

УДК 543.544

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

**БИНАРНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНИМИНОВОГО ДЕНДРИМЕРА
И *n*-*n*-ПЕНТИЛОКСИ-*n*'-ЦИАНОБИФЕНИЛА
II. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ *n*-АЛКАНОВ И *n*-АЛКАНОЛОВ
ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ РАЗБАВЛЕНИИ**

**BINARY LIQUID CRYSTALLINE SYSTEMS COMPOSED
OF POLY(PROPYLENE IMINE) DENDRIMER
AND *p*-*n*-PENTYLOXY-*p*'-CYANOBIPHENYL
II. THERMODYNAMICS OF DISSOLUTION OF *n*-ALKANES
AND *n*-ALKANOLS AT INFINITE DILUTION**

Российская академия наук, Институт химии растворов
153045 Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: svb@isc-ras.ru
*Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

*Методом обращенной газовой хроматографии исследована термодинамика растворения *n*-алканов и *n*-алканолов в бинарных сорбентах на основе жидкокристаллического полипропилениминового дендримера и нематического *n*-*n*-пентилокси-*n*'-цианобифенила. Зависимости коэффициентов активности сорбатов от состава композиционных сорбентов проявляют минимум. Соотношения между термодинамическими функциями растворения сорбатов в индивидуальном дендримере и бинарных неподвижных фазах позволили прийти к заключению, что отклонение от идеальности в изученных системах определяется конкурирующим действием энтальпийной и энтропийной составляющих энергии Гиббса. Неаддитивный характер взаимодействий в системе сорбент – сорбат объясняется возникновением микродоменной нематической структуры.*

Ключевые слова: *обращенная газовая хроматография, жидкокристаллический полипропилениминовый дендример, нематический *n*-*n*-пентилокси-*n*'-цианобифенил, термодинамика сорбции, коэффициент активности.*

*Thermodynamics of solution of *n*-alkanes and *n*-alkanols in the binary sorbents composed of the liquid crystalline poly(propylene imine) dendrimer and nematic *p*-*n*-pentyloxy-*p*'-cyanobiphenyl has been studied by inverse gas chromatography. Dependences of the activity coefficients of the solutes on composition of the sorbents are revealed to exhibit the minimum. Thermodynamic solute – sorbent compatibility characterized by the activity coefficients of the solutes is dependent on the sorbent composition; namely, it is controlled by counterbalancing of the enthalpy or entropy factors. The non-additive mode of the solute – sorbent interaction is explained by arising of the microdomain nematic structure enclosed in the columnar structure of the dendrimer.*

Key words: inverse gas chromatography, liquid crystalline poly(propylene imine) dendrimer, nematic *p-n*-pentyloxy-*p'*-cyanobiphenyl, thermodynamics of solution, activity coefficient.

Для определения физико-химических и термодинамических параметров систем газ – жидкость и газ – твердое тело широко используется метод ОГХ. Динамический метод ОГХ при корректных условиях проведения опыта дает точную термодинамическую информацию о равновесии в системе сорбент – сорбат при бесконечном разбавлении, что доказано путем сравнения с экспериментами в статических условиях [1]. Теоретическое обоснование применимости данного метода для определения термодинамических параметров растворения органических веществ в каламитных жидких кристаллах дано в серии работ Мартире с сотрудниками, например [2]. Метод ОГХ интенсивно используется также для изучения физико-химических свойств полимеров [3]. Однако, работы по исследованию неподвижных фаз на основе жидкокристаллических полимеров немногочисленны [4]. Переходя к рассмотрению 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 касаются аморфных и жидкокристаллических представителей этого класса веществ [6, 7]. Эмпирическая интерпретация механизма распознавания геометрии растворенных веществ алкильными цепями сверхразветвленных полимеров, основанная на стерических эффектах, дана в работе [8]. Последующие исследования показали, что введение стержнеобразных мезогенов в гибкие алкильные радикалы высокомолекулярных соединений не приводит к увеличению сорбционной избирательности, что связано с изоляцией внутренних областей макромолекул вследствие усиления взаимодействия между концевыми заместителями [9].

