

УДК 543.544

Л. А. Онучак, Т. С. Бурматнова, Р. Ю. Попов, Ю. Г. Кураева, Е. А. Спиряева

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ СОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ БИНАРНЫМ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ
СОРБЕНТОМ «МЭАБ – МЕТИЛИРОВАННЫЙ β -ЦИКЛОДЕКСТРИН»

GAS CHROMATOGRAPHIC SORPTION OF ORGANIC COMPOUNDS
BY LIQUID CRYSTAL SORBENT «MEAB – METHYL- β -CYCLODEXTRIN»

Самарский государственный университет, кафедра физической химии и хроматографии
443011 Самара, ул. акад. Павлова, д. 1

Исследованы мезоморфные, а также сорбционные и селективные свойства стационарной фазы на основе нематического 4-метокси-4'-этоксизоксибензола и хиральной макроциклической добавки – метилированного β -циклодекстрина (10,07 мас. %). Установлено, что исследованная система характеризуется низкими значениями пара-мета-селективности и отсутствием энантиоселективности как при прямом (N), так и при обратном ходе температуры (N). Анализ термодинамических функций сорбции позволил сделать вывод о том, что исследованная стационарная фаза характеризуется сильными взаимодействиями «ЖК – макроцикл».*

Ключевые слова: жидкие кристаллы, хиральные макроциклы, композиционные сорбенты, газовая хроматография, селективность, энантиоселективность.

Mesomorphic, sorption and selective properties of stationary phase, based on nematic 4-methoxy-4'-ethoxyazoxybenzene and chiral macrocyclic additive – methyl- β -cyclodextrin (10,07 mas. %) were investigated. Low values of para-meta- selectivity and absence of enantioselectivity for this system were marked for both straight (N) and reverse (N) temperature processes. Thermodynamic sorption functions analysis showed that the investigated stationary phase could be described by strong «liquid crystal – macrocycle» interaction.*

Key words: liquid crystal, chiral macrocycle, composite sorbents, gas chromatography, selectivity, enantioselectivity.

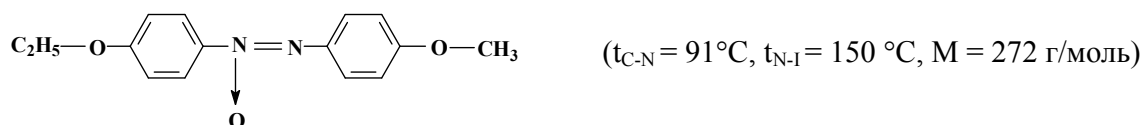
Распознавание оптических изомеров играет важную роль в функционировании живых систем и проявлении биологической активности, поэтому анализ энантиомерного состава имеет практическое значение в медицине, биологии, химии природных соединений, а также в фармацевтической и микробиологической промышленности. При решении некоторых практических задач необходимо определить как структурные, так и оптические изомеры, присутствующие в сложных синтетических и природных смесях. Нами показана принципиальная возможность создания универсальных изомерселективных сорбентов для газовой хроматографии на основе жидких кристаллов (ЖК) и хиральной макроциклической добавки (метилированного β -циклодекстрина) [1]. Так как в качестве основного компонента сорбента был использован смектико-нематический 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенил с невысокой исходной структурной селективностью, то разработанный сорбент показал хорошую энантиоселективность по

отношению к малополярным оптическим изомерам ($\alpha_{\pm}=1,05 - 1,15$) и достаточно низкую структурную селективность ($\alpha_{\text{пл/м}} = 1,05$) в условиях капиллярной газовой хроматографии.

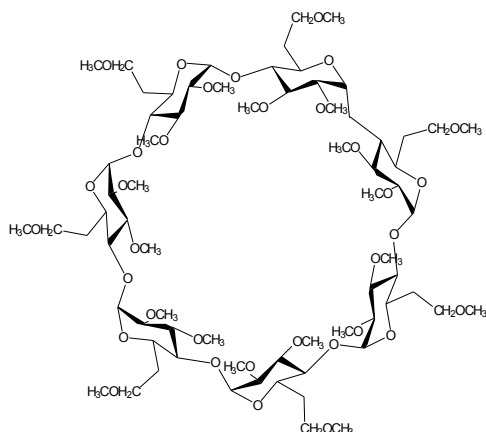
Данная работа посвящена экспериментальному изучению сорбционных и селективных свойств смешанного сорбента на основе одного из наиболее селективных в условиях газовой хроматографии жидких кристаллов – нематического 4-метокси-4'-этоксиязоксibenзола и метилированного β -циклодекстрина.

