

УДК 532.783:548.3

С. А. Сырбу¹, З. А. Кудряшова^{2,3}, Л. А. Носикова^{2,3}

**ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ *p-n*-ГЕКСИЛОКСИБЕНЗОЙНАЯ
КИСЛОТА – *p-n*-ГЕПТИЛОКИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА**

**VOLUME PROPERTIES OF THE *p-n*-HEXYLOXYBENZOIC ACID –
p-n-HEPTYLOXYBENZOIC ACID SYSTEM**

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

²Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова, кафедра неорганической химии,
119571 Москва, пр. Вернадского, 86

³Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31

*Методом дилатометрии исследована система: *p-n*-гексилоксибензойная кислота – *p-n*-гептилоксибензойная кислота. Проведен анализ температурных и концентрационных зависимостей объемных свойств системы. Показано, что при эквимольном соотношении компонентов зависимости плотности смеси и ее производных от состава экстремальны, что указывает на образование «перекрестных» димеров кислот в данной системе.*

Ключевые слова: жидкие кристаллы, *p-n*-алкилоксибензойные кислоты, политермическая дилатометрия, димеры, плотность, коэффициент молекулярной упаковки, коэффициент термического расширения, избыточный мольный объем.

P-n-hexyloxybenzoic acid – p-n-heptyloxybenzoic acid system is researched by dilatometric method. Analysis of temperature and concentration dependencies of system volume properties was done. Density and its derivatives values at equimolar correlation of components are extremal. Detected experimental fact confirms the «cross» dimers of acids formation in this system.

Key words: liquid crystals, *p-n*-alkyloxybenzoic acids, polythermal dilatometry, dimers, density, molecular packing coefficient, thermal expansion coefficient, excessive molar volume.

В настоящее время интерес многих научных групп прикован к созданию, исследованию и применению наноматериалов. Наноматериалы второго поколения образуются при самоорганизации наночастиц в результате специфических взаимодействий [1]. Достаточно часто межмолекулярная водородная связь определяет не только структуру наноматериала, но и мезоморфное поведение. Подобные взаимодействия реализуются в жидкокристаллических карбоновых кислотах и системах на их основе [2, 3]. По данным ИК-спектроскопии межмолекулярная водородная связь в производных карбоновых кислот достаточно сильна и составляет 6 – 8 ккал/моль. Благодаря своему строению и

способности к образованию прочных водородных связей молекулы данных соединений могут обеспечить геометрическую анизотропию и термическую стабильность вновь полученного жидкокристаллического соединения. Именно поэтому во многих исследованиях производные бензойной кислоты стали исходными веществами для создания новых мезоморфных наноматериалов. Новые супрамолекулярные материалы проявляют уникальные физические и мезогенные свойства. Объемные свойства жидких кристаллов, такие как плотность, молярный объем и его изменение при фазовых переходах представляют интерес для исследователей в связи с необходимостью их использования при расчете анизотропных свойств и ориентационной упорядоченности мезогенов.

Целью данной работы стало изучение системы из наиболее интересных с точки зрения проявления мезоморфных свойств представителей гомологического ряда *n-n*-алкилоксибензойных кислот: нематогена *n-n*-гексилоксибензойной кислоты и смектогена *n-n*-гептилоксибензойной кислоты.

Экспериментальная часть

Исходные вещества – *n-n*-гексилоксибензойная (**I**) и *n-n*-гептилоксибензойная (**II**) кислоты марки «ч.д.а.» были дополнительно очищены двойной перекристаллизацией из этилацетата и имели следующие температуры фазовых переходов, °С – **I**: $K_1 \bullet 69,0$ $K_2 \bullet 105,9$ $N \bullet 153,1$ **I**; **II**: $K_1 \bullet 92,5$ $K_2 \bullet 95,0$ $Sm_c \bullet 100,0$ $N \bullet 146,2$ **I**. Смеси кислот готовили гравиметрическим методом, гомогенизировали при температуре выше температуры просветления и медленно охлаждали до полной кристаллизации. Исследованные смеси имели следующие концентрации *n-n*-гексилоксибензойной кислоты (**I**), мол. %: 6,42; 12,00; 25,00; 30,02; 45,00; 47,50; 50,00; 52,50; 55,00; 60,00 70,00; 80,00; 85,00.