Цель настоящей работы состояла в определении методом ОГХ термодинамических параметров растворения *n*-алканов и *n*-спиртов в колончатой и изотропной фазах бинарных систем полипропилениминовый дендример второй генерации – нематический *p-n*-пентилокси-*p'*-цианобифенил и выявления закономерностей их изменения в зависимости от фазового состояния, температуры и концентрации компонентов.

Методика проведения эксперимента приведена в первой части настоящей статьи.

Результаты и обсуждение

Исследуемые системы низкомолекулярный сорбат – полипропилениминовый дендример относятся к растворам с сильно различающимися по размерам молекулами. Поэтому, согласно рекомендациям [10], коэффициент активности был заменен более фундаментальным отношением $(a_1/w_1)^\infty$, который рассчитывали по уравнению

$$\ln(a_1/w_1)^\infty = \ln \frac{273.2R}{V_g^T p_1^0 M_1} - \frac{p_1^0}{RT} (B_{11} - V_1),$$

где a_1 , w_1 – активность и масса сорбата; p_1^0 – давление насыщенного пара сорбата при температуре колонки; B_{11} , V_1 – второй вириальный коэффициент и молярный объем сорбата; M_1 – молекулярная масса сорбата. Вторые вириальные коэффициенты *n*-алканов рассчитывали по уравнению Ветере¹³.

Избыточные парциальные энтальпии ΔH_1^∞ и энтропии ΔS_1^∞ сорбатов в предположении их независимости от температуры определяли по уравнению $\ln(a_1/w_1)^\infty = f(1/T)$.

Парциальные мольные энтальпии ΔH^∞ и энтропии ΔS^∞ растворения сорбатов вычисляли по уравнениям

$$\begin{aligned} \Delta H_s &= -R \ln V_g^T / d(1/T) \\ \Delta S_s &= \Delta S_1^\infty - (\Delta H_1^\infty - \Delta H_s) / T \end{aligned}$$

Процесс растворения паров сорбата в жидком сорбенте может быть представлен как последовательность двух стадий: конденсация паров с образованием жидкой фазы и ее растворение в сорбенте с образованием бесконечно разбавленного раствора. С использованием значений H^E и ΔH^∞ находили энтальпии испарения чистых сорбатов:

$$\Delta H_v = \Delta H_1^\infty - \Delta H_s$$

Коэффициенты активности при бесконечном разбавлении $(a_1/w_1)^\infty$, парциальные (ΔH^∞ , ΔS^∞), избыточные (H^E ; S^E , G^E) функции растворения и энтальпии испарения ($\Delta_{vap}H$) в колончатой и изотропной фазах полипропиленминового дендримера приведены в табл. 1, 2. Сравнение экспериментальных значений энтальпий испарения сорбатов ΔH_v с рассчитанными по соотношению Ватсона [11] величинами ΔH_v^* демонстрирует надежность полученных в настоящей работе термодинамических характеристик. Значения относительных погрешностей термодинамических параметров при доверительном интервале 95 % равны: $(a_1/w_1)^\infty - 1,5\%$; ΔH_s , $\Delta H_1^\infty - 3,2\%$; ΔS_s , $\Delta S_1^\infty - 3,6\%$.

Типичные зависимости логарифма коэффициентов активности *n*-алканов от обратной температуры для сорбента II приведены на рис. 1. Закономерности изменения $(a_1/w_1)^\infty$ для всех изученных сорбентов имеют общую тенденцию: линейная зависимость коэффициентов активности от температуры в пределах жидкокристаллической и изотропной фаз и наличие дискретности при температуре просветления.