Экспериментальная часть

Для приготовления смешанного сорбента использовали нематический ЖК 4-метокси-4'-этоксиязоксibenзол (МЭАБ)



и *гептакис*(2,3,6-три-*O*-метил)- β -циклодекстрин (Methyl- β -ЦД) фирмы «Sigma – Aldrich»



($t_{\text{пл}} = 170 - 178^\circ\text{C}$, $M = 1429,54$ г/моль)

Газохроматографический (ГХ) эксперимент проводили на хроматографе «ЛХМ-80» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали стальную колонку (1 м $\times$ 3 мм), наполненную сорбентом – смесь МЭАБ с Methyl- β -ЦД (89,93:10,07 мас. %) на твердом носителе хроматоне NAW. Процент пропитки $P = 10\%$. Эксперименты проводили в интервале температур от 85 до 170 $^\circ\text{C}$ в режиме медленного подъема температуры до требуемой с последующим термостатированием колонки в течение 15 мин. Точность поддержания температуры в термостате $\pm 1^\circ\text{C}$. С целью подтверждения монотропного мономорфизма бинарного сорбента «МЭАБ + 10,07 % мас. Methyl- β -ЦД» ГХ-эксперимент проводился также в режиме медленного понижения температуры. Использовали ввод малых проб сорбатов (0,1 – 0,2 мкл), отобранных из равновесной паровой фазы. В качестве несорбирующегося вещества использовали пропан. В аналогичных условиях ГХ-эксперимент проводили на колонке с «чистым» МЭАБ.

Основной экспериментально определяемой характеристикой являлся удельный объем удерживания сорбатов V_g^T (см³/г) при температуре исследования (колонки), который определяли с использованием нового варианта «холодной» градуировки колонки

для расчета средней объемной скорости внутри колонки [2, 3]. Точность определения V_g^T регулярно проверяли с помощью традиционного метода с использованием пленочного измерителя скорости газового потока на выходе из колонки. Погрешность определения V_g^T сорбатов составила 1 – 2 %.

Объемная скорость газа-носителя на выходе колонки не превышала 12 – 13 см³/мин, что соответствует условиям равновесной газо-жидкостной хроматографии [4].

Сорбционное перераспределение сорбата в системе «газ – жидкость» характеризовали безразмерной константой сорбции p_{st} / K_H (p_{st} – стандартное давление в газовой фазе, K_H – константа Генри; $K_H = \lim_{x_{2,L} \rightarrow 0} (p_2 / x_{2,L})$, p_2 и $x_{2,L}$ – парциальное давление сорбата в газовой фазе и его мольная доля в нелетучем растворителе соответственно) [5].

В условиях равновесной газо-жидкостной хроматографии с идеальной газовой подвижной фазой удельный объем удерживания связан с константой Генри следующим соотношением:

$$V_g^T = \frac{RT_c}{K_H M_L}, \quad (1)$$

где T_c – температура исследования, M_L – молекулярная масса стационарной жидкой фазы ($M_L = 272$ г/моль для «чистого» МЭАБ и $M_L = 296,15$ г/моль для бинарной стационарной фазы). Так как V_g^T имеет размерность см³/г, а K_H – атм, то $R = 82,057$ (см³·атм)/моль·К.

Для расчета стандартных термодинамических функций сорбции (энтальпии и энтропии) использовали линейные зависимости, полученные в N и I фазах сорбента:

$$\ln \left(\frac{p_{st}}{K_H} \right) = - \frac{\Delta_{sp} \bar{H}_i^0}{RT} + \frac{\Delta_{sp} \bar{S}_i^0}{R}, \quad (2)$$

где $\Delta_{sp} \bar{H}_i^0$, $\Delta_{sp} \bar{S}_i^0$ – стандартные энтальпия и энтропия сорбции в системе «идеальная газовая фаза – нелетучая жидкая фаза», характеризующие изменение соответствующих термодинамических функций при переходе ($\bar{p}, T = \text{const}$) 1 моль газообразного сорбата, находящегося в состоянии идеального газа при стандартном давлении $p_{st} = 1$ атм и температуре T_c , в состояние предельно разбавленного раствора в жидкой стационарной фазе [5].

