

УДК 532.783:548.3

Св. А. Сырбу<sup>1</sup>, В. П. Баранников<sup>2</sup>, А. А. Сырбу<sup>3</sup>

**КОНКУРИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА МЕЗОМОРФНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА  
СИСТЕМЫ *n-n*-ПРОПИЛОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА –  
*n-n*-ПРОПИЛОКСИ-*n'*-ЦИАНОБИФЕНИЛ**

**SPECIFIC INTERMOLECULAR INTERACTIONS COMPETITIVE INFLUENCE  
ON MESOMORPHIC AND BULK PROPERTIES  
OF THE *p-n*-PROPYLOXYBENZOIC ACID – *p-n*-PROPYLOXY  
-*p'*-CYANOBIPHENYL SYSTEM**

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет, кафедра неорганической химии,  
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39.

<sup>2</sup>Учреждение Российской Академии наук Институт химии растворов РАН,  
153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1.

<sup>3</sup>Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС России,  
кафедра физики и теплотехники, 153040 Иваново, пр. Строителей, д. 33

*Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и диэлькометрии исследована система: *n-n*-пропилоксибензойная кислота – *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенил. Построена фазовая диаграмма системы. Проведен анализ температурных и концентрационных зависимостей диэлектрических свойств системы. Показано, что из двух конкурирующих специфических межмолекулярных взаимодействий определяющее действие на свойства системы оказывает водородная связь.*

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, водородная связь, диполь – дипольная ассоциация, фазовая диаграмма, *n-n*-пропилоксибензойная кислота, *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенил, диэлькометрия, анизотропия диэлектрической проницаемости, анизотропия электропроводности.

*The *p-n*-propyloxybenzoic acid – *p-n*-propyloxy-*p'*-cyanobiphenyl system is studied by differential scanning calorimetry and dielcometry methods. System phase diagram was plotted. The analysis of temperature and concentration dependencies of dielectric properties was carried out. It is shown, that out of two competitive specific intermolecular interactions it is the H-bond that influences greatly on the system properties.*

**Key words:** liquid crystals, H-bond, dipole – dipole association, phase diagram, *p-n*-propyloxybenzoic acid, *p-n*-propyloxy-*p'*-cyanobiphenyl, dielcometry, dielectric anisotropy, anisotropy of conductivity.

Благодаря уникальным свойствам, сочетающим значительную текучесть и дальний ориентационный порядок, а, следовательно, и анизотропию физических свойств, жидкие кристаллы нашли широкое применение в разнообразных отраслях научных исследований, техники и технологии – в электрооптике, термографии, хроматографии, спектроскопии и т. д. Между тем молекулярный дизайн мезоморфных соединений

практически полностью себя исчерпал, поскольку круг потенциальных синтонов (фрагментов) для конструирования мезогенов (циклы, мостиковые группы, терминальные и латеральные заместители) ограничен и хорошо известен. Выход из сложившейся ситуации заключается в переходе от традиционного молекулярного конструирования к супрамолекулярной химии как химии программируемых высокоселективных нековалентных взаимодействий [1].

В связи с тем, что в технике используются многокомпонентные смеси на основе жидких кристаллов с Н-связью, актуальной задачей остается полное экспериментальное исследование наиболее значимых свойств жидкокристаллических материалов, а также динамики взаимодействия составляющих их компонентов.

Возможные специфические межмолекулярные взаимодействия компонентов могут приводить к изменению ориентационных свойств и, следовательно, эксплуатационных характеристик: например, изменению окраски при комплексообразовании, что можно использовать для осуществления эффекта переключения цвета. Кроме того, следует ожидать, что особенности водородной связи как специфического межмолекулярного взаимодействия в жидких кристаллах должны проявляться в анизотропных физических характеристиках мезофаз [2, 3]. Исходя из вышесказанного, основной целью работы является исследование конкурирующего влияния водородной связи и антипараллельной диполь-дипольной ассоциации на мезоморфные и диэлектрические свойства системы: *n-n*-пропилоксибензойная кислота – *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенил в различных диапазонах температур и составов.

