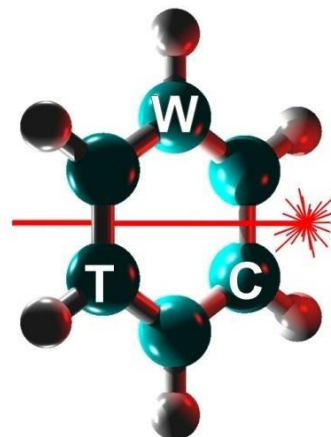


WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA
im. Jarosława Dąbrowskiego
WYDZIAŁ NOWYCH TECHNOLOGII I CHEMII



ROZPRAWA DOKTORSKA

**Badanie właściwości elektro-donorowo-akceptorowych
ciekłych kryształów metodą inwersyjnej chromatografii
gazowej**

Autor

mgr inż. **Marcin Purchała**

Promotor

dr hab. **Henryk Grajek**

WARSZAWA – 2021 r.

Spis treści

	str.
1. Wstęp	3
I. Cele i zakres rozprawy	5
II. Część literaturowa	7
2.1. Istota rozdzielania chromatograficznego.....	7
2.1.1. Związki ciekłokrystaliczne.....	8
2.1.2. Jonowe ciekłe kryształy.....	16
2.1.3. Kopolimery krzemionkowe.....	16
2.1.4. Dendrymery.....	18
2.1.5. Metalomezogeny.....	19
2.2. Inwersyjna chromatografia gazowa.....	23
2.2.1. Rodzaje procesów chromatograficznych.....	25
2.2.2. Molowa różniczkowa energia adsorpcji i absorpcji.....	28
2.2.3. Składowa van der Waalsa swobodnej energii adsorpcji i absorpcji.....	30
2.2.4. Charakterystyka właściwości elektrono-donorowo-akceptorowych.....	36
2.2.5. Definicje centralnych momentów statystycznych.....	41
III. Część doświadczalna	42
3.1. Charakterystyka badanych ciekłych kryształów.....	42
3.2. Badania chromatograficzne.....	46
3.3. Badania NMR cząsteczek badanych ciekłych kryształów.....	49
IV. Dyskusja wyników	50
4.1. Analiza zmian wartości pierwszych momentów statystycznych.....	51
4.2. Analiza temperaturowych zależności $-\Delta G = f(T)$	55
4.3. Analiza składowej van der Waalsa swobodnej energii adsorpcji i absorpcji.....	59
4.4. Właściwości elektrono-akceptorowo-donorowe.....	60
4.5. Krytyczne omówienie oszacowanych wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$	68
4.6. Wartości $\frac{K_A}{K_D}$ wyznaczone przez innych autorów.....	73
V. Podsumowanie i wnioski	75
VI. Literatura	78
VII. Wykaz publikacji autora	87
VIII. Streszczenie	88
IX. Abstract	90

1. Wstęp

Rozwój cywilizacyjny człowieka jest związany z bardzo licznymi i różnorodnymi źródłami zanieczyszczeń jego środowiska. Ogólnie rzecz biorąc, można je podzielić na źródła zanieczyszczeń wynikające z działania przyrody i źródła zanieczyszczeń spowodowane działalnością ludzką. Pierwsze z nich są nazywane dla uproszczenia naturalnymi źródłami zanieczyszczeń, drugie natomiast antropogenicznymi źródłami zanieczyszczeń. Z tym wiąże się problem analizy uprzednio wymienionych zanieczyszczeń. Do tego celu stosuje się wiele metod analitycznych, takich jak, spektroskopowe, mikroskopowe i chromatograficzne. Spośród wielu procesów chemicznych i fizycznych, przebiegających na powierzchniach rozdziału faz i w masie, jednymi z podstawowych są odpowiednio zjawiska adsorpcji i absorpcji. Dobre poznanie tych zjawisk jest ważne, szczególnie w analizie ilościowej i jakościowej oraz w badaniach fizykochemicznych w inżynierii materiałowej.

W aspekcie praktycznym badań fizykochemicznych zjawiska adsorpcji i absorpcji stanowią uniwersalne podstawy metod charakteryzowania właściwości materiałów, stosowanych jako substancje stałe i ciecze, z których najbardziej znanymi są ciekłe kryształy.

Ważną metodą badań fizykochemicznych, umożliwiającą precyzyjne charakteryzowanie właściwości ciekłych kryształów na podstawie efektów adsorpcji i absorpcji, zyskującą coraz większe znaczenie jest odwrócona lub inwersyjna chromatografia gazowa (IGC). Termin „inwersyjna chromatografia gazowa” oznacza jednowymiarową technikę chromatograficzną, w której badany ciekły kryształ jest umieszczony na nośniku w kolumnie chromatograficznej (zwanej dalej ciekłokrystaliczną fazą stacjonarną – CKFS lub substancją testowaną), a jego właściwości badane są przy użyciu substancji testujących dozowanych do kolumny (o ściśle zdefiniowanych właściwościach elektro-donorowo-akceptorowych). Podstawowe wyniki chromatografowania, czyli profile pików elucyjnych substancji testujących, czasy retencji maksimum pików elucyjnych oraz środków ich ciężkości są podstawowymi informacjami o różnicach oddziaływań międzyatomowych i międzycząsteczkowych pomiędzy celowo dobranymi substancjami testującymi a badaną CKFS. Rezultatem tych oddziaływań jest różny podział substancji chromatografowanych pomiędzy fazą ruchomą i nieruchomą (czyli CKFS) układu chromatograficznego.