Так как нами применена модель газовой хроматографии с идеальной газовой подвижной фазой, то раулевский коэффициент активности сорбатов рассчитывали на основании ГХ данных без учета неидеальности газовой фазы по уравнению:

$$\gamma_i^\infty = K_H / p_i^0, \quad (3)$$

где p_i^0 – давление насыщенного пара сорбата (атм) при температуре колонки T_c .

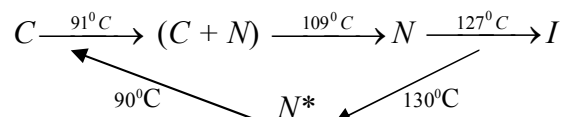
В качестве сорбатов использовали 29 летучих органических соединений различных классов. Давление насыщенного пара сорбатов при температуре исследования определяли на основании уравнений $\ln p_i^0 (\text{кПа}) = A \cdot \ln T + B / T + C + DT^2$ с константами A , B , C и D , приведенными в [6]. Для камфенов и *цис*-, *транс*-декалинов использовали уравнение $\lg p_i^0 = A - B(T + C)$ с константами A , B , C , представленными в [7].

Фазовое поведение бинарного сорбента «МЭАБ + 10,07 % мас. Methyl-β-ЦД», тип мезофаз и температурные области существования исследовались методом термопolarизационной микроскопии.

Обсуждение результатов

В качестве матричного компонента бинарного сорбента использовали нематический МЭАБ, хроматографические и селективные свойства которого хорошо изучены с применением насадочных [8, 9] и капиллярных [10] колонок. Хиральной макроциклической добавкой к МЭАБ служил *гептакис*(2,3,6-три-*O*-метил)- β -циклодекстрин, который представляет собой циклический олигосахарид с семью остатками D-глюкозы.

Методом термополяризационной микроскопии было установлено, что бинарная система «МЭАБ + 10,07 % мас. Methyl- β -ЦД» проявляет свойства мезоморфизма:



При прямом ходе температуры смешанная твердокристаллическая фаза переходит последовательно в гетерогенную ($C+N$), нематическую (N) и изотропную (I) фазы. Переходная область ($N+I$) не была зафиксирована, по-видимому, ввиду малого интервала температур ее существования. При охлаждении изотропной фазы происходит переход в закрученную хиральную нематическую (N^{*}) фазу (рис. 1), которая, минуя гетерогенную область, кристаллизуется при $90^{\circ}C$.

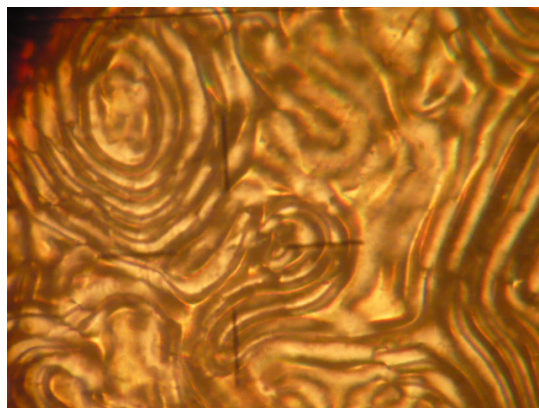


Рис. 1. Текстура «отпечатков пальцев» хиральной нематической фазы бинарного сорбента «МЭАБ + 10,07 % мас. Methyl- β -ЦД», полученная в цикле охлаждения (поляроиды скрещены, увеличение 200)

Зависимости $V_g^T(T)$, полученные при прямом и обратном ходе температуры колонки (сорбат – лимонен(+)), подтверждают представленные выше интервалы температур существования различных фазовых состояний стационарной фазы «МЭАБ + 10,07 % мас. Methyl- β -ЦД».

При прямом ходе температуры первый скачок удерживания связан с плавлением бинарного сорбента и частичным переходом от адсорбционного к распределительному механизму сорбции в области гетерогенного состояния.

