

УДК 544.258+546.26:539.216.2

С. В. Блохина, Н. В. Усольцева, М. В. Ольхович, А. В. Шарапова, А. Н. Тростин***

ВЛИЯНИЕ МЕЗОМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНИМИНОВОГО ДЕНДРИМЕРА НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

EFFECT OF THE MESOMORPHIC STATE OF POLY(PROPYLENEIMINE)DENDRIMER ON SORPTION PROPERTIES UNDER CONDITIONS OF GAS CHROMATOGRAPHY

Институт химии растворов Российской академии наук,
153045 Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: nyb@isc-ras.ru

*Ивановский государственный университет, 153025 Иваново, ул. Ермака, 39.

**Ивановский государственный химико-технологический университет,
153460 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

Обсуждены основные закономерности изменения термодинамических параметров растворения n-алканов и n-алканолов в зависимости от фазового состояния полипропилениминового дендритного растворителя, длины углеводородной цепи и полярности низкомолекулярных компонентов бинарных систем мезоген – немезоген при бесконечном разбавлении. Определены вклады универсальных и специфических составляющих межмолекулярных взаимодействий в изученных растворах.

Basic relationships between thermodynamic parameters of solution of n-alkanes and n-alcohols and the phase state of the poly(propyleneimine)dendrimer solvent, the hydrocarbon chain length and polarity of low-molecular components of the binary systems mesogen–non-mesogen at infinite dilution were discussed. Contributions of the universal and specific intermolecular interactions in the studied solutions were determined.

Ключевые слова: жидкокристаллический полипропилениминовый дендример, ОГХ, термодинамические параметры растворения.

Keywords: liquid crystalline poly(propyleneimine) dendrimer, IGC; thermodynamic parameters of solution.

Дендримеры представляют собой полностью разветвленные глобулярные макромолекулы с центрально-симметричной архитектурой, сочетающие высокие молекулярные массы с наличием объемной формы и пространственной структуры [1]. В последние годы активно развивается новая область химии и физикохимии высокомолекулярных соединений, связанная с синтезом и изучением фазового поведения дендримеров, проявляющих жидкокристаллические свойства [2]. Исследование мезогенных дендримеров имеет большое значение для развития теории жидкокристаллического состояния вещества, а именно позволяет более полно представить принципы формирования надмолекулярных агрегатов органическими молекулам, не имеющими классической палочкообразной или дискотической формы. Благодаря комплексу неординарных свойств дендримеры могут быть использованы при создании разного рода сенсорных

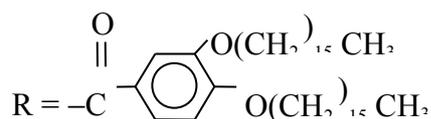
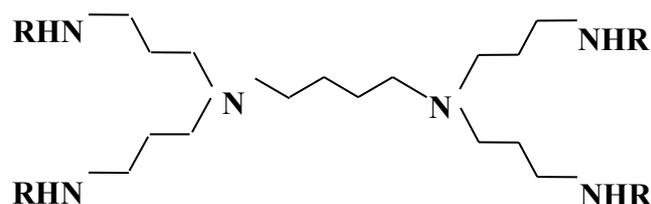
систем, устройств хранения и передачи информации, в качестве катализаторов и контейнеров для химически неустойчивых молекул [3]. В связи с этим, важные вопросы применения дендримеров связаны с их внутренней структурой, конформационной подвижностью и доступностью различных групп для взаимодействий с низкомолекулярными веществами. Несмотря на значительное количество работ по синтезу, изучению различных физико-химических характеристик и поиску областей практического применения дендримеров, их термодинамические свойства остаются мало изученными и ограничиваются калориметрическими исследованиями [4]. При рассмотрении соединений с гиперразветвленной молекулярной структурой, следует отметить результаты исследований термодинамических параметров растворения органических веществ в аморфных и мезоморфных фазах гребнеобразных полимеров [5]. Литературные данные по изучению дендритных молекул в условиях бесконечного разбавления ограничены немезоморфными представителями этого класса веществ [6].

