

УДК 543.544

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

**КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ
АКТИВНОСТИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ТРИДЕЦИЛАТА
ХОЛЕСТЕРИНА ПРИ ПРЕДЕЛЬНОМ РАЗБАВЛЕНИИ И КОНЕЧНЫХ
КОНЦЕНТРАЦИЯХ**

**CORRELATION RATIOS FOR ACTIVITY COEFFICIENTS OF LIQUID
CRYSTALLINE SOLUTIONS OF CHOLESTEROLTRIDECYLATE AT LIMIT
DILUTION AND FINITE CONCENTRATIONS**

Институт химии растворов РАН,
153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1. E-mail: svb@isc-ras.ru

Методом обращенной газовой хроматографии (ОГХ) определены коэффициенты активности изомеров бутанола при предельном разбавлении в смектической, холестерической и изотропной фазах тридецилата холестерина. Установлены параметры эксперимента, при которых хроматографический процесс можно рассматривать как равновесный и протекающий в объеме жидкого кристалла. Получено хорошее согласие коэффициентов активности спиртов в бинарных системах с тридецилатом холестерина, определенных газохроматографическим и тензиметрическим методами. Сделан вывод о правомочности использования метода ОГХ для изучения смектических и холестерических фаз жидких кристаллов.

Ключевые слова: *обращенная газовая хроматография, тензиметрия, тридецилат холестерина, коэффициенты активности.*

Activity coefficients of isomeric butanols at limit dilution in the smectic, cholesteric, and isotropic phases of cholesterol tridecylate have been determined by inverted gas chromatography (IGC). Experimental parameters corresponding to the equilibrium and bulk process of sorption–desorption have been found. The said coefficients determined in the binary systems containing cholesterol tridecylate are stated to correlate well with the ones determined by tensimetry. IGC is shown to be a valid technique to study the smectic and cholesteric phases of liquid crystals.

Key words: *inverse gas chromatography, tensimetry, cholesterol tridecylate, activity coefficients.*

Термодинамические параметры растворения низкомолекулярных органических соединений в жидких кристаллах представляют несомненный интерес для теории растворов и мезоморфного состояния веществ, так как позволяют судить об интенсивности межмолекулярных взаимодействий в растворах этого типа. Изучение термодинамических свойств немезогенов, растворенных в жидкокристаллических растворителях, условно можно разделить на два основных направления. К первому направлению, более систематичному и представленному наибольшим количеством работ, относятся исследования бесконечно разбавленных жидкокристаллических и изотропных растворов,

выполненных методом ОГХ [1]. Ко второму направлению относятся исследования термодинамических свойств бинарных смесей в области конечных концентраций немезоморфного компонента, которые объединяются под общим названием тензиметрических [2]. Анализ литературных данных по тензиметрии индивидуальных жидких кристаллов и бинарных систем с мезоморфными компонентами показывает, что исследования этого направления крайне немногочисленны и ограничены узкими температурными и концентрационными интервалами [3, 4]. Это объясняется значительными экспериментальными трудностями, с которыми сталкиваются исследователи при изучении жидких кристаллов в связи с низким давлением насыщенного пара мезогенов и крайне медленным установлением равновесия в растворах на их основе.

Учитывая высокие требования, предъявляемые к точности термодинамических параметров, многие авторы указывают на необходимость использования различных методов для получения достоверных результатов [5]. Однако, несмотря на широкое применение метода ОГХ для определения термодинамических функций немезогенов при растворении в жидких кристаллах с различным типом полиморфизма – смектическим, холестерическим, колончатым [6 – 8], подтверждение газохроматографических данных статическими методами выполнены только для наименее вязких и плотных каламитных нематических мезогенов [9]. Отсутствие сопоставимых данных независимых методов для мезогенов с иным, чем нематический, типом мезоморфизма ставит под сомнение результаты их исследований методом ОГХ.

