

УДК 532.783:548.3

С. А. Сырбу, А. А. Сырбу\*, И. В. Багажков\*

**МЕЗОМОРФНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ  
*n-n*-БУТИЛОКСИБЕНЗИЛИДЕН-*n'*-МЕТИЛАНИЛИН –  
*n-n*-ПЕНТИЛОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА**

**MESOMORPHIC AND VOLUME PROPERTIES  
OF *p-n*-BUTYLOXYBENZYLIDENE-*p'*-METHYLANILINE –  
*p-n*-PENTYLOXYBENZOIC ACID SYSTEM**

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

\*Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС России,  
кафедра физики и теплотехники,  
153040 Иваново, пр. Строителей, д. 33

*Методами поляризационной термомикроскопии и политермической дилатометрии исследована система: *n-n*-бутилоксибензилиден-*n'*-метиланилин – *n-n*-пентилоксибензойная кислота. Построена фазовая диаграмма системы. Проведен анализ температурных и концентрационных зависимостей объемных свойств системы. Показано, что при содержании в системе 10,00 мол. % *n-n*-пентилоксибензойной кислоты происходит ее «встраивание» в матрицу *n-n*-бутилоксибензилиден-*n'*-метиланилина в областях существования нематической и изотропной фаз.*

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, фазовые переходы, фазовая диаграмма, *n-n*-пентилоксибензойная кислота, *n-n*-бутилоксибензилиден-*n'*-метиланилин, политермическая дилатометрия, плотность, коэффициент молекулярной упаковки, коэффициент термического расширения, избыточный мольный объем.

*The *p-n*-butyloxybenzyliden-*p'*-methylanyline – *p-n*-pentyloxybenzoic acid system is investigated by polarizing thermomicroscopy and polythermal dilatometry methods. System phase diagram was plotted. The analysis of temperature and concentration dependencies of the system volume properties was carried out. It is shown, that *p-n*-pentyloxybenzoic acid «building» into *p-n*-butyloxybenzyliden-*p'*-methylanyline takes place at the acid concentration of 10,00 mol. % at the nematic and isotropic phase areas.*

**Key words:** liquid crystals, phase transitions, phase diagram, *p-n*-pentyloxybenzoic acid, *p-n*-butyloxybenzyliden-*p'*-methylanyline, polythermal dilatometry, density, molecular packing coefficient, thermal expansion coefficient, excessive molar volume.

В последнее время наряду с традиционными подходами к молекулярному дизайну мезоморфных соединений все большее значение приобретает направление, связанное с конструированием жидкокристаллических супрамолекулярных систем. Самосборка мезогенов за счет специфических взаимодействий позволяет существенно и целенаправленно изменять их мезоморфные и физические свойства с целью использова-

ния жидкокристаллических материалов в различных областях. Одним из наиболее сильных специфических взаимодействий является водородная связь [1].

Кроме индивидуальных супрамолекулярных мезогенов вызывают интерес и смеси на основе классических каламитных жидких кристаллов. Легирование их веществами как немезогенной, так и жидкокристаллической природы, может представлять собой перспективный путь глубокой модификации традиционных жидких кристаллов. При этом основная проблема заключается в том, что специфические взаимодействия в нематогенах могут оказывать заметное возмущающее воздействие на ориентационную упорядоченность компонентов, их ассоциативное состояние и другие свойства мезофаз. Следует отметить, что закономерности такого влияния до настоящего времени изучены не достаточно, что сдерживает создание высокоэффективных жидкокристаллических материалов, используемых в разнообразных, в том числе нетрадиционных, областях.

Специфические 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 материала. 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.

Целью данной работы стало изучение мезоморфных и объемных свойств системы на основе классического каламитного нематогена с универсальным типом межмолекулярных взаимодействий – *n-n*-бутилоксибензилиден-*n'*-метиланилина, допированного *n-n*-пентилоксибензойной кислотой.