Целью настоящей работы являлось исследование сорбции паров *n*-алканов и *n*-алканолов колончатými и изотропной фазами полипропилениминового дендримера первой генерации и установление взаимосвязи между строением макромолекул жидкого кристалла, надмолекулярной структурой мезофаз и термодинамическими характеристиками растворения низкомолекулярных соединений в бесконечно разбавленных анизотропных растворах.

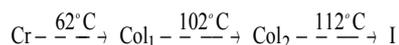
Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся полипропилениминовый дендример с тетрафункциональным диаминобутановым центром первой генерации. Дендример был синтезирован дивергентным методом, используя реакцию Михаэля и гидрогенизацию нитрильных групп [7]. Идентификацию соединения и определение чистоты проводили методами элементного анализа, термогравиметрии, ИК-, ¹H-ЯМР-, масс- и электронной спектроскопии в университете города Байройт, Германия.

Структурная формула дендримера первой генерации представлена ниже:



Мезоморфные свойства дендримера были изучены ранее [8]. Температуры фазовых переходов жидкого кристалла приведены в виде схемы:



В качестве сорбатов использовали *n*-алканы (C₇–C₁₀) и *n*-алканола (C₅–C₈) марки «х. ч. для хроматографии».

Процесс растворения изучали на газовом хроматографе «Chrom-5» (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Точность термостатирования составляла 0,1°. Дендример наносили на твердый носитель Chromaton N-AW (0,125 – 0,160 мм, «Сетарол», Чехия) в количестве 10 мас. % путем упаривания из раствора тетрагидрофурана. Сорбентом под вакуумом заполняли стеклянную микронасадочную колонку размером 0,4 м x 1 мм. Колонку прогревали в термостате при температуре на 20° выше перехода жидкого кристалла в изотропную фазу. После нагревания колонка охлаждалась до комнатной температуры и далее температура поднималась постепенно и контролировалась с точностью 0,2°. Газом-носителем служил гелий. Расход гелия измеряли пенным расходомером при каждой температуре по окончании определения времени удерживания сорбата. В работе использовали микрошприц («Hamilton», Швейцария) объемом 1 мкл. «Мертвое время» удерживания определяли по метану. Времена удерживания регистрировали с использованием программно-аппаратного комплекса «Мультихром». Измерения проводили в пяти параллельных опытах с отклонением от среднего значения не более 0,5 %.

Обсуждение результатов

Термодинамические параметры *n*-алканов и *n*-алканола при бесконечном разбавлении в колончатой и изотропной фазах полипропилениминового дендримера, рассчитанные по данным газохроматографического эксперимента, представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1

Термодинамические параметры растворения *n*-алканов C_nH_{2n+2} (C₇ – C₁₀) в колончатой и изотропной фазах полипропилениминового дендримера первой генерации при бесконечном разбавлении

n	(a ₁ /w ₁) [∞]	ΔH [∞] , кДж/моль	ΔS [∞] , Дж/мольК	H ^E , кДж/моль	S ^E , Дж/мольК	G ^E , кДж/моль
Col ₁ (T=356,3 K)						
7	4,3	-23,3	-77,7	10,2	16,4	4,4
8	5,3	-30,2	-98,6	8,3	9,5	4,9
9	5,4	-35,2	-113,0	7,7	7,5	5,0
10	5,5	-40,7	-128,5	6,7	4,5	5,1
Col ₂ (T=380,8 K)						
7	3,4	-8,8	-33,2	24,3	53,7	3,9
8	4,1	-12,0	-43,1	25,7	55,9	4,4

Продолжение табл. 1

9	4,2	-12,1	-43,6	29,5	65,6	4,5
10	4,3	-18,4	-60,4	27,5	60,1	4,6

I (T = 390,2 K)						
7	3,0	-17,3	-53,4	15,1	29,6	3,6
8	3,5	-30,4	-88,4	6,6	6,4	4,1
9	3,6	-36,9	-104,9	4,1	-0,1	4,2
10	3,8	-42,0	-118,7	3,1	-3,1	4,3

Подробно методики расчета термодинамических функций и их обоснование рассмотрены в обзорах [9, 10]. Относительная погрешность термодинамических функций при доверительном интервале 95 % составляет: $(a_1/w_1)^\infty$ – 1,5 %; ΔH^∞ , H^E – 3,2 %; ΔS^∞ , S^E – 3,6 %; G^E – 1,6 %.

