

УДК 541(64+49):539.2

## СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КОМПЛЕКСАХ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С СОЛЯМИ $\beta$ -N-ДИМЕТИЛАМИНО-4-АЛКИЛ- И АЛКИЛОКСИПРОПИОФЕНОНОВ<sup>1</sup>

© 1996 г. С. А. Купцов\*, Т. Л. Лебедева\*\*, Т. И. Сычева\*\*,  
В. С. Безбородов\*\*, Ю. Линдау\*\*\*, Р. В. Тальрозе\*\*, Н. А. Платэ\*\*

\* Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина  
119435 Москва, М. Пироговская, 1

\*\* Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*\* Институт физической химии, Университет Мартина Лютера  
06108 Галле, Мюльфорте, 1, Германия

Поступила в редакцию 20.12.94 г.

Методами ИК-спектроскопии, РСА, калориметрии и оптической микроскопии исследована структура и фазовые переходы в водородносвязанных комплексах поликарболовой кислоты с солями  $\beta$ -N-диметиламино-4-алкилоксипропиофенононов. Специфическое связывание поликислоты с солями  $\beta$ -N-диметиламино-4-алкил- и алкилоксипропиофенононов приводит к образованию термотропной ЖК-Фазы. Структура ЖК-фазы может быть интерпретирована как смектическая (ламелярная) фаза, характеризующаяся слоевым порядком боковых обрамлений с полным перекрытием алкильных "хвостов" и конфокальной текстурой.

### ВВЕДЕНИЕ

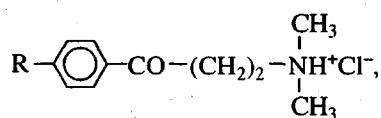
Ранее нами было показано [1], что солянокислые соли  $\beta$ -N-диметиламино-4-алкилоксипропиофенононов (третичных аминов –  $AC_n$ ) не проявляют склонности к термотропному мезоморфизму, тогда как их водные растворы подчиняются основным закономерностям лиотропного мезоморфизма и образуют ламелярные фазы в широком интервале концентраций (10-15 мас. %) и температур. Одновременно с этим переход от низкомолекулярной соли к комплексу соответствующего замещенного пропиофенона с поликарболовой кислотой резко снижает растворимость в воде и препятствует тем самым образованию лиотропных мезофаз. Однако тенденция к упорядочению в этом случае сохраняется в твердых комплексах и проявляется в виде слоевых структур, подобных ламелярной фазе в концентрированных водных растворах. Роль "водной прослойки" в этом случае выполняет полимерный остов, который, как показали детальные исследования [2], связан с молекулами третичного амина сильной водородной связью с частичным переносом заряда.

Цель настоящей работы – получение ответа на вопрос, какое влияние оказывают специфические взаимодействия между полимером и низкомолекулярным компонентом на формирование и стабилизацию упорядоченных структур и способность к кристаллизации низкомолекулярного компонента в "растворах" указанных выше солянокислых солей третичных аминов в поликарболовой кислоте.

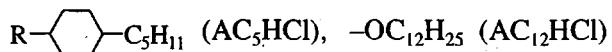
лекулярным компонентом на формирование и стабилизацию упорядоченных структур и способность к кристаллизации низкомолекулярного компонента в "растворах" указанных выше солянокислых солей третичных аминов в поликарболовой кислоте.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основными объектами исследования служили уже упоминавшиеся выше солянокислые соли  $\beta$ -N-диметиламино-4-алкилоксипропиофенона ( $AC_nHCl$ ) следующего химического строения:



где



Соли  $AC_nHCl$  синтезировали в соответствии с методикой [3]. Поликарболовую кислоту получали по методу [3, 4].

Рентгенографические исследования проводили на установке ДРОН-3М (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , фокусирующий монохроматор на первичном пучке, съемка на прохождение). Образцы в виде порошков засыпали в кювету из лавсана толщиной 10 мкм. Межплоскостные расстояния определяли

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09535), а также гранта Немецкого научного общества (DFG). Рентгеноструктурные исследования выполнены по программе "Университеты России".

Степень кристалличности и температуры фазовых переходов в солянокислых солях  $\beta$ -N-диметиламино-4-алкилоксипропиофенонов и их комплексах с ПАК

Соединение	Состав комплекса	Степень кристалличности, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ ( $T_1, T_2$ )	$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$
AC <sub>12</sub> HCl Комплекс ПАК-AC <sub>12</sub> HCl	—	—	110, 153	—
	1 : 1	80	95, 115	190
	2 : 1	40	60, 75	185
AC <sub>5</sub> HCl Комплекс ПАК-AC <sub>5</sub> HCl	5 : 1	—	—	—
	—	—	146, 189	—
	1 : 1	90	183	196
	2 : 1	60	142	185
	5 : 1	—	—	—

с точностью  $\pm 0.2$  нм в области углов дифракции  $1^\circ - 5^\circ$  и  $\pm 0.002$  нм в остальном диапазоне углов [4].

Фоторентгенограммы в больших и малых углах были получены на установке ИРИС-3.0 (CuK $\alpha$ -излучение, Ni – фильтр, съемка на плоскую пленку).

ИК-спектры снимали на ИК-фурье-спектрометре FT-IR IFS-113 фирмы "Bruker" (Германия).

Кривые ДСК получали на калориметре TA-400 фирмы "Mettler" при скорости нагревания 10 град/мин.