### Экспериментальная часть

Исходные вещества – *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенил – ЗАОЦБ – (заводская маркировка Д-103) и *n-n*-пропилоксибензойная кислота – ЗАОБК – (заводская маркировка Н-11) марки «ч.д.а» были дополнительно очищены двойной перекристаллизацией из этанола с последующим вакуумированием под давлением 1,3 Па из изотропной фазы до постоянной массы. Вакуумирование проводилось для удаления легколетучих примесей и остатков растворителя после перекристаллизации. Качество очистки контролировалось по температуре просветления [4]. В режиме нагревания индивидуальные соединения имели следующие температуры фазовых переходов, °С – *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенил: К•70,5 I; *n-n*-пропилоксибензойная кислота: К<sub>1</sub>•119,0 К<sub>2</sub>•145,8 N•153,9 I. Смеси веществ готовили гравиметрическим методом, гомогенизировали при температуре выше температуры просветления и медленно охлаждали до полной кристаллизации. Исследованные смеси имели следующие концентрации *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила, мол. %: 10,037; 20,000; 30,009; 40,102; 49,740; 60,020; 69,974; 80,262; 89,962.

Мезоморфные свойства системы были изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Измерение диэлектрической проницаемости индивидуальных компонентов и 9 смесей на их основе проводили диэлектрическим методом (измеритель иммитанса Е 7-15) на частоте 1000 Гц. Ориентацию образцов осуществляли постоянным магнитным полем напряженностью 450 мТ. Измерение диэлектрической проницаемости 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.

Перед измерением диэлектрической проницаемости проводили калибровку измерительной ячейки с целью определения ее постоянных. Калибровку ячеек проводили по нескольким растворителям квалификации «х.ч. для спектроскопии». Контроль чистоты растворителя проводили по показателю преломления на рефрактометре ИРФ – 22. Вначале измеряли электрическую емкость пустой ячейки ( $C_{п}$ ). Затем определяли емкость ячейки с растворителем ( $C_{р-ль}$ ).

Решая систему уравнений

$$C_{п} = C_{р} + C_{м} \quad (1)$$

$$C_{р-ль} = C_{р} \cdot \varepsilon_{р-ль} + C_{м}, \quad (2)$$

где  $C_{р}$  – электрическая емкость рабочего участка ячейки, пФ;  $C_{м}$  – емкость монтажа, пФ;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость растворителя;  $C_{п}$  – емкость пустой ячейки, пФ;  $C_{р-ль}$  – емкость ячейки с растворителем.

Определяли постоянные ячейки по формулам:

$$C_{р} = (C_{р-ль} - C_{п}) / (\varepsilon - 1) \quad (3)$$

$$C_{м} = C_{п} - C_{р}. \quad (4)$$

Диэлектрическую проницаемость исследуемого жидкого кристалла ( $\varepsilon_{жк}$ ) находили по уравнению:

$$\varepsilon_{жк} = (C_{жк} - C_{м}) / C_{р}, \quad (5)$$

где  $C_{жк}$  – электрическая емкость ячейки, заполненной жидким кристаллом, пФ;  $C_{м}$  – емкость монтажа, пФ;  $C_{р}$  – электрическая емкость рабочего участка ячейки, пФ.

Измерение сопротивления исследуемых образцов проводили мостовым методом (измеритель иммитанса Е7-15). Техническое обеспечение исследования идентично предыдущему методу. Величину удельной электропроводности рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{уд} = l / R \cdot S, \quad (6)$$

где  $l$  – расстояние между обкладками (см),  $S$  – площадь обкладки (см<sup>2</sup>),  $R$  – сопротивление исследуемого вещества (Ом).

### Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма системы *n-n*-пропилоксибензойная кислота – *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенил. По типам Розебома изучаемая система относится к семейству систем с граничным нематическим раствором, образованных энантиотропным НЖК (ЗАОБК) с монотропным НЖК (ЗАОЦБ) [5].

Следует отметить, что метод ДСК позволил определить температуру фазового перехода одной твердофазной полиморфной модификации *n-n*-пропилоксибензойной кислоты в другую. Эта температура составила: 119,0 °С.

