

СОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ БИНАРНОЙ СМЕСЬЮ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ С ДИСКОТИЧЕСКОЙ И СТЕРЖНЕОБРАЗНОЙ ФОРМОЙ МОЛЕКУЛ¹

© 2003 Л.А. Онучак, И.М. Муханова,² Е.П. Соколова,³ А.А. Колесова,⁴ О.Б. Аكوпова⁵

Методом газовой хроматографии (ГХ) изучены сорбционные и селективные свойства бинарного жидкокристаллического (ЖК) сорбента на основе дискотического 2,3,6,7,10,11-гекса(октилоксибензоилокси)трифенилена (ГООБТ) и нематического 2-ацетилгидроксихинона-бис-[4-*n*-гексилбензоата] (АХГБ) состава 90,5 : 9,5% мол. по отношению к различным классам углеводородов (*n*-алканы (C₇ – C₁₂), циклогексан, бензол, толуол, *орто*-, *мета*-, *пара*-ксилолы и этилбензол) в интервале температур, включающем твердокристаллическое состояние сорбента и область мезофазы. Установлено, что добавка АХГБ к ГООБТ приводит к повышению растворимости исследованных сорбатов. Смешанный сорбент, в отличие от индивидуальных ЖК ГООБТ и АХГБ, не обладает структурной селективностью, что показано на примере тестовой пары изомеров — *мета*- и *пара*-ксилолов.

Исследование сорбционных свойств жидкокристаллических (ЖК) неподвижных фаз в газовой хроматографии связано с их повышенной, по сравнению с изотропными фазами, селективностью по отношению к структурным изомерам органических соединений [1]. Наибольшая часть экспериментальных работ по разделению веществ выполнена с использованием сорбентов со стержнеобразной (каламитной) формой молекул [2]. Для улучшения селективных свойств по отношению к изомерам используют смешанные ЖК сорбенты на основе каламитных ЖК [1, 3], в том числе с индуцированной смектической А фазой [4–6]. Недостаточно изученными остаются

¹Представлена доктором химических наук профессором П.П. Пурьгиным.

²Онучак Людмила Артемовна (onuchak@ssu.samara.ru), Муханова Ирина Михайловна, кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

³Соколова Екатерина Петровна, Санкт-Петербургский государственный университет.

⁴Колесова Алиса Александровна, кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

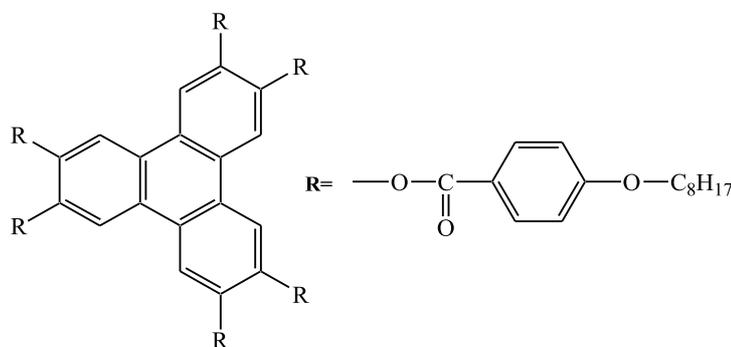
⁵Акопова Ольга Борисовна, Проблемная лаборатория жидких кристаллов, Ивановский государственный университет.

неподвижные фазы на основе дискотических ЖК, а также смесей дискотических и каламитных ЖК.