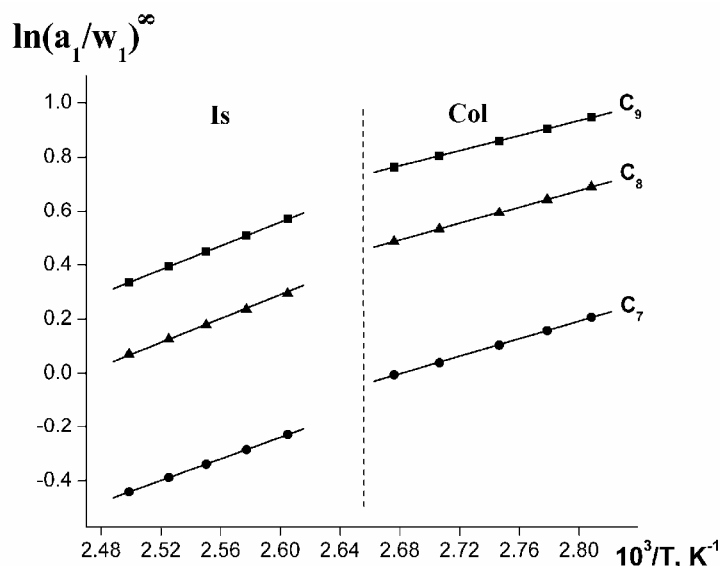


Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициентов активности *n*-алканов (C7 – C9) от обратной температуры при бесконечном разбавлении на сорбенте II

Таблица 1

Термодинамические параметры растворения n -алканов C_nH_{2n+2} в колончатых и изотропных фазах сорбентов G2 и I – III при бесконечном разбавлении

Sorbent	n	$(a_1/w_1)^\infty$	ΔH_s	ΔS_s	ΔH_1^∞	ΔS_1^∞	ΔH_v	ΔH_v^*
G2	Col (T=364 K)							
	7	2,3	-22,6	-69,8	10,8	22,7	33,4	32,2
	8	2,7	-27,9	-85,7	10,4	20,4	38,3	38,1
	9	2,9	-32,1	-97,9	10,5	20,1	42,6	41,4
	I (T=390 K)							
	7	2,0	-15,8	-45,2	16,5	36,6	32,3	30,3
	8	2,2	-22,3	-62,6	14,5	30,6	36,8	35,1
	9	2,5	-28,6	-79,6	12,2	23,7	40,8	39,5
	I	Col (T=364 K)						
7		1,6	-15,6	-46,9	17,8	44,8	33,4	32,2
8		2,2	-20,6	-63,3	17,7	41,8	38,3	36,9
9		2,6	-28,0	-84,7	14,6	32,3	42,6	41,4
I (T=390 K)								
7		1,1	-12,4	-32,2	19,9	50,7	32,4	30,3
8		1,5	-17,2	-47,3	19,8	47,6	37,0	35,1
9		1,8	-21,2	-59,2	19,6	45,6	40,8	39,5
II		Col (T=364 K)						
	7	1,1	-19,5	-54,5	13,6	36,5	33,1	32,2
	8	1,8	-25,3	-74,5	12,7	29,9	38,0	36,9
	9	2,4	-30,8	-91,7	11,4	24,2	42,2	41,4
	I (T=390 K)							
	7	0,7	-15,8	-37,2	16,6	45,1	32,3	30,3
	8	1,2	-19,4	-51,5	17,6	43,3	36,9	35,1
	9	1,6	-22,6	-61,9	18,3	42,9	40,9	39,5
	III	Col (T=364 K)						
7		2,4	-17,0	-53,9	16,2	37,0	33,1	32,2
8		3,5	-25,6	-80,8	12,5	23,8	38,1	38,1
9		4,0	-33,2	-102,6	9,1	13,6	42,3	41,4
I (T=390 K)								
7		1,7	-10,9	-32,5	21,3	50,1	32,2	30,3
8		2,5	-17,9	-53,5	19,1	41,4	37,0	35,1
9		3,1	-27,3	-79,5	13,6	25,6	41,0	39,5

Примечание: Значения энтальпий представлены в кДж/моль, энтропий – Дж/мольК.

