

УДК 541.64:543.544.25

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРЕНИЯ
н-АЛКАНОВ И *н*-АЛКАНОЛОВ
В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИПРОПИЛЕНИМИНОВОМ
ДЕНДРИМЕРЕ¹

© 2006 г. С. В. Блохина*, Н. В. Усольцева**, М. В. Ольхович*, А. В. Шарапова*

*Институт химии растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

**Ивановский государственный университет
153025 Иваново, ул. Ермака, 39

Поступила в редакцию 04.08.2005 г.
Принята в печать 27.02.2006 г.

Методом обращенной газовой хроматографии определены термодинамические параметры растворения *н*-алканов (C_7 – C_{11}) и *н*-спиртов (C_5 – C_9) при бесконечном разбавлении в колончатой и изотропной фазах полипропилениминового дендримера. Установлены закономерности изменения термодинамических функций в зависимости от фазового состояния мезогена, длины алкильной цепи сорбатов и температуры. Большему эндотермическому эффекту растворения низкомолекулярных органических соединений соответствует более высокое значение энтропийного фактора при положительном отклонении от идеальности. Выявлено доминирующее влияние энтропийной составляющей энергии Гиббса на процесс растворения сорбатов в высокомолекулярном ЖК-растворителе. Для неподвижной фазы на основе дендримера определены константы Роршайдера. Полученные результаты указывают на низкую полярность сорбента, близкую к фенилсодержащим силоксановым фазам.

В последние годы активно развивается новая область химии и физикохимии высокомолекулярных соединений, связанная с синтезом и изучением сверхразветвленных олигомеров и полимеров, называемых дендримерами [1]. Дендримеры представляют собой высокоупорядоченные, пространственно гиперразветвленные образования, построенные таким образом, что количество разветвлений от центра молекулы к периферии увеличивается в геометрической прогрессии [2].

Особенности химической структуры молекул дендримеров, проявляющих мезоморфные свойства, выделяет эти соединения из многообразия известных высокомолекулярных соединений и стимулирует изучение их физико-химических свойств [3]. ЖК-дендримеры являются перспек-

тивными материалами для применения в электрооптических устройствах, фоточувствительных элементах, а также при их использовании в качестве матриц для иммобилизации различных химических объектов [4].

Несмотря на большое количество работ по синтезу, изучению различных физико-химических характеристик и поиску областей практического применения дендримеров, их термодинамические свойства остаются мало изученными и ограничиваются калориметрическими исследованиями [5]. Между тем применение метода ОГХ для исследования новых высокомолекулярных соединений, к которым относятся дендримеры, позволяет получить информацию о термодинамических функциях сорбции и структуре этих соединений. Точность и достоверность термодинамических данных, полученных методом ОГХ, подтверждены путем их сравнения с результатами измерений, выполненных статическими методами [6].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-96405) и Центра "Развитие научного потенциала" (грант 2.2.1.1.7280).

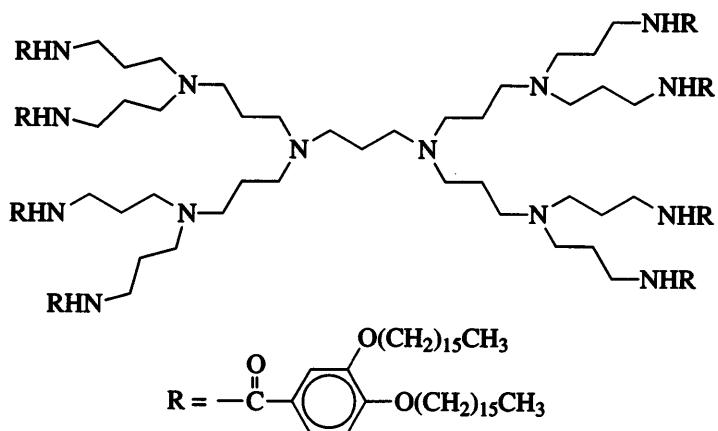
E-mail: nyb@isc-ras.ru (Блохина Светлана Витальевна).