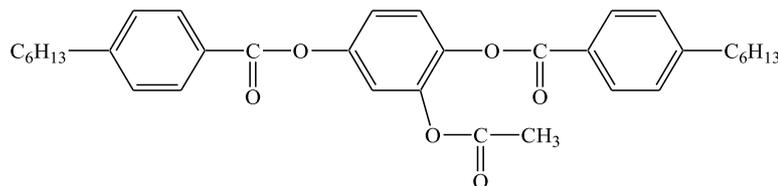
Целью работы являлось экспериментальное изучение сорбционных и селективных свойств бинарного ЖК сорбента на основе дискотического 2,3,6,7,10,11-гекса(октилоксибензоилокси)трифенилена (ГООБТ) и нематического 2-ацетилгидроксихинона-бис-[4-*n*-гексилбензоата] (АХГБ) в широком интервале температур.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использованы дискотический 2,3,6,7,10,11-гекса(октилоксибензоилокси)трифенилена, образующий при плавлении две мезофазы — колончатую (Col_r) и дисконематическую (N_D),



и нематический (N) 2-ацетилгидроксихинона-бис-[4-*n*-гексилбензоат]



а также малополярные немезогенные сорбаты — *n*-алканы (C_7 – C_{12}), циклогексан, бензол, толуол, *орто*-, *мета*-, *пара*-ксилолы, этилбензол. Физико-химические свойства индивидуальных ЖК представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства ЖК

ЖК	Молекул. масса	t_{C-N} , °C	t_{C-Col_r} , °C	$t_{Col_r-N_D}$, °C	t_{N-I} , °C
АХГБ	545	77	—	—	87,2
ГООБТ	1716	—	150	165	242

ГООБТ синтезирован в Проблемной лаборатории жидких кристаллов Ивановского государственного университета О.Б. Акоповой, АХГБ — в Университете им. Мартина Лютера в г. Галле (Германия).

В качестве неподвижных фаз использовали ГООБТ и смесь ГООБТ и АХГБ состава 90,5 : 9,5% мол. Капиллярным методом было установлено, что смесь такого состава плавится при 140 °С, образуя высоковязкую мутную систему, а при температуре 150 °С наблюдаются резкое изменение оптических свойств и понижение вязкости. Точка осветления капиллярным методом не была определена, что свидетельствует о достаточно высоком ее значении (свыше 190 °С).

Газохроматографический эксперимент⁶ проводили на хроматографе ЛХМ-80 с использованием стальной насадочной колонки (длина 1 м, внутренний диаметр 0,03 м) и пламенно-ионизационного детектора. Процент пропитки неподвижной фазой составил 16,19% от массы твердого носителя (хромосорба W-AW) в случае ГООБТ и 19,25% для колонки с бинарной неподвижной фазой. Эксперимент проводили в интервале температур 120–185 °С, соответствующем твердокристаллическому и жидкокристаллическим состояниям бинарного сорбента. Объемную скорость газа-носителя рассчитывали при помощи метода "холодной" градуировки колонки [7]. Удельный объем удерживания сорбатов V_g^T рассчитывали из данных эксперимента по формуле:

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_M)F_{\bar{P}, T_C}}{W_S}, \quad (1)$$

где t_R и t_M — время удерживания сорбата и несорбирующегося вещества (пропана) соответственно; $F_{\bar{P}, T_C}$ — объемная скорость газа-носителя при температуре колонки T_C и среднем по длине колонки давлении \bar{P} ; W_S — масса ЖК в колонке.

Раулевский коэффициент активности сорбатов в растворе неподвижной фазы рассчитывали по известным методикам [8].

Обсуждение результатов

Температурные зависимости удельного объема удерживания V_g^T сорбатов на колонке с бинарным сорбентом ГООБТ–АХГБ имеют вид, представленный на рис. 1.

Из рисунка видна общая тенденция: с ростом температуры значения V_g^T в твердокристаллическом состоянии сорбента снижаются, однако в предплавильной области наблюдается увеличение значений V_g^T , достигающее максимума в точке плавления (140 °С). Дальнейшее повышение температуры приводит к плавному снижению значений V_g^T до температуры 150 °С, при которой происходит небольшое скачкообразное снижение V_g^T , что является косвенным свидетельством возможного изменения фазового состояния мезогенного сорбента. Таким образом, точка плавления сорбента, определенная капиллярным и газохроматографическим методами, совпадает.