Установлено, что исследуемая система имеет две точки невариантного равновесия: метатектическую и эвтектическую. Граничный нематический раствор, содержащий 70 мол. % *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила, образуется при температуре 85,4 °С по метатектической реакции:  $\alpha + I \rightleftharpoons N$ . Изотропный раствор, содержащий 90 мол. % *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила, образуется по эвтектической реакции:  $\alpha + \beta \rightleftharpoons I$  при температуре 67,3 °С.

Расширение интервала существования нематической фазы до 20 °С наблюдается в системе в диапазоне составов от 30 до 50 мол. % *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила, тогда как у индивидуального нематогена – *n-n*-пропилоксибензойной кислоты этот интервал составляет 9 °С. В исследуемой системе между двумя мезоморфными соединениями реализуются два типа специфических межмолекулярных взаимодействий:

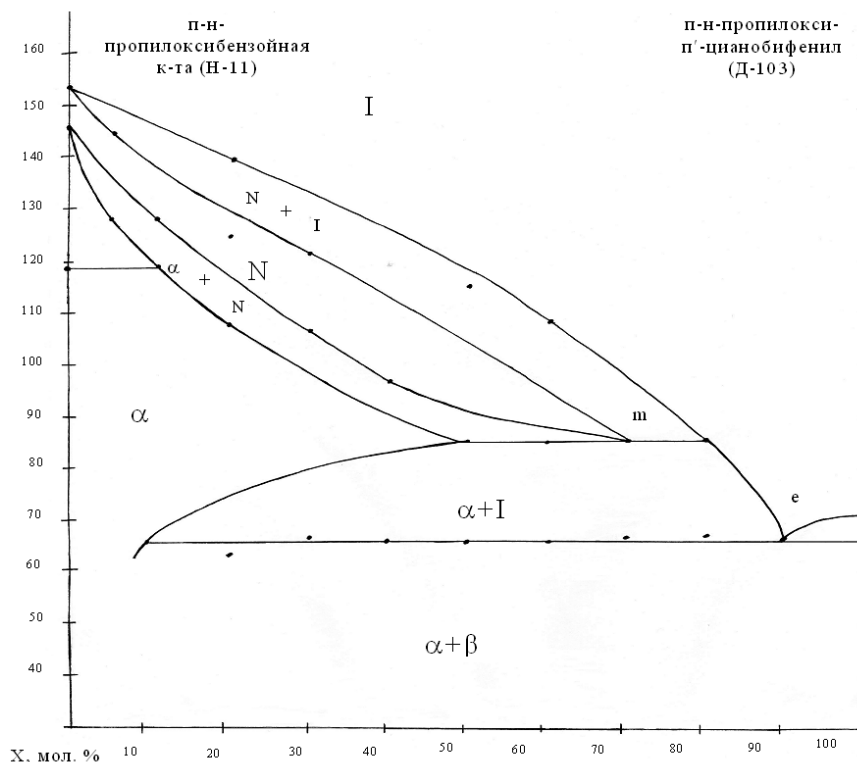


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы *n-n*-пропилоксibenзойная кислота – *n-n*-пропилокс-*n'*-цианобифенил:

I – изотропная, N – нематическая фазы,  $\alpha$ ,  $\beta$  – твердые растворы на основе *n-n*-пропилоксibenзойной кислоты и *n-n*-пропилокс-*n'*-цианобифенила соответственно

диполь-дипольное и водородная связь. В работе Завьялова А. В. [6] описан синтез и свойства индивидуального мезогена, имеющего две функциональные группы –ОН и –СN и, таким образом, способного к обоим типам взаимодействий. Это 4-( $\omega$ -гидроксипропилокс)-4'-цианобифенил:



Интересно отметить, что в отличие от своего структурного аналога – 4-*n*-пропилокс-4'-цианобифенила, обладающего монотропной нематической фазой (K•70,5 I; I•72,0 N•67,0 K), 4-( $\omega$ -гидроксипропилокс)-4'-цианобифенил образует энантиотропную нематическую фазу (K•109,8 N•115,8 I). Таким образом, интервал существования нематической фазы у него составляет 6 °С. Как отмечалось ранее, в системе *n-n*-пропилоксibenзойная кислота – *n-n*-пропилокс-*n'*-цианобифенил указанный интервал составляет 20 °С.

