

УДК 544.25:66.022.362

К. М. Литов, И. В. Новиков, С. А. Кувшинова, О. В. Потемкина\*, В. А. Бурмистров, О. И. Койфман

**МЕЗОГЕННЫЕ 4-АЛКОКСИ- И 4-(*n*-ГИДРОКСИАЛКИЛОКСИ)-4'-(2,2-ДИЦИАНОЭТЕНИЛ)АЗОБЕНЗОЛЫ. II. МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА, ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ, ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

**MESOGENIC 4-ALKOXY- AND 4-(*n*-HYDROXYALKYLOXY)-4'-(2,2-DICYANOETHENYL)AZOBENZENES. II. MESOMORPHIC PROPERTIES, DIPOLE MOMENTS AND THERMAL ANALYSIS**

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
НИИ Макрогетероциклических соединений, 153000 Иваново, пр. Шереметьевский, 7

\*Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ,  
153040 Иваново, пр. Строителей, 33. E-mail: SEVERUS\_87@mail.ru

*Методом поляризационной термомикроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии изучены мезоморфные свойства синтезированных азобензолов, содержащих 2,2-дицианоэтиленовый фрагмент. Определены тип проявляемого мезоморфизма, температуры фазовых переходов, температурный интервал существования мезофазы. Построена фазовая диаграмма бинарной смеси 4-(6-гидроксигексилокси)-4'-(2,2-дицианоэтилен)азобензол – 4-гептилокси-4'-цианобифенил. Определены дипольные моменты для трех синтезированных соединений. Проведен термический анализ двух гомологов, определены температуры начала разложения. Обсуждается влияние 2,2-дицианоэтиленового заместителя на свойства азобензолов.*

**Ключевые слова:** мезоморфные свойства, температуры фазовых переходов, дифференциально-сканирующая калориметрия, дипольные моменты, термическая устойчивость.

*Mesomorphic properties of synthesized azobenzenes containing 2,2-dicyanoethenyl fragment were studied by polarization thermomicroscopy and differential scanning calorimetry methods. The type of mesomorphism, temperatures of phase transitions and temperature intervals of mesophase existence were determined. The phase diagram of a binary mixture of 4-(6-hydroxyhexyloxy)-4'-(2,2-dicyanoethenyl)azobenzene – 4-heptyloxy-4'-cyanobiphenyl was drawn. Dipole moments for three synthesized substances were determined. Thermal analysis of two homologues was made and onset temperatures of decomposition were determined. The influence of 2,2-dicyanoethenyl substituent on properties of azobenzenes is discussed.*

**Key words:** mesomorphic properties, temperature of phase transition, differential scanning calorimetry, dipole moment, thermal stability.

## Введение

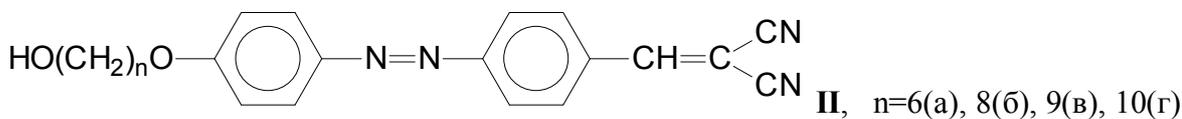
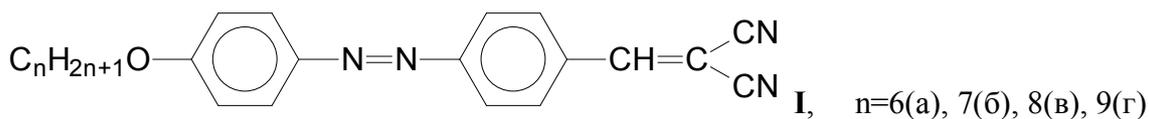
Расширение областей практического применения жидких кристаллов и задачи направленного синтеза мезогенов требуют установления особенностей взаимосвязи молекулярной структуры с мезоморфными свойствами. К наиболее важным мезоморфным свойствам веществ относятся тип проявляемого мезоморфизма, температуры фазовых переходов (особенно температура перехода жидкий кристалл – изотропная жидкость), а также температурный интервал существования мезофазы. Именно эти свойства опреде-

ляют возможности практического использования жидких кристаллов в науке и технике. Поэтому эти параметры представляют собой основной объект исследований физической химии жидких кристаллов, одним из предметов которой является установление корреляций между структурой мезогенных молекул и их мезоморфными свойствами [1].

