

Національна Академія Наук України
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського

На правах рукопису

ЯРЕМЧУК Галина Григорівна

Утворення іонних рідких
кристалів в бінарних системах
алканоатів лужних металів

Спеціальність 02.00.04 - фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1996

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського Національної Академії України

Науковий керівник	кандидат хімічних наук, Т.А. Мирна
Науковий консультант	академік НАН України, С.В. Волков
Офіційні опоненти:	доктор хімічних наук, професор Ю.А. Малетін кандидат хімічних наук О.Н. Мусяца
Провідна організація:	Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України (м. Одеса)

Захист відбудеться "29" рвітня 1996 р. о ____ год.
на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 01.87.01 при Інституті загальної та
неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України за адресою: 252680, Київ-
142, проспект академіка Паладіна, 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту
загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України.

Автореферат розіслано "28" березня 1996 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої ради
кандидат хімічних наук

Т.С. Глушак

ЛННБ України ім. В. Стефаніка



00754379 (Z)



Загальна характеристика роботи

Актуальність і ступінь дослідженості тематики.

Галузі практичного застосування іонних розплавів в сучасній технології достатньо широкі: металургія легких і кольорових металів, одержання неметалів, гальванічні покриття, паливні елементи, хімічні джерела струму, перетворювачі інформації, вирощування монокристалів оптичних матеріалів і сегнетоелектриків, неорганічний і органічний синтез, тощо. Крім того, вивчення властивостей розплавів солей перспективно для розвитку теорії рідкого стану в цілому.

Особливий інтерес викликають змішані розплави солей із органічним іоном і, зокрема, розплави солей n-алканових кислот. Ці солі дозволяють легко змінювати форму та розмір оболонки відштовхування органічного іона, а також величини густини кулонівського заряду на ньому. Завдяки цьому можна одержувати рідини з різним характером взаємодій між частинками з відомими та по-декуди незвичайними властивостями, до яких слід віднести здатність утворювати іонні рідкі кристали (ІРК).

Останні складають новий клас рідких кристалів і мають ряд переваг перед класичними молекулярними рідкими кристалами, а саме: власна іонна провідність, висока термічна стабільність, широкий інтервал існування мезофази. Крім цього розплави солей з органічними іонами здатні до переохолодження і склування, що дозволяє одержувати нетрадиційні іоннозбудовані скловидні матеріали з дво- та одновимірною провідністю, скляні поляріди з сегнето- та п'єзоелектричними властивостями.

Однак, широке практичне застосування розплавів з органічним аніоном обмежене насамперед недостатньою кількістю даних про їх фізико-хімічні властивості, природу міжіонних взаємодій, будову розплавів та кристалів.

Отже, вивчення фізико-хімічних властивостей, будови розплавів солей зі складним іоном, а також встановлення основних закономірностей формування рідких кристалів в змішаних розплавах солей залежно від властивостей індивідуальних компонентів - проблема актуальна і важлива. Результати досліджень можуть бути використані для прогнозування та цілеспрямованого пошуку нових матеріалів на основі анізотропних органічних середовищ.

Робота виконувалася у відповідності з темами: 32НТП "Нові нетрадиційні рідкі кристали для елементної бази оптоелектроніки та лазерної техніки", 182Е "Координаційний високотемпературний синтез нових речовин для пріоритетних процесів поглибленої і комплексної переробки мінеральної сировини з використанням неводних та розплавлених функціональних розчинників".

Мета роботи - вивчення фізико-хімічних властивостей та будови бінарних систем алканоатів лужних металів і особливостей катіон-аніонних взаємодій в них для розвитку уявлень про закономірності формування іонних рідких кристалів. Значну увагу приділено взаємозв'язку комплексоутворення та іонної асоціації в бінарних системах з їх діаграмами фізико-хімічних властивостей, а саме: температури фазових переходів, здатності до утворення мезофази, електропровідність, тощо.

Одержані в роботі нові дані планувалось використати при розробці умов синтезу іонних рідких кристалів в системах із індивідуально немезоморфних компонентів.

Теоретична цінність дослідження та його наукова новизна. Вивчено діаграми стану і вперше визначено області існування мезофази в бінарних системах: Li,Cs|HCOO , $\text{Li,Cs|CH}_3\text{COO}$, $\text{Li,Cs|C}_2\text{H}_5\text{COO}$, $\text{Li,Cs|C}_3\text{H}_7\text{COO}$, $\text{Na,K|CH}_3\text{COO}$, $\text{Na,K|C}_2\text{H}_5\text{COO}$, $\text{Na,Cs|C}_2\text{H}_5\text{COO}$, $\text{K,Cs|C}_2\text{H}_5\text{COO}$. Синтезовано і ідентифіковано нові іонні сполуки загальної формули $[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3\text{Cs}]$, де $0 \leq n \leq 7$. Встановлено

закономірності утворення мезофази з урахуванням іонного складу та характеру міжіонних взаємодій.

Показано, що в розплавах солей комплексоутворення може сприяти формуванню рідких кристалів в системах, які містять два немезоморфні компоненти, а також збільшувати термостабільність мезофази в системах, де один або обидва компоненти мезоморфні.

Вперше одержані спектри ЯМР ^{133}Cs високого розділення для гомологічної серії солей цезію $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOCs}$ і $[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3]\text{Cs}$, де $0 \leq n \leq 7$.

Практична цінність роботи. Одержані в роботі експериментальні результати мають самостійне значення, як нові дані про діаграми стану бінарних систем, до складу яких входить алканоат-аніон, а також про концентраційно-температурні області утворення рідких кристалів в них.

Одержано нові мезогенні сполуки і розроблено критерії синтезу іонних рідких кристалів в системах із індивідуально немезоморфних компонентів.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на XII Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (Сімферополь, 1989), XIII міжнародній конференції "Рідкі кристали" (Канада, Ванкувер, 1990), XXI міжнародній конференції з хімії розчинів (Канада, Оттава, 1990), Єврохімічній конференції з розплавлених солей (Греція, Патрас, 1990), VI Всесоюзній нараді "Спектроскопія координаційних сполук" (Краснодар, 1990), XV міжнародній конференції "Рідкі кристали" (Угорщина, Будапешт, 1994) та наукових конференціях ІЗНХ НАН України.

