

ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НЕМЕЗОМОРФНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ НЕПОДВИЖНЫМИ ФАЗАМИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛБЕНЗОАТА РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Л.А. Онучак, В.П. Гарькин, Е.Л. Осипова, Е.П. Соколова¹

Методом газожидкостной хроматографии определены коэффициенты активности и избыточные энтальпии смешения немезоморфных органических соединений (н алканы $C_5 - C_9$, н алканола 1 $C_2 - C_5$, бензол, *m*- и *n*-ксилолы, тетрахлорид углерода, пиридин, бутанон 2, нитрометан) в двух жидкокристаллических фенилбензоатах – слабополярном 4-н-октилоксифенил-4'-н-пентилоксибензоате (нематическая фаза 51,0 – 81,5 °С) и полярном 4-нитрофенил-4'-н-октилоксибензоате (смектическая А фаза 49,2 – 62,0 °С, нематическая фаза 62,0 – 68,2 °С). Измерения проведены в широком интервале температур, соответствующем устойчивым состояниям изотропной, нематической и смектической фаз. Полученные результаты обсуждены на основе представлений о природе и характере межмолекулярных взаимодействий в жидких кристаллах различной полярности.

Метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) широко применяется для определения предельных термодинамических характеристик немезоморфных растворенных веществ (немезогенов) в жидких кристаллах (ЖК), что имеет важное значение для анализа межмолекулярных взаимодействий в бинарных анизотропных растворах мезоген - немезоген. В теории анизотропных растворов важное значение имеет вопрос о проявлении специфических межмолекулярных взаимодействий, которые необходимо также учитывать для оценки общей и структурной селективности жидкокристаллических неподвижных фаз.

Целью работы являлось экспериментальное изучение термодинамических параметров газохроматографической сорбции и предельных избыточных термодинамических функций органических соединений различных классов в двух жидких кристаллах - производных фенилбензоата различной полярности.

В качестве объектов изучения были взяты слабополярный нематический 4-н-октилоксифенил-4'-н-пентилоксибензоат (ОФПБ) с температурным интервалом существования нематической фазы 51,0 - 81,5 °С и смектико-нематический 4-нитрофенил-4'-н-октилоксибензоат (НФОБ) с сильнополярной концевой нитрогруппой (температурный интервал смектической А-фазы 49,2 - 62,0 °С, нематической

¹ Онучак Людмила Артемовна. Кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета. Гарькин Виталий Петрович, Осипова Елена Львовна. Кафедра органической химии Самарского государственного университета. Соколова Екатерина Петровна. Кафедра физической химии Санкт-Петербургского государственного университета.

Таблица 1. Физико-химические свойства ЖК [1]

Жидкий кристалл	М, г/моль	T _{CN} , °C	T _{CS} , °C	T _{SN} , °C	T _{NI} , °C	μ, D
ОФПБ	412,57	51,0	–	–	81,5	2,8
НФОБ	371,43	–	49,2	62,5	68,2	6,7

62,0 - 68,2 °C). В качестве растворенных веществ использовали н-алканы (C₅ - C₉), н-алканола-1 (C₂ - C₅), бензол, *мета*- и *пара*-ксилолы, тетрагидрид углерода, пиридин, бутанон-2, нитрометан. Выбор немезогенов обусловлен возможностью исследования влияния химической структуры, формы и размера молекул на определяемые термодинамические параметры.

1 Экспериментальная часть

Жидкокристаллические фенилбензоаты ОФПБ и НФОБ были синтезированы в лаборатории жидких кристаллов университета им. Мартина Лютера в Галле (Германия). Физико-химические свойства исследованных ЖК представлены в таблице 1.

В качестве растворителя для нанесения ЖК на твердый носитель (хроматон N-AW, зернение 0,100 - 0,125 мм) использовали ацетон. Масса жидкого кристалла НФОБ по отношению к массе твердого носителя составляла 15 %, а масса ОФПБ - 14 %.