Мезоморфные свойства системы были изучены нами ранее. Полная фазовая диаграмма системы приведена в работе [4].

Измерение плотности индивидуальных компонентов и 13 смесей на их основе проводили dilatометрическим методом [5] с погрешностью $\pm 0,0005$ г/см³. На основе данных dilatометрии были рассчитаны значения таких физических параметров, как избыточный мольный объем V^E , свободный мольный объем $V_{св.}$, коэффициенты молекулярной упаковки **P** и термического расширения α .

Обсуждение результатов

Для практического применения крайне важным параметром жидкокристаллической смеси является коэффициент термического расширения α . Однако изучение плотности жидкокристаллических систем проводят и в рамках научных исследований для расчета диэлектрических свойств по теории Майера и Мейера [6], температурной зависимости параметра порядка, продольной и поперечной компонент молекулярной поляризуемости [7, 8]. В работе [9] выводится зависимость между величиной оптической анизотропии Δn и степенью упорядоченности **S** для нематических жидких кристаллов: $\Delta n \sim \rho^{1/2} S$, где ρ – плотность жидкого кристалла.

Следует отметить также, что данные по температурным зависимостям объемных свойств вместе с данными, полученными методами рентгенографии, ИК-спектроскопии, дают информацию о молекулярной упаковке жидких кристаллов и особенностях поведения алифатических и центральных частей молекул мезогена [10, 11].

Кроме того, используя данные по изменению величин избыточных мольных объемов смесей мезоген – мезоген или мезоген – немезоген можно судить об усилении или ослаблении межмолекулярных взаимодействий их компонентов.

Первоначально были исследованы объемные свойства индивидуальных компонентов системы (рис. 1, а, б). Анализ температурных зависимостей плотности компонентов в мезофазе показал, что нематическая фаза обеих кислот состоит из двух субфаз N_1 и N_2 . Прецезионные исследования позволили установить, что данный переход является переходом I рода близким ко II. Показано, что энергия фазового перехода для нематической *n-n*-гексилоксибензойной кислоты имеет большее значение, чем для *n-n*-гептилоксибензойной кислоты, образующей также и смектическую фазу. Подобное явление описано для температурной зависимости плотности некоторых гомологов *n-n*-алкилоксибензойных кислот в работах [12 – 15]. Наличие двух нематических субфаз в литературе подтверждается методами ИК-спектроскопии и прецизионного термического анализа.

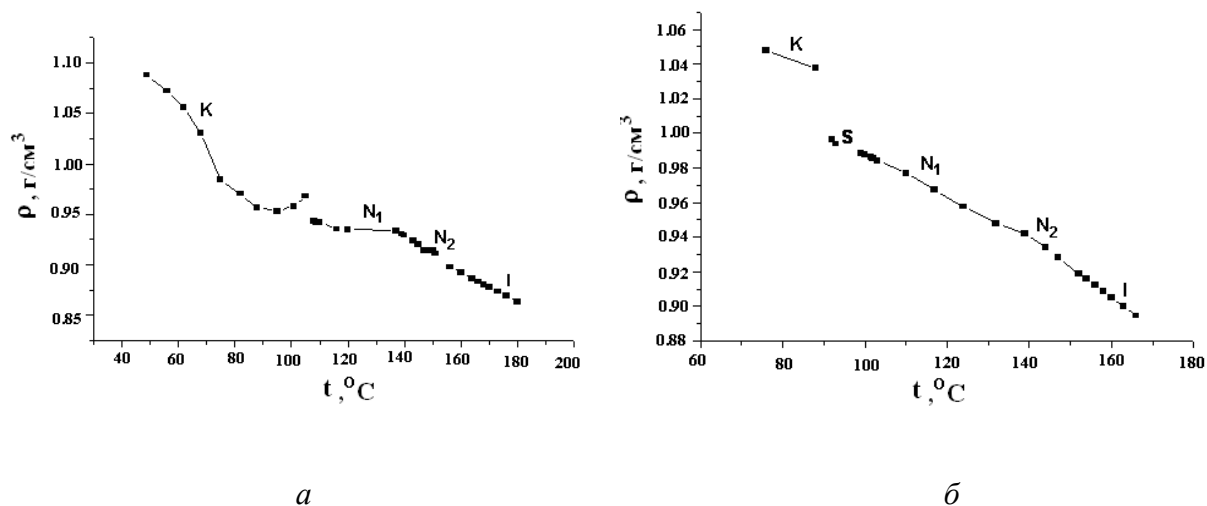


Рис. 1. Температурные зависимости плотности:
а – *n-n*-гексилоксибензойной кислоты, б – *n-n*-гептилоксибензойной кислоты