Публікації. Основні результати досліджень по темі дисертації опубліковані в 12 друкованих працях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, аналітичного огляду літератури, експериментально-методичної

частини, викладення та обговорення результатів, висновків і переліку цитованої літератури (142 назви). Дисертація викладена на 120 сторінках друкарського тексту, вміщує 32 малюнки та 10 таблиць.

Конкретний особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів, що виносяться на захист. Всі експериментальні дані, що використані в дисертаційній роботі, одержані безпосередньо автором. Постановка задач, інтерпретація результатів досліджень та їх узагальнення здійснено дисертантом спільно з к.х.н. Т.А.Мирною. Автор щиро вдячна академіку НАН України С.В.Волкову за цінні поради та критичні зауваження.

Методологія, методи дослідження. Дисертаційна робота виконана із застосуванням комплексу експериментальних методів досліджень, до складу яких входили як традиційні, так і оригінальні методи вивчення ІРК, а саме: диференційно-термічний аналіз (ДТА), електропровідність, методи поляризаційної політермічної мікроскопії, рентгенофазового аналізу, ЯМР спектроскопії.

Основний зміст роботи

В першому розділі дисертаційної роботи критично проаналізовано літературні дані стосовно фізико-хімічних властивостей і будови кристалів та розплавів n-алканоатів лужних металів, узагальнено і викладено основні закономірності виникнення мезофази в змішаних сольових розплавах. На завершення розділу обґрунтовано вибір об'єктів досліджень та конкретизовано завдання роботи.

Другий розділ присвячено експериментальним методам досліджень, використаним в дисертаційній роботі. Описано методи синтезу, зневоднення вихідних солей і підготовка зразків. Наведено конструкції реакторів для препаративних робіт.

Температури фазових рівноваг в бінарних системах вивчали методами політермічної поляризаційної мікроскопії і ДТА. Використовували дериватограф "Паулік-Паулік-Ердей Q-1500D" (Угорщина) з платина-платинородієвою термопарою, стандартна речовина Al_2O_3 . Швидкість нагрівання для всіх зразків була 2,5 град/хв. Поляризоційний мікроскоп "Амплівал" з нагрівальним столиком використовували з метою ідентифікації можливої мезофази і для розрізнення температур фазових рівноваг ізотропна рідина - кристал та ізотропна рідина - мезофаза.

Дослідження міжіонних взаємодій в змішаних сольових розплавах здійснювали за допомогою методів ЯМР ^{133}Cs і малокутового рентгенівського розсіяння, ІЧ-спектроскопії і рентгенофазового аналізу. Спектри ЯМР високого розділення реєстрували на спектрометрі ЯМР СХР-200 (Брукер), ІЧ-спектри записували на приладі "Specord M-80" в інтервалі частот $400-4000\text{ см}^{-1}$ з використанням методики запресування речовин в таблетки з КВг. Дифрактограми порошків знімали на автоматичному дифрактометрі ДРОН-1 (CuK_{α} -випромінювання), а криві малокутового рентгенівського розсіяння записували на приладі "АМУР" (CuK_{α} -випромінювання, Ni-фільтр).

В третьому розділі наведено результати експериментальних досліджень фазових станів в бінарних системах n-алканоатів лужних металів. Розглянуто вплив комплексоутворення та іонної асоціації на формування іонних рідких кристалів в розплавах n-алканоатів лужних металів.

До четвертого розділу включено результати дослідження подвійних сполук алканоатів літію і цезію загальної формули $[Li_2(C_nH_{2n+1}COO)_3]Cs$ методом ЯМР ^{133}Cs - спектроскопії, рентгенофазового аналізу і політермічної мікроскопії. На підставі аналізу одержаних результатів визначено вплив довжини аліфатичного

ланцюга алканоат-аніону, що входить до складу комплексного аніона, на мезоморфні властивості комплексних сполук.

Вплив специфічних взаємодій на мезогенні властивості бінарних розплавів алканоатів лужних металів.

Як відомо, в процесі плавлення солі нищих алканових кислот $C_nH_{2n+1}COOM$ ($n \leq 6$) утворюють іонні рідкі кристали, які відрізняються від традиційних молекулярних рідких кристалів тим, що: (1) вони складаються із катіонів і аніонів, при цьому іон, який в присутності якого-небудь протилежно зарядженого іону визначає явні або латентні мезогенні властивості сполуки або системи, називається мезоген-іоном; (2) будова мезоген-іона необов'язково повинна бути геометрично анізотропною (співвідношення довжини іону до його ширини може бути менше двох, в той час як для мезоген-молекули таке співвідношення складає п'ять і більше); (3) для мезоген-іона характерна анізотропія розподілу кулонівського заряду. Для досліджених нами розплавів солей нищих алканових кислот мезоген-іоном є алканоат-іон.

Нами вивчено бінарні системи алканоатів лужних металів, в яких індуктування рідких кристалів зв'язано з виникненням специфічних між-іонних взаємодій. На підставі детального аналізу діаграм плавкості виділено 2 типи бінарних алканоатних систем:

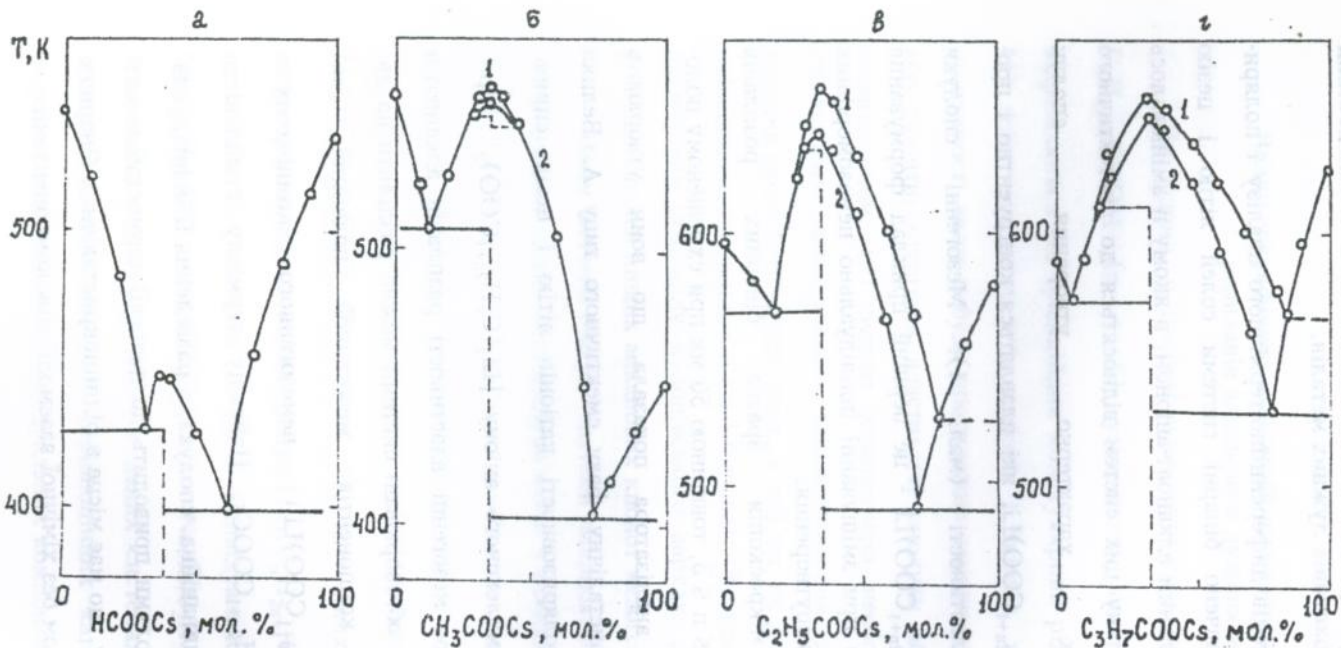
Тип 1 - системи із двох індивідуально немезоморфних солей $Li, Cs|C_nH_{2n+1}COO$ ($0 \leq n \leq 3$), для яких характерно утворення мезоморфних комплексних сполук $[Li_2(C_nH_{2n+1}COO)_3]Cs$.

Тип 2 - системи із двох індивідуально немезоморфних солей $Na, K|CH_3COO$, $Na, K|C_2H_5COO$, $Na, Cs|C_2H_5COO$, $K, Cs|C_2H_5COO$. Утворення рідких кристалів в даних системах відбувається внаслідок електростатичної взаємодії нерівноцінних катіонів і латентних мезоморфних властивостей індивідуальних компонентів.

Вплив комплексоутворення на мезогенні властивості алканоатних розплавів лужних металів.

За допомогою методів диференційно-термічного аналізу і поляризаційної мікроскопії вивчено бінарні системи солей літію і цезію $\text{Li, Cs} | \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}$ зі спільним алканоат-аніоном, в якому n змінювалось від 0 до 3. Діаграми стану цих систем відносяться до дистектичного типу, для них характерно утворення сполук $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})\text{Cs} \cdot 2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})\text{Li}$, які плавляться конгруентно і проявляють мезогенні властивості (мал. 1). Мезогенні сполуки $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})\text{Cs} \cdot 2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})\text{Li}$ - це перший приклад формування іонних рідких кристалів при змішуванні індивідуально немезоморфних солей за рахунок комплексоутворення.

Поляризаційна мікроскопія зразка бінарних розплавів $\text{Li, Cs} | \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}$, де $0 \leq n \leq 3$, товщиною 50 мк при схрещеному положенні поляризатора і аналізатора показала, що вони утворюють енантіотропну рідиннокристалічну фазу смектичного типу А. Велика різниця в величинах поляризованості катіонів літію і цезію сприяє утворенню в розплаві комплексного аніону $[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3]^-$, присутність якого обумовлює мезогенні властивості розплавів алканоатів літію і цезію. Фактично, обговорювані системи можна розділити на дві підсистеми з двох компонентів мезогенної подвійної солі $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})\text{Cs} \cdot 2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})\text{Li}$ і немезогенного компоненту $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOLi}$ або $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOCs}$. Найвищу термічну стабільність мезофази виявляє координаційна сполука, а розведення її індивідуальними немезоморфними солями приводить до депресії термостабільності мезофази аналогічно тому, що має місце в рідиннокристалічних бінарних системах з одним мезогеном без хімічної взаємодії між компонентами.



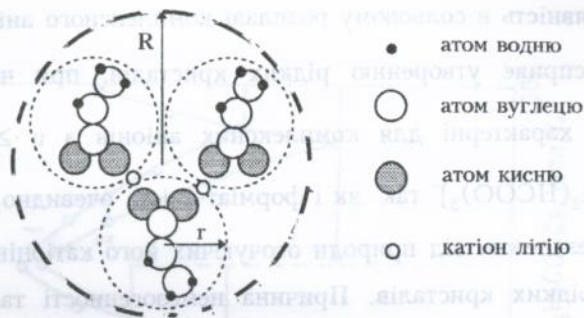
Мал. 1. Діаграми фазових рівноваг в бінарних системах: а - $\text{Li,Cs|C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}$ при $n=0$, б - $n=1$, в - $n=2$, г - $n=3$: 1 - лінія фазових рівноваг рідкий кристал - ізотропний розплав; 2 - лінія фазових рівноваг кристал - рідкий кристал або ізотропний розплав.

