

**ФОКИН ДЕНИС СЕРГЕЕВИЧ**

**МЕЗОМОРФНЫЕ, СЕЛЕКТИВНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА СИСТЕМ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ  
ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ – НЕМЕЗОГЕН**

02.00.04. – Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Иваново – 2010

Работа выполнена на кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Бурмистров Владимир Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Абросимов Владимир Ксенофонович

доктор химических наук, профессор  
Онучак Людмила Артемовна

Ведущая организация:

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный университет»

Защита диссертации состоится 20 декабря 2010 г. в 14 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06. при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

Тел. (4932) 32-54-33. Факс: (4932) 32-54-33, E-mail: [dissovet@isuct.ru](mailto:dissovet@isuct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

Автореферат разослан 18 ноября 2010 г.

Ученый секретарь

Егорова Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

**Актуальность темы.** Жидкокристаллическое состояние вещества представляет собой одно из интереснейших явлений природы. Жидкие кристаллы (ЖК) обладают ориентационной упорядоченностью и высокой подвижностью, что привело к широкому использованию их в различных областях.

Интерес к жидким кристаллам в газовой хроматографии определяется возможностью их применения для решения разнообразных аналитических задач и, прежде всего, разделения пространственных изомеров с помощью жидкокристаллических сорбентов. Их уникальные свойства обусловлены наличием дальнего ориентационного порядка геометрически анизотропных молекул. Пик интереса к жидким кристаллам в хроматографии пришелся на 70-90 гг. прошлого столетия, когда были получены и исследованы многочисленные ЖК и установлены особенности влияния молекулярного строения на их селективность в хроматографическом разделении анализируемых сорбатов. При этом оказалось, что к настоящему моменту возможности молекулярного конструирования стационарных фаз на основе ЖК практически исчерпаны. Это связано с тем, что круг молекулярных фрагментов (циклы, мостиковые группы, латеральные и терминальные заместители) весьма ограничен. Кроме того, такой универсальный прием молекулярной модификации в химии ЖК, как варьирование длины терминальных заместителей, в данном случае неприемлем. Это связано с тем, что использование достаточно протяженных алифатических заместителей приводит к появлению в структуре жидкокристаллической стационарной фазы (ЖКСФ) локальных зон малой ориентационной упорядоченности и резкому снижению структурной селективности.

Один из возможных выходов из сложившейся ситуации заключается в создании супрамолекулярных жидкокристаллических стационарных фаз, в которых могут быть реализованы принципиально иные инструменты специфического воздействия на упорядоченность алифатических цепей. Так, ранее было показано, что самосборка мезогенов в цепочечные ансамбли за счет водородной связи может приводить к существенному ограничению подвижности заместителей и повышению, за счет этого, параметра ориентационного порядка. При этом невыясненным остается характер влияния сильных специфических взаимодействий на селективность и термодинамику растворения веществ различной химической природы, тогда как осмысленное управление подобными процессами может способствовать созданию универсальных высокоселективных жидкокристаллических стационарных фаз для газовой хроматографии. Кроме этого, газожидкостная хроматография является эффективным методом исследования свойств жидкого кристалла, поведения растворенного вещества в жидком кристалле и определения термодинамических параметров растворения в условиях близких к бесконечному разбавлению, когда не наблюдается нарушения структуры жидкокристаллической фазы. Следует отметить, что в литературе результаты целенаправленного изучения термодинамики растворения в супрамолекулярных ЖК к моменту начала данной работы отсутствовали.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Министерства образования и науки РФ РНП 2.2.1.1.7280, грантов РФФИ 09-03-12161-офи\_М, 09-03-00556-а, а также программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8П - «Создание и совершенствование эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов».

**Цель работы.** Целью работы являлось установление закономерностей влияния самосборки супрамолекулярных жидких кристаллов на селективность и термодинамику растворения немезоморфных веществ. Для достижения этой цели был поставлен ряд конкретных задач:

- анализ мезоморфных свойств супрамолекулярных ЖК и оценка влияния специфических взаимодействий на температуры фазовых переходов;
- выявление супрамолекулярных факторов структурной селективности жидкокристаллических стационарных фаз (ЖКСФ) при аналитическом разделении изомерных сорбатов в фазах би- и трициклических мезогенов, обладающих активными комплементарными заместителями;
- оценка проявлений стерических ограничений со стороны ЖК, а также специфических взаимодействий ЖК-немезоморный сорбат в термодинамических параметрах растворения *n*-спиртов и позиционных изомеров ароматических соединений.

**Научная новизна.** Впервые установлено влияние самосборки каламитных супрамолекулярных жидких кристаллов на селективность и термодинамику растворения изомерных сорбатов. Показано, что образование цепочечных супрамолекулярных ансамблей за счет специфических взаимодействий комплементарных терминальных заместителей позволяет достичь высокую структурную селективность стационарных фаз, недостижимую при использовании классических нематических жидких кристаллов. Выявлены проявления стерических ограничений со стороны матрицы супрамолекулярного ЖК, а также специфических взаимодействий ЖК-немезоморный сорбат в термодинамических параметрах растворения *n*-спиртов, позиционных изомеров ксилола, метиланизола, крезола, лутидина и пиколина.

**Практическая значимость.** Разработанные в ходе выполнения работы высокоселективные жидкокристаллические стационарные фазы, защищенные тремя патентами РФ, могут быть использованы в хроматографическом анализе продуктов химической, нефтехимической, медико-биологической промышленности, а также при мониторинге окружающей среды.

Полученные закономерности влияния самосборки за счет активных комплементарных заместителей на селективность, мезоморфные и термодинамические свойства ЖК будут использованы при создании новых супрамолекулярных жидких кристаллов с прогнозируемыми эксплуатационными характеристиками.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на X Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» 2007 г.; V Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины», Иваново, 2008 г.; VII Международной научной конференции «Лиотропные жидкие кристаллы и наноматериалы совместно с симпозиумом «Успехи в изучении термотропных жидких кристаллов» (V Чистяковские чтения)», Иваново, 2010; IV, V Научных конференциях молодых ученых Регионального научно-образовательного центра по наноматериалам «Жидкие кристаллы и наноматериалы», Иваново, 2009, 2010 г. «Китайско-Российско-Корейский международном симпозиуме по химическим технологиям и новым материалам» Корея, 2009 г.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 статей, в том числе 4 - в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, тезисы 7 докладов на Всероссийских и Международных научных конференциях, и 3 патента Российской Федерации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных итогов работы и списка цитированной литературы из 263 наименований. Материалы работы изложены на 132 страницах, включают в себя 22 таблицы, 25 рисунков.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.**

Во введении дана оценка актуальности работы, определена общая цель исследования, сформулированы задачи работы.