Далее в работе было исследовано влияние состава смесей на объемные свойства системы. Обнаружено, что в отличие от индивидуальных компонентов на температурных зависимостях плотности смесей присутствует смешанная нематико-изотропная область, предшествующая изотропной фазе.

Анализ зависимости плотности системы I – II от концентрации компонентов (рис. 2) в нематической фазе при приведенной температуре $T_{пр.} = -21^\circ\text{C}$ ($T_{пр.} = T - T_{N \rightarrow N+1}$) показал, что постепенное увеличение концентрации *n-n*-гексилоксибензойной кислоты (до 6,02 мол. %) приводит к увеличению плотности системы. Дальнейший рост концентрации I до 30,00 мол. % приводит к противоположной картине, т. е. к понижению плотности системы.

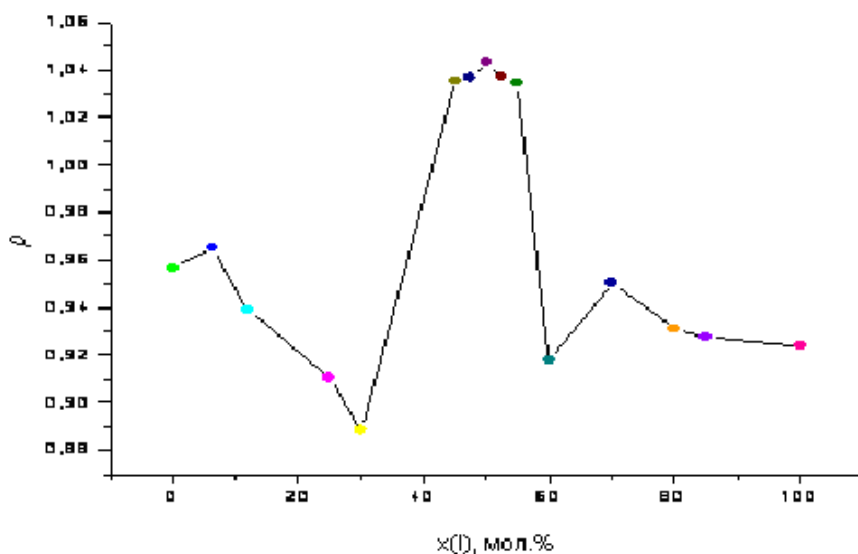


Рис. 2. Зависимости плотности системы (ρ , г/см³) от концентрации компонентов в нематической фазе при приведенной температуре -21°C ($T_{\text{пр.}} = T - T_{N \rightarrow N+1}$)

При содержании *n-n*-гексилоксибензойной кислоты от 45,0 до 55,0 мол. % значения плотности системы в нематической фазе резко возрастает по сравнению с плотностью индивидуальных компонентов, достигая максимального значения при эквимолярном соотношении кислот. При последующем увеличении концентрации **I** с 60,00 мол. % плотность системы незначительно отличается от плотности индивидуального мезогена.

Анализ данных ИК-спектроскопии и РФ-анализа [4] позволяет сделать вывод об образовании в системе при определенных условиях помимо «однотипных», димеров «смешанного» типа, состоящих из мономеров обеих кислот (рис. 3).

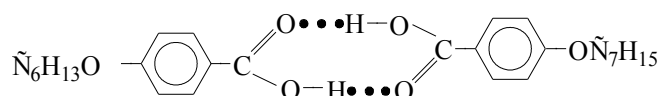


Рис. 3. Структурная формула «смешанного» димера кислот **I** и **II**

Из литературных источников [16] и на основании ранее полученных результатов РФА изучаемой системы [4] можно утверждать, что перекрестные димеры **I** – **II** образуют более плотную упаковку не только в кристаллической, но и мезоморфной фазах под влиянием упаковочного фактора [1]. При эквимолярном соотношении компонентов концентрация «перекрестных» димеров в системе максимальна. Данный факт определяет особенности объемных свойств системы – вблизи эквимолярного состава наблюдается увеличение плотности.

