

## МЕЗОФАЗО- ТА СКЛОУТВОРЕННЯ В БІНАРНИХ СИСТЕМАХ АЛКАНОАТІВ ЦЕЗІЮ ТА БАРІЮ

Т. А. Мирна\*, Г. Г. Яремчук, Д. В. Біліна

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32–34, Київ 03142, Україна

\*e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua

За допомогою методів диференційного термічного аналізу та поляризаційної полі-термічної мікроскопії в температурному інтервалі від 20 до 400 °С досліджено фазові рівноваги в бінарних системах, які складаються з індивідуально немезоморфних компонентів: пропіонатів, ізобутиратів, бутиратів і валератів цезію та барію. У всіх системах встановлено утворення проміжних рідкокристалічних розчинів смектичної модифікації (тип А). Визначено температурно-концентраційні інтервали утворення іонних рідких кристалів і стекло.

**Ключові слова:** іонні рідкі кристали, мезофаза, алканоати металів, мезоморфне скло.

**ВСТУП.** Алканоати металів характеризуються здатністю утворювати широкий спектр іонних рідкокристалічних (РК) фаз різного типу. Вони формують каламатичні та дискотичні мезофази, можуть утворювати термотропні і ліотропні РК-фази, а також переохолоджуватися і склуватися [1].

Аналогічно з молекулярними сполуками, в бінарних системах алканоатів металів, які складаються з індивідуально немезоморфних компонентів, також є можливою індукція рідких кристалів [1–6]. Вона відбувається за умов наявності потенційного мезоморфізму у одного або двох компонентів за рахунок зниження температур плавлення суміші нижче значень латентної температури просвітлювання або через

утворення в системі мезоморфної сполуки, яка плавиться конгруентно.

Для низки бінарних бутиратних систем з асиметричною будовою, таких як бутирати одно- та двовалентних металів, досліджено вплив другого компонента (бутирату двовалентного металу) на генерацію проміжних РК-розчинів, зумовленої латентним мезоморфізмом бутирату цезію [1–6]. Вивчення впливу розміру довжини ланцюга алканоат-аніону на індукцію РК-фаз в алканоатних системах вищеописаного типу не проводила.

У цій роботі з метою визначення температурних і концентраційних інтервалів утворення рідкокристалічної фази і мезоморфних стекло, а також встановлення

впливу довжини алканоат-аніону на індукцію рідких кристалів вивчено фазові рівноваги в бінарних системах алканоатів цезію з алканоатами барію, тобто пропіонатів, ізобутиратів, бутиратів і валератів цезію та барію.

**ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Алканоати цезію отримували за описаною в літературі методикою [3–6]. Для синтезу алканоатів цезію використовували карбонат цезію, алканові кислоти і розчинники (Fluka, puriss grade). Реакцію взаємодії алканової кислоти з надлишком карбонату металу ( $\approx 10\%$  відносно стехіометрії) проводили в метиловому спирті. Реакційну суміш в реакторі зі зворотним холодильником помірно нагрівали протягом кількох годин до завершення реакції при постійному перемішуванні на магнітній мішалці. Потім розчин фільтрували, фільтрат випаровували до появи кристалів. Продукт синтезу перекристалізували з метилового спирту. Солі висушували у вакуумній нагрівальній шафі за температури  $120\text{ }^\circ\text{C}$  упродовж 48 годин.

Алканоати барію отримували за методиками, описаними в [6–8]. Для синтезу використовували карбонат барію, алканові кислоти і розчинники (Fluka, puriss grade). Реакційну суміш у метиловому спирті з невеликим надлишком алканової кислоти ( $5\%$  відносно стехіометрії) кип'ятили кілька годин при постійному перемішуванні в реакторі зі зворотним холодильником, потім розчин фільтрували, фільтрат випаровували до появи кристалів. Продукт промивали ацетоном і перекристалізували з метилового спирту. Солі висушували у вакуумній нагрівальній шафі за температури  $120\text{ }^\circ\text{C}$  упродовж 48 годин.

