

УДК 543.544.45

*С. В. Блохина, М. В. Ольхович, А. В. Шарапова*

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРЕНИЯ СОРБАТОВ  
В РЕЕНТРАНТНОЙ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЕ МЕТОДОМ ОГХ**

**THERMODYNAMIC PARAMETERS OF SORBATES SOLUTION IN THE  
REENTRANT NEMATIC PHASE BY RGC METHOD**

Институт химии растворов РАН  
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

*Методом обращенной газовой хроматографии определены термодинамические функции растворения n-алканолов в жидкокристаллических и изотропной фазах смеси трициклических цианозамещенных мезогенов при бесконечном разбавлении. Выявлены закономерности их изменения от фазового состояния бинарного растворителя, длины алкильной цепи в молекуле спирта и температуры. Установлено, что по сравнению с классической нематикой реентрантная фаза обладает более низкой термодинамической совместимостью с изученными сорбатами.*

**Ключевые слова:** *обращенная газовая хроматография, жидкие кристаллы, реентрантный мезоморфизм.*

*Thermodynamic functions of n-alcohols dissolution in the liquid crystal and isotropic phases of tricycle cyano-substituted mesogenes mixture under the infinite dilution conditions have been determined by RGC method. Regularities of the functions changes upon the phase state of the binary solvent, length of the alkyl chain in the alcohol molecule and temperature have been revealed. The reentrant nematic phase is found to possess less thermodynamical compatibility with the examined sorbates than the classic nematic one.*

**Key words:** *reversed gas chromatography, liquid crystals, reentrant mesomorphism.*

Универсальность жидкокристаллических стационарных фаз выражается в возможности использования мезогенов во всех областях их существования: твердой, жидкокристаллической и изотропно-жидкой, и обусловлена резким изменением сорбционной емкости и селективности при изменении их фазового состояния. Особое место среди полиморфных мезогенов занимают реентрантные (возвратные) жидкие кристаллы, которые характеризуются чередованием смектических и нематических фаз.

Обобщение молекулярного и теоретических аспектов реентрантного мезоморфизма осуществлено в ряде работ [1, 2]. Образование возвратной нематической фазы связано с упорядочением диполей. Антипараллельная диполь-дипольная ассоциация приводит к слоевой упаковке ассоциатов и появлению свободного пространства в области расположения алифатических заместителей. Сформированные полости могут заполняться несвязанными в ассоциаты молекулами, что обуславливает дестабилизацию смектической фазы и возникновение реентрантной нематики [3]. При помощи рентгеноструктурного анализа было показано, что реентрантная нематика принципиально отличается от классической нематики тем, что является сиботактической. Явление реен-

грантного мезоморфизма наблюдается как для индивидуальных мезогенов, так и для смесей жидких кристаллов, при избыточном и нормальном давлении, в переохлажденных и стабильных областях фазовых диаграмм [4,5]. Наиболее распространенные соединения, обладающие возвратными фазами, – это цианомезогены. Хроматографическое изучение структурной селективности реентрантных жидких кристаллов показало перспективность их использования в качестве высокоселективных сорбентов [6,7].

Цель настоящей работы – изучение термодинамических параметров растворения *n*-спиртов ( $C_5 - C_{10}$ ) в смектической, нематических и изотропной фазах смеси жидких кристаллов, проявляющей реентрантный мезоморфизм.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была выбрана смесь жидких кристаллов *n*-гексилоксициннамоилокси-*n*-цианоазобензола (87 мол. %) и *n*-*n*-нонилоксибензоилокси-*n*-цианоазобензола, которая обладает наиболее широкой областью существования реентрантной нематической фазы и имеет следующие температуры фазовых переходов (°C):  $S \ 83 \ N_{Re} \ 137 \ S_A \ 205 \ N \ 227 \ I$  [8]. Мезогены синтезировали и очищали по методикам, описанным в работах [4,9].

Газохроматографический эксперимент проводили на хроматографе «Chrom-5» (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Точность термостатирования составляла 0,1°. Смесь мезогенов наносили на твердый носитель Chromaton N-AW (0,125 – 0,16 мм, «Chemapol», Чехия) в количестве 6 мас. % путем упаривания из раствора этилацетата. Сорбентом под вакуумом заполняли металлическую колонку размером 1 м x 3 мм. Температура контролировалась с точностью 0,2°. Газом-носителем служил гелий. 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

Первичными расчетными параметрами, полученными по данным газохроматографического эксперимента, являются удельные объемы удерживания ( $V_g^T$ ) сорбатов [10]:

$$V_g^T = (t_R - t_M) F_{p,T} j_3^2 \frac{273}{T} / W_L ,$$

где  $t_R$  и  $t_M$  – времена удерживания сорбата и несорбирующегося газа (метана),  $F_{p,T}$  – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки при температуре колонки  $T$  и давлении  $p$ ,  $j_3^2$  – коэффициент Джеймса-Мартина,  $W_L$  – масса неподвижной жидкой фазы в колонке.