На основании указанных экспериментальных фактов можно предположить образование цепочечных ассоциатов за счет Н-связывания как молекул 4-( $\omega$ -гидроксипропилокс)-4'-цианобифенила, так и молекул ЗАОБК с молекулами ЗАОЦБ.

На рис. 2 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости *n-n*-пропилоксибензойной кислоты. Анализ рис. 2. показывает, что ЗАОБК обладает небольшой положительной диэлектрической анизотропией. Согласно [7] такой знак  $\Delta\epsilon$  связан с эффектом димеризации молекул. Вследствие образования димеров дипольные моменты мономерных молекул в значительной степени компенсируются. Дипольные моменты димеров *n-n*-алкилоксибензойных кислот возникают за счет некомпланарности алкилоксильных концевых заместителей, возникающей вследствие их незаторможенного вращения вокруг связи С-О [8].

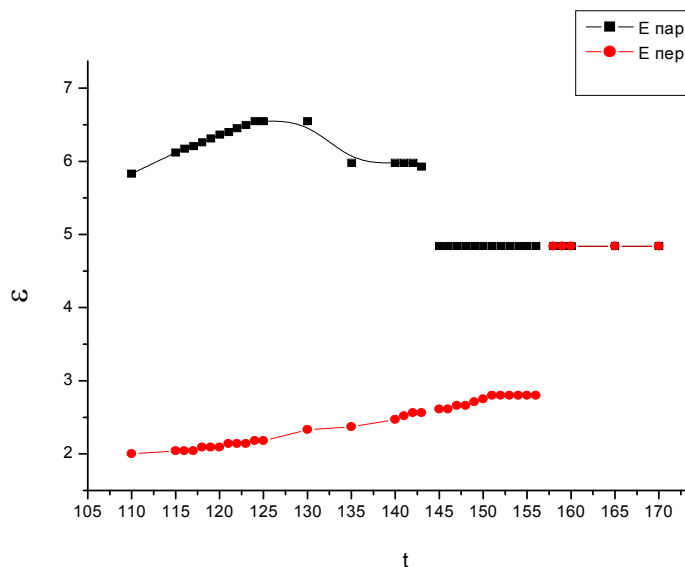


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости *n-n*-пропилоксибензойной кислоты (ЗАОБК)

Анализ рис. 3 показывает наличие небольшой отрицательной анизотропии в кристаллической фазе ЗАОЦБ. *n-n*-Пропилокси-*n*'-цианобифенил является монотропным нематогеном, нематическую фазу образует только в режиме охлаждения. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости системы при различных концентрациях в ней ЗАОЦБ были получены в режиме нагревания, поэтому в данном случае цианобифенил ведет себя как добавка немезоморфной природы.

Исследуемая система в нематической фазе обладает положительной диэлектрической анизотропией в области всех составов (рис. 4).

Анализ рис. 4 и 5 показывает, что добавки монотропного НЖК – ЗАОЦБ к *n-n*-пропилоксибензойной кислоте приводят к значительному повышению величины  $\Delta\epsilon$ . Если для индивидуального компонента – ЗАОБК диэлектрическая анизотропия составляет 2, то для смеси, содержащей 60 мол. % ЗАОЦБ достигает 17,0. Добавка к *n-n*-пропилоксибензойной кислоте до 20 мол. % *n-n*-пропилокси-*n*'-цианобифенила приводит к повышению величины диэлектрической анизотропии с 2 до 9,5. При содержании в системе от 20 до 50 мол. % ЗАОЦБ диэлектрическая анизотропия системы изменяется незначительно (в пределах 1,5).

