

УДК 543.544

Д. С. Фокин, С. А. Кувшинова, В. А. Бурмистров, С. В. Блохина, О. И. Койфман*

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СЕЛЕКТИВНОСТЬ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ КАК
СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**THERMODYNAMIC PROPERTIES AND SELECTIVITY
OF HIGH-TEMPERATURE LIQUID CRYSTALS AS STATIONARY PHASES
FOR GAS CHROMATOGRAPHY**

Ивановский государственный химико-технологический университет,
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. E-mail: burmistrov@isuct.ru

*Институт химии растворов Российской академии наук,
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

Методом газовой хроматографии изучено удерживание изомеров ксилола, крезола, метиланизола, толуидина и лутидина с использованием стационарных фаз на основе 4-[4-цианофенил]-N-[4-(6-гидроксигексилокси)бензильден]анилина (I) и 4-цианфенилового эфира 4-[4'-(2-гидроксиэтилокси)фенилазо]коричной кислоты (II). Предложена термодинамическая трактовка структурной селективности нематической фазы мезогенов.

The retention of xylene, cresol, methylanisol, toluidine and lutidine isomers by 4-[4-cyanophenyl]-N-[4-(6-hydroxyhexyloxy)benzyliden]aniline (I) and 4-cyanophenyl ester of 4-[4'-(2-hydroxyethyloxy)phenylazo]cinnamic acid (II) has been studied by gas chromatography. The thermodynamic interpretation of the nematic phase structural selectivity was proposed.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, изомеры, термодинамические свойства, селективность, газовая хроматография.

Keywords: liquid crystals, isomers, thermodynamic properties, selectivity, gas chromatography.

Высокотемпературные жидкие кристаллы успешно применяются для разделения структурных изомеров и производных полициклических ароматических углеводородов, стероидов, гербицидов и т. д. Использование обычных неподвижных фаз, подобных кабельному маслу, апиезону, полиэтиленгликолю, не позволяет осуществить полного разделения вышеуказанных соединений [1]. В связи с этим поиск мезоморфных неподвижных фаз с высокой специфической селективностью и широким спектром действия, а также изучение их сорбционных свойств является актуальной проблемой физической химии жидких кристаллов.

Одним из основных требований, предъявляемым к жидким кристаллам, используемым в качестве неподвижных фаз, является их высокая термостойкость, широкий интервал существования мезоморфного состояния и наличие нескольких типов мезофаз [2].

Исходя из этого в настоящей работе нами была исследована возможность использования 4-[4-цианофенил]-N-[4-(6-гидроксигексилокси)бензилиден]анилина (I) и 4-цианфенилового эфира 4-[4'-(2-гидроксиэтилокси)фенилазо]коричной кислоты (II) как стационарных фаз в газовой хроматографии.

Экспериментальная часть

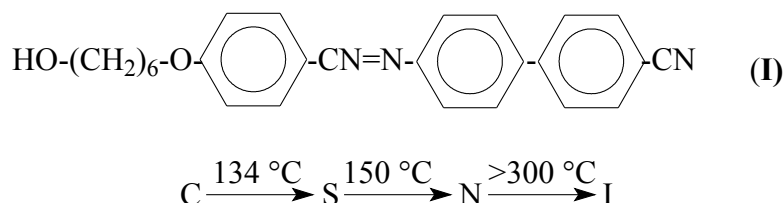
Мезогены синтезировали, очищали и исследовали по методикам, приведенным в работах [3, 4].

Времена удерживания измеряли на газовом хроматографе «Chrom-5» в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектором и гелием в качестве газа-носителя. Мезогены (9,95 мас. %) наносили на твердый носитель Chromaton N-AW (0,40 – 0,63) путем упаривания из раствора этилового эфира. Полученным сорбентом под вакуумом заполняли металлические колонки размером 1м×3мм. Каждую колонку кондиционировали в течение 6 ч при максимальной температуре опыта. «Мертвое» время колонки определяли по метану. Использовали шприц объемом 1 мкл («Hamilton», Швейцария). Времена удерживания регистрировали интегратором ИТ – 2 с погрешностью не более 0,01 с; при этом отклонение в пяти параллельных опытах от среднего значения не превышало 0,5 %. Погрешность определения термодинамических величин составляла не более 5 %.