Цель настоящей работы состояла в газохроматографическом определении термодинамических параметров растворения низкомолекулярных органических веществ в смектической и холестерической фазах тридецилата холестерина и проведении сравнительного анализа результатов, полученных с использованием тонкой пленки жидкого кристалла при бесконечном разбавлении и выполненных ранее статическим тензиметрическим методом [10].

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся тридецилат холестерина торговой марки Х-20, произведенный фирмой РИАТ (Украина). Жидкий кристалл имел следующие температуры фазовых переходов, К: С 337 S_A 352 Ch 356 I (С – кристаллическая, S_A – смектическая, Ch – холестерическая, I – изотропная фазы), согласующиеся с данными [11]. В качестве немезогенов были использованы изомеры бутанола квалификации «х.ч. для хроматографии». Выбор немезогенов обусловлен химическим строением молекул спиртов с различным положением гидроксильной группы и удобным для измерений давлением насыщенного пара в температурных интервалах существования жидкокристаллических и изотропной фаз тридецилата холестерина.

Газохроматографический эксперимент проводили на хроматографе «Chrom-5» (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Точность термостатирования составляла 0,1 К. Мезоген наносили на твердый носитель Chromaton N-AW (0,40 – 0,63 мм, «Chematrol», Чехия) в количестве 5 мас. % путем упаривания из раствора этанола. Сорбентом под вакуумом заполняли металлическую колонку размером 1 м х 3 мм. Колонку прогревали в термостате при температуре на 20 К 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 К. Газом-носителем служил гелий. Эксперимент выполнялся при расходе газа-носителя 14 мл/мин. 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 %.

По данным газохроматографического эксперимента были рассчитаны удельные объемы удерживания (V_g^T) сорбатов [12]:

$$V_g^T = (t_R - t_M) F_{p_0, T_c} j_3^2 / W_s \quad (1)$$

где t_R и t_M – времена удерживания сорбата и несорбирующегося компонента (метана); F_{p_0, T_c} – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки при температуре колонки T_c и давлении p_0 на выходе из колонки; j_3^2 – коэффициент Джеймса-Мартина, W_s – масса неподвижной жидкой фазы в колонке.

Результаты и их обсуждение

При определении термодинамических параметров взаимодействия сорбент – сорбат методом газовой хроматографии необходимо учитывать, что удельный объем удерживания сорбатов может зависеть от величины инъецируемого вещества, твердой подложки, скорости газа-носителя, вклада поверхностной адсорбции и др. Несмотря на простоту и доступность в сочетании с высокой информативностью, метод ОГХ в применении к жидким неподвижным фазам может привести к недостоверным результатам, если не будут выполнены условия, определяющие точность экспериментальных данных и корректность их интерпретации. Поэтому развитие равновесной теории удерживания связано с последовательным учетом вклада удерживания в объеме и на поверхностных фазах реального сорбента в общую величину удерживания, а также экспериментальной проверкой полученных газохроматографических данных независимыми методами [13].

В связи с вышесказанным, для учета роли адсорбции на поверхности твердого носителя, модифицированного тридецилатом холестерина, были определены времена удерживания в колонке с чистым носителем. Они оказались близки к «мертвому» времени колонки, что позволило сделать вывод о том, что адсорбцией на границе раздела газ – твердый носитель можно пренебречь. Вклад адсорбции на границе газ – жидкокристаллическая неподвижная фаза был определен из измерений удельных объемов удерживания сорбатов на колонке с содержанием тридецилата холестерина 5, 10 и 15 %. Хроматографический эксперимент показал, что при различных пропитках изменение V_g^T незначительно и лежит в пределах ошибки опыта. Это свидетельствует о протекании сорбции в массе жидкого кристалла. На основании выполнения критериев объемной сорбции было сделано заключение, что удельные объемы удерживания могут быть использованы для расчета термодинамических функций растворения в жидком кристалле.

