

УДК 547.583.66

В. В. Быкова, Г. А. Ананьева, Н. В. Усольцева

**МЕЗОМОРФИЗМ МНОГОКОЛЬЧАТЫХ ДИАМИНОВ
С 2,3,4-ТРИАЛКИЛОКСИБЕНЗОЛОМ**

**MESOMORPHISM OF POLYCYCLIC DIAMINES
WITH 2,3,4-TRIALKYLOXYBENZENE**

Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов,
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

С целью изучения влияния структуры на мезоморфные свойства исследованы мезоморфные и люминесцентные свойства ряда новых соединений на основе многокольчатых диаминов с 2,3,4-триалкилоксибензолом. Мезоморфные свойства изучены методом поляризационной микроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование спектрально-люминесцентных свойств не дало положительных результатов.

Ключевые слова: многокольчатые диамины с 2,3,4-триалкилоксибензолом, мезоморфизм.

The mesomorphic and luminescent properties of the new compounds based on polycyclic diamines with 2,3,4-trialkyloxybenzene were studied to know the structure influence on mesomorphic properties. The mesomorphic properties were studied by polarizing microscopy method and differential scanning calorimetry (DSC). The investigation of spectral-luminescent properties had no positive result.

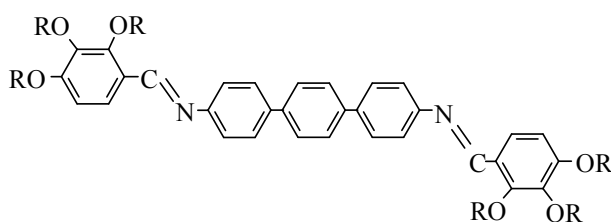
Key words: polycyclic diamines with 2,3,4-trialkyloxybenzene, mesomorphism.

Создание и изучение свойств новых веществ и материалов является одной из важнейших задач для научно-технического прогресса, стоящих перед учеными. Для решения этой задачи существенную роль играет изучение жидкокристаллического состояния, которому в настоящее время уделяют большое внимание. Интерес к исследованию жидкокристаллического состояния вещества связан с развитием общей теории конденсированных сред, с важностью жидкокристаллических структур для молекулярной биологии и выявившимися интересными практическими применениями жидких кристаллов в технике, промышленности и медицине. Важна и интересна способность таких кристаллов менять свои свойства и характеристики под влиянием внешних воздействий: электромагнитного излучения, электрического и магнитного полей, температуры и давления.

Трудно назвать отрасль промышленности, где бы внедрение жидкокристаллических веществ не оказалось целесообразным. Разработаны жидкокристаллические оптические модуляторы, приборы ночного видения, цифровые табло, буквенно-цифровые индикаторы. Жидкие кристаллы играют в области науки, техники, медицины не меньшую роль, чем полупроводники.

Мезофазы занимают промежуточное положение между жидкостями и твердыми телами, поэтому изучение их природы содействует углублению теории строения вещества, раскрывая его структурное многообразие. Также с точки зрения практического применения важны органические люминофоры – интенсивно светящиеся вещества, обладающие комплексом различных свойств [1]. Таким образом, исследование свойств веществ, находящихся в жидкокристаллическом состоянии, исследование взаимосвязи особенностей строения молекул с люминесценцией является весьма актуальным [2].

Нами проведена идентификация и исследованы мезоморфные и спектрально-люминесцентные свойства многокольчатых диаминов с 2,3,4-триалкилоксибензолом (рис. 1).



где **I** R = -C₈H₁₇

II R = -C₉H₁₉

Рис. 1. Структурные формулы многокольчатых диаминов с 2,3,4-триалкилоксибензолом (**I** и **II**)

Исследуемые соединения представляли собой порошкообразные вещества, окрашенные в желтый цвет. Индивидуальность веществ контролировалась данными элементного анализа (табл. 1), тонкослойной хроматографией на пластинах Silufol UV-245.