⁶В экспериментальной части работы принимали участие студентки кафедры общей химии и хроматографии Самарского государственного университета В.Л. Буныкина и Ю.Н. Прядильникова.

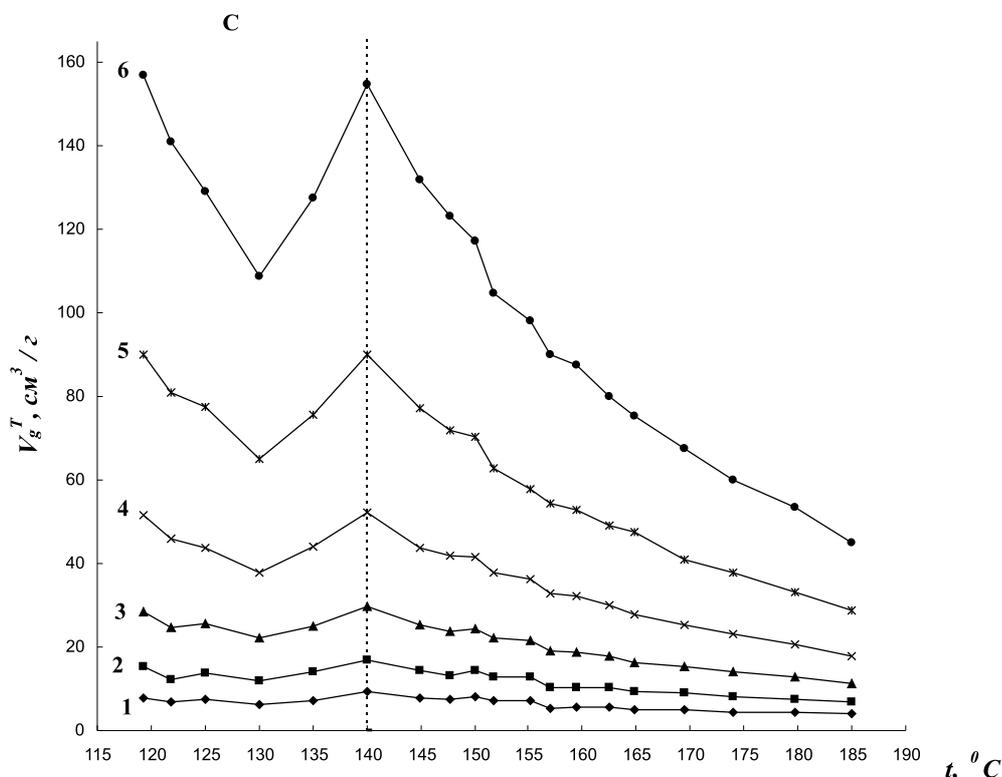


Рис. 1. Температурные зависимости удельного объема удерживания V_g^T n -алканов на колонке с бинарной неподвижной фазой ГООБТ–АХГБ состава 90,5 : 9,5% мол.: 1 – гептан; 2 – октан; 3 – нонан; 4 – декан; 5 – ундекан; 6 – додекан

Сопоставим зависимости $V_g^T(T)$ сорбатов для колонок с "чистым" ГООБТ и бинарным сорбентом ГООБТ–АХГБ, рис. 2 и 3. Теоретический и экспериментальный анализ фазовых диаграмм дисконематик–нематик, проведенный ранее [9], позволяет предположить, что при $t > 150^\circ\text{C}$ сорбент представляет собой смешанную дисконематическую (N_D) мезофазу. Как для n -алканов, так и для алкилбензолов величины V_g^T сорбатов в твердокристаллическом состоянии сорбента существенно выше (в 1,5–2,0 раза) на колонке со смешанной неподвижной фазой, по сравнению с колонкой с "чистым" ГООБТ. При плавлении сорбентов значения V_g^T сорбатов, полученные с использованием двух исследованных колонок, сближаются в случае n -алканов и продолжают значительно различаться для алкилбензолов, бензола и циклогексана.

