

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИСКОТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА 2,3,6,7,10,11-ГЕКСА(4-Н-УНДЕЦИЛОКСИБЕНЗОИЛОКСИ)ТРИФЕНИЛЕНА В УСЛОВИЯХ ГАЗО-МЕЗОФАЗНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ<sup>1</sup>

© 2006 А.А. Кудряшова, Л.А. Онучак, С.Ю. Кудряшов<sup>2</sup> О.Б. Акопова<sup>3</sup>

В работе рассмотрена сорбция предельных и ароматических углеводов дискотическим жидким кристаллом 2,3,6,7,10,11-гекса(4-н-ундецилоксибензоилокси)трифениленом в условиях газомезофазной хроматографии. Найдено, что сорбция немезогенов приводит к образованию анизотропного раствора с сильно выраженными отрицательными отклонениями от идеального поведения (от закона Рауля), которые усиливаются с уменьшением объема молекулы растворяющегося немезогена, а также при переходе от предельных к ароматическим углеводородам.

Жидкие кристаллы (ЖК) с плоской дискообразной формой молекул были открыты более 25 лет назад и в настоящий момент достаточно хорошо изучены с точки зрения их применения в оптике, фотофизике и технологии проводниковых и полупроводниковых приборов. Определенный практический интерес может представлять использование дискотических жидких кристаллов в хроматографии, однако сведения об этой области применения дискогенов недостаточны [1–7].

Целью данной работы являлось экспериментальное изучение сорбции из газовой фазы углеводов различного строения дискотическим жидким кристаллом 2,3,6,7,10,11-гекса(4-н-ундецилоксибензоилокси)трифениленом (ГУОБТ) методом газовой хроматографии.

### 1. Экспериментальная часть

Структурная формула и схематическое изображение структуры различных фаз ГУОБТ приведены на рис. 1.

Жидкий кристалл наносили на поверхность инертного твердого носителя (хромосорба W AW) из раствора в хлороформе, масса ГУОБТ составила 15,0% от массы твердого носителя. Газохроматографический эксперимент проводили на хроматографе "Цвет 100" в изотермическом режиме с использованием пламенно-ионизационного детектора и наполненной колонки (1 м×3 мм) в интервале температур

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке грантов № 4Е2.5К, № 67Е2.5П (по конкурсу Самарской области 2006 года) и РФФИ (грант РФФИ-Поволжье № 07-03-97618).

<sup>2</sup>Кудряшова Алиса Александровна, Онучак Людмила Артемовна, Кудряшов Станислав Юрьевич, кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

<sup>3</sup>Акопова Ольга Борисовна (akopov@dsn.ru), Проблемная лаборатория жидких кристаллов Ивановского государственного университета, 153025, г. Иваново, ул. Ермака, 39.

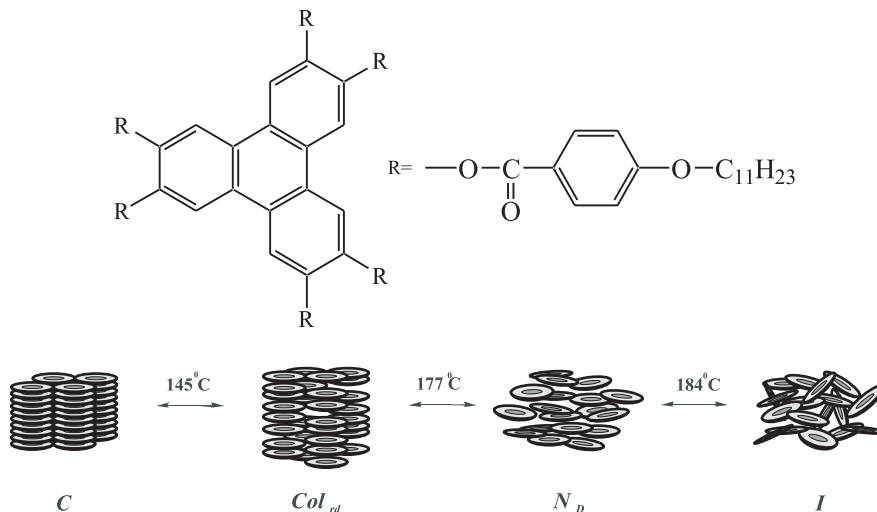


Рис. 1. Схема фазовых переходов ГОУБТ ( $C$  — твердокристаллическая фаза,  $Col_{rd}$  — прямоугольная разупорядоченная колончатая мезофаза,  $N_D$  — дисконематическая мезофаза,  $I$  — изотропная фаза)

100–190°C. Удельный объем удерживания сорбатов  $V_g^T$  [8] определяли на основании измерения объемной скорости газа-носителя (азот) на входе в колонку и последующего пересчета на среднее значение этой величины внутри колонки [6].

В качестве сорбатов использовали  $n$ -алканы (с гептана по пентадекан), циклогексан, бензол и алкилбензолы (толуол, этилбензол, изомерные ксилолы). Некоторые физико-химические свойства сорбатов приведены в табл. 1.