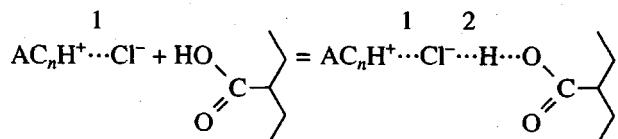
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные соли представляют собой легко растворимые в этаноле кристаллические вещества с температурами плавления, приведенными в таблице. Сливание эквимольных растворов ПАК и солей AC<sub>n</sub>HCl не вызывает сколько-нибудь заметного изменения состояния растворов – они остаются прозрачными в отличие от растворов композиций на основе ПАК и соответствующих третичных аминов, когда продукты реакции выпадают в осадок [1].

Испарение растворителя приводит к образованию кристаллических продуктов ПАК-AC<sub>n</sub>HCl с температурами плавления, сильно пониженными по сравнению с исходными солями (таблица). Приведенные ниже данные ИК-фурье-спектроскопии свидетельствуют о том, что осадок, образующийся в результате испарения растворителя, не является физической смесью исходных продуктов.

Действительно, в спектре продукта состава 1 : 1 (рис. 1) сохраняются все спектральные признаки исходных соединений за исключением практически полного исчезновения полосы  $\nu_{\text{OH}}$  в области 2600 - 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Наличие полосы  $\nu_{\text{CO}}$  при 1726  $\text{cm}^{-1}$

и отсутствие спектральных признаков карбоксилат-иона COO<sup>-</sup> позволяют предположить, что протон карбоксильной группы вступает в реакцию с солянокислыми солями аминов с образованием водородной связи между звенями ПАК и Cl<sup>-</sup> анионами (Н-связь 2), связанными в свою очередь с аммонийными ионами AC<sub>n</sub>H<sup>+</sup> (Н-связь 1 существует и в исходных солянокислых солях аминов):



При этом AC<sub>n</sub>H<sup>+</sup> сохраняет свою ионную структуру (рис. 1). Очевидно, что в этом случае комплексообразование должно ослаблять Н-связь 1 [5, 6], что проявляется в высокочастотном сдвиге соответствующих аммонийных полос  $\nu_{\text{NH}}$  в области 2200 - 2800  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1).

Таким образом, полученные комплексы представляют собой вещества, характеризующиеся, как отмечалось выше, достаточно высокими температурами плавления (таблица). Плавление комплексов без разложения подтверждается и данными ИК-фурье-спектроскопии (рис. 1). Это находится в хорошем соответствии с результатами работы [7], где было показано, что Н-комpleксы типа A...H...B термически стабильны. Вместе с тем для их разрушения достаточно небольшого изменения протолитического равновесия [8]. Это наблюдается и в нашем случае, когда растворение комплексов в хлористом метилене (хорошем растворителе для солей) приводит к полному разрушению комплекса и выпадению поликислоты в осадок.

Сопоставляя Н-связанные комплексы исходных третичных аминов (AC<sub>n</sub>) и их солей (AC<sub>n</sub>HCl) с ПАК следует обратить внимание на различие в составах характеристических комплексов. Если в случае самих аминов характеристический состав соответствует соотношению ПАК : AC<sub>n</sub> = 2 : 1, то при комплексовании солянокислых солей реализуется и эквимольное соотношение.

Указанное различие, с нашей точки зрения, может быть связано с изменением протонного сродства при переходе от нейтрального атома азота в третичном амине (960 кДж/моль) [9] к аниону хлора (1398 кДж/моль) [8]). Последний, являясь более сильным акцептором протонов, способен к разрушению внутримолекулярных Н-связей в поликислоте, которые, по нашим данным [2, 10] отвечают за формирование характеристического комплекса ПАК с аминами состава 2 : 1. В результате практически все карбоксильные группы становятся доступными для комплексования и вступают в реакцию с солями.