Определение дипольных моментов соединений может быть полезно при решении таких важных структурных проблем, как определение пространственного расположения нескольких полярных групп, т. е. установление конфигурации и конформации молекулы; изучение характера распределения электронной плотности, например, смещения электронов в сопряженных системах под влиянием эффекта сопряжения; идентификация полярной группы в молекуле [2]. Определение дипольных моментов жидкокристаллических соединений имеет большое значение и для прогнозирования диэлектрических свойств мезоморфных композиций, так как величина анизотропии диэлектрической проницаемости и поведение вещества в электрическом поле зависит от величины и направления дипольных моментов молекул.

Известно [3—6], что одной из перспективных областей практического применения мезогенных соединений с полярными заместителями является модификация полимерных материалов. В то же время в этом случае возникают некоторые экспериментальные трудности, связанные с возможностью протекания реакций функциональных групп, особенно при повышенных температурах. В связи с этим термический анализ мезогенных веществ с реакционноспособными заместителями привлекает заметное внимание и может быть полезным при оценке термической устойчивости новых структур при переработке полимерных композиций [7]. Кроме того, дифференциально-термический анализ в достаточно широком температурном интервале позволяет фиксировать фазовые переходы, дополняя тем самым традиционные методы, такие, например, как поляризационная термомикроскопия.

Учитывая это, в настоящей работе приводятся результаты исследования мезоморфных свойств и термической устойчивости, а также определение дипольных моментов 4-алкилокси-4'-(2,2-дицианоэтинил)азобензолов (I) и 4-(*n*-гидроксиалкилокси)-4'-(2,2-дицианоэтинил)азобензолов (II):



### Экспериментальная часть

Фазовое состояние образцов исследовали с использованием микроскопа «Полам Р211» с термостоликом, который позволял изменять скорость нагрева от 0,1 °С/мин до 3,5 °С/мин, работать в широком интервале температур (0—300 °С) и длительное время поддерживать постоянную температуру. С целью определения точных температур фазовых переходов была проведена предварительная калибровка термосистемы по реперным точкам стандартных химически чистых веществ с известными температурами плавления. Точность измерения температуры составляла ± 0,1 °С. Микроскоп снаб-

жен видеокамерой «KPC-S230CWX (3,6 мм)», что позволяло наблюдать фазовые переходы в динамике и фиксировать текстуры фаз в любой момент времени. Температуры фазовых переходов определяли в циклах нагрева и охлаждения. Образцы готовили в виде тонких пленок между предметным и покровным стеклами.

Кривые ДСК записывали с помощью дифференциально-сканирующего калориметра NETZSCH DSC 204 F1. Измерения проводили при нагревании и охлаждении в динамическом режиме в токе аргона со скоростью 10 °С/мин в интервале температур от 25 °С до 150 °С. Навеска 5—10 мг.

Дипольные моменты исследуемых соединений определяли вторым методом Дебая. Вычисление дипольных моментов молекул проводили по формуле Гугенгейма и Смита:

$$\mu = 0,02208 \cdot \frac{1}{(\varepsilon_1 + 2)\sqrt{d_1}} \sqrt{M_2(\alpha' - \beta')T},$$

где  $\varepsilon_1$  – диэлектрическая проницаемость растворителя при  $t = 25$  °С,  $d_1$  – плотность растворителя;  $M_2$  – молярная масса жидкого кристалла (г/моль);  $T$  – температура (К). Значения  $\alpha'$  и  $\beta'$  находили методом наименьших квадратов из следующих уравнений:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{1,2} &= \alpha' \omega_2 + \varepsilon_1 \\ n_{D_{1,2}}^2 &= \beta' \omega_2 + n_{D_1}^2,\end{aligned}$$

где  $\varepsilon_{1,2}$  – диэлектрическая проницаемость раствора жидкого кристалла  $n_{D_{1,2}}$  – показатель преломления раствора жидкого кристалла;  $\omega_2$  – массовая доля жидкого кристалла в растворе;  $n_{D_1}$  – показатель преломления растворителя при  $t = 25$  °С.