Следует отметить, что в изотропной фазе (рис. 4) наблюдается иная картина. Содержание в системе от 45,00 до 55,00 мол. % *n-n*-гексилоксибензойной кислоты, как и в случае нематической фазы, приводит к увеличению плотности системы по сравнению с индивидуальными компонентами. При последующих добавках **I** свыше 60,00 мол. % значения плотности системы практически не изменяются. Анализ волюметрических

данных по изотропной фазе выявил, что при соотношении компонентов 1:1 наблюдается четкий минимум плотности по сравнению со смесями близкими по составу.

Уменьшение плотности системы при эквимольном соотношении компонентов в изотропножидкой фазе может быть связано с тем, что при потере ориентационной упорядоченности системы упаковка «перекрестных» димеров становится стерически менее выгодной.

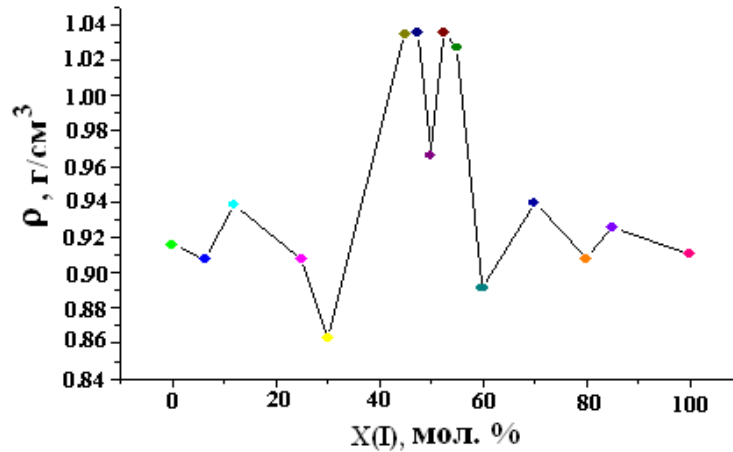


Рис. 4. Зависимость плотности системы (ρ , г/см³) от состава в изотропной фазе при $T_{пр.} = +8$ °C ($T_{пр.} = T - T_{N+I}$)

С данными по плотностям смесей коррелируют данные по коэффициентам молекулярной упаковки (рис. 5, а) и термического расширения (рис. 5, б), а также свободным (рис. 6, а) и избыточным (рис. 6, б) мольным объемам. Смесы, имеющие большую плотность, имеют более высокие коэффициенты молекулярной упаковки и меньшие значения свободных мольных объемов.

