

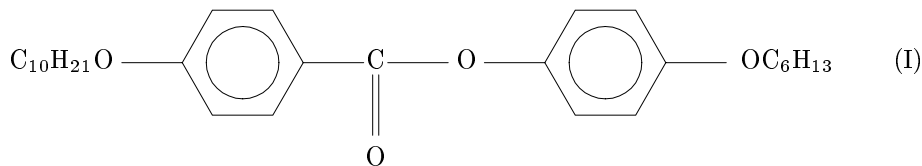
СОРБЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ 4-*n*-ГЕКСИЛОКСИФЕНИЛ-4'-*n*-ДЕЦИЛОКСИБЕНЗОАТ — 4-*n*-ОКТИЛОКСИ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛ

© 2001 И.М. Муханова, Л.А. Онучак,¹ В.П. Гарькин²

Экспериментально определены удельные удерживаемые объемы девяти немезогенных сорбатов: *n*-гексана, циклогексана, *n*-гептана, *n*-октана, октена-1, бензола, *m*-ксилола, *p*-ксилола, тетрахлорметана, изучены сорбционные свойства (в том числе *мета*-, *пара*-селективность α к разделению изомерных ксилолов) смешанной жидкокристаллической неподвижной фазы на основе малополярного 4-*n*-гексилоксифенил-4'-*n*-децилоксибензоата (I) и 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенила (II) с сильнополярной концевой цианогруппой. Смесь исследованных жидких кристаллов I и II состава 7:3 обладает повышенной *мета*-, *пара*-селективностью по сравнению с индивидуальными компонентами. Температурная и концентрационная зависимости селективности α в разных фазах жидкокристаллического сорбента обсуждены на основе представлений о характере смешанных межмолекулярных взаимодействий в тройной системе и соответствующих бинарных подсистемах.

Применение жидкокристаллических (ЖК) неподвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии связано с их повышенной селективностью к разделению структурных изомеров органических соединений по сравнению с обычными изотропными неподвижными фазами. В работе [1] была исследована ЖК система с индуцированной смектической А фазой на основе фенилбензоатов различной полярности. Было установлено, что индуцированная смектическая А фаза обладает повышенной селективностью к разделению изомеров ксилола по сравнению с ЖК.

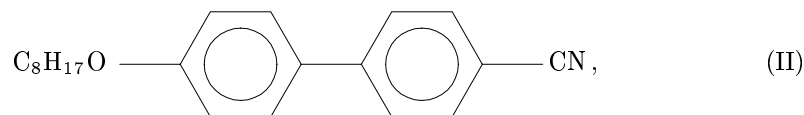
Целью работы являлось изучение сорбционных свойств (в том числе *мета*-, *пара*-селективности к разделению изомерных ксилолов) новой бинарной ЖК системы на основе малополярного 4-*n*-гексилоксифенил-4'-*n*-децилоксибензоата (I)



¹Муханова Ирина Михайловна (mim@ssu.samara.ru), Онучак Людмила Артемовна (onuchak@ssu.samara.ru), кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

²Гарькин Виталий Петрович (garkin@ssu.samara.ru), кафедра органической химии Самарского государственного университета, 443011, Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

и 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенила (II) с сильнополярной концевой цианогруппой



а также смесей этих ЖК различного состава.

В табл. 1 представлены физико-химические свойства исследованных жидких кристаллов.

Таблица 1

Характеристики мезогенных сорбентов [2]

Мезоген	M , г/моль	t_{C-S_C} , °C	t_{C-S_A} , °C	$t_{S_C-S_A}$, °C	t_{S_A-N} , °C	t_{N-I} , °C
I	465	61,1	—	77,3	82,5	88,9
II	307	—	54,0	—	67,0	80,0

Фазовая диаграмма состояния исследованной системы, представленная в [2], была получена методом поляризационной микроскопии (рис. 1). Основной мезофазой малополярного компонента этой системы является смектическая С фаза; в узком интервале температур I образует также смектическую А и нематическую фазы. Жидкий кристалл II проявляет нематическую и смектическую А фазы.

