

УДК 543.544

*С. В. Блохина, М. В. Ольхович, А. В. Шарапова*

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
*n-n*-АЛКАНОИЛОКСИ-*n'*-НИТРОАЗОКСИБЕНЗОЛОВ**

**CALORIMETRIC STUDIES OF LIQUID CRYSTALLINE  
*p-n*-ALKANOYLOXY-*p'*-NITROAZOXYBENZENE**

Институт химии растворов РАН  
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

*Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены фазовые превращения жидкокристаллических гомологов ряда *n-n*-алканоилокси-*n'*-нитроазоксибензола, обладающих нематическим и смектическим мезоморфизмом. Получены фазовые диаграммы бинарных смесей мезогенов. Сформулированы требования к компонентам для создания низкоплавких жидкокристаллических композиций с максимальной областью существования мезофазы. Результаты эксперимента сопоставлены с данными расчетных методов.*

**Ключевые слова:** *термотропный мезоморфизм, калориметрия, фазовые диаграммы.*

*Phase transitions of liquid-crystalline homologues of *p-n*-alkanoyloxy-*p'*-nitroazoxybenzene possessing nematic and smectic mesomorphism were studied by differential scanning calorimetry. The phase diagrams of binary mixtures of the mesogens were obtained. Requirements for components to create new low-melting liquid-crystalline compositions with the widest range of mesophase existence were formulated. The empirical data were compared with the results obtained by calculations.*

**Key words:** *thermotropic mesomorphism, calorimetry, phase diagrams.*

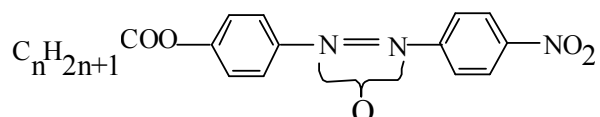
Развитие представлений о природе и энергии межмолекулярных взаимодействий полиморфных жидких кристаллов, образующих несколько фаз различной симметрии, весьма актуально, поскольку особенности их фазового поведения и ориентационной упорядоченности расширяют возможности практического использования жидкокристаллических систем, а также дают важную информацию для апробации молекулярно-статистических моделей [1]. Температуры и энтальпии фазовых переходов мезогенов относятся к основным физико-химическим характеристикам, на которых базируются все последующие исследования. Использование метода калориметрии для изучения жидких кристаллов осложнено зависимостью получаемых в эксперименте результатов от множества факторов, связанных с очисткой веществ, твердофазным полиморфизмом, существованием областей переохлаждения, стеклованием и т. д. В связи с этим данные по температурам и энтальпиям фазовых переходов жидких кристаллов указываются в справочной литературе согласно нескольким источникам [2, 3]. Следует отметить, что наибольший интерес представляют результаты изучения гомологических ря-

дов жидких кристаллов, так как позволяют выявить влияние отдельных фрагментов молекул на проявление мезоморфизма.

Целью настоящей работы являлось исследование мезоморфных гомологов ряда *n-n*-алканоилокси-*n'*-нитроазоксибензола методом дифференциальной сканирующей калориметрии и изучение фазовых равновесий в бинарных системах на их основе.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовались гомологи ряда *n-n*-алканоилокси-*n'*-нитроазоксибензола ( $n=3-9$ ) следующей структуры:



Методика синтеза, подтверждение строения и чистоты соединений приведены в работе [4]. Изучаемые мезогены представляют собой смеси изомеров, отличающиеся положением кислорода азоксигруппы по отношению к заместителям.

Температуры и энтальпии фазовых переходов мезогенов определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-2 фирмы «Perkin-Elmer» (США). Данные снимали в интервале температур от 310 до 400 К. В зависимости от условий опыта скорость нагревания составляла 2,5 или 10 К/мин. Прибор обеспечивал точность измерения температуры +0,1 К. Для каждого вещества эксперимент повторяли не менее трех раз. Максимальное отклонение средней величины энтальпии перехода от измерений отдельных опытов не превышало 3 %.