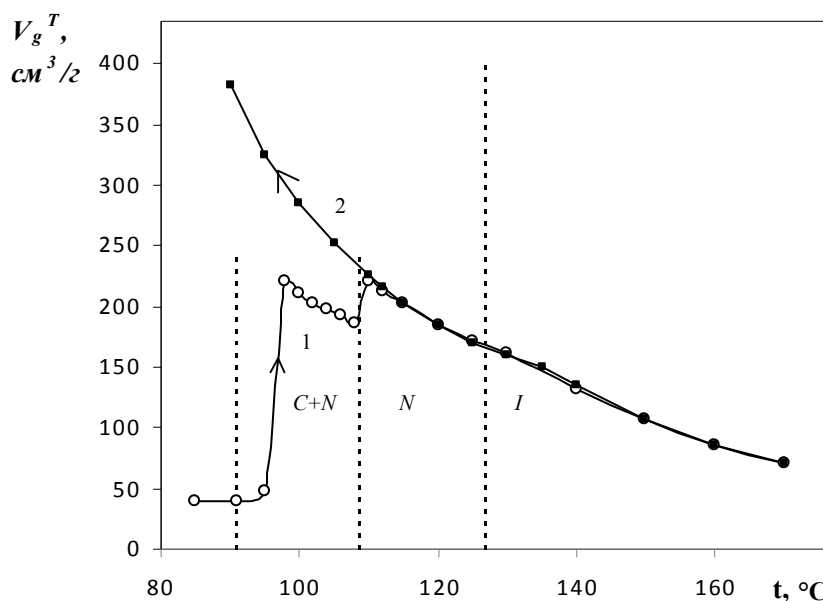


Рис. 2. Зависимости V_g^T лимонена-(+) от температуры на насадочной колонке с бинарной стационарной фазой «МЭАБ + 10,07 % мас. Methyl- β -ЦД»: 1 – прямой ход температуры, 2 – обратный ход температуры (вертикальные линии соответствуют температурам фазовых переходов «МЭАБ + 10,07 % мас. Methyl- β -ЦД»)

Заметное увеличение V_g^T наблюдается и в области перехода в гомогенное ЖК-состояние. Переход из нематической в изотропную фазу выражен в виде слабого излома функции $V_g^T(T)$. При обратном ходе температуры при $t < 130$ °C смешанная изотропная фаза переходит в хиральную (N^*) нематику (холестерическую фазу), которая кристаллизуется только при $t < 90$ °C, что является причиной расхождения кривых $V_g^T(T)$ в интервале температур 90 – 109 °C.

Смешанная нематическая фаза при прямом ходе температуры имеет небольшой температурный интервал ($\Delta T_N = 127 - 109 = 18$ °C), что свидетельствует о том, что внесение в МЭАБ макроциклического Methyl- β -ЦД сильно нарушает упорядоченность нематической фазы, возможно вследствие диполь-дипольных взаимодействий молекул ЖК с метокси-группами Methyl- β -ЦД. Каждая молекула макроцикла (при отсутствии стерических затруднений) может быть связана с помощью таких взаимодействий с 21 молекулами ЖК.

Известно, что структурная селективность нематического ЖК коррелирует с величиной параметра порядка [11]. Для выявления селективных свойств по отношению к малополярным структурным изомерам были использованы тестовые пары сорбатов – пара- и мета-ксилолы и цис- и транс-декалины. Зависимости $V_g^T(T)$ для этих изомеров представлены на рис. 3.

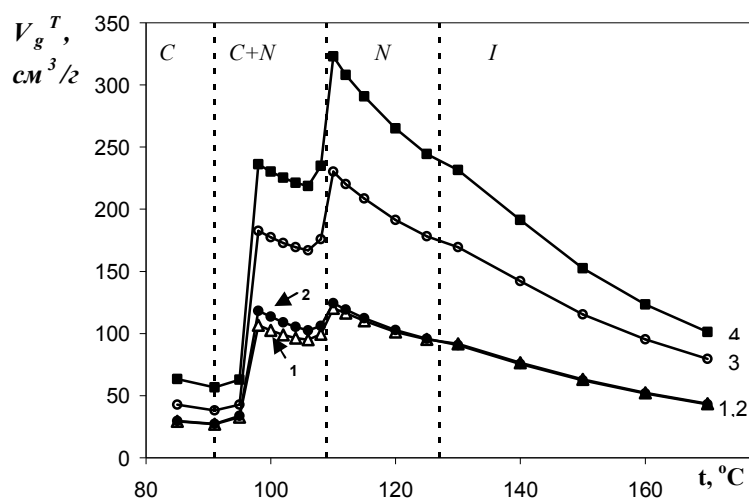


Рис. 3. Зависимости V_g^T ксилолов и *цис-транс*-декалинов от температуры на насадочной колонке с бинарной стационарной фазой «МЭАБ + 10,07 % мас. Methyl- β -ЦД»: 1 – *м*-ксилол, 2 – *п*-ксилол, 3 – *транс*-декалин, 4 – *цис*-декалин

Из анализа рис. 3 видно, что селективное разделение ксилолов с повышенным удерживанием анизометричного *пара*-изомера более выражено в гетерогенной области. Разделение изомеров декалина лучше происходит в нематической области смешанного сорбента. Это подтверждает также рис. 4, на котором представлены температурные зависимости факторов разделения $\alpha_{n/m}$ и $\alpha_{\text{цис/транс}}$.