На рис. 1 представлены зависимости логарифмов удельных объемов удерживания изомеров бутанола от обратной температуры на колонке с 5 % содержанием тридецилата холестерина. Параметры удерживания сорбатов чувствительны к фазовым переходам жидкокристаллического сорбента. На графике ясно выражены четыре области его фазового состояния: кристаллическая, смектическая, холестерическая и изотропно-жидкая. Температуры плавления, перехода между жидкокристаллическими фазами и просветления выявлены по максимумам изменения параметров удерживания и согла-

суются с данными термомикроскопии. При повышении температуры от 312 до 330 К наблюдается плавное понижение $\ln V_g^T$ сорбатов, связанное с уменьшением энергии кристаллической решетки тридецилата холестерина. При дальнейшем увеличении температуры имеет место резкое возрастание объемов удерживания сорбатов, обусловленное фазовым переходом кристалл – смектическая фаза. Следует отметить, что наблюдаемое увеличение величин $\ln V_g^T$ происходит не скачкообразно при температуре фазового перехода, а в довольно широком температурном интервале, составляющим ≈ 7 К. Подобные явления характерны для многих физико-химических свойств мезоморфных соединений, например, для теплоемкости [14] и связаны с перестройкой структуры кристаллической решетки мезогена, которая происходит в некотором интервале температур. Предпереходные явления в жидком кристалле выявлены также в смектической и холестерической фазах.

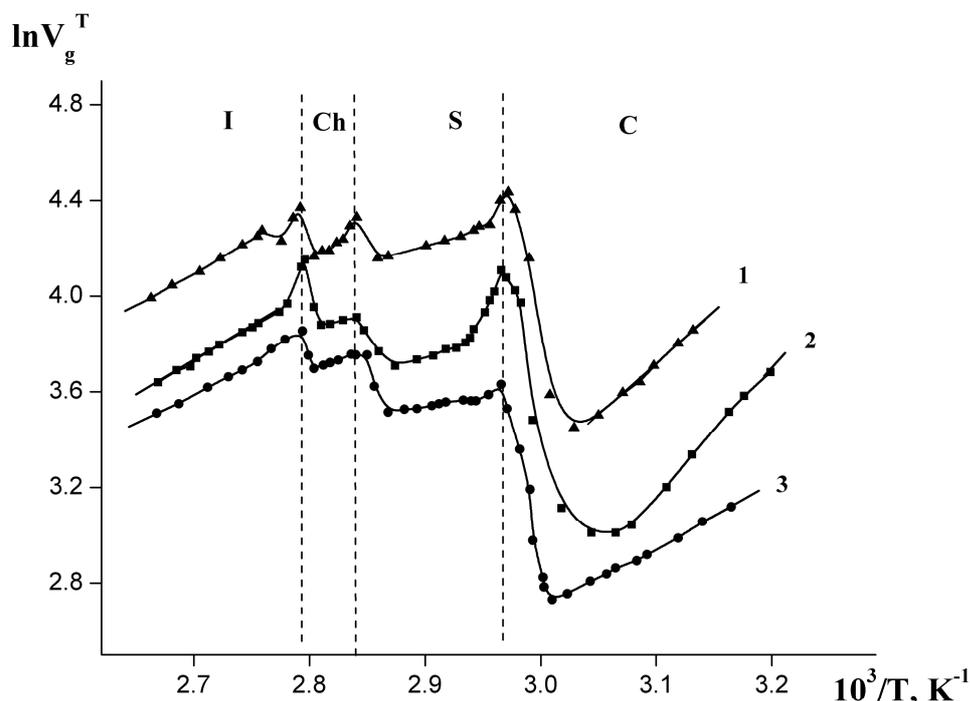


Рис. 1. Зависимости логарифмов удельных удерживаемых объемов сорбатов на наполненной колонке с тридецилатом холестерина от обратной температуры: бутанол-1 (▲), 2-метилпропанол-1 (■), бутанол-2 (●)

