

УДК 532.783 : 541.48

Т.А.Мирная, Г.Г.Яремчук, И.И.Токменко, В.Н.Асаула

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ КАПРИЛАТОВ ЦИНКА, КАДМИЯ И СВИНЦА

Методами дифференциального термического анализа и поляризационной микроскопии исследованы фазовые равновесия и определены концентрационно-температурные интервалы существования жидких кристаллов и стекол в бинарных системах: каприлат кадмия—каприлат цинка, каприлат кадмия—каприлат свинца и каприлат свинца—каприлат цинка. В системах установлено образование граничных или непрерывных жидкокристаллических растворов смектической модификации (тип А).

ВВЕДЕНИЕ. Алканоаты металлов являются типичными представителями ионных металло-мезогенов, которые образуют термотропные и лиотропные жидкие кристаллы, изотропные и мезоморфные стекла [1]. Мезоморфные алканоатные стекла, представляющие собой замороженную жидкокристаллическую фазу, перспективны для создания современных оптических материалов, сред для генерации/модулирования лазерного излучения и голографической записи информации [2]. В последнее время системы на основе алканоатов металлов также используются в качестве матриц для получения наночастиц различной природы [3]. Известно, что среди алканоатов металлов $(C_nH_{2n+1}COO)_2M$ наиболее низкими температурами плавления и способностью к переохлаждению и стеклованию обладают алканоаты ($5 \leq n \leq 10$) некоторых двухвалентных металлов, таких как свинец, кадмий, цинк [3]. Ранее нами были изучены фазовые равновесия в бинарных системах на основе капронатов и деканоатов кадмия, свинца и цинка [4, 5].

Данные о систематическом исследовании термодинамических свойств систем на основе каприлатов кадмия, цинка и свинца в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Каприлаты металлов $(C_7H_{15}COO)_2M$ получали метатезисом при добавлении насыщенных водных растворов нитрата двухвалентного металла к раствору каприлата калия в метаноле (Fluka, puriss grade) и перекристаллизовывали из горячего толуола. Соли сушили в вакуумном нагревательном шкафу при $50^\circ C$ в течение суток. Данные ИК-спектров свидетельствовали об отсутствии в синтезированных солях воды, каприловой кислоты и нитратных

солей. Взвешенные в нужном мольном соотношении компоненты тщательно механически перемешивали и сплавляли в атмосфере аргона для предотвращения возможного разложения образцов. Хранение образцов осуществляли также в атмосфере аргона.

Температуры фазовых равновесий в бинарных системах изучали методами политермической поляризационной микроскопии и ДТА. Использовали дериватограф Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (Венгрия) с Pt/Pt-Rh-термопарой, стандартное вещество — Al_2O_3 . Скорость нагрева во всех экспериментах 2.5 град/мин.

Идентификацию мезофазы и определение температур фазовых равновесий кристалл—мезофаза (температура плавления) и мезофаза—изотропная жидкость (температура просветления) осуществляли с помощью поляризационного микроскопа Ампливал, оснащенного нагревательным столиком и цифровой фотокамерой. Синтезированные соли, за исключением немезоморфного каприлата цинка, образуют энантиотропную жидкокристаллическую фазу смектического А типа.

Каприлат цинка $(C_7H_{15}COO)_2Zn$ не образует жидкокристаллическую фазу, плавится при $140^\circ C$ с переходом в вязкую изотропную жидкость, что согласуется с литературными данными [6]. Термическое поведение каприлата кадмия $(C_7H_{15}COO)_2Cd$ в литературе не описано, по нашим данным, он плавится при $98^\circ C$ с образованием смектической мезофазы, которая просветляется при $168^\circ C$. При охлаждении мезофаза стеклуется. Каприлат свинца $(C_7H_{15}COO)_2Pb$ обнаруживает твердофазный переход при $79^\circ C$, плавится с образованием смектической мезофазы при $81^\circ C$, которая имеет температуру про-

Значения частот характеристических полос поглощения в ИК-спектрах каприлатов некоторых двухвалентных металлов

Соединение	Частота, см ⁻¹				$\Delta\nu_1$ см ⁻¹ (COO ⁻)
	ν_{ac}	ν_c	ν_{ac}	ν_c	
	(COO ⁻)		(CH ₂)		
(C ₇ H ₁₅ COO) ₂ Zn	1550	1405	2930	2850	145
	1535	1395	2960	2870	140
(C ₇ H ₁₅ COO) ₂ Cd	1545	1420	2940	2860	125
	1530	1405	2970	2880	125
(C ₇ H ₁₅ COO) ₂ Pb	1510	1405	2940	2860	105
			2970	2880	

светления 107 °С, что совпадает с данными, полученными ранее [7].

ИК-спектры синтезированных солей каприлатов некоторых двухвалентных металлов имеют такие же характеристические полосы, как и ИК-спектры каприлатов щелочных и щелочно-земельных металлов, описанные ранее. Отличие заключается в положении характеристических полос асимметрических и симметрических валентных колебаний карбоксильных групп (таблица). Изменяется также величина расщепления карбоксильных полос $\Delta\nu$, позволяющая оценить тип взаимодействия между катионами металлов и карбоксильной группой алканоат-аниона. В структурах каприлатов изученных двухвалентных металлов $\Delta\nu = 105\text{—}145\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о существенно ионной связи катион металла-анион и о том, что каприлат-анион выполняет роль бидентатного лиганда, но степень ковалентности катион-анионных связей больше, чем в каприлатах одновалентных металлов [8].

