

УДК 532.783:548.3

С. А. Сырбу^{1,2}, З. А. Кудряшова^{3,4}, Л. А. Носикова^{3,4}, Е. И. Ефремова³, М. Р. Киселев⁴

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ *n-n*-ГЕПТИЛОКСИБЕНЗОЙНАЯ – *n-n*-УНДЕЦИЛОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТЫ

STUDY OF PHASE TRANSITIONS IN *p-n*-HEPTYLOXYBENZOIC ACID –
p-n-UNDECYLOXYBENZOIC ACID SYSTEMS

¹Ивановский государственный университет, кафедра неорганической и аналитической химии, 153025 Иваново, ул. Ермака, 39.

²Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС России, 153040 Иваново, пр. Строителей, 33. E-mail: syrbye@yandex.ru

³Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, кафедра неорганической химии, 119571 Москва, пр. Вернадского, 86.

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, 31

*Методами поляризационной микроскопии (ППМ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и политермической дилатометрии исследована система *n-n*-гептилоксибензойная кислота (I) – *n-n*-ундецилоксибензойная кислота (II). Получены координаты точек невариантного равновесия. Сделан анализ температурных и концентрационных зависимостей объемных свойств системы. Выявлено, что в системе существуют две нематические и две смектические субфазы. Для состава с соотношением компонентов 2(I):1(II) значенные плотности и ее производные экстремальны, что указывает на образование ассоциатов кислот в данной системе.*

Ключевые слова: жидкие кристаллы, *n-n*-алкилоксибензойные кислоты, поляризационная термомикроскопия, политермическая дилатометрия, нематические субфазы, ассоциаты, плотность, коэффициент молекулярной упаковки, избыточный молярный объем.

*The *p-n*-heptyloxybenzoic acid(I) – *p-n*-undecyloxybenzoic acid (II) system studied by polarizing optical microscopy, differential scanning calorimetry and dilatometric methods. Coordinates of the invariant equilibrium were obtained. Temperature and concentration dependencies of volume properties were analyzed. It was found that in the system there are two nematic and two smectic subphases. For the composition with the ratio of components 2(I): 1(II) the density and its derivatives values are extremal, indicating the formation of acid associates in the system.*

Key words: liquid crystals, *p-n*-alkyloxybenzoic acids, polarizing optical microscopy, differential scanning calorimetry, polythermal dilatometry, nematic subphases, associates, density, molecular packing coefficient, excessive molar volume.

История исследований жидкокристаллических материалов для практического применения насчитывает столетие. В последние годы интерес к изучению мезогенов возрос благодаря возможности создавать жидкокристаллические материалы (ЖК) с заданными свойствами посредством различных межмолекулярных взаимодействий, в том числе водородной связи [1, 2].

Ранее нами были исследованы системы на основе *n-n*-алкилоксибензойных кислот с немезогенами для выявления закономерностей данных взаимодействий [3, 4]. Алкилоксибензойные кислоты (АОБК) являются основными прекурсорами при полу-

чении новых мезогенов. В системах из АОБК при образовании скачкообразно изменяются температуры фазовых переходов, плотность, а также анизотропные свойства.

Показано, что в системе, состоящей из *n-n*-гептилоксибензойной и *n-n*-гептилоксибензойной кислот, которая обладает и смектическим, и нематическим мезоморфизмом [5], при соотношении исходных компонентов 1:1 образовывалось новое соединение. Этот комплекс проявлял уникальные электрофизические свойства.

В продолжение данной тематики была изучена система, состоящая из двух гомологов АОБК: *n-n*-гептилоксибензойной (I) и *n-n*-ундецилоксибензойной кислот (II), обладающих смектическим мезоморфизмом. В работе представлены результаты исследования системы не только методами ППМ, ДСК, но и дилатометрии. Дилатометрия является альтернативным инструментом для анализа особенностей фазовых переходов в жидких кристаллах, так как позволяет судить об изменении характера межмолекулярного взаимодействия в системе и обнаруживать слабые переходы I рода [6].