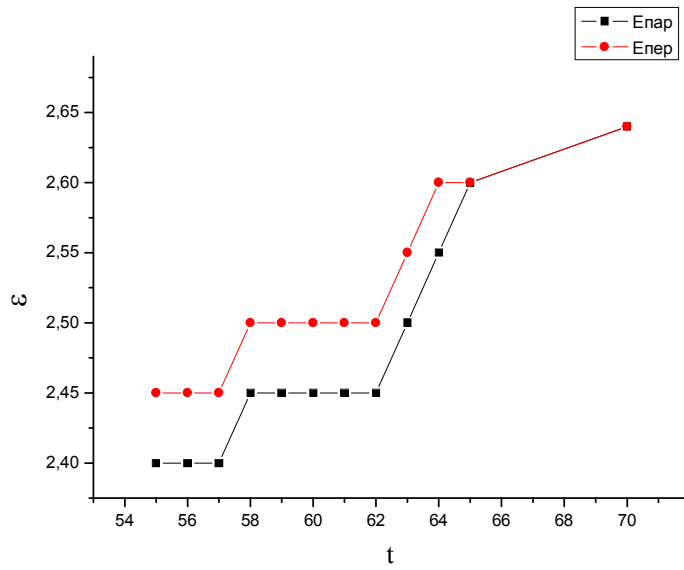


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила (ЗАОЦБ), полученная в режиме нагрева

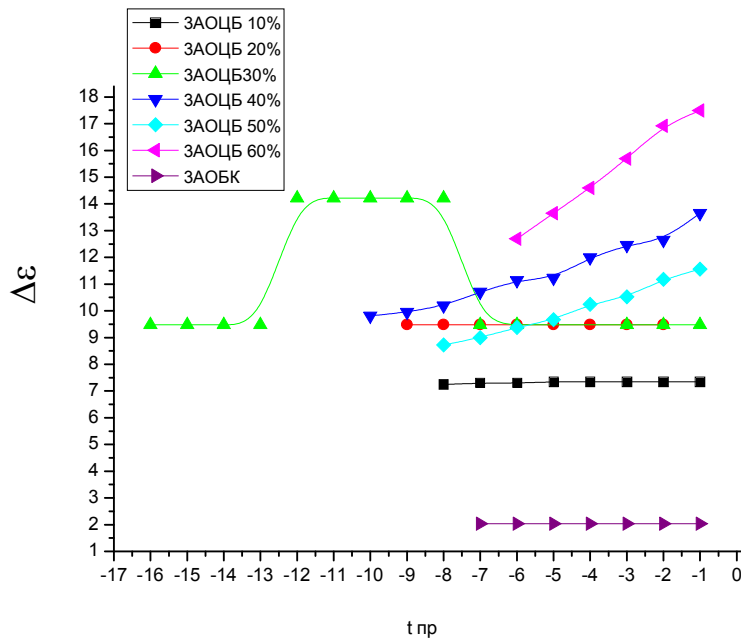


Рис. 4. Зависимость диэлектрической анизотропии системы ЗАОБК – ЗАОЦБ от приведенной температуры в нематической фазе

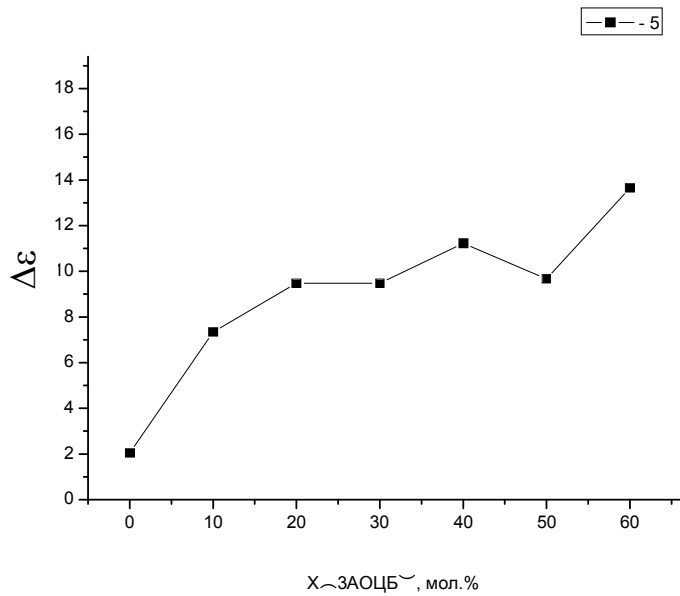


Рис. 5. Зависимость анизотропии диэлектрической проницаемости системы ЗАОБК – ЗАОЦБ от состава в нематической фазе при  $t_{пр} = -5$  °C