Таблица 1

Данные элементного анализа соединений **I** и **II**

№ п/п	Вычислено, %			Найдено, %		
	С	Н	Н	С	Н	Н
I	70,41	10,08	2,37	70,25	10,01	–
II	79,82	10,37	2,22	79,85	10,28	–

ИК-спектры снимались в области 400 – 4000 см⁻¹ на приборе Specord UV-80 в таблетках с КВг (рис. 2 и 3). На рис. 2 представлен ИК-спектр соединения **I**. Обнаружены полосы поглощения при 2954, 2920, 2850, 1622, 1584 см⁻¹. В интервале 2848 – 2960 см⁻¹ наблюдаются полосы, соответствующие валентным асимметричным и симметричным колебаниям связей СН-метильных и метиленовых групп. В области 1460 – 1480 см⁻¹ и 1384 – 1391 см⁻¹ присутствуют полосы, характеризующие асимметричные и симметричные деформационные колебания указанных групп. Сильное поглощение наблюдается в области 2800 – 3000 см⁻¹, характеризующие для алкокси групп -OC₈H₁₇, интенсивные полосы валентных колебаний азометиновой (-CH=N-) связи в области 1625 см⁻¹, атома кислорода (-O-) в области 1250 см⁻¹ 1,4-дизамещенных бензольных

колец в области 874 см^{-1} . Поглощение в области $1600 - 1500\text{ см}^{-1}$ в спектрах ароматических соединений проявляются в виде четырех полос $1621, 1584, 1495$ и 1405 см^{-1} .

ИК-спектр соединения **II** представлен на рис. 3 и аналогичен соединению **I**.

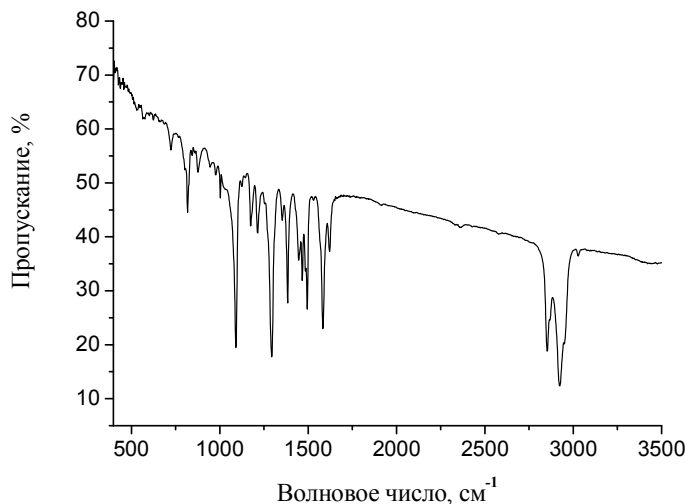


Рис. 2. ИК-спектр соединения **I**

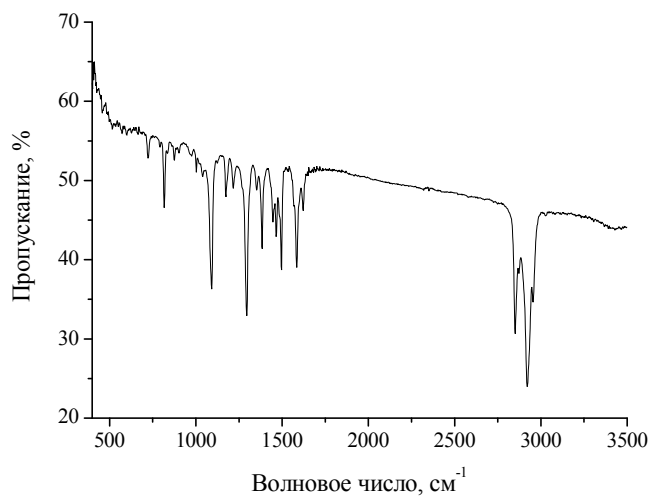


Рис. 3. ИК-спектр соединения **II**

Оптические исследования проводились методом поляризационной микроскопии. Термотропный мезоморфизм изучали, используя оптический термполяризационный микроскоп типа «Leitz Laborlux 12 Pol», снабженный термостойником «Mettler FP 82».