На рис. 1–3 представлены фазовые диаграммы изученных бинарных систем.

Система $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Zn}\}$. В системе образуется граничный жидкокристаллический раствор смектической модификации по эвтектической реакции между твердыми фазами исходных компонентов и существует в концентрационном диапазоне $50 < x \leq 100\%$ мол. (рис. 1). Эвтектическая точка наблюдается при 85 °С, $x = 85\%$ мол. Кривая температур просветления мезофазы пересекает кривую плавкости при 108 °С, $x = 56\%$ мол. В этой инвариантной (метатектической) точке твердая фаза сосуществует с двумя жидкими: изотроп-

ной и мезоморфной. Существует также перитектическая точка при 92 °С, $x = 70\%$ мол. Фазовая диаграмма свидетельствует об образовании инконгруэнтно плавящегося соединения вероятного состава $7(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 3\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOZn}$ (Р). Двухфазная область сосуществования мезофазы и изотропной жидкости в наших экспериментах составляет менее 2 °С и на диаграмме не указана. При охлаждении мезоморфных расплавов образуются оптически анизотропные стекла при $80 < x \leq 100\%$ мол.

Система $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Pb}\}$. В системе образуются непрерывные жидкокристаллические растворы смектической модификации и непрерывные твердые растворы с минимумом при 80 °С, $x = 50\%$ мол. (рис. 2). Значения температуры просветления мезофазы имеют отрицательные отклонения от аддитивной прямой, соединяющей значения температур просветления исходных компонентов. В системе наблюдается выраженное переохлаждение мезоморфного расплава с образо-

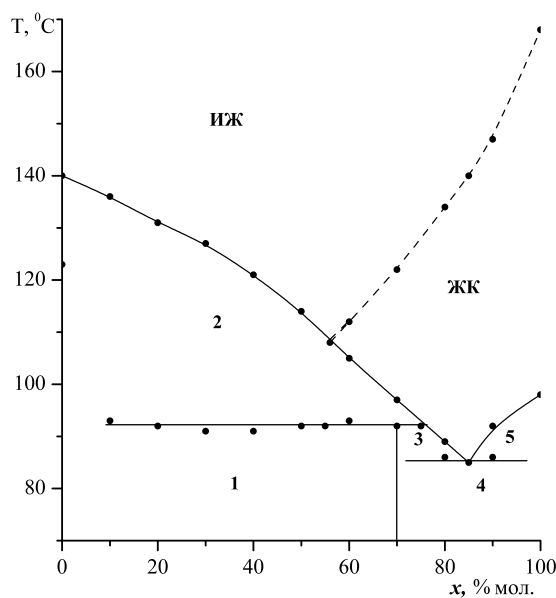


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOZn}\}$. ИЖ и ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллических растворов: 1 — ЖК+К_Р; 2 — ЖК+К_{Zn}; 3 — ЖК+К_Р; 4 — К_Р+К_{Cd}; 5 — ЖК+К_{Cd}, где К_Р, К_{Zn}, К_{Cd} — твердая фаза соединения, плавящегося инконгруэнтно, твердая фаза каприлата цинка и кадмия соответственно.

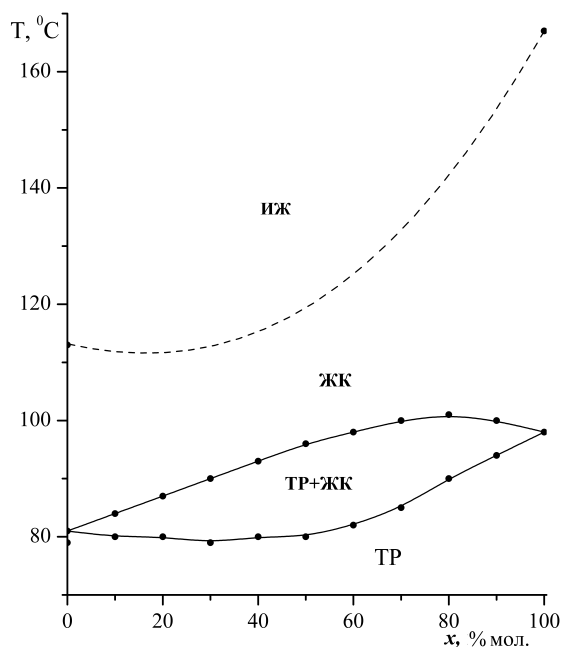


Рис. 2. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOPb}\}$. Здесь и на рис. 3 ИЖ и ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллических растворов. ТР — однофазная область непрерывных твердых растворов; ТР+ЖК — двухфазная область существования твердых и жидкокристаллических растворов.