Таблица 2

Термодинамические параметры растворения *n*-алканолов $C_nH_{2n+1}OH$ в колончатых и изотропных фазах сорбентов G2 и I – III при бесконечном разбавлении

Сорбент	n	$(a_1/w_1)^\infty$	ΔH_s	ΔS_s	ΔH_1^∞	ΔS_1^∞	ΔH_v	ΔH_v^*	
G2	Col (T=364 K)								
	5	3,3	-43,3	-129,5	9,0	14,6	52,3	48,6	
	6	3,5	-49,2	-146,0	8,6	13,2	57,8	54,7	
	7	3,6	-51,4	-152,4	10,7	18,7	62,1	55,7	
	8	3,9	-56,8	-167,8	5,1	2,7	61,9	59,9	
	I (T=390 K)								
	5	2,7	-32,0	-89,4	8,8	14,4	40,8	45,9	
	6	2,9	-39,2	-108,4	7,7	10,9	46,9	52,0	
	7	3,0	-46,9	-128,2	8,6	13,0	55,5	53,3	
	8	3,1	-51,5	-140,2	12,8	23,4	64,3	57,5	
	I	Col (T=364 K)							
		5	3,1	-38,1	-115,9	11,3	19,7	49,3	48,6
6		3,9	-45,7	-136,9	8,1	10,9	53,8	54,7	
7		3,8	-49,3	-146,4	11,3	19,9	60,5	55,7	
8		3,5	-56,0	-164,4	7,9	11,3	63,9	59,9	
I (T=390 K)									
5		2,7	-30,1	-85,5	16,6	34,2	46,7	45,9	
6		2,9	-35,0	-98,8	16,4	33,2	51,5	52,0	
7		2,8	-40,2	-111,7	15,2	30,1	55,3	53,3	
8		2,5	-43,9	-120,0	15,1	31,1	58,9	57,5	
II		Col (T=364 K)							
		5	2,8	-36,9	-126,8	12,3	25,4	49,3	48,6
	6	2,8	-43,7	-129,6	10,0	18,0	53,8	54,7	
	7	2,6	-51,2	-148,5	9,0	17,0	60,3	55,7	
	8	2,7	-53,7	-155,6	10,0	19,3	63,7	59,9	
	I (T=390 K)								
	5	1,9	-18,8	-53,6	27,9	66,2	46,7	45,9	
	6	2,2	-34,1	-94,4	17,6	38,5	51,8	52,0	
	7	2,1	-45,7	-123,4	11,7	23,8	57,4	53,3	
	8	2,2	-50,2	-135,2	8,7	16,0	59,0	57,5	
	III	Col (T=364 K)							
		5	4,2	-39,4	-120,1	11,1	18,6	50,5	48,6
6		4,9	-47,6	-144,1	7,0	5,9	54,6	54,7	
7		4,5	-50,4	-150,8	12,5	21,9	62,9	55,7	
8		4,3	-59,2	-174,7	6,9	6,9	66,1	59,9	
I (T=390 K)									
5		3,3	-28,7	-83,5	18,6	37,8	47,3	45,9	
6		3,7	-37,5	-107,0	14,9	27,2	52,3	52,0	
7		3,6	-47,9	-133,3	8,6	11,4	56,5	53,3	
8		3,5	-55,4	-137,6	4,7	1,6	60,1	57,5	

Полученные значения $(a_1/w_1)^\infty$ показывают, что во всех изученных системах наблюдается положительное отклонение от идеальности. В ряду *n*-алканов увеличение длины молекул немезогенов сопровождается ростом коэффициентов активности, что связано с увеличением подвижности молекул и возрастанием числа их возможных молекулярных конформаций [12]. Зависимость $(a_1/w_1)^\infty$ от длины углеводородного радикала молекул спиртов не прослеживается. Для индивидуального дендримера и смешанных сорбентов вид концентрационных зависимостей $(a_1/w_1)^\infty$ имеет экстремальный характер (рис. 2). Для сорбентов **I** и **II** наблюдается значительное понижение величин $(a_1/w_1)^\infty$ алканов и спиртов по сравнению с индивидуальным дендримером. Дальнейшее увеличение концентрации 5ОСВ в сорбенте **III** приводит к возрастанию $(a_1/w_1)^\infty$ сорбатов. Минимальные значения $(a_1/w_1)^\infty$ сорбатов относятся к сорбенту **II** с содержанием 5ОСВ в количестве 10 мас. %. Таким образом, введение небольших добавок 5ОСВ вызывает разрушение жидкокристаллической структуры и облегчает растворение молекул сорбатов в супрамолекулярном растворителе. Однако дальнейшее увеличение концентрации низкомолекулярного компонента нивелирует этот эффект, что возможно связано с заполнением свободных пустот макромолекул низкомолекулярным 5ОСВ и снижением взаимодействия немезогенов со смешанным сорбентом.