Исследование мезоморфных свойств показало, что соединения **I** и **II** обладают мезоморфными свойствами.

Соединение **I** проявляет термотропную фазу при нагревании (рис. 4)

Cr • $100,7\text{ °C}$ **N** • $145,0\text{ °C}$ **I**

и при охлаждении до комнатной температуры

I • $144,5\text{ °C}$ **N** • $91,3\text{ °C}$ **Cr**.

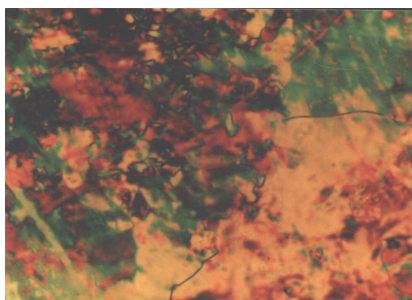


Рис. 4. Микрофотография текстуры термотропной мезофазы соединения **I** при нагревании, $T = 100,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, николи скрещены, $\times 250$. $R = -C_8H_{17}$

Соединение **II** формирует мезофазу при нагревании **Cr** • $72,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ **N** • $131,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ **I** (рис. 5), а при охлаждении **I** • $130,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ **N** • $62,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ **Sm** • $42,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ **Cr** (рис. 6).

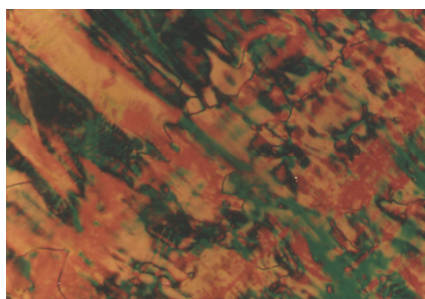


Рис. 5. Микрофотография текстуры термотропной фазы соединения **II** при нагревании, $T = 81,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, николи скрещены, $\times 250$. $R = -C_9H_{19}$

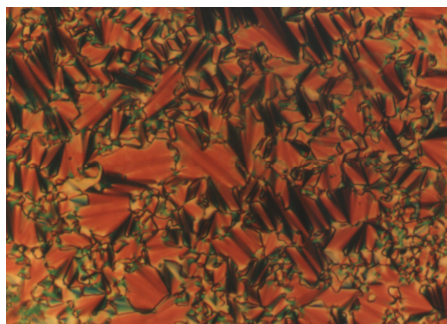


Рис. 6. Микрофотография текстуры термотропной фазы соединения **II** при охлаждении, $T = 64,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, николи скрещены, $\times 250$. $R = -C_9H_{19}$

Изучение мезоморфных свойств методом поляризационной микроскопии было дополнено исследованием с помощью ДСК на приборе DSC 200 PC/1/M/H Phox фирмы «NETZSCH», скорость нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Методом ДСК охарактеризованы температуры и энтальпии фазовых переходов изученных веществ.

На рис. 7 представлена кривая ДСК для соединения **II** при нагревании. На ней четко видны два пика. Первый пик ($T = 79,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) – достаточно острый и характеризуется значительным изменением энтальпии ($\Delta H = -45,78\text{ Дж/г}$). На этом основании можно сделать вывод о том, что при $T = 79,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит существенная структурная пере-

стройка. Исходя из данных термополяризационной микроскопии, это структурное изменение соответствует фазовому переходу из кристаллического состояния в жидкокристаллическое (нематическая фаза). Интенсивность второго пика ($T = 141,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) мала, по сравнению с первым, и он характеризуется очень небольшим изменением энтальпии ($\Delta H = -0,6733\text{ Дж/г}$). Этот факт позволяет сделать вывод о том, что при $T = 141,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит незначительная структурная перестройка. Визуально, методом термополяризационной микроскопии в этой температурной области зафиксирован фазовый переход из нематической фазы в изотроп.