Для области твердокристаллического состояния сорбента на основании зависимости логарифма  $V_g^T$  от обратной температуры оценивали величину изменения внутренней энергии немезогена в процессе адсорбции  $\Delta_a \bar{U}_{V,T}^o$ , численно равную теплоте адсорбции:

$$\Delta_a \bar{U}_{V,T}^o = Q_V = -R \cdot \frac{d \ln V_g^T}{d(1/T)} \quad (1)$$

Константу Генри  $K_H$  десорбции сорбатов из жидкого раствора в газовую фазу определяли из хроматографических данных по формуле:

$$K_H = \frac{RT}{V_g^T \cdot M_L}, \quad (2)$$

где  $M_L$  — молекулярная масса неподвижной жидкой фазы,  $T$  — температура исследования (в данном случае — температура колонки)

Так как

$$K_H = \lim_{x_i \rightarrow 0} (p_i/x_i) = \gamma_i^\infty \cdot p_i^o, \quad (3)$$

то коэффициент активности сорбата в бесконечно разбавленном растворе в неподвижной жидкой фазе  $\gamma_i^\infty$  определяли на основе экспериментальных значений  $K_H$  и рассчитанных величин давления насыщенного пара сорбатов  $p_i^o$  при температуре исследования.

Сорбционное перераспределение сорбатов в системе "газ–неподвижная жидкая фаза" характеризовали величиной  $p_{st}/K_H$ , где  $p_{st} = 1$  атм. На основании температурной зависимости  $p_{st}/K_H$  определяли стандартные термодинамические характе-

Таблица 1  
Физико-химические свойства исследованных немезогенных органических соединений — молярная масса, поляризуемость молекул, дипольный момент, температура кипения и константы уравнения<sup>1</sup> зависимости давления насыщенного пара  $p^o$  (кПа) сорбатов от температуры (К)

| №  | Сорбат       | $M$ , г/моль | $\alpha$ , Å <sup>3</sup> | $\mu$ , D         | $T_b$ , °C | -A       | -B       | C         | $D \cdot 10^{-6}$ |
|----|--------------|--------------|---------------------------|-------------------|------------|----------|----------|-----------|-------------------|
| 1  | n-Гептан     | 100,21       | 13,6                      | 0                 | 98,45      | 14,12388 | 8030,070 | 108,14610 | 12,04855          |
| 2  | n-Октан      | 114,23       | 15,5                      | 0                 | 125,67     | 7,378740 | 6981,936 | 65,77825  | 3,380923          |
| 3  | n-Нонан      | 128,26       | 17,3                      | 0                 | 150,82     | 8,327399 | 7739,415 | 72,54661  | 3,894831          |
| 4  | n-Декан      | 142,29       | 19,1                      | 0                 | 174,15     | 7,768817 | 8163,335 | 69,76469  | 2,620333          |
| 5  | n-Ундекан    | 156,31       | 21,0                      | 0                 | 195,94     | 17,37222 | 11585,21 | 134,0873  | 9,453252          |
| 6  | n-Додекан    | 170,34       | 22,8                      | 0                 | 216,32     | 13,98384 | 11200,45 | 112,7229  | 5,788573          |
| 7  | n-Тридекан   | 184,37       | 24,6                      | 0                 | 235,47     | 12,30367 | 10991,81 | 101,6196  | 4,958213          |
| 8  | n-Тетрадекан | 198,40       | 26,5                      | 0                 | 253,58     | 24,98538 | 15806,55 | 187,8225  | 12,16283          |
| 9  | n-Пентадекан | 212,43       | 28,3                      | 0                 | 270,55     | 24,79227 | 16463,11 | 187,8062  | 10,97405          |
| 10 | Циклогексан  | 84,16        | 11,0                      | 0                 | 80,73      | 9,200978 | 6354,898 | 75,65058  | 7,374814          |
| 11 | Бензол       | 78,12        | 10,4                      | 0                 | 80,09      | 8,433613 | 6281,040 | 71,10718  | 6,198413          |
| 12 | Толуол       | 92,14        | 12,3                      | 0,36 <sup>2</sup> | 110,63     | 8,795480 | 6918,798 | 74,13580  | 5,754912          |
| 13 | Этилбензол   | 106,17       | 14,1                      | 0,40 <sup>2</sup> | 136,19     | 9,553983 | 7638,082 | 79,79371  | 5,653180          |
| 14 | m-Ксилол     |              |                           | 0,36 <sup>2</sup> | 139,12     | 9,106679 | 7556,611 | 76,86698  | 5,403634          |
| 15 | n-Ксилол     |              |                           | 0,06 <sup>2</sup> | 138,37     | 9,527348 | 7637,951 | 79,55720  | 5,748969          |
| 16 | o-Ксилол     |              |                           | 0,52 <sup>2</sup> | 144,45     | 10,06059 | 7946,229 | 83,32184  | 5,939742          |

<sup>1</sup>  $\ln p^o = A \cdot \ln T + B/T + C + D \cdot T^2$  (<http://infosys.chemic.org/kdb/>)

<sup>2</sup> Рабинович, З.А. Краткий химический справочник / З.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1977. – 376 с.