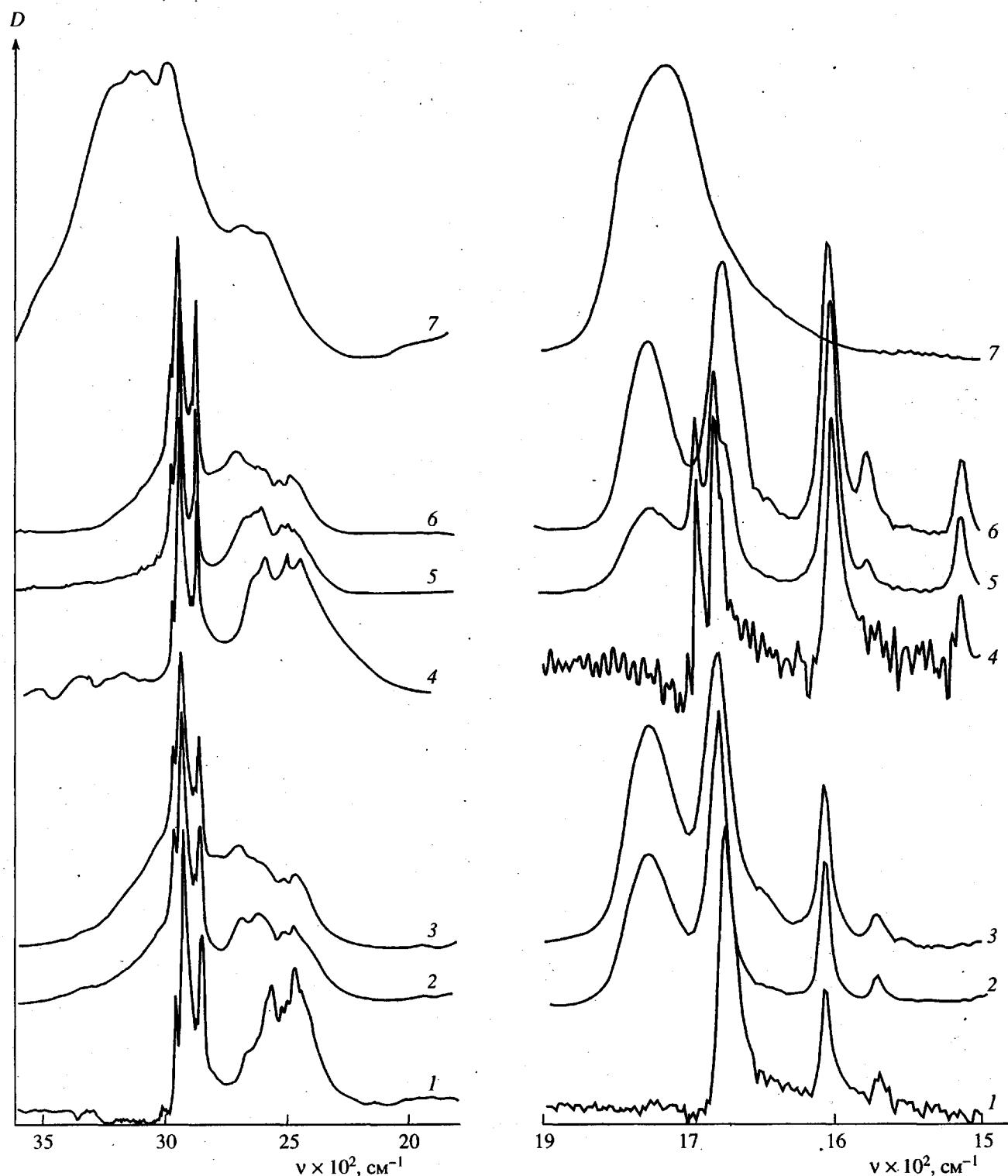


Рис. 1. ИК-фурье-спектры солянокислых солей аминов  $AC_5HCl$  (1) и его комплексов (2, 3),  $AC_{12}HCl$  (4) и его комплексов (5, 6), а также ПАК (7). Кривые 2, 5 измерены для комплексов состава 1 : 1, полученных из раствора, а 3, 6 – из расплава.

Переходя к вопросу о структуре и фазовом состоянии исследуемых систем, следует прежде всего обратить внимание на тот факт, что сами низкомолекулярные соли кристаллизуются с образо-

ванием двух кристаллических модификаций, которые переходят одна в другую при изменении температуры. Этот переход при температуре  $T_1$  на термограмме соли  $AC_{12}HCl$  (таблица) отвечает

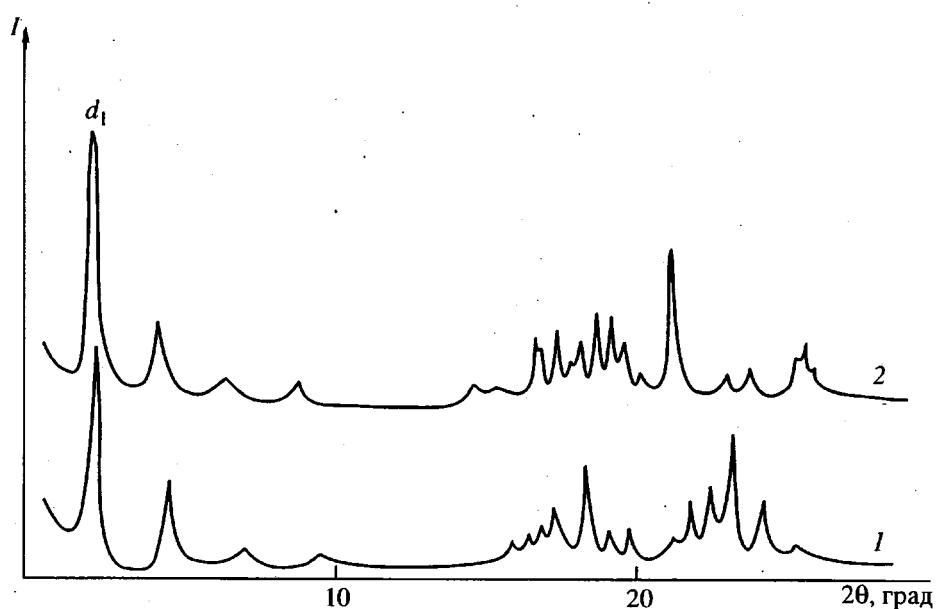


Рис. 2. Дифрактограммы солянокислой соли амина  $\text{AC}_{12}\text{HCl}$  при 20 (1) и 130°C (2).