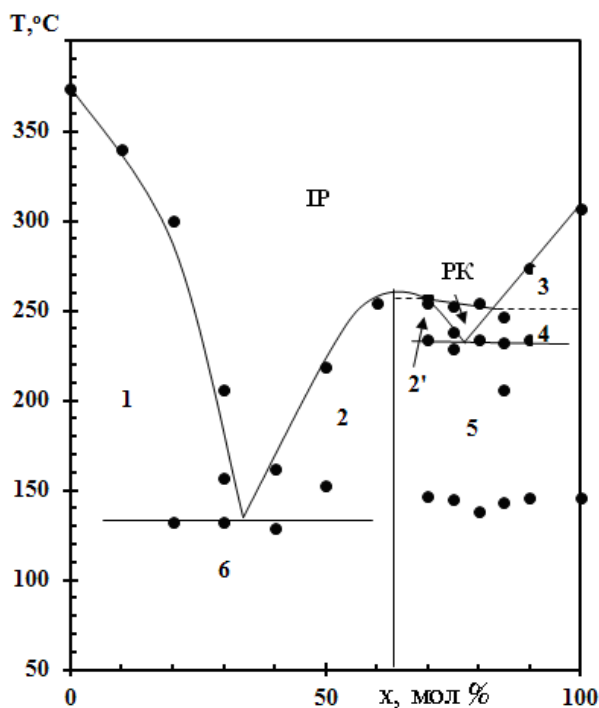


Рис. 1. Діаграма фазових станів бінарної системи  $\{xC_2H_5COOCs + (100-x)(C_2H_5COO)_2Ba\}$ . IP, PK – однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів (сметик А). Цифрами позначено двофазні області співіснування: 1 – (PK +  $K_{Ba}$ ), 2 і 2' – (PK +  $K_D$ ), 3 – (PK +  $K_{Cs}$ ), 4 – ( $K_{Cs}$  + IЖ), 5 – ( $K_{Cs}$  +  $K_D$ ), 6 – ( $K_{Cs}$  +  $K_{Ba}$ ), де  $K_{Cs}$ ,  $K_{Ba}$  – тверді фази пропіонату цезію та барію, відповідно,  $K_D$  – тверда фаза сполуки, яка плавиться конгруентно.

Інфрачервоні спектри синтезованих солей свідчили про відсутність у них домішок води й кислоти. Солі зберігали у вакуумно-ексикаторі над  $P_2O_5$ .

Температури фазових рівноваг вивчено методами диференційного термічного аналізу (ДТА) та поляризаційної політермічної мікроскопії (ППМ). Використовували дериватограф «Паулік-Паулік-Ердей Q-1500 D» (Угорщина) з платина-платинородієвою термопарою, стандартна речовина –  $Al_2O_3$

(швидкість нагрівання для всіх експериментів складала 2,5 град/хв). Поляризаційний мікроскоп «Амплівал» із нагрівальним столиком використовували для ідентифікації мезофази, а також для визначення температур фазових рівноваг ізотропна рідина – кристалл ( $T_{пл}$ ) та ізотропна рідина – мезофаза ( $T_{mp}$ ).