## I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

В первой части обзора рассмотрены классификация и свойства жидких кристаллов, приведен анализ влияния химической структуры на мезоморфные свойства и особенностей использования жидких кристаллов в качестве универсальных стационарных фаз в газовой хроматографии. Подробно обсуждаются исследования термодинамики и основных закономерностей растворения немезогенов в жидкокристаллических фазах. Проанализировано влияние немезоморфных добавок на мезоморфные свойства жидкокристаллических растворов.

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В экспериментальной части представлены объекты исследования (табл. 1), описаны методы исследований физико-химических характеристик – поляризационная термомикроскопия, газохроматографические исследования, расчет термодинамических параметров растворения, а также использованные квантово-химические расчёты. Приведена оценка погрешности измерений основных термодинамических величин.

Таблица 1

Объекты исследования

№ соединения	Структурная формула	Температуры фазовых переходов, К	
		C→N	N→I
I		365,2	383,2
II		371,2	413,2
III		411,2	>570
IV		414,9	561,3
V		396,3	406,0
VI		363,3	403,0
VII		362,4	400,9
VIII		395,3	409,9
IX		391,4	423,2
X		432,1	461,2

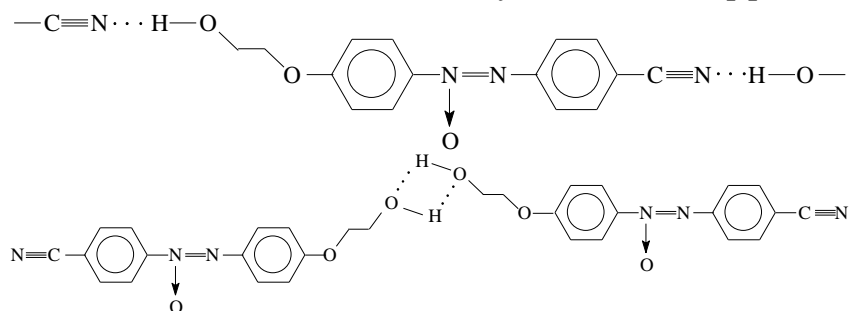
## III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### III.1. Идентификация мезофаз и мезоморфные свойства исследуемых соединений

В первом разделе представлены результаты исследований мезоморфных свойств жидких кристаллов, проведенные методами поляризационной микроскопии и ДСК.

Сравнение температур фазовых переходов исследуемых веществ (II, VIII) и их структурных аналогов (I, X) свидетельствует о весьма существенном влиянии концевой гидроксильной группы на температуры фазовых переходов. Так, активный заместитель в гораздо большей степени влияет на температуру нематико-изотропного перехода по сравнению с температурой

плавления, что приводит к расширению температурного интервала существования анизотропной фазы. Это явление может быть обусловлено возникновением достаточно прочных межмолекулярных водородных связей. В этом случае возможны два типа взаимодействий «голова к хвосту» или «хвост к хвосту» - цепочечная ассоциация и димеризация. В обоих случаях должно наблюдаться увеличение эффективной анизотропии молекулярной



поляризуемости и, как следствие, повышение термостабильности мезофазы. Такой эффект может приводить к существенному ограничению подвижности алифатических фрагментов и увеличению их ориентационной упорядоченности.

### III.2. Мезоморфные формилазобензолы как селективные сорбенты для ГЖХ

Ранее полученные результаты исследований молекулярной поляризуемости ( $\Delta\chi_{\text{мол}}$ ) гомологического ряда формилазобензолов позволили установить сильное влияние длины алифатических заместителей на  $\Delta\chi_{\text{мол}}$ . Было высказано предположение, что этот эффект обусловлен ограничениями конформационной подвижности алифатических заместителей и может приводить к увеличению ориентационной упорядоченности терминального заместителя, и это явление можно использовать в создании высокоселективных ЖКСФ. В связи с этим нами была испытана стационарная фаза на основе бутилоксизамещенного формилазобензола I.

Для оценки структурной селективности ЖКСФ (I) были рассчитаны отношение приведенных времен удерживания пар пространственных изомеров  $\alpha = \tau_1/\tau_2$ , высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ, H) для более удерживаемого компонента, и степень разрешения (R) (табл. 3).

Анализ данных по хроматографическому разделению изомеров на ЖКСФ I свидетельствует о достаточно низкой структурной селективности в сравнении с 4,4'-метоксиэтоксизоксибензола (МЭАБ) (один из наиболее селективных ЖК характеризующийся селективностью при разделении ксилолов 1,13) и с другими ЖКСФ.

Поиск иных механизмов повышения ориентационной упорядоченности алифатических заместителей и, как следствие, структурной селективности ЖК привел к анализу результатов исследований влияния введения концевой протонодонорной гидроксильной группы в терминальный заместитель на реологические и диэлектрические свойства 4-( $\omega$ -гидроксипропилокси)-4'-цианобифенилов. На основе полученных результатов был сделан вывод о кардинальном изменении природы ассоциативных процессов в мезофазе от антипараллельной диполь-дипольной к специфической параллельной по типу «голова к хвосту». Эти процессы сопровождаются увеличением термостабильности нематической фазы, ее уплотнением и повышением параметра ориентационного порядка ЖК вообще и терминальных заместителей в частности. Учитывая все вышеизложенное, были проведены хроматографические исследования ЖКСФ на основе 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (II). Исследования показали (табл. 2), что ЖКСФ II демонстрирует очень высокие параметры структурной селективности при разделении изомеров различной химической природы, существенно превышающие таковые для МЭАБ (коэффициент селективности для *m*-, *p*-ксилолов 1,13). Кроме того, ЖКСФ II может быть использована при разделении более высококипящих изомеров, таких как *n*- и *m*-метиланизолы, лутидины, крезолы и др.

Сравнение ЖКСФ I и II подтвердило, что в условиях преимущественной диполь-дипольной ассоциации «классического» жидкого кристалла (I) алифатические заместители образуют обширные зоны с низкой ориентационной упорядоченностью, преимущественное растворение в которых структурных изомеров не может обеспечить высокой структурной селективности. Образование супрамолекулярных ансамблей в случае ЖК II (см. схему на с. 6) обеспечивает усиление стерических ограничений со стороны жидкокристаллической матрицы на встраивание структурных изомеров и, как следствие, увеличение селективности мезофазы.