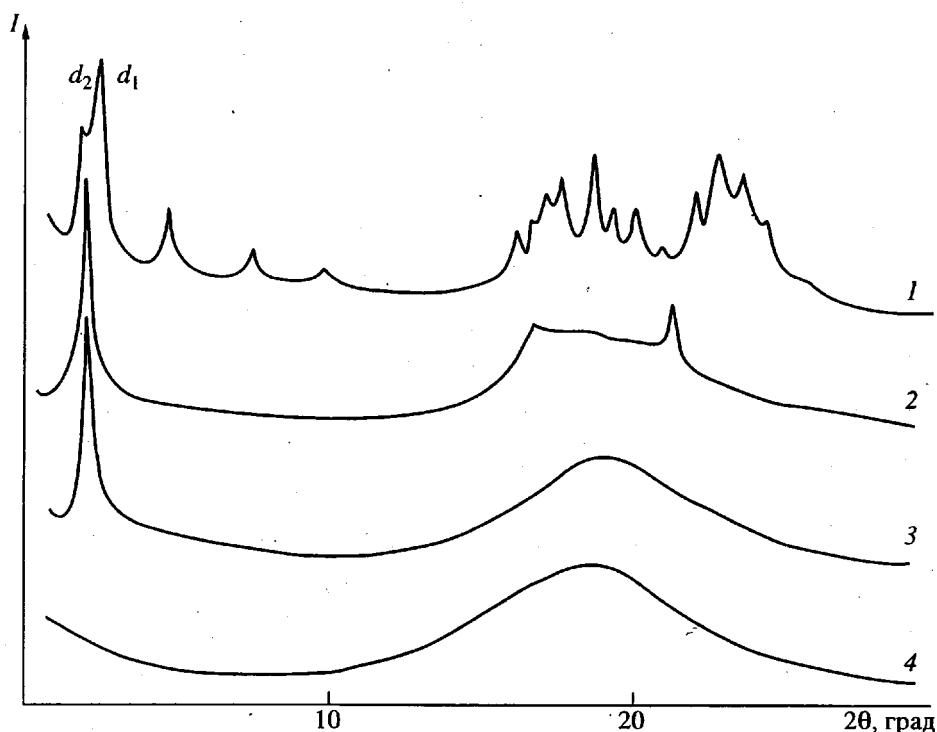


Рис. 3. Дифрактограммы комплексов ПАК– $\text{AC}_{12}\text{HCl}$  состава 1 : 1 при 20 (1), 105 (2), 130 (3) и 200°C (4).

увеличению интенсивности малоуглового рефлекса, соответствующего межплоскостному расстоянию 3.54 нм, и существенному изменению совокупности рефлексов в больших углах (рис. 2). Выше температуры  $T_2$  происходит плавление соли.

Данные рентгенографического анализа полностью подтверждают факт высокой кристалличности комплексов состава 1 : 1 и 2 : 1 (рис. 3, 4,

кривые 2, 3), которая, как показали расчеты, составляет соответственно 80 и 40% для комплексов на основе  $\text{AC}_{12}\text{HCl}$  и 90 и 60% в системах с циклогексильным заместителем  $\text{AC}_5\text{HCl}$  (рис. 5, кривые 2, 3; таблица). Дифрактограммы комплексов этих составов характеризуются большим набором рефлексов в малых и больших углах и практически полным отсутствием аморфного гало для состава 1 : 1. Сопоставление рефлексов

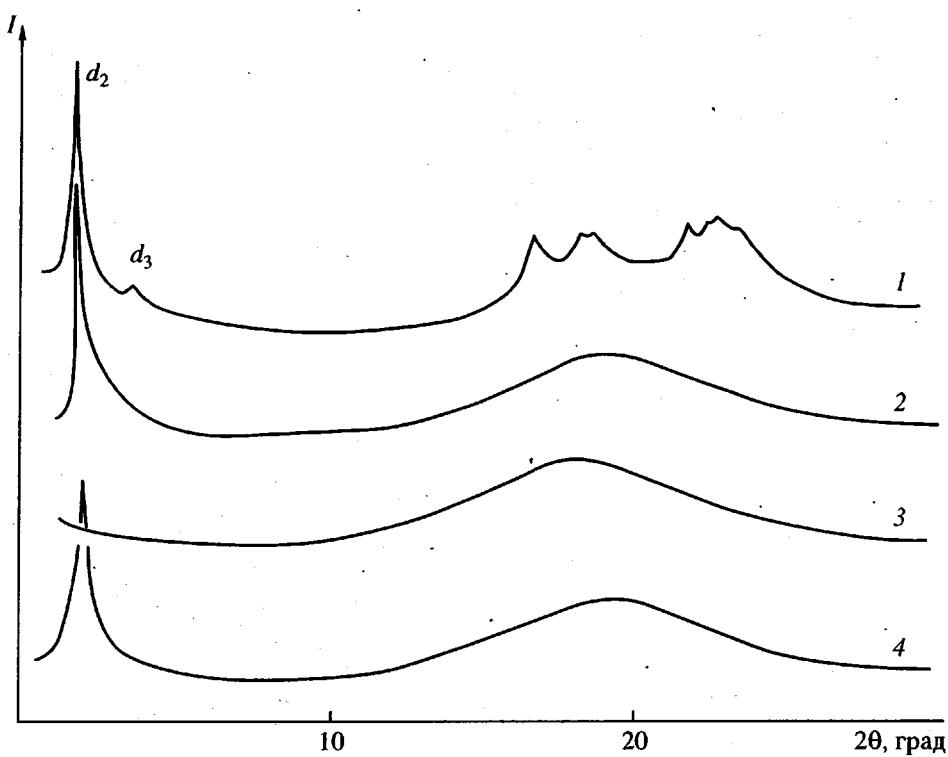


Рис. 4. Дифрактограммы комплексов ПАК-AC<sub>12</sub>HCl состава 2 : 1 при 20 (1, 4), 100 (2) и 200°C (3). Кривая 4 получена для образца после его отжига при 200°C.