Экспериментальная часть

Исходные вещества – *n-n*-гептилоксибензойная (I) и *n-n*-ундецилоксибензойная (II) кислоты были дополнительно очищены двойной перекристаллизацией из этилацетата. Смеси кислот готовили гравиметрическим методом, гомогенизировали при температуре выше температуры просветления и медленно охлаждали до полной кристаллизации. Исследованные смеси имели следующие концентрации *n-n*-ундецилоксибензойной кислоты (II), мол. %: 10,00; 20,00; 30,00; 33,33; 40,00; 50,00; 66,67; 70,00; 80,00; 90,00.

С целью идентификации мезоморфных текстур были использованы поляризационный микроскоп фирмы Zeiss Axioskop 40, с камерой Canon 5D Mark II и термостатом Linkam THMSE 600. Температуры и энтальпии фазовых переходов смесей были получены на дифференциальном сканирующем калориметре Q-100 фирмы Intec. Измерения проводились в режиме нагревания-охлаждения в диапазоне температур 25—150 °С со скоростями 2,5—5 град./мин, вблизи фазовых переходов 1 град./мин. Погрешность эксперимента составила 1 %.

Измерение плотности индивидуальных компонентов и смесей на их основе проводили дилатометрическим методом [7] с погрешностью 0,0005 г/см³. На основе данных дилатометрии были рассчитаны значения таких физических параметров, как избыточный молярный объем V^E , свободный молярный объем $V_{св.}$, коэффициенты молекулярной упаковки P .

Обсуждение результатов

Поляризационная политермическая микроскопия

Исходные компоненты имеют следующие температуры фазовых переходов °С – *n-n*-гептилоксибензойная кислота: $Cr \bullet 94,0$ $Sm_c \bullet 100,0$ $N \bullet 147,0$ I ; *n-n*-ундецилоксибензойная кислота: $Cr \bullet 97,0$ $Sm_c \bullet 128,0$ $N \bullet 140,0$ I , где Cr – кристаллическая, Sm – смектическая, N – нематическая, I – изотропная фаза.

Известно [8, 9], что АОБК обладают второй нематической субфазой. В исходных АОБК нематические фазы имеют разный параметр порядка и текстуру при низкой и высокой температурах. В настоящей работе анализ текстурных изменений в режимах

нагревания и охлаждения образцов выявил, что для **I** переход $N_1 - N_2$ происходит при $135,0\text{ }^\circ\text{C}$, а для **II** – при $120,0\text{ }^\circ\text{C}$.

На основе проведенных авторами [9] исследований показано, что причиной смены текстуры является изменение концентрации сиботактических кластеров, поддерживающих локальный смектический порядок в низкотемпературной нематической фазе [10]. Следует отметить, что в исследованных смесях тенденция существования двух нематических субфаз сохраняется, как и в индивидуальных компонентах. На рисунке 1 представлены текстуры низкотемпературной (*a*) и высокотемпературной (*б*) нематических субфаз.

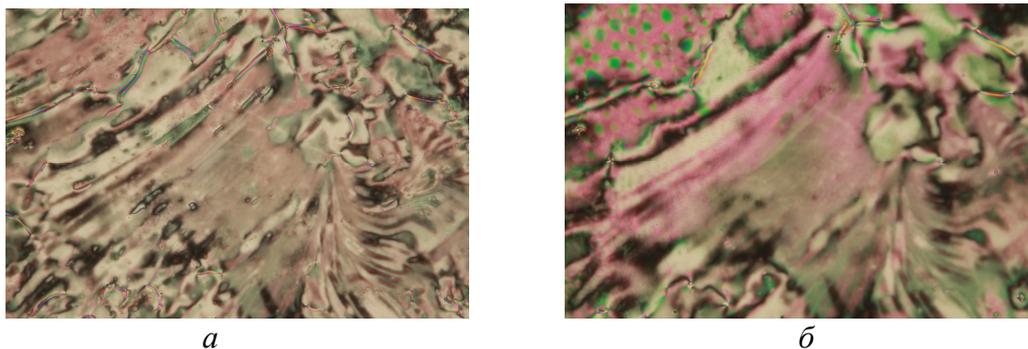


Рис. 1. Текстуры нематических субфаз эквимольной смеси из *n-n*-гептил-оксibenзойной и *n-n*-ундецилоксибензойной кислот при температурах :
a – N_1 $115\text{ }^\circ\text{C}$; *б* – N_2 $130\text{ }^\circ\text{C}$