Таблица 2

Хроматографические параметры процесса разделения

Сорбаты	Температура колонки, T, К	Коэффициент селективности, $\alpha$	ВЭТТ, мм	Коэффициент разрешения, R
соединение I				
<i>m</i> -ксилол <i>n</i> -ксилол	366,8	1,03	7,6	0,1
<i>m</i> -метиланизол <i>n</i> -метиланизол	381,4	1,07	9,3	0,2
3,4-лутидин 3,5-лутидин	376,4	1,31	10,2	0,7
<i>m</i> -крезол <i>n</i> -крезол	367,0	1,01	8,9	0,02
соединение II				
<i>m</i> -ксилол <i>n</i> -ксилол	385,9	1,17	3,1	0,7
<i>m</i> -метиланизол <i>n</i> -метиланизол	374,0	1,30	3,0	1,2
3,4-лутидин 3,5-лутидин	374,4	1,60	4,9	1,4
<i>m</i> -крезол <i>n</i> -крезол	373,4	1,12	5,7	0,6

Для подтверждения этих предположений были проанализированы термодинамические параметры растворения (табл. 3) рассчитанные из температурных зависимостей удельных удерживаемых объемов и коэффициентов активности (рис. 1, 2).

Анализ этих данных указывает на существенное ослабление термодинамического средства всех без исключения сорбатов к нематической фазе ЖКСФ при переходе от «классического» ЖК I к его супрамолекулярному структурному аналогу II. Так, интенсивность межмолекулярных взаимодействий ( $\Delta_{\text{soln}}H_2^\infty$ ) слабополярных ксилолов с ЖК I и II очень близки. В тоже время, самосборка ЖКСФ II обеспечивает значительные потери в энтропии  $\Delta_{\text{soln}}S_2^\infty$ , связанные, по-видимому, с существенным упорядочением алифатических терминальных заместителей, обеспечивающим высокую селективность. Эти тенденции в основном сохраняются при растворении электронодонорных изомерных лутидинов.

Совершенно по-другому ведут себя изомеры крезоло. Амфипротонный характер гидроксильной группы обуславливает возможность сильных специфических взаимодействий ее со «свободной» альдегидной группой «классического» ЖК I. Появление в структуре ЖКСФ II гидроксильной группы сопровождается самосборкой ЖК, что в значительной степени исключает формильные группы из взаимодействия с протонодонорными крезоломи и обеспечивает общее снижение  $|\Delta_{\text{soln}}H_2^\infty|$ . Тем не менее, энтропийный вклад продолжает превалировать, что обеспечивает более высокую структурную селективность ЖК II и в последнем случае.

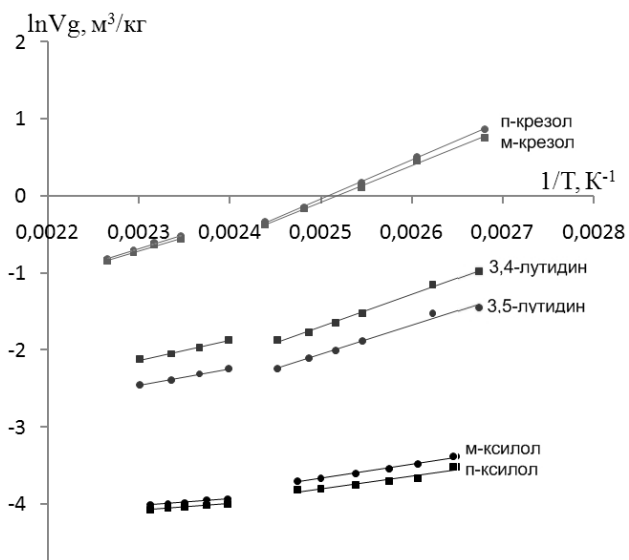


Рис. 1. Зависимость  $\ln V_g$  от обратной температуры колонки для мезогена (II).

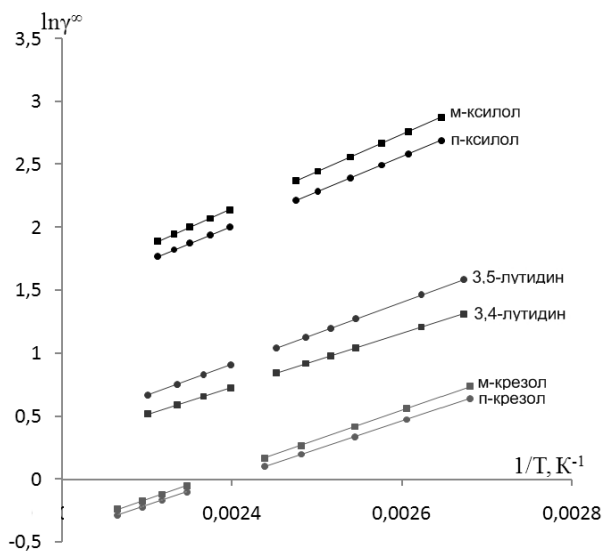


Рис. 2. Зависимость коэффициентов активности от обратной температуры колонки для мезогена (II).

Таблица 3

Термодинамические параметры растворения структурных изомеров в нематической и изотропной фазах для мезогенов (I) и (II) при бесконечном разбавлении.

Сорбаты	$\gamma^\infty$	$-\Delta H^\infty$ , кДж/моль	$-\Delta S^\infty$ , Дж/моль·К	$\gamma^\infty$	$-\Delta H^\infty$ , кДж/моль	$-\Delta S^\infty$ , Дж/моль·К
Стационарная фаза I T= 373 К				Стационарная фаза II T= 393 К		
m-ксилол	1.34	18.2	51.2	12.01	18.9	68.8
n-ксилол	1.28	19.4	54.1	10.17	19.6	69.2
3,5-лутидин	0.80	26.7	69.9	2.41	31.6	87.7
3,4-лутидин	0.76	28.3	73.5	2.02	34.9	94.6
m-крезол	0.51	48.8	125.2	1.56	42.7	112.4
n-крезол	0.54	51.3	132.4	1.54	45.4	118.0
T= 393 К				T= 429 К		
m-ксилол	1.13	33.9	87.2	6.88	13.0	46.4
n-ксилол	1.09	34.8	89.2	6.22	14.2	48.2
3,5-лутидин	0.71	39.9	98.6	2.08	22.0	57.4
3,4-лутидин	0.68	39.7	97.8	1.79	25.2	63.6
m-крезол	0.50	55.3	134.9	0.91	32.4	74.8
n-крезол	0.53	56.4	138.2	0.88	30.7	70.4

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что самосборка ЖК в за счет сильных специфических взаимодействий с участием комплементарных концевых заместителей приводит к существенному увеличению ориентационной упорядоченности терминальных заместителей ЖК, и, как следствие, к увеличению структурной селективности стационарной фазы.