Таблица 2

Термодинамические параметры растворения *n*-алканолов $C_nH_{2n+1}OH$ ($C_5 - C_8$) в колончатой и изотропной фазах полипропилениминового дендримера первой генерации при бесконечном разбавлении

n	$(a_1/w_1)^\infty$	ΔH^∞ , кДж/моль	ΔS^∞ , Дж/мольК	H^E , кДж/моль	S^E , Дж/мольК	G^E , кДж/моль
Col ₁ (T=359 K)						
5	8,2	-31,4	-35,8	19,2	35,8	6,3
6	8,0	-35,2	-36,9	19,4	36,9	6,2
7	7,6	-42,3	-40,8	20,6	40,8	6,0
8	7,3	-46,4	-38,8	19,9	38,8	5,9
Col ₂ (T=381 K)						
5	5,2	-8,3	-35,5	39,5	90,0	5,2
6	5,0	-9,9	-39,3	42,7	98,7	5,1
7	4,7	-35,4	-105,8	21,9	44,6	4,9
8	4,1	-54,7	-155,3	4,1	-1,0	4,4
I (T=393,8 K)						
5	4,1	-32,4	-94,2	13,7	22,9	4,7
6	4,0	-43,3	-121,3	8,5	10,2	4,5
7	3,7	-43,9	-122,3	11,4	18,1	4,3
8	3,6	-52,4	-143,7	6,5	5,9	4,2

Экспериментальные значения коэффициентов активности $(a_1/w_1)^\infty$ показывают, что в жидкокристаллических и изотропной фазах дендримера углеводороды и спирты проявляют положительное отклонение от идеальности. Эти результаты согласуются с литературными данными по растворению немезоморфных соединений в каламитных и дискотических жидких кристаллах [11]. Следует обратить внимание, что предельные углеводороды имеют более низкие значения коэффициентов активности по сравнению со спиртами. Зависимости $\ln(a_1/w_1)^\infty = f(1/T)$ для *n*-алканов и для *n*-алканолов приведены на рис. 1 и 2.

Соотношения между термодинамическими параметрами для всех изученных бинарных растворов могут быть представлены в виде неравенств:

$$(a_1/w_1)_I^\infty < (a_1/w_1)_{Col_2}^\infty < (a_1/w_1)_{Col_1}^\infty$$

$$H_I^E < H_{Col_1}^E < H_{Col_2}^E$$

$$S_I^E < S_{Col_1}^E < S_{Col_2}^E$$

Анализ неравенств позволяет сделать заключение, что понижение значений коэффициентов активности в изотропной фазе по сравнению с жидкокристаллическими обусловлено доминирующим влиянием энтальпийного фактора.

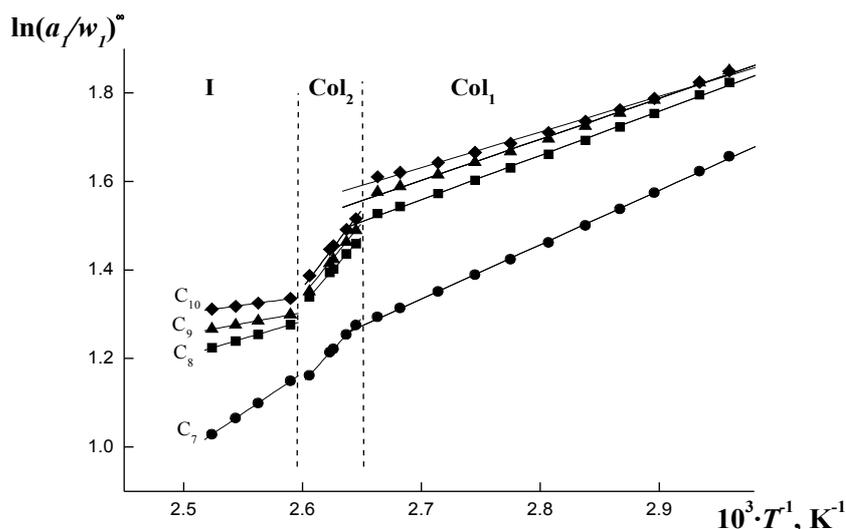


Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициента активности n -алканов ($C_7 - C_{10}$) от обратной температуры в изотропных и колончатых фазах дендримера при бесконечном разбавлении