Таким чином, наявність в сольовому розплаві комплексного аніону $[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3]^-$ сприяє утворенню рідких кристалів, при чому мезогенні властивості характерні для комплексних аніонів з $n \geq 1$. Комплексний аніон $[\text{Li}_2(\text{HCOO})_3]^-$ так як і формиат-аніон, очевидно, не є мезогенним, тобто незалежно від природи оточуючих його катіонів не здатний до індукції рідких кристалів. Причина немезогенності таких аніонів, на нашу думку, заключається в відсутності явної анізотропії розподілу кулонівського заряду, яка характерна для інших гомологів, внаслідок наявності алкільного ланцюга.

Відомо, що індивідуальні *n*-алканоати лужних металів утворюють при плавленні мезоморфний розплав, якщо співвідношення радіусів катіону металу і мезогенного алканоат-аніону не більше 0,4 ($r_+/r_- \leq 0,4$), а поляризуюча здатність катіону металу не більше 1,05 ($z_+/r_+^2 \leq 1,05$). В відповідності до цього правила, цезієві солі *n*-алканових кислот утворюють рідиннокристалічні фази, починаючи з капронатного гомолога. У випадку цезієвих солей з комплексним аніоном, як показали наші розрахунки, це правило реалізується, починаючи з ацетатного гомолога.

На мал. 2 наведено найбільш імовірне схематичне зображення будови комплексного літій-алканоатного аніону. Оскільки катіон літію достатньо малий, він дозволяє організувати щільну упаковку алканоат-аніонів в комплексному аніоні так, що радіус останнього можна вважати рівним радіусу сфери, яка огортає три сферичні оболонки відштовхування алканоат-аніонів, тобто $R = 2,15r$. В такому випадку радіус ацетатвісного комплексного аніону $R = 5,6 \text{ \AA}$, а співвідношення радіусів катіона цезію і аніона в сполучі $[\text{Li}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]\text{Cs}$ рівне 0,3, тобто менше величини 0,4.

Співвідношення катіон-аніонних радіусів для солей цезію з іншими мезогенними комплексними аніонами, де $n > 1$, значно менше



Мал. 2. Схематичне зображення будови оболонки відштовхування комплексного аніону $[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3]^-$, при $n = 2$; r і R - радіуси оболонок відштовхування алканоат-аніону і комплексного алканоатного аніону відповідно.

0,3, а тому в їх розплавах слід чекати індуктування рідких кристалів.

Отже, вивчення діаграми стану систем n -алканоатів літію та цезію $\text{Li}, \text{Cs} | \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}$ ($0 \leq n \leq 3$), а також особливостей структури як вихідних компонентів, так і сполук на їх основі показало, що в системах з двох індивідуально немезоморфних солей утворюються термотронні іонні рідкі кристали внаслідок вираженої хімічної взаємодії, яка приводить до перерозподілу кулонівських зарядів і утворення комплексних іонів, які організують в розплаві макрорядкованість і здатні забезпечити виникнення рідиннокристалічної фази.

Дослідження термічної фазової поведінки бінарних систем $\text{Na}, \text{K} | \text{CH}_3\text{COO}$, $\text{Na}, \text{K} | \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$, $\text{Na}, \text{Cs} | \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$, $\text{K}, \text{Cs} | \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$

За допомогою методів диференційно-термічного аналізу та поляризаційної мікроскопії вивчені діаграми фазових станів для бінарних систем ацетатів натрію і калію, пропіонатів натрію і калію, натрію і

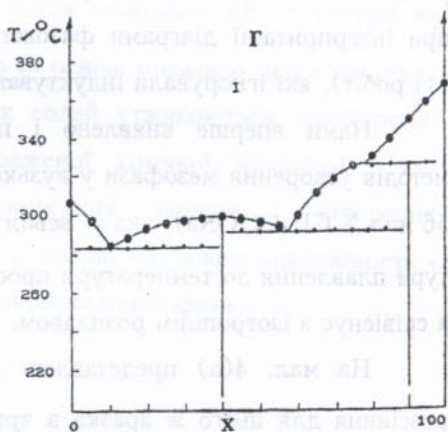
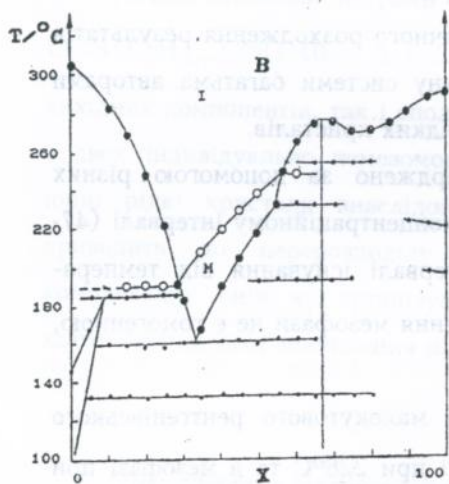
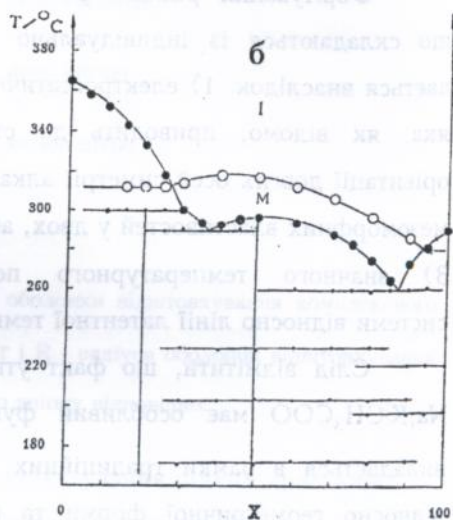
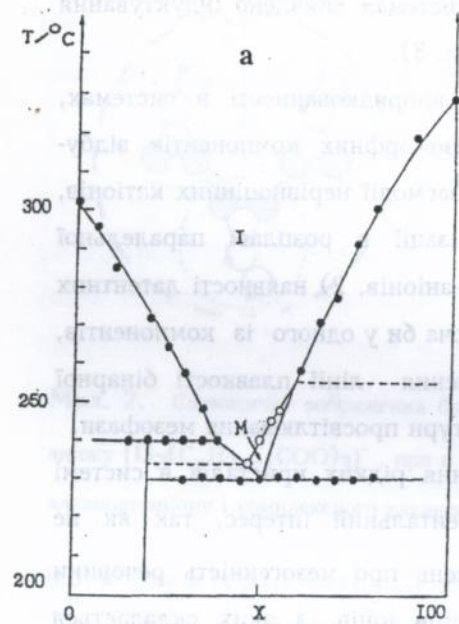
цезію, калію і цезію. У натрійвмісних системах виявлено індуктування рідких кристалів смектичного типу А (мал. 3).