### III.3. Структурная селективность и термодинамические свойства высокотемпературных ЖК как стационарных фаз в ГХ

Следует отметить, что высокотемпературные жидкие кристаллы успешно применяются для разделения структурных изомеров и производных полициклических ароматических углеводородов, стероидов, гербицидов и т.д. В предыдущем разделе экспериментально была



обоснована значительная роль самосборки супрамолекулярных каламитных мезогенов в обеспечении высокой структурной селективности ЖКСФ фаз на их основе. В то же время известно, что прочность водородной связи заметно снижается при повышении температуры. А priori неочевидно, будет ли проявляться супрамолекулярный фактор структурной селективности в высокотемпературных нематических фазах трициклических мезогенов.

В связи с этим, были проведены исследования возможности использования 4-цианфенилового эфира 4-[4'-(2-гидроксиэтилокси)фенилазо]коричной кислоты (III) и 4-[4-цианофенил]-N-[4-(6-гидроксигексиллокси)бензилиден]-анилина (VI) как стационарных фаз для газожидкостной хроматографии.

Таблица 4

Максимальные значения структурной селективности

Сорбаты	T, К	$\alpha$	T, К	$\alpha$
	Стационарная фаза (III)		Стационарная фаза (IV)	
<i>n</i> -, <i>m</i> -ксилолы	436,8	1,18	418,6	1,09
<i>n</i> -, <i>m</i> -метиланизолы	-	-	440	1,15
3,4-, 3,5 лутидины	425	1,31	418,3	1,44
<i>n</i> -, <i>m</i> -крезолы	-	-	443,6	1,03
<i>n</i> -, <i>m</i> -толуидины	414,3	1,16	-	-

Селективность стационарных фаз для газожидкостной хроматографии на основе трициклических высокотемпературных ЖК исследовалась ранее многими авторами. Анализ полученных нами результатов (табл. 4) показывает, что селективность исследуемых жидких кристаллов (III, IV) значительно выше, чем у «классических» мезогенов. На наш взгляд, этот эффект связан с увеличением ориентационной упорядоченности алифатических фрагментов, обусловленная их Н-связыванием.

Поскольку селективность жидкокристаллических стационарных фаз кроме параметра порядка зависит еще и от природы межмолекулярных взаимодействий в системе мезоген-сорбат, нами были проанализированы термодинамические параметры растворения немезогенов в нематической фазе соединения (III) (табл. 5)

Представляет интерес сравнить значения парциальных мольных энтальпий растворения ксилолов в нематических фазах соединений (III) и «классического» 4-гексиллоксициннамоилокси-4'-цианоазобензола. Анализ полученных данных (табл. 5) показывает, что структурная селективность разделения слабополярных «инертных» ксилолов

Таблица 5

Термодинамические параметры растворения структурных изомеров в нематической фазе соединения (III) при бесконечном разбавлении (T=443K)

Сорбаты	$\gamma^\infty$	$\Delta H^\infty$ , кДж/моль	$\Delta S^\infty$ , Дж/моль·К	$\Delta H^\infty$ , кДж/моль
	Соединение III			Классический ЖК*
<i>m</i> -ксилол	2.64	-33.5	-83.7	-39.8
<i>n</i> -ксилол	2.31	-33.4	-82.3	-39.0
<i>m</i> -толуидин	1.32	-45.6	-105.3	-
<i>n</i> -толуидин	1.24	-45.2	-103.7	-
3,5-лутидин	1.51	-42.2	-93.9	-
3,4-лутидин	1.42	-43.0	-95.5	-

\* – 4-гексиллоксициннамоилокси-4'-цианоазобензол

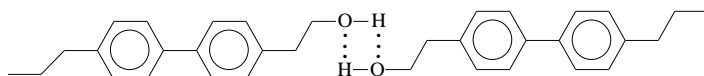
деляется в основном энтропийным вкладом, обусловленным существенными отличиями в проявлении стерического эффекта при растворении в жидком кристалле, алифатические заместители которых «свободны» (в случае 4-гексиллоксициннамоилокси-4'-цианоазобензола) и связаны Н-связями (III). В свою очередь, наличие амфипротонного гидроксила в молекулах *n*- и *m*-крезолов обеспечивает возможность взаимодействия с обоими активными терминальными заместителями мезогенов, что приводит к ниве-

лированию термодинамических параметров сорбции изомеров и снижению структурной селективности.

Проведенные исследования позволили установить, что использование супрамолекулярного фактора структурной селективности и формирование цепочечных наноструктур позволяет достичь высоких коэффициентов селективности, используя ЖКСФ на основе высокотемпературных ЖК (III и IV).

### III.4. Селективность и термодинамика растворения структурных изомеров в стационарных фазах на основе нематических 4-этилокси-4'-( $\omega$ -гидроксиалкилокси)азо- и азоксибензолов

Особенности молекулярной структуры исследованных ранее мезогенов обеспечивают преимущественно цепочечную самосборку по типу «голова к хвосту», тогда как возможная димеризация за счет специфических взаимодействий между гидроксильными группами может быть практически исключена. В связи с этим представляет несомненный интерес выяснение возможностей регулирования структурной селективности ЖКСФ путем самосборки в димерные супермолекулы при взаимодействии типа «хвост к хвосту».



В связи с этим нами проведено изучение селективных и сорбционных свойств стационарных фаз на основе 4-этилокси-4'-(6-гидроксигексилокси)азобензола (V), 4-этилокси-4'-(3-гидроксипропилокси)азоксибензола (VI) и 4-этилокси-4'-(6-гидроксигексилокси)азоксибензола (VII). Проведенным экспериментом установлено, что способность к разделению выбранных пар изомеров органических соединений снижается в ряду жидких кристаллов: VI>VII>V. Уменьшение структурной селективности нематической фазы при переходе от азоксибензола с коротким алифатическим заместителем (VI) к гексилоксизамещенным азокси- (VII) и азобензолу (V) связано с тем, что ориентационная упорядоченность жесткого ядра молекулы жидкого кристалла намного выше, чем у терминальных алифатических заместителей, что и приводит к преимущественному растворению сорбатов в зоне слабоупорядоченных терминальных заместителей. Кроме того, более высокая структурная селективность соединений (VI и VII) может быть связана с увеличением полярности молекул азоксибензолов за счет введения атома кислорода в мостиковую группу.

Для оценки особенностей растворения структурных изомеров в исследуемых мезоморфных растворителях (V, VI и VII) проанализированы термодинамические параметры.