В гомологическом ряду n -алканов, растворенных в колончатых и изотропных фазах дендримера, удлинение молекул сорбатов сопровождается увеличением коэффициентов активности вследствие возрастающих потерь вращательной и конформационной энтропии. В отличие от систем с n -алканами при растворении спиртов в колончатой и изотропной фазах дендримера было обнаружено уменьшение значений $(a_1/w_1)^\infty$ сорбатов с удлинением алкильного радикала низкомолекулярных соединений. Вероятной причиной такого эффекта является усиление притяжения между молекулами мезоморфного и немезоморфного компонентов за счет увеличения молекулярной поляризуемости n -алканолов. Проведенный хроматографический эксперимент показал, что в бинарных системах дендример - спирт ослабление способности n -алканолов к специфическим межмолекулярным взаимодействиям в гомологическом ряду не приводит к понижению общей интенсивности взаимодействия между компонентами раствора, о чем свидетельствует понижение парциальной молярной энтальпии растворения.

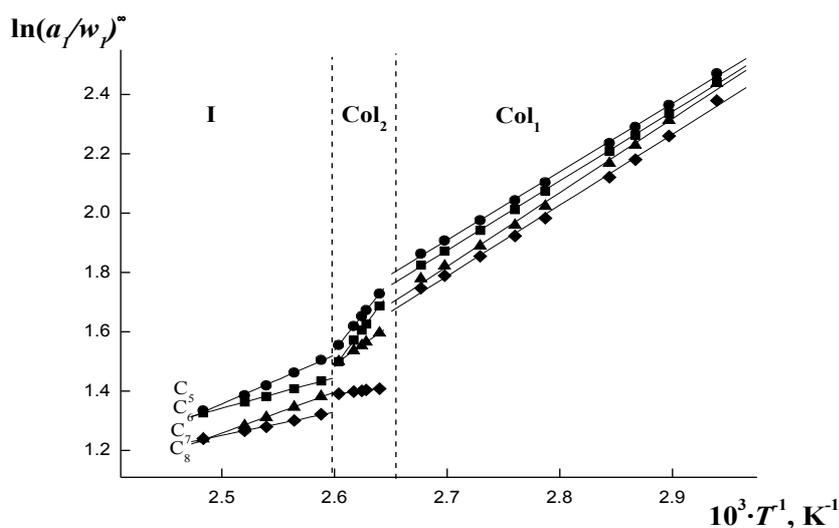


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента активности *n*-алканолов (C₅ – C₈) от обратной температуры в изотропных и колончатых фазах дендримера при бесконечном разбавлении

С целью установления роли специфической составляющей межмолекулярных взаимодействий исследуемого дендритного растворителя со спиртами было проведено сравнение величин ΔH° гомологических рядов сорбатов. Во всех фазовых состояниях дендримера парциальная молярная энтальпия растворения сорбатов уменьшается с ростом длины молекул растворяемых соединений. В случае предельных углеводородов это может быть обусловлено усилением действия гидрофобного эффекта взаимодействия алифатического сорбата и СН-групп алкильных заместителей на периферии молекул дендримера. При переходе к спиртам начинает проявляться синергетический эффект гидрофильного (Н-связь) и гидрофобного взаимодействия молекул сорбатов и дендримера. Установлено, что ΔH° полярных сорбатов более отрицательны по сравнению с *n*-алканами, что указывает на возможность специфических взаимодействий с дендритными макромолекулами. Вклад энергии специфических взаимодействий $\Delta H_{\text{сп}}$ в общую величину энтальпии растворения спиртов был определен как разность между экспериментально найденными ΔH° полярных сорбатов и неспецифической дисперсионной составляющей, определяемой из зависимости ΔH° от поляризуемости для *n*-алканов (рис. 3).