На основании значений удельных объемов удерживания изомеров бутанола, полученных газохроматографическим методом, рассчитывали коэффициенты активности сорбатов при бесконечном разбавлении [5]:

$$\gamma^\infty = \frac{RT}{V_g^T P^0 M} - \frac{P^0 B_{22}}{RT}, \quad (2)$$

где P^0 – давление насыщенного пара сорбата при температуре колонки T ; M – молекулярная масса мезогена; B_{22} – второй вириальный коэффициент немезогена. Расчет давления насыщенного пара сорбатов проводили по уравнению Антуана, значения констант которого приведены в [15]. Вторые вириальные коэффициенты определяли по уравнению Ветере [16].

Для учета неидеальности газовой фазы в рассчитанную по уравнению (2) величину коэффициента активности вводят поправки, учитывающие как летучесть сорбата, так и неидеальность его взаимодействия с газом-носителем [17]. Согласно литературным данным [18], ошибки, связанные с корректировкой коэффициентов активности на взаимодействие паров сорбата и газа-носителя, не превышают 4 – 5 % от измеряемой величины, и в настоящей работе не учитывались.

Температурные зависимости логарифмов предельных коэффициентов активности изомеров бутанола в растворах с тридецилатом холестерина приведены на рис. 2. В изученных системах полярный сорбат – жидкий кристалл наблюдается положительное отклонение от идеальности, усиливающееся при переходе от изотропной фазы к холестерической и смектической. Тенденции изменения $\ln \gamma^\infty$ сорбатов являются общими для каждой из фаз: линейная зависимость от температуры в пределах одной фазы и наличие дискретности при температурах фазовых переходов. Указанная закономерность может быть обусловлена уменьшением свободы вращательного движения и числа возможных конформаций молекул немезогенов при понижении температуры. Установлено, что коэффициенты активности спиртов изменяются от низких значений для бутанола-2 и 2-метилпропанола-1 до сравнительно высокого значения для бутанола-1. Вероятно, геометрически анизотропные молекулы бутанола-1 встраиваются в жидкокристаллические структуры тридецилата холестерина со значительными потерями энтропии, что не благоприятствует их растворимости.

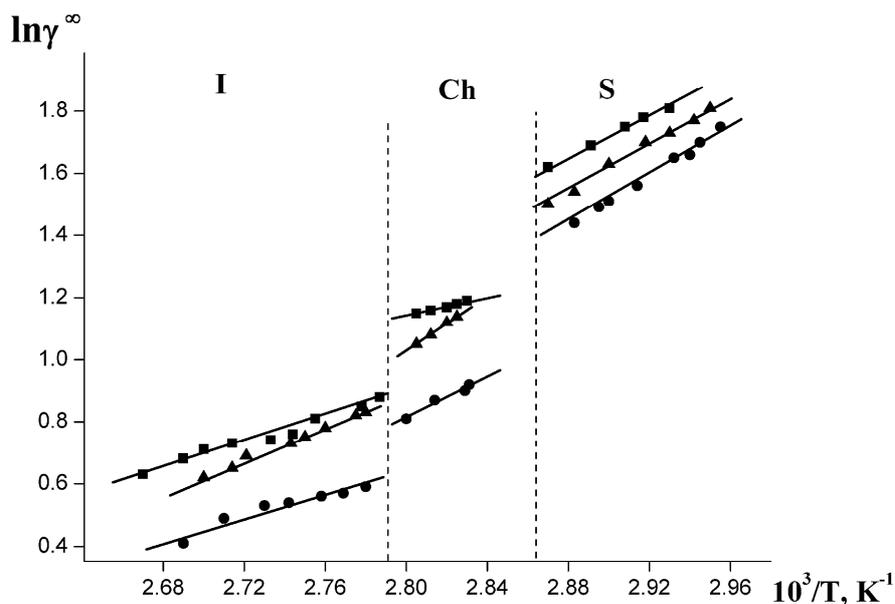


Рис. 2. Зависимости логарифмов предельных коэффициентов активности бутанола-1 (■), 2-метилпропанола-1 (▲) и бутанола-2 (●) в тридецилате холестерина от обратной температуры

Зависимости коэффициентов активности изомеров бутанола от концентрации бинарных смесей с тридецилатом холестерина, рассчитанные по данным тензиметрического эксперимента [10] и полученные методом ОГХ при бесконечном разбавлении, приведены на рис. 3.