Praktyczne wykorzystanie efektów chromatografowania substancji testujących na ciekłych kryształach będących w fazie stałej (czyli procesów adsorpcyjnych) oraz w ciekłych kryształach będących w fazie ciekłej (czyli procesów absorpcyjnych) jest

możliwe dzięki precyzyjnie opisanej ich elucji w ściśle zdefiniowanych warunkach testowania.

Zatem, z punktu widzenia wymogów badania CKFS odwrócona chromatografia gazowa jest precyzyjną, dynamiczną techniką pomiarów czasów retencji (czyli podstawowych wielkości chromatograficznych, zarówno w ich odniesieniu do maksimum pików, jak i środka ciężkości) zmieniających się w zależności od:

- a) zastosowanych różnych substancji testujących o ściśle zdefiniowanych właściwościach elektro-donorowo-akceptorowych (EDA), które niespecyficznie lub specyficznie oddziałują z najbardziej zewnętrzną warstwą atomów ciekłego kryształu (będącego w fazie stałej) oraz z cząsteczkami (atomami) ciekłego kryształu w masie (czyli będącego w fazie ciekłej),
- b) wymiarów geometrycznych substancji testujących powodujących „efekt sita molekularnego” w odniesieniu do CKFS, który jest spowodowany zarówno różnicami wielkości jak i kształtu między wymiarami porów (CKFS), a cząsteczkami substancji testujących,
- c) ilości (objętości) zadozowanych substancji testujących, które są bardzo istotne, dlatego, że przy nieskończonym ich rozcieńczeniu można założyć, że wzajemne oddziaływania pomiędzy ich cząsteczkami są nieistotne, a retencje są spowodowane jedynie oddziaływaniami pomiędzy cząsteczkami substancji testujących, a ciekłokrystaliczną fazą stacjonarną (będącą substancją testowaną). Zatem bezwzględnie koniecznym wymogiem jest zapewnienie rejestrowania pików odpowiadających jak najmniejszym ilościom (objętościom) zadozowanych substancji testowych, czyli takich, aby zapewnić warunki jak najbardziej zbliżone do idealnej, liniowej chromatografii,
- d) dokładnej wartości natężenia przepływu gazu nośnego jak i wysokiej stabilności jego przepływu.

I. Cele i zakres rozprawy

Chromatografia gazowa to jedno- i dwuwymiarowa technika analityczna, która jest stosowana przede wszystkim jako metoda analityczna. Natomiast do badań fizykochemicznych stosowana jest jednowymiarowa, inwersyjna chromatografia gazowa, która umożliwia charakterystykę wypełnień kolumn (faz stacjonarnych naniesionych na obojętny nośnik), którymi zazwyczaj są adsorbenty, katalizatory i ciekłe kryształy o różnie uporządkowanych strukturach faz stałych i mezofaz. Możliwość jej zastosowania do badań fizykochemicznych ciekłych kryształów wynika z tego, że rozdział chromatograficzny jest wynikiem niejednorodności powierzchniowej (w zakresie ciała stałego) i strukturalnej (w zakresie mezofaz) wypełnień kolumnowych, czyli ciekłych kryształów naniesionych na inertny nośnik (CKFS czyli substancji testowanych), które oddziałują niespecyficzne i specyficznie z substancjami chromatografowanymi (czyli testującymi). Na przebieg przedstawionego procesu wpływają wszystkie składniki układu chromatograficznego, ale zasadniczą rolę odgrywają właściwości CKFS i dlatego mogą one być dokładnie badane na podstawie efektów chromatografowania w złożu kolumny substancji testujących o ściśle zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych.

Chromatografisci stosujący w swoich badaniach inwersyjną chromatografię gazową, dążą do uzyskania jednoznacznych informacji na temat profili pików elucyjnych. Informacje te są szczególnie ważne, ponieważ każde zniekształcenie piku ma wpływ na poprawność uzyskanych wyników badań, takich jak: czas retencji środka ciężkości piku, pole powierzchni piku, szerokość piku przy dokładnie określonej jego wysokości.

Uwzględniając informacje zawarte w literaturze i własne doświadczenia muszę stwierdzić, że zależnie od warunków prowadzenia badań chromatograficznych, w przypadku badania CKFS, najczęściej mamy do czynienia z idealną liniową i idealną nieliniową chromatografią.

Badania powierzchniowych właściwości energetycznych i elektro-donorowo-akceptorowych ciekłych kryształów, zarówno jako ciał stałych jak i cieczy (mezofaz) przebiegają w warunkach dynamicznych, podczas których zawsze należy dążyć do uzyskania stanu równowagi dynamicznej, aby uniknąć wątpliwości, czy nie są one obarczone błędami związanymi z dozowaniem zbyt dużych ilości (objętości) substancji testujących, czyli przepełnieniem kolumny.