Диэлектрическую проницаемость, используемую в расчётах дипольного момента, измеряли мостовым методом при помощи моста переменного тока Р-5079 на частоте 1000 Гц. Калибровку измерительной ячейки проводили по ряду чистых растворителей квалификации «хч для хроматографии». Показатель преломления растворов измерялся на термостатируемом рефрактометре ИРФ-22 при  $t = 25$  °С.

Погрешность определения дипольных моментов, рассчитанная статистическим способом

$$\delta_{T^*} = \frac{\overline{\sigma}_{T^*}}{T^*} \cdot t \cdot 100\% \text{ [8], не превышала } 1,3\%.$$

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциально-термический (ДТА) анализ исследуемых соединений проведен с помощью прибора NETZSCH STA A-0177-M в интервале температур от 50 до 700 °С в динамическом режиме в алюминиевых тиглях в токе аргона. Скорость подъема температуры составила 5 °С/мин, навеска 2—5 мг. Математическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью компьютерной программы NETZSCH Proteus Analysis.

### Обсуждение результатов

В таблице 1 приведены температуры фазовых переходов исследуемых азобензолов рядов (I) и (II), измеренные методом поляризационной термомикроскопии в режимах нагревания и охлаждения. Установлено, что все соединения являются монотропными жидкими кристаллами, в то время как их структурные аналоги – замещенные 4-формилазобензолы [9, 10] – проявляют энантиотропный мезоморфизм. Данный экспериментальный факт связан с влиянием 2,2-дицианоэтенилового фрагмента, который увеличивает полярность молекул и, как следствие, температуру плавления веществ.

Последняя повышается до такой степени, что становится выше температуры просветления, и соединения (I) и (II) образуют мезофазу лишь в режиме охлаждения. Следует отметить снижение температуры плавления с увеличением числа атомов углерода в алифатическом заместителе для членов обоих гомологических рядов. Ранее было доказано, что введение концевой гидроксильной группы в алифатический заместитель циано-бифенилов [11], формилазобензолов [10, 11], цианоазо- и азоксибензолов [12], азокоричных кислот [13] и образование супермолекул и супрамолекулярных ансамблей приводит к увеличению термостабильности мезофазы. Однако в случае исследуемых соединений рядов (I) и (II) указанная закономерность нарушается. Наличие двух нитрильных заместителей и гидроксильной группы в составе одной молекулы может приводить к образованию Н-комплексов, предполагаемая архитектура которых существенно отлична от линейной (рис. 1), что и служит причиной невыполнения закономерностей, характерных для цепочечных [12] ассоциатов, образованных бифункциональными молекулами.