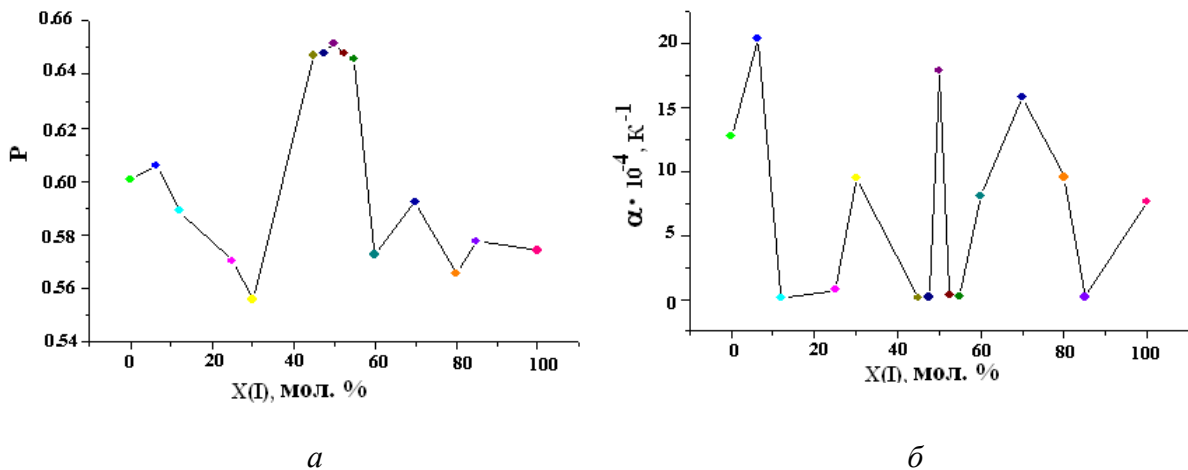


Рис. 5. Концентрационная зависимость коэффициентов: а – молекулярной упаковки (P); б – термического расширения (α , K⁻¹) системы в нематической фазе $T_{пр.} = -21$ °C

Наибольшее отклонение величин избыточных мольных объемов смесей, содержащих от 45,00 до 55,00 мол. % *n*-гексилоксибензойной кислоты, в отрицательную область и в нематической (рис. 6, *a*), и в изотропной фазах свидетельствует об усилении сил специфического межмолекулярного взаимодействия, в частности, межмолекулярной Н-связи, между компонентами системы. Это связано с образованием димеров «смешанного» типа. В нематической фазе максимальные значения коэффициента термического расширения имеют смеси, содержащие 6,02; 50,00 и 70,00 мол. % *n*-гексилоксибензойной кислоты. Достаточно сложно однозначно сказать, что является причиной подобных «выбросов» на кривой *a*.

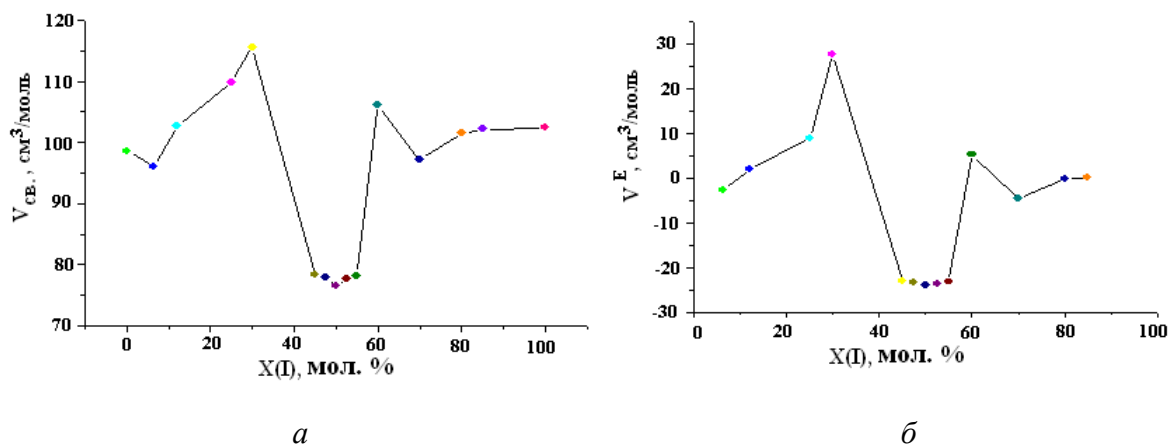


Рис. 6. Концентрационная зависимость величин:

a – свободных мольных объемов ($V_{св.}$, $\text{см}^3/\text{моль}$), *б* – избыточных мольных объемов (V^E , $\text{см}^3/\text{моль}$) системы в нематической фазе при $T_{пр.} = -21^\circ\text{C}$

Потеря системой ориентационной упорядоченности при фазовых переходах нематическая фаза – нематико-изотропная область и нематико-изотропная область – изотропная фаза характеризуется величиной скачков мольных объемов. Анализ данных рис. 7 показал, что при фазовых переходах наибольшие структурные изменения претерпевает эквимолярная смесь компонентов.