Aby uzyskać pełną i jednoznaczną odpowiedź w jakim zakresie wyniki badań CKFS, uzyskane metodą jednowymiarowej inwersyjnej chromatografii gazowej, są przydatne

do określenia istotnych właściwości charakteryzujących jakość CKFS, czyli cel mojej pracy zrealizowałem następująco:

1. zarejestrowałem piki elucyjne substancji testujących CKFS – niepolarnych i polarnych dla dużych częstotliwości próbkowania sygnału;
2. oszacowałem wartości zerowego i pierwszego centralnego momentu statystycznego;
3. wyznaczyłem czasy retencji odpowiadające środkom ciężkości pików;
4. wyznaczyłem swobodne energie Gibbsa w zakresie ciał stałych i mezofaz badanych ciekłych kryształów;
5. oszacowałem wartości swobodnej energii powierzchniowej i rozpuszczania oraz oszacowałem wartości parametrów charakteryzujących właściwości elektro-donorowo-akceptorowe (EDA) badanych CKFS.

Zestawiłem wyniki badań uzyskanych metodą inwersyjnej chromatografii gazowej z wynikami modelowania struktur przestrzennych cząsteczek badanych ciekłych kryształów. Jest to nowatorskie zarówno w odniesieniu do analizy profili pików elucyjnych jak i interpretacji przyczyn ich zniekształcenia. Innym nowatorskim elementem tej pracy jest łączna charakterystyka termodynamiczna ciekłych kryształów na podstawie wartości składowej van der Waalsa i specyficznej swobodnej energii Gibbsa oraz oszacowanie właściwości elektro-donorowo-akceptorowych dla fazy krystalicznej i mezofaz uzyskana ściśle dla tych samych warunków chromatografowania substancji testujących.

Jestem przekonany, że na podstawie otrzymanych wyników będę mógł ocenić wpływ warunków chromatografowania oraz zastosowanej metody opisu „surowych” danych elucyjnych na zmienność wartości oznaczanych parametrów fizykochemicznych.

Otrzymane wyniki własne porównałem z uzyskanymi przez innych autorów dla faz stałych badanych przez nich ciekłych kryształów. Porównania takie dla mezofaz nie były możliwe, ponieważ wartości swobodnej energii rozpuszczania i parametrów charakteryzujących właściwości elektro-donorowo-akceptorowych badanych CKFS dotychczas nie wyznaczono. Moje badania i oszacowania wartości uprzednio wymienionych parametrów dla mezofaz są pionierskie.

II. Część literaturowa

Chromatografia gazowa jest szeroko rozpowszechnioną fizykochemiczną metodą rozdzielania składników jednorodnych mieszanin w wyniku ich różnego podziału między fazę ruchomą i nieruchomą układu chromatograficznego. Rozdzielenie składników analizowanej mieszaniny jest funkcją złożonych efektów kinetycznych i termodynamicznych w układzie chromatograficznym. Złożoność uprzednio wymienionych efektów zostanie przedstawiona w niniejszym podrozdziale dla układów CKFS (jako substancja testowana) – różne anality (jako substancje testujące właściwości rozdzielcze CKFS).

2.1. Istota rozdzielania chromatograficznego

Chromatografia gazowa to zarówno szeroko rozpowszechniona metoda analityczna jak i metoda badań fizykochemicznych służąca do oszacowania powierzchniowych właściwości energetycznych różnych ciał stałych i ciekłych kryształów. Ostatnie z wymienionych materiałów, ze względu na swoje unikalne właściwości energetyczne, od ponad 50 lat stanowią źródło zainteresowań badaczy poszukujących zarówno nowych faz stacjonarnych jak i materiałów służących do zobrazowania informacji.

Mechanizm zróżnicowanej retencji chromatografowanych substancji na ciekłokrystalicznych fazach stacjonarnych zależy zarówno od oddziaływań uporządkowanej struktury ciekłego kryształu z cząsteczkami substancji chromatografowanych różniących się budową geometryczną, jak i przede wszystkim od ich właściwości elektro-donorowo-akceptorowych (EDA). Ważną własnością każdej fazy stacjonarnej, bezpośrednio związaną z budową i rozmieszczeniem orbitali molekularnych wiążących i antywiążących, decydującym o właściwościach elektro-donorowo-akceptorowych, jest jej polarność. Ciekłokrystaliczne fazy stacjonarne zazwyczaj są fazami o umiarkowanej polarności. Jest to ich ważna cecha, dzięki której można na nich rozdzielać zarówno substancje polarne, jak i niepolarne.

2.1.1. Związki ciekłokrystaliczne

Między innymi z uprzednio przedstawionych powodów jako fazy stacjonarne zastosowano azo- ($RN = NR'$) i azoksyzwiązki ($RN = N^+(O^-)R'$) będące nematykami i twardymi zasadami zgodnie z koncepcją Pearsona i Songstada [1]. Azoksyzwiązki zwykle nanoszono na zwykłe nośniki typu Chromosorb i następnie umieszczano w kolumnach pakowanych i mikropakowanych. Jako takie fazy w chromatografii gazowej Kelker [2,3,4] po raz pierwszy zastosował p,p'-azoksyanizol, p,p'-azoksyfenetol i ester etylowy kwasu p,p'-azoksybenzoesowego. Wykazywały one obiecujące właściwości rozdzielcze względem cykloheksanu, benzenu oraz *orto*-, *meta*- i *para*- ksylenów zanieczyszczających środowisko człowieka. Również Dewar i Schröder [5,6] zastosowali p,p'-azoksyanizol do rozdzielania pochodnych benzenu.