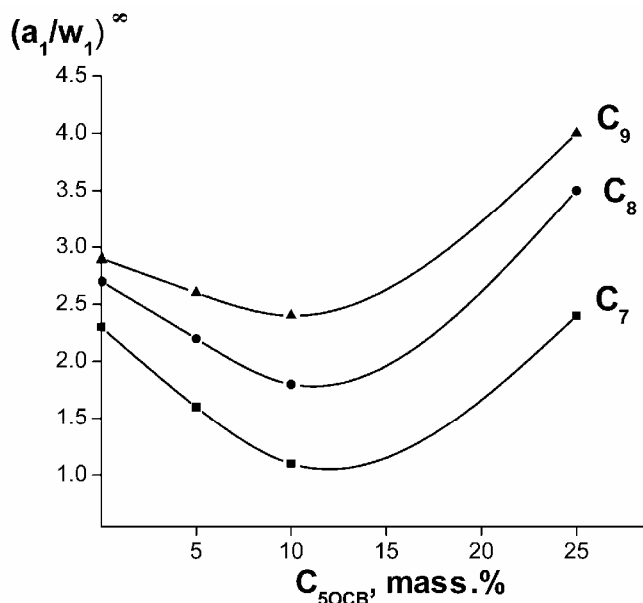


Рис. 2. Зависимость коэффициентов активности *n*-алканов ($C_7 - C_9$) при бесконечном разбавлении от состава бинарных сорбентов **I** – **III** при температуре 364 К

Наличие экстремума на концентрационной зависимости коэффициентов активности позволяет предположить, что причиной обнаруженного эффекта является изменение микрогетерогенности системы в зависимости от ее состава. Введение добавок 5ОСВ в количестве менее 10 мас. % способствует образованию небольших агрегатов из молекул каламитного мезогена. Они оказывают влияние в основном на алкильные заместители макромолекул и формируют значительные межфазные области, что повышает совместимость компонентов в системах сорбент – сорбат. Дальнейшее увеличение содержания 5ОСВ в дендримере ведет к укрупнению агрегатов и образованию микродоменной нематической структуры, что сопровождается уменьшением межфазных об-

ластей и понижением совместимости сорбатов с жидкокристаллическим растворителем. Наблюдаемые агрегативные явления не приводят к потере термодинамической устойчивости системы в целом, но оказывают разупорядывающее влияние на колончатую фазу дендримера.

С целью выявления роли модифицирующего компонента на специфические межмолекулярные взаимодействия с исследуемым дендримером, было проведено сравнение парциальной молярной энтальпии растворения от поляризуемости членов гомологических рядов сорбатов различной полярности. Вклад энергии специфических взаимодействий ΔH_{sp} в общую величину энтальпии растворения спиртов был определен как разность между экспериментально найденными значениями ΔH_s полярных сорбатов и неспецифической дисперсионной составляющей, определяемой из зависимости $\Delta H_s=f(\alpha)$ *n*-алканов. В изученных системах значения ΔH_s растворения *n*-алканолов более отрицательны по сравнению с *n*-алканами, что является результатом действия синергетического эффекта гидрофильного и гидрофобного взаимодействия молекул спиртов с неподвижными фазами (табл. 1, 2, рис. 3). Из представленных результатов следует, что в колончатых и изотропных фазах парциальные молярные энтальпии растворения уменьшаются с ростом длины молекул растворяемых соединений, что обусловлено усилением действия гидрофобного эффекта взаимодействия алифатических составляющих молекул сорбатов и СН-групп алкильных заместителей дендримера. Установлено, что введение 5ОСВ в структуру дендримера приводит к небольшому уменьшению энергии межмолекулярных взаимодействий сорбатов с бинарными неподвижными фазами по сравнению с дендритным сорбентом. При этом величины ΔH_s как для *n*-алканов, так и для спиртов в смешанных сорбентах с различным содержанием 5ОСВ достаточно близки, что указывает на отсутствие взаимодействия сорбатов с молекулами *n*-*n*-пентилокси-*n*'-цианобифенила. Следовательно, вклады специфических взаимодействий спиртов с сорбентами $\Delta H_{sp G2}$ и $\Delta H_{sp I-III} \approx 30$ кДж/моль относятся в основном к образованию водородной связи между третичными аминами, а также фенильными группами в «жестком» ядре дендримера и ОН-группами молекул *n*-алканолов.