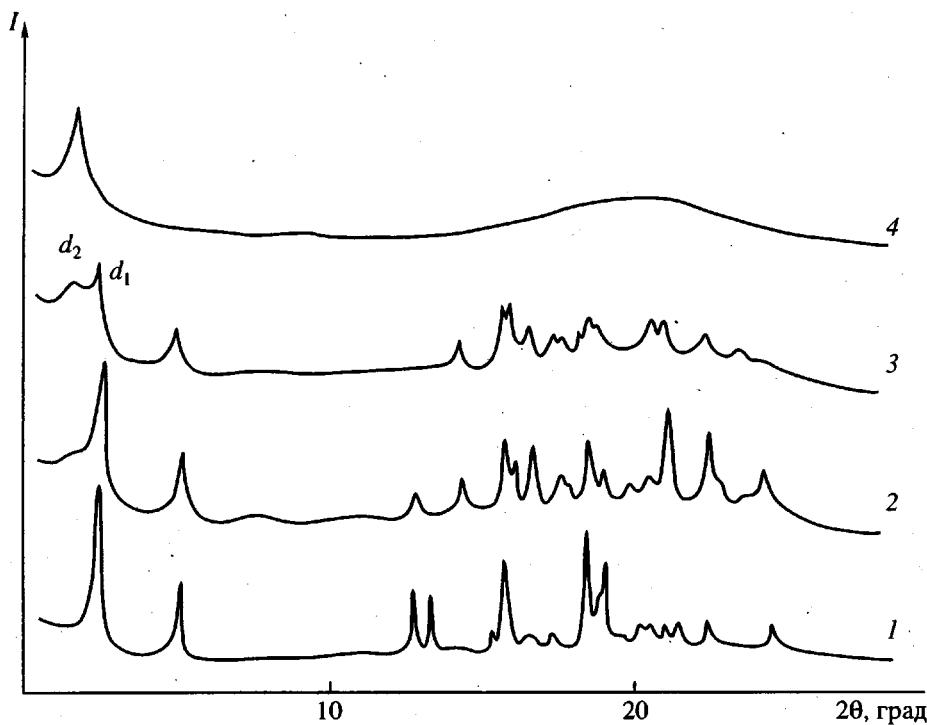
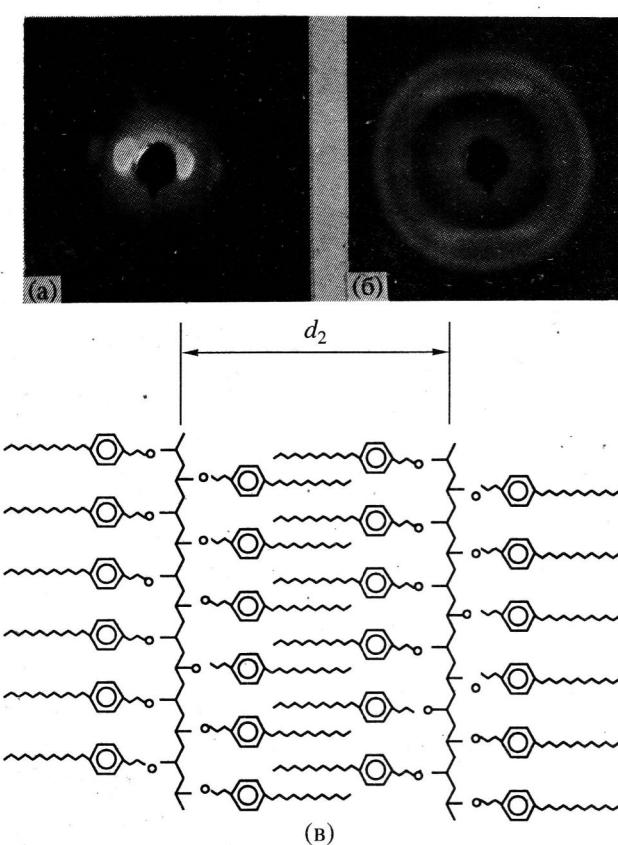


Рис. 5. Дифрактограммы соли AC<sub>5</sub>HCl (1) и комплексов ПАК-AC<sub>5</sub>HCl состава 1 : 1 (2), 2 : 1 (3) и 5 : 1 (4).

по их угловому расположению на дифрактограммах комплексов и соответствующих исходных солей AC<sub>5</sub>HCl (рис. 5, кривые 1, 2) и AC<sub>12</sub>HCl (рис. 2 - 4, кривые 1) указывает на некоторое их смешение в

область больших углов рассеяния и уширение, хотя в целом рентгенографическая картина сохраняется. Это позволяет сделать вывод о том, что кристаллизация солей, связанных с кислотой



**Рис. 6.** Фоторентгенограммы ориентированной пленки комплекса ПАК– $\text{AC}_{12}\text{HCl}$  состава 2 : 1 в малых (а) и больших (б) углах. Показана также модель слоевой структуры (в).

Н-связью, происходит в решетке, близкой по параметрам к кристаллической решетке исходных солей, последняя лишь, слегка деформируется. Однако молекулы кислоты, которые не накладывают серьезных ограничений на кристаллизацию соли в комплексе, должны располагаться в кристаллатах не случайным образом, а в определенных кристаллографических плоскостях, что в свою очередь должно существенно ограничить конформацию цепей ПАК в таких системах.

Снижение содержания солянокислых солей в составе комплексов способствует уменьшению степени кристалличности, а на дифрактограммах комплексов состава 5 : 1 кристаллические рефлексы полностью исчезают (рис. 5, кривая 4).

На дифрактограммах комплексов состава 1 : 1 в области малых углов рассеяния (рис. 3, 5) наряду с рефлексом  $d_1 = 3.54$  нм для обеих солей наблюдается еще один малоугловой максимум  $d_2 = 5.0$  (ПАК– $\text{AC}_{12}\text{HCl}$ ) и 4.6 нм (ПАК– $\text{AC}_5\text{HCl}$ ) и соответствующие ему рефлексы второго порядка  $d_3$ . Интенсивность рефлексов  $d_1$  падает по мере разбавления комплекса, а комплексы состава 5 : 1 характеризуются лишь одним малоугловым ре-

флексом  $d_2$ . Он же превалирует и в комплексе ПАК– $\text{AC}_{12}\text{HCl}$  состава 2 : 1.