В настоящей работе решается задача изучения методом ОГХ термодинамических основ процесса растворения *n*-алканов и *n*-спиртов в колончатой и изотропной фазах полипропилениминового дендримера с целью выявления закономерностей изменения соответствующих

характеристик в зависимости от молекулярной структуры сорбатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся полипропилениминовый дендример второй генерации



Его температуры фазовых переходов равны:

$$C \xrightleftharpoons[50.4^{\circ}\text{C}]{58.6^{\circ}\text{C}} Col_{hd} \xrightleftharpoons[109.4^{\circ}\text{C}]{113.6^{\circ}\text{C}} I$$

ЖК-дендример синтезирован дивергентным методом в университете г. Байройт (Германия). Определение чистоты и идентификацию соединения проводили методами элементного анализа, термогравиметрии, ИК-, ЯМР ^1H , масс- и электронной спектроскопии.

В качестве сорбатов использовали *n*-алканы ($\text{C}_7\text{--C}_{11}$), *n*-спирты ($\text{C}_5\text{--C}_9$), бензол, этанол, метилэтилкетон, нитрометан и пиридин квалификации х.ч. для хроматографии.

Процесс растворения изучали на газовом хроматографе "Chrom-5" (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Точность терmostатирования составляла 0.1 градус. Мезоген наносили на твердый носитель Chromaton N-AW (0.125–0.160 мм, "Chempol", Чехия) в количестве 9.7 мас. % путем упаривания из раствора ТГФ. Полученным сорбентом под вакуумом заполняли стеклянную микронасадочную колонку размером 0.4 м × 1 мм. Колонку кондициони-

ровали в течение 6 ч при максимальной температуре 405 К. Газ-носитель-гелий. Расход гелия измеряли пенным расходомером при каждой температуре по окончании определения времени удерживания сорбата. В работе использовали микрошприц ("Hamilton", Швейцария) объемом 1 мкл. "Мертвое время" удерживания определяли по метану. Времена удерживания регистрировали интегратором ИТ-2 с погрешностью не более 0.01 с. Измерения проводили в пяти параллельных опытах с отклонением от среднего значения не более 0.5%. Критериями того, что эксперимент выполнялся именно в области закона Генри, служили независимость времен удерживания от величины вводимой в колонку пробы и симметричность хроматографических пиков [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первичными расчетными параметрами, полученными по данным газохроматографического эксперимента, являются удельные объемы удерживания V_g сорбатов [8]:

$$V_g = (t_R - t_M) F_{p,T} j_3^2 \frac{273}{T} / W_L,$$

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнения $\ln V_g = a + bT^{-1}$ ($R = 0.9995$) для колончатой и изотропной фаз

Сорбаты	$-a$	b	$-a$	b
	Col		I	
C_nH_{2n+2}				
н-Гептан	2.79	2714.6	0.77	1899.5
н-Октан	3.85	3356.8	2.13	2682.1
н-Нонан	4.59	3862.3	3.56	3438.5
н-Декан	5.25	4341.8	6.11	4653.4
н-Ундекан	6.37	4991.5	6.85	5175.4
$C_nH_{2n+1}OH$				
н-Пентанол	8.35	5204.2	4.79	3851.1
н-Гексанол	9.60	5919.4	6.36	4716.3
н-Гептанол	9.59	6184.9	8.16	5640.9
н-Октанол	10.67	6830.6	8.96	6193.3
н-Нонанол	11.40	7375.3	9.13	6500.7

где t_R и t_M – времена удерживания сорбата и несорбирующегося компонента (метана), $F_{p,T}$ – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки при температуре колонки T и давлении p на выходе из колонки, j_3^2 – коэффициент Джеймса–Мартина, W_L – масса неподвижной жидкой фазы в колонке.

Было установлено, что зависимости логарифма удельного объема удерживания н-алканов и

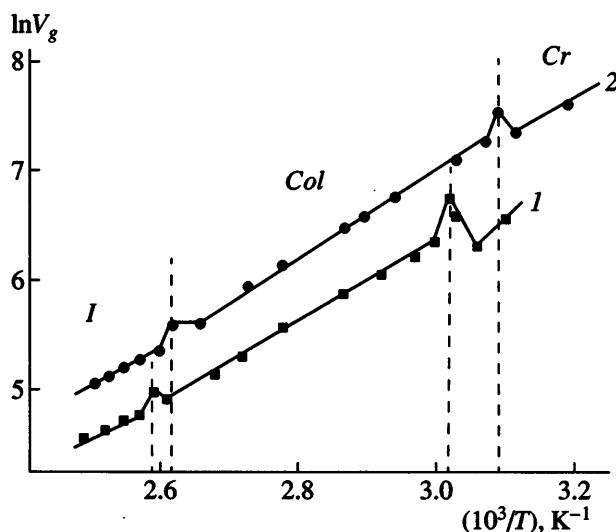


Рис. 1. Температурная зависимость логарифмов удельных объемов удерживания н-гептана в режиме нагревания (I) и н-октана в режиме охлаждения (2).