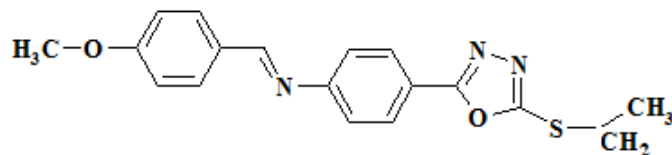
Do tej grupy związków ciekłokrystalicznych zaliczane są między innymi zasady Schiffa, czyli produkty kondensacji amin pierwszorzędowych oraz związków karbonylowych. Ali and Ali [7] badali rozdzielanie mieszaniny metylowych pochodnych fenolu na nematycznych fazach ciekłokrystalicznych będących kwasami:

1. benzylideno-p-aminobenzoesowym w przedziale temperatur od 169 do 194°C,
2. 2.4-(p-metylobenzylideno)-p-aminobenzoesowym w przedziale temperatur od 228 do 256 °C, naniesionych na Chromosorb W AW i umieszczonych w kolumnach mikropakowanych.

Ali and Ali stwierdzili, że istnieje optymalna ilość ciekłego kryształu na Chromosorbie WAW, wynosząca około 20% masy nośnika, w porównaniu z 15 i 25%, dla których zaobserwowano gorsze właściwości rozdzielcze testowanych CKFS [7]. Uzyskali oni lepsze rozdzielanie mieszaniny pochodnych metylowych fenolu zachodzi przy końcu zakresu mezofazy – odpowiednio w temperaturach 190°C i 256°C.

Podobne wyniki jak w pracy [7] uzyskano w pracy Hammza i innych [8]. Opisano w niej zdolności rozdzielcze 4-(propyloksybenzylideno)-4-p-aminoazobenzenu z fazą nematyczną od 142 do 153°C i 4-(butyloksybenzylideno)-4'-p-aminobenzenu, którego zakres nematycznej mezofazy nie został podany, względem izomerów krezoli. Podano tylko, że pewne badania wykonano w temperaturze 176°C, to jest w fazie nematycznej. Podobnie jak w pracy [7] ilość fazy stacjonarnej na nośniku wynoszącą 20 % uznano za optymalną w porównaniu do ilości fazy wynoszącej 15 i 25 %. Przykłady rozdzielania krezoli podano w temperaturach zbliżonych do temperatur przejścia do cieczy izotropowej.

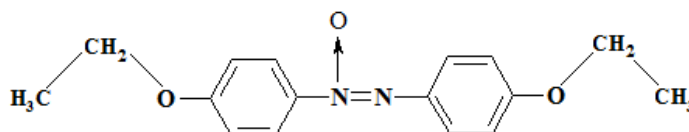
Interesujące wyniki uzyskano dla 1-[4-metyloksybenzylidenoamino]-4-[2-etylotio-1,3,4-oksadiazol-5-yl]benzenu (rys. 1), czyli zasady Schiffa, zawierającej w cząsteczce ugrupowanie oksydiazolowe i mostek siarkowy, którą użyto do rozdzielania pochodnych metylo-benzenu, cis-dekaliny, trans-dekaliny, α -jononu and β -jononu [9].



Rysunek 1. (4-metoksybenzylidenoamino)-4-(2-etylotio-1,3,4-oksadiazol-5-yl)benzen, Kr 389.2N 405.2Izo [9].

Ten ciekły kryształ, chociaż ma względnie wąski zakres mezofazy nematycznej, od 116 do 132°C umożliwiał rozdzielanie 1,2,3-trimetylobenzenu, 1,2,4-trimetylobenzenu, 1,2-dietylobenzenu i 1,3-dietylobenzenu. Na tej samej fazie stacjonarnej α -jonono [(3*E*)-4-(2,6,6-trimetyloksycykloheks-2-en-1-ylo)buten-3-on-2] był eluowany przed β -jonono[(3*E*)-4-(2,6,6-trimetyloksycykloheks-1-en-1-ylo)buten-3-onem-2], a cis-dekalina przed trans-dekaliną [9]. Ghanemi Al-Hariri podkreślili także możliwości identyfikacji związków na podstawie indeksów retencji z uwzględnieniem efektów adsorpcji na powierzchni rozdziału faz dla chromatografii kapilarnej w układzie gaz-ciecz [10].

Blokhina i inni [11], nanieśli na Chromaton NAW fulleren C₆₀ w ilości 0,5% w stosunku do masy Chromatonu, a następnie p,p'-azoksyfenetol (PAP, rys. 2) w różnych ilościach: 0,05, 0,5 i 1,5% również w odniesieniu do masy Chromatonu. W przypadku najwyższej ilości ciekłego kryształu naniesionego na warstwę fullerenu (1.5 %) można było zaobserwować przejścia fazowe. Modyfikacja układu Chromaton – fulleren niewielką ilością p,p'-azoksyfenetolu pozwalała na uzyskanie lepszego rozdzielania WWA, niż w zwykłym układzie Chromaton – PAP. Spośród badanych ilości PAP na nośniku, ilość 0,5% PAP pozwoliła uzyskać najlepsze rozdzielanie WWA. Interesujące jest to, że zakres mezofazy nematycznej dla PAP 134,5-165,5°C dzięki jego naniesieniu na C₆₀ został poszerzony do temperatury wyższej niż 200°C [11].