Увеличение константы адсорбции исследованных соединений из газовой фазы на поверхности смешанного сорбента ГООБТ–АХГБ, очевидно, связано с изменением молекулярного микрорельефа поверхности при добавлении к дискотику каламитного нематика, что приводит к изменению теплоты и энтропии адсорбции. При плавлении мезогенного сорбента существенную

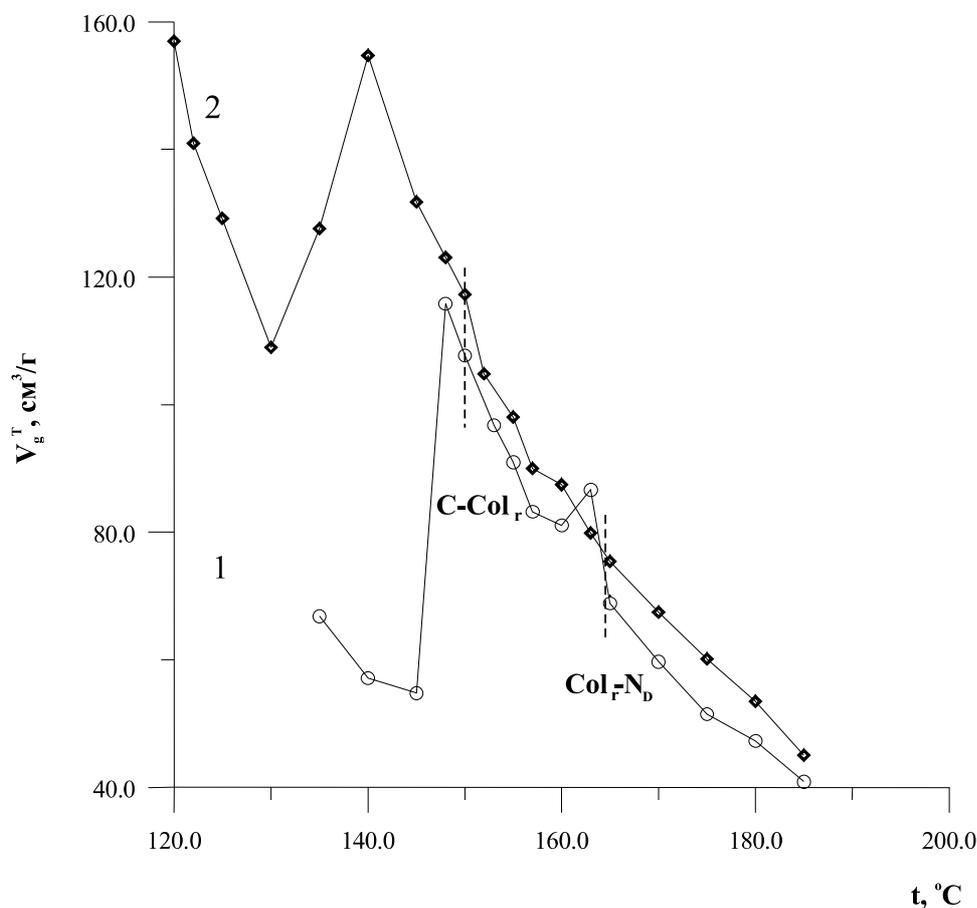


Рис. 2. Зависимости удельного объема удерживания *n*-додекана от температуры на колонках: 1—ГООБТ, 2—ГООБТ–АХГБ состава 90,5 : 9,5 % мол. (вертикальные линии на кривой 1 соответствуют фазовым переходам ГООБТ)

роль начинают играть межмолекулярные взаимодействия в анизотропном растворе с N_D типом мезофазы.