Данные табл. 7 свидетельствуют о том, что несмотря на близость молекулярной геометрии и объема молекул всех используемых сорбатов абсолютные значения  $\Delta_{\text{soln}}H_2^\infty$  для лутидинов значительно выше в обеих фазах жидких кристаллов, а различия у 3,4- и 3,5-изомеров сохраняются не только в нематической, но и в изотропной фазах. Это может быть обусловлено существенным вкладом межмолекулярной водородной связи ЖК-немезоген. При таком

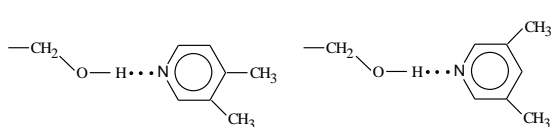
Таблица 6

Максимальные значения структурной селективности

Сорбат	Стационарная фаза V		Стационарная фаза VI		Стационарная фаза VII	
	N	I	N	I	N	I
<i>n</i> -, <i>m</i> -ксилолы	1.04 (396.8К)	1.01 (407.8К)	1.07 (364.4К)	1.01 (401.1К)	1.07 (363.2К)	1.01 (402.1К)
<i>n</i> -, <i>m</i> -метиланизолы	1.10 (396.4К)	1.04 (405.9К)	1.15 (367.2К)	1.05 (401.3К)	1.13 (364.2К)	1.03 (405.3К)
3,4-, 3,5-лутидины	1.43 (396.7К)	1.37 (406.8К)	1.59 (362.9К)	1.44 (402.2К)	1.51 (364.7К)	1.40 (403.7К)

Термодинамические параметры растворения структурных изомеров в нематической и изотропной фазах для мезогенов V-VII при бесконечном разбавлении.

Сорбаты	$\gamma^\infty$	$-\Delta H^\infty$ ,	$-\Delta S^\infty$ ,	$\gamma^\infty$	$-\Delta H^\infty$ ,	$-\Delta S^\infty$ ,	$\gamma^\infty$	$-\Delta H^\infty$ ,	$-\Delta S^\infty$ ,
		кДж/ моль	Дж/моль ·К		кДж/ моль	Дж/моль ·К		кДж/ моль	Дж/моль ·К
		ЖКСФ V T= 399,2 К			ЖКСФ VI T= 373 К			ЖКСФ VII T= 383 К	
<i>m</i> -ксилол	3,00	11,2	37,2	5,37	18,2	63,2	2,18	19,0	56,0
<i>n</i> -ксилол	2,79	8,5	29,9	5,25	21,0	70,4	2,07	20,8	60,3
3-метиланизол	2,46	13,7	41,9	4,69	27,6	86,5	1,79	25,8	72,2
4-метиланизол	1,95	15,5	44,4	3,45	30,2	91,2	1,40	28,3	76,6
3,4-лутидин	0,83	28,7	70,2	0,90	40,7	108,1	0,57	41,3	102,9
3,5-лутидин	0,95	19,8	49,1	1,12	38,4	104,0	0,67	38,2	96,3
<i>m</i> -крезол	0,76	38,8	94,8						
<i>n</i> -крезол	0,78	40,5	99,3						
		T= 411,8 К			T= 413 К			T= 398,7 К	
<i>m</i> -ксилол	2,01	20,0	54,4	3,53	28,5	79,5	1,63	23,0	60,4
<i>n</i> -ксилол	1,97	20,0	54,2	3,47	28,6	79,4	1,61	23,3	61,2
3-метиланизол	1,73	27,8	72,2	2,59	34,1	90,7	1,34	30,8	76,2
4-метиланизол	1,46	28,2	71,6	2,17	35,0	91,3	1,10	31,8	77,4
3,4-лутидин	0,68	33,5	78,1	0,82	43,6	106,3	0,51	41,6	95,5
3,5-лутидин	0,76	35,0	82,6	0,96	41,7	98,0	0,58	39,8	91,6
<i>m</i> -крезол	0,68	53,0	125,5						
<i>n</i> -крезол	0,69	52,5	124,3						



способе встраивания в стационарную фазу стерические преимущества приобретает не наиболее геометрически анизотропный 3,5-лутидин, а 3,4-изомер. Это находит вполне логичное отражение как в термодинамике

сорбции (меньшие значения  $\gamma^\infty$ , большие  $|\Delta_{\text{soln}}H^\infty|$  и  $|\Delta_{\text{soln}}S^\infty|$ ), так и в более длительном удерживании менее анизотропного изомера в нематической и изотропной фазах протонодонорного ЖК. При этом нельзя исключать и влияние различий в температуре кипения этих сорбатов.

Анализ данных хроматографического разделения позиционных изомеров на фазах II-VII свидетельствует о том, что введение в молекулу мезогена одного активного амфипротонного заместителя не обеспечивает высокой структурной селективности ЖКСФ. На наш взгляд возможны две основные причины подобного хроматографического поведения: 1) невысокая прочность нелинейных водородных связей в димере; 2) низкая ориентационная упорядоченность терминальных заместителей, не связанных Н-связями.

### III.5 Термодинамика растворения *n*-спиртов в супрамолекулярных нематических 4-этилокси-4'-( $\omega$ -гидроксиалкилокси)азо- и азоксибензолах

В предыдущем разделе на примере изучения хроматографического поведения изомеров лутидинов в гидроксилсодержащих ЖКСФ V-VII было показано, что на термодинамику растворения и селективность разделения определенное влияние могут оказывать и специфические взаимодействия жидкий кристалл – немезоморфный сорбат. Принимая во внимание наличие гидроксильных групп в структуре мезогенов V-VII, представляло интерес изучение гидроксилсодержащих сорбатов в этих ЖКСФ. Целью исследований, описываемых в настоящем разделе, являлось выявление основных закономерностей влияния молекулярной структу-

ры супрамолекулярных жидких кристаллов на термодинамику растворения и на межмолекулярные взаимодействия в системах жидкий кристалл – *n*-спирт.

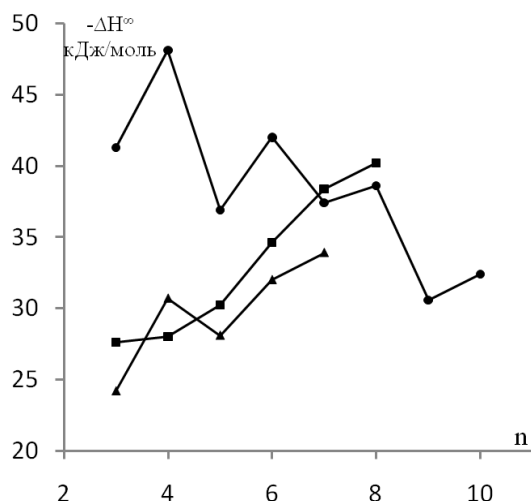


Рис. 3. Зависимости парциальных молярных энтальпий *n*-спиртов в нематической фазе соединений V (●), VI(■), VII(▲) от числа атомов углерода в молекуле.