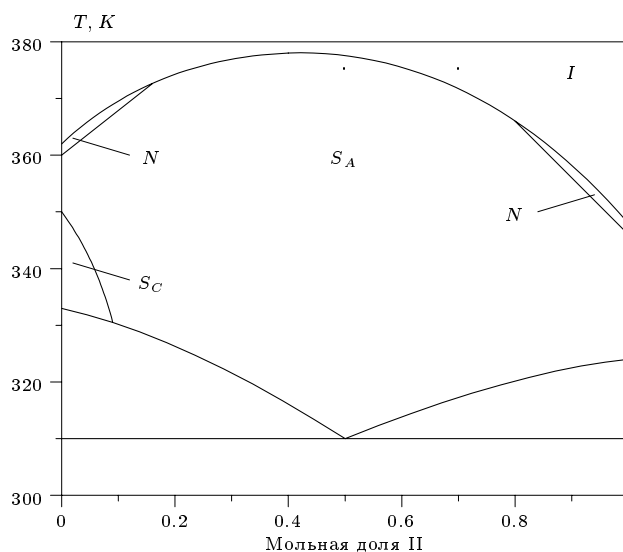


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния системы: 4-*n*-гексилоксифенил-4'-*n*-децилоксибензоат — 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенил

Смешение компонентов способствует расширению температурного интервала существования смектической А фазы, который максимален при эквимольном соотношении компонентов (45–105°C). Основной причиной этого расширения, по-видимому, является π -электронное сопряжение цианогруппы с гексилокси-группой молекулы I [3].

Для исследования сорбционных свойств данной системы нами были приготовлены пять хроматографических колонок, в двух из них в качестве неподвижной фазы использовали индивидуальные ЖК, в трех других применялись смеси I и II в следующих соотношениях (в молях) 7:3, 1:1, 1:9. В качестве твердого носителя использовали отмытый кислотой хроматон N зернением 0,125–0,16 мм. В качестве растворителя для нанесения неподвижной фазы на твердый носитель использовали хлороформ. Процент пропитки составлял 13–16%. Газохроматографический эксперимент проводили на хроматографе "Цвет-500" с пламенно-ионизационным детектором на насадочных колонках размером $1 \times 0,03$ м в интервале температур 57–136°C, что соответствует жидкокристаллическим и изотропному состояниям системы. Эксперимент проводили при малых скоростях газа-носителя (не более 25 мл/мин) с объемами проб сорбатов не более 0,2 мкл. Для всех исследованных сорбатов рассчитаны значения удельного объема удерживания $V_g^T = V_N/W_S$, (где V_N — чистый объем удерживания; W_S — масса неподвижной фазы в колонке). Также были определены значения *мета*-, *пара*-селективности $\alpha = t'_{R,n-\kappa c.}/t'_{R,m-\kappa c.}$ (t'_R — приведенное время удерживания) исследованных неподвижных фаз.

На рис. 2 представлены зависимости удельного удерживаемого объема V_g^T от состава бинарной неподвижной фазы при 78°C. При этой температуре в широком интервале композиций неподвижная фаза представляет собой смектическую A фазу, которая при $X_{II} = 0,92$ переходит в нематическую.

Установлено, что с ростом содержания II в неподвижной фазе удерживание сорбатов сохраняется постоянным до $X_{II} = 0,3$, а затем уменьшается. При $X_{II} = 0,9$ удерживание вновь возрастает. Такая сложная зависимость $V_g^T = f(X_{II})$ обусловлена как изменением полярности бинарной неподвижной фазы, так и ее структурной упорядоченностью. Так например рост V_g^T при $X_{II} > 0,9$ связан с тем, что при температуре 78°C нематическая фаза менее упорядочена, чем смектическая, и поэтому молекулы сорбатов легче проникают в ее структуру.

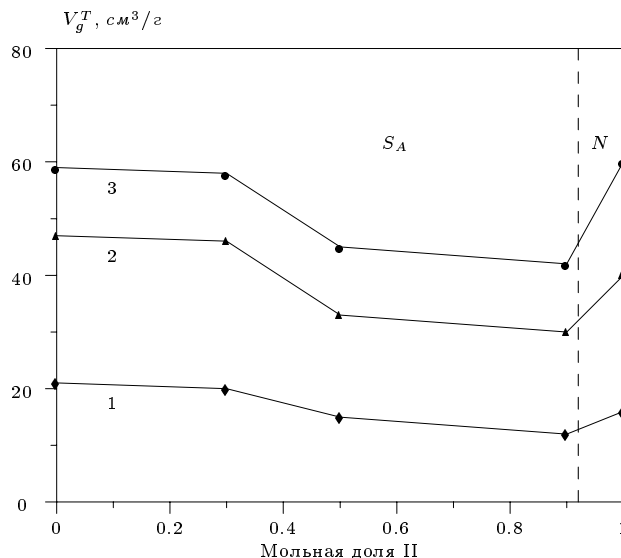


Рис. 2. Зависимость удельного объема удерживания от состава неподвижной фазы: 1-гексан, 2-тетрахлорметан, 3-бензол