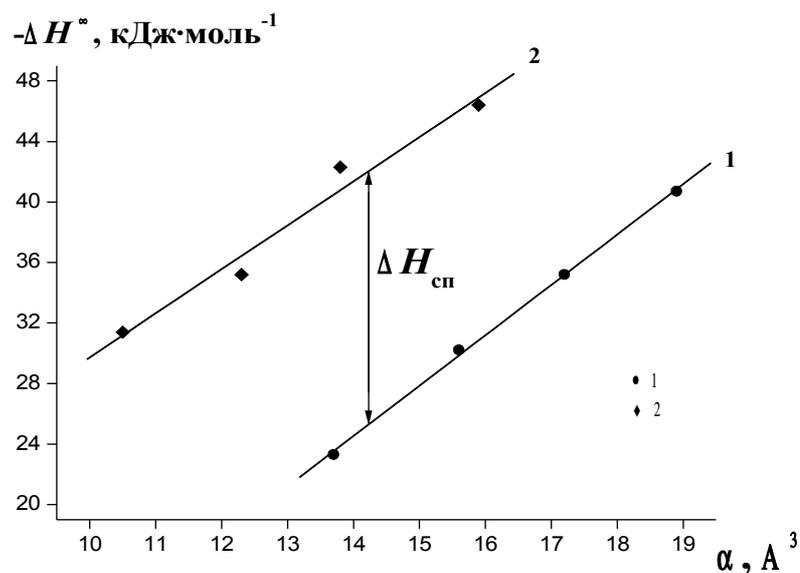


Рис. 3. Зависимость парциальных молярных энтальпий растворения *n*-алканов (1) и *n*-алканолов (2) в низкотемпературной колончатой фазе дендримера от поляризуемости молекул сорбатов

На основании приведенных в табл. 1, 2 и на рис. 3 результатов можно сделать вывод, что небольшой вклад в общую энергию растворения вносит и специфическое взаимодействие – образование водородной связи между третичными аминами, а также фенольными группами в «жестком» ядре дендримера и ОН-группами молекул спиртов. Однако, этот вклад невелик и составляет ~ 16,5 кДж·моль.

Настоящий вывод был подтвержден путем сравнения полярности исследованной дендритной неподвижной фазы с известными сорбентами. С этой целью был рассчитан логарифмический индекс Ковача [12] для *n*-гептанола, равный 974. Полученное значение наиболее близко к индексам сорбции *n*-гептанола на фенилсодержащих силиконовых фазах средней полярности [13].

Таким образом, несмотря на наличие сильных сорбционных центров в молекуле дендримера, он проявляет себя как слабоспецифический сорбент. Следовательно, химически активные группы в «жестком» ядре макромолекулы дендримера мало доступны молекулам сорбатов, при этом алкильные концевые группы в значительной степени определяют его сорбционные свойства.

Список литературы

1. Newkome G. R., Moorefield C. N., Vogtle F. Dendrimers and Dendrons: Concept, Synthesis, Application. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 623 с.
2. Donnio B., Saiwan Buathong, Bury I., Guillon D. // Chem. Soc. Rev. 2007. Vol. 36. P. 1495.

- ~~~~~
3. *Nalwa H. S.* Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology. Boston: Academic Press. 2000. Vol. 5. 356 p.
 4. *Lebedev B. V., Kulagina T. G., Ryabkov M. V. et al.* // J. Therm. Analys. Calorimet. 2003. Vol. 71. P. 481.
 5. *Ghodbane S., Chassan A., Oweimreen G. A., Martire D. E.* // J. Chromatogr. A. 1991. Vol. 536. P. 331.
 6. *Shillcock Ian M., Price Gareth J.* // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 16405.
 7. *Cameron J. H., Facher A., Latterman G., Diele S.* // Adv. Mater. 1997. Vol. 9. P. 398.
 8. *Блохина С. В., Усольцева Н. В., Ольхович М. В., Шаранова А. В.* // ВМС. Сер. А. 2008. Т. 50. С. 1.
 9. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х. Г. Штруппе. М: Мир, 1988. Ч. 2. 480 с.
 10. *Patterson D., Tewari Y. B., Schreiber H. P., Guillet J. E.* // Macromolecules. 1971. Vol. 4. P. 356.
 11. *Соколова Е. П., Онучак Л. А., Муханова И. М., Колесова А. А.* // ЖФХ. 2005. Т. 79. С. 621.
 12. *Cazes J., Scott R. P. W.* Chromatography theory. New York: Marcell Dekker, 2002. 486 p.
 13. *Король А. Н.* Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии. М.: Химия, 1985. 240 с.

Поступила в редакцию 20.01.2009 г.