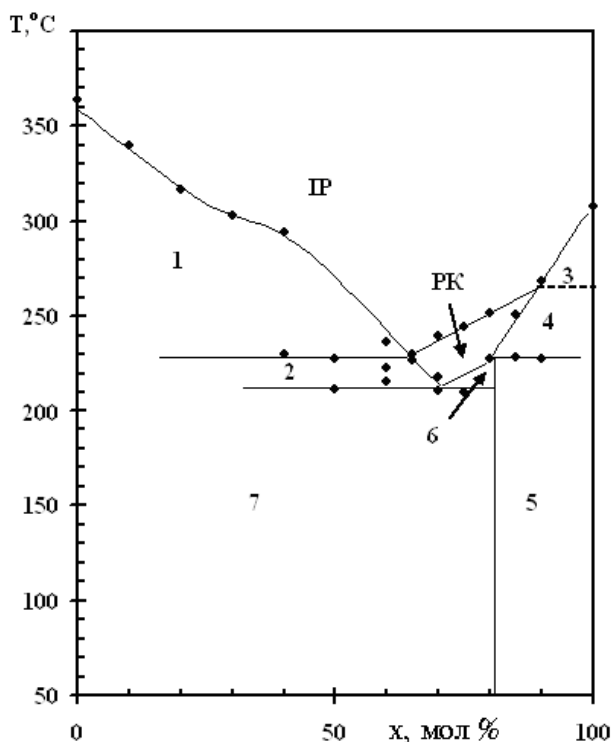


Рис. 2. Діаграма фазових станів бінарної системи  $\{x \text{ i-C}_3\text{H}_7\text{COOCs} + (100-x) (\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Ba}\}$ . IP, PK – однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів (смектик А). Цифрами позначено двофазні області співіснування: 1 – (PK +  $K_{Ba}$ ), 2 – (IP +  $K_{Ba}$ ), 3 – (IP +  $K_{Cs}$ ), 4 – ( $K_{Cs}$  + PK), 5 – ( $K_{Cs}$  +  $K_p$ ), 6 – (PK +  $K_p$ ), 7 – ( $K_{Ba}$  +  $K_p$ ), де  $K_{Cs}$  та  $K_{Ba}$  – тверді фази ізобутиратів цезію та барію, відповідно,  $K_p$  – тверда фаза сполуки, яка плавиться інконгруентно.

T, °C

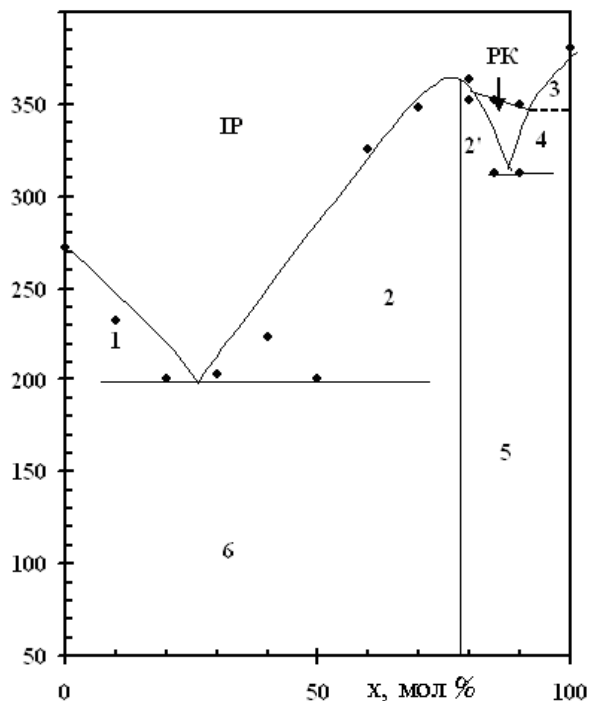


Рис. 3. Діаграма фазових станів бінарної системи  $\{x\text{C}_4\text{H}_9\text{COOCs} + (100-x)(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2\text{Ba}\}$ . IP, PK – однофазні області ізотропного розплаву та рідкокристалічних розчинів (смектик А). Цифрами позначено двофазні області співіснування: 1 – (PK +  $K_{Ba}$ ), 2 і 2' – (PK +  $K_D$ ), 3 – (IP +  $K_{Cs}$ ), 4 – ( $K_{Cs}$  + PK), 5 – ( $K_{Cs}$  +  $K_D$ ), 6 – ( $K_{Ba}$  +  $K_D$ ), де  $K_{Cs}$  та  $K_{Ba}$  – тверді фази валерату цезію та барію, відповідно,  $K_D$  – тверда фаза сполуки, яка плавиться конгруентно.