Rysunek 2. PAP: p,p'-azoksyfenetol, Kr 134,5N 165,5Izo [11].

Addoun i inni [12] badali jako fazy stacjonarne trzy nematyczne ciekłe kryształy (oznaczone jako LCC₁, LCC₃ i LCC₄) o podobnej strukturze rdzenia i różnych podstawnikach.

LCC₁: 4-[(E) - [4 - [[(trans-4-pentylocykloheksylo)karbonylo]oksy]-2-[1(R, S) - (4-chloro-fenilo)-etoksy]fenylo]diazenylo]fenylo[(trans-4-pentylocykloheksylo) karboksylan],

LCC₃: 4-[(E) - [4 - [[(trans-4-pentylocykloheksylo)karbonylo]oksy]-2-[(R, S) - (4-chloro-fenilo)-butoksy]fenylo]diazenylo]fenylo[(trans-4-pentylocykloheksylo)karboksylan],

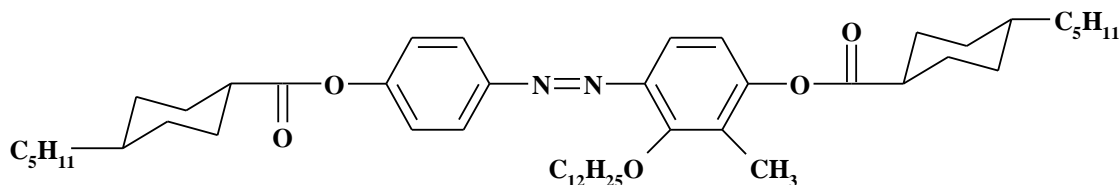
LCC₄: 4-[(E) - [4 - [[(trans-4-pentylocykloheksylo)karbonylo]oksy]-2-[1(R, S) - (4-chloro-fenilo) -pentoksy]fenylo]diazenylo]fenylo[(trans-4-pentylocykloheksylo)karboksylan].

Addoun i inni [12] ocenili selektywność wymienionych mezogennych ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych stosując pary izomerów substancji testujących: α -pinen- β -pinen, 1,3,5-trimetylpropylobenzen-n-propylobenzen, nerol-geraniol, cis-dekalina-trans-dekalina, fenchon-kamfora, eugenol-izoeugenol w różnych temperaturach kolumny. Badali też rozdzielanie izomerów pozycyjnych 2,6-, 2,5-, 2,3-, 3,5- i 3,4-dimetylofenoli. Dla wszystkich badanych ciekłych kryształów eluowały się one z kolumny w podanej kolejności w fazie nematycznej. Kolejność ta była związana z rozmieszczeniem grup hydroksylowych w cząsteczkach substancji testujących i ich silnym oddziaływaniem z cząsteczkami ciekłych kryształów. Grupy hydroksylowe są zgodnie z koncepcją Pearsona twardymi zasadami [1], i dlatego znacząco wpływały na oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy substancjami testującymi ze względu na obecność grup metylowych w ich sąsiedztwie, tj. w pozycjach 2-3, 2-5 i 2-6. Podobne zjawisko obserwowano dla trimetylofenoli. 2,4,6-fenol eluował przed parą 2,3,5- i 2,4,5-fenoli, które eluowały na każdym badanym ciekłym kryształ w takiej kolejności [12]. Natomiast wysoce toksyczne 2,6-dichlorofenol i 2,4-dichlorofenol eluowały się w tym samym czasie z fazy LCC₁ (izotropowej) i były tylko częściowo rozdzielone na fazie LCC₄ (izotropowej). Natomiast uprzednio wymienione dichlorofenole były dobrze rozdzielone na fazie nematycznej LCC₃ [12]. Pary izomerów m-chlorofenol; p-chlorofenol i m-bromofenol; p-bromofenol nie były rozdzielane na badanych CKFS. Faza LCC₄ wykazywała mały wpływ z kolumny i dlatego można było rozdzielać na niej substancje testujące o wysokich temperaturach wrzenia, czyli 2,6-dibromofenol, 3,5-dichlorofenol i 3,4-dichlorofenol, które eluowały z kolumny w tej kolejności [12]. Względnie dobre rozdziály otrzymano na ciekłokrystalicznej fazie stacjonarnej LCC₁ dla takich substancji testujących jak, β -cytronelol-nerol i octan linolylu-borneol, charakteryzujących się zbliżonymi temperaturami wrzenia, podczas gdy na ciekłokrystalicznej fazie stacjonarnej LCC₃ uzyskano lepsze

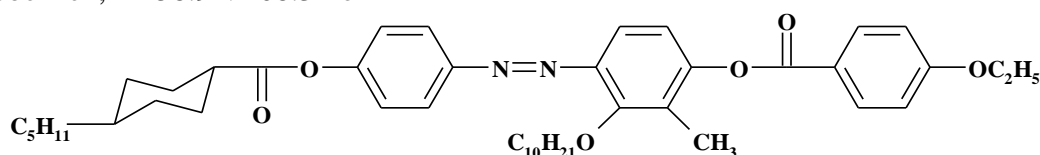
rozdziły analitów o wyższych temperaturach wrzenia, np. cis-jasmon–cis-izoeugenol [12]. Ogólnie lepsze rozdzielanie uzyskiwano na fazach LCC₁ i LCC₂ niż na fazie LCC₄. Względnie dużą selektywność obserwowano w pobliżu temperatury topnienia, a następnie obniżenie wartości tego parametru wraz ze wzrostem temperatury kolumny.