Прецизионные измерения ППМ позволили выявить дополнительные изменения текстуры при нагревании некоторых смесей не только в нематической, но и в смектической фазах. На основании анализа литературных данных, ДСК и дилатометрических измерений установлено, что изменение текстуры связано со слабыми фазовыми переходами первого рода $Sm_1 \rightarrow Sm_2$. Дополнительная высокотемпературная смектическая фаза наблюдается в смесях с молярным соотношением от 30,00 до 70,00 мол. % **I**. Первая низкотемпературная смектическая фаза относится к типу Sm_c , что совпадает с литературными данными [9], тип второй смектической фазы в настоящее время не идентифицирован.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Было замечено, что в смесях стабилизируются полиморфные модификации индивидуальных компонентов. В таблице 1 представлены температуры фазовых переходов системы при некоторых молярных соотношениях компонентов. ДСК образцов в режиме нагревания-охлаждения показали, что переходы в кристаллической фазе являются энантиотропными. Температуры фазовых переходов изменяются в зависимости от состава смеси. Во всем интервале составов в системе наблюдается расширение интервала существования как смектической, так и нематической фаз.

Термограммы смеси (66,77 мол.% **I**, 33,33 мол.% **II**), полученные с помощью ДСК, показали образование дополнительного изгиба на основном пике при фазовом переходе из кристаллической фазы в смектическую. Переход $Cr_2 \rightarrow Sm_1$ (рис. 2) происходит при $65\text{ }^\circ\text{C}$, затем при $71\text{ }^\circ\text{C}$ фиксируется изгиб, что свидетельствует о слабом фа-

зовом переходе I рода $Sm_1 \rightarrow Sm_2$. Появление на термограммах перехода $Sm_1 \rightarrow Sm_2$ прослеживается в смесях с молярным соотношением компонента I от 30,00 % до 70,00 %.

Таблица 1

Температуры фазовых переходов (ДСК) для выбранных смесей

Молярное соотношение компонентов I : II	Фазовые переходы, температура °C				
	$Cr_1 \rightarrow Cr_2$	$Cr_2 \rightarrow Sm_c$	$Sm_c \rightarrow N_1$	$N_1 \rightarrow N_2$	$N_2 \rightarrow I$
1:2	60,0	63,0	116,0	132,0	141,0
1:1	64,6	70,0	110,0	120,0	142,0
2:1	59,0	65,0	103,0	134,0	144,0

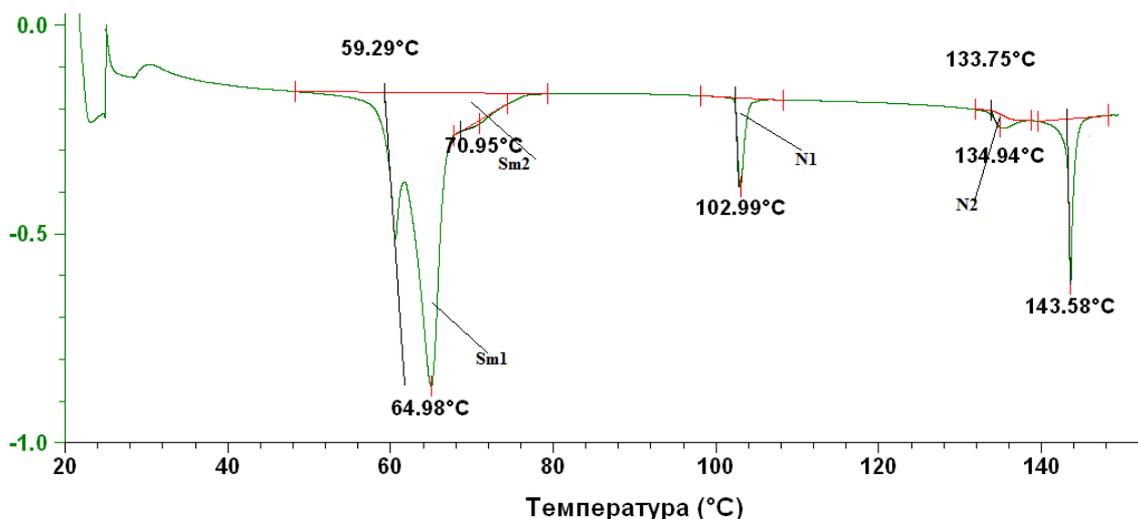


Рис. 2. ДСК смеси *n-n*-гептилоксибензойной кислоты и *n-n*-ундецилоксибензойной кислоты с молярной долей компонента I 66,67 %