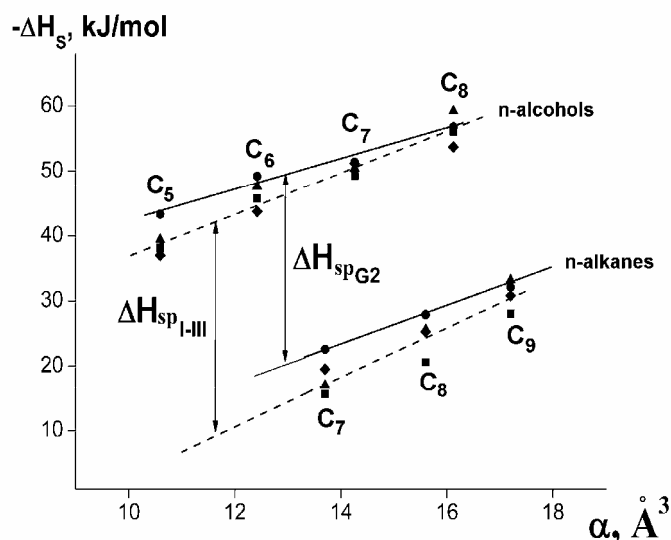


Рис. 3. Зависимости парциальных молярных энтальпий растворения *n*-алканов (C₇–C₉) и *n*-алканолов (C₅–C₈) от поляризуемости их молекул на сорбентах G2(●), I(■), II(◆), III(▲)

Установлено, что соотношения между термодинамическими параметрами n -алканов и, за небольшим исключением, для n -алканолов, растворенных в колончатой и изотропной фазах индивидуального дендримера и смешанных сорбентов, подчиняются следующим неравенствам:

$$\begin{aligned} \Delta H_{S_{G2}} < \Delta H_{S_{I,II,III}} & \quad \Delta H_{1_{G2}}^{\infty} < \Delta H_{1_{I,II,III}}^{\infty} \\ \Delta S_{S_{G2}} < \Delta S_{S_{I,II,III}} & \quad \Delta S_{1_{G2}}^{\infty} < \Delta S_{1_{I,II,III}}^{\infty} \\ (a_1/w_1)_{G2}^{\infty} > (a_1/w_1)_{I,II}^{\infty} & \\ (a_1/w_1)_{G2}^{\infty} < (a_1/w_1)_{III}^{\infty} & \end{aligned}$$

Сравнительный анализ термодинамических параметров растворения n -алканов и спиртов показывает, что сорбция композиционными сорбентами по сравнению с индивидуальным дендримером сопровождается ослаблением взаимодействия мезоген – немезоген и увеличением подвижности сорбатов. Величины коэффициентов активности сорбатов, a , следовательно, отклонение от идеальности в изученных системах будут определяться конкурирующим действием энтальпийной и энтропийной составляющей энергии Гиббса. Понижение коэффициентов активности при введении небольших количеств (5 – 10 мас. %) 5ОСВ обусловлено определяющей ролью энтропии. Дальнейшее увеличение концентрации 5ОСВ до 25 % приводит к увеличению коэффициентов активности сорбатов за счет доминирующего влияния энтальпийного фактора. Таким образом, введение добавок каламитного мезогена оказывает сильное модифицирующее влияние на структуру дендримера, при этом в зависимости от концентрации вводимого мезогена может быть достигнуто как понижение, так и повышение коэффициентов активности сорбатов. Можно сделать вывод, что изученные системы на основе смешанных сорбентов имеют различный механизм термодинамической совместимости сорбатов со сложной доменной структурой колончатая фаза дендримера – нематическая фаза каламитного мезогена.