Как видно из сопоставления данных ДСК (таблица) и рентгенографического анализа (рис. 3, 4) нагревание комплексов ПАК– $\text{AC}_{12}\text{HCl}$  состава 1 : 1 и 2 : 1 выше  $T_1$  (95 и 60°C) приводит к изменению характера кристаллических рефлексов, а выше  $T_2$  (115 и 75°C соответственно) кристаллические рефлексы полностью исчезают. На дифрактограммах остаются лишь малоугловой рефлекс  $d_2$  и аморфное гало в больших углах, свидетельствующие о сохранении определенного структурного порядка и выше температуры плавления комплексов.

Одновременно с этим такая структурно упорядоченная система характеризуется оптической анизотропией, фиксируемой по наличию мелко-конфокальной текстуры в широком температурном интервале вплоть до температуры  $T_{\text{пр}}$ , равной 190 и 185°C для комплексов состава 1 : 1 и 2 : 1 соответственно. Выше температуры  $T_{\text{пр}}$  происходит полная изотропизация оптической картины, что соответствует исчезновению малоуглового рефлекса (рис. 3, кривая 4 и рис. 4, кривая 3), который появляется вновь при последующем охлаждении (рис. 4, кривая 4). Калориметрически этот переход не обнаруживается, что свидетельствует о низких значениях энталпии перехода.

Ориентация пленки комплекса ПАК– $\text{AC}_{12}\text{HCl}$  состава 2 : 1 при температурах, больших  $T_2$ , сопровождается текстурированием малоугловых рефлексов  $d_2 = 5.0$  и  $d_3 = 2.51$  нм (рис. 6а) и кристаллитов комплекса (рис. 6б). Экваториальный характер малоугловых рефлексов  $d_2$  и  $d_3$  указывает на преимущественную ориентацию полимерного остова и нормальное расположение боковых ответвлений относительно полимерного остова. Отношение  $d_2 : d_3 = 2$ .

Приведенная совокупность экспериментальных данных позволяет высказать предположение о том, что в комплексах ПАК с солянокислыми солями  $\text{AC}_n\text{HCl}$ , характеризующихся различным строением аминного остатка  $\text{AC}_n$ , формируется слоевая структура ламелярного типа, основным структурным признаком которой является наличие экваториальных малоугловых рефлексов и аморфного гало на дифрактограммах выше  $T_1$  и  $T_2$ .

Сопоставление собственных продольных размеров солей аминов с соответствующими значениями  $d_2$  в комплексах позволяет предположить, что Н-связанные с полимером солянокислые соли образуют упаковку по типу двухслойной ламелярной структуры с полным перекрыванием алкильных "хвостов" (рис. 6в). По характеру порядка эта фаза подобна смектической ЖК-фазе, которая, как известно, предпочтительно формируется в гребнеобразных полимерах с боковыми мезогенными группами [11].