Проведенным экспериментом было установлено, что зависимости логарифма удельного объемов удерживания *n*-спиртов от обратной температуры в пределах существования анизотропных и изотропной фаз жидкокристаллической смеси линейны и аппроксимируются уравнением  $\ln V_g = a + bT^{-1}$ , значения коэффициентов которого приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов уравнения  $\ln V_g = a + bT^{-1}$  в мезоморфных и изотропной фазах жидкокристаллической смеси ( $R > 0,995$ )

Фаза	$C_nH_{2n+1}OH$	-a	b
I	n=5	1,45	1699,9
	n=6	2,00	2101,3
	n=7	3,70	3231,3
	n=8	4,32	3709,1
	n=9	4,64	4040,6
N	n=5	0,40	1174,0
	n=6	1,93	2083,7
	n=7	2,30	2510,7
	n=8	3,99	3547,9
	n=9	4,49	3967,9
S	n=5	6,84	4311,2
	n=6	7,19	4678,5
	n=7	7,47	5024,8
	n=8	8,06	5501,0
	n=9	8,59	5950,0
N <sub>re</sub>	n=5	8,19	4808,1
	n=6	8,32	5132,6
	n=7	8,43	5588,1
	n=8	8,55	5724,6
	n=9	8,83	6061,9

Результаты расчетов коэффициентов активности при бесконечном разбавлении ( $\gamma^\infty$ ), парциальных ( $\Delta_{soln}H^\infty$ ,  $\Delta_{soln}S^\infty$ ) и избыточных ( $H^E$ ,  $S^E$ ,  $G^E$ ) термодинамических функций, а также энтальпий испарения сорбатов ( $\Delta_{vap}H$ ) приведены в табл. 2. Относительная погрешность определения термодинамических функций при доверительном интервале 95 % составляет:  $\gamma^\infty - 1,5$  %;  $\Delta H^\infty$ ,  $H^E - 3,2$  %;  $\Delta S^\infty$ ,  $S^E - 3,6$  %;  $G^E - 1,6$  %.

Экспериментальные значения коэффициентов активности показывают, что в жидкокристаллических и изотропной фазах сорбаты проявляют положительное отклонение от идеальности, а все избыточные молярные энтальпии и энтропии положительны. Снижение параметра порядка мезофаз и увеличение размеров свободных ячеек надмолекулярной структуры сорбента с ростом температуры приводит к уменьшению неидеальности растворов мезоген – немезоген.

Таблица 2

Термодинамические параметры  $n$ -спиртов  $C_nH_{2n+1}OH$  ( $C_5 - C_9$ ) в мезоморфных и изотропных фазах исследуемой смеси мезогенов при бесконечном разбавлении

Параметр	I (T=512K)					N (T=497K)					S <sub>A</sub> (T=438K)					N <sup>***</sup> (T=383K)				
	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	N=5	n=6	n=7	n=8	n=9	N=5	n=6	n=7	n=8	n=9
$\gamma^E$	1,17	1,25	1,48	1,65	1,80	1,39	1,45	1,70	1,80	1,97	1,70	1,83	1,98	2,14	2,22	2,31	2,42	2,45	2,63	2,84
$-A_{Dж\text{ж}}^{H^0}$ , кДж/моль	14,1	17,5	26,9	30,8	33,6	9,8	17,3	20,9	29,5	33,0	35,8	38,9	41,8	45,7	49,5	40,0	42,7	46,5	47,6	50,4
$-A_{Dж\text{ж}}^{S^0}$ , кДж/мольК	28,9	36,0	55,7	64,4	76,5	22,3	37,9	46,4	64,2	72,0	86,2	93,8	101,0	110,7	119,5	111,3	118,7	128,7	132,2	140,3
$H^E$ , кДж/моль	21,5	24,8	11,8	11,6	11,5	26,6	25,7	18,9	14,2	13,5	4,3	4,5	3,8	4,2	3,6	4,8	6,9	8,0	10,4	13,6
$S^E$ , кДж/мольК	40,7	46,6	19,8	18,5	17,5	50,9	48,6	33,5	23,8	21,6	5,4	5,2	3,0	3,3	1,6	5,5	10,7	13,5	19,2	26,7
$G^E$ , кДж/моль	0,7	1,0	1,7	2,1	2,5	1,4	1,5	2,2	2,4	2,8	1,9	2,2	2,5	2,8	2,9	2,7	2,8	2,9	3,1	3,3
$TS^E$ , кДж/моль	20,8	23,8	10,1	9,5	9,0	25,3	24,1	16,7	11,8	10,7	2,4	2,8	1,3	1,4	0,7	2,1	4,1	5,2	7,4	10,2
$A_{Dж\text{ж}}^{H^0}$ , кДж/моль	35,6	42,3	38,7	42,4	45,1	36,4	43,0	39,8	43,7	46,5	40,1	43,4	45,6	50,0	53,1	44,8	49,6	54,5	58,0	63,9
$A_{Dж\text{ж}}^{H^0}$ , кДж/моль	31,9	38,5	41,1	45,8	44,8	34,3	40,6	42,9	47,6	46,4	41,5	47,6	49,2	53,5	51,8	46,8	52,9	54,1	58,3	66,1