ристики сорбции  $\Delta_{sp}\bar{H}_{P,T}^o$  (энтальпию) и  $\Delta_{sp}\bar{S}_{P,T}^o$  (энтропию):

$$\ln(p_{st}/K_H) = -\frac{\Delta_{sp}\bar{H}_{P,T}^o}{RT} + \frac{\Delta_{sp}\bar{S}_{P,T}^o}{R}, \quad (4)$$

откуда

$$\Delta_{sp}\bar{H}_{P,T}^o = -R \frac{d \ln(p_{st}/K_H)}{d(1/T)} \quad \text{и} \quad \Delta_{sp}\bar{S}_{P,T}^o = \frac{\Delta_{sp}\bar{H}_{P,T}^o}{T} + R \ln(p_{st}/K_H). \quad (5)$$

Термодинамическое обоснование уравнений (4) и (5) дано в работе [9].

Из температурных зависимостей коэффициентов активности находили избыточные термодинамические функции (функции смешения)  $\bar{H}_i^{\infty,E}$  и  $\bar{S}_i^{\infty,E}$ :

$$\ln \gamma_i^\infty = \frac{\bar{H}_i^{E,\infty}}{RT_c} - \frac{\bar{S}_i^{E,\infty}}{R}, \quad (6)$$

где  $\bar{H}_i^{\infty,E}$  и  $\bar{S}_i^{\infty,E}$  — избыточные энтальпия и энтропия сорбатов в бесконечно разбавленном растворе в ГУОБТ с упорядоченностью типа  $Col_{rd}$ .

## 2. Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены зависимости логарифмов удельных объемов удерживания исследованных углеводов от обратной температуры.

Как видно из рис. 2, с ростом температуры удерживание сорбатов монотонно снижается, причем при плавлении ГУОБТ не наблюдается характерного для большинства ЖК неподвижных фаз роста удерживания, связанного с переходом от адсорбционного к распределительному механизму сорбции. Можно было бы предположить, что этот эффект связан с повышенной вязкостью мезофазы  $Col_{rd}$  ГУОБТ, что должно приводить к неравновесности сорбции в динамических условиях хроматографического процесса. В связи с этим нами впервые проведены исследования по влиянию скорости газа-носителя на удерживание и размытие зон сорбатов на колонке с дискотическим ЖК. На рис. 3, а представлена зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ)  $n$ -додекана, от объемной скорости газа-носителя (кривая Ван-Димтера), полученная при 160°C (мезофаза  $Col_{rd}$ ).

Несмотря на то, что величина  $H$  для колонки с ГУОБТ примерно в 1,8 раз выше, чем для наполненных колонок с каламитными ЖК, правая ветвь кривой Ван-Димтера достаточно пологая. Это свидетельствует о том, что при увеличении средней объемной скорости в колонке от 5 до 40 см<sup>3</sup>/мин процесс сорбционного перераспределения  $n$ -додекана между мезофазой  $Col_{rd}$  и газовой фазой происходит достаточно быстро и квазиравновесно. Именно поэтому удельные удерживаемые объемы в пределах погрешности эксперимента не зависят от объемной скорости газа-носителя (в диапазоне 5–40 см<sup>3</sup>/мин), а при скоростях выше 40 см<sup>3</sup>/мин наблюдается ожидаемое снижение  $V_g^T$  (рис. 3, б). Таким образом, близость величин  $V_g^T$  в кристаллической и колончатой фазах дискотического сорбента в окрестностях точки плавления обусловлена не кинетическими, а термодинамическими факторами.

Основываясь на структуре кристаллической и колончатой фаз ГУОБТ (рис. 1) можно предположить, что механизмы сорбции в этих фазах близки, а их особенности обусловлены наличием большого свободного объема между радиально