Термодинамику сорбции изучали² на хроматографе ЛХМ-80 МД с пламенно-ионизационным детектором на насадочных колонках длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм. Эксперименты проводили в интервале температур от 49,0 до 110,0 °C, что соответствовало различным фазовым состояниям исследованных ЖК. Измерения проводили с пробами сорбатов объемом не более 0,2 мкл. Полученные времена удерживания веществ t_R определяли как средние из 3 - 5 измерений. Время удерживания несорбирующегося вещества t_M определяли по метану. Для исследуемых сорбатов рассчитывали удельный удерживаемый объем V_g , приведенный к 0 °C [2]:

$$V_g = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_a \cdot j}{W_S} \cdot \frac{273,15}{T_a} \cdot \left(1 - \frac{P_W}{P_0}\right) \quad (1)$$

где W_S - масса жидкого кристалла, г (определялась гравиметрически), j - фактор градиента давления в колонке, F_a - объемная скорость газового элюента (азота), см³/с, определяемая на выходе из колонки с помощью пенного расходомера при комнатной температуре T_a , P_W - давление паров воды при температуре T_a , P_0 - давление на выходе из колонки (атмосферное).

² В экспериментальной части работы принимала участие дипломница кафедры общей химии и хроматографии Самарского госуниверситета Чувакова Е.Н.

Характеристики удерживания определялись при малых скоростях газового потока ($F_a \leq F_{a, \text{опт}}$), и значения F_a не превышали 25 мл/мин. На основании первичной характеристики удерживания (V_g) рассчитывали мольное удерживание $V_{\text{м.м}}$, характеризующее сорбционное равновесие газ - неподвижная фаза и связанное с V_g и константой распределения K_1 соотношениями:

$$V_{\text{м.м}} = \frac{V_g \cdot M_S}{22410} = \frac{1}{K_1} \quad (2)$$

$$K_1 = \frac{P}{x} \quad (3)$$

где M_S - молекулярная масса неподвижной жидкой фазы, 22410 - объем 1 моль идеального газа (элюента) при 273,15 K и стандартном давлении 1 атм, мл, P - парциальное давление сорбата, атм, x - мольная доля сорбата в жидкой фазе.

Стандартные термодинамические характеристики сорбции рассчитывали из линейной зависимости $\ln V_{\text{м.м}} - 1/T_C$:

$$\ln V_{\text{м.м}} = -\frac{\Delta G_S^0}{R \cdot T_C} = -\frac{\Delta H_S^0}{R \cdot T_C} + \frac{\Delta S_S^0}{R} \quad (4)$$

где ΔG_S^0 , ΔH_S^0 , ΔS_S^0 - изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при переходе 1 моль сорбата из состояния идеального газа при температуре колонки T_C и стандартном давлении $P_{st} = 1$ атм в состояние реального жидкого раствора [3].

Коэффициенты активности сорбатов при бесконечном разбавлении (без учета неидеальности газовой фазы) γ_P^∞ рассчитывали по формуле [4]:

$$\gamma_P^\infty = \frac{237,15 \cdot R}{M_S \cdot V_g \cdot P_C^0} \quad (5)$$

где P_C^0 - давление насыщенного пара сорбата при температуре колонки T_C , определяемое с помощью уравнения Антуана [5], $R = 82,06 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{K})$.

Так как в качестве стандартного состояния в жидкой фазе выбраны чистые жидкости ($x_i = 1$) при температуре T_C , то нормировка коэффициентов активности соответствует симметричной системе отсчета ($\gamma_i \rightarrow 1$ при $x_i \rightarrow 1$). В величину γ_P^∞ вносилась поправка на неидеальность газовой фазы [6]:

$$\ln \gamma_f^\infty = \ln \gamma_P^\infty - \left(\frac{P_C^0}{R \cdot T_C} \right) \cdot B_{22} \quad (6)$$

где B_{22} - вириальный коэффициент для сорбата, учитывающий парные взаимодействия сорбат - сорбат в газовой фазе. Величины B_{22} рассчитывали с помощью уравнений, приведенных в [5] отдельно для неполярных и полярных веществ.