приводит к нивелированию энергетического фактора, что отражается в росте коэффициентов активности спиртов в исследуемых жидких кристаллах V, VI, VII.

Исследования систем жидкий кристалл – *n*-спирт, проведенные ранее, позволили выявить общую тенденцию. Так при малых длинах алкильных радикалов молекул спирта преобладающим фактором при растворении мезогенов является энергетический. Дальнейшее увеличение длины алифатического фрагмента молекулы спирта приводит к преобладанию стерического фактора. То есть увеличение длины молекулы спирта приводит вначале к уменьшению коэффициента активности, а затем, когда начинает преобладать стерический фактор, к возрастанию его. Такой же эффект наблюдается при варьировании длины алкильного заместителя жидкого кристалла, мезогены с короткими заместителями характеризуются преобладанием энергетического фактора, а в случае жидких кристаллов с длинными алифатическими фрагментами превалирует стерический.

Проведенные исследования показали, что связывание алифатических терминальных заместителей

Таблица 8

Термодинамические параметры растворения спиртов в нематической и изотропной фазах для мезогенов V-VII при бесконечном разбавлении.

Сорбаты	$\gamma^\infty$	$-\Delta H^\infty$ , кДж/ моль	$-\Delta S^\infty$ , Дж/моль ·К	$\gamma^\infty$	$-\Delta H^\infty$ , кДж/ моль	$-\Delta S^\infty$ , Дж/моль ·К	$\gamma^\infty$	$-\Delta H^\infty$ , кДж/ моль	$-\Delta S^\infty$ , Дж/моль ·К	
		ЖКСФ V T= 398,9 К			ЖКСФ VI T= 366 К			ЖКСФ VII T= 369,8 К		
пропанол	1,89	41,3	108,8	3,86	27,6	86,5	1,97	24,2	63,4	
бутанол	2,03	48,1	126,4	4,38	28,0	88,8	2,21	30,7	81,1	
пентанол	2,20	36,9	99,0	4,65	30,2	95,3	2,35	28,1	74,1	
гексанол	2,48	42,0	112,8	5,74	34,6	109,1	2,81	32,0	85,2	
гептанол	5,24	37,4	107,5	14,2	38,4	127,1	6,72	33,9	95,8	
октанол	3,01	38,6	106,0	7,56	40,2	126,5	-	-	-	
нонанол	5,30	30,6	90,5	-	-	-	-	-	-	
деканол	3,76	32,4	92,2	-	-	-	-	-	-	
		T= 411,2 К			T= 413 К			T= 403,6 К		
пропанол	1,55	30,7	78,2	2,44	30,3	80,7	1,33	30,4	76,1	
бутанол	1,60	29,3	75,2	2,53	32,6	86,8	1,42	32,5	81,5	
пентанол	1,72	34,4	88,1	2,61	32,3	86,2	1,51	33,8	85,4	
гексанол	1,85	36,1	92,9	3,01	36,9	98,6	1,70	37,1	94,1	
гептанол	3,72	39,1	106,1	6,47	39,9	112,1	3,50	40,1	107,3	
октанол	2,14	40,3	104,3	3,89	42,9	115,0	-	-	-	
нонанол	3,47	40,9	109,7	-	-	-	-	-	-	
деканол	2,58	46,6	121,4	-	-	-	-	-	-	

Анализ этих данных свидетельствует о существовании чет-нечетного альтернирования  $\Delta_{\text{soln}}\text{H}_2^\infty$  в случае ЖК V и VII и отсутствие оно для фазы VI. Наличие этого эффекта (рис. 3) свидетельствует о большей интенсивности межмолекулярных взаимодействий четных гомологов спиртов по сравнению с нечетными, что указывает на преимущественно взаимопараллельное встраивание спирта по отношению к директору нематического ЖК и исключает поперечное расположение компонентов вследствие специфических взаимодействий.

Обращает на себя внимание и то, что максимальная амплитуда альтернирования наблюдается в случае азобензола V (рис. 3), как и большая протяженность этого эффекта. Причиной такого явления может служить большая плотность упаковки, а, следовательно, и более прочная ориентационная взаимосвязь спиртов с матрицей жидкокристаллических азобензолов по сравнению с соответствующими нематическими азоксибензолами.

### III.6. Селективность и термодинамические параметры растворения производных пиридина в жидкокристаллических азоксибензолах

В разделе III.4 было показано, что введение в структуру алкилоксиазоксибензола  $\omega$ -гидроксиалкилокси-группы в качестве второго терминального заместителя приводит к появлению достаточно высокой структурной селективности при разделении 3,4- и 3,5-лутидинов, обладающих существенными электронодонорными свойствами и способностью к H-связыванию с концевой гидроксильной группой мезогена. В то же время необходимо отметить, что интегральная структурная селективность разделения таких соединений как производные пиридина может определяться следующими факторами: 1) чисто стерические ограничения; 2) селективные диполь-дипольные взаимодействия; 3) селективные специфические взаимодействия; 4) супрамолекулярные эффект.

Для оценки вклада вышеперечисленных факторов нами были проведены исследования селективности и термодинамики растворения электронодонорных изомерных лутидинов и пиколинов в стационарных фазах на основе слабополярного классического 4,4'-диметоксиазоксибензола VIII, сильнополярного классического 4-пропилокси-4'-цианоазоксибензола IX, супрамолекулярного 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензола X.

Из полученных данных видно, что наиболее высокими селективными свойствами обладает супрамолекулярный жидкий кристалл (X). Причиной общего снижения структурной селективности при переходе от жидкого кристалла (VIII) к (IX) является, по-видимому, увеличение длины алифатического терминального заместителя, что приводит к возникновению зоны пониженной ориентационной упорядоченности, и, как следствие, уменьшению структурной селективности.

Таблица 9

Коэффициенты структурной селективности

Мезоген	Лутидины					Пиколины	
	$\alpha(2,5/2,6)$	$\alpha(2,4/2,5)$	$\alpha(2,3/2,4)$	$\alpha(3,5/2,3)$	$\alpha(3,4/3,5)$	$\alpha(2/3)$	$\alpha(3/4)$
VIII	1,80	1,07	1,04	1,54	1,34	1,70	1,11
IX	1,89	1,00	1,09	1,49	1,35	1,68	1,05
X	1,96	1,12	1,03	1,49	1,51	1,74	1,17

При этом очевидно, что возможность диполь-дипольных взаимодействий сорбатов с полярным ЖК IX не может обеспечить повышение структурной селективности последнего по сравнению со слабополярным мезогеном VIII.