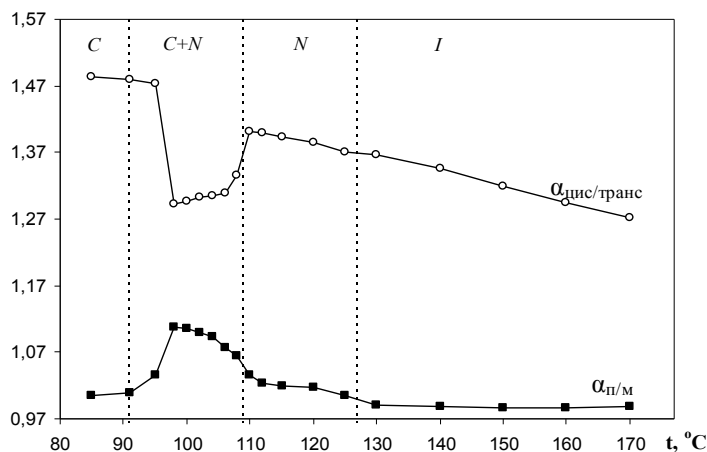


Рис. 4. Температурные зависимости факторов разделения $\alpha_{n/m}$ и $\alpha_{\text{цис/транс}}$ на колонке с бинарной стационарной фазой «МЭАБ + 10,07 % мас. Methyl- β -ЦД»

Максимальное значение фактора разделения изомерных ксилолов в гетерогенной области наблюдается при 100 °C ($\alpha_{n/m}=1,11$), что свидетельствует о высокой упорядоченности расплава, близкого к эвтектическому, так как найденная величина примерно равна значению $\alpha_{n/m}$ для «чистого» МЭАБ ($\alpha_{n/m}=1,13$). С ростом температуры значения $\alpha_{n/m}$ в гетерогенной области (C+N) резко уменьшаются и в смешанной нематической области (N) также уменьшаются.

ческой фазе (N) достигают значений $\alpha_{n/m} \sim 1,02 - 1,01$, что свидетельствует о низкой ориентационной упорядоченности этой мезофазы. Температурная зависимость $\alpha_{\text{цис/транс}}$ носит противоположный характер (по сравнению с графиком для $\alpha_{n/m}$). Очевидно, что рост $\alpha_{\text{цис/транс}}$ в области ($C+N$) обусловлен падением параметра порядка смешанной мезофазы и увеличением вклада диполь-дипольных взаимодействий слабополярного *цис*-декалина ($\mu=0,01D$) с молекулами полярного сорбента по сравнению с *транс*-декалином.

Полученные результаты можно объяснить тем, что при образовании смешанной нематической фазы взаимодействие между разнородными молекулами превалирует над взаимодействием однородных молекул основного матричного компонента (МЭАБ), что является причиной резкого падения параметра порядка и исключения доступа молекул сорбата к хиральной полости Methyl- β -ЦД. Вследствие этого бинарный сорбент «МЭАБ + 10,07 % мас. Methyl- β -ЦД» не проявляет энантиоселективности к оптическим изомерам малополярных камфена и лимонена, а также полярного бутандиола-2,3 во всем температурном интервале исследования ($85 - 170^\circ\text{C}$) как при прямом (N), так и обратном ходе температуры (N^*). Отсутствие энантиоселективности при обратном ходе температуры, когда в системе образуется хиральная закрученная структура (N^*), свидетельствует о том, что наличие такой структуры в исследованной системе недостаточно для хирального распознавания оптических изомеров в условиях газохроматографической сорбции.