### Экспериментальная часть

Исходные вещества – *n-n*-бутилоксибензилиден-*n'*-метиланилин (заводская маркировка Н-36) и *n-n*-пентилоксибензойная кислота (заводская маркировка Н-12) 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 [5]. Индивидуальные соединения имели следующие температуры фазовых переходов, °С: *n-n*-бутилоксибензилиден-*n'*-метиланилин – К•65,0 N•70,0 I; *n-n*-пентилоксибензойная кислота: К•124,0 N•151,0 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*-пентилоксибензойной кислоты, мол. %: 10,00; 20,00; 30,00; 40,00; 50,00; 60,00; 70,00; 80,00; 90,00.

Мезоморфные свойства системы были изучены методом поляризационной термомикроскопии.

Измерение плотности индивидуальных компонентов и 9 смесей на их основе проводили дилатометрическим методом [4] с погрешностью  $\pm 0,0005$  г/см<sup>3</sup>. На основе данных дилатометрии были рассчитаны значения таких физических параметров, как

избыточный мольный объем  $V^E$ , свободный мольный объем  $V_{св.}$ , коэффициенты молекулярной упаковки  $P$  и термического расширения  $\alpha$ .

### Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма системы *n*-*n*-бутилоксибензилиден-*n*'-метиланилин и *n*-*n*-пентилоксибензойная кислота.

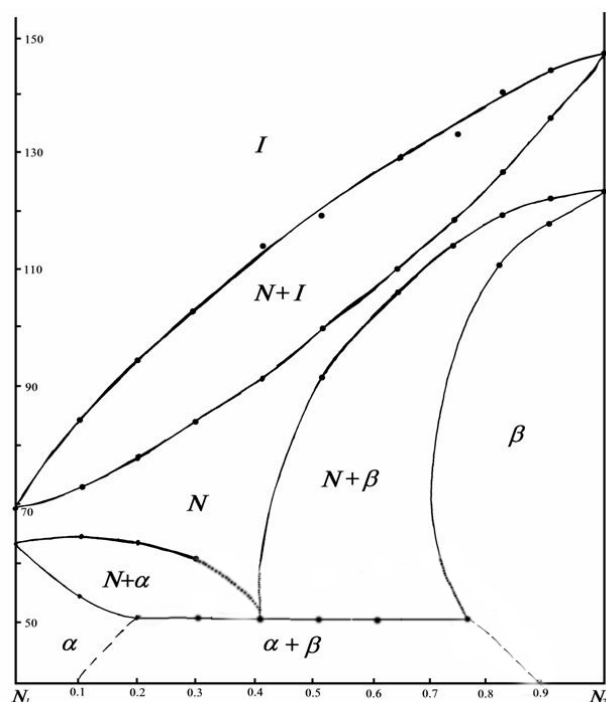


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы *n*-*n*-бутилоксибензилиден-*n*'-метиланилин ( $N_1$ ) – *n*-*n*-пентилоксибензойная кислота ( $N_2$ ). ( $\alpha$  – твердый раствор на основе низкотемпературных модификаций нематогенов  $N_1$  и  $N_2$ ;  $\beta$  – твердый раствор на основе высокотемпературных модификаций нематогенов  $N_1$  и  $N_2$ )

Установлено, что исследуемая система имеет эвтектическую точку невариантного равновесия. Непрерывный нематический раствор, содержащий 40,00 мол.% *n*-пентилоксибензойной кислоты, образуется при температуре 51,0 °С по эвтектической реакции:  $\alpha + \beta \rightleftharpoons N$ .

Расширение интервала существования нематической фазы до 40 °С наблюдается в системе при эвтектическом соотношении компонентов, тогда как у индивидуального нематогена – *n*-*n*-пентилоксибензойной кислоты – этот интервал составляет 27 °С.

Объемные свойства ЖК, 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.