Избыточные термодинамические функции - мольные энтальпии и энтропии смешения чистого жидкого сорбата с чистым ЖК при T_C определяли из линейных областей температурной зависимости $\ln \gamma_f^\infty - 1/T_C$ в отдельных фазах исследуемого ЖК:

$$\ln \gamma_f^\infty = \frac{\Delta h}{R \cdot T_C} - \frac{\Delta s}{R} \quad (7)$$

Таблица 2. Логарифмические индексы Ковача I стандартных сорбатов и константы Роршнайдера ОФПБ и НФОБ при 100,0 °C

Неподвижная фаза	Стандарты Роршнайдера									
	Бензол		Этанол		Бутанон-2		Нитрометан		Пиридин	
	I	x	I	y	I	z	I	u	I	s
Сквалан	649	0	384	0	531	0	457	0	695	0
ОФПБ	752	1,03	556	1,72	699	1,68	730	2,73	879	1,84
НФОБ	798	1,49	618	2,34	775	2,44	809	3,52	1032	3,37

2 Обсуждение результатов

Так как сведения о газохроматографических свойствах исследованных ЖК отсутствуют, то были определены логарифмические индексы удерживания I стандартных сорбатов Роршнайдера и соответствующие константы (x, y, z, u, s), характеризующие селективность неподвижных фаз к определенным классам соединений. Эти данные, полученные при 100,0 °C (изотропная фаза), приведены в таблице 2.

Анализ значений дипольных моментов (табл. 1) показывает, что при присоединении концевой нитрогруппы к 4-н-октилоксибензоату полярность ЖК резко увеличивается, что должно способствовать увеличению вклада специфического взаимодействия в общую энергию взаимодействия мезоген - немезоген.

Данные, представленные в таблице 2, показывают, что значения констант Роршнайдера на колонках с НФОБ гораздо выше, чем с ОФПБ. Следовательно, мезогенный НФОБ является полярной неподвижной фазой (например, как полипропиленгликольсебацат [4]), способной к сильным специфическим взаимодействиям, в том числе по донорно-акцепторному типу (например, с пиридином), тогда как другой исследованный мезоген ОФПБ - слабополярен (например, как силиконовое масло OV-11 [4]).

Анализ температурных зависимостей V_g показывает, что плавление ОФПБ ($t_{CN} = 51,0$ °C) приводит к резкому скачкообразному возрастанию V_g за счет изменения механизма сорбции от адсорбции на твердом кристалле к растворению в жидкой пленке. Следующий, значительно меньший скачок, связан с переходом ОФПБ из нематической в изотропную фазу ($t_{NI} = 81,5$ °C). Для НФОБ переход из смектической фазы в нематическую ($t_{SN} = 62,0$ °C), по-видимому, ввиду узости температурного интервала хроматографически не выявляется. Однако, в точке нематико-изотропного перехода ($t_{NI} = 68,2$ °C) наблюдается излом температурной зависимости V_g (рис. 1).

На основании значений V_g с учетом неидеальности газовой фазы были рассчитаны предельные значения γ_f^∞ исследуемых немезогенов в мезогенных НФОБ и ОФПБ.