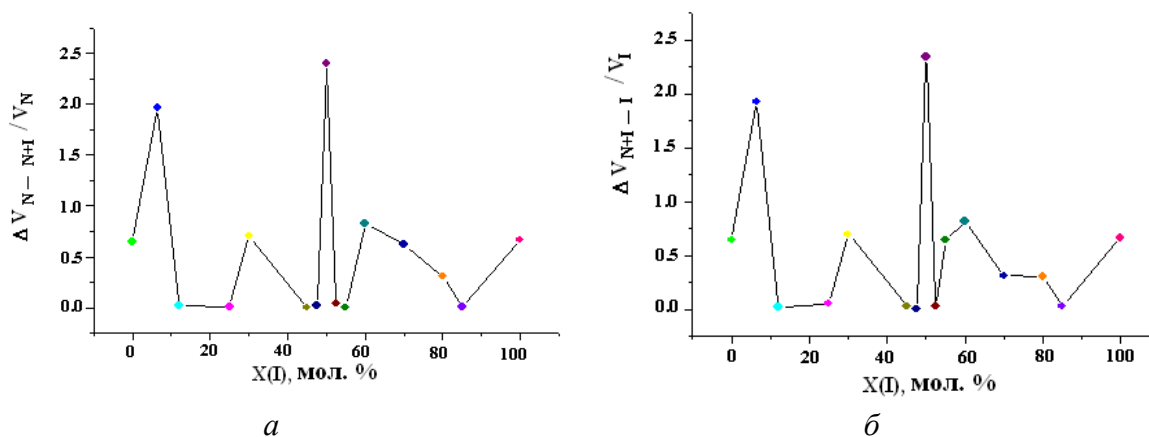


Рис. 7. Зависимость относительных величин скачков мольных объемов системы (%) от состава при температуре:

a – перехода нематической фазы в нематико-изотропную область,
б – из смешанной нематико-изотропной области в изотропную фазу

В результате выполненного исследования можно сделать следующие выводы. Силы межмолекулярного взаимодействия оказывают решающее влияние на физико-химические свойства системы. Дилатометрический метод можно использовать для качественного определения процессов, происходящих в мезогенной системе. Анализ полученных волюметрических данных дает представление о степени упорядоченности мезоморфной системы. Исследование системы *n-n*-гексилоксибензойная кислота – *n-n*-гептилоксибензойная кислота показало, что димер «смешанного» типа, который проявляет экстремальные для данной системы свойства во всем температурном диапазоне оказывается менее термодинамически устойчивым, чем индивидуальные компоненты. При фазовых переходах системы при эквимолярном соотношении компонентов идет более сильное разрушение упорядоченности всей супрамолекулярной структуры.

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. Носикова Л. А., Исхакова Л. Д., Кудряшова З. А., Сырбу С. А. // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 12. С. 2292 – 2295.
5. Bahadur B. // J. Chim. Phys. 1976. Vol. 73. P. 255 – 267.
6. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М. : Наука, 1978. 384 с.
7. Румянцев В. Г., Березин П. Д., Блинов Л. В. // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 5. С. 1104 – 1107.
8. Трофимов А. Н., Куватов З. Х., Мамаева Л. С. и др. // Кристаллография. 1977. Т. 22. Вып. 1. С. 204 – 206.
9. Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ: пер. с англ. М. : Мир, 1982. 152 с.
10. Кутайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М. : Наука, 1971. 424 с.
11. Krigbaum W. R., Hakemi H. // Macromolecules. 1985. № 18. P. 973.
12. Hluchow E. A., Santoro P. A., Evangelista L. R. et al. // J. Mol. Liq. 2007. Vol. 133. P. 43 – 46.
13. Petrov M., Anachkova E., Kirov N. et al. // J. Mol. Liq. 1994. № 61. P. 221.
14. Petrov M. B., Braslau A., Levelut A. M. et al. // J. Phys. II (France). 1992. № 2. P. 1159.
15. Frunza L., Frunza S., Petrov M. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996. № 6. P. 215.
16. Zugenmaier P., Bock I., Schacht J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. Vol. 392. P. 31 – 47.

Поступила в редакцию 10.09.2009 г.

S.A. Syrbu¹, Z.A. Kudryashova^{2,3}, L.A. Nosikova^{2,3}

¹Ivanovo State University, Ermak 39, Ivanovo, 153025 Russia. E-mail: syrbue@yandex.ru

²Lomonosov Moscow Academy of Fine Chemical Technology, Vernadskii pr. 86, Moscow, 117571 Russia

³Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, 119991 Russia