н-спиртов от обратной температуры в пределах существования колончатой и изотропной фазы дендримера линейны и аппроксимируются уравнением

$$\ln V_g = a + bT^{-1}$$

Значения коэффициентов этого уравнения приведены в табл. 1.

В качестве примера на рис. 1 представлены зависимости $\ln V_g = f(1/T)$ н-гептана и н-октана в режимах нагревания и охлаждения, на которых наблюдаются два максимума, обусловленные полиморфными превращениями ЖК-дендримера. Существование областей переохлаждения изотропной и колончатой фаз, обнаруженное ранее методом термомикроскопии, было подтверждено газохроматографическим экспериментом. Совпадение температур фазовых переходов мезогена, полученных методами ГЖХ и термомикроскопии, свидетельствует об отсутствии влияния твердой подложки на формирование колончатой фазы дендримера. Следует отметить, что при исследовании неподвижной фазы на основе мезоморфного дендримера гистерезис сорбционных характеристик низкомолекулярных растворителей при нагревании и охлаждении, характерный для колончатых фаз дискотических жидких кристаллов [9], не был обнаружен.

Исследуемые системы низкомолекулярный сорбат–полипропиленминновый 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

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

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 мольный объем сорбата; M_1 – ММ сорбата.

Коэффициент активности связан с избыточной мольной энергией Гиббса соотношением

$$G^E = RT \ln(a_1/w_1)^\infty = H^E - TS^E$$

Таблица 2. Термодинамические параметры *n*-алканов C_nH_{2n+2} (C_7-C_{11}) в колончатой и изотропной фазах полипропилениминового дендримера при бесконечном разбавлении

<i>n</i>	$(a_1/w_1)^\infty$	ΔH^∞ , кДж/моль	ΔS^∞ , Дж/моль К	H^E , кДж/моль	S^E , Дж/моль К	G^E , кДж/моль	TS^E , кДж/моль	$\Delta_{\text{vap}}H$, кДж/моль	$\Delta_{\text{vap}}H^*$, кДж/моль
<i>Col</i> ($T = 361$ К)									
7	2.4	-22.6	-69.8	10.8	22.7	2.6	8.2	33.4	31.5
8	2.8	-27.9	-85.7	10.4	20.4	3.1	7.4	38.3	37.1
9	3.0	-32.1	-97.9	10.5	20.1	3.3	7.3	42.6	41.6
10	3.2	-36.1	-109.6	11.0	20.9	3.5	7.5	47.1	45.8
11	3.3	-41.5	-125.1	10.3	18.4	3.6	6.6	51.8	50.0
<i>I</i> ($T = 395$ К)									
7	1.8	-15.8	-45.2	16.5	36.6	2.0	14.5	32.3	29.0
8	2.1	-22.3	-62.6	14.5	30.6	2.4	12.1	36.8	34.7
9	2.4	-28.6	-79.6	12.2	23.7	2.8	9.4	40.8	39.2
10	2.6	-38.7	-105.8	6.1	7.6	3.1	3.0	44.8	43.4
11	2.7	-43.0	-117.0	5.9	6.8	3.2	2.7	48.9	47.6

Избыточные парциальные энталпии H^E и энтропии S^E сорбатов в предположении их независимости от температуры определяли по зависимостям $\ln(a_1/w_1)^\infty = f(1/T)$.

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

$$\Delta H^\infty = -R d \ln V_g / d(1/T)$$

$$\Delta S^\infty = S^E - (H^E - \Delta H^\infty)/T$$

С использованием значений H^E и ΔH^∞ находили энталпии испарения чистых сорбатов:

$$\Delta_{\text{vap}}H = H^E - \Delta H^\infty$$

Подробно методики расчета термодинамических функций и их обоснование рассмотрены в обзорах [6, 10].

Результаты расчетов термодинамических параметров *n*-алканов (C_7-C_{11}) при бесконечном разбавлении в колончатой и изотропной фазах полипропилениминового дендримера представлены в табл. 2. Сравнение экспериментальных значений энталпий испарения сорбатов $\Delta_{\text{vap}}H$ с рассчитанными по соотношению Батсона [11] величинами $\Delta_{\text{vap}}H^*$ демонстрирует надежность полученных в настоящей работе термодинамических характеристик. Относительная погрешность термодинамических функций при доверительном

интервале 95% следующая: $(a_1/w_1)^\infty - 1.5\%$; $\Delta H^\infty - 3.2\%$; $\Delta S^\infty, S^E - 3.6\%$; $G^E - 1.6\%$.