Oprócz pojedynczych ciekłych kryształów badano także właściwości ich mieszanin. Mieszaniny miały zwykle większe zakresy temperatur mezofaz, co zwiększało ich właściwości użytkowe w porównaniu z pojedynczymi związkami.

Bélaïdi i inni [13] stwierdzili, że mieszanina dwóch ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych z grupy nematycznych azozwiązków LC_a (Rys. 3) i LC_b (Rys. 4), mająca dobre właściwości rozdzielcze względem mieszaniny *meta*- i *para*-krezoli, chlorofenoli i bromofenoli.



Rysunek 3. LC_a, (E)-4,4'-bis-[4-trans-(4-pentylcycloheksyl)karbonyloksy]-2-dodecyloksy-3-metyloazobenzen, Kr 58.9N 208.3Izo



Rysunek 4. LC_b, 4(E)-2-decyloksy-4-etoksybenzyloksy-3-metylo-4'-[(4-transpentylcycloheksylo)karbonyloksy]azobenzen, Kr 83N 211.6Izo

Porównywanie związków chemicznych, tworzących ciekłokrystaliczne fazy stacjonarne, różniących się jedną grupą funkcyjną w cząsteczce jest właściwym postępowaniem, ponieważ można wtedy ocenić wpływ zmiany tej grupy zarówno na zakres mezofazy ciekłego kryształu i na jego właściwości rozdzielcze. Ocena przyczyn zmian tych właściwości przy zmianie dwóch lub większej liczby grup nie jest łatwa, jeżeli w ogóle możliwa. Trudno wtedy byłoby ocenić jaki jest wpływ poszczególnych grup funkcyjnych na właściwości CK. Zatem lepiej jest oceniać zdolności cząsteczek ciekłych kryształów do oddziaływań niespecyficznych i specyficznych.

Benalia i inni [14,15,16,17] opisali szczegółowo wpływ budowy cząsteczkowej trzech ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych na ich właściwości rozdzielcze względem 79 analitów

należących do różnych grup związków organicznych. Badane ciekłe kryształy miały podobną strukturę chemiczną z różnymi podstawnikami, odpowiednio:

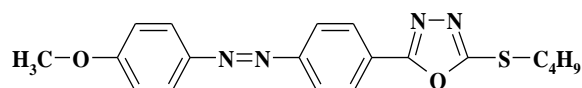
Faza I (Rys. 5) 5-[4-(4-metoksy-fenyloazo)fenylo]-2-butylo-1,3,4-oksadiazol,

Faza II (Rys. 6) 5-[4-(4-butyryloksy-fenyloazo)fenylo]-2-butylo-1,3,4-oksadiazol,

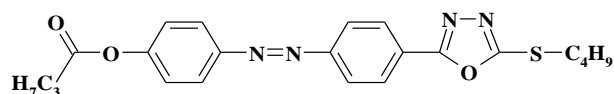
Faza III (Rys. 7) 5-[4-(4-propoksyfenyloazo)-fenylo]-2-butylo-1,3,4-oksadiazol.

Autorzy wykazali, że zdolność rozdzielcza ciekłego kryształu w znacznym stopniu zależała od jego budowy cząsteczkowej i jej oddziaływań z substancjami testującymi. Zależała ona także od polarności grup funkcyjnych cząsteczek oddziałujących ze sobą, w czasie elucji tych cząsteczek z fazy stałej bądź mezofazy, charakteryzującymi się anizotropią właściwości. Na przykład grupa hydroksylowa, będąca twardą zasadą Pearsona [1], zamiast metylowej w podstawniku alkoksylovym w cząsteczkach fenyloazobenzenów pogarszała ich właściwości rozdzielcze.

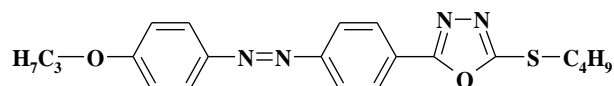
Na fazach I, II i III rozdzielano mieszaniny di- i trimetylofenoli. Wykazano, że 2,6-dimetylofenol był krócej zatrzymywany na badanych wypełnieniach niż 3,5-dimetylofenol. Na wypełnieniu II 2,4-dimetylofenol i 3,5-dimetylofenol nie ulegały rozdzielaniu. Czas retencji 2,3,5-trimetylofenolu był większy niż 2,4,5-trimetylofenolu na fazie I i III, natomiast 2,3,5-trimetylofenol eluowany był w fazie II jako pierwszy. Natomiast 1,2,3-trimetylobenzen był dłużej zatrzymany niż 1,2,4-trimetylobenzen [14]. Na badanych ciekłokrystalicznych fazach stacjonarnych nie rozdzielono izomerów ksylenu. Izomer *orto* był dłużej zatrzymywany w fazie I, II i III niż izomery *meta* i *para*. Zgodnie z oczekiwaniem czas retencji wydłużał się ze wzrostem liczby grup metylowych przyłączonych do pierścienia benzenowego, czyli: ksylenu, trimetylobenzenu, tetrametylobenzenu oraz heksametylobenzenu i był zgodny z ich rosnącymi wartościami temperatur wrzenia. Zaobserwowano następującą kolejność elucji na tych fazach: *t*-butylobenzen > *i*-butylobenzen > dietylobenzen > tetrametylobenzen [14,15,16,17]. Głównym czynnikiem determinującym kolejność ich elucji z kolumny były efekty steryczne różnie podstawionych pochodnych benzenu. Benalia i inni zauważyli kolejność elucji 1-metylnaftalenu i 2-metylnaftalenu w fazie III była odwrotna niż w fazie I i II [14,15,16,17]. Kolejność elucji dimetylnaftalenów była taka sama w trzech badanych fazach, mianowicie 2,6-dimetylnaftalen < 1,6-dimetylnaftalen < 1,5-dimetylnaftalen < 2,3-dimetylnaftalen. Izomery 1,5-dimetylnaftalenu i 2,3-dimetylnaftalenu rozdzielono tylko na fazie III.