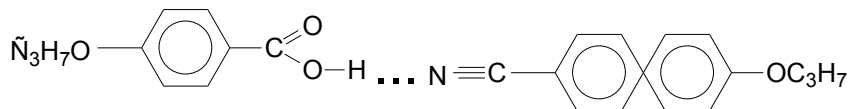
Из рис. 5 видно, что в области существования нематической фазы диэлектрическая анизотропия индивидуальной кислоты и ее смесей, содержащих 10 и 20 мол. % ЗАОЦБ не зависит от температуры.

Через максимум проходит зависимость  $\Delta\epsilon$  от приведенной температуры смеси, содержащей 30 мол. % ЗАОЦБ.

При содержании в системе от 40 до 60 мол. % ЗАОЦБ величина диэлектрической анизотропии понижается при приближении к фазовому переходу в двухфазную область кристалл – нематик.

Как и в случае мезоморфных свойств, представляет интерес сравнение диэлектрических свойств изучаемой системы со свойствами 4-( $\omega$ -гидроксипропилокси)-4'-цианобифенила. В работе Завьялова А. В. [6] указанное соединение исследовалось методами диэлькометрии и ЯМР  $^1\text{H}$ . Данные ПМР свидетельствуют о заметном увеличении ориентационной упорядоченности ЖК при введении терминальной группы –ОН, особенно при высоких приведенных температурах. Этот факт указывает на дополнительную взаимную фиксацию жестких ядер и терминальных заместителей за счет Н-связывания в цепочечном ассоциате, что обеспечивает повышение порядка S.

Интересно отметить, что величина диэлектрической анизотропии системы ЗАОБК – ЗАОЦБ, содержащей 60 мол. % ЗАОЦБ, в нематической фазе при  $t_{пр} = -5$  °C составляет 13,7, тогда как для 4-( $\omega$ -гидроксипропилокси)-4'-цианобифенила она составляет 15,1. Для гомологического ряда 4-алкокси-4'-цианобифенилов величина  $\Delta\epsilon$  находится в пределах 7 – 9. Обнаруженный экспериментальный факт также свидетельствует об образовании в исследуемой системе цепочечных ассоциатов с Н-связями:



По-видимому, конкурирующий эффект такого типа супрамолекулярной организации мезогенов в системе по отношению к диполь – дипольной антипараллельной ассоциации и обеспечивает увеличение анизотропии диэлектрической проницаемости почти вдвое.

Заметим, что максимальное значение диэлектрической анизотропии системы, содержащей 60 мол. % ЗАОЦБ, и 4-( $\omega$ -гидроксипропилокси)-4'-цианобифенила достигает 17. Хотя значения параллельной и перпендикулярной составляющих диэлектрической проницаемости системы ниже, чем для индивидуального нематогена. В нематической фазе при  $t_{пр} = -5$  °С для 4-( $\omega$ -гидроксипропилокси)-4'-цианобифенила  $\epsilon_{\parallel} = 34,6$ ;  $\epsilon_{\perp} = 19,5$ , для системы ЗАОБК – ЗАОЦБ  $\epsilon_{\parallel} = 24,0$ ;  $\epsilon_{\perp} = 11,3$ .

В заключение рассмотрим удельную электропроводность исследуемой системы. Этот параметр характеризует степень чистоты как индивидуальных мезогенов, так и жидкокристаллических материалов.

Жидкие кристаллы, как и другие органические диэлектрики, должны обладать чрезвычайно низкой собственной электропроводностью. Удельная электропроводность ЖК обычно лежит в диапазоне  $10^{-7} - 10^{-12}$  См·см<sup>-1</sup> [9]. Удельная электропроводность исследуемых компонентов и смесей на их основе удовлетворяет указанному выше требованию.