Рассчитанные на основании газохроматографического удерживания величины раулевских коэффициентов активности γ_i^∞ немезогенов в бесконечно разбавленных ЖК растворах (170°C) представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что значения γ_i^∞ всех сорбатов в N_D мезофазе ГООБТ выше, чем в аналогичной мезофазе смешанного растворителя ГООБТ–АХГБ. Это, по-видимому, обусловлено уменьшением упорядоченности N_D мезофазы при добавлении каламитного ЖК, что приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий между молекулами ЖК растворителя и сорбата. Однако степень снижения γ_i^∞ различна для различных сорбатов. Для *n*-алканов, линейные молекулы которых плохо коррелируют как с молекулами ГООБТ, так и с молекулами АХГБ, парциальная (избыточная) энтропия, вследствие гибкости цепи, оказывается повышенной

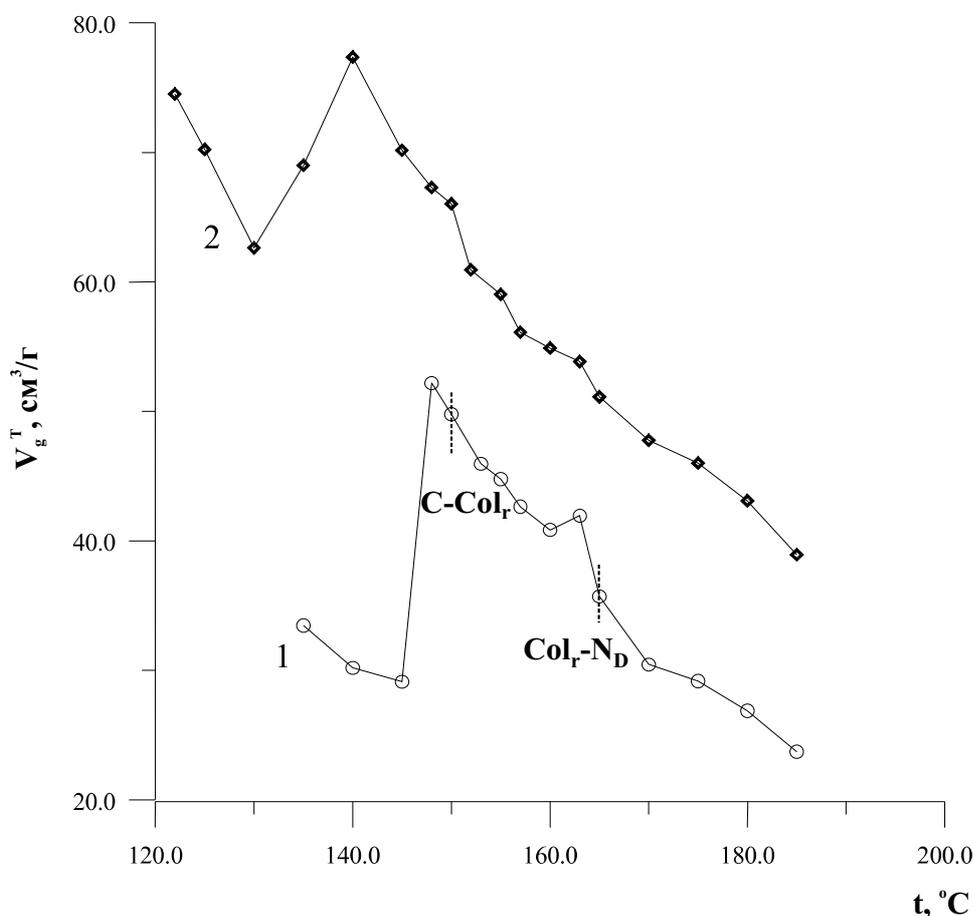


Рис. 3. Зависимости удельного объема удерживания *para*-ксилола от температуры на колонках: 1 – ГООБТ, 2 – ГООБТ–АХГБ состава 90,5 : 9,5% мол. (вертикальные линии на кривой 1 соответствуют фазовым переходам ГООБТ)

как в индивидуальном, так и в смешанном растворителе с N_D типом мезофазы. Поэтому значения γ_i^∞ *n*-алканов в этих растворителях различаются мало. Резкое снижение γ_i^∞ циклогексана (в 3,5 раза) при добавлении к ГООБТ 9,5% АХГБ обусловлено тем, что молекула циклогексана с небольшим числом устойчивых конформаций легче проникает в структуру смешанного ЖК растворителя, в силу его меньшей упорядоченности.