Формування рідиннокристалічної впорядкованості в системах, що складаються із індивідуально немезоморфних компонентів відбувається внаслідок: 1) електростатичної взаємодії нерівноцінних катіонів, яка, як відомо, приводить до стабілізації в розплаві паралельної орієнтації довгих осей симетрії алканоат-аніонів, 2) наявності латентних мезоморфних властивостей у двох, або хоча би у одного із компонентів, 3) значного температурного пониження лінії плавкості бінарної системи відносно лінії латентної температури просвітлювання мезофази.

Слід відмітити, що факт утворення рідких кристалів в системі $\text{Na,K|CH}_3\text{COO}$ має особливий фундаментальний інтерес, так як не вкладається в рамки традиційних уявлень про мезогенність речовини відносно геометричної форми та розмірів іонів, з яких складається розплав і в свій час явився причиною значного розходження результатів при інтерпритації діаграми фазового стану системи багатьма авторами (11 робіт), які ігнорували індуктування рідких кристалів.

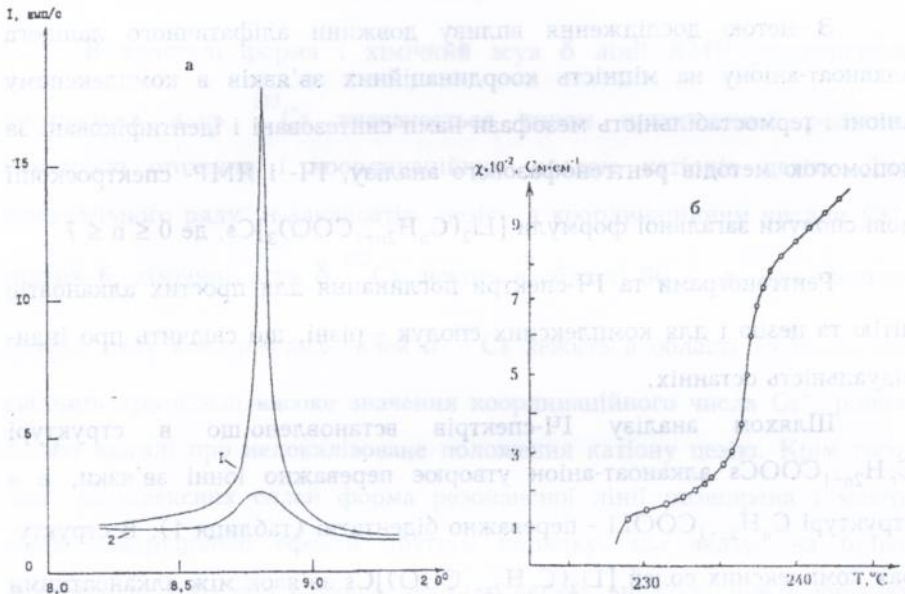
Нами вперше виявлено і підтверджено за допомогою різних методів утворення мезофази у вузькому концентраційному інтервалі (47-56 мол.% CH_3COONa), яка у всьому інтервалі існування від температури плавлення до температури просвітлення мезофази не є гомогенною, а співіснує з ізотропним розплавом.

На мал. 4(а) представлені криві малокутового рентгенівського розсіяння для цього ж зразка в кристалі при 228°C та в мезофазі при 235°C . При переході кристал \rightarrow мезофаза положення дифракційного максимуму практично не змінюється, що свідчить про стабільність величин міжшарових катіон-аніонних відстаней, однак, при цьому суттєво змінюється його ширина. Форма кривої малокутового рентгенівсько-



Мал. 3. Діаграми фазових рівноваг в бінарних системах: а - $\text{Na, K}|\text{CH}_3\text{COO}$, б - $\text{Na, K}|\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$, в - $\text{Na, Cs}|\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$, г - $\text{K, Cs}|\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$; I і М - однофазні області ізотропного розплаву та мезофази відповідно, х - мольна доля другого компоненту.

го розсіяння для мезоморфного розплаву характерна для неорієнтованих смектичних фаз поблизу $T_{пр}$.



Мал. 4. Криві малокутового рентгенівського розсіяння для еквімолекулярної суміші ацетатів натрію і калію в кристали (а) при 228°C (1) та в мезофазі при 235°C (2); температурна залежність електропровідності для еквімолекулярного складу системи $\text{Na,K|CH}_3\text{COO}$ (б).

Додатковим підтвердженням існування рідких кристалів в системі $\text{Na,K|CH}_3\text{COO}$ поблизу еквімолекулярного складу є різкий спад електропровідності при переході із ізотропного розплаву в мезофазу, мал. 4(б).

Таким чином, індуктування рідких кристалів в системі із ацетатів натрію і калію відбувається за рахунок електростатичної взаємодії нерівноцінних катіонів, яка стабілізує в розплаві паралельну взаємну орієнтацію довгих осей симетрії ацетат-аніону.

В системі $\text{K,Cs|C}_2\text{H}_3\text{COO}$ (мал. 3, г) рідкі кристали не утворюються. Латентна температура просвітлювання мезофазі для пропіонату калію знаходиться в області 287°C, а лінія ліквідуса бінарної системи в усій області концентрацій лежить значно вище цієї температури.

Мезоморфізм гомологічного ряду іонних комплексних сполук $[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3]\text{Cs}$

З метою дослідження впливу довжини аліфатичного ланцюга алканоат-аніону на міцність координаційних зв'язків в комплексному аніоні і термостабільність мезофази нами синтезовані і ідентифіковані за допомогою методів рентгенофазового аналізу, ІЧ- і ЯМР- спектроскопії нові сполуки загальної формули $[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3]\text{Cs}$, де $0 \leq n \leq 7$.