Rysunek 5. Faza I, 5-[4-(4-metoksyfenylazo)fenylo]-2-butylo tio-1,3,4-oksadiazol, Cr 112 N 155 Izo



Rysunek 6. Faza II, 5-[4-(4-butyryloksyfenylazo)fenylo]-2-butylo tio-1,3,4-oksadiazol, Cr 130 N 150 Izo



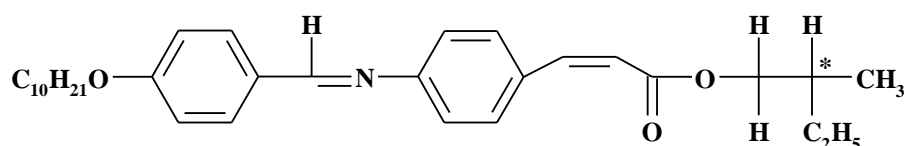
Rysunek 7. Faza III, 5-[4-(4-propoksyfenylazo)fenylo]-2-butylo tio-1,3,4-oksadiazol, Cr 111 N 152 Izo

Uzyskano satysfakcjonujące rozdzielanie izomerów fenolu na testowanych ciekłokrystalicznych fazach stacjonarnych I-III [14]. *Orto*-etylofenol był silniej zatrzymywany na wypełnieniu kolumny II niż jego izomery *meta*- i *para*-, natomiast ten analit był eluowany przed krezolem i *meta*-etylofenolem,. Takie zachowanie autorzy wyjaśniają silnymi oddziaływaniami pomiędzy dwoma pierścieniami fenyłowymi z podstawnikiem hydroksylowym w pozycji *orto*-, który zniekształcił strukturę płaskiej cząsteczki. Wraz ze wzrostem liczby grup metylenowych w cząsteczce ksyleny, trimetylobenzenu, tetrametylobenzenu i heksametylobenzenu wzrastał ich czas retencji co było zgodne ze wzrastającymi wartościami ich temperatur wrzenia [16,17]. W tym przypadku różnica w budowie chemicznej cząsteczek nie miała istotnego wpływu na efekty rozdzielania mieszaniny substancji testujących, pochodnych cząsteczek benzenu podstawionych grupami metylenowymi [14].

Rozdzielanie izomerów *meta*- i *para*-ksylenu jest uważane za klasyczny problem chromatografii. Dlatego zdolność rozdzielczą ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych ocenia się często na podstawie możliwości rozdzielania tych izomerów ksyleny. Brak możliwości rozdzielania *meta*- i *para*-ksylenu nie oznacza jednak, że ciekłokrystaliczna faza stacjonarna nie ma dobrych właściwości rozdzielczych względem mieszanin innych izomerów [15,16,17,18,19].

Wiadomo, że związki chiralne można rozdzielać za pomocą chiralnych faz stacjonarnych. Znane są również chiralne ciekłokrystaliczne fazy stacjonarne, chociaż w ostatnich latach poświęca się im jednak mało uwagi. Ciekłokrystaliczną fazą stacjonarną, która zasługuje na uwagę jest chiralno-smektyczny ester 2-metylobutyłowy kwasu

4-(4-decyloksybenzylidenoamino)cynamonowego (DOBAMBC – Rys. 8) [18,19]. Ma on chiralne mezofazy smektyczne S_C^* i S_A^* . Na tym ciekłym kryształach badano rozdzielanie mieszanin związków chemicznych należących do różnych grup. Były wśród nich n-alkany, areny, aldehydy, alkohole i izomery optyczne. Uzyskano znaczną selektywność względem składników różnych mieszanin, współczynniki rozdziału dla *para*- i *meta*-ksylenu wynosiły 1,06 – 1,07 a dla enancjomerów 1,05 – 1,09.