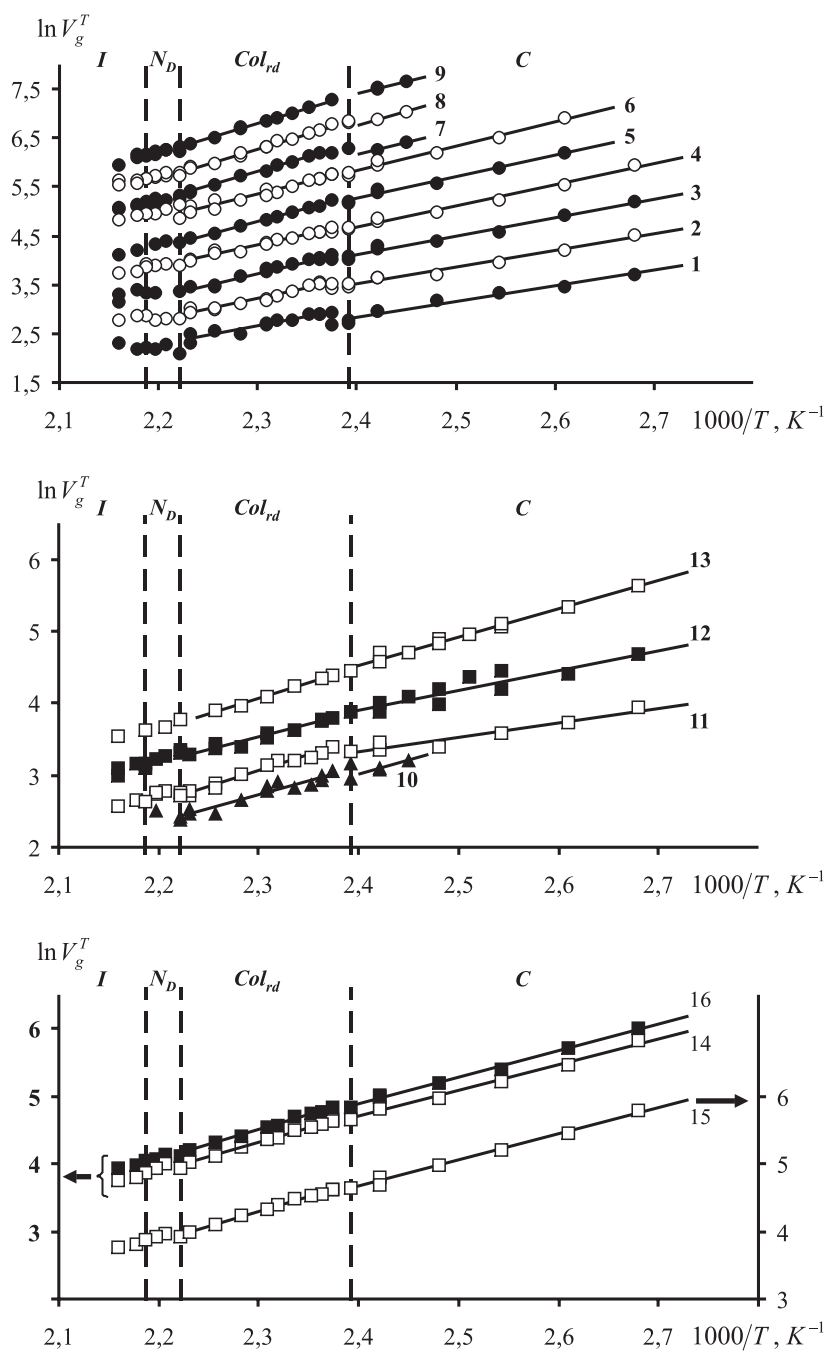


Рис. 2. Зависимости логарифма удельных объемов удерживания сорбатов от обратной температуры (нумерация соответствует табл. 1)

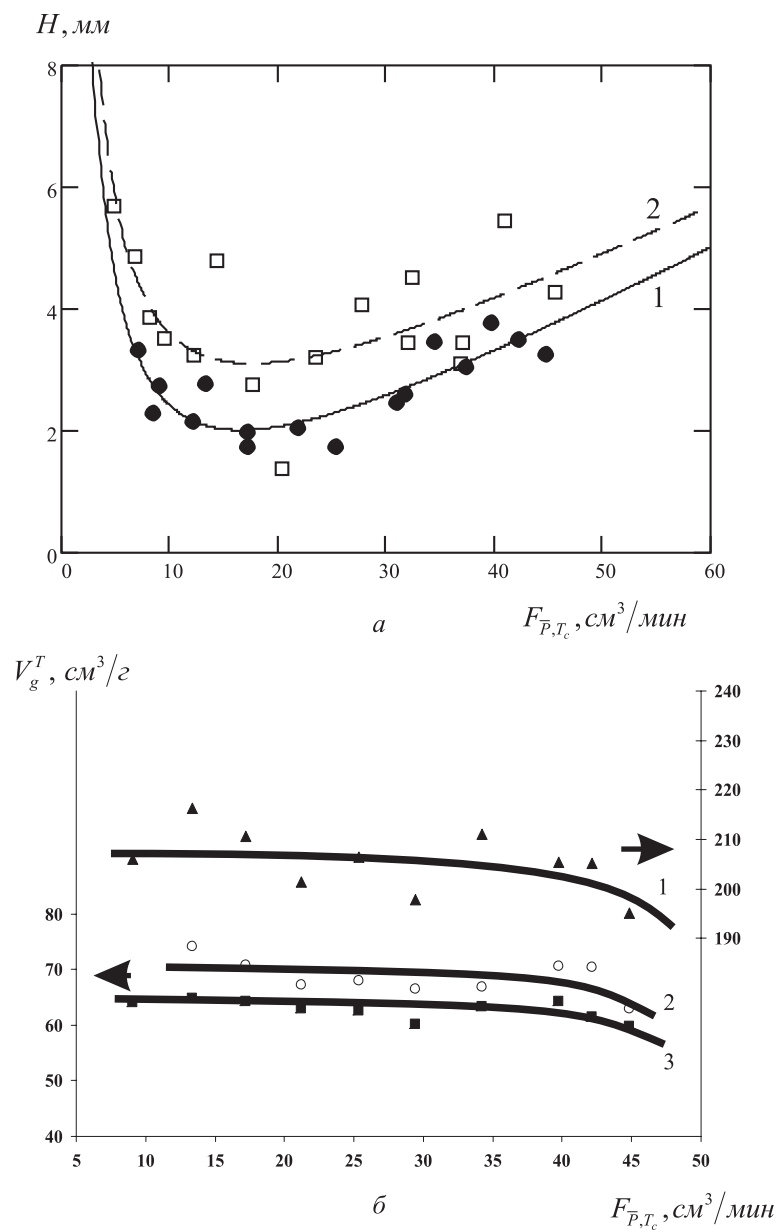


Рис. 3. Зависимость ВЭТГ для *n*-додекана на наполненной колонке с ГУОБТ (1×3 мм) от объемной скорости газа-носителя (а) и удельных объемов удерживания  $V_g^T$  (б) *n*-додекана (1), *n*-декана (2) и этилбензола (3) от средней объемной скорости газа-носителя (азота) при 160°C (колончатая мезофаза)