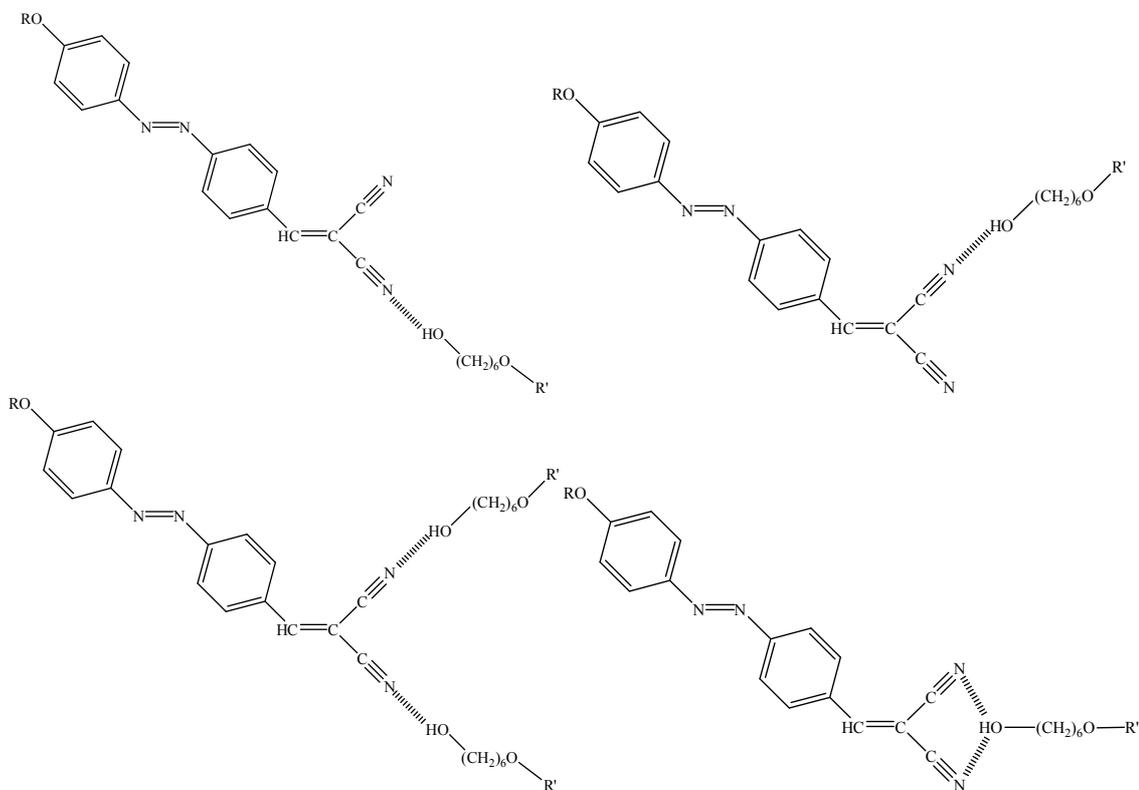


Рис. 1. Предполагаемые схемы образования Н-комплексов для соединений, содержащих концевую гидроксильную группу в алифатическом заместителе и 2,2-дицианоэтиленовый фрагмент

Однако данное утверждение носит характер предположения. Для однозначных выводов о характере ассоциативных процессов в мезофазе гидроксилсодержащих азобензолов с 2,2-дицианоэтиленовым фрагментом необходимы квантово-химические расчеты.

Таблица 1

Температуры фазовых переходов (I) и (II) по данным поляризационной термомикроскопии, °C ± 0,1

	Ia	Iб	Iв	Iг	IIa	IIб	IIв	IIг
Нагревание								
T <sub>пл.</sub>	126,3	122,8	120,1	116,7	115,5	113,3	110,4	98,2
Охлаждение								
T <sub>I→N</sub>	106,3	91,3	90,6	85,2	111,5	108,8	105,6	91,3
T <sub>N→C</sub>	89,3	71,3	86,6	63,8	60,9	56,3	56,4	57,6

Для подтверждения данных, полученных методом поляризационной термомикроскопии, и изучения термодинамики фазовых переходов проведено исследование азобензолов **Iб**, **IIa** и **IIг** методом ДСК (рис. 2, а, б, в).