Дифференциальная сканирующая калориметрия не показала дополнительных превращений в нематической фазе для индивидуальных компонентов. Однако в ходе работы с системой I—II удалось в режиме нагревания зафиксировать переход $N_1 \rightarrow N_2$ для смесей с соотношением компонентов 2:1. Тепловой эффект фазового перехода составляет 0,469 кДж/моль (рис. 2).

Это может быть связано с тем, что при соотношении компонентов 2:1 в системе образовался ассоциат. Наличие двух нематических фаз обусловлено образованием из двух димерных молекул исходных кислот ахиральной молекулы-ассоциата (рис. 3).

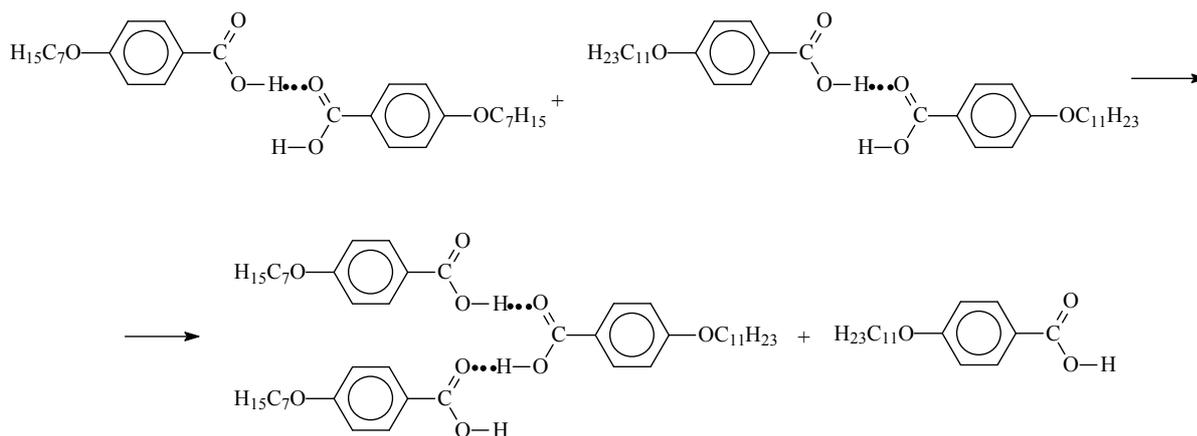


Рис. 3. Схема образования ассоциата в системе для смеси состава 33,33 мол.% I

Анализ энтальпий фазовых переходов показал уменьшение энергетического барьера при плавлении в мезофазу для смесей различного состава по сравнению с индивидуальными компонентами. Так, для исходных кислот и смесей на их основе с молярной долей I до 30,00 % и выше 70,00 % суммарный тепловой эффект при переходе из $Cr \rightarrow Sm$ составляет 13—27 кДж/моль, для смесей с концентрацией от 30,00 до 70,00 мол.% I энтальпия указанного фазового перехода уменьшается до 8—9 кДж/моль. Предполагается, что при соотношениях близких к эквимольным система становится менее термодинамически устойчива. При других фазовых переходах первого рода, таких как $Sm \rightarrow N$ и $N \rightarrow I$, существенных различий в тепловых эффектах не наблюдается. Энтальпии этих фазовых переходов составляют 1 и 3 кДж/моль соответственно.

Дилатометрия

Данные, полученные по объемным свойствам индивидуальных компонентов системы, согласуются с литературными данными [7]. Нематическая фаза обеих кислот состоит из двух субфаз N_1 и N_2 . Подобное явление описано для температурных зависимостей плотности и некоторых других гомологов ряда *n-n*-алкилоксибензойных кислот [6, 9, 10].