Рентгенограми та ІЧ-спектри поглинання для простих алканоатів літію та цезію і для комплексних сполук - різні, що свідчить про індивідуальність останніх.

Шляхом аналізу ІЧ-спектрів встановлено, що в структурі $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOCs}$ алканоат-аніон утворює переважно іонні зв'язки, а в структурі $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOLi}$ - переважно бідентатні (таблиця 1). В структурах комплексних солей $[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})]\text{Cs}$ зв'язок між алканоатними лігандами і катіонами металів здійснюється у вигляді містка. А саме, такий зв'язок сприяє плавленню сполук з утворенням рідинно кристалічної фази.

Результати, одержані нами за допомогою методу ЯМР-спектроскопії добре узгоджуються з даними ІЧ-спектрів. Було встановлено, що

Таблиця 1.

Симетричні та асиметричні частоти (см^{-1}) валентних коливань карбоксильної групи COO^- .

Сполука	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\Delta\nu$
$\text{Li}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})$	1582 1564	1442	122-140
$\text{Cs}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})$	1564	1412	152
$\text{Cs}[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3]$	1590 1575	1430	145-160

характер ЯМР-спектру як індивідуальної, так і комплексної солі не залежить від довжини алкільного ланцюга.

В кристалі форма і хімічний зсув δ лінії ЯМР резонансного поглинання ядер ^{133}Cs визначається типом кристалічної решітки, симетрією оточення і координаційним числом катіонів цезію. Для гомологічного ряду *n*-алканоатів цезію з координаційним числом Cs^+ , рівним 6, хімічний зсув δ ^{133}Cs лежить в області 90 м. д. Для гомологічного ряду комплексних солей δ ^{133}Cs лежить в області 55 м. д., що свідчить про більш високе значення координаційного числа Cs^+ , рівне 8, або взагалі про нелокалізоване положення катіону цезію. Крім того, для комплексних солей форма резонансної лінії розширена і мають місце квадрупольні ефекти другого порядку, що вказує на більш асиметричне оточення катіонів цезію в даному випадку, ніж у випадку індивідуальних солей.

Таким чином, результати ЯМР ^{133}Cs твердих зразків добре узгоджуються з даними ІЧ-спектроскопії, які свідчать про те, що в індивідуальних алканоатах цезію характер катіон-аніонних зв'язків переважно іонний, а в комплексних солях допускається можливість асиметричного оточення із-за мостикового характеру зв'язку.

Для з'ясування впливу довжини аліфатичного ланцюга на міцність координаційного літій-кисневого вузла в комплексному алканоатному аніоні вивчено спектри ЯМР ^{133}Cs високого розділення для гомологічних серій солей цезію $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOCs}$ та $[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3]\text{Cs}$, де $0 \leq n \leq 7$, розчинених в безводних *n*-алканових кислотах з відповідним значенням *n*.

Встановлено високу чутливість магнітного резонансу ядер цезію до катіон-аніонного складу першої і другої координаційних сфер катіону

цезію. Так, зростання довжини аліфатичного ланцюга аніону або заміна простого алканоат-аніона на комплексний приводять до низькопольового хімічного зсуву.

Наші розрахунки показали, що в досліджених гомологічних рядах залежність хімічного зсуву δ від довжини аліфатичного ланцюга аніону при $n \leq 4$ визначається парамагнітним ефектом, а при $n \geq 4$ діамагнітним ефектом, тобто хімічний зсув для нижчих гомологів алканоатів цезію є мірою зміни електронодонорної здатності аніону, а для вищих гомологів обумовлений зміною енергій міжіонної кулонівської взаємодії, тобто, переважно, розміром оболонки відштовхування аніону.

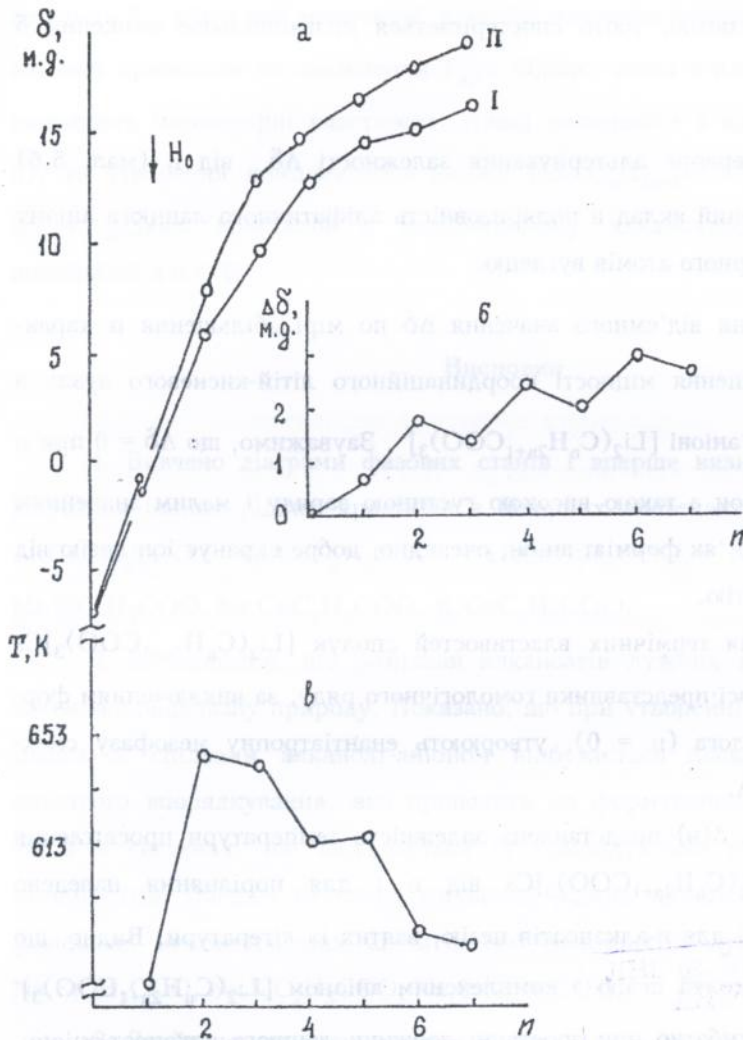
Підтвердженням такого висновку, на нашу думку, є парне-непарне альтернування залежності δ від n для солей $C_nH_{2n+1}COOCs$ при $n \geq 4$ (мал. 5,а). Такий характер залежності може бути наслідком неоднакового вкладу парного і непарного атомів вуглецю в розмір алканоатного аніону, а отже і у величину $E_{ел}$.

