БЭГПАБК в режиме охлаждения и нагревания

Таблица

Температуры фазовых переходов исследуемых мезогенов

Формула и название мезогена	T ф.п.
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{-O-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-N=CH-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$ бутиловый эфир <i>n</i> -(<i>N</i> -глюкозилиден)аминобензойной кислоты	Cr • 50,30 °C • Mes1 • 54,40 °C • Mes2 • 68,20 °C • Iso Iso • 30,60 °C • Mes1 • 29,90 °C • Mes2 • 29,40 °C • Cr
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{-O-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-N=CH-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$ пентильный эфир <i>n</i> -(<i>N</i> -глюкозилиден)аминобензойной кислоты	Cr • 50,30 °C • Iso Iso • 19,56 °C • Mes • 20,06 °C • Cr
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{-O-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-N=CH-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$ нонильный эфир <i>n</i> -(<i>N</i> -глюкозилиден)аминобензойной кислоты	Cr • 66,72 °C • Mes • 67,31 °C • Iso Iso • 37,04 °C • Mes1 • 34,97 °C • Mes2 • 16,59 °C • Cr

Полученные результаты (табл.) подтверждают наличие жидкокристаллических переходов в интервалах температур, близких к температурам, полученным методом поляризационной термомикроскопии в случае бутилового эфира *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты. В случае пентилового и нонилового эфиров *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты существование мезофазы находится в интервале температур приблизительно 0,5 °C, поэтому методом поляризационной термомикроскопии установить ее наличие не удалось.

Для БЭГПАБК диэлектрическим (мостовым) методом была изучена анизотропия диэлектрической проницаемости. Измерение диэлектрической проницаемости исследуемых мезогенов проводили мостовым методом (измеритель иммитанса E7-15

на частоте 1000 Гц). Ориентацию ЖК осуществляли постоянным магнитным полем напряженностью 450 мТл. Измерение диэлектрической проницаемости индивидуальных ЖК проводили на термостатируемой с точностью 0,1 °С ячейке, представляющей собой плоский конденсатор с диаметром электродов 5,32 мм и расстоянием между ними 0,24 мм. Определение диэлектрической проницаемости проводили при напряжении на ячейку 1,2 В. Эксперимент проводили в режимах охлаждения (рис. 4) и нагревания (рис. 5, а, б). Погрешность определения диэлектрической проницаемости не превышала $\pm 0,01$.

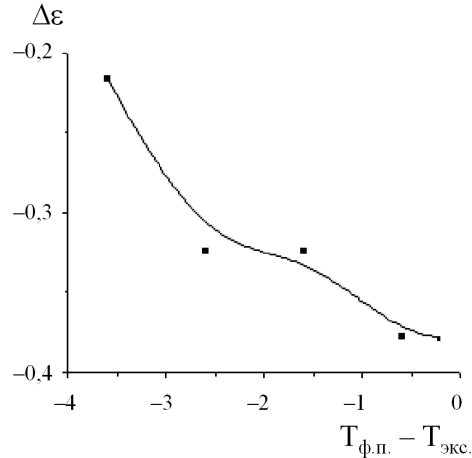


Рис. 4. Зависимость диэлектрической анизотропии от приведенной температуры в области существования мезофазы для БЭГПАБК в режиме охлаждения

Из полученных экспериментальных данных следует, что исследуемое соединение в режиме охлаждения обладает небольшой отрицательной анизотропией ($\Delta\epsilon = 0,16$), величина которой с ростом температуры увеличивается.