Анализ зависимости плотности системы I—II в нематической фазе от концентрации компонентов при различных приведенных температурах ($T_{прив.} = T_{эксп.} - T_{ф.л.}$) показал (рис. 4), что при постепенном росте концентрации II (до 10,00 мол.%) увеличивается плотность системы. Дальнейший рост концентрации II до 20,00 мол.% приводит к противоположной картине, т. е. к понижению плотности системы. Следует отметить, что в обеих нематических фазах плотность системы принимает максимальное значение при соотношении компонентов 2(I):1(II). Кривые зависимости плотности в различных нематических субфазах имеют симбатный характер.

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что при наличии в системе из 0 двух *n-n*-АОБК гомологов, значительно различающихся длинами терминальных заместителей, стерически невыгодно как образование перекрестных димеров, так и тримеров, состоящих из двух молекул длинноцепочного гомолога и одной молекулы гомолога с более коротким заместителем (рис. 5, б).

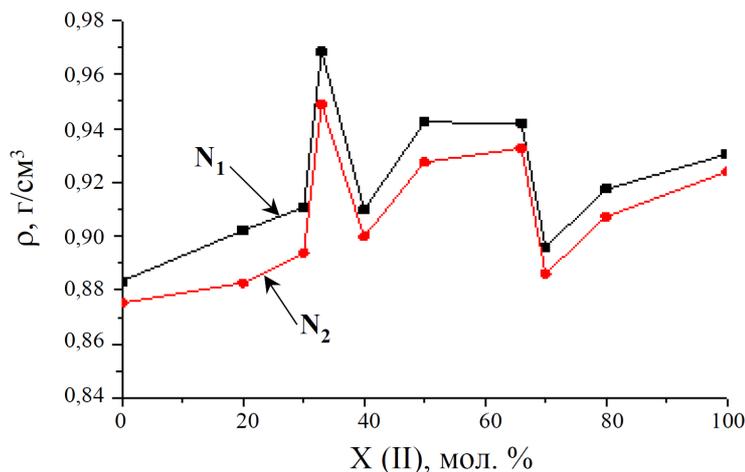


Рис. 4. Зависимость плотности (г/см^3) системы от концентрации компонентов в N_1 фазе при $T_{\text{пр.}} = -2^\circ\text{C}$, N_2 фазе при $T_{\text{пр.}} = -2,5^\circ\text{C}$

Предполагается, что состав с содержанием 33,33 мол.% II отвечает образованию в системе цепочного ассоциата (рис. 5, а).

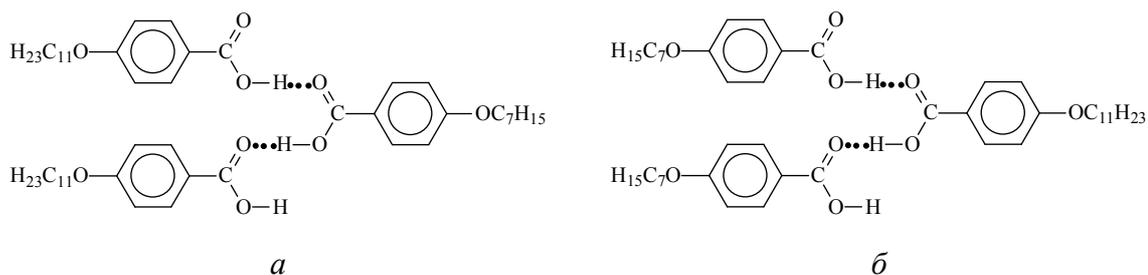


Рис. 5. Предполагаемая структура цепочных ассоциатов в нематических фазах N_1 и N_2 при молярном соотношении компонентов **I:II** (а) 1:2 (б) 2:1

С данными по плотности системы коррелируют данные по коэффициентам молекулярной упаковки (рис. 6).

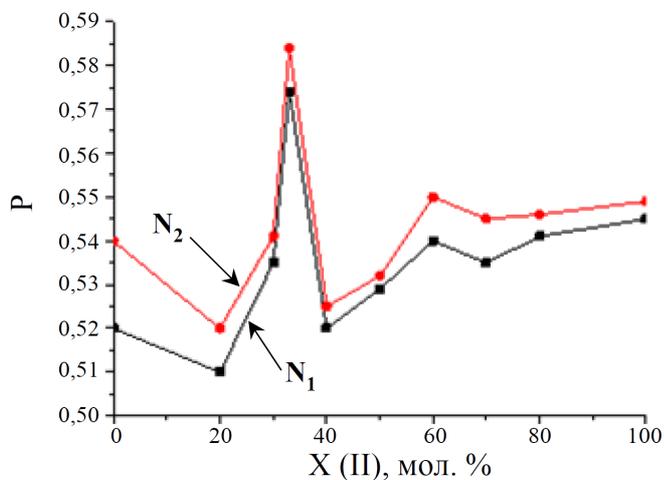


Рис. 6. Зависимость коэффициента молекулярной упаковки от состава системы в N_1 фазе при $T_{\text{пр.}} = -2^\circ\text{C}$, N_2 фазе при $T_{\text{пр.}} = -2,5^\circ\text{C}$