Анализ полученных данных показывает, что положительные отклонения от за-

кона Рауля ($\gamma_f^\infty > 1$) в системе немезоген - мезоген наиболее характерны для слабо полярного фенилбензоата (ОФПБ). Для всех исследованных сорбатов в нематической фазе ОФПБ наблюдаются положительные отклонения от идеальности. Отрицательные отклонения от идеальности наблюдаются только у *м*- и *п*-ксилолов, бензола, пиридина и тетрахлорида углерода в изотропной фазе ОФПБ. Присоединение концевой полярной нитрогруппы к молекуле фенилбензоата приводит к усилению межмолекулярного притяжения с сорбатами ароматического ряда (бензол, ксилолы, пиридин), для которых отрицательные отклонения от идеальности наблюдаются практически во всем исследованном температурном интервале, включающем как смектическую, так и изотропную фазу НФОБ. Для полярных сорбатов (н-алканолы-1, бутанон-2, нитрометан) одной из причин положительного отклонения от идеальности в смектической фазе сильнополярного НФОБ могут являться значительные препятствия для осуществления полярных взаимодействий ЖК - немезоген из-за сильной диполь-дипольной ассоциации НФОБ [1].

Особенностью жидкокристаллических неподвижных фаз является их высокая селективность по отношению к пространственным изомерам. Отношение коэффициентов активности *мета*- и *пара*-ксилолов входит в коэффициент селективности Херингтона α , характеризующий структурную селективность ЖК:

$$\alpha = \frac{V_{g,para}}{V_{g,meta}} = \frac{f_{meta}^0}{f_{para}^0} \cdot \frac{\gamma_{f,meta}^\infty}{\gamma_{f,para}^\infty} \quad (8)$$

где f_{meta}^0 , f_{para}^0 - фугитивности *мета*- и *пара*-ксилола, соответственно.

Так как при T_C отношение фугитивностей $f_{meta}^0/f_{para}^0 \leq 1$, то большее удержание *пара*-изомера по сравнению с *мета*-изомером ($\alpha > 1$), типичное для большинства ЖК неподвижных фаз, связано с большей совместимостью вытянутых молекул *пара*-ксилола со структурой ЖК ($\gamma_{f,para}^\infty < \gamma_{f,meta}^\infty$) [7]. На рис. 2 представлены температурные зависимости предельных коэффициентов активности указанных изомеров ксилола в ОФПБ и НФОБ. Разность ($\gamma_{f,meta}^\infty - \gamma_{f,para}^\infty$) с ростом температуры уменьшается и она больше для нематического слабополярного фенилбензоата, чем для сильнополярного смектического НФОБ. Можно предположить, что очень низкие значения структурной селективности α НФОБ ($\alpha_{НФОБ} = 1,046$ при $56,0^\circ C$) связаны с увеличением вклада дипольной составляющей межмолекулярного притяжения *мета*-ксилола ($\mu = 0,37 D$).

Знание величин стандартных мольных энтальпий и энтропий сорбции сорбатов (ΔH_S^0 , ΔS_S^0) имеет важное значение для ГХ, так как они показывают изменение сорбционной емкости колонки с ростом температуры. Эти величины были рассчитаны для различных фазовых состояний ЖК фенилбензоатов с использованием температурных зависимостей константы сорбционного равновесия ($\ln V_{m,m} - 1/T$) (табл. 3). Как для температурного интервала мезофазы, так и для изотропной фазы экзотермический тепловой эффект ГХ сорбции немезогенов $|\Delta H_S^0|$ на 2 - 6 кДж/моль выше для полярного НФОБ, чем для слабополярного ОФПБ (за исключением этанола и изомеров ксилола в мезофазе, для которых значения теплот сорбции для двух изученных нами ЖК близки). По-видимому, это связано как с различием в симметрии мезофаз исследованных фенилбензоатов, так и с усилением вклада дипольной составляющей межмолекулярного притяжения сорбат - неподвижная фаза. Следует отметить, что стандартные термодинамические величины ΔH_S^0 и ΔS_S^0 не очень удобны для анализа межмолекулярных взаимодействий мезоген - немезоген, так как включают в себя энтальпию и энтропию конденсации немезогенного сорбата, то есть

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции сорбции немезогенов изученными фенилбензоатами (в $\kappa Дж/моль$ и $Дж/(моль \cdot К)$)