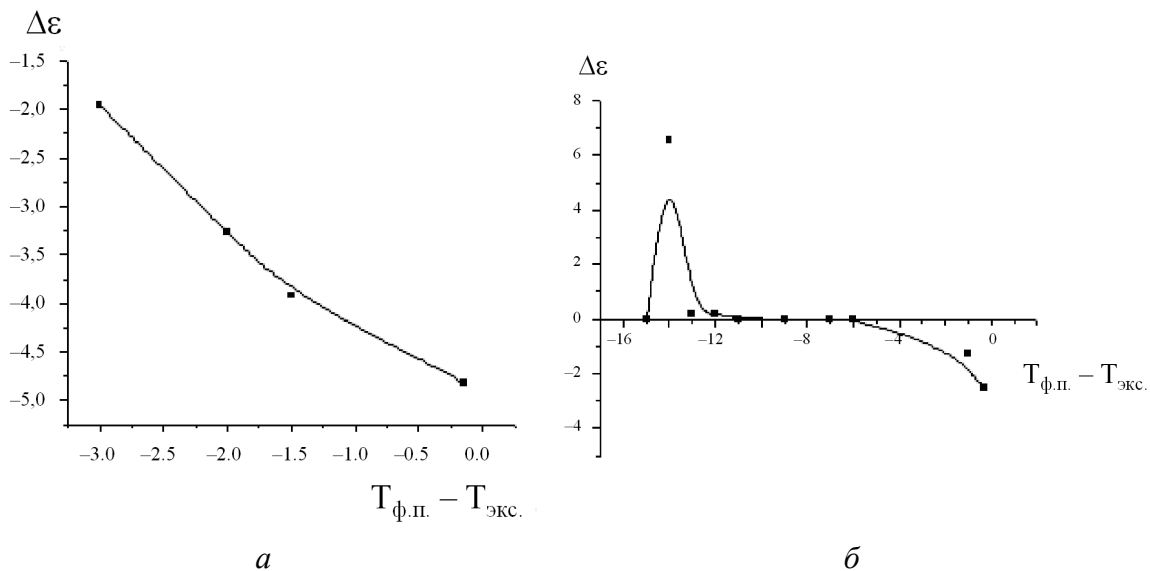


Рис. 5. Зависимость диэлектрической анизотропии от приведенной температуры в области существования мезофазы для БЭГПАБК в режиме нагревания. а – мезофаза 1, б – мезофаза 2

Согласно полученным данным, в области существования мезофазы 1 (рис. 5, а) наблюдается отрицательная диэлектрическая анизотропия, величина которой по мере продвижения вглубь фазы увеличивается по абсолютному значению. В области существования мезофазы 2 (рис. 5, б) диэлектрическая анизотропия характеризуется сменой знака и ростом значения величины $\Delta\varepsilon$. По мере продвижения вглубь мезофазы диэлектрическая анизотропия меняет свой знак с отрицательного на положительный, достигая максимального значения при $T_{\text{приведенная}} = -14$ °С ($\Delta\varepsilon = 6,61$) вблизи перехода в изотропный расплав.

Для определения характера фазовых превращений в ряду из шести сложных эфиров *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты нами были выполнены исследования эффекта Керра в изотропном расплаве этих образцов. Эффект Керра – электрооптический эффект, заключающийся в том, что под действием электрического поля в изотропной среде, в том числе в изотропножидкой фазе жидкокристаллических веществ, появляется индуцированное двойное лучепреломление Δn , пропорциональное квадрату напряженности электрического поля: $\Delta n = KE^2$ (закон Керра). Постоянная Керра (*K*) является физической характеристикой вещества, зависящей от таких молекулярных свойств, как дипольные моменты молекул и их оптическая и электрическая анизотропии. В то же время очень важную роль играет молекулярная упаковка. В конденсированной фазе вследствие плотной молекулярной упаковки существует сильное межмолекулярное взаимодействие, благодаря которому жидкости присущ ближний ориентационный порядок. В результате появляется кооперация, взаимная согласованность ориентации молекул во внешнем поле. Кооперативная реакция на внешнее поле приводит к увеличению абсолютной величины постоянной *K* и является причиной характерной температурной зависимости:

$$K = \frac{A}{(T - T^*)^\gamma} . \quad (1)$$

Здесь *A* включает в себя молекулярные характеристики вещества и параметры среды, T^* в теории Ландау – Де Жена [10] является предельной температурой существования изотропной фазы, показатель γ равен единице. Из выражения (1) ясно, что в изотропной фазе вблизи фазового перехода в жидкокристаллическое состояние величина *K* резко увеличивается, это принято называть предпереходным явлением. Указанная температурная зависимость постоянной Керра не ограничивается предпереходной областью температур и распространяется на изотропную фазу. Согласно теории, зависимость $1/K$ от *T* аппроксимируется отрезком прямой линии, пересекающей ось температур в точке T^* . Величина T^* для нематиков очень близка к величине температуры просветления T_c , разность $\Delta T = T_c - T^*$ равна примерно одному градусу. Для смектиков эта разность больше и лежит в интервале от 1 до 10 градусов. Максимальные значения ΔT наблюдаются у структурно сложных смектиков типа смектических карбосилановых дендримеров 4-й генерации, образованных очень большими разветвленными молекулами, для них эта величина достигала 30—40 градусов [11].