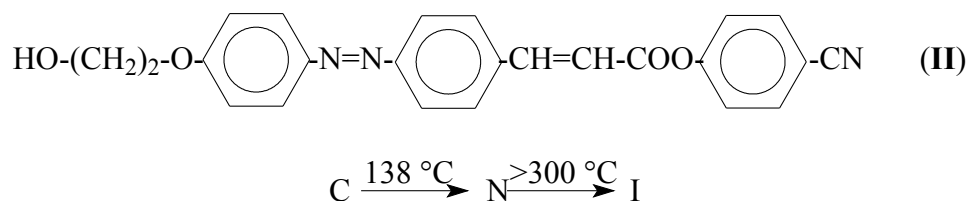
Дифференциальные молярные энтальпии и энтропии растворения сорбатов рассчитывали по методике [5].

Результаты и их обсуждение

В работе исследовались нематические жидкие кристаллы следующей структуры: 4-[4-цианофенил]-N-[4-(6-гидроксигексилокси)бензилиден]анилин



4-цианфениловый эфир 4-[4'-(2-гидроксиэтилокси)фенилазо]коричной кислоты



На основании проведенного газохромаграфического эксперимента были рассчитаны удельные удерживаемые объемы (V_g) тестовых пар немезоморфных сорбатов (*n*- и *m*-ксилолы, *n*- и *m*-крезолы, 3,4- и 3,5-лутидины, *n*- и *m*-метиланизолы, *n*- и *m*-толуидины), выбранных с учетом температурного интервала существования нематической фазы

исследуемых жидких кристаллов. Зависимости $\ln V_g$ от обратной температуры колонки для мезогенов (I) и (II) представлены на рис. 1.

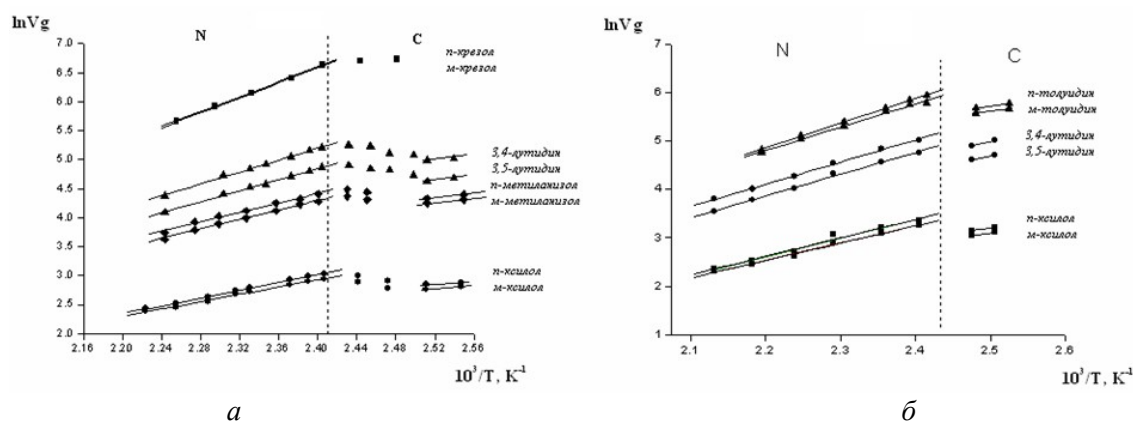


Рис. 1. Зависимости $\ln V_g$ от обратной температуры колонки: а – для мезогена (I); б – для мезогена (II)

В пределах нематической фазы исследуемых жидких кристаллов наблюдается постепенное уменьшение удерживаемых объемов сорбатов с ростом температуры и скачкообразное изменение при фазовых переходах. Температуры фазовых переходов, найденные газохроматографическим методом и определенные нами ранее методами поляризационной термомикроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии [3, 4], хорошо согласуются между собой.

Для оценки структурной селективности нематической фазы мезогенов (I) и (II) рассчитывали отношение приведенных времен удерживания пар пространственных изомеров $\alpha = \tau_1/\tau_2$. В табл. 1 представлены максимальные значения α для нематического состояния исследуемых жидких кристаллов.

Таблица 1

Максимальные значения структурной селективности

Сорбаты	t °C		α	
	Стационарная фаза (I)		Стационарная фаза (II)	
<i>n</i> -, <i>m</i> -ксилолы	145,4	1,09	163,6	1,18
<i>n</i> -, <i>m</i> -метиланизолы	166,8	1,15	–	–
3,4-, 3,5 лутидины	145,1	1,44	151,8	1,31
<i>n</i> -, <i>m</i> -крезолы	100,2	1,12	–	–
<i>n</i> -, <i>m</i> -толуидины	–	–	141,1	1,16

На рис. 2 представлены зависимости структурной селективности α от температуры колонки для исследуемых соединений.