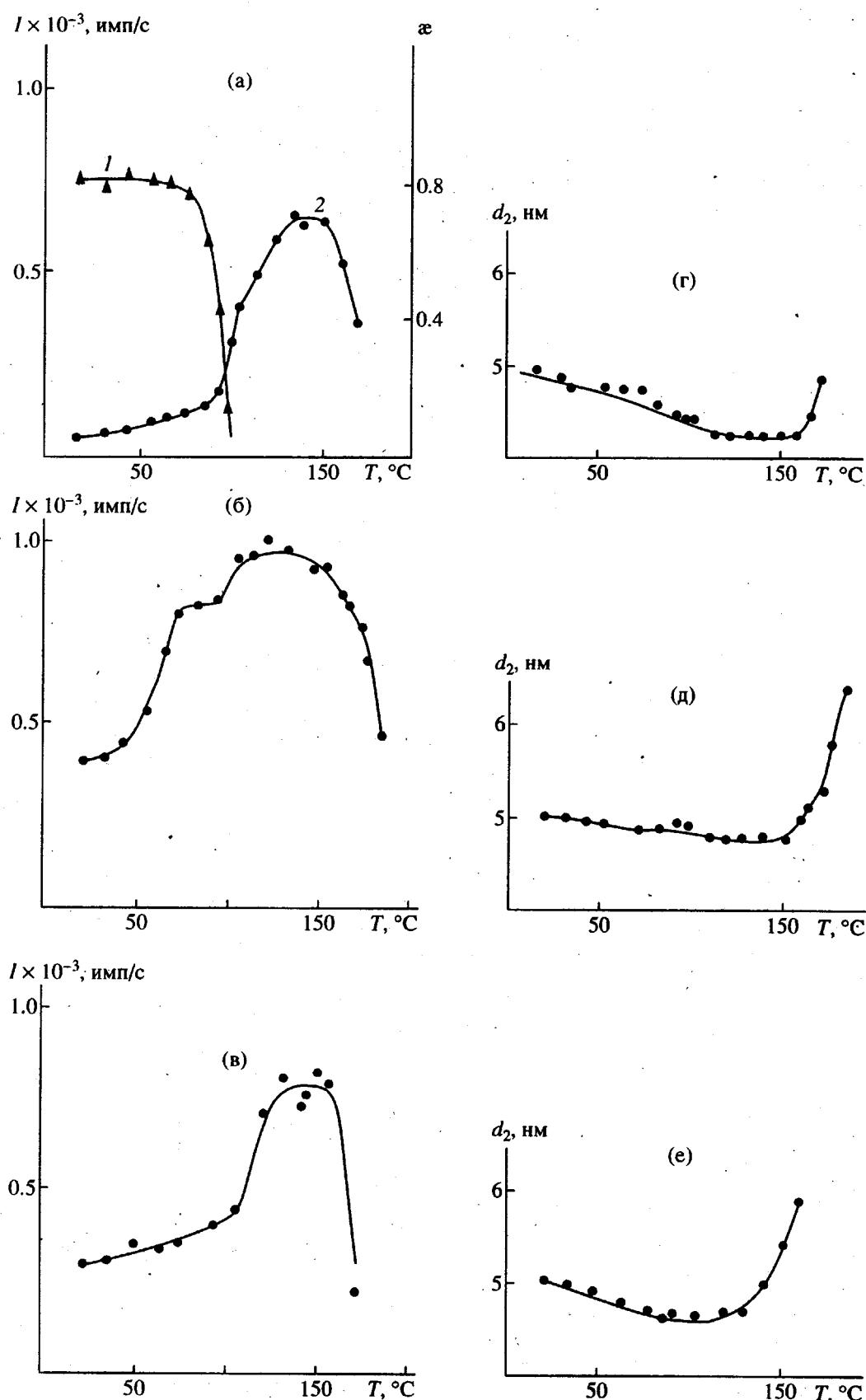


Рис. 7. Температурные зависимости степени кристалличности  $\chi$  (а), интенсивности  $I$  рефлекса  $d_2$  (а - в) и межслоевого расстояния  $d_2$  (г - е) в комплексах ПАК-AC<sub>12</sub>HCl состава 1 : 1 (а, г), 2 : 1 (б, д) и 5 : 1 (в, е).

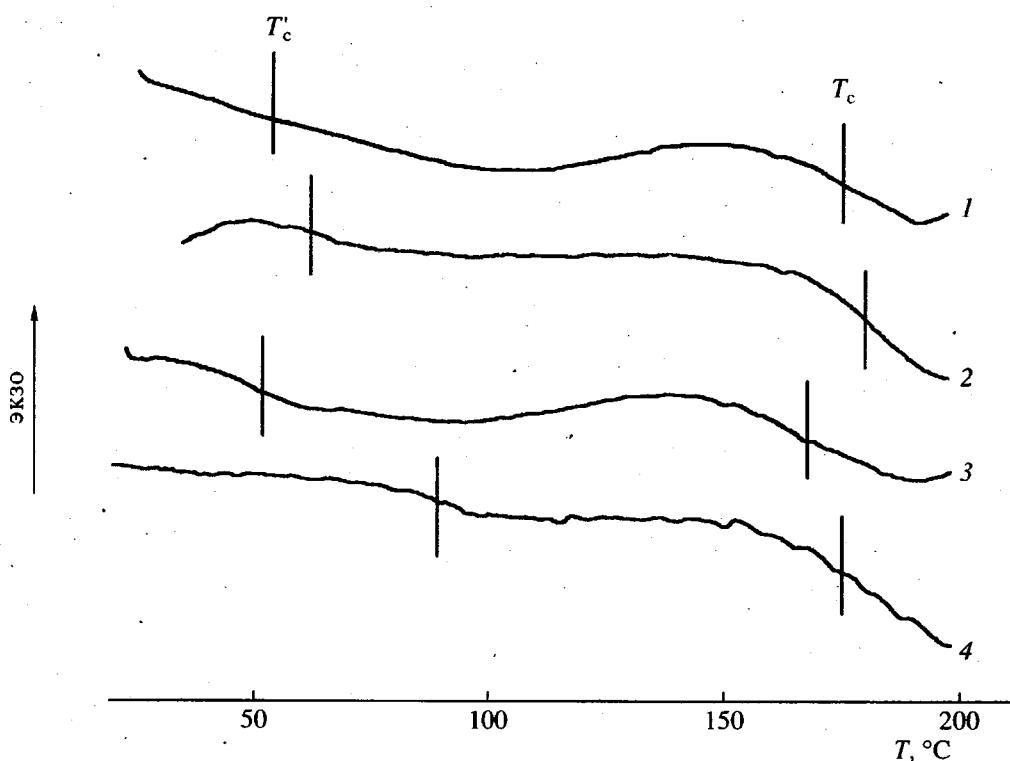


Рис. 8. Термограммы комплексов ПАК – АС<sub>12</sub>НСl (1, 2) и ПАК – АС<sub>5</sub>НСl (3, 4) состава 5 : 1, полученных из раствора (1, 3) и после быстрого охлаждения из расплава (2, 4).

Наличие малоуглового максимума  $d_2$  на дифрактограммах в области температур ниже температур плавления кристаллического комплекса ( $T_1$  и  $T_2$ ) позволяет предположить, что ламелярная (ЖК) фаза существует здесь с кристаллической. Как видно из рис. 7а и 7г, в области существования кристалла имеет место лишь слабый рост интенсивности рефлекса  $d_2$  (кривая 2) и небольшое уменьшение соответствующего межплоскостного расстояния (рис. 7г), свидетельствующее о некотором совершенствовании порядка в области существования ламелярной фазы.