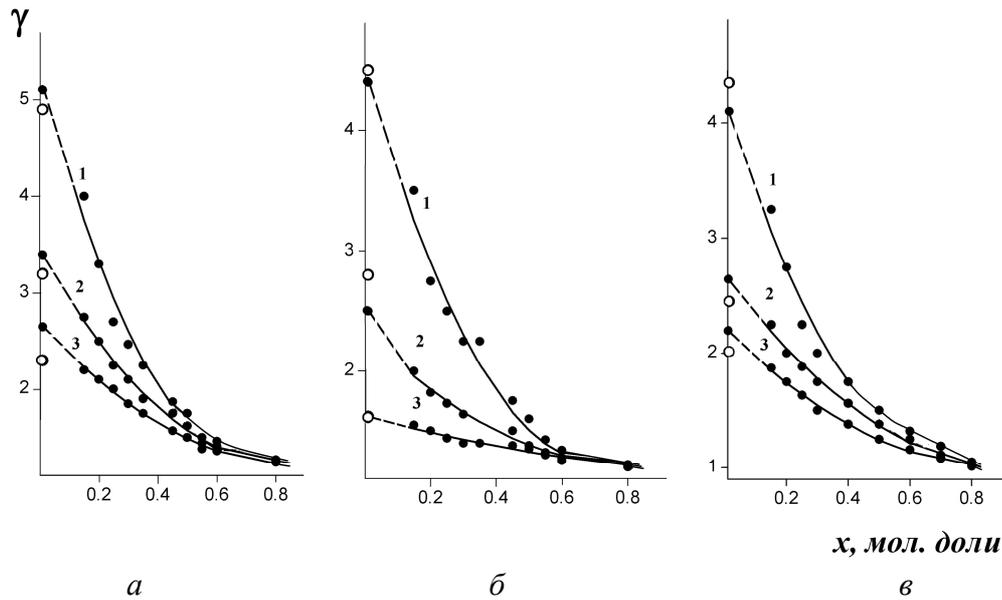


Рис. 3. Зависимости коэффициентов активности бутанола-1 (а), 2-метилпропанола-1 (б), бутанола-2 (в) от концентрации немезогенов в бинарных системах с тридецилатом холестерина при 344 К (1); 355 К (2) и 368 К (3):
 ○ – результаты ОГХ, ● – тензиметрические измерения

Коэффициенты активности спиртов при различных составах систем мезоген – немезоген, полученные тензиметрическим методом, были аппроксимированы уравнением

$$\gamma = a+bx+cx^2, \tag{3}$$

где x – концентрация изомера бутанола в бинарной смеси с тридецилатом холестерина (мол. доли). Значения коэффициентов уравнения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов уравнения (2) ($R \geq 0.972$)

Сорбаты	а	-b	с
		Т = 344 К	
Бутанол-1	5,26	11,22	7,92
2-Метилпропанол-1	4,52	9,45	6,85
Бутанол-2	4,16	8,27	5,68
		Т=355 К	
Бутанол-1	3,45	5,46	3,40
2-Метилпропанол-1	2,54	2,80	1,78
Бутанол-2	2,68	3,59	1,92
		Т= 368 К	
Бутанол-1	2,69	3,38	1,94
2-Метилпропанол-1	1,63	0,76	0,30
Бутанол-2	2,23	2,76	1,57