Для практического применения крайне важным параметром жидкокристаллической смеси является коэффициент термического расширения  $\alpha$ . 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  $\Delta n$  и степенью упорядоченности  $S$  для нематических жидких кристаллов:  $\Delta n \sim \rho^{1/2} S$ , где  $\rho$  – 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].

Первоначально были исследованы объемные свойства индивидуальных компонентов системы (рис. 2, а, б). Анализ температурных зависимостей плотности *n*-пентилоксибензойной кислоты в мезофазе показал, что нематическая фаза состоит из двух субфаз  $N_1$  и  $N_2$ . Прецезионные исследования позволили установить, что данный переход является переходом I рода близким ко II. Подобное явление описано для температурной зависимости плотности некоторых гомологов *n*-алкилоксибензойных кислот в работах [12 – 15]. Наличие двух нематических субфаз в литературе подтверждается методами ИК-спектроскопии и прецизионного термического анализа.

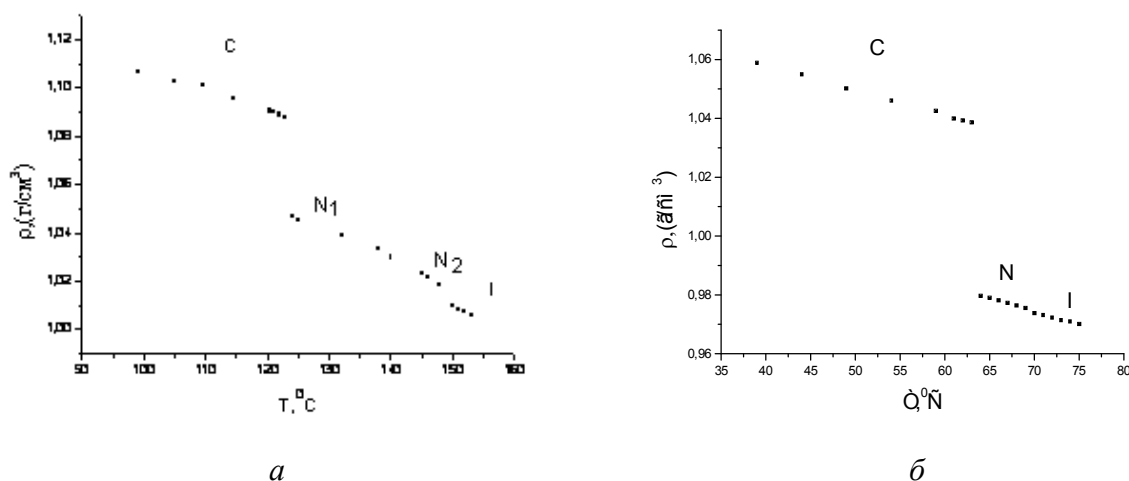


Рис. 2. Температурные зависимости плотности:  
а – *n*-пентилоксибензойной кислоты,  
б – *n*-бутилоксибензилиден-*n'*-метиланилина

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 от концентрации компонентов (рис. 3) в нематической фазе при приведенной температуре  $T_{пр.} = -2$  °C ( $T_{пр.} = T - T_{N \rightarrow N+1}$ ) показал, что значение плотности кислоты выше значения плотности основания Шиффа. При добавках 20,00 и 80,00 мол. % *n*-пентилоксибензойной кислоты плотность системы уменьшается по сравнению с плотностью *n*-бутилоксибензилиден-*n'*-метиланилина. Аналогичная картина наблюдается и для изотропножидкой фазы (рис. 4). Однако следует отметить, что в изотропной фазе в отличие от нематической повышение плотности

системы по сравнению с плотностью толуидина наблюдается только при добавлении 10,00 мол. % замещенной бензойной кислоты.