На рис. 1 представлены зависимости  $\ln \gamma^\infty$  для  $n$ -алканолов в мезоморфных и изотропной фазах исследуемой смеси. Тенденции изменения  $\ln \gamma^\infty$  являются общими для каждой из фаз: линейная зависимость от температуры в пределах одной фазы и наличие дискретности при температурах фазовых переходов. Обнаруженные закономерности в изменении термодинамических величин сходны с полученными ранее для смектической, нематической и изотропной фаз  $n$ - $n$ -октил- $n'$ -цианобифенила [11].

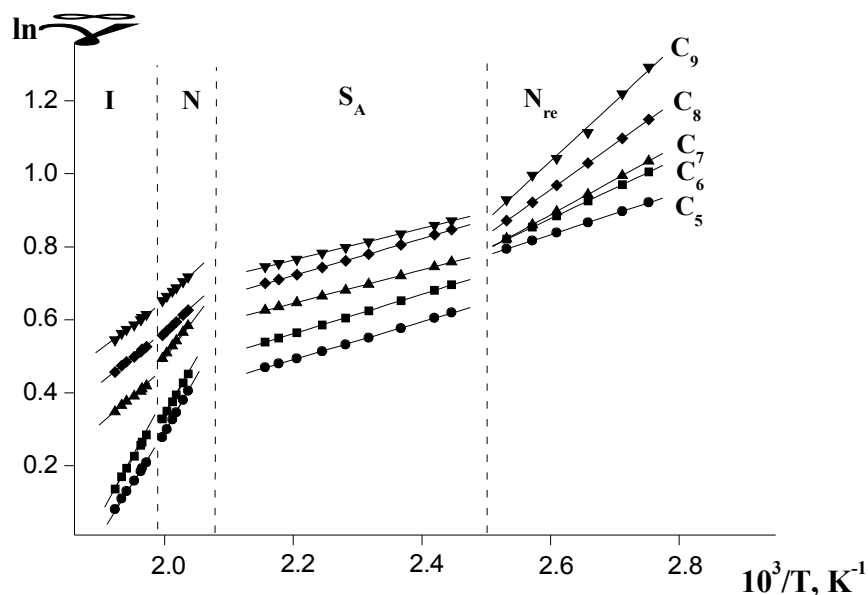


Рис. 1. Температурные зависимости логарифмов коэффициентов активности  $n$ -спиртов  $C_nH_{2n+1}OH$  в мезоморфных и изотропной фазах при бесконечном разбавлении в исследуемой смеси соединений

Установлено, что внедрение молекул сорбатов в структуру смектической и нематической реентрантной фаз происходит со значительными потерями энтропии, что находит свое отражение в низких значениях  $S^E$  и высоких величинах коэффициентов активности по сравнению с нематической и изотропной фазами. Переход к классической нематической и изотропной фазам приводит к изменению характера взаимодействия в системе сорбент – сорбат, а именно появлению относительно высоких избыточных энтальпий и энтропий  $n$ -спиртов и снижению коэффициентов активности немезогенов.

В области существования реентрантной нематической фазы обнаружены наибольшие по абсолютной величине парциальные молярные энтальпии и энтропии растворения мезогенов (рис. 2). Согласно литературным данным величина вращательного и конформационного вкладов в энтальпию растворения немезоморфного компонента обычно очень мала [12], поэтому можно предположить, что значения парциальных молярных энтальпий растворения определяются в основном потенциальной энергией межмолекулярных взаимодействий компонентов системы.