Сорбат	ОФПБ				НФОБ			
	Нематическая фаза		Изотропная фаза		Смектическая фаза		Изотропная фаза	
	$-\Delta H_S^0$	$-\Delta S_S^0$	$-\Delta H_S^0$	$-\Delta S_S^0$	$-\Delta H_S^0$	$-\Delta S_S^0$	$-\Delta H_S^0$	$-\Delta S_S^0$
н-Пентан	14,5	61,6	21,0	78,7	20,6	77,4	21,5	79,8
н-Гексан	17,8	61,7	18,5	63,2	21,4	71,2	24,2	78,9
н-Гептан	21,2	64,0	27,1	79,0	29,2	87,2	26,3	77,6
н-Октан	26,0	70,7	23,6	63,3	30,6	83,6	29,0	78,7
н-Нонан	26,9	66,1	29,1	79,0	38,4	100	32,9	83,2
<i>n</i> -Ксилол	29,3	69,5	26,6	61,2	27,1	58,7	33,4	77,4
<i>m</i> -Ксилол	27,5	64,5	25,3	57,5	26,7	57,7	33,3	77,1
Этанол	23,2	80,9	28,4	93,2	20,0	65,2	26,6	84,2
Пропанол-1	21,2	66,7	28,2	85,0	25,4	73,6	27,5	79,4
Бутанол-1	22,2	61,8	27,6	76,1	30,1	80,1	30,3	80,0
Пентанол-1	24,9	62,1	30,9	78,7	26,4	61,1	34,0	83,5
Бензол	17,6	50,5	19,6	55,6	27,1	74,4	26,8	73,0
CCl_4	20,1	60,5	18,1	53,2	23,5	67,8	25,1	71,6
Пиридин	21,7	53,8	21,3	51,8	34,5	82,2	31,5	72,9
Бутанон-2	17,6	54,8	22,4	66,8	23,5	65,1	27,0	75,1
Нитрометан	12,4	37,0	24,5	70,4	22,3	59,2	23,1	61,7

$$\Delta H_S^0 = \Delta H_L^0 + \Delta h \quad (9)$$

$$\Delta S_S^0 = \Delta S_L^0 + \Delta s \quad (10)$$

где ΔH_L^0 , ΔS_L^0 - мольные энтальпия и энтропия конденсации сорбата при температуре колонки T_C , Δh и Δs - избыточные мольные энтальпия и энтропия смешения чистого жидкого сорбата с жидкой неподвижной фазой (при T_C).

На основании зависимостей $\ln \gamma_f^\infty - 1/T$ были рассчитаны значения Δh и Δs для различных фазовых состояний исследованных мезогенных фенилбензоатов (табл. 4).

Анализ этих зависимостей показал, что в пределах одной фазы наблюдаются хорошие линейные зависимости, что позволяет рассчитать достаточно надежно значения Δh и Δs (рис. 3).

Данные, представленные в таблице 4, показывают, что процесс взаимного удаления молекул при образовании бесконечно разбавленного раствора немезогена в ЖК сопровождается большим поглощением теплоты в слабополярном нематическом ОФПБ, чем в сильнополярном смектическом НФОБ, что, как отмечалось выше, связано с вкладом концевой полярной нитрогруппы в энергию межмолекулярного притяжения и структурную организацию мезофазы.

Таблица 4. Избыточные мольные функции смешения немезогенов изученными фенилбензоатами (в $\kappa D ж/моль$ и $D ж/(моль \cdot K)$)