Для выявления влияния макроциклической добавки в МЭАБ на характеристики удерживания были сопоставлены зависимости $V_g^T(T)$ сорбатов, полученные на колонках с «чистым» МЭАБ и бинарной стационарной фазой «МЭАБ + 10,07 % мас. Methyl- β -ЦД»

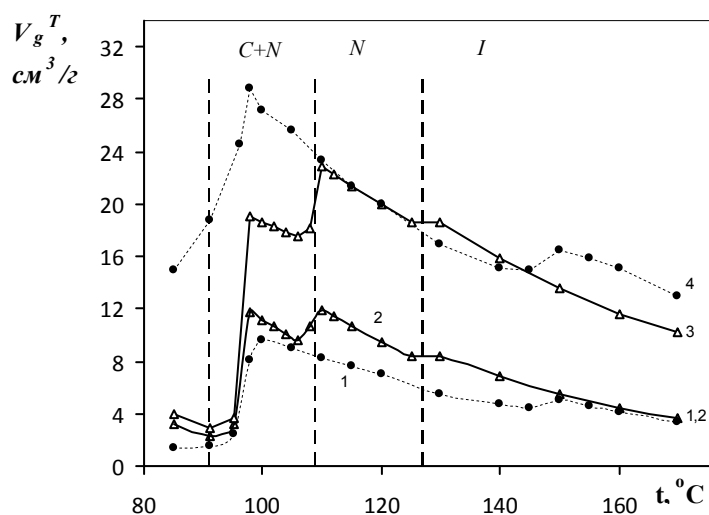


Рис. 5. Зависимости V_g^T метанола (1,2) и *n*-октана (3,4) от температуры:

—●— «чистый» МЭАБ, —△— «МЭАБ + 10,07 % мас. Methyl- β -ЦД»

Для всех сорбатов (кроме спиртов) удерживание в гетерогенной области ($C+N$) и изотропной фазе смешанного сорбента меньше, чем на колонке с МЭАБ (рис. 5). Спирты на смешанном сорбенте сорбируются сильнее (во всех фазах), чем на «чистом» МЭАБ, причем с удлинением молекулы спирта повышенная сорбируемость спиртов на

смешанном сорбенте уменьшается. Вклады δ (%) в удерживание сорбатов, обусловленные внесением в МЭАБ Metyl- β -ЦД, были рассчитаны при температуре 110 °С, соответствующей нематической фазе сорбента, по уравнению:

$$\delta = \frac{V_{g,2}^T - V_{g,1}^T}{V_{g,1}^T} \cdot 100, \quad (4)$$

где $V_{g,2}^T$, $V_{g,1}^T$ – удельные удерживаемые объемы на колонках с бинарным сорбентом и «чистым» МЭАБ соответственно (табл. 1).

Таблица 1

Значения удельных объемов удерживания V_g^T , коэффициентов активности γ_i^∞ на «чистом» МЭАБ и бинарной стационарной фазе «МЭАБ + 10,07 % мас. Metyl- β -ЦД», а также δ -вклады в удерживание при 110 °С (N)

Сорбаты	«чистый» МЭАБ			МЭАБ+10,07 % мас. Methyl- β -ЦД			δ , %
	V_g^T , см ³ /Г	p_{st}/K_H	γ_i^∞	V_g^T , см ³ /Г	p_{st}/K_H	γ_i^∞	
n-Гексан	5,3	0,05	7,1	4,9	0,05	7,1	-7,5
n-Гептан	11,2	0,10	7,5	10,7	0,10	7,2	-4,5
n-Октан	23,3	0,20	7,9	22,8	0,22	7,4	-2,1
n-Нонан	45,7	0,40	8,7	44,2	0,42	8,3	-3,3
n-Декан	88,7	0,77	9,5	84,4	0,79	9,2	-4,8
Бензол	27,5	0,24	1,8	31,5	0,30	1,5	15
Толуол	54,0	0,47	2,2	62,0	0,58	1,7	15
Этилбензол	90,6	0,78	2,7	107,4	1,01	2,1	19
o-Ксилол	128,9	1,12	2,5	149,3	1,41	2,0	16
m-Ксилол	104,5	0,90	2,6	120,3	1,13	2,1	15
p-Ксилол	113,8	0,98	2,3	124,4	1,17	2,0	9
Циклогексан	11,6	0,10	4,5	13,7	0,13	3,5	18
Тетрагидрофуран	20,8	0,18	1,6	24,3	0,23	1,3	17
1,4-Диоксан	47,5	0,41	1,9	57,7	0,54	1,4	21
Метанол	8,2	0,07	3,0	12,0	0,15	1,9	46
Этанол	8,3	0,07	4,5	12,1	0,15	2,9	46
Пропанол-1	16,3	0,14	4,5	22,2	0,27	3,0	36
Бутанол-1	34,7	0,30	4,5	47,6	0,59	3,0	37
Пентанол-1	70,8	0,61	4,5	97,0	1,20	3,0	37
Изо-пропанол	8,5	0,07	5,0	11,1	0,14	3,5	31
Изо-бутанол	22,7	0,20	4,8	32,9	0,41	3,0	45
Камфен (+)	85,9	0,74	6,4	107,4	1,01	4,7	25
Камфен (-)	85,9	0,74	6,4	106,2	1,00	4,7	25