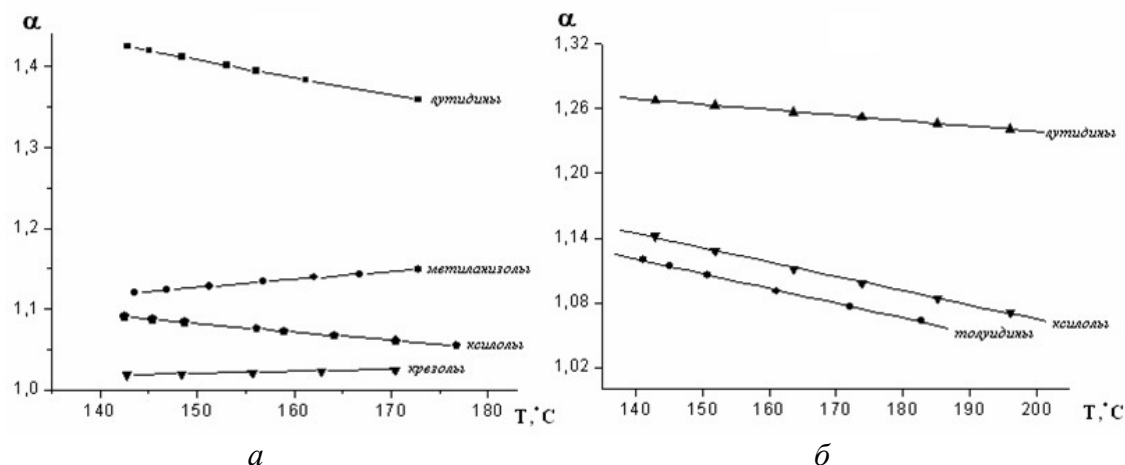
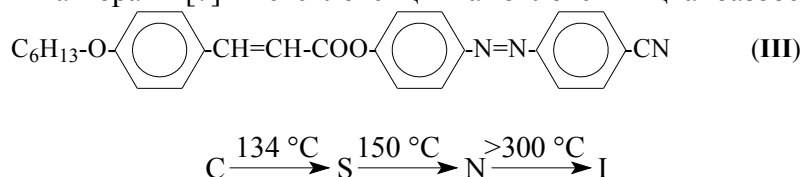


Рис. 2. Зависимости коэффициентов селективности α от температуры колонки:
 а – для соединения (I); б – для соединения (II)

Селективность стационарных фаз для газожидкостной хроматографии на основе трициклических высокотемпературных жидких кристаллов исследовалась ранее многими авторами [6 – 8].

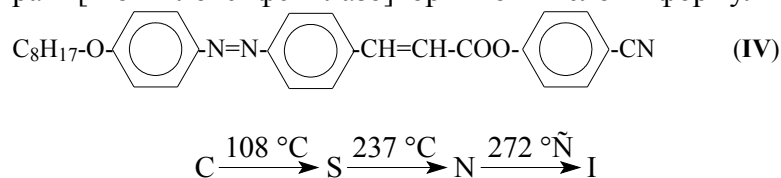
Сорбент на основе мезоморфного бис[(4-децилоксифенилоксикарбонил)салицилаль-N-додецилимин]ата меди имеет коэффициент структурной селективности разделения *n*- и *m*-ксилолов 1,04 [6].

Изученный авторами [7] 4-гексилоксицианнамоилокси-4'-цианоазобензол формулы:

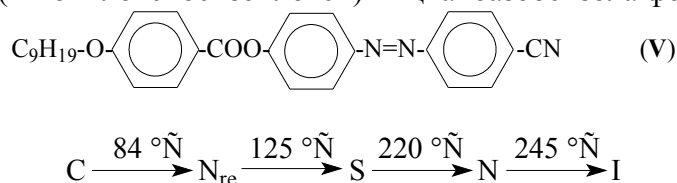


обладает высокими значениями коэффициента структурной селективности для полиароматических соединений со средними и высокими значениями температур кипения (для α - и β -нафтолов $\alpha = 1,34$; для фенантрена и антрацена $\alpha = 1,14$), в то время как для низкокипящих изомеров ксилола структурная селективность невелика ($\alpha = 1,05$).