Смеси, имеющие большую плотность, обладают более высокими значениями коэффициентов молекулярной упаковки и меньшими значениями свободных молярных объемов [12]. Исходя из полученных экспериментальных данных можно предполагать, что ассоциаты имеют более плотную упаковку в нематической фазе по сравнению с димерами.

Анализ величин избыточных молярных объемов (рис. 7) подтверждает, что наиболее вероятно образование ассоциатов из двух молекул **I** и одной молекулы **II**.

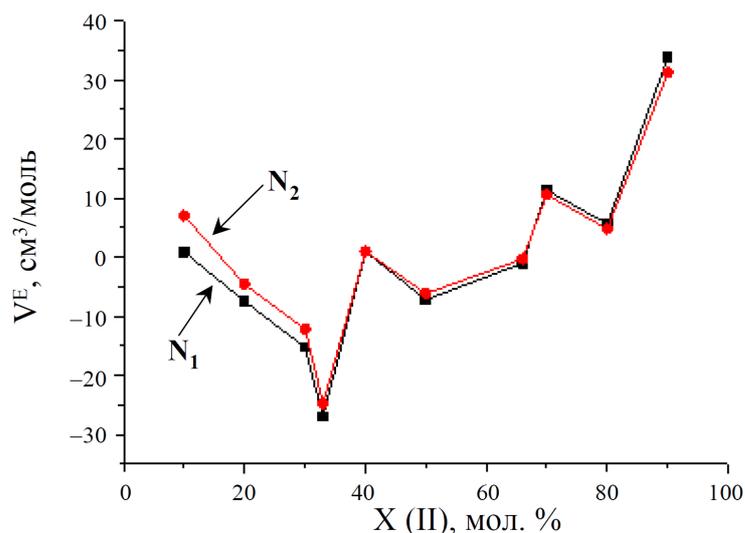
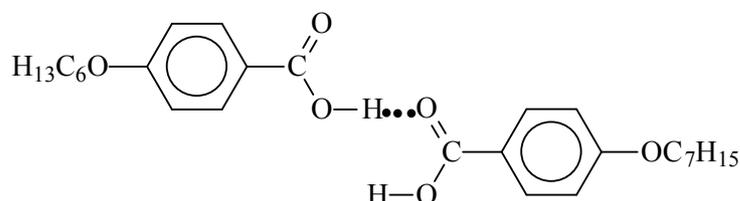


Рис. 7. Зависимость величин избыточных молярных объемов (см³/моль) системы от состава в N_1 фазе при $T_{пр.} = -2$ °С, N_2 фазе при $T_{пр.} = -2,5$ °С

Исследуемые АОБК-гомологи имеют терминальные заместители, отличающиеся длиной на четыре атома углерода. Система, состоящая из двух гомологов, имеющих близкую длину терминальных заместителей, а именно система *n*-*n*-гексилоксибензойная кислота — *n*-*n*-гептилоксибензойная кислота изучалась в работе [5].

Было установлено и экспериментально доказано, что в нематической фазе система имеет максимальное значение плотности при эквимольном соотношении компонентов. Это связано с образованием «перекрестных» димеров:



Можно предположить, что при наличии в системе из двух *n*-*n*-алкилоксибензойных кислот-гомологов, значительно различающихся длинами терминальных заместителей, образование «перекрестных» димеров стерически невыгодно.

Потеря системой ориентационной упорядоченности при фазовых переходах характеризуется относительными величинами скачков молярных объемов.