расходящимися боковыми цепями молекул дискогена и между колонками, куда проникают молекулы сорбатов [11]. В таком случае наличие свободного объема в тонком слое твердокристаллического ГУОБТ вблизи поверхности межфазного раздела "кристаллический ЖК-газ" должно приводить к ослаблению притяжения молекул сорбируемых соединений к поверхности и повышению их подвижности (энтропии) в поверхностном слое, тогда как в объеме — к усилению дисперсионных сил притяжения между разнородными молекулами в растворе с упорядоченностью типа  $Col_{rd}$  и сохранением достаточно высокой подвижности растворенных молекул углеводородов.

В табл. 2 приведены теплоты адсорбции (при  $V = \text{const}$ ) и сорбции в фазе ГУОБТ исследованных углеводородов, рассчитанные величины теплот конденсации ( $160^\circ\text{C}$ ), а также литературные данные по теплотам адсорбции этих же веществ на углеродном адсорбенте с плоской поверхностью — графитированной термической саже (ГТС) [12].

Известно, что ГТС имеет плоскую энергетически и геометрически однородную поверхность, вследствие чего в системе "графитированная термическая сажа-адсорбат" реализуются оптимальные условия для дисперсионных взаимодействий между адсорбирующимся из газовой фазы веществом и твердым адсорбентом. Из сопоставления теплот адсорбции (табл. 2) видно, что исследованные углеводороды хуже взаимодействуют с поверхностью ГУОБТ, чем с поверхностью ГТС, очевидно, из-за особого микрорельефа поверхности ЖК, содержащей заметную долю углублений и пустот. Плавление дискотического ГУОБТ приводит к росту теплоты сорбции (по модулю); особенно заметно возрастание абсолютных значений теплот для веществ с малым объемом молекул.

Рассчитанные энтальпии (теплоты) сорбции объемом ЖК оказались выше, чем энтальпии конденсации углеводородов ( $|\Delta_{sp}\bar{H}_{p,T}^o| > |\Delta_{sp}H|$ ), что свидетельствует о заметном усилении энергии притяжения разнородных молекул в растворе с упорядоченностью типа  $Col_{rd}$ . Однако наличие свободного объема между радиально расходящимися боковыми цепями молекул дискотического ЖК и между колонками в меньшей степени ограничивает подвижность растворенных молекул углеводородов, чем в случае обычных изотропных растворов. Это обуславливает пониженные значения энтропии сорбции из газовой фазы  $|\Delta_{sp}\bar{S}_{p,T}^o|$  при достаточно высоких значениях  $|\Delta_{sp}\bar{H}_{p,T}^o|$ .

Представленное на рис. 4 сопоставление энтальпийного и энтропийного вкладов в константу сорбции при  $160^\circ\text{C}$  не противоречит сделанному выше выводу о том, что высокая сорбционная емкость ГУОБТ в колончатой мезофазе по отношению к большинству углеводородов обусловлена преобладанием энтальпийной составляющей над энтропийной.

Представленные в табл. 2 стандартные энтальпии и энтропии сорбции характеризуют изменение данных функций при переходе 1 моль сорбата, находящегося в состоянии идеального газа со стандартным давлением  $p_{st} = 1$  атм, в состояние бесконечно разбавленного раствора в жидкой неподвижной фазе.

Взаимодействия в жидком растворе можно рассматривать и с позиций избыточных термодинамических функций (функций смешения), характеризующих степень и термодинамические причины отклонений его поведения от идеального, подчиняющегося закону Рауля. Найдено, что для всех предельно разбавленных растворов немезогенов в мезоморфном растворителе наблюдаются сильные отрицательные отклонения от идеальности ( $\gamma_i^\infty < 1$ ), свидетельствующие о повышенном

сродстве между сорбатом и жидкокристаллической неподвижной фазой, молекулы которой имеют дискотическую форму, табл. 3.

Анализ величин избыточной энтальпии  $\bar{H}_i^{E,\infty}$  и  $\bar{S}_i^{E,\infty}$  энтропии позволяет сделать вывод о том, что сильные отрицательные отклонения от идеальности обусловлены вкладом как энтальпийной, так и энтропийной составляющих химического потенциала сорбата в растворе с упорядоченностью типа  $Col_{rd}$ .