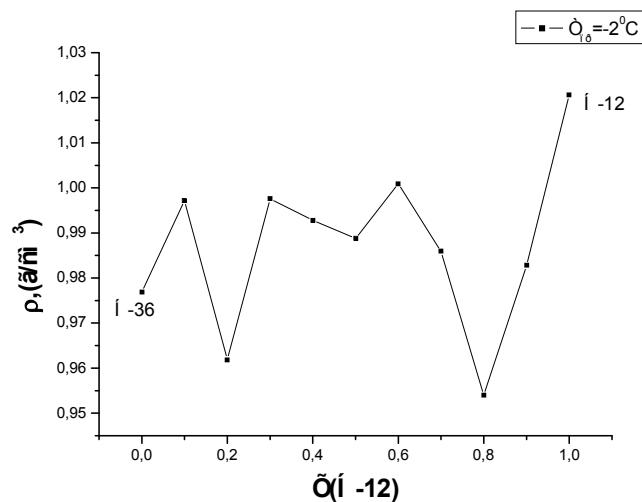


Рис. 3. Зависимости плотности системы ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) от концентрации компонентов в нематической фазе при приведенной температуре -2 °C ( $T_{\text{пр.}} = T - T_{N \rightarrow N+1}$ )

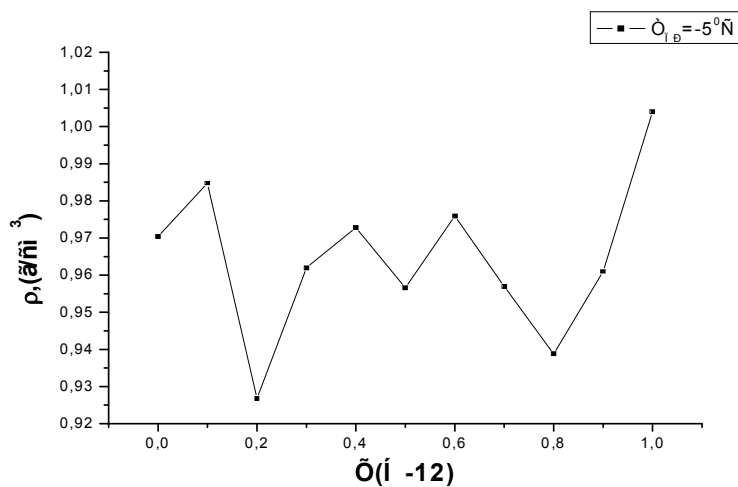


Рис. 4. Зависимость плотности системы ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) от состава в изотропной фазе при  $T_{\text{пр.}} = +5$  °C ( $T_{\text{пр.}} = T - T_{N+1 \rightarrow I}$ )

Объяснить обнаруженный экспериментальный факт можно возможностью «встраивания» открытых димеров или ассоциатов (рис. 5) *n-n*-пентилоксибензойной кислоты в матрицу из молекул *n-n*-бутилоксибензилиден-*n'*-метиланилина за счет водородного связывания атома азота основания Шиффа и протона кислоты в нематической фазе.