Построение фазовых диаграмм проводили с помощью поляризационного микроскопа «Leitz LaborLux 12 Pol» с нагревательным столиком «Mettler FP-82». Температуры фазовых переходов измеряли в циклах нагрева и охлаждения при скорости изменения температуры 0,5 К/мин. Точность измерения температуры 0,2 К.

### Обсуждение результатов

Результаты калориметрического эксперимента представлены в табл. 1. Наибольший эндотермический эффект соответствует переходу соединений из кристаллического состояния в мезоморфное.

Таблица 1

Температуры и энтальпии фазовых переходов *n-n*-алканоилокси-*n'*-нитроазоксибензолов

№	$C_n H_{2n+1}$	Температуры (К) и энтальпии (кДж/моль) фазовых переходов
I	$CH_3(CH_2)_2-$	C 366,1 (22,48) N 391,3 (0,21) I
II	$CH_3(CH_2)_3-$	C 356,5 (23,77) N 391,3 (0,29) I
III	$CH_3(CH_2)_4-$	C 347,2 (24,53) S <sub>A</sub> 358,5 (0,34) N 386,4 (0,53) I
IV	$CH_3(CH_2)_5-$	C 338,2 (26,42) S <sub>A</sub> 378,0 (0,38) N 390,2 (0,56) I
V	$CH_3(CH_2)_6-$	C 344,2 (28,07) S <sub>A</sub> 387,1 (0,44) N 392,0 (0,57) I
VI	$CH_3(CH_2)_7-$	C 345,9 (31,66) S <sub>A</sub> 398,5 (2,24) I
VII	$CH_3(CH_2)_8-$	C 339,3 (32,74) S <sub>A</sub> 393,8 (2,69) I

Переходу из жидкокристаллического состояния в изотропное отвечает гораздо более слабый эндотермический эффект, поскольку разрушается лишь дальний ориентационный порядок в расположении молекул, обусловленный слабыми дисперсионными силами. Обнаружено, что с ростом длины молекул, энергия необходимая для разрушения кристаллической решетки веществ и образования мезофазы, возрастает от 22,48 кДж/моль у гомолога (I) до 32,74 кДж/моль у гомолога (VII). С удлинением алкильной цепи жидких кристаллов также наблюдается увеличение энтальпий переходов мезофаза – изотропная жидкость.

Усредненные значения разности энтальпий и энтропий фазовых переходов мезогенов, отнесенные к группе  $-CH_2-$ , представлены в табл. 2. Полученные результаты свидетельствуют, что приращение термодинамических функций для смектической фазы значительно превышает изменение указанных величин для нематической фазы. Подобные закономерности наблюдались ранее для мезоморфных паразамещенных азоксибензолов [2].

Таблица 2

**Приращение энтальпии  $\Delta(\Delta H)$  и энтропии  $\Delta(\Delta S)$  (Дж/моль·К) фазового перехода, отнесенное к группе  $-CH_2-$**

Переход	$\Delta(\Delta H)$ , кДж/моль	$\Delta(\Delta S)$ , Дж/моль·К
C $\rightarrow$ N	1,29	5,3
C $\rightarrow$ S <sub>A</sub>	2,10	6,5
N $\rightarrow$ I	0,09	0,3
S <sub>A</sub> $\rightarrow$ I	0,45	1,2

Наибольшее внимание исследователи уделяют выяснению корреляций между структурой молекул жидких кристаллов и температурами фазовых переходов, особенно температурой просветления, получившей название термостабильности мезофазы. В исследуемом гомологическом ряду мезогенов зависимость термостабильности мезофазы от длины алкильного радикала остается практически постоянной, в то время как энтальпия и энтропия фазового перехода мезофаза – изотропная жидкость возрастают. Увеличению энтальпии перехода нематическая фаза – изотропная жидкость будет способствовать увеличение поляризуемости молекул. Одновременно увеличивается подвижность алкильной цепи и уменьшается вероятность того, что легко поляризуемые ароматические части молекул будут располагаться по соседству друг с другом, то есть возрастает энтропия. Таким образом, стабилизацию мезофазы неполярными алкильными группами за счет увеличения геометрической анизотропии нейтрализует разрушающее влияние стерического фактора. Поскольку температура перехода нематическая фаза – изотропная жидкость в гомологическом ряду изменяется незначительно, то эти два процесса для исследуемых мезогенов носят взаимокompенсирующий характер.