С целью проведения термодинамической интерпретации полученных данных из характеристик удерживания были рассчитаны термодинамические характеристики растворения изомерных лутидинов и пиколинов. Для анализа большого массива данных были проанализиро-

ваны особенности термодинамического компенсационного эффекта в координатах  $-\Delta_{\text{soln}}H^{\circ} = f(-T \Delta_{\text{soln}}S^{\circ})$ , представленного на рис. 4. Эти данные однозначно свидетельствуют о преобладании энтропийного фактора при растворении изомерных производных пиридина вследствие стерических ограничений, накладываемых жидкокристаллической матрицей.

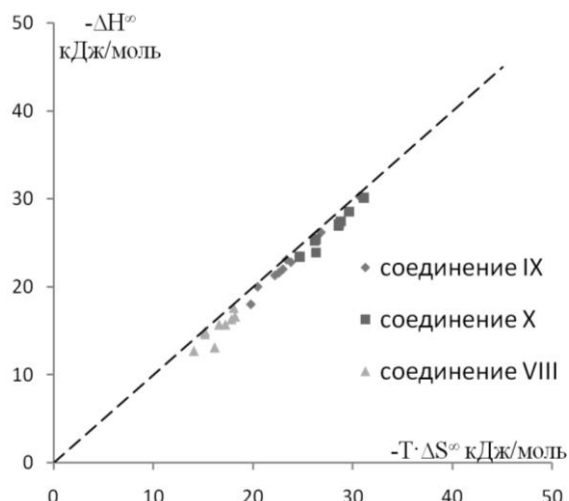


Рис. 4. Графическое отображение термодинамического компенсационного эффекта.

ных изомеров лутидина и пиколина являются факторы стерического ограничения сорбатов при встраивании в матрицу ЖКСФ. При этом значительная селективность может быть обеспечена за счет высокой ориентационной упорядоченности терминальных заместителей, обусловленных либо их малой длиной, либо супрамолекулярным Н-связыванием при взаимодействии с комплементарными группами.

Для оценки возможности влияния прочности водородной связи между ЖК и немезогеном на селективность удерживания нами были проведены квантовохимические расчеты ЖК, сорбатов и их комплексов (см. экспериментальную часть). Из расчетов видно, что энергия связи во всех комплексах примерно одинакова, что подтверждает сделанные выводы о преобладании стерического фактора над энергетическим при растворении изомерных лутидинов и пиколинов.

Таким образом, анализируя данные, представленные в настоящем разделе, можно заключить, что определяющими при разделении электронодонорных

Таблица 10

Результаты квантовохимических расчетов комплексов 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензол – лутидин.

	2,6-лутидин	2,5-лутидин	2,4-лутидин	2,3-лутидин	3,5-лутидин	3,4-лутидин
Е, кДж/моль	37,8	38,3	38,5	38,5	38,3	38,7

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами поляризационной термомикроскопии и ДСК проведена идентификация мезофаз и измерены температуры фазовых переходов би- и трициклических каламитных мезогенов, содержащих концевую гидроксильную группу и способных к самосборке за счет межмолекулярной водородной связи. Установлены особенности влияния этого процесса, заключающиеся в существенном повышении термостабильности и температурного интервала нематической фазы по сравнению с мезоморфными характеристиками классических ЖК.
2. Методом газожидкостной хроматографии впервые изучены сорбционные и селективные свойства стационарных фаз на основе супрамолекулярного жидкокристаллического 4-(3-гидроксипропилокси)-формилазобензола и его ближайшего структурного аналога, не содержащего протонодонорного терминального заместителя. Показано, что благодаря самосборке мезогенов в цепочечные ассоциаты, приводящей к существенному ограничению подвижности терминальных заместителей, исследованные супрамолекулярные жидкие кристаллы демонстрируют высокую структурную селективность по отношению к изомерам разной химической природы (ксилолы, метиланизолы, крезолы, лутидины), недостижимую при использовании классических нематических жидких кристаллов. Из характеристик удерживания

были рассчитаны термодинамические параметры растворения изомерных сорбатов в нематической и изотропной фазах исследованных ЖК. Показано, что преобладающим фактором обеспечения высокой селективности супрамолекулярного ЖК является энтропийный, обусловленный ограничениями подвижности терминальных заместителей вследствие самосборки мезогена. Выявлены термодинамические проявления специфических взаимодействий жидкий кристалл – немезоморфный сорбат.

3. Исследованы селективность и термодинамика растворения тестовых пар изомеров в 4-[4-цианофенил]-N-[4-(6-гидроксигексилокси)бензилиден]анилине и 4-цианфениловом эфире 4-[4'-(2-гидроксиэтилокси)фенилазо]коричной кислоты. Показано, что супрамолекулярный фактор позволяет обеспечивать высокую структурную селективность и в случае высокотемпературных трициклических мезогенов (максимальный коэффициент селективности по Херингтону для *m*-, *n*-ксилолов 1,18). Полученные результаты позволяют использовать изученные ЖК в качестве стационарных фаз в газохроматографическом анализе для исследования сложных смесей веществ различных классов.
4. На примере 4-этилокси-4'-(6-гидроксигексилокси)азобензола, 4-этилокси-4'-(3-гидроксипропилокси)азоксибензола и 4-этилокси-4'-(6-гидроксигексилокси) азоксибензола проанализирована возможность регулирования структурной селективности ЖКСФ путем самосборки в димерные супермолекулы при взаимодействии по типу «хвост к хвосту», а также влияние молекулярной структуры жидких кристаллов на их селективные и термодинамические свойства. Установлено, что введение в молекулу ЖК одной концевой амфипротонной гидроксильной группы не позволяет обеспечить селективность ЖКСФ, столь же высокую, как и в случае мезогенов, содержащих два активных комплементарных терминальных заместителя.
5. Получены термодинамические характеристики растворения *n*-спиртов в нематических и изотропных фазах гидроксилзамещенных 4-этилоксиазо- и азоксибензолах. На основе этих данных выявлены особенности растворения *n*-спиртов в супрамолекулярных ЖК, установлена идентичность механизмов сорбции в исследуемых стационарных фазах. Обнаружено чет-нечетное альтернирование величин дифференциальной мольной энтальпии растворения спиртов, связанное с сильными межмолекулярными взаимодействиями в системе ЖК – *n*-спирт.
6. Проведено исследование разделения изомерных лутидинов и пиколинов с использованием «классических» и супрамолекулярного жидких кристаллов. На основе полученных термодинамических данных, а также квантовохимических расчетов установлено, что определяющими при разделении электронодонорных изомеров являются факторы стерического ограничения сорбатов при встраивании в матрицу ЖКСФ, а высокая селективность ЖК может быть достигнута за счет значительной ориентационной упорядоченности терминальных заместителей, достигаемой либо за счет их малой длины, либо в результате самосборки в цепочечные супрамолекулярные ансамбли.

#### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

1. Кувшинова, С.А. Мезогенные 4-[4'-( $\omega$ -гидроксиалкокси)фенил] диазенил коричные кислоты и их 4-цианфениловые эфиры / С.А. Кувшинова, Д.С. Фокин, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман // Журнал органической химии. – 2009. – Том 45. – вып. 2. – с 194-196.
2. Фокин, Д.С. Термодинамические свойства и селективность высокотемпературных жидких кристаллов как стационарных фаз в газовой хроматографии / Д.С. Фокин, С.А. Кувшинова, В.А. Бурмистров, С.В. Блохина, О.И. Койфман // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2009. – Вып. 1 (27) . – с. 71-77.
3. Кувшинова, С.А. Термодинамические свойства и селективность жидкокристаллических замещенных формилазобензолов как стационарных фаз в газовой хроматографии / С.А. Кувшинова, Д.С. Фокин, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман // Журнал аналитической химии. – 2009. – Том 64. – № 5. – с 521-524.

4. Burmistrov, V.A. Supramolecular liquid-crystalline stationary phases for gas chromatography / V. A. Burmistrov, S. A. Kuvshinova, D. S. Fokin, O. I. Koifman / VI China-Russia-Korea international symposium on chemical engineering and new materials science. – October, 2009. – Korea. – p.71-76
5. Кувшинова, С.А. Селективность и термодинамика растворения структурных изомеров в стационарных фазах на основе нематических 4-этилокси-4'-(ω-гидроксиалкилокси)азо- и азоксибензолов / С.А. Кувшинова, Д.С. Фокин, К.М. Литов, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман // Журнал физической химии. – 2010. – Том 84. – № 11. – с 1956-1961.
6. Фокин, Д.С. Синтез, структурная и мезоморфная идентификация жидкокристаллических стационарных фаз для хроматографии / Д.С. Фокин // Тез. докл. Дни науки – 2007 Фундаментальные науки – специалисту нового века. – Иваново. – 23-апреля – 20 мая 2007 г. . – С 159.
7. Кувшинова, С.А. Влияние ассоциативного состояния полярных мезогенов на их мезоморфизм и структурную селективность / С.А. Кувшинова, Д.С. Фокин, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман, С.В. Блохина, А.В. Шарапова // Тез. докл. X Международной конференцией «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». – Суздаль. – 1-6 июля 2007 г. – 4/S-500.
8. Кувшинова, С.А. Мезоморфизм и структурная селективность супрамолекулярного 4-[4-цианофенил]-N-[4-гидроксигексилоксибензилиден]анилина / С.А. Кувшинова, Д.С. Фокин, С.В. Блохина, В.А. Бурмистров // Тез. докл. V Международную научную конференцию «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины». – Иваново 23-26 сентября 2008 г. . – С. 305.
9. Фокин, Д.С. Термодинамический анализ факторов структурной селективности сорбента на основе нематического 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензола для газовой хроматографии / Д.С. Фокин, С.А. Кувшинова, В.А. Бурмистров // Тез. докл. «Молодая наука в классическом университете», IV научной конференции молодых ученых «Жидкие кристаллы и наноматериалы». – Иваново. – 20-24 апреля 2009. – с.60-61.
10. Литов, К.М. Мезоморфизм и структурная селективность нематических дизамещенных азо- и азоксибензолов / К.М. Литов, Д.С. Фокин, С.А. Кувшинова, В.А. Бурмистров // Тез. докл. «Молодая наука в классическом университете», IV научной конференции молодых ученых «Жидкие кристаллы и наноматериалы». – Иваново. – 20-24 апреля 2009. – с. 51-52.
11. Фокин, Д.С. Анализ фазовых равновесий в бинарных системах супрамолекулярных азо- и азоксибензолов с немезогенными соединениями / Д.С. Фокин, С.А. Кувшинова, И.В. Новиков, В.А. Бурмистров // Тез. докл. VII Международная научная конференция «Лиотропные жидкие кристаллы и наноматериалы совместно с симпозиумом «Успехи в изучении термотропных жидких кристаллов» (V Чистяковские чтения)». – Иваново. 22-25 сентября 2009. – С. 160.
12. Фокин, Д.С. Селективность и термодинамические параметры растворения производных пиридина в жидкокристаллических азоксибензолах / Д.С. Фокин, С.А. Кувшинова, В.А. Бурмистров // Тез. докл. «Молодая наука в классическом университете», научной конференции молодых ученых «Жидкие кристаллы и наноматериалы». – Иваново. – 20-30 апреля 2010. – С. 44.
13. Пат. 2339616 Российская Федерация, МПК С 07 С 255/61, С 09 К 19/22, G 01 N 30/02. 4-[4-цианофенил]-N-[4-гидроксигексилоксибензоилиден] анилин, проявляющие свойства жидкокристаллической стационарной фазы для газовой хроматографии / В. А. Бурмистров, С. А. Кувшинова, Д. С. Фокин, О. И. Койфман, С. В. Блохина, М. В Ольхович, А.В. Шарапова; заявитель и патентообладатель Иван. гос. хим.-тех. ун-т.; Инст. химии раств. РАН – № 2007129415/04; заявл. 31.07.07; опубл. 27.11.08, Бюл. № 33.
14. Пат. 2348454 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/281. Сорбент для газовой хроматографии / В. А. Бурмистров, С. А. Кувшинова, Д. С. Фокин, О. И. Койфман, С. В. Блохина, М. В Ольхович, А.В. Шарапова; заявитель и патентообладатель Иван. гос. хим.-тех. ун-т.; Инст. химии раств. РАН – № 2007149464/15; заявл. 27.12.2007; опубл. 10.03.2009, Бюл. № 7.
15. Пат. 2381214 Российская Федерация, МПК С 07 С 291/08, С 09 Л 19/26, В 01 J 20/22, G 01 N 30/02. 4-(2-гидроксиалкилокси)-4'-цианоазоксибензол, проявляющий свойства жидкокристаллической стационарной фазы для газовой хроматографии / В. А. Бурмистров, С. А. Кувшинова, Д. С. Фокин, К. М. Литов, О. И. Койфман; заявитель и патентообладатель Иван. гос. хим.-тех. ун-т. – № 2008139713/04; заявл. 06.10.2008; опубл. 10.02.2010, Бюл. № 4.