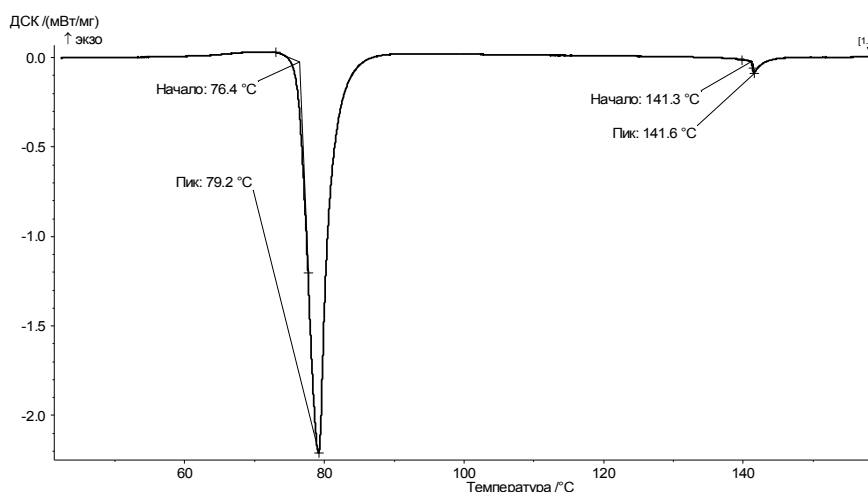


Рис. 7. Кривая ДСК для соединения при нагревании (скорость нагревания $10^{\circ}/\text{мин}$)

Кривая ДСК для соединения **II** при охлаждении представлена на рис. 8. Пик при $139,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ характеризуется небольшим изменением энтальпии ($\Delta H = -0,5963\text{ Дж/г}$) и соответствует фазовому переходу из изотропа в мезофазу (по данным, полученным визуально под микроскопом, это переход в нематическую фазу).

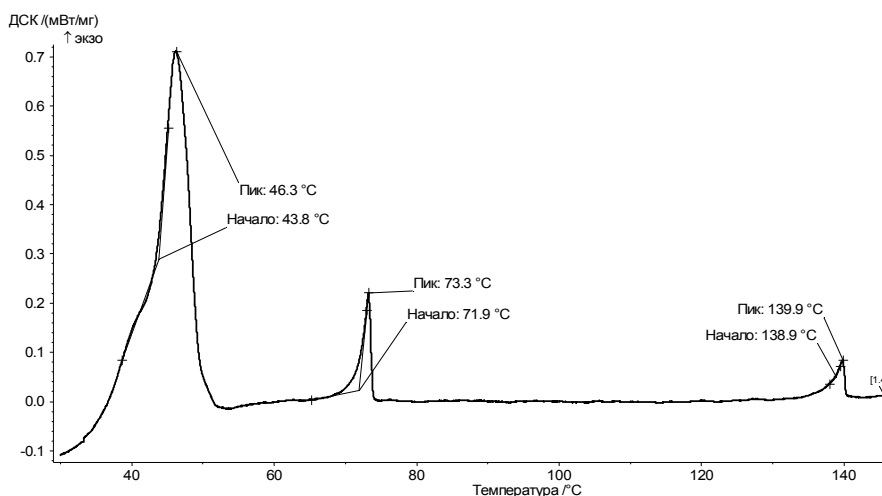


Рис. 8. Кривая ДСК для соединения при охлаждении (скорость охлаждения $10^{\circ}/\text{мин}$)

На кривой ДСК для соединения **II** при охлаждении отчетливо виден пик при $T = 73,3$ °С средней интенсивности. Он соответствует фазовому переходу, который сопровождается изменением энтальпии $\Delta H = 2,199$ Дж/г. В цикле нагрева на кривой ДСК в этой температурной области никаких текстурных изменений не было обнаружено. Поскольку изменение энтальпии также невелико, то можно предположить, что данный пик может отражать переход между двумя мезофазами. Методом термополяризационной микроскопии при охлаждении соединения **II** в этом температурном диапазоне был зафиксирован переход из нематической фазы в смектическую (ломаная веерная текстура). Т. о данные ДСК подтвердили наличие перехода внутри мезофазы при охлаждении. Третий пик ($T = 43,6$ °С) обладает высокой интенсивностью и характеризуется значительным изменением энтальпии ($\Delta H = 13,69$ Дж/г), что может свидетельствовать о принадлежности данного пика переходу между двумя фазами, внутренние структуры которых резко различаются. Этот пик соответствует фазовому переходу из жидкокристаллической фазы (смектической) в кристаллическую.