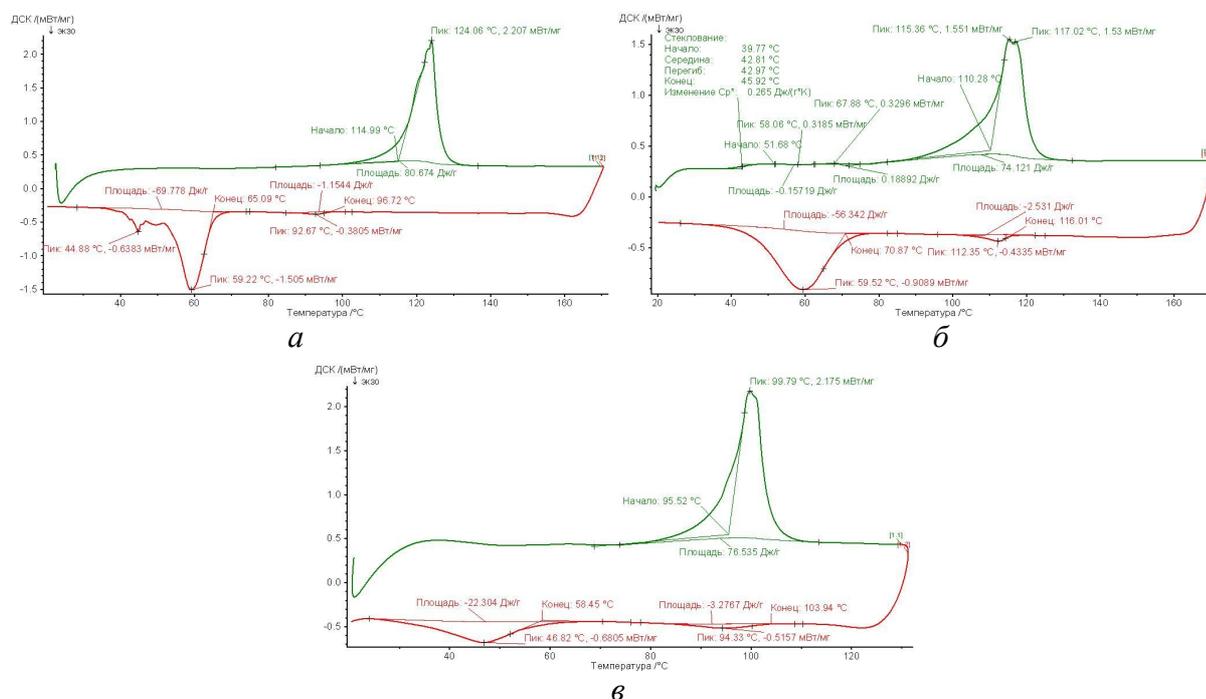


Рис. 2. Кривые ДСК для азобензолов **Iб** (а), **IIa** (б) и **IIг** (в)

На кривых ДСК в режиме нагревания четко фиксируются пики плавления, характеризующиеся значениями энергий фазового перехода от 1,5 до 2,2 мВт/мг. В режиме охлаждения проявляются эндо-пики фазовых переходов из изотропно-жидкого состояния в мезоморфное и пики, соответствующие кристаллизации мезогенов. Ранее было показано [12], что энергия нематико-изотропного перехода супрамолекулярных бифункциональных жидких кристаллов значительно выше, чем для их структурных аналогов, не способных к самосборке, что связано, по-видимому, с цепочечной ассоциацией молекул супрамолекулярных мезогенов. В случае исследуемых 2,2-дицианоэтинилзамещенных структур данная закономерность нарушается. Как показывают экспери-

ментальные данные, полученные методом ДСК, энергии переходов изотропная жидкость – мезофаза для гомолога (**Iб**) без гидроксильной группы в алифатическом терминальном заместителе и (**IIa**) и (**IIг**), содержащих ОН-группу, составляют 0,4—0,5 мВт/мг и мало отличаются по абсолютной величине. Вероятно, данный экспериментальный факт может быть связан с особенностями ассоциативных процессов в мезофазе соединений, содержащих три активных функциональных заместителя.

На рисунке 3 представлена фазовая диаграмма бинарной смеси 4-(6-гидроксигексилокси)-4'-(2,2-дицианоэтил)азобензол (**IIa**) – 4-гептилокси-4'-цианобифенил (Д-107), полученная методом поляризационной термомикроскопии с целью идентификации типа мезофазы нового соединения (**IIa**) по критерию смешиваемости. Д-107 проявляет свойства нематического жидкого кристалла в области 53,5—75 °С [14]. Следует подчеркнуть, что представленная диаграмма состояния не претендует на полноту, в ней не исследованы двухфазные области с кристаллическими модификациями, поведение системы при охлаждении и другие особенности. Анализ фазовой диаграммы показывает, что исследуемый мезоген (**IIa**) и Д-107 обладают способностью к неограниченной смешиваемости в нематической области и система проявляет нематический энантиотропный мезоморфизм во всем ряду концентраций (**IIa**).