Для всех сорбатов (кроме n-алканов) сорбция в смешанной нематической фазе выше, чем в нематическом МЭАБ ($\delta > 0$), а коэффициент активности ниже ($\gamma_{i, \text{МЭАБ+Methyl-}\beta\text{-ЦД}}^\infty < \gamma_{i, \text{МЭАБ}}^\infty$). Величины δ максимальны для короткоцепочечных спиртов (метанол, этанол).

Перераспределение летучего сорбата в системе «идеальная газовая фаза – стационарная фаза» характеризовали безразмерной константой сорбции p_{st}/K_H ($p_{st} = 1$ атм) и стандартными термодинамическими функциями – энтальпией $\Delta_{sp}\overline{H}_i^0$ и энтропией $\Delta_{sp}\overline{S}_i^0$. Поскольку энтальпия сорбции характеризует тепловой эффект сорбции (сольватации), абсолютная величина $|\Delta_{sp}\overline{H}_i^0|$ может служить мерой относительной интенсивности взаимодействия сорбата со стационарной фазой.

Рассчитанные на основании полученных линейных зависимостей значения $\Delta_{sp}\overline{H}_i^0$, $\Delta_{sp}\overline{S}_i^0$ отдельно для нематической (N) и изотропной (I) фаз исследованных стационарных фаз представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Стандартные термодинамические функции сорбции из газовой фазы
органических соединений нематическим МЭАБ и бинарной стационарной фазой
«МЭАБ + 10,07 % мас. Methyl-β-ЦД»**

Сорбат	«чистый» МЭАБ				МЭАБ+ 10,07 % мас. Metyl- β-ЦД			
	Нематическая фаза (98 – 145 °С)		Изотропная фаза (150 – 170 °С)		Нематическая фаза (110 – 125 °С)		Изотропная фаза (130 – 170 °С)	
	$-\Delta_{sp}\overline{H}_i^0$, кДж/ моль	$-\Delta_{sp}\overline{S}_i^0$, Дж/ (моль·К)	$-\Delta_{sp}\overline{H}_i^0$, кДж/ моль	$-\Delta_{sp}\overline{S}_i^0$, Дж/ (моль·К)	$-\Delta_{sp}\overline{H}_i^0$, кДж/ моль	$-\Delta_{sp}\overline{S}_i^0$, Дж/ (моль·К)	$-\Delta_{sp}\overline{H}_i^0$, кДж/ моль	$-\Delta_{sp}\overline{S}_i^0$, Дж/ (моль·К)
n-Гексан	13,8	61,6	20,1	74,8	13,6	46,8	18,9	73,7
n-Гептан	18,7	66,2	18,3	67,2	17,0	52,1	22,28	75,6
n-Октан	21,9	70,7	22,4	69,9	20,3	57,0	25,7	78,8
n-Нонан	25,2	73,6	25,9	73,4	23,0	62,5	28,9	81,3
n-Декан	29,9	80,4	28,5	75,1	25,3	70,2	31,7	83,4
Бензол	19,1	61,7	19,0	60,0	17,7	56,2	25,2	74,6
Толуол	21,6	62,6	24,0	66,4	20,2	57,1	28,1	76,4
Этилбензол	23,7	63,6	25,8	66,6	22,7	59,3	30,1	77,2
n-Ксилол	26,7	69,7	28,5	72,2	25,4	65,0	31,3	79,3
m-Ксилол	24,8	65,6	27,8	70,5	23,4	59,9	31,2	79,0
o-Ксилол	25,3	65,2	27,6	68,5	24,2	60,5	32,8	81,1
Метанол	23,9	84,9	34,2	107,8	33,4	105,4	35,2	108,7
Этанол	23,5	83,7	34,5	108,3	32,3	102,3	34,2	105,9
Пропанол-1	22,6	75,1	31,7	95,3	23,1	73,4	29,3	88,3
Бутанол-1	23,9	72,5	33,2	92,8	26,3	75,3	33,0	91,3
Пентанол-1	26,6	73,5	34,6	90,9	28,8	75,8	36,2	93,9
Пропанол-2	20,9	76,5	34,6	106,8	20,3	71,7	27,0	87,8
изо-бутанол	21,4	69,4	32,2	93,3	24,7	74,3	31,0	89,5
Циклогексан	15,14	58,49	15,94	58,21	15,8	58,2	21,9	73,0
1,4-Диоксан	22,62	66,33	27,09	75,14	22,5	63,7	28,9	79,3
Тетрагидра-фуран	19,78	65,72	22,29	69,68	19,5	63,2	25,0	76,4
Камфен(-)	22,0	60,0	27,4	69,9	20,8	54,2	29,8	76,6
Камфен(+)	22,0	60,0	27,4	69,9	20,8	54,2	30,0	76,4