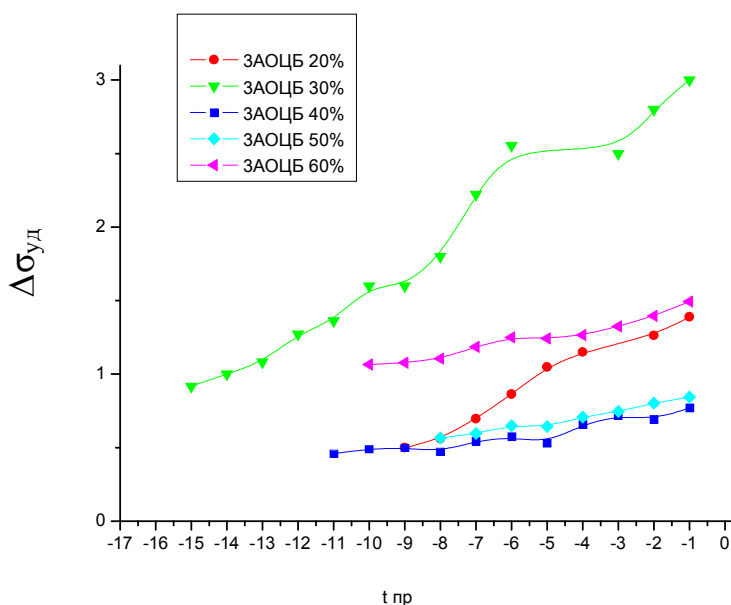


Рис. 6. Зависимость анизотропии удельной электропроводности системы ЗАОБК – ЗАОЦБ от приведенной температуры в нематической фазе

Механизм электропроводности в мезогенах – ионный. При этом природа носителей заряда может быть как собственной, так и примесной, и появляться ионы могут в результате диссоциации в объеме образца или электрохимического процесса на электродах.

Электропроводность в мезогенах носит анизотропный характер. Мерой анизотропии служит отношение  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ , где  $\sigma_{\parallel}$  – электропроводность, измеренная вдоль преимущественного направления длинных осей мезогенных молекул, а  $\sigma_{\perp}$  – перпендикулярно ему.



Из рис. 6, на котором изображены зависимости анизотропии электропроводности ( $\Delta\sigma_{уд}$ ) от температуры, видно уменьшение значений  $\Delta\sigma_{уд}$  с понижением температуры. Наиболее ярко этот эффект виден на смеси, содержащей 30 мол. % ЗАОЦБ.

Обнаруженный экспериментальный факт свидетельствует об увеличении степени упорядоченности системы в нематической фазе с повышением температуры. Анизотропия электропроводности в меньшей степени характеризует сам мезоген и в большей степени – те примеси, которые обуславливают его электропроводность. Для акцепторных и донорных примесей характерна относительно небольшая величина  $\Delta\sigma_{уд} \sim 1,05 \div 1,3$ , что и наблюдается в нашем случае (рис. 6).

Максимальные значения величина  $\Delta\sigma_{уд}$  принимает для смесей, содержащих 30 мол. % ЗАОЦБ (рис. 7).