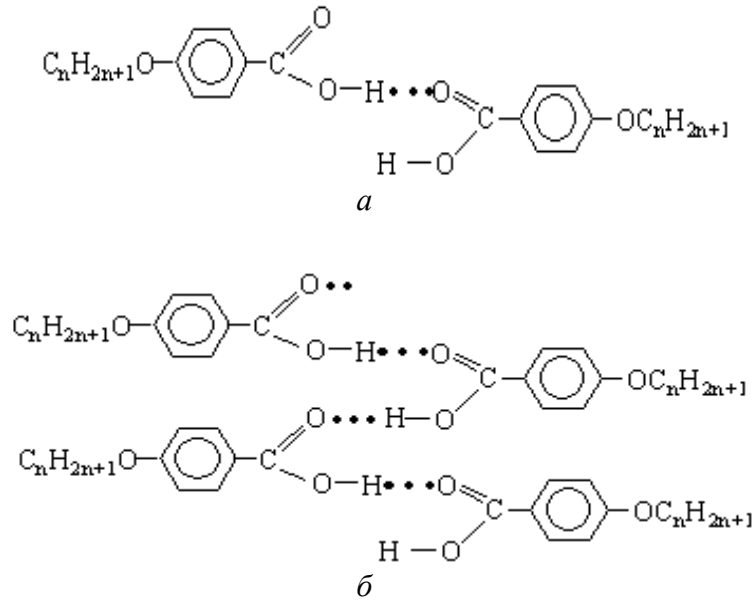


Рис. 5. Возможные типы ассоциатов в нематической фазе *n*-*n*-алкилоксибензойных кислот: *a* – открытый димер, *б* – цепочечный ассоциат [16]

С данными по плотностям смесей коррелируют данные по коэффициентам молекулярной упаковки (рис. 6) и свободным (рис. 7) мольным объемам. Смеси, имеющие большую плотность, имеют более высокие коэффициенты молекулярной упаковки и меньшие значения свободных мольных объемов.

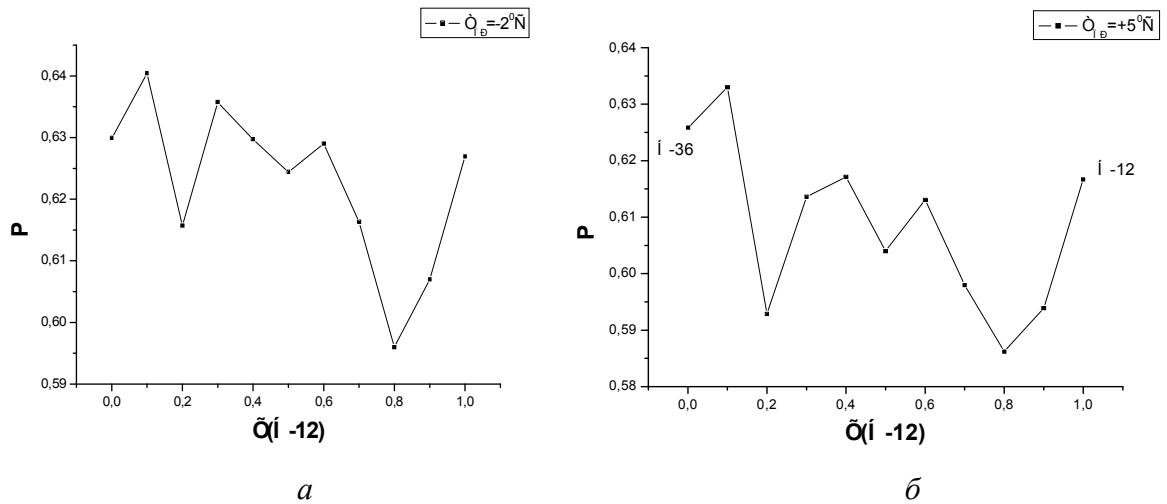


Рис. 6. Концентрационная зависимость коэффициентов молекулярной упаковки (**P**) в нематической фазе (*a*) и в изотропной фазе (*б*)