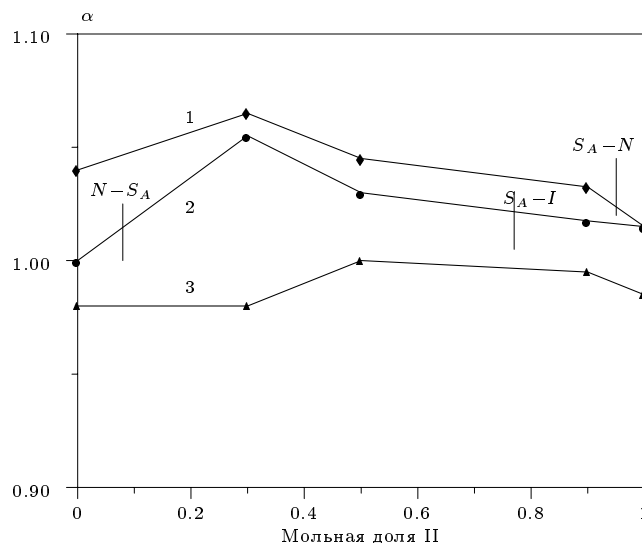


Рис. 3. Зависимость *мета*-, *пара*-селективности α от состава неподвижной фазы: 1 — 78°C, 2 — 86°C, 3 — 120°C

Концентрационная зависимость *мета*-, *пара*-селективности носит сложный характер (рис. 3).

Бинарная жидкокристаллическая смесь состава 7:3 обладает более высокими значениями α , чем индивидуальные компоненты; заметное уменьшение значений α при эквимолярном составе может быть связано с появлением димеров из разнородных молекул ЖК и соответствующим уменьшением плотности системы. Вследствие этого, корреляция молекул *пара*-ксилола с частицами ЖК растворителя, по сравнению с *мета*-ксилолом, может ослабляться в большей степени, что и приводит к соответствующему уменьшению α .

Интерпретация температурной и концентрационных зависимостей α (рис. 3 и 4) требует одновременного учета проявлений многих молекулярных характеристик в изменении фактора увеличения селективности (отношение предельных коэффициентов активности *мета*- и *пара*-изомеров сорбата) в зависимости от упорядоченности и фазового состояния ЖК сорбента. Влияние стерических факторов и смешанных ван-дер-ваальсовых взаимодействий с помощью статистико-термодинамических моделей рассмотрено пока лишь для ряда однокомпонентных анизотропных сорбентов [4–6]. Хотя для всестороннего понимания механизма удерживания исследуемых систем нужна информация о концентрационных зависимостях ориентационных и объемных свойств ЖК сорбента, можно сделать ряд предположений, объясняющих некоторые особенности α .

Диполь-дипольные взаимодействия *мета*-ксилола с сильнополярной молекулой II, приводящие к повышению удерживания этого изомера по сравнению с *пара*-изомером, могут быть причиной низкой селективности этого жидкого кристалла (рис. 4, кривая 1) по сравнению с I, который обладает заметной селективностью к разделению изомеров ксилола (рис. 4, кривая 2). Смесь I–II состава 7:3 (рис. 4, кривая 3), представляющая собой смектическую А-фазу, обладает повышенной селективностью в широком диапазоне температур. Возможно, что парные взаимодействия разнородных молекул жидких кристаллов экранируют концевую цианогруппу