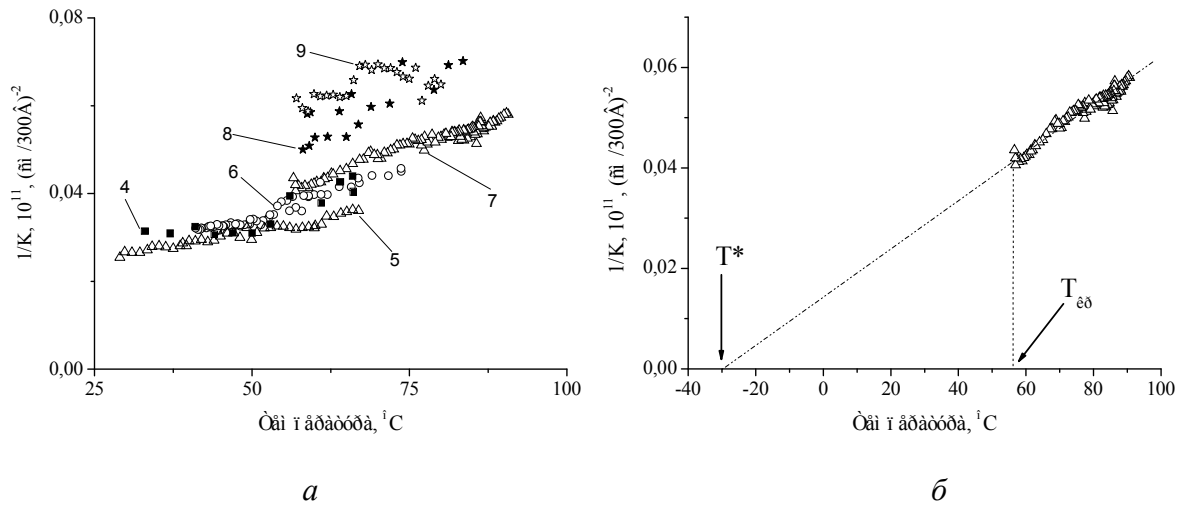


Рис. 6. Температурная зависимость обратной постоянной Керра для изотропных расплавов исследованных веществ.

a – данные для сложных эфиров n -(N -глюкозилиден)аминобензойной кислоты.

Цифры у кривых от 4 до 9 соответствуют числу атомов углерода в алифатической цепочке;

б – на примере n -гептилового эфира n -(N -глюкозилиден)аминобензойной кислоты показано различие T^* и $T_{\text{кр}}$ (пояснения даны в тексте)

Измерения эффекта Керра выполняли с использованием импульсного прямоугольного электрического поля напряженностью до $1,5 \times 10^3$ В/см с длительностью импульса до 10 мс при частоте импульсов 2 Гц. Использовалась компенсационная методика измерения двулучепреломления с применением модулятора эллиптической поляризации света. Постоянная Керра при каждой температуре измерялась в равновесных термодинамических условиях после термостатирования образца в течение 10 минут. Полученные электрооптические данные показаны на рис. 6, *a*, где видно, что температурные зависимости для всех веществ имеют качественно сходный характер. Наблюдается систематическое изменение величины K от образца к образцу как результат изменения степени анизотричности молекул при удлинении алифатической цепочки. Из графика видна склонность к переохлаждению у гомологов с короткой алифатической цепью (номера 4, 5 и 6). На рисунке 6, *б* приведены электрооптические данные n -гептилового эфира n -(N -глюкозилиден)аминобензойной кислоты с необходимыми построениями. В координатах $1/K$ от T экспериментальные точки аппроксимированы отрезком прямой линии. Продолжение отрезка до оси X позволяет определить температуру T^* для данного вещества, которая равна -30°C . Она отличается почти на 90° от критической температуры $T_{\text{кр}} = 56^{\circ}\text{C}$, при которой изотропный расплав переходит в другое фазовое состояние. Температура перехода $T_{\text{кр}}$ фиксировалась непосредственно в ячейке Керра как температура, при которой образец становился непрозрачным для лазерного луча. Если предположить, что температура $T_{\text{кр}}$ является температурой перехода изотропная фаза – жидкий кристалл, т. е. $T_{\text{кр}}$ тождественна T_c , то можно определить величину ΔT для исследованного образца. Оказывается, что для наблюдаемого фазового перехода разность температур $\Delta T = T_c - T^*$ существенно выше тех значений ΔT , которые характерны для типичных переходов изотропная фаза – нематик и изотропная фаза – смектик. Подобное заключение справедливо для всех исследованных образцов. По сути

это означает, что в исследованных образцах ближний порядок в изотропной фазе не успевает значительно вырасти к моменту достижения температуры $T_{кр}$. Следовательно, условия для перехода в жидкокристаллическую фазу с дальним ориентационным порядком отсутствуют. Таким образом, из электрооптических данных следует, что при охлаждении изотропного расплава исследованных веществ фазовый переход должен происходить, вероятнее всего, в твердую кристаллическую фазу.