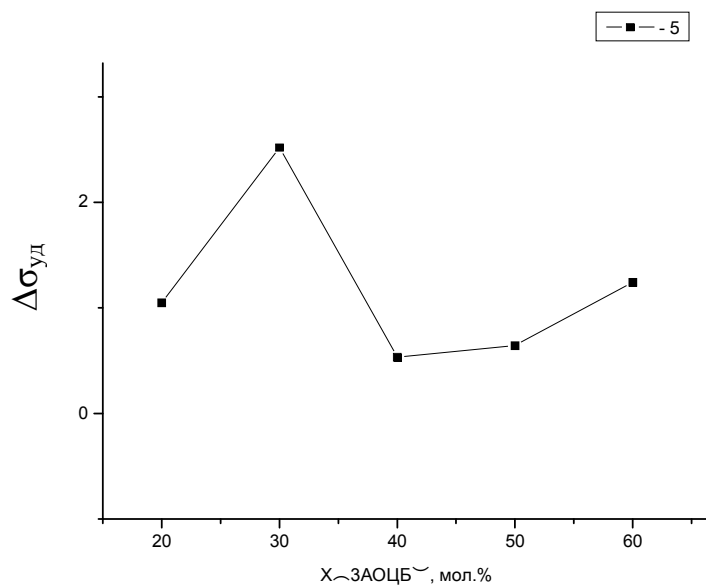


Рис. 7. Зависимость анизотропии удельной электропроводности системы ЗАОБК – ЗАОЦБ от состава в нематической фазе при  $t_{пр.} = -5$  °C

Интересно отметить, что для смесей, содержащих 40 и 50 мол. % ЗАОЦБ,  $\Delta\sigma_{уд} < 1$ . А при содержании в системе 20 мол. % цианобифенила наблюдается смена знака анизотропии электропроводности (рис. 6). Обнаруженные экспериментальные факты свидетельствуют об образовании в нематической фазе системы областей с ближним смектическим порядком.

В заключение следует обратить внимание на то, что на рис. 6 и 7 отсутствуют данные по величинам  $\Delta\sigma_{уд}$  *n-n*-пропилоксибензойной кислоты и смеси, содержащей 10 мол. % *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила. Дело в том, что на частоте 1000 Гц мы попали в область частотной дисперсии  $\sigma$ , где наблюдался заметный рост электропроводности, связанный с диэлектрическими потерями [9].

### Заключение

Таким образом, в работе методом ДСК исследованы мезоморфные свойства *n-n*-пропилоксибензойной кислоты, *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила и 9 смесей на их основе. Впервые получена фазовая диаграмма системы.

Экспериментально получены зависимости диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности системы в различных диапазонах температур и составов. Рассчитана величина диэлектрической анизотропии и анизотропии электропроводности системы в нематической фазе при различных составах компонентов.

Выявлено влияние добавок *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила на диэлектрические свойства *n-n*-пропилоксибензойной кислоты.

Проведен сравнительный анализ мезоморфных и диэлектрических свойств исследуемой системы с аналогичными свойствами 4-( $\omega$ -гидроксипропилокси)-4'-цианобифенила, способного к реализации одновременно двух типов межмолекулярных взаимодействий.

Показано, что в системе: *n-n*-пропилоксибензойная кислота – *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенил из двух специфических межмолекулярных взаимодействий преобладает Н-связь.

*Работа выполнена при поддержке Аналитической ведомственной целевой программы Рособразования на 2009 – 2010 годы «Развитие научного потенциала высшей школы»; проект РНП. 2.1.1/3207 «Изучение механизмов фазовых переходов жидкокристаллических соединений с различными типами межмолекулярных взаимодействий».*

### Список литературы

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. 334 с.
2. Torgova S. I., Komitov L., Strigazzi A. // Liq. Cryst. 1998. Vol. 24. № 1. P. 131 – 141.
3. Paleos C. M., Tsiourvas D. // Liq. Cryst. 2001. Vol. 28. № 8. P. 1127 – 1161.
4. Demus D., Demus H., Zschke H. Flüssige Kristalle in Tabellen. Leipzig: VEB Deut. Verlag, 1974. 356 s.
5. Носикова Л. А. Фазовые равновесия в системах, содержащих мезоморфные кислоты : дис. ... канд. хим. наук. М., 2007. 190 с.
6. Завьялов А. В. Синтез, мезоморфные и физические свойства мезогенных бифенилов и азобензолов с активными терминальными и латеральными заместителями : дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2005. 129 с.
7. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И. // Кристаллография. 1968. Т. 13. № 2. С. 290 – 294.
8. Куватов З. Х., Капустин А. Н. // Жидкие кристаллы и их практическое применение : межвуз. сб. Иваново, 1976. С. 74 – 80.
9. Гребёнкин М. Ю., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М. : Химия, 1989. 288 с.

Поступила в редакцию 25.06.2010 г.