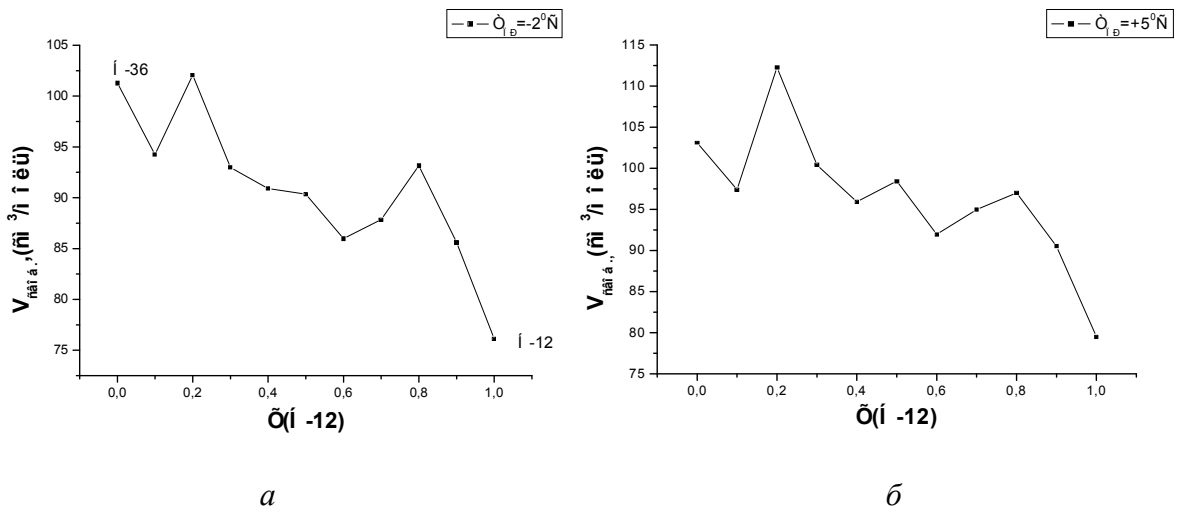


Рис. 7. Концентрационная зависимость величин свободных молярных объемов ( $V_{\text{своб.}}$ ) в нематической фазе (а) и в изотропной фазе (б)

Важную информацию об изменении характера межмолекулярных взаимодействий между компонентами системы дают отклонения изотерм концентрационной зависимости экспериментального молярного объема от идеального поведения. Избыточный объем  $V^E$  находится из соотношения [17]:

$$V^E = V^{\text{с.м.}} - V^{\text{ид}} = V^{\text{с.м.}} - (V_1 X_1 + V_2 X_2), \quad (1)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – экспериментальные молярные объемы компонентов,  $X_1$  и  $X_2$  – их молярные доли.

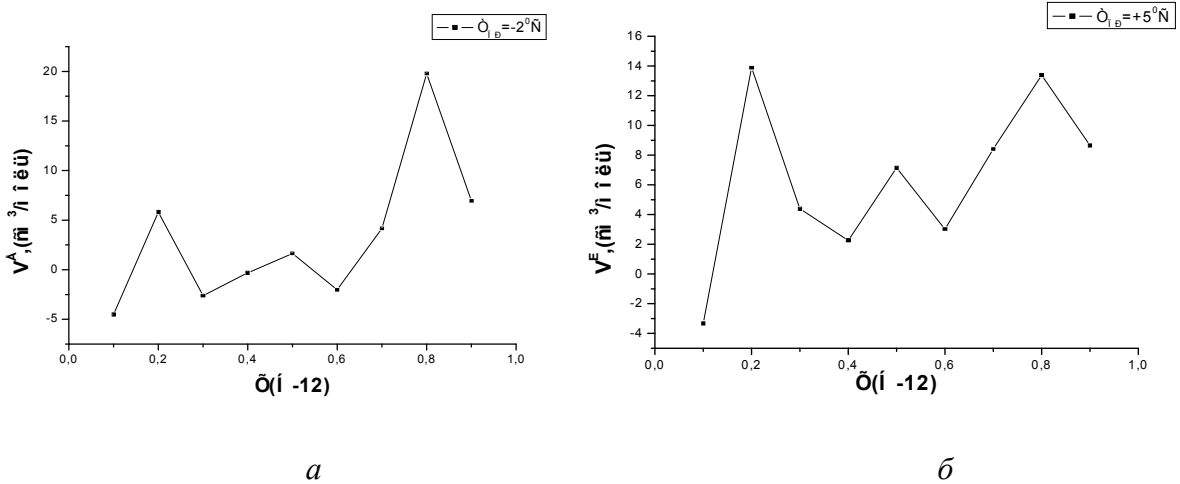


Рис. 8. Концентрационная зависимость величин избыточных молярных объемов ( $V^E$ ) в нематической фазе (а), в изотропной фазе (б)

Как показывает анализ рис. 8, *а* в нематической фазе уплотнение надмолекулярной структуры системы происходит при добавках 10,00; 30,00; 60,00 мол. % *n-n*-пентилоксибензойной кислоты (значения  $V^E$  отрицательны).