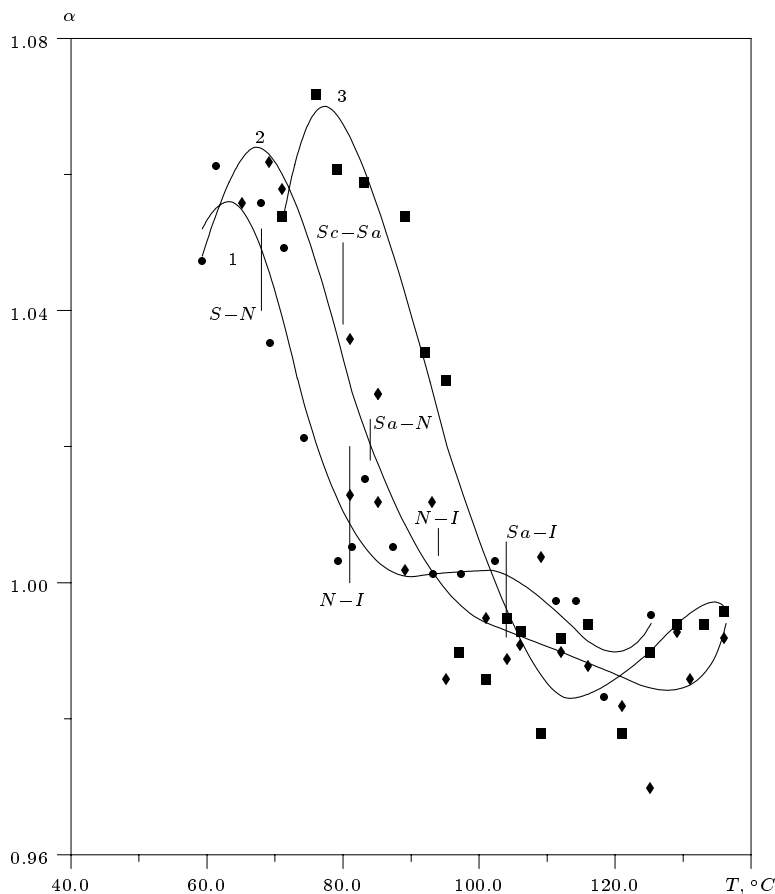


Рис. 4. Зависимость *мета*-, *пара*-селективности бинарной жидкокристаллической системы I-II от температуры (кривая 1 — II, кривая 2 — I, кривая 3 — 7:3)

молекулы II и ослабляют диполь-дипольное взаимодействие молекул *мета*-ксилола и сорбента. Это обстоятельство, а также, возможно, более высокая упорядоченность индуцированной смектической фазы этого состава являются причиной повышенной селективности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 01-03-32587 РФФИ.

Литература

- [1] Онучак Л.А., Гарькин В.П., Муханова И.М., Соколова Е.П. Сорбционные и селективные свойства бинарной жидкокристаллической системы на основе фенилбензоатов различной полярности// Журн. физ. химии. 2000. Т.74. № 3. С. 502–505.
- [2] Engelen B., Schneider F. Zustandsdiagramme und rontgenographische Untersuchungen einiger induzierter smektischer Mischphasen// Z. Naturforsch. 1978. Bd.33a. P. 1077–1084.

- [3] Чурюсова Т.Г., Соколова Е.П. Энтальпии смешения в бинарных жидкокристаллических смесях с индуцированными смектическими фазами// Журн. физ. химии. 1993. Т.67. № 5. С. 893–896.
- [4] Martire D.E. Molecular Theory of Selectivity Based on Solute Structure for Nematic Liquid-Crystalline Phases in Gas-Liquid Chromatography// J. Chromatogr. 1987. V.406. P. 27–41.
- [5] Yan C., Martire D.E. Molecular Theory of Chromatography for Blocklike Solutes in Anisotropic Stationary Phases and Its Application// J. Chem. Phys. 1992. V.96. No.8. P. 3489–3504.
- [6] Соколова Е.П., Власов А.Ю., Козак П.П. Роль стерических факторов в механизме разделения структурных изомеров нематическими сорбентами// Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 3. С. 521.

**THE SORPTION AND SELECTIVE PROPERTIES
OF LIQUID CRYSTALLINE SYSTEM
4-*N*-HEXYLOXYPHENYL-4'-*N*-DECYLOXYBENSOATE —
4-*N*-OCTYLOXY-4'-CIANOBIIPHENYL**

© 2001 Mukhanova I.M., Onuchak L.A.,³ Garkin V.P.⁴

In present paper the specific retention volumes are experimentally determined for the nine nonmesogenes: *n*-hexane, *n*-heptane, *n*-octane, heptene-1, octen-1, benzene, *meta*-xylene, *para*-xylene, tetrachlormetane. The sorption properties of liquid crystalline stationary phase on base of 4-*n*-hexyloxyphenyl-4'-*n*-decyloxybensoate (I) and 4-*n*-octyloxy-4'-cianobiphenyl (II) (including separation factor α of xylene isomeres) are studied. The mixture of liquid crystals I and II at composition 7:3 has abnormally high separation factor (as compared with individual components). The temperature and concentration dependence of separation factor in different phases of liquid crystalline sorbent are discussed on the base of idea about the character of mix intermolecular interactions in triple systems.

Поступила в редакцию 13/ VIII/2001;
в окончательном варианте — 7/ XII/2001.

³Mukhanova Irina Mikhailovna (mim@ssu.samara.ru), Onuchak Ludmila Artemovna (onuchak@ssu.samara.ru), Dept. of General Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russia.

⁴Garkin Vitaliy Petrovich (garkin@ssu.samara.ru), Dept. of Organic Chemistry, Samara State University, Samara, 443011, Russia.