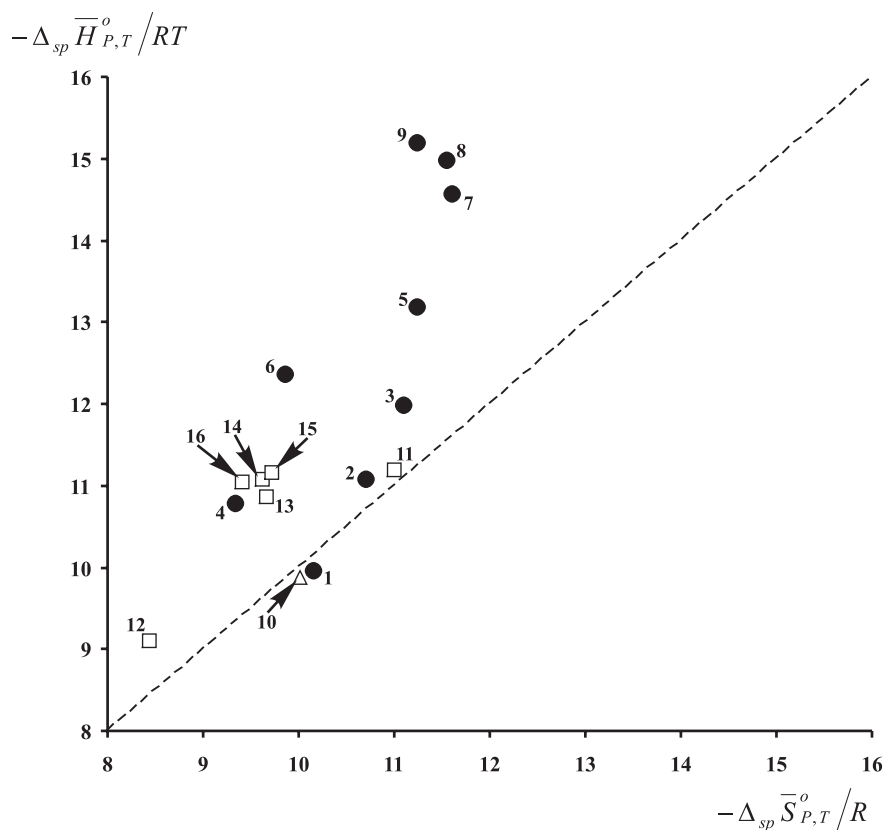


Рис. 4. Соотношение между энтальпийным ( $\Delta_{sp} \bar{H}_{P,T}^o / RT$  при  $160^\circ\text{C}$ ) и энтропийным ( $\Delta_{sp} \bar{S}_{P,T}^o / R$ ) вкладом в константу сорбции углеводородов фазой ГУОБТ (пунктирная линия соответствует равенству энтальпийного и энтропийного вкладов в константу сорбции, нумерация точек соответствует табл. 1)

Однако, по сравнению с каламитными ЖК-растворителями ( $\gamma_i^\infty > 1$ ,  $\bar{H}_i^{E,\infty} > 0$ ,  $\bar{S}_i^{E,\infty} > 0$ ) в дискотическом ГУОБТ величины избыточной парциальной молярной энтальпии сорбатов малы (небольшие положительные значения или даже отрицательные значения  $\bar{H}_i^{E,\infty}$ ). Отрицательные  $\bar{H}_i^{E,\infty} > 0$  ( $n$ -гептан,  $n$ -октан,  $n$ -нонан,  $n$ -ундекан, циклогексан, бензол, этилбензол, изомерные ксилолы) свидетельствуют о том, что смешение этих жидких сорбатов с дискотическим ГУОБТ в колончатой мезофазе происходит с выделением теплоты (0,5–10,6 кДж/моль). Указанные сорбаты в ряду исследованных соединений характеризуются малыми размерами молекул и, по-видимому, легко встраиваются в пространство между периферийными алкоксильными цепями молекул ГУОБТ. Для сорбатов с положительными величинами  $\bar{H}_0^{E,\infty}$  ( $n$ -декан,  $n$ -додекан,  $n$ -тридекан,  $n$ -тетрадекан,  $n$ -пентадекан, толуол)

Таблица 2

Константы сорбции ( $p_s/K_H$ ), энтальпии конденсации, теплоты адсорбции и стандартные энтальпии (теплоты) и энтропии сорбции углеводородов в колончатой фазе ГУОБТ