Заключение

Методом ОГХ получены термодинамические параметры растворения низкомолекулярных сорбатов при бесконечном разбавлении в бинарных неподвижных фазах мезоморфный полипропилениминовый дендример – нематический n - n -пентилокси- n '-цианобифенил. Во всех изученных системах сорбат – жидкокристаллический бинарный сорбент наблюдается положительное отклонение от идеальности. Зависимости объемов удерживания и коэффициентов активности сорбатов от состава неподвижных фаз имеют экстремальный характер. Соотношения между термодинамическими функциями растворения сорбатов в индивидуальном дендримере и бинарных неподвижных фазах позволили прийти к заключению, что отклонение от идеальности в изученных системах определяется конкурирующим действием энтальпийной и энтропийной составляющих энергии Гиббса. Энтропия имеет определяющее значение в концентрационном интервале не превышающем 10 мас. % 5ОСВ и способствует понижению коэффициентов активности сорбатов по сравнению индивидуальным дендримером. Дальнейшее увеличение концентрации 5ОСВ приводит к возрастанию коэффициентов активности сорбатов за счет доминирующего влияния энтальпийного фактора. Различный механизм термодинамической совместимости сорбатов с жидкокристаллической супрамолеку-

лярной структурой смесей дендримера и каламитного мезогена возможно связан с изменением микрогетерогенности 5ОСВ, а именно переходом от небольших агрегатов к мелкодоменной упорядоченной нематической структуре при увеличении его концентрации в смеси. Поскольку величины энергии специфических взаимодействий спиртов с индивидуальным дендримером и бинарными сорбентами близки, можно предположить, что обнаруженные особенности сорбции на смешанных неподвижных фазах являются результатом ван-дер-ваальсовых взаимодействий в изученных системах сорбент – сорбат.

Список литературы

1. *Cazes J., Scott R. P. W.* Chromatography theory. New York : Marcell Dekker, 2002. 367 p.
2. *Ghodbane S., Chassan A., Oweimreen G. A., Martire D. E.* // J. of Chromatogr. 1991. Vol. 536. P. 331 – 351.
3. *Нестеров А. Е.* Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев : Наукова думка, 1988. 183 с.
4. *Liu C. Y., Chen J. L., Shiue C. C., Liu K. T.* // J. of Chromatogr. A. 1999. Vol. 862. P. 65 – 83.
5. *Shillcock I. M., Price G. J.* // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 16405 – 16414.
6. *Polese A., Mio C., Bertucco A.* // J. Chem. Eng. Data. 1999. Vol. 44. P. 839 – 845.
7. *Blokhina S. V., Usol'tseva N. V., Ol'khovich M. V., Sharapova A. V.* // J. of Chromatogr. A. 2008. Vol. 1215. P. 161 – 167.
8. *Wise S. A., Sander L. C.* // J. High Resolut. Chromatogr. Commun. 1985. Vol. 8. P. 248 – 255.
9. *Terrien I., Achar M.-F., Hardouin F.* // J. of Chromatogr. A. 1998. Vol. 810. P. 19 – 31.
10. Руководство по газовой хроматографии / под ред. Э. Лейбниц, Х. Г. Штруппе. М. : Мир, 1988. Т. 2. 508 p.
11. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л. : Химия, 1971. 704 с.
12. *Oweimreen G. A., Lin G. C., Martire D. E.* // J. Phys. Chem. 1979. Vol. 83. P. 2111 – 2119.

Поступила в редакцию 1.09.2011 г.