Температури фазових переходів синтезованих індивідуальних солей добре узгоджуються з літературними даними [3-8]. Визначено, що пропіонат цезію  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCs}$  має твердофазні переходи за температури 41 °C та 146 °C і плавиться за температури 307 °C. Ізобутират цезію  $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COOCs}$  має три твердофазні переходи за температури 79 °C, 196 °C та 250 °C, температура плавлення – 307 °C. Для бутирату цезію  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCs}$

температура тердофазного переходу складає 76 °С, а плавиться він за температури 353 °С. Валерат цезію  $C_4H_9COOCs$  плавиться за температури 381 °С. Пропіонат барію  $(C_2H_5COO)_2Ba$  виявляє два твердофазні переходи за 152 °С і 260 °С і плавиться за 374 °С. Бутират барію  $(C_3H_7COO)_2Ba$  плавиться за 313 °С, а ізобутират  $(i-C_3H_7COO)_2Ba$  за 381 °С. Валерат барію  $(C_4H_9COO)_2Ba$  має два твердофазні переходи за 178 °С та 194 °С і плавиться за 271 °С.

На рисунках 1–3 зображено фазові діаграми досліджених бінарних систем. У всіх системах виявлено існування рідкокристалічної фази віялової текстури, яка характерна для іонного смектика А [9].

#### Система

$\{xC_2H_5COOCs + (100-x)(C_2H_5COO)_2Ba\}$ .  
Лінія ліквідусу системи характеризується наступними інваріантними точками: дві евтектичні точки за 132 °С,  $x = 35$  мол.%, та 232 °С,  $x = 35$  мол.%, а також дистектична точка за 255 °С,  $x = 65$  мол.%. (рис. 1). Утворення граничного рідкокристалічного розчину смектичного А-типу відбувається за евтектичною реакцією між твердими фазами вихідних компонентів в інтервалі  $80 < x < 95$  мол. %. У системі спостерігаємо переохолодження з утворенням стекол у концентраційній області  $0 \leq x < 60$  мол.%.  
Система

$\{xi-C_3H_7COOCs + (100-x)(i-C_3H_7COO)_2Ba\}$ .  
У системі (рис. 2) утворюється проміжний рідкокристалічний розчин (смектик А) за евтектичною реакцією між вихідними компонентами в інтервалі  $70 < x < 90$  мол.%. Лінія ліквідусу має евтектичну точку за 211 °С,  $x = 72$  мол.%. Фазова діаграма системи свідчить про утворення сполуки, яка плавиться конгруентно з точкою дистектики за 229 °С,

$x = 80$  мол.%. Склування спостерігали в концентраційній області  $0 \leq x < 65$  мол.%.  
Система

$\{xC_3H_7COOCs + (100-x)(C_3H_7COO)_2Ba\}$ .  
Цю систему було вивчено та описано раніше [4]. Проміжний рідкокристалічний розчин смектичної А модифікації утворюється в концентраційному інтервалі  $44 < x < 88$  мол. %. Область склуотворення –  $0 \leq x < 80$  мол.%.  
Система

$\{xC_4H_9COOCs + (100-x)(C_4H_9COO)_2Ba\}$ .  
Проміжні рідкокристалічні розчини смектичної А модифікації утворюються за евтектичними реакціями між вихідними компонентами і сполукою еквімолярного складу (D), яка плавиться конгруентно в інтервалі  $80 < x < 90$  мол. На діаграмі є дві евтектичні точки за 202 °С,  $x = 26$  мол.%, і за 313 °С,  $x = 87$  мол.%. Переохолодження і утворення стекол спостерігали в концентраційному інтервалі  $0 \leq x < 65$  мол.%.  
ВИСНОВКИ. Отже, проведені дослідження показали, що генерація проміжних рідкокристалічних розчинів у бінарних системах алканоатів цезію та барію відбувається за рахунок латентного мезоморфізму алканоату цезію через зниження температур ліквідусу при утворенні бінарної системи.