Зависимости коэффициентов активности *n*-алканов от температуры и длины углеводородной цепи сорбатов приведены на рис. 2. Обнаружено уменьшение величины $(a_1/w_1)^\infty$ углеводородов с повышением температуры в пределах колончатой и изотропной фаз дендримера и скачкообразное понижение этого параметра при фазовом переходе.

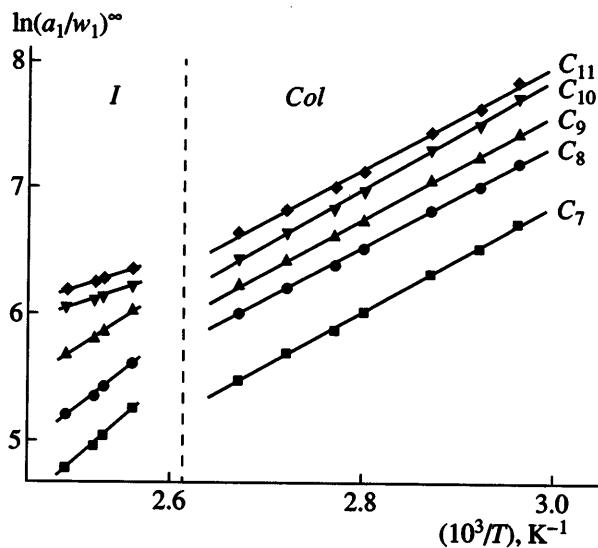


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов активности *n*-алканов (C_7-C_{11}) в изотропной и колончатой фазах дендримера при бесконечном разбавлении.

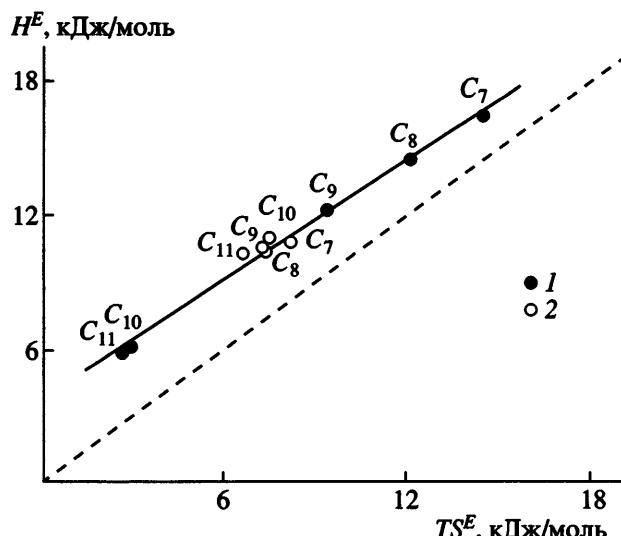


Рис. 3. Корреляция избыточных парциальных мольных энталпий H^E и энтропий TS^E растворения n -алканов в изотропной (1) и колончатой (2) фазах дендримера.

Для нормальных углеводородов с хорошей точностью выполняется единая прямолинейная корреляция между избыточными термодинамическими параметрами в колончатой и изотропной фазах дендримера (рис. 3). Сопоставление энталпийных и энтропийных составляющих коэффициентов активности сорбатов указывает на то, что в исследованных системах мезоген–немезоген наблюдается положительное отклонение от идеальности (штриховая линия – зависимость для идеальных растворов). Колончатая фаза характеризуется узким диапазоном изменений избыточных функций растворения от молярных объемов сорбатов, что предполагает сорбцию в межассоциатных пустотах исследуемой ЖК-структуры [12]. Сравнивая системы дендример– n -алканы в изотропной фазе высокомолекулярного растворителя, можно отметить уменьшение эндотермичности взаимодействия компонентов бинарных систем с ростом мольного объема сорбатов.

С увеличением длины алкильной цепи углеводородов появляется возможность более тесного контакта сорбатов с молекулами дендримера и более выгодной ориентации относительно его. Такую интерпретацию подтверждает понижение величин ΔH^∞ и ΔS^∞ в гомологическом ряду n -алканов. Следовательно, рост геометрической анизотропии углеводородов приводит к затормаживанию движения молекул сорбатов в пространстве.