Для ароматических углеводородов значения γ_i^∞ , как правило, в 1,5–2 раза меньше в смешанном растворителе, чем в индивидуальном ГООБТ. Это связано с тем, что в смешанной дискотической (N_D) структуре ароматические системы как молекул дискотика, так и молекул нематика становятся более доступными для взаимодействия с π -электронами молекул ароматических сорбатов.

Ранее было установлено, что как дискотический ГООБТ, так и нематический АХГБ в мезофазах обладают повышенным удерживанием *n*-ксилола

Таблица 2

Коэффициенты активности в бесконечно разбавленных растворах сорбатов в N_D фазах ГООБТ и смеси ГООБТ–АХГБ состава 90,5 : 9,5% мол. при 170 °С

Сорбат	γ_i^∞	
	ГООБТ	ГООБТ-АХГБ
<i>n</i> -Гептан	0,86	0,79
<i>n</i> -Октан	0,86	0,81
<i>n</i> -Нонан	0,92	0,90
<i>n</i> -Декан	1,06	0,978
<i>n</i> -Ундекан	1,15	1,09
<i>n</i> -Додекан	1,23	1,16
Циклогексан	0,42	0,12
Бензол	0,23	0,10
Толуол	0,29	0,15
<i>орто</i> -Ксилол	0,31	0,22
<i>мета</i> -Ксилол	0,33	0,21
<i>пара</i> -Ксилол	0,31	0,21
Этилбензол	0,35	0,21

в сравнении с *m*-ксилолом, то есть для этих ЖК фактор разделения $\alpha = V_{g,(n-кс.)}^T / V_{g,(m-кс.)}^T > 1$ [1]. Смешение этих ЖК приводит к тому, что $\alpha < 1$ во всем исследованном интервале температур (рис. 4).

Заключение

Таким образом, в работе методом газовой хроматографии проведено сопоставление сорбционных и селективных свойств сорбентов на основе индивидуального жидкого кристалла ГООБТ с дискоидным строением молекул и смеси ГООБТ и АХГБ со стержнеобразной (каламитной) формой молекул состава 90,5 : 9,5% мол. Установлено, что сорбционная емкость по отношению к углеводородам различных классов выше у смешанного сорбента как в твердокристаллическом состоянии, так и в N_D мезофазе. По сравнению с индивидуальными ГООБТ и АХГБ, смешанный сорбент на их основе не обладает *мета-пара*-селективностью к разделению изомеров ксилола.