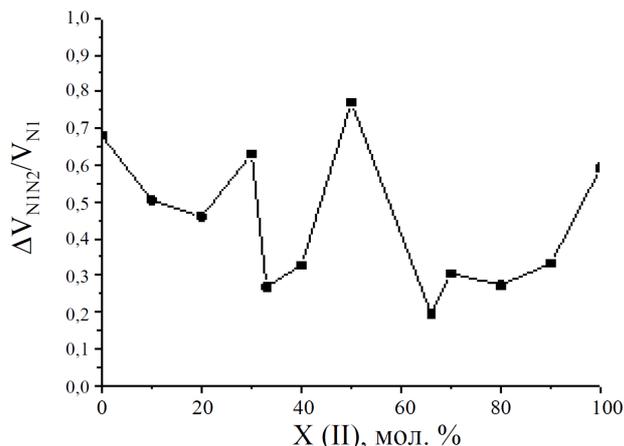


Рис. 8. Относительные величины скачков мольных объемов при фазовом переходе нематической субфазы 1 в нематическую субфазу 2 $\Delta V_{N_{I}N_2}/V_{N_I}$

Анализ рис. 8 показывает, что при фазовом переходе из субфазы N_1 в субфазу N_2 наибольшие структурные изменения претерпевает смесь, содержащая 50,00 мол. % *n*-ундецилоксибензойной кислоты, наименьшее – смеси, содержащие 33,33 мол.% и 66,67 мол. % указанной кислоты.

Заключение

Исследование фазовых переходов в системе *n*-*n*-гептилоксибензойная — *n*-*n*-ундецилоксибензойная кислоты методами ППМ, ДСК и дилатометрии показало, что в системе образуются дополнительные мезофазы, обладающие достаточно широким температурным интервалом существования. Это может быть связано с различными перерасположениями молекул и образованием новых ассоциатов за счет водородной связи.

Впервые с помощью ДСК удалось зафиксировать фазовый переход между двумя нематическими фазами $N_1 \rightarrow N_2$ при соотношении компонентов 2(I): 1(II). Анализ данных дилатометрии показал, что при данном соотношении компонентов плотность упаковки молекул наибольшая.

Установлено, что при наличии в системе из двух *n*-*n*-АОБК гомологов, значительно различающихся длинами терминальных заместителей, стерически невыгодно как образование перекрестных димеров, так и тримеров, состоящих из двух молекул длинноцепочного гомолога и одной молекулы гомолога с более коротким заместителем.

Список использованной литературы

1. Kumar S. Chemistry of Discotic Liquid Crystals : From Monomers to Polymers. 2010. 519 p.
2. Jensen J., Grundy S., Bretz S., and Hartley S. // J. Chem. Educ. 2011. № 88. P. 1133—1136.
3. Кудряшова (Черная) З. А. Фазовые равновесия в системах жидких кристаллов (сложных эфиров, цианодифенилов, ЭББА и гептилоксибензойной кислоты) с немезоморфными компонентами — алифатическими углеводородами и некоторыми их производными : дис. ... канд. хим. наук. М., 1987. 186 с.
4. Черная З. А., Молочко В. А., Зайцева М. Г. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1989. Т. 32, № 2. С. 59—64.

- ~~~~~
5. Сырбу С. А., Кудряшова З. А., Носикова Л. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Т. 29, № 3. С. 48—54.
 6. Hluchow E., Santoro P. A., Evangelista L. R. // Journal of Molecular Liquids. 2007. Vol. 133. P. 43—46.
 7. Багажков И. В. Плотность, вязкость алкилоксицианобифенилов, алкилокси-бензойных и алкилоксикоричных кислот и статистическо-термодинамическое описание фазового перехода нематик-изотропная жидкость : дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1999. 187 с.
 8. Montrucchio B., Sparavigna A., Strigazzi A. // Liquid Crystals. 1998. Vol. 24. P. 841—852.
 9. De Vries A. // Mol. Cyst. Liq. Cryst. 1970. Vol. 10. P. 31.
 10. Demus D., Richter L. Textures of liquid crystals. 1980. 210 p.
 11. Sparavigna A., Mello A. // Phase Transitions. 2006. Vol. 79. №. 4—5. P. 293—303.
 12. Zgura I., Moldovan R., Beica T. // Crystal Research and Technology. 2009. Vol. 44, Is. 8. P. 883—888.

Поступила в редакцию 02.04.2013 г.