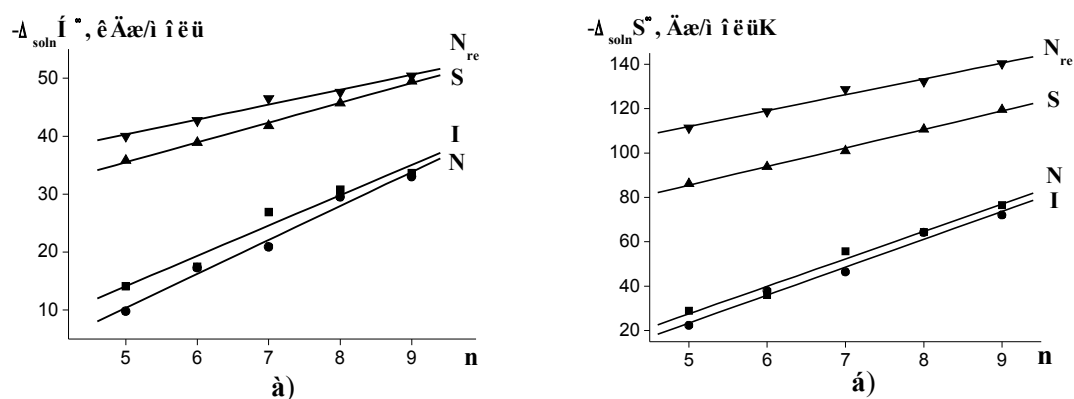


Рис. 2. Зависимость парциальных молярных энтальпий (а) и энтропий (б) растворения  $n$ -спиртов ( $C_5$ - $C_9$ ) в мезоморфных и изотропной фазах исследуемой смеси соединений от числа атомов углерода в молекуле сорбатов

Возрастание величин  $\Delta_{\text{soln}}H^\circ$  в ряду:  $N_{\text{re}} \rightarrow S \rightarrow I \rightarrow N$  указывает на ослабление в той же последовательности притяжения между молекулами мезоморфного и немезоморфного компонентов. Сильная антипараллельная ассоциация молекул компонентов смеси в области существования реентрантной нематической фазы приводит к значительному увеличению абсолютных величин парциальных молярных энтальпий и энтропий растворения немезогенов, которые являются надежными показателями интенсивности межмолекулярных взаимодействий мезоген – немезоген и подвижности молекул сорбатов. Очевидно, образование достаточно прочных и анизотропных по форме димеров мезогенными соединениями не препятствует контакту цианогрупп с полярными молекулами спиртов.

### Выводы

Таким образом, на основании проведенных в настоящей работе газохроматографическим исследованием установлено, что сорбционные свойства жидкокристаллических и изотропных фаз смеси цианозамещенных трициклических мезогенов зависят от степени ориентационной упорядоченности и типа молекулярной упаковки мезофаз. Обнаруженная низкая термодинамическая совместимость спиртов с нематической реентрантной фазой обусловлена значительным влиянием стерических факторов на растворение сорбатов.

### Список литературы

1. Cladis P. E. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988. Vol. 165. P. 85.
2. Walker J. S., Mase J. L. // Phys. Lett. 1986. Vol. 115a. P. 2181.
3. Indekeu J. O. et al. // Physica. 1986. Vol. 140. P. 368.
4. Tinh N. H. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 80. P. 83.
5. Dabrowski R., Jadzyn J., Przedmojski J., Baran J. // Cryst. Res. Technol. 1987. Vol. 22. P. 861.
6. Sakagami S., Nakamizo M. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. Vol. 57. № 4. P. 1157.
7. Бурмистров В. А., ЩербакOVA О. В., Александрыйский В. В. и др. // ЖАХ. 1990. Т. 45. С. 1781.

8. Блохина С. В., Ольхович М. В., Шарпова А. В. // ЖФХ. 2005. № 2. Т. 79. С. 332.
9. Сафиуллин И. И., Майдаченко Г. Г., Клопов В. И. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. техн. 1987. Т. 30. Вып. 2. С. 134.
10. Руководство по газовой хроматографии / под ред. Э. Лейбниц, Х. Г. Штруппе М. : Мир, 1988. Ч. II. 508 с.
11. Ghodbane S., Chassan A., Oweimreen G. A., Martire D. E. // J. of Chromatogr. 1991. Vol. 536. С. 331.
12. Peterson H. T., Martire D. E. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1974. Vol. 25. P. 89.

*Поступила в редакцию 23.06.2009 г.*

Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
1, Akademicheskaya St., Ivanovo, 153045 Russia