На термостабільність індукованої мезофази в системах розглянутого типу впливають такі чинники: ступінь впорядкованості розплаву, яка корелює з довжиною алкільного ланцюга алканоат-аніону, і зниження температур лінії ліквідусу відносно латентної температури просвітлювання мезофази. Необхідно також враховувати і можливий вплив сполук, що утворюються в бінарних системах, які плавляться

конгруентно або інконгруентно. Виходячи з цього, можна зробити припущення про посилення анізотропії розплаву при збільшенні довжини алкільного залишку і, як наслідок, збільшення інтервалів існування проміжних РК-розчинів у системах  $\text{Cs, Ba}||\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$ , де ( $2 \leq n \leq 5$ ). Однак експериментальні дані свідчать про найбільший температурно-концентраційний інтервал мезофази в бутиратній системі, де створюються найбільш сприятливі умови для реалізації проміжних рідкокристалічних розчинів. Такими умовами є найбільше в низці систем зниження температур ліквідусу відносно латентної точки просвітлювання, а також додаткове посилення термостабільності за рахунок утворення сполуки анізотричної будови, яка плавиться конгруентно [1].

Деяке посилення анізотропії в системі  $\text{Cs, Ba}||\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-$  порівняно з  $\text{Cs, Ba}||\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$  системою нівелюється високими значеннями температур ліквідусу. В цій системі спостерігаємо найбільш вузьку область існування проміжної мезофази за рахунок її термічної дестабілізації.



**Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми «Фізико-неорганічна хімія функціонально орієнтованих наносистем, гетероструктур та композитів». Державний реєстраційний номер роботи – 0118U004559.**

## MESOPHASE AND GLASS FORMATION IN BINARY SYSTEMS CESIUM AND BARIUM ALKANOATES

*T. A. Mirnaya\*, G. G. Yaremchuk, D. V. Bylina*

*Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Akad. Palladin Avenue, 32–34, Kiyv 03680, Ukraine*

*\*e-mail: mirnaya@ionc.kiev.ua*

Phase equilibria in binary systems of individually non-mesomorphic components: propionates, isobutyrate, butyrate and valerate of cesium and barium at temperatures from 20 to 400 °C have been investigated by the methods of differential thermal analysis and polarization polythermal microscopy. In all systems, the formation of intermediate liquid-crystalline solutions of smectic modification (type A) was established. The temperature-concentration regions of the formation of ionic liquid crystals and glasses are determined. The studies carried out show that in binary systems of cesium and barium alkanates intermediate liquid-crystal solutions are generated due to the latent mesomorphism of the corresponding cesium alkanate and due to the eutectic decrease in liquidus temperatures in the binary systems. The thermal stability of the induced mesophase in the case of systems of the considered type is influenced by the following factors: the degree of ordering of the melt, which correlates with the length of the alkyl chain of the alkanate anion, and a decrease in the temperatures of the liquidus line relative to the latent clearing temperature. The possible influence of compounds melting congruently or incongruently, formed in binary systems, should



also be taken into account. Experimental data indicate the largest temperature-concentration range of the mesophase in the butyrate system, where there are the most favorable conditions for the implementation of intermediate liquid crystal solutions. Such conditions are the largest decrease in liquidus temperatures in a series of systems relative to the latent clearing point, as well as an additional increase in thermal stability due to the formation of a congruently melting compound of anisometric structure. In the case of the valerate system, a certain increase in anisotropy in comparison with the butyrate system is leveled by high liquidus temperatures; here is the narrowest region of existence of the intermediate mesophase due to its thermal destabilization.