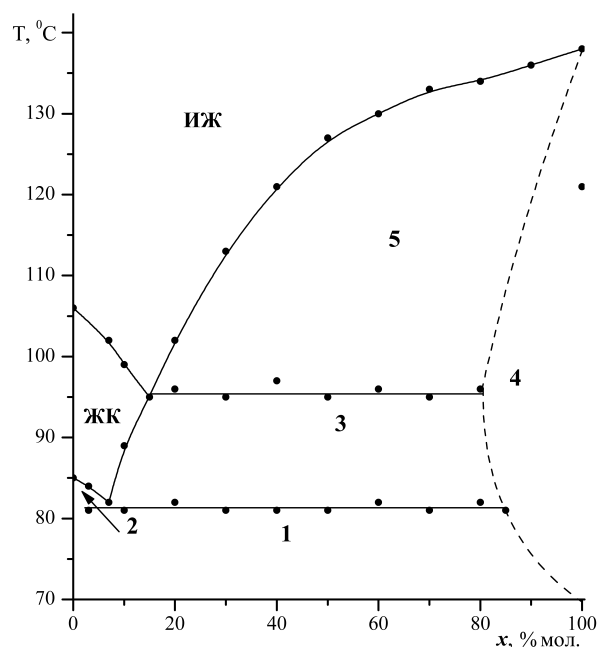


Рис. 3. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Pb} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOZn}\}$: 1 — $\text{K}_{\text{Pb}} + \text{K}_{\text{Zn}}$; 2 — $\text{ЖК} + \text{K}_{\text{Pb}}$; 3 — $\text{ЖК} + \text{K}_{\text{Zn}}$; 4 — S_{Zn} ; 5 — $\text{ИЖ} + \text{K}_{\text{Zn}}$, где K_{Pb} , K_{Zn} — твердая фаза каприлата свинца и цинка, S_{Zn} — твердые растворы на основе каприлата цинка.

ванием оптически анизотропных стекол в широком концентрационном интервале при $20 < x \leq 100$ % мол.

Система $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Pb} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Zn}\}$. Фазовая диаграмма системы (рис. 3) свидетельствует об образовании граничных жидкокристаллических растворов смектического А-типа по эвтектической реакции между твердыми фазами исходных компонентов. Две ветви линии плавкости пересекаются в эвтектической точке при 82°C , $x = 7$ % мол. Инвариантная точка при 95°C , $x = 15$ % мол. является метатектической. В этой точке твердая фаза сосуществует с двумя жидкими — изотропной и мезоморфной.

Образование жидкокристаллических стекол наблюдалось в интервале при $75 < x \leq 100$ % мол.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что жидкокристаллические фазы мезогенных каприлатов кадмия и свинца обладают неограниченной растворимостью в бинарной системе на их основе. Немезогенный каприлат

цинка растворяется в мезофазе каприлатов кадмия или свинца ограниченно. Широкие области мезофазо- и стеклообразования обуславливают возможность использования данных бинарных систем для получения нелинейно-оптических жидкокристаллических композитов.

РЕЗЮМЕ. Методами диференційного термічного аналізу і поляризаційної мікроскопії досліджено фазові рівноваги і визначено концентраційно-температурні інтервали існування рідких кристалів і стекол у бінарних системах каприлат кадмію—каприлат цинку, каприлат кадмію—каприлат свинцю, каприлат свинцю—каприлат цинку. Встановлено утворення в системах граничних чи безперервних рідкокристалічних розчинів смектичної модифікації (тип А).

SUMMARY. Phase equilibria in some binary systems : cadmium caprylate—zinc caprylate, cadmium caprylate—lead caprylate, lead caprylate—zinc caprylate have been studied by differential thermal analysis and polythermal polarizing microscopy. Concentration and temperature intervals of existence of liquid crystals and

glasses in these binary systems was defined. Formation of boundary and continuous liquid-crystalline solutions smectic A modification in these systems are established.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mirnaya T.A., Volkov S.V.* // Green industrial application of ionic liquids / Eds. R.D.Rogers, K.R.Seddon, S.V.Volkov. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer publ., 2002. -P. 439.
2. *Gorbovskiy Yu.A., Gridyakina A.V., Klimusheva G.V. et al.* // *Liq. Cryst.* -2010. -**37**, № 11. -P. 1411—1418.
3. *Асаула В.М., Мирна Т.А., Яремчук Г.Г.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 3. -С. 27—29.
4. *Асаула В.М., Мирна Т.А., Яремчук Г.Г., Волков С.В.* // Там же. -2012. -**78**, № 12. -С. 83—86.
5. *Mirnaya T.A., Sudovtsova L.S., Yaremchuk G.G.* // *Z. Naturforsch.* -2000. -**55a**. -P. 899—901.
6. *Taylor R.A., Ellis H.A.* // *Spectrochim. Acta. Pt A.* -2007. -**68**. -P. 99—107.
7. *Sanchez Arenas A., Garcia M.V., Redondo M.I., Cheda J.A.R.* // *Liq. Cryst.* -1995. -**18**, № 3. -P. 431—441.
8. *White N.A.S., Ellis H.A.* // *J. Mol. Struct.* -2008. -**888**. -P. 386—393.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 20.05.2013