Сорбат	ОФПБ				НФОБ			
	Δh		Δs		Δh		Δs	
	N	I	N	I	S_A	I	S_A	I
н-Пентан	10,8	3,19	19,8	2,58	5,02	2,50	5,15	1,91
н-Гексан	11,6	10,0	23,7	19,9	9,81	4,30	19,7	4,09
н-Гептан	12,5	12,5	27,6	28,0	7,22	5,92	12,8	9,89
н-Октан	13,0	15,8	27,4	35,6	8,21	7,81	13,9	13,4
н-Нонан	17,1	16,9	38,7	38,4	8,04	8,21	12,3	13,8
n-Ксилол	11,1	16,5	29,1	44,9	13,7	5,11	37,0	16,0
m-Ксилол	13,1	17,5	34,6	47,5	14,4	5,42	37,0	16,6
Этанол	20,3	7,21	42,9	7,86	21,0	11,1	51,1	23,2
Пропанол-1	23,5	14,5	53,9	29,9	18,5	13,5	44,7	30,9
Бутанол-1	27,7	21,9	66,6	50,9	19,1	15,0	46,1	35,3
Пентанол-1	27,9	23,5	68,1	55,7	27,6	13,8	72,7	32,8
Бензол	12,6	12,0	34,6	33,4	5,82	3,51	18,5	12,5
CCl_4	13,4	11,8	35,3	31,8	8,20	4,60	22,7	13,0
Пиридин	16,8	16,8	45,7	46,2	4,31	4,70	18,2	20,0
Бутанон-2	14,8	11,4	36,6	28,4	9,31	3,89	27,7	12,3
Нитрометан	25,4	12,5	63,9	28,2	14,0	11,4	37,5	30,2

Литература

- [1] Чурюсова Т.Г., Соколова Е.П. Журн. физ. химии. Т.67 (1993) С.893.
- [2] Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1988.
- [3] Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990.
- [4] Яшин Я.И., Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976.
- [5] Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
- [6] Егорова К.В., Вигдергауз М.С. Журн. физ. химии. Т.59 (1985) С.2774.
- [7] Соколова Е.П., Власов А.Ю., Козак П.П. Изв. РАН. Сер. хим. N3 (1996) С.561.

**TERMODYNAMICS OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS OF
NONMESOMORPHIC COMPOUNDS WITH LIQUID CRYSTAL
STATIONARY PHASES ON THE BASE OF PHENYLBENZOATE OF
DIFFERENT POLARITY**

L.A. Onuchak, V.P. Gar'kin, E.L. Osipova, E.P. Sokolova¹

The activity coefficients and excess partial molar enthalpy of mixing for nonmesomorphic organic compounds (n-alkanes C₅ - C₉, n-alkanols-1 C₂ - C₅, benzene, *m*- and *p*-xylenes, tetrachloride of carbon, pyridine, butanone-2, nitromethane) have been determined in two liquid crystals by gas-liquid chromatography. Phenylbenzoates, low-polar, 4-n-oktyloxyphenyl-4'-n-pentyloxybenzoate (nematic phase 51,0 - 81,5 °C) and polar 4-nitrophenyl-4'-n-oktyloxybenzoate (smectic A-phase 49,2 - 62,0 °C, nematic phase 62,0 - 68,2 °C), were selected as liquid crystal stationary phases. The measurements have been carried out over a wide range of temperatures which are in agreement with stable states of isotropic, nematic and smectic phases. Obtained results have been considered on the basis of conception about nature and character of molecular interactions in liquid crystals with different polarity.

¹Onuchak Ludmila Artemovna, Dept. of General Chemistry and Chromatography Samara State University. Gar'kin Vitaliy Petrovich, Osipova Elena Lvovna, Dept. of Organic Chemistry Samara State University. Sokolova Ekaterina Petrovna, Dept. of Physical Chemistry Sankt-Peterburg State University.

Рис. 1. Зависимость удельного удерживаемого объема н-алканолов-1 от температуры на колонках с НФОБ: пентанол-1 (1), бутанол-1 (2), пропанол-1 (3), этанол (4).

Рис. 2. Температурные зависимости предельных коэффициентов активности *meta*-ксилола (1, 3) и *para*-ксилола (2, 4) в жидкокристаллических растворителях ОФПБ (1, 2) и НФОБ (3, 4).

Рис. 3. Линейные зависимости $\ln \gamma_f^\infty$ от $1/T$ пропанола-1 на ОФПБ (1) и НФОБ (2).