В работе [8] выполнена оценка структурной селективности мезофаз 4-цианофенилового эфира 4-[4-октилоксифенилазо]коричной кислоты формулы:



и реентрантного 4-(4-нонилоксибензоилокси)-4'-цианоазобензола формулы:



Показано, что соединение (IV) проявляет низкую структурную селективность (для *n*- и *m*-метиланизолов $\alpha = 1,12$; для антрацена и фенантрена $\alpha = 1,06$); несколько выше этот показатель для реентрантного жидкого кристалла (V) (для *n*- и *m*-ксилолов $\alpha = 1,11$; для *n*- и *m*-метиланизолов $\alpha = 1,17$; для антрацена и фенантрена $\alpha = 1,12$).

Анализ полученных нами результатов (табл. 1) показывает, что, селективность супрамолекулярных жидких кристаллов (I, II) значительно выше, чем у «классических» мезогенов (III, IV, V) [6 – 8]. По-видимому, это может быть связано с различиями в надмолекулярной структуре исследуемых соединений. В условиях преимущественной диполь-дипольной ассоциации «классических» жидких кристаллов (III, IV, V) алифатические заместители образуют обширные зоны с низкой ориентационной упорядоченностью, преимущественное растворение в которых структурных изомеров не может обеспечить высокой структурной селективности. В случае супрамолекулярных жидких кристаллов (I, II) сильные специфические взаимодействия между протоно- и электронодонорными терминальными заместителями приводят к кардинальному изменению природы ассоциативных процессов в мезофазе – от антипараллельной диполь-дипольной – к специфической параллельной, что является причиной снижения флуктуационного свободного объема, существенного ограничения подвижности алифатических фрагментов, увеличения их ориентационной упорядоченности [9, 10] и нивелирования последней в пределах нематической фазы. Такой эффект обеспечивает усиление стерических ограничений со стороны жидкокристаллической матрицы на встраивание структурных изомеров и, как следствие, увеличение селективности мезофазы.

Поскольку селективность жидкокристаллических стационарных фаз кроме параметра порядка зависит еще и от природы межмолекулярного взаимодействия в системе мезоген – сорбат, нами были проанализированы термодинамические параметры растворения немезогенов в нематической фазе соединения (II) (табл. 2, рис. 3). Значения коэффициентов активности γ^∞ , обладая очень высокой специфичностью, отражают особенности межмолекулярного взаимодействия растворенного вещества и растворителя, тонкие различия в химических свойствах и строении молекул компонентов раствора [11]. Наличие структурной упорядоченности в нематической фазе делает растворимость *n*-изомеров благоприятнее по сравнению с растворимостью *m*-изомеров, что обуславливает бóльшие значения γ^∞ и H^∞ *m*-изомеров (табл. 2).

Таблица 2

Термодинамические параметры растворения структурных изомеров в нематической фазе соединения (II) при бесконечном разбавлении (T=443 К)

Сорбаты	γ^∞	ΔH^∞ , кДж/моль	ΔS^∞ , Дж/мольК	H^E , кДж/ моль	S^E , Дж/мольК	ΔH^∞ , кДж/моль
<i>m</i> -ксилол	2,64	-33,5	-83,7	3,68	0,24	-39,8
<i>n</i> -ксилол	2,31	-33,4	-82,3	3,46	0,86	-39,0
<i>m</i> -толуидин	1,32	-45,6	-105,3	3,47	5,53	–
<i>n</i> -толуидин	1,24	-45,2	-103,7	3,18	5,39	–
3,5-лутидин	1,51	-42,2	-93,9	2,19	1,51	–
3,4-лутидин	1,42	-43,0	-95,5	1,93	1,42	–

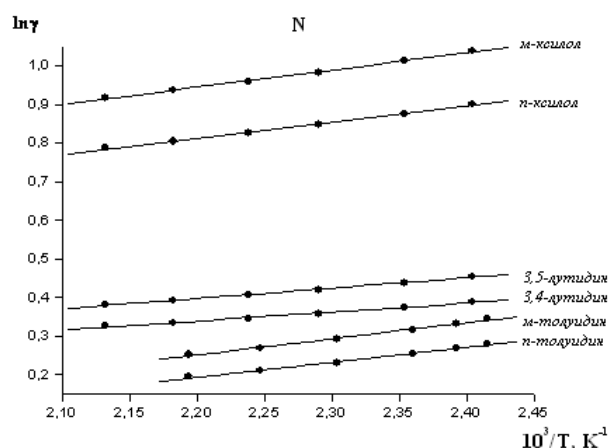


Рис. 3. Зависимости коэффициентов активности γ^∞ соединения (II) от обратной температуры