Теплоты сорбции $\left| \Delta_{sp} \bar{H}_i^0 \right|$ *n*-алканов и аренов смешанной стационарной фазой на 1 – 4 кДж/моль меньше, чем «чистым» МЭАБ, а для циклических соединений (циклогексан, 1,4-диоксан, тетрагидрофуран, камфен) они близки. Следовательно, увеличение V_g^T и p_{st}/K_H для аренов и циклических соединений обусловлено действием энтропийного фактора. Выполнение для всех сорбатов (кроме спиртов) неравенства

$$\left| \Delta_{sp} \bar{S}_i^0 \right|_{\text{МЭАБ}, N} > \left| \Delta_{sp} \bar{S}_i^0 \right|_{\text{МЭАБ} + \text{Methyl-}\beta\text{-ЦД}, N}, \quad (5)$$

свидетельствующего о том, что подвижность молекул сорбата в смешанной стационарной фазе выше, чем в «чистом» МЭАБ, обусловлено уменьшением ориентационной упорядоченности и локальной плотности смешанной стационарной фазы за счет взаимодействия «ЖК – макроцикл».

Нарушение указанного неравенства для спиртов связано с усилением специфических (метанол, этанол) и диполь-дипольных взаимодействий с компонентами стационарной фазы.

В изотропной области исчезновение ориентационной упорядоченности усиливает возможность межмолекулярных взаимодействий полярных компонентов смешанной фазы друг с другом и с молекулами сорбатов, что приводит к росту теплоты сорбции и более сильному (по сравнению с МЭАБ) падению энтропии при переходе из газовой фазы в растворенное состояние в стационарной фазе. Это обуславливает понижение удерживания всех сорбатов, за исключением спиртов.

Работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Список литературы

1. Онучак Л. А., Жосан А. И., Арутюнов Ю. И., Кошлец М. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 4. С. 43 – 53.
2. Онучак Л. А., Арутюнов Ю. И., Кудряшов С. Ю. // ЖФХ. 1998. Т. 72. № 9. С. 1724 – 1727.
3. Кудряшов С. Ю., Арутюнов Ю. И., Онучак Л. А. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 1. С. 107 – 112.
4. Онучак Л. А., Кудряшов С. Ю., Арутюнов Ю. И., Даванков В. А. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 8. С. 1493 – 1498.
5. Онучак Л. А., Кудряшов С. Ю., Даванков В. А. // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 9. С. 1677 – 1682.
6. Korea Thermo Physical Properties Data Bank (KDB): www.thermo.com/kdb/.
7. Z NIST Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov/>.
8. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В., Дмитриева Г. В. // Усп. хим. 1981. Т. 50. Вып. 5. С. 943 – 972.
9. Онучак Л. А., Суржикова Г. В., Маслова Н. Е. // ЖФХ. 1994. Т. 68. № 1. С. 127 – 132.
10. Онучак Л. А., Платонов И. А., Муханова И. М. и др. // ЖАХ. 2009. Т. 64. № 7. С. 744 – 749.
11. Соколова Е. П. // ЖПХ. 1994. Т. 67. № 6. С. 894 – 914.

Поступила в редакцию 8.02.2011 г.

=====

Onuchak L. A., Burmatnova T. S., Popov R. Yu., Kuraeva Yu. G., Spiryayeva E. A. Samara State University, 443011 Samara, st. Ac. Pavlova, 1.