В изотропной фазе (рис. 8, *б*) отклонения изотерм концентрационной зависимости экспериментального молярного объема от идеального поведения в отрицательную область наблюдаются только при содержании в системе 10,00 мол. % кислоты.

Отклонение избыточного молярного объема в положительную область свидетельствуют о «разрыхлении» супрамолекулярной структуры системы. Следовательно, при небольших концентрациях (до 10,00 мол.%) кислота способна встраиваться в матрицу из молекул замещенных толуидинов в областях существования как нематической, так и изотропной фаз.

Потеря анизотропной системой ориентационной упорядоченности при фазовом переходе характеризуется величиной скачка молярного объема. Поэтому он косвенно характеризует величину параметра порядка мезофазы. В связи с этим были проанализированы величины скачков молярных объемов при фазовых переходах индивидуальных нематогенов и их смесей.

Из рис. 9 видно, что при переходе из нематической фазы в смешанную нематико-изотропную область наибольшие структурные изменения претерпевает смесь, содержащая 90,00 мол. % *n*-замещенной бензойной кислоты, а при переходе из двухфазной нематико-изотропной области в изотропную фазу – смесь, содержащая 60,00 мол. % указанного нематогена (рис. 10). Интересно отметить также наличие эффекта чет – нечетного альтернирования на зависимости относительных величин скачков молярных объемов от состава системы для смесей, содержащих 10,00 – 80,00 мол. % *n-n*-пентилоксибензойной кислоты, при переходе из мезофазы в смешанную двухфазную область. Амплитуда альтернирования уменьшается при содержании в системе свыше 50,00 мол. % кислоты (рис. 9).

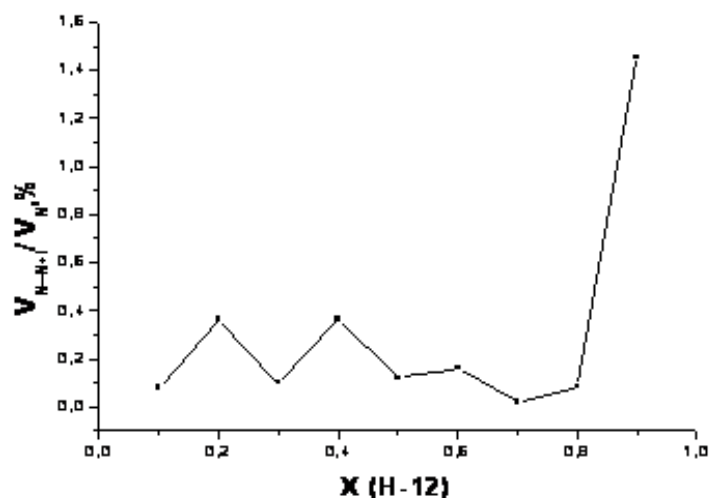


Рис. 9. Концентрационная зависимость относительных величин скачков молярных объемов системы при температуре перехода из нематической фазы в смешанную нематико-изотропную область