Температура плавления жидких кристаллов, как и температура просветления, существенно зависят от природы отдельных фрагментов и их сочетания в молекуле. Общая тенденция уменьшения температуры перехода кристалл – мезофаза обусловлена преодолением межмолекулярных сил притяжения. Эти силы происходят преимущественно от сильно поляризованных и постоянных диполей, которые имеются в средней части молекулы и являются общими для всех гомологов. Удлинение алкильных цепей

дает сравнительно незначительные вклады, так что относительное приращение теплоты фазового перехода меньше соответствующего изменения энтропии. Таким образом, уменьшение температуры перехода кристалл – мезофаза в гомологическом ряду определяется доминирующим влиянием энтропийного фактора.

Проведенный эксперимент показал, что переход смектики А в смектику Е сопровождается значительным изменением энтальпии. Наличие сильного эндотермического эффекта служит свидетельством высокой упорядоченности молекул в смектике Е по сравнению со смектикой А.

Общие закономерности в изменении энтропии могут быть суммированы как следующие: до октаноил-производного (V), энтропия перехода нематическая фаза – изотропная жидкость возрастает незначительно, начиная с нонаноил-гомолога (VI), энтропия перехода смектическая фаза – изотропная жидкость сильно возрастает и значительно превышает энтропию перехода нематической фазы в изотропную (рис. 1).

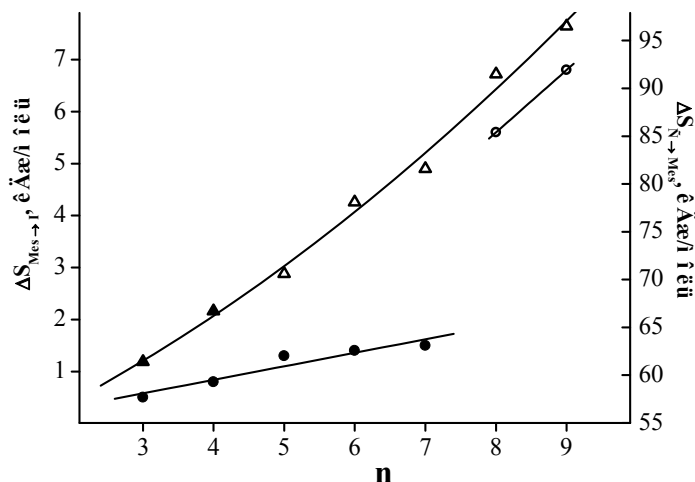


Рис. 1. Зависимости энтропий перехода кристалл – мезофаза ( $\Delta S_{C \rightarrow Mes}$ ) и мезофаза – изотропная жидкость ( $\Delta S_{Mes \rightarrow I}$ ) *n*-*n*-алканоилокси-*n*'-нитроазоксибензолов от числа атомов углерода в алкильной цепи:  
 ● – N→I, ○ – S<sub>A</sub>→I, ▲ – C→N, Δ – C→S<sub>A</sub>

Полученные значения энтропии и характер их изменения в гомологическом ряду по сравнению с *n,n'*-ди-*n*-алкил- и алкоксиазоксибензолами [5] свидетельствуют о сходстве этих закономерностей и позволяет сделать вывод об определяющем влиянии азокси-группы в молекулярной структуре жидких кристаллов на термодинамическую устойчивость мезофаз. Существенным отличием в изменении энтропии гомологических рядов мезоморфных паразамещенных азоксибензолов является отсутствие четного-нечетного эффекта у низших гомологов исследуемого нами ряда соединений.

Жидкокристаллические смеси на основе ароматических азоксисоединений являются перспективными материалами для применения в оптоэлектронике [6]. В связи с этим значительный интерес представляет изучение фазовых равновесий в бинарных системах на их основе.