Представляет интерес сравнить значения парциальных мольных энтальпий растворения ксилолов в нематических фазах соединений (II) и (III). Эти мезогены являются структурными аналогами (оба трициклические, содержат полярную группу –CN и мостиковые группы –N=N– и –CH=CH–COO–), однако вещество (III) не является супрамолекулярным, т. к., вследствие отсутствия гидроксильной группы в алкильном терминальном заместителе, не проявляет способности к сильным специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Анализ полученных данных (табл. 2) показывает, что структурная селективность разделения слабополярных «инертных» ксилолов определяется в основном энтропийным вкладом, обусловленным существенными отличиями в проявлении стерического эффекта при растворении в жидком кристалле, алифатические заместители которых «свободны» (соед. III) и связаны Н-связями (соед. II). Эти тенденции в основном сохраняются при растворении электронодонорных изомерных лутидинов, что вызвано, очевидно, участием протонодонорных гидроксильных групп в специфических когезионных взаимодействиях жидкокристаллической фазы. В то же время, наличие амфипротонного гидроксила в молекулах *n*- и *m*-крезолов обеспечивает возможность взаимодействия с обоими активными терминальными заместителями мезогенов, что приводит к нивелированию термодинамических параметров сорбции изомеров и снижению структурной селективности.

Проведенные исследования позволили установить, что использование супрамолекулярного фактора структурной селективности и формирование цепочечных наноструктур позволяет достичь высоких коэффициентов селективности, используя жидкокристаллические стационарные фазы на основе соединений (I и II). Эти фазы продемонстрировали высокую селективность при газохроматографическом разделении позиционных изомеров ксилола, крезоло, метиланизолола и лутидина. Использование трициклических супрамолекулярных жидких кристаллов дает возможность эффективно анализировать и более высококипящие изомеры.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 20 «Создание и совершенствование эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» и гранта РФФИ 09-03-00556а.

Список литературы

1. *Sakagami S., Nakamiro M.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. Vol 57. № 7. P. 1157 – 1158.
2. *Ногаре С. Д., Джусвет Р. С.* Газожидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966. 472 с.
3. Патент РФ № 2323208. 4-Цианфениловый эфир 4[4'(2-гидроскиэтилокси) фенилазо]коричной кислоты, проявляющий свойства жидкокристаллической стационарной фазы для газовой хроматографии / *Бурмистров В. А. и др.* Опубл. 27.04.2008. Бюл. № 12.
4. *Фокин Д. С. и др.* // Тез. докл. V Междунар. научн. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологии, техники и медицины» (Иваново, 23 – 26 сентября 2008 г.). Иваново, 2008. С. 305.
5. *Лейбниц Э., Штруппе Х. Т.* Руководство по газовой хроматографии. М.: Мир, 1988. 510 с.
6. *Крестов А. Г., Блохина С. В., Галяметдинов Ю. Г. и др.* // ЖФХ. 1993. Т. 67. № 1. С. 151 – 154.
7. *Блохина С. В., Майдаченко Г. Г., Шарипова А. В. и др.* // ЖАХ. 2001. Т. 56. № 8. С. 825 – 829.
8. *Лобанова С. А., Щербакова О. А., Койфман О. И., Бурмистров В. А.* // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1989. Т. 32. Вып. 6. С 105 – 108.
9. *Бурмистров В. А. и др.* // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 1. С. 142 – 145.
10. *Бурмистров В. А. и др.* // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 9. С. 1709 – 1712.
11. *Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Балашова И. М.* Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.

Поступила в редакцию 03.02.2009 г.

D.S. Fokin, S.A. Kuvshinova, V.A. Burmistrov, S.V. Blokhina, O.I. Koifman

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, F.Engels prospect, 7, 153000, Ivanovo, Russian Federation.

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

Сведения об авторах

1. Фокин Денис Сергеевич, 153027 г. Иваново, ул. 7-я Санаторная, д. 29, кв. 83, тел. (4932) 33-27-09.
2. Кувшинова Софья Александровна, 15300 г. Иваново, ул. 10 Августа, д. 42, кв. 50, тел. (4932) 41-61-12.
3. Бурмистров Владимир Александрович, 153012 г. Иваново, ул. Суворова, д. 42, кв. 67, тел. (4932) 41-66-93, e-mail: burmistrov@isuct.ru
4. Блохина Светлана Витальевна, 153002 г. Иваново, ул. Калинина, д. 12, кв. 15, тел. (4932) 35-15-45.
5. Коифман Оскар Иосифович, 15300 г. Иваново, пр. Ленина, д. 11, кв. 59, тел. (4932) 30-73-46.