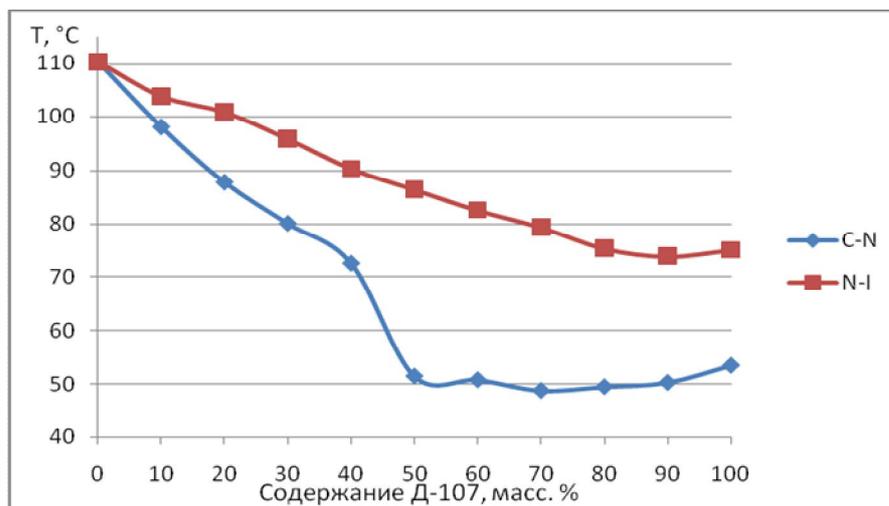


Рис. 3. Фазовая диаграмма бинарной смеси 4-(6-гидроксигексилокси)-4'-(2,2-дицианоэтил)азобензол (**IIa**) – 4-гептилокси-4'-цианобифенил (Д-107)

На следующем этапе работы нами вторым методом Дебая были измерены молекулярные дипольные моменты некоторых синтезированных соединений (табл. 2). Следует отметить, что экспериментальное определение дипольных моментов всех гомологов имеет определенные трудности, связанные с очень низкой растворимостью **I** и **II** в бензоле и других неполярных растворителях, очевидно, обусловленной высокой полярностью объектов. При экспериментальном определении дипольных моментов в разбавленных растворах мезогенов может сохраняться некоторая молекулярная ассоциация и фактически мы получаем значение усредненного дипольного момента.

Анализ экспериментальных данных, представленных в таблице 2, показывает, что значения дипольных моментов цианобифенилов, цианоазо- и азоксибензолов имеют сопоставимые значения и изменяются в пределах 4,5D—5,6D, увеличиваясь в пределах гомологических рядов. Наибольшими значениями  $\mu$  характеризуются азоксисое-

динения. Введение гидроксильной группы приводит к незначительному изменению суммарного дипольного момента, причем в сторону снижения.

Таблица 2

Значения дипольных моментов некоторых бифенилов, азо- и азоксибензолов

Обозначение	Структурная формула	$\mu_{\text{эксп}}$ , D
Исследуемые азобензолы I и II		
Ia		7,06
Iг		6,78
IIг		10,09
III Цианобифенилы		
[11]		5,05
		4,63
		5,36
		4,93
		5,31
		4,57
IV Азо- и азоксибензолы		
[12]		4,87
		5,31
		5,39
		5,59
		5,31

Значения дипольных моментов исследуемых соединений **Ia**, **Iг** и **IIг** значительно превышают аналогичные показатели для **III** и **IV**. Отмечается нехарактерное снижение  $\mu$  при удлинении алкоксильного радикала и его резкое возрастание при введении гидроксильной группы. На наш взгляд данный экспериментальный факт может быть связан с различной природой ассоциативных процессов в мезофазе. Так, алкоксизамещенные цианобифенилы, цианоазо- и азоксибензолы склонны к антипараллельной ассоциации, приводящей к компенсации диполей, а их гидроксилсодержащие аналоги имеют тенденцию к параллельной ориентации дипольных моментов молекулы. В случае исследуемых мезогенов **Ia**, **Iг** и **IIг**, содержащих в структуре 2,2-дицианоэтиленовый фрагмент (**Ia** и **Iг**) и гидроксильную группу (**IIг**), возможно образование ассоциатов более сложной архитектуры, о чем шла речь выше, что, возможно, и является причиной резкого увеличения значений дипольных моментов.

На рисунке 4 представлены дериватограммы 4-гексилокси-4'-(2,2-дицианоэтилен)азобензола (**Ia**) (рис. 4, а) и 4-(6-гидроксигексилокси)-4'-(2,2-дицианоэтилен)азобензола (**IIa**) (рис. 4, б). На кривой ДСК четко фиксируются *эндо*-пик, вызванный плавлением мезогена, и мощный пик *экзо*-пик, соответствующий началу его разложения. Температуры плавления (**Ia**) и (**IIa**), оцененные методом дифференциально-термического анализа, хорошо соответствуют результатам термомикроскопических исследований.

Кривые термогравиметрического анализа были использованы для оценки температур начала разложения образцов, соответствующие потере массы 1 %, которые составили 256,9 °С и 273,0 °С для (**Ia**) и (**IIa**) соответственно. Экспериментально показано, что при нагревании исследуемых соединений даже до 950 °С **Ia** теряет 33 % массы, а **IIa** – 45 %, что свидетельствует об их высокой термической устойчивости.