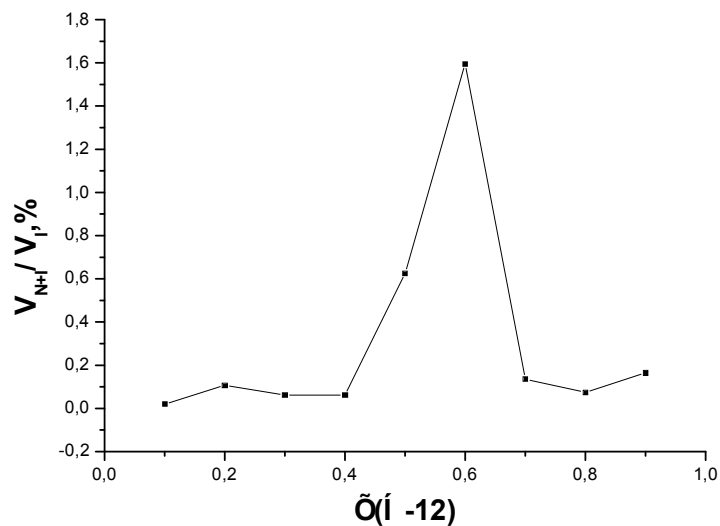


Рис. 10. Концентрационная зависимость относительных величин скачков мольных объемов системы при температуре перехода из смешанной нематико-изотропной области в изотропную фазу

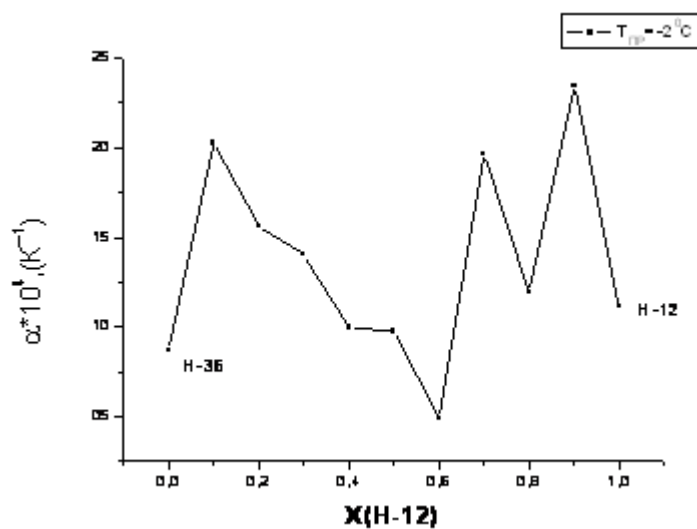


Рис. 11. Концентрационная зависимость коэффициентов термического расширения системы в нематической фазе

Эффект чет – нечетного альтернирования наблюдается не только для относительных величин скачков мольных объемов при фазовом переходе из нематической фазы в смешанную нематико-изотропную область, но и для концентрационной зависимости коэффициентов термического расширения в нематической фазе (рис. 11). Следует отметить, что амплитуда альтернирования второй зависимости увеличивается при содержании в системе свыше 50,00 мол. % кислоты, тогда как первой – уменьшается.

### Заключение

Таким образом, в данной работе методами поляризационной термомикроскопии и политермической дилатометрии исследованы мезоморфные и объемные свойства системы *n-n*-бутилоксибензилиден-*n'*-метиланилин – *n-n*-пентилоксибензойная кислота. Построена фазовая диаграмма системы. Установлено расширение температурного интервала существования нематической фазы до 51,0 °С при эвтектическом соотношении компонентов. Проведен анализ температурных и концентрационных зависимостей объемных свойств системы. Показано, что при содержании в системе 10,00 мол. % *n-n*-пентилоксибензойной кислоты происходит ее «встраивание» в матрицу из молекул *n-n*-бутилоксибензилиден-*n'*-метиланилина в результате образования водородных связей между атомом азота основания Шиффа и протона кислоты как в нематической, так и в изотропной фазах.

*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. Bahadur B. // J. Chim. Phys. 1976. Vol. 73. P. 255 – 267.
5. Demus D., Demus H., Zschke H. Flüssiqe Kristalle in Tabellen. Leipzig: VEB Deut. Verlag, 1974. 356 s.
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., Nakemi 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. *Красноголовец В. В. // Химическая физика. 1992. Т. 11. № 6. С. 806 – 813.*
  17. *Гребёнкин М. Ю., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М. : Химия, 1989. 288 с.*

*Поступила в редакцию 25.06.2010*