Межмолекулярное взаимодействие между растворителем и растворенным веществом оказывает существенное влияние на спектрально-люминесцентные свойства люминофоров, приводит к сдвигу полос в электронных спектрах после облучения УФ-лучами. Эти эффекты обычно наблюдаются в полярных растворителях и могут быть обусловлены влиянием всей массы растворителя на молекулу растворенного вещества. Например, ЭСП *n*-терфенила в диоксане имеет $\lambda_{\text{возб.}} = 313$ нм (рис. 9) [2].

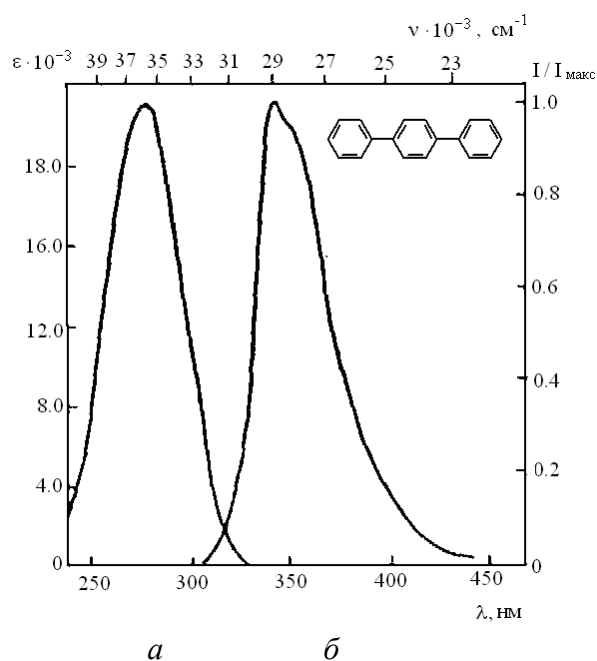


Рис. 9. ЭСП органического люминофора – *n*-терфенила в диоксане, $\lambda_{\text{возб.}} = 313$ нм:
а – до облучения, б – после облучения

С целью исследования спектрально-люминесцентных свойств были сняты электронные спектры поглощения соединения **I** в гексане в видимой области до и после облучения УФ-лучами. Смещения полосы поглощения в области $250 - 400$ см⁻¹ у соединения **I** после облучения УФ-лучами не добились.

Таким образом, с целью изучения влияния строения молекул на мезоморфные и люминесцентные свойства нами исследован мезоморфизм многокольчатых диаминов **I** и **II** с 2,3,4-триалкилоксибензолом методами поляризационной микроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии.

На основании данных, полученных методом поляризационной оптической микроскопии и ДСК, можно сделать вывод, что соединения **I** и **II** мезоморфны.

Полученные методом ДСК температуры фазовых переходов совпадают с температурами фазовых переходов полученных методом поляризационной микроскопии. Соединения **I** и **II** обладают термотропным мезоморфизмом при нагревании, формируя нематическую мезофазу с неширокой областью существования мезофазы.

Из литературы известно, что соединения с конденсированными ароматическими ядрами по химическому строению относятся к органическим люминофорам. Соединения **I** и **II** имеют конденсированные ароматические кольца и электронодонорные заместители, увеличивающие интенсивность свечения. Получить батохромный сдвиг пика поглощения у соединения **I** в гексане при облучении УФ-лучами не удалось.

Список литературы

1. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. Л. : Химия, 1976. С. 344.
2. Усольцева Н. В., Аكوпова О. Б., Быкова В. В. и др. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.

Поступила в редакцию 08.10.2010 г.