**Key words:** ionic liquid crystals, mesophase, metal alkanooates, mesomorphic glass.

### ЛІТЕРАТУРА

- Mirnaya T.A., Volkov S.V. Ionic liquid crystals as universal matrices (solvents) main criteria for ionic mesogenicity. Green industrial applications of ionic liquids. NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry. Kluwer Academic Publ., 2002. P. 439–456.
- Мирная Т. А. О соотношении ионных параметров в мезогенных алканоатах металлов. *Украинский химический журнал*, 1997. **63** (3): 3–7.
- Mirnaya T.A., Dradrah V.S., Yaremchuk G.G. Phase diagrams of binary systems from caesium and alkali earth metal butyrates. *Z. Naturforschung*, 1999. 54 a. P. 685–688.
- Mirnaya T.A., Trachevski V.V., Dradrah V.S. and Bylina D.V. Phase diagram, Caesium – 133 NMR spectra and electrical conduction of the binary system of Caesium and Zinc butyrates. *Z. Naturforschung*, 2000. **55a**. P. 895–898.
- Былина Д. В, Мирная Т. А Латентный мезоморфизм бутирата цезия и его проявление в бинарных системах с бутиратами щелочноземельных металлов. *Украинский химический журнал*, 2002. **68** (3–4). P. 53–54.
- Mirnaya T.A., Bylina D.V. Peculiarities of phase diagrams of binary systems of caesium and alkali-earth metal butyrates with glass and mesophase formation / *Phase diagrams in materials science* (Proc. of VI Intern. School-Conference) /ed. by T.Velikanova. Stuttgart. Germany. 2004. P. 264–267.
- Mirnaya T.A., Polishchuk A.P., Berezniiski Y.V., Ferloni P. Phase diagram of the binary system of barium and sodium n-butanoates. *J. Chem. Eng. Data*, 1996. **41** (6): 1337–1339.
- Sanesi M., Cingolani A., Tonelli P.L. and Franzosini P. Thermodynamic and transport properties of organic salts, IUPAC Chemical Data Series 28/ ed by P. Franzosini and M. Sanesi. Pergamon Press. Oxford 1980. 370 p.
- Demus D., Richter L. Textures of liquid crystals. Leipzig. 1980. 471 p.

### REFERENCES

- Mirnaya T.A., Volkov S.V. Ionic liquid crystals as universal matrices (solvents) main criteria for ionic mesogenicity. Green

- industrial applications of ionic liquids. NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry. Kluwer Academic Publ. 2002. 439–456.
2. Mirnaya T.A. On the ratio of ionic parameters in mesogenic metal alkanoates. *Ukrainian Chemical Journal*. 1997. **63** (3): 3–7 (In Russian).
  3. Mirnaya T.A., Dradrah V.S., Yaremchuk G.G. Phase diagrams of binary systems from cesium and alkali earth metal butyrates. *Z. Naturforschung*. 1999. **54a**: 685–688.
  4. Mirnaya T.A., Trachevski V.V., Dradrah V.S. and Bylina D.V. Phase diagram, Caesium – 133 NMR spectra and electrical conduction of the binary system of Caesium and Zinc butyrates. *Z. Naturforschung*. 2000. **55a**: 895–898.
  5. Mirnaya T.A., Bylina D.V. Latent mesomorphism of cesium butyrate and his exhibition in binary systems with alkali-earth metal butyrates. *Ukrainian Chemical Journal*. 2002. 68 (3–4): 53–54 (In Russian).
  6. Mirnaya T.A., Bylina D.V., Proc. of VI Intern. School-Conference Phase diagrams in materials science. Peculiarities of phase diagrams of binary systems of caesium and alkali-earth metal butyrates with glass and mesophase formation. Stuttgart, Germany. 2004. 264–267.
  7. Mirnaya T.A., Polishchuk A.P., Bereznitski Y.V., Ferloni P. Phase diagram of the binary system of barium and sodium n-butanoates. *J. Chem. Eng. Data*. 1996. **41** (6): 1337–1339.
  8. Sanesi M., Cingolani A., Tonelli P.L. and Franzosini P. Thermodynamic and transport properties of organic salts, IUPAC Chemical Data Series 28/ ed by P.Franzosini and M. Sanesi. Pergamon Press. Oxford. 1980. 370.
  9. Demus D., Richter L. Textures of liquid crystals. Leipzig. 1980. 471.

Стаття надійшла 26.07.2021.