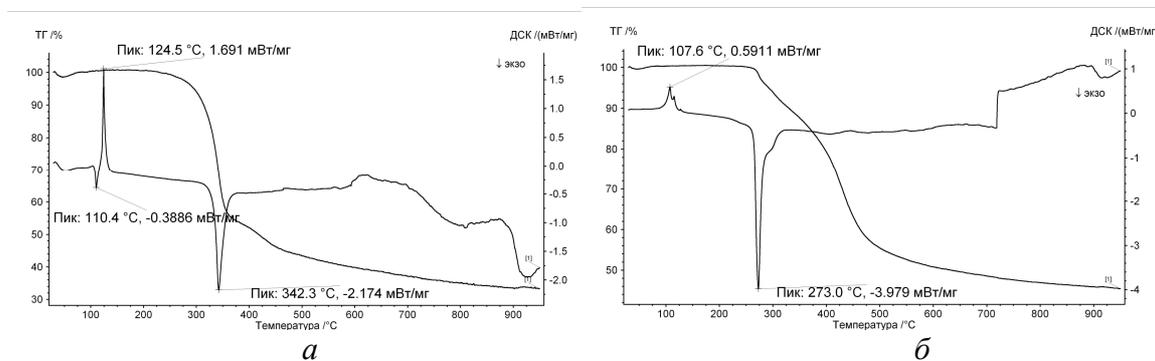


Рис. 4. Дериватограммы 4-гексилокси-4'-(2,2-дицианоэтилен)азобензола (**Ia**) (а) и 4-(6-гидроксигексилокси)-4'-(2,2-дицианоэтилен)азобензола (**IIa**) (б)

Таким образом, представленные в данной работе экспериментальные данные свидетельствуют:

- синтезированные азобензолы, содержащие в структуре 2,2-дицианоэтиленовый фрагмент, являются монотропными нематиками;
- аномально высокие значения дипольных моментов позволяют надеяться на проявление интересных особенностей при изучении диэлектрических свойств как индивидуальных веществ, так и смесей **I** и **II** с цианобифенилами или многокомпонентными жидкокристаллическими материалами, так как использование высокополяр-

ных легирующих добавок может приводить к существенному росту диэлектрической анизотропии;

- высокие значения температур начала разложения и наличие активных заместителей делают возможным использование гомологов **I** и **II** в полимерных композициях в качестве термостабилизаторов.

*Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 24) и РФФИ (грант № 12-03-00370-а).*

#### Список использованной литературы

1. Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М. : Химия, 1989. 288 с.
2. Осипов О. А., Минкин В. И. Справочник по дипольным моментам. М. : Изд-во «Высшая школа», 1965. 262 с.
3. Фокин Дм. С., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Койфман О. И. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 2 (28). С. 78—88.
4. Фокин Дм. С., Кувшинова С. А., Васильев Д. М., Бурмистров В. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 3 (29). С. 14—20.
5. Кувшинова С. А., Фокин Дм. С., Васильев Д. М., Бурмистров В. А. // Каучук и резина. 2010. № 5. С. 22—27.
6. Кувшинова С. А., Завадский А. Е., Бурмистров В. А. // Химические волокна. 2010. Т. 42, № 1. С. 22—25.
7. Бурмистров В. А., Смирнова Г. Н., Лобанова С. А., Койфман О. И. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим.технол. 1990. Т. 33, вып. 8. С. 119—121.
8. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л. : Химия, 1984. 166 с.
9. Бурмистров В. А., Кареев В. Ю., Корженевский А. Б., Койфман О. И. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1986. Т. 29, вып. 4. С. 34—36.
10. Кувшинова С. А., Завьялов А. В., Александрыйский В. В., Бурмистров В. А. // Журн. орг. химии. 2004. Т. 40, № 8. С. 1161—1164.
11. Завьялов А. В. / Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. ИГХТУ. Иваново, 2005.
12. Фокин Дм. С. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. ИГХТУ. Иваново, 2011.
13. Кувшинова С. А., Фокин Д. С., Бурмистров В. А., Койфман О. И. // Журн. орг. химии. 2009. Т. 45, № 2. С. 94—96.
14. Demus D., Zashke H. Flüssige Kristalle in Tabellen II. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. 1984. 468 p.

*Поступила в редакцию 11.02.2013 г.*