| №<br>п/п | Сорбат               | $p_s/K_H$<br>(при<br>160°C) | Энтальпия<br>конденсации<br>(при 160°C),<br>кДж/моль | Теплота адсорбции (при<br>$V = \text{const}$ в интервале<br>100–145°C) $-\Delta_a \bar{U}_{v,T}$ ,<br>кДж/моль |          | Энтальпия сорбции<br>(в интервале 145–177°C)<br>$-\Delta_{sp} H_{T,T}$ , кДж/моль | Энтропия сорбции (в<br>интервале 145–177°C)<br>$-\Delta_{sp} \bar{S}_{T,T}$ ,<br>Дж/моль·К |
|----------|----------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
|          |                      |                             |                                                      | ГУОБТ (C)                                                                                                      | ГТС [12] |                                                                                   |                                                                                            |
| 1        | <i>n</i> -Гептан     | 0,812                       | 32,2                                                 | 26,3                                                                                                           | 43,8     | 35,9                                                                              | 84,4                                                                                       |
| 2        | <i>n</i> -Октан      | 1,360                       | 36,0                                                 | 27,9                                                                                                           | 49,3     | 39,9                                                                              | 89,0                                                                                       |
| 3        | <i>n</i> -Нонан      | 2,491                       | 39,6                                                 | 31,1                                                                                                           | 55,4     | 43,2                                                                              | 92,3                                                                                       |
| 4        | <i>n</i> -Дека       | 4,223                       | 43,4                                                 | 35,3                                                                                                           | 60,1     | 38,8                                                                              | 77,6                                                                                       |
| 5        | <i>n</i> -Ундекан    | 6,845                       | 46,5                                                 | 36,8                                                                                                           | 65,8     | 47,5                                                                              | 93,4                                                                                       |
| 6        | <i>n</i> -Додекан    | 12,13                       | 50,6                                                 | 41,8                                                                                                           | 71,6     | 44,5                                                                              | 82,0                                                                                       |
| 7        | <i>n</i> -Тридекан   | 18,86                       | 53,4                                                 | –                                                                                                              | –        | 52,5                                                                              | 96,5                                                                                       |
| 8        | <i>n</i> -Тетрадекан | 30,73                       | 57,9                                                 | –                                                                                                              | –        | 54,0                                                                              | 96,0                                                                                       |
| 9        | <i>n</i> -Пентадекан | 51,65                       | 62,4                                                 | –                                                                                                              | –        | 54,7                                                                              | 93,5                                                                                       |
| 10       | Циклогексан          | 1,092                       | 29,7                                                 | –                                                                                                              | 28,5     | 35,6                                                                              | 83,2                                                                                       |
| 11       | Бензол               | 1,275                       | 30,2                                                 | 16,9                                                                                                           | 36,2     | 40,3                                                                              | 91,4                                                                                       |
| 12       | Толуол               | 1,934                       | 33,8                                                 | 22,9                                                                                                           | 44,4     | 32,8                                                                              | 70,1                                                                                       |
| 13       | Этилбензол           | 3,319                       | 36,7                                                 | 32,7                                                                                                           | 47,8     | 39,1                                                                              | 80,3                                                                                       |
| 14       | <i>m</i> -Ксилол     | 4,329                       | 37,3                                                 | 31,7                                                                                                           | 53,5     | 39,9                                                                              | 80,0                                                                                       |
| 15       | <i>p</i> -Ксилол     | 4,237                       | 37,0                                                 | 32,5                                                                                                           | 53,6     | 40,2                                                                              | 80,8                                                                                       |
| 16       | <i>o</i> -Ксилол     | 5,180                       | 37,9                                                 | 32,5                                                                                                           | 53,6     | 39,8                                                                              | 78,2                                                                                       |

отрицательные отклонения от закона Рауля, очевидно, обусловлены их повышенной энтропией в реальном растворе с упорядоченностью типа  $Col_{rd}$ . Это свидетельствует о наличии благоприятных условий для растворения таких углеводородов, не сопровождающегося потерей их конформационной подвижности, вследствие неэквидистантного расположения трифениленовых остовов молекул ГУОБТ в пределах колонок. Исключение составляет сорбция бензола, для которого  $\overline{H}_i^{E,\infty}$  и  $\overline{S}_i^{E,\infty}$  отрицательны. Это свидетельствует о наличии значительных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиях между молекулами этого сорбата и центральным трифениленовым ядром молекул дискотического ГУОБТ.

Таблица 3

**Коэффициенты активности немезогенов  
и их избыточные парциальные молярные энтальпии  
и энтропии в растворе в ГУОБТ**

| №<br>п/п | Сорбат       | $\gamma_i^\infty$       |                    | $\overline{H}_i^{E,\infty} (Col_{rd})$ ,<br>кДж/моль | $\overline{S}_i^{E,\infty} (Col_{rd})$ ,<br>Дж/моль·К |
|----------|--------------|-------------------------|--------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
|          |              | 160°C<br>( $Col_{rd}$ ) | 180°C<br>( $N_D$ ) |                                                      |                                                       |
| 1        | н-Гептан     | 0,274                   | 0,293              | -3,7                                                 | 2,4                                                   |
| 2        | н-Октан      | 0,301                   | 0,306              | -3,9                                                 | 1,3                                                   |
| 3        | н-Нонан      | 0,318                   | 0,314<br>(182°C)   | -3,6                                                 | 1,1                                                   |
| 4        | н-Декан      | 0,344                   | 0,324              | 4,6                                                  | 19,5                                                  |
| 5        | н-Ундекан    | 0,386                   | 0,357              | -1,0                                                 | 5,8                                                   |
| 6        | н-Додекан    | 0,396                   | 0,319              | 6,0                                                  | 21,6                                                  |
| 7        | н-Тридекан   | 0,451                   | 0,446              | 1,2                                                  | 9,6                                                   |
| 8        | н-Тетрадекан | 0,482                   | 0,436              | 3,8                                                  | 14,9                                                  |
| 9        | н-Пентадекан | 0,513                   | 0,447              | 7,6                                                  | 23,1                                                  |
| 10       | Циклогексан  | 0,166                   | 0,159<br>(182°C)   | -5,9                                                 | 1,0                                                   |
| 11       | Бензол       | 0,112                   | 0,115              | -10,1                                                | -5,4                                                  |
| 12       | Толуол       | 0,152                   | 0,140              | 0,9                                                  | 17,7                                                  |
| 13       | Этилбензол   | 0,165                   | 0,169              | -2,3                                                 | 9,6                                                   |
| 14       | м-Ксилол     | 0,136                   | 0,129              | -2,6                                                 | 10,6                                                  |
| 15       | п-Ксилол     | 0,137                   | 0,134              | -3,2                                                 | 9,0                                                   |
| 16       | о-Ксилол     | 0,130                   | 0,127              | -1,9                                                 | 12,5                                                  |

Таким образом, в настоящей работе были исследованы сорбционные свойства дискотического жидкого кристалла 2,3,6,7,10,11-гекса(4-н-ундецилоксибензоилокси)трифенилена в условиях газомезофазной хроматографии. Найдено, что в отличие от систем "каламитный ЖК-немезоген" в системах "дискотический ГУОБТ-немезоген" наблюдаются сильные отрицательные отклонения от закона Рауля, обусловленные наличием большого свободного объема в структуре дискотического растворителя.