Интересно отметить, что в работе [12] проведено изучение динамики отдельных фрагментов мезогенных молекул – представителей гомологического ряда *n-n'*-алкилоксибензилиден-*n'*-толуидинов. В кристаллической форме мезогенов установлено существование фазы (фракции молекул) с высокой вращательной и трансляционной подвижностью (время корреляции $\tau_c \approx 10^{-8}$ с). Это динамически разупорядоченная фаза может появляться в области отрицательных температур, например при -40 °С для *n*-октилокси-*n'*-цианобифенила.

Относительное количество подвижной фазы увеличивается с ростом температуры и достигает максимума вблизи фазового перехода. Например, доля соответствующей фазы вблизи перехода из кристаллической в смектическую А фазу *n*-октилокси-*n'*-цианобифенила близка к 100 %. Можно полагать, что причиной появления динамически разупорядоченной фазы является ориентационная дефектность цепочечных образований кристаллов с появлением локальных областей пониженного межмолекулярного взаимодействия. «Степень дефектности» растет с температурой и существенно влияет на формирование мезофаз.

У исследуемых соединений можно также предположить наличие динамически разупорядоченных фаз, обнаруженных методом ДСК, перед переходом в кристаллическую фазу.

Таким образом, найдены признаки мезоморфизма у некоторых гомологов сложных эфиров *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты, однако это не согласуется с результатами электрооптических исследований изотропной фазы. Поведение данных соединений нестандартное и ранее не описывалось в литературе. Неоднозначность полученных результатов свидетельствует о необходимости проведения дальнейших исследований фазового поведения изученных соединений.

Работа выполнена в рамках Проекта Министерства образования и науки «Синтез и исследование свойств практически значимых аминов и их функциональных производных с использованием катализаторов на основе углеродных наноматериалов» в УНК «Химическая физика», частично поддержана внутренним грантом Санкт-Петербургского государственного университета, электрооптические исследования проведены при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00831-а.

Список используемой литературы

1. Demus D. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011. Vol. 542. Special Issue: SI. P. 3—15. (DOI: 10.1080/15421406.2011.569476)
2. Jan P. F. Lagerwall, Giusy Scalia // Current Applied Physics. 2012. Vol. 12. P. 1387—1412.
3. Champagne B., Guthmuller J., Perreault F. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116, № 13. P. 7552—7560.
4. Schiller P., Schlacken H. // Liquid Crystals. 1998. Vol. 24, № 4. P. 619—626.

- ~~~~~
5. *Hussein M. A., Abdel-Rahman M. A., Asiri A. M., Alamry Kh. A., Aly K. I.* // *Designed Monomers and Polymers*. 2012. Vol. 15, № 5. P. 431—463. (DOI 10.1080/1385772X.2012.688325).
 6. *Uchida Y., Suzuki K., Tamura R.* // *J. Phys. Chem. B*. 2012. Vol. 116, № 32. P. 9791—9795.
 7. *Deebika B., Balamurugan S., Kannan P.* // *Journal of Polymer Research*. 2012. Vol. 19, № 7. P. 9920.
 8. *Brown G. H.* // *Chem. Stos.* 1984. Vol. 28, № 3/4. P. 351—356.
 9. *Усольцева Н. В., Аконова О. Б. и др.* Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с. С. 21—24.
 10. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М. : Мир, 1977. 400 с.
 11. *Полушин С. Г., Рогожин В. Б., Рюмцев Е. И., Лезов А. В.* // *Журн. физ. химии*. 2006. Т. 80, № 7. С. 1164—1169.
 12. *Чуваев В. Ф., Родникова М. Н., Киселев М. Р., Сырбу А. А., Сырбу С. А.* // *Журн. неорг. химии*. 2010. Т. 55, № 12. С. 2070—2077.

Поступила в редакцию 16.10.2012 г.