венной структуре дендримера, что находит отражение в повышении значений $(a_1/w_1)^\infty$. Это согласуется с данными работы [13], в которой было установлено, что растворение линейных молекул n -алканов в ЖК-фазах происходит со значительными потерями конформационной и вращательной подвижности.

Установлено, что соотношения между термодинамическими параметрами n -алканов, растворенных в колончатой и изотропной фазах дендримера, подчиняются следующим неравенствам (за исключением избыточных величин для $n = 10, 11$):

$$(a_1/w_1)_1^\infty < (a_1/w_1)_{\text{Col}}^\infty$$

$$\Delta H_I^\infty \geq \Delta H_{\text{Col}}^\infty \quad \text{и} \quad H_I^E > H_{\text{Col}}^E$$

$$\Delta S_I^\infty \geq \Delta S_{\text{Col}}^\infty \quad \text{и} \quad S_I^E > S_{\text{Col}}^E$$

Таким образом, переход колончатой фазы в изотропную жидкость сопровождается ослаблением взаимодействия мезоген–немезоген и увеличением подвижности сорбатов, что снижает неидеальность исследуемых систем. Анализ полученных результатов указывает на определяющую роль энтропии в изменении коэффициентов активности сорбатов при переходе ЖК-фазы в изотропную. Ранее для каламитных мезогенов было установлено, что при переходе нематическая фаза – изотропная жидкость доминирующим фактором в понижении коэффициента активности сорбатов является энталпийный [14]. По-видимому, внедрение молекул сорбатов в пустоты между столбиками молекул дендримера приводит к увеличению энергии межмолекулярного притяжения по сравнению с сорбцией в разупорядоченной структуре изотропной фазы, межассоциатные полости которой менее определены. При этом движение молекул сорбатов в колончатой фазе дендримера более заторможено по сравнению с изотропной фазой. Об этом свидетельствуют большие по абсолютной величине отрицательные значения ΔS^∞ в мезоморфном состоянии. Данное предположение находит подтверждение в результатах проведенных ранее исследований влияния пространственного и электронного строения молекул на способность их встраивания в дисконематический растворитель [15].

Системы мезоморфный дендример – *n*-алканолы (рис. 4) отличаются от изученных растворов с *n*-алканами более высокой положительной неидеальностью. Возможно, это явление связано с образованием водородных связей между гидроксильной группой молекулы спирта и кислородом алcoxигруппы дендримера (взаимодействие с эфирной группой менее вероятно вследствие экранирующего эффекта бензольного ядра). Обращает на себя внимание отсутствие линейности зависимости $\ln(a_1/w_1)^\infty$ *n*-спиртов от обратной температуры при растворении в колончатой фазе дендримера. Для таких систем необходимо учитывать зависимость теплоты и энтропии сорбции низкомолекулярных растворителей от температуры [16]. В связи с этим расчет термодинамических функций *n*-спиртов в мезоморфном дендримере выполнен не был.

С целью установления специфики межмолекулярных взаимодействий исследуемого высокомолекулярного растворителя с сорбатами различного химического строения для неподвижной фазы на основе дендримера были определены константы Роршайдера, которые характеризуют “газохроматографическую полярность” сорбента [8]. Полученные значения $x = 0.42$, $y = 1.86$, $z = 0.97$, $i = 2.07$, $s = 1.11$ указывают на низкую полярность изученного ЖК-сорбента, близкую к фенилсодержащим силоксановым фазам [17]. Соотношения между константами полярности, которые связаны с физико-химическими свойствами неподвижной фазы, были использованы для изучения характера межмолекулярных взаимодействий в системе сорбент–сорбат. На примере веществ с различной химической природой, относящимся к группам А (*n*-декан), В (бензол, нитрометан, пиридин) и D (этанол), было установлено, что несмотря на наличие в молекулах соединений групп В и D активных функциональных заместителей, все эти сорбаты выходят из колонки с ЖК-дендримером раньше *n*-декана. Зависимости логарифма удельных объемов удерживания изученных веществ от их поляризуемости α были с хорошей точностью аппроксимированы линейным уравнением $\ln V_g = -0.379 + 0.238\alpha$ ($R = 0.9199$), что свидетельствует об отсутствии специфических взаимодействий с мезогеном.