## Литература

- [1] Жидкокристаллические сорбенты в газовой хроматографии / З.П. Ветрова [и др.] // Изв. РАН. Сер. физическая. – 1995. – Т. 59. – №3. – С. 154–157
- [2] Особенности поведения смесей дискотических жидких кристаллов в качестве неподвижных фаз в газовой хроматографии / О.Б. Акопова [и др.] // Журн. физич. химии. – 2000. – Т. 74. – №2. – С. 293–296.
- [3] Сорбция углеводородов бинарной смесью жидких кристаллов с дискотической и стержнеобразной формой молекул / Л.А. Онучак [и др.] // Вестник Самарского гос. университета. Естественнонаучная серия. – 2003. – Второй спец. выпуск. – С. 129–137.
- [4] Термодинамические характеристики предельно разбавленных растворов углеводородов линейного и циклического строения в дискотическом жидком кристалле 2,3,6,7,10,11-гекса(4-н-октилоксибензоилокси) трифенилене / Л.А. Онучак [и др.] // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2004. – Вып. 3–4. – С. 34–41.
- [5] Кудряшов С.Ю. Газохроматографическое и молекулярно-статистическое изучение адсорбции немезогенов на графитированной термической саже, модифицированной дискотическим жидким кристаллом / С.Ю. Кудряшов, А.А. Колесова, Л.А. Онучак // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2004. – Вып. 3–4. С. 115–125.
- [6] Газохроматографическое изучение термодинамики сорбции углеводородов дискотическим жидким кристаллом 2,3,6,7,10,11-гексациклогексанбензоатом трифенилена / Л.А. Онучак [и др.] // Журн. физич. химии. – Т. 78. – 2004. – №10. – С. 1880–1885.
- [7] Газохроматографическое изучение адсорбции углеводородов на графитированной саже, модифицированной дискотическими жидкими кристаллами / Л.А. Онучак [и др.] // Журн. Вестник Самарского гос. университета. Естественнонаучная серия. – 2006. – №4(44). – С. 119–129.
- [8] Littlewood, A.B. / A.B. Littlewood, C.S.G. Phillips, D.T. Price // J. Chem. Soc. – 1955. – №5. – P. 1480.
- [9] Онучак, Л.А. Расчет стандартных термодинамических функций сорбции в газожидкостной хроматографии / Л.А. Онучак, С.Ю. Кудряшов, В.А. Даванков // Журн. физич. химии. – 2003. – Т. 77. – №9. – С. 1677–1682.
- [10] Кудряшов, С.Ю. Физико-химическая интерпретация характеристик удерживания в газовой хроматографии с идеальной сжимаемой подвижной фазой / С.Ю. Кудряшов, Л.А. Онучак, В.А. Даванков // Журн. физич. химии. – 2002. – Т. 76. – №5. – С. 937–942.
- [11] Аверьянов, Е.М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм / Е.М. Аверьянов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 470 с.
- [12] Авгуль, Н.Н. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях / Н.Н. Авгуль, А.В. Киселев, Д.П. Пошкус. – М.: Химия, 1975. – 384 с.

Поступила в редакцию 10/XI/2006;  
в окончательном варианте — 10/XI/2006.

**SORPTION PROPERTIES  
OF DISCOTIC LIQUID CRYSTAL  
2,3,6,7,10,11-HEXA(4-*n*-UNDECYLOXYBENZOYLOXY)  
TRIPHENYLENE IN GAS-MESOPHASE  
CHROMATOGRAPHY CONDITIONS**

© 2006 A.A. Kudryashova, L.A. Onuchak, S.Yu. Kudryashov,<sup>4</sup> O.B. Akopova<sup>5</sup>

In the paper sorption of saturated and aromatic hydrocarbons by discotic liquid crystal 2,3,6,7,10,11-hexa(4-*n*-undecyloxybenzoyloxy) triphenylene in gas-mesophase chromatography conditions is considered. It is found, that sorption of non-mesogenes leads to formation of an anisotropic solution with strongly expressed negative deviations from ideal behaviour (from Raul's law). Non-ideality is amplify with reduction of molecular volume of dissolved non-mesogene, and also at transition from saturated to aromatic hydrocarbons.

Paper received 10/*XI*/2006.

Paper accepted 10/*XI*/2006.

---

<sup>4</sup>Kudryashova Alisa Alexandrovna, Onuchak Ludmila Artemovna, Kudryashov Stanislav Yur'evich, Dept. of General Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russia.

<sup>5</sup>Akopova Ol'ga Borisovna, Problem Laboratory of Liquid Crystals, Ivanovo State University, Ivanovo, 153025, Russia.