На мал. 5(б) показана залежність хімічного зсуву ^{133}Cs , обумовленого присутністю катіону літію, $\Delta\delta$ від n , де

$$\Delta\delta = \delta_{[Li_2(C_nH_{2n+1}COO)_3]Cs} - \delta_{C_nH_{2n+1}COOCs}$$

Величина $\Delta\delta$ - міра міцності координаційного вузла в комплексному аніоні $[Li_2(C_nH_{2n+1}COO)_3]^-$ або зменшення відстані Li^+ -аніон за рахунок збільшення відстані Cs^+ -аніон у відповідності з моделлю Хафнера та Нейчтріба для бінарних іонних систем зі спільним аніоном.

З ростом n поляризованість алканоат-аніону збільшується, а отже зростає і відстань між іоном цезію та аніоном. Як наслідок, зменшується енергія електростатичної взаємодії та локальне діамагнітне екра-



Мал. 5. Залежність від числа атомів вуглецю в аліфатичному ланцюгу алканоат аніону (n): а - хімічного зсуву $\delta^{133}\text{Cs}$ розчинів солей $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOCs}$ (I) і $\text{Cs}[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3]$ (II) в безводних кислотах $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$; б - різниці хімічних зсувів ^{133}Cs розчинів солей I і II ($\Delta\delta = \delta_{\text{II}} - \delta_{\text{I}}$), зовнішній стандарт - насичений водний розчин нітрату цезію; в - температури просвітлення мезофази координаційних сполук.

нування ядер цезію, тобто спостерігається низькопольове зміщення δ ($\Delta\delta < 0$).

Парне-непарне альтернування залежності $\Delta\delta$ від n (мал. 5,6) відображає різний вклад в поляризованість аліфатичного ланцюга аніону парного і непарного атомів вуглецю.

Зростання від'ємного значення $\Delta\delta$ по мірі збільшення n характеризує підвищення міцності координаційного літій-кисневого вузла в комплексному аніоні $[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3]^-$. Зауважимо, що $\Delta\delta = 0$ при $n = 0$, тобто аніон з такою високою густиною заряду і малим значенням поляризованості, як форміат-аніон, очевидно, добре екранує іон цезію від впливу іону літію.

Вивчення термічних властивостей сполук $[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3]\text{Cs}$ показало, що всі представники гомологічного ряду, за виключенням форміатного гомолога ($n = 0$), утворюють енантіатропну мезофазу смектичного типу А.

На мал. 5(в) представлена залежність температури просвітлення мезофаз $[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3]\text{Cs}$ від n і для порівняння наведено аналогічні дані для n -алканоатів цезію, взятих із літератури. Видно, що лінії $T_{\text{пр}}$ для солей цезію з комплексним аніоном $[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3]^-$ змінюються симбатно при зростанні довжини ланцюга алканоат-аніону. Максимальну термостабільність рідиннокристалічної фази виявляє сіль з пропіонатвмісним комплексним аніоном ($n = 2$).

В гомологічному ряду n -алканоатів цезію рідиннокристалічні властивості проявляються починаючи з $n = 5$, і максимальну термостабільність мезофазы виявляє капрілат цезію ($n = 7$).

Таким чином, загальна закономірність впливу розміру аніона на термостабільність іонних рідких кристалів заключається в тому, що за-

лежність $T_{пр}$ від n має максимум, а заміна алканоат-аніона комплексним аніоном приводить до зменшення $T_{пр}$. Однак, якщо n -алканоати цезію виявляють мезоморфні властивості тільки починаючи з капронату ($n = 5$), то утворення комплексного аніону $[Li_2(C_nH_{2n+1}COO)_3]^-$ викликає появу рідких кристалів в цезійвмісному алканоатному розплаві, починаючи з $n = 1$.

Висновки

1. Вивчено діаграми фазових станів і вперше визначено області існування іонних рідких кристалів в бінарних системах: $Li, Cs|HCOO$, $Li, Cs|CH_3COO$, $Li, Cs|C_2H_5COO$, $Li, Cs|C_3H_7COO$, $Na, K|CH_3COO$, $Na, K|C_2H_5COO$, $Na, Cs|C_2H_5COO$, $K, Cs|C_2H_5COO$.

2. Встановлено, що розплави алканоатів лужних металів мають високовпорядковану природу. Показано, що при утворенні бінарних розплавів зі спільним алканоат-аніоном відбувається посилення катіон-аніонного впорядкування, яке приводить до формування рідких кристалів в системах, що складаються із індивідуально немезоморфних компонентів. Вперше виявлено існування рідких кристалів в бінарних розплавах немезоморфних ацетатів або пропіонатів лужних металів: $Na, K|CH_3COO$, $Na, K|C_2H_5COO$, $Na, Cs|C_2H_5COO$.

3. Знайдено, що індуктування іонних рідких кристалів в системах із немезоморфних компонентів ($Na, K|CH_3COO$, $Na, K|C_2H_5COO$, $Na, Cs|C_2H_5COO$, $K, Cs|C_2H_5COO$) можливе за наступних умов:

1) потенційний мезоморфізм двох або хоча би одного із компонентів,
 2) значне температурне пониження лінії плавкості бінарної системи відносно латентної температури прояснення мезофази.