При составлении низкоплавких смесей нематических жидких кристаллов желательно подбирать вещества с минимальными областями граничных твердых растворов, то есть близкие по химической природе и отличные по строению молекул, какими являются представители близких классов соединений, члены гомологических рядов, существенно отличающиеся по длине заместителей, изомеры [7]. В связи с этим встает вопрос о применимости этого положения к высшим членам гомологических рядов мезогенов, обладающих, как правило, наряду с нематической и смектической мезофазой. Характерной особенностью исследованных в настоящей работе смесей является наличие смектического и нематического полиморфизма у одного из компонентов смеси.

При дефиците информации о кристаллохимических параметрах индивидуальных мезогенов достаточно трудно заранее предугадать характер взаимодействия компонентов и определить состав эвтектических точек. На начальном этапе исследований были построены фазовые диаграммы бинарных систем исследуемых жидких кристаллов и определены координаты эвтектик  $c_3$ . Результаты эксперимента приведены в табл. 3. На рис. 2, а в качестве примера представлена фазовая диаграмма на основе компонентов I – V.

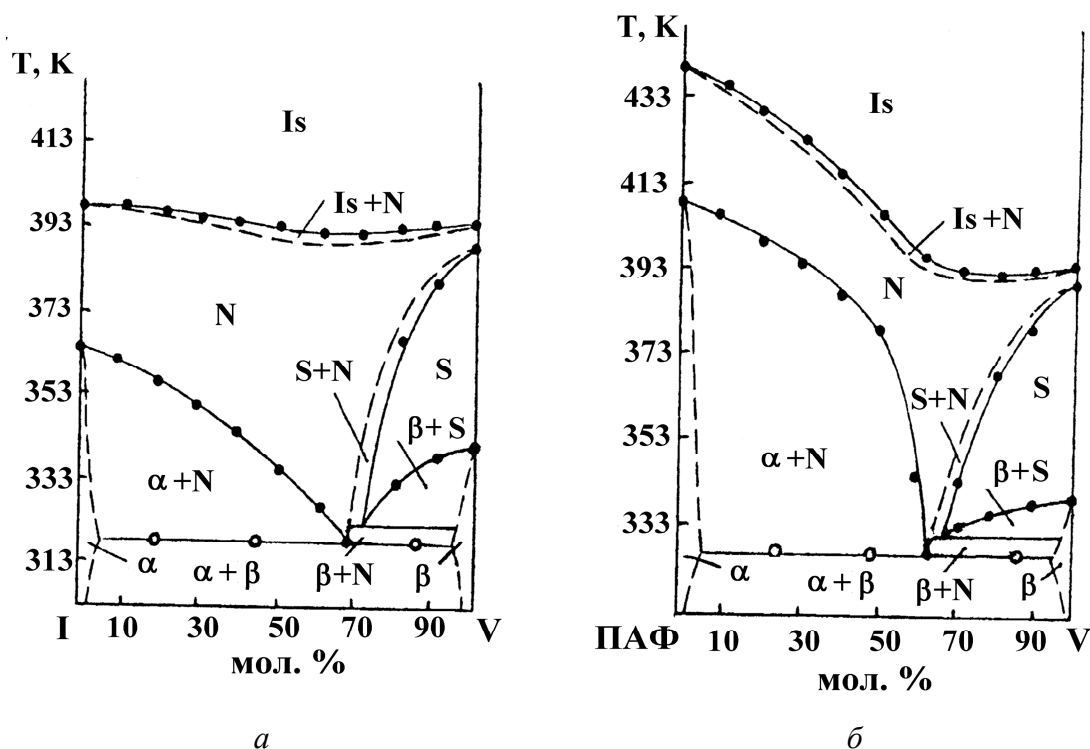


Рис. 2. Фазовые диаграммы бинарных систем из жидких кристаллов:  
а – I – V; б – ПАФ – V