Резкое увеличение интенсивности  $d_2$  сопряжено с падением степени кристалличности  $\chi$  (рис. 7а, кривая 1), т.е. плавлением кристаллической фазы, в то время как угловое положение рефлекса не изменяется. Это означает, что при плавлении кристаллическая фаза переходит в ламелярную ЖК-фазу, и именно эта фаза доминирует в широкой области температур. При резком охлаждении из изотропной фазы (рис. 4, кривая 4) в комплексах преобладает ЖК-фаза, что указывает на склонность комплексов к переохлаждению и обратимый характер фазового перехода в изотропную фазу при  $T_{\text{пр}}$ . Аналогичный характер температурных зависимостей интенсивности малоуглового рефлекса и значения межслоевого расстояния обнаруживаются и в комплексах состава 2 : 1 (рис. 7б, 7д) и 5 : 1 (рис. 7в, 7е), хотя, как

отмечалось выше, комплексы состава 5 : 1 не кристаллизуются.

Для понимания основных закономерностей температурных изменений рентгенографических параметров следует вернуться к данным ДСК. Наряду с охарактеризованными в таблице фазовыми переходами на термограммах комплексов независимо от состава в условиях первого прогревания (образцы получены из растворов) видна ступенька стеклования в области 170°C, которая особенно ярко проявляется при повторном цикле нагревания резко охлажденных до комнатной температуры образцов (рис. 8). Это означает, что плавление и кристаллизация соли, Н-связанной с поликислотой, происходит в жесткой матрице, тогда как изотропизация системы наступает уже выше точки стеклования. Подтверждением тому служит резкое уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса (рис. 7а - 7в) и увеличение межслоевого расстояния  $d_2$  (рис. 7г - 7е) вблизи 150°C, связанное с началом разрушения слоевого порядка.

Особое место в кругу рассматриваемых систем занимают комплексы состава 5 : 1, на кривых ДСК которых наряду с указанным выше переходом по типу "стеклования" в области 40 - 60°C появляется еще одна ступенька (рис. 8, кривые 2, 4), отсутствующая на кривых ДСК комплексов с высоким содержанием соли. Именно в этой обла-

сти температур происходит отмеченное выше совершенствование слоевой структуры (рис. 7); в общем случае оно может быть как следствием плавления кристаллической фазы (рис. 7а - 7в), так и результатом расстекловывания ( $T_c$ ).

Возникает вопрос о причинах существования двух процессов стеклования в исследуемых системах. Естественно предположить, что в комплексах состава 1 : 1 и 2 : 1 за стеклование в области высоких температур отвечает полимерная матрица, Н-связанная с солями, ионная природа которых сохраняется и в условиях связывания. Следствием этого является и существенное увеличение температуры стеклования комплекса по сравнению с температурой стеклования исходной ПАК. В комплексах с избытком несвязанных звеньев ПАК возможно микрофазовое расслоение, результатом которого становится появление второй области стеклования. Здесь не совсем очевидно, почему вторая температура стеклования ниже, чем у ПАК, и ответ на этот вопрос требует дальнейших исследований.

Таким образом, в системах на основе поликислоты и солянокислых солей длинноцепочечных третичных аминов происходит формирование ламеллярных слоевых структур в результате образования Н-связанных комплексов. Они являются гетерогенными образованиями с характерными признаками микрофазового расслоения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корниченко Е.В., Сычева Т.И., Купцов С.А., Лебедева Т.Л., Безбородов В.С., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 132.
2. Lebedeva T.L., Shandryuk G.A., Sycheva T.A., Bezborodov V.S., Talroze R.V., Plate N.A. // J. Molec. Struct. 1995. (in press).
3. Степина Н.Д., Тальрозе Р.В., Лебедева Т.Л., Янусова Л.Г., Безбородов В.С., Львов Ю.М., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 184.
4. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М: Мир, 1992.
5. Eisenberg A., Iokoyama T., Sambalido E. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. V. 7. № 7. P. 1717.
6. Денисов Г.С., Кузина Л.А. // Молек. спектроскопия. 1990. № 8. С. 127.
7. Грагеров И.П., Погорельский В.К., Франчук И.Ф. Водородная связь и быстрый протонный обмен. Киев: Наукова думка, 1978.
8. Белл Р.П. Протон в химии. М: Мир, 1977.
9. Лебедева Т.Л. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 2. С. 47.
10. Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 11. С. 1766.
11. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М: Химия, 1980.

## Structure and Phase Transitions in Complexes of Poly(acrylic Acid) with Salts of $\beta$ -N-Dimethylamino-4-alkyl- and Alkyloxypropiophenones

S. A. Kuptsov\*, T. L. Lebedeva\*\*, T. I. Sycheva\*\*, V. S. Bezborodov\*\*, Yu. Lindau\*\*\*,  
R. V. Tal'roze\*\*, and N. A. Platé\*\*

\* Moscow State Pedagogical University  
ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119435 Russia

\*\* Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences  
Leninskii Pr. 29, Moscow, 117912 Russia

\*\*\* Institut für Physikalische Chemie Martin-Luther-Universität  
06108 Halle-Wittenberg, Mühlpforte, 1, Germany

**Abstract** – Structure and phase transitions in H-bonded complexes of poly(acrylic acid) with salts of  $\beta$ -N-dimethylamino-4-alkyloxypropiophenones were studied by IR spectroscopy, X-ray diffraction, calorimetry, and optical microscopy. Specific binding between polyacid and salts of  $\beta$ -N-dimethylamino-4-alkyl- and alkyloxypropiophenones leads to the formation of thermotropic LC phase. The structure of LC phase can be regarded as a smectic (lamellar) phase characterized by the layer order of side chains with complete overlapping of alkyl "tails" and a confocal texture.