Таким образом, изучение бинарных растворов полипропилениминовый дендример–низкомолекулярный органический растворитель в условиях

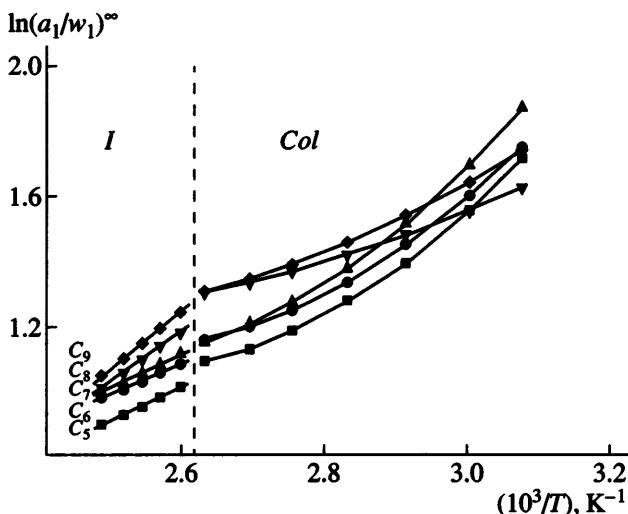


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов активности *n*-спиртов (C_5 – C_9) в изотропной и колончатой фазах дендримера при бесконечном разбавлении.

ГЖХ выявило определяющий вклад энтропийных эффектов взаимодействия в неидеальность данных систем. Принимая во внимание структуру дендримера, можно сделать предположение, что взаимодействие сорбатов происходит преимущественно с латеральными заместителями высокомолекулярного соединения. При этом его ароматические фрагменты создают некоторый стерический экранирующий эффект, делая малодоступными химически активные центры молекул жидкого кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vogtle F. Dendritic Molecules: Concept, Synthesis, Perspectives. Weinheim: VCH, 1996.
2. Музафаров А.М., Ребров Е.А. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
3. Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1601.
4. Белецкая И.П., Чучурюкин А.В. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 8. С. 699.
5. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Храмова Н.М., Цветкова Л.Я. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1369.
6. Несторов А.Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988.

7. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973.
8. Руководство по газовой хроматографии/Под ред. Лейбниц Э., Штруппе Х. Г. М.: Мир, 1988.
9. Kraus A., Schumann U., Kraus G., Kohne B., Praefcke K. // J. of Chromatogr. 1992. V. 609. P. 277.
10. Patterson D., Tewari Y.B., Schreiber H.P., Guillet J.E. // Macromolecules. 1971. Т. 4. № 3. P. 356.
11. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1972.
12. Хроматография и термодинамика / Под ред. Стрека Р., Ямпольского Ю.П. Варшава: Институт физической химии АН ПНР, 1986.
13. Ghodbane S., Martire D.E. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 25. P. 6410.
14. Oweimreen G.A., Al-Tafiq A.M. // J. Chem. Eng Data. 1997. P. 996.
15. Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Акопова О.Б., Колесова А.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 11. С. 2075.
16. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М.: МГУ, 1990.
17. Король А.Н. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии. М.: Химия, 1985.

Thermodynamic Parameters for the Dissolution of *n*-Alkanes and *n*-Alkanols in a Liquid-Crystalline Polypropylenimine Dendrimer: A Gas-Chromatographic Study

S. V. Blokhina^a, N. V. Usol'tseva^b, M. V. Ol'khovich^a, and A. V. Sharapova^a

^a*Institute of Chemistry of Nonaqueous Solutions, Russian Academy of Sciences,
Akademicheskaya 1, Ivanovo, 153045 Russia*

^b*Ivanovo State University,
ul. Ermaka 39, Ivanovo, 153025 Russia*

Abstract—Thermodynamic parameters for the dissolution of *n*-alkanes (C_7 – C_{11}) and *n*-alcohols (C_5 – C_9) under infinite dilution in the columnar and isotropic phases of a polypropylenimine dendrimer have been determined by inverse gas chromatography. Thermodynamic functions have been investigated as a function of the phase state of a mesogen, the length of alkyl chains of sorbates, and temperature. For the dissolution of low-molecular-mass organic compounds, a higher endothermic effect corresponds to a larger entropy factor with its positive deviation from ideality. The dominant effect of the entropy constituent of the Gibbs energy on the dissolution of sorbates in a high-molecular-mass LC solvent has been revealed. The Rohrschneider constants have been estimated for the stationary phase based on the dendrimer. The experimental data indicate the low polarity of the sorbent that is close to those of phenyl-containing siloxane phases.