Далее координаты эвтектик изучаемых бинарных смесей были рассчитаны с помощью уравнения Шредера – Ван-Лаара [8]:

$$c'_y = \exp(\Delta H_i / R)(1/T_i - 1/T_y), \quad (1)$$

где  $c'_y$ ,  $T_y$  – состав и температура плавления эвтектики,  $T_i$ ,  $\Delta H_i$  – температура и энтальпия плавления  $i$ -го компонента;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Для проверки данных эксперимента был также применен расчетно-экспериментальный метод, предложенный в работе [9], где эвтектический состав бинарной смеси определялся по уравнению:

$$c_y'' = c_1 \frac{1/T_1 - 1/T_1'}{1/\dot{O}_y - 1/\dot{O}_1} \quad (2)$$

Для образца состава  $C_1$  экспериментально определяли температуры начала  $T_3$  и конца  $T_1$  перехода кристалл – мезофаза. Затем используя полученные значения по уравнению (2) рассчитывали эвтектический состав. Вычисленные и измеренные результаты представлены в табл. 3 и показывают хорошее согласие. Это указывает на идеальность образованных растворов, что является наиболее предпочтительным при создании композиций из мезоморфных веществ.

Таблица 3

**Эвтектические точки и температурный интервал существования нематической фазы в системах из жидких кристаллов**

Компоненты	$T_3$ , К	$c_3$	$c_3'$	$c_3''$	$T_n$ , К
III – IV	331	62	55	58	57
III – VI	323	72	64	68	66
III – V	318	73	69	75	73
V – ПАФ	326	63	76	58	66

*Примечание:*  $T_3$  – температура эвтектики,  $c_3$ ,  $c_3'$ ,  $c_3''$  – состав эвтектики, определенный экспериментальным, расчетным и расчетно-экспериментальным методом,  $T_n$  – температурная область существования нематической фазы.

Данные табл. 3 свидетельствуют об снижении температуры перехода кристаллическая фаза – нематическая жидкость и расширении интервала существования нематической мезофазы с возрастанием длины цепи второго компонента исследованных бинарных смесей. Представленный эксперимент показал возможность образования широкой температурной области нематической фазы смеси веществ эвтектического состава, когда один из компонентов обладает узким интервалом нематической фазы и широким смектической фазы. Таким образом, при составлении низкоплавких жидкокристаллических композиций не следует ограничиваться нематическими мезогенами, а можно использовать смесь нематического мезогена и второго компонента, обладающего смектическим и нематическим полиморфизмом. При этом желательно, чтобы различие в длине заместителей в молекулах компонентов было максимальным. Полученные выводы были подтверждены путем построения фазовой диаграммы (рис. 2, б), где базовый компонент I фазовых диаграмм был заменен на широко используемый жидкий кристалл класса азоксисоединений – *n*-азоксифенетол (ПАФ), а в качестве второго компонента использован октаноил-гомолог (V) с максимальной длиной алкильной цепи из исследованных ранее мезогенов. Установлено, что температура перехода твердых кристаллов в нематическую фазу у эвтектической смеси на  $85^\circ$  ниже, чем у *n*-азоксифенетола, а область существования мезофазы возросла с  $30^\circ$  до  $67^\circ$ , что подтверждает правильность наших выводов.



### Список литературы

1. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.
2. *Beguin A., Billard J., Bonamy F. et al.* Source of Thermodynamic Data Mesogens. New York : Gordon and Breach Science Publishers, 1984.
3. Handbook of Liquid Crystals / ed. by D. Demus et al. Weinheim, N. Y., Chichester etc. : Wiley-VCH, 1998. Vol. 1.
4. *Блохина С. В., Майдаченко Г. Г., Минеев Л. И., Клопов В. И.* // ЖОХ. 1981. Т. 17. № 1. С. 151 – 154.
5. *van der Veen J., Jeu W. H.* // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77. № 17. P. 2153.
6. *Томилин М. Г., Пестов С. М.* Свойства жидкокристаллических материалов. СПб. : Политехника, 2005. 295 с.
7. *Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В.* Жидкокристаллические материалы. М. : Химия, 1989. 288 с.
8. *Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я.* Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1978. 368 с.
9. *Чернова О. П., Курдюмов Г. М., Молочко В. А.* // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. техн. 1980. № 5. С. 569 – 571.

Поступила в редакцию 2.04.2010 г.