Для сравнения результатов статического и динамического методов была проведена экстраполяция γ спиртов при конечных концентрациях на бесконечное разбавление. Полученные значения коэффициентов активности изомеров бутанола при температурах существования смектической, холестерической и изотропной фаз жидкого кристалла, представлены в табл. 2. Установлено, что в изученных системах ошибка экстраполяции из концентрационного интервала на область бесконечного разбавления составляет не более 9 % от значений предельных коэффициентов активности. Подобное отклонение действительных и расчетных коэффициентов активности вполне допустимо для систем, где предельные коэффициенты активности не превышают двух-трех десятков [5]. Анализ данных таблицы позволяет сделать заключение, что величины коэффициентов активности, измеренные динамическим методом, хорошо согласуются с результатами их определения по давлению насыщенного пара над растворами.

Таблица 2

Коэффициенты активности изомеров бутанола в бинарных системах с тридецилатом холестерина, полученные газохроматографическим (γ^∞) и тензиметрическим (γ) методами

Сорбаты	γ^∞			γ		
	T=344 К	T=355 К	T= 368 К	T=344 К	T=355 К	T= 368 К
Бутанол-1	4,9	3,2	2,3	5,1	3,4	2,6
2-Метилпропанол-1	4,5	2,8	1,6	4,4	2,5	1,6
Бутанол-2	4,3	2,5	2,0	4,1	2,6	2,2

Приведенные результаты свидетельствуют об отсутствии влияния инертной подложки на свойства граничных слоев жидкого кристалла, проявляющего смектический и холестерический мезоморфизм, а также доказывают правомочность использования метода ОГХ при корректных условиях проведения эксперимента для исследования указанных мезоморфных фаз.

Список литературы

1. Witkiewicz Z., Osszudtowski J., Repelewicz M. // J. Chromatogr. A. 2005. Vol. 1062. P. 155 – 174.
2. Суворов А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. С. 44.
3. Jackowski A. // J. Chem. Thermodyn. 1988. Vol. 20. P. 721.
4. Peterson H. T., Martire D. E., Lindner W. // J. Phys. Chem. 1972. Vol. 76. № 4. P. 596.
5. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Балашова И. М., Пукинский И. Б. // Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.
6. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В., Дмитриева Г. В. // Успехи химии. 1981. Т. 1. Вып. 5. С. 943.
7. Онучак Л. А., Кудряшов С. Ю., Аконова О. Б., Колесова А. А. // ЖФХ. 2004. Т. 78. С. 2075.
8. Shillcock I. M., Price G. J. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 16405.
9. Molga E., Stecki J. // J. Chem. Thermodyn. 1977. Vol. 9. P. 79.
10. Крестов А. Г. Тензиметрия систем: тридецилат холестерина – изомеры бутанола при 298 – 368 К : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново : ИХНР РАН, 1983. 24 с.

- ~~~~~
11. *Vill V.* Liq. Cryst. Database of Liquid Crystalline Compounds for Personal Computers, Hamburg, LC Publisher Cmbh, 2004. Version 4.5.
 12. *Littlewood A. B., Phillips C. S. G., Price D.T.* // J. Chem. Soc. 1955. № 5. P. 1480.
 13. *Нестеров А. Е.* Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев : Наукова думка, 1988. 184 с.
 14. *Томилини М. Г., Пестов С. М.* Свойства жидкокристаллических материалов. СПб. : Политехника, 2005. 295 с.
 15. *Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А.* Термохимия парообразования органических веществ. М. : Наука, 1981. 215 с.
 16. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л. : Химия, 1972. 591 с.
 17. Руководство по газовой хроматографии / под ред. Э. Лейбниц, Х. Г. Штруппе. М. : Мир, 1988. Ч. II. 508 с.
 18. *Гольберт К. А., Вигдергауз М. С.* Введение в газовую хроматографию. М. : Химия, 1990. 352 с.

Поступила в редакцию 29.09.2010 г.