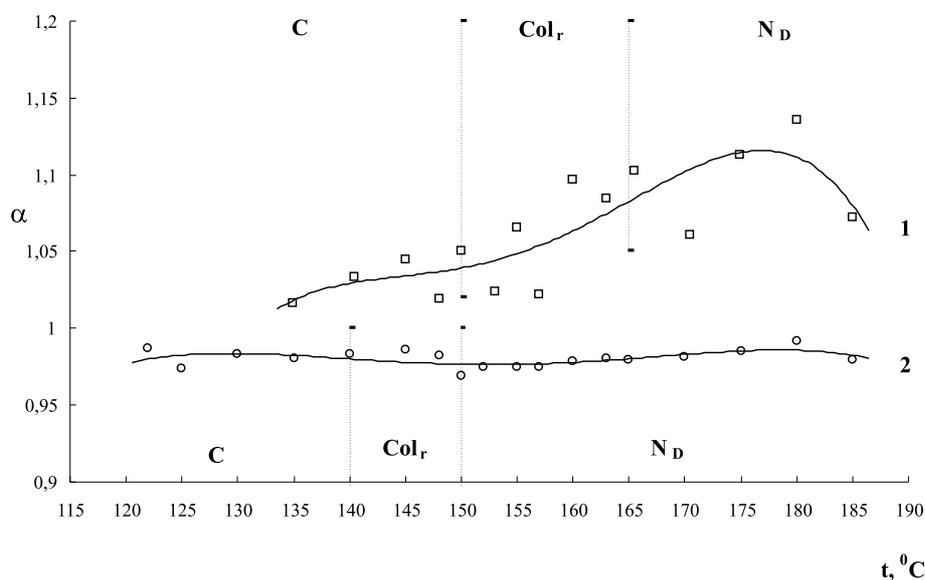


Рис. 4. Зависимость *мета-пара*-селективности α от температуры на колонках с ЖК сорбентами: 1 — ГООБТ; 2 — ГООБТ–АХГБ состава 90,5 : 9,5% мол.

Литература

- [1] Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В., Дмитриева Г.В. // Успехи химии. 1981. Т. 50. №5. С. 943-972.
- [2] Вигдергауз М.С. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. №1. С. 3-9.
- [3] Oweremgreen G.A., Lin G.C., Martire D.E. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. №16. P. 2111-2119.
- [4] Онучак Л.А., Гарькин В.П., Муханова И.М., Соколова Е.П. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. №3. С. 502-505.
- [5] Муханова И.М., Онучак Л.А., Гарькин В.П. // Вестник Самарского гос. ун-та. Естественнонаучная серия. 2001. №4.(22). С. 146-151.
- [6] Муханова И.М., Онучак Л.А., Соколова Е.П. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 5. С. 58-62.
- [7] Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 71. №9. С. 1724-1728.
- [8] Everett D.H. // Trans. of Faraday Soc. 1965. V. 61. №12. P. 1637-1645.
- [9] Тохадзе И.К. Статистико-термодинамическое исследование фазовых диаграмм однокомпонентных и бинарных нематических жидкокристаллических систем на основе модели с дискретным распределением по ориентациям: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2002. 19 с.

Поступила в редакцию 17/XI/2003;
в окончательном варианте — 17/XI/2003.

SORPTION OF HYDROCARBONS BY A BINARY INTERMIXTURE OF LIQUID CRYSTALS WITH DISCOTIC AND CALAMITIC SHAPE OF MOLECULAS⁷

© 2003 L.A. Onuchak, I.M. Mukhanova,⁸ E.P. Sokolova,⁹ A.A. Kolesova,¹⁰
O.B. Akopova¹¹

The sorption and selective properties of the binary liquid crystal (LC) sorbent on a base of discotic 2,3,6,7,10,11-hexaethoxybenzoate triphenylene (HOOBT) and nematic 2-acetylhydroxyquinon-bis-[4-*n*-hexylbenzoate] (AHQB) (composition 90,5 : 9,5%) are investigated by gas chromatography (GC) method in temperature interval of 20–185 °C, including solid crystal state of the sorbent. As sorbates *n*-alkane (C₇–C₁₂), cyclohexane, benzene, toluene, *ortho*-, *meta*-, *para*-xylene and ethylbenzene are investigated as well. It is found, that addition of AHQB to HOOBT results in increase of investigated sorbate solubility. Especially this effect is observed on cyclohexane and aromatic substances. The mixed sorbent, as contrarily individual LC HOOBT and AHQB, has no structural selectivity that is shown on an example of test pair of isomers *meta*- and *para*-xylene.

Paper received 17/XI/2003;

Paper accepted 17/XI/2003.

⁷Communicated by Dr. Sci. (Chem.) Prof. P.P. Purygin.

⁸Onuchak Ludmila Artiomovna (onuchak@ssu.samara.ru), Mukhanova Irina Mikhailovna, Dept. of General Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russia.

⁹Sokolova Ekaterina Petrovna, Saint-Petersburg State University.

¹⁰Kolesova Alisa Aleksandrovna, Dept. of Chemistry, Samara State University, Samara, 443011, Russia.

¹¹Akopova Ol'ga Borisovna, Problem Laboratory of Liquid Crystals, Ivanovo State University.