4. Підтверджено, що виражена іонна асоціація в системах із потенційно мезогенних компонентів зі спільним аніоном і нерів-

ноцінними катіонами (пропіонати натрію і калію або натрію і цезію) приводить до виражених позитивних відхилень лінії T_{np} мезофази компонентів.

5. Виявлено, що комплексоутворення в сольовому алканоатному розплаві може сприяти формуванню рідких кристалів в системах $Li, Cs|C_nH_{2n+1}COO$ ($0 \leq n \leq 3$), що складаються із двох індивідуально немезоморфних компонентів. При цьому будова комплексного іона повинна задовольняти вимогу: анізотропний розподіл кулонівського заряду і наявність дипольного моменту перпендикулярно довгій осі іона, а співвідношення катіон-аніонних радіусів r_+/r_- має бути не більше 0,4.

6. Синтезовано і ідентифіковано за допомогою методів рентгенофазового аналізу, ІЧ- та ЯМР-спектроскопії нових представників іонних рідиннокристалічних речовин загальної формули $[Li_2(C_nH_{2n+1}COO)_3]Cs$, де $0 \leq n \leq 7$.

7. Вивчено спектри ЯМР високого розділення ядер цезію-133 в гомологічних серіях солей цезію з простим і комплексним аніоном: $C_nH_{2n+1}COOCs$ і $[Li_2(C_nH_{2n+1}COO)_3]Cs$, де $0 \leq n \leq 7$. Встановлено високу чутливість хімічного зсуву резонансу ^{133}Cs до катіон-аніонного складу першої і другої координаційних сфер катіона цезію, обговорено вклади енергії катіон-аніонної електростатичної взаємодії поляризованості і електронодонорної здатності алканоат-аніону в зміну хімічного зсуву ^{133}Cs . Показано, що при зростанні довжини аліфатичного ланцюга алканоат-аніону в гомологічному ряду комплексних солей цезію $[Li_2(C_nH_{2n+1}COO)_3]Cs$ зростає міцність координаційного ліганд-кисневого вузла.

Основний зміст дисертації викладено в працях:

1. Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Комплексообразование и мезоморфизм в расплавах пропионатов и бутиратов лития и цезия. // Тезисы XII Украинской Конференции по неорганической химии (Симферополь), 1989.- С. 201.
2. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Ionic liquid crystals in binary systems with complex formation. In: Abstracts of 13th International Liquid Crystal Conf. (Canada, Vancouver), 1990.- V. 1.- P. 167.
3. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., ^{133}Cs NMR study of caesium alkanoate solutions in anhydrous organic acids. In: Abstracts of XXI International Conf. on Solution Chemistry (Canada, Ottawa), 1990.- P 39.
4. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Interionic interactions and ordering processes in molten salt systems. In: Abstracts of Euchem. Conf. on Molten Salts (Greece, Patras), 1990.- P. F5.
5. Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Трачевский В.В., Ядерный магнитный резонанс ^{133}Cs простых и координационных цезиевых солей органических кислот. // Тезисы VI Всесоюзного Совещания "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар), 1990.- С. 186.
6. Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Трачевский В.В., Ядерный магнитный резонанс ^{133}Cs н-алканоатов цезия. // Журн. неорг. хим.- 1991.- Т.36.- С. 1269-1272.
7. Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Новицкая Г.Н., Комплексообразование и мезоморфизм в системе пропионатов цезия и лития. // Укр. хим. журн.- 1993.- Т.59.- С. 123-127.
8. Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Волков С.В., Мезоморфизм гомологической серии ионных комплексных соединений $[\text{Li}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_3]\text{Cs}$. // Укр. хим. журн.- 1994.- Т.60, № 7-8.- С. 537-540.

9. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Volkov S.V., Phase diagrams of binary systems of some alkali propionates. // Z. Naturforsch.- 1993.- V.48a.- P. 995-999.

10. Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Волков С.В., Особенности фазовых равновесий в бинарных системах пропионатов натрия, калия и цезия. // Теорет. и эксперим. химия.- 1994.- Т.30, № 2.- С. 89-94.

11. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., What causes liquid crystals to be formed in salt systems from non-mesomorphic components. In: Abstracts of 15th International Liquid Crystal Conf. (Hungary, Budapest), 1994.- V.1.- P. 174.

12. Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., О мезоморфизме бинарной системы ацетатов натрия и калия. // Укр. хим. журн.- 1995.- Т.61, № 7.- С. 7-10.

АНОТАЦІЇ

Яремчук Г.Г. Образование ионных жидких кристаллов в бинарных системах алканоатов щелочных металлов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия, Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, 1996. Защищается 12 научных работ, которые содержат результаты экспериментальных исследований физико-химических свойств и структуры бинарных систем алканоатов щелочных металлов, в которых могут образовываться ионные жидкие кристаллы. Установлены некоторые закономерности влияния характера катион-анионных взаимодействий (комплексобразования, ионной ассоциации) на фазовую диаграмму и жидкокристаллические свойства бинарных алканоатных систем. Обнаружено явление индукции ионных жидких кристаллов в бинарных системах из индивидуально немезоморфных солей и установлены причины этого явления.

Yaremchuk G.G. Formation of Ionic Liquid Crystals in Binary Systems of Alkali Alkanoates.

The dissertation on submit of Candidate of Chemical Science in 02.00.04-physical chemistry, V.I.Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Ukrainian Academy of Sciences, 1996.

12 scientific papers are defended. They contain the results of experimental research on the physico-chemical properties and structure of the binaries from alkali alkanoates which may form ionic liquid crystals. Some relationships between the cation-anion interaction (complex formation, ionic association) and the phase diagrams and liquid crystalline properties of the alkali alkanoates systems are established. The phenomenon of the liquid crystal formation in binaries from individually non-mesomorphic salts is found and the of the ionic mesophase induction are estimated.

Ключові слова:

іонний рідкий кристал, солі алканових кислот, фазові діаграми.



AB34.401

AB 34.401