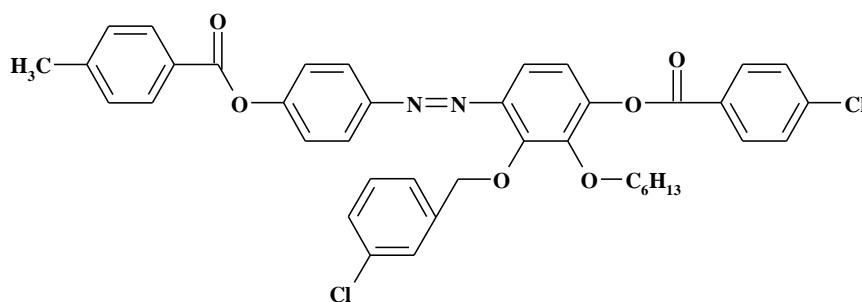
Rysunek 8. DOBAMBC, (S)-2-metylobutylo 4-(4-decyloksybenzylidenoamino)cynamonian, Cr 77Sc*95SA*117Izo

Kuvshinova i inni [20] nanieśli około 9,95% 4-butyloksy-4'-formyloazobenzenu i oddzielnie 4-(3-hydroksypropyloksy)-4'-formyloazo-benzenu na Chromaton NAW. Przygotowane CKFS umieścili w metalowych kolumnach i określali właściwości rozdzielcze względem ksylenu i krezoli w różnych temperaturach kolumny w zakresie od 93,6 do 112,7°C. Najwyższą selektywność rozdziału izomerów ksylenu, $\alpha = 1,17$, otrzymano dla n-(4-hydroksypropyloksy)-4'-formyloazobenzenu w fazie nematycznej. Zdaniem autorów ta ciekłokrystaliczna faza stacjonarna może być stosowana do rozdzielania izomerów wysokowrzących substancji, np. *para*- and *meta*-metyloanizoli oraz 3,5-lutydyny i 3,4-lutydyny, jednak w warunkach chromatograficznych staranniejsze dobrane niż te, opisane w artykule [20]. Ze względu na zadowalającą selektywność rozdziału izomerów ksylenu, $\alpha \approx 1,13$, w fazie nematycznej 4,4'-metoksyetoksyazobenzenu (MEAB) zaleca się jako ciekłokrystaliczną fazę stacjonarną w analizie chemicznej [20]. Czynniki selektywności strukturalnej Heringtona względem rozdziału *meta*-*para* ksylenu wynosił 1,13 [21].

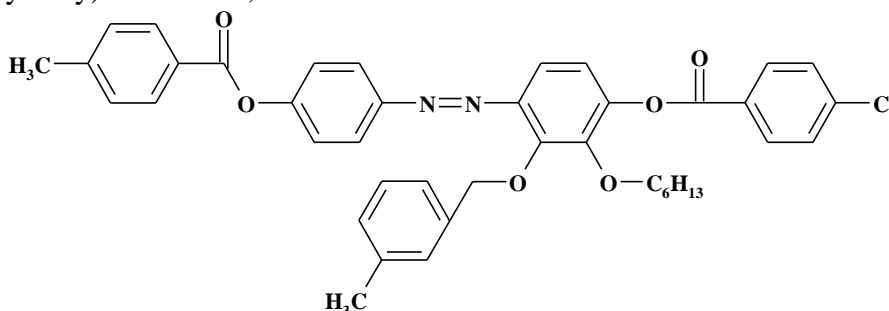
Kuvshinova i in. [21] nanieśli na Chromaton N-AW (0,40–0,63) c.a. 9,95% wag. 4,4'-dimetoksyazobenzenu, 4-propyloksy-4'-cyjanoazobenzenu i 4-(2-hydroksyetyloksy)-4'-cyjanoazobenzenu. Wyniki badań chromatograficznych dla *para*- i *meta*-ksylenu, 3- i 4-metyloanizolu oraz izomerycznych lutidyn i pikolin wykazały doskonałą selektywność fazy Ia w stosunku do wysokowrzących związków organicznych, $\alpha \approx 1,75$ w przypadku 3,4- i 3,5-lutydyny oraz wysoką selektywność w odniesieniu do *para*- i *meta*-ksylenu, $\alpha \approx 1,12$. Supramolekularny 4-(ω -hydroksyalkyloksy)-4'-cyjanoazobenzenu jest również szeroko stosowany jako CKFS w analitycznej chromatografii gazowej do rozdzielania izomerów strukturalnych związków organicznych.

Coskun i inni [22] wymieszali chiralny smektyk S_mC^* – (S)-4-decyloksy-2-hydroksybenzylideno 4-(2-metylobutoksy) anilinę (BPIP) z kopolimerem poli(metylo-hydrosiloksano-ko-dimetylosiloksan) [HMS] w stosunku 1:1 i zaobserwowano, że mieszanina BPIP/HMS ma niższą temperaturę klarowania i węższy zakres istnienia mezofazy S_mC^* w porównaniu z czystym składnikiem BPIP. Na podstawie wyników badań metodą IGC udowodniono, że n-heksan i n-heptan dobrze rozpuszczały się w BPIP i HMS w zakresie temperatur od 90 do 105°C [22]. Z tego wynika, że zakres mezofazy ciekłokrystalicznej fazy stacjonarnej można zmienić mieszając dwa lub więcej ciekłych kryształów [23]. Autorzy jednak nie wyjaśnili, dlaczego wybrali wyżej wspomniany zakres temperatur w swoich rozważaniach.

Opisano także właściwości rozdzielnice dwóch ciekłych kryształów o tym samym rdzeniu azowym, podstawionym grupami metylobenzylowymi i chlorobenzylowymi o średniej polarności (oznaczonych jako 3-CH₃ i 3-Cl patrz Rys. 9 i 10). Właściwości rozdzielnice uprzednio tych ciekłych kryształów badano w ciele stałym, mezofazie i cieczy izotropowej.



Rysunek 9. Faza 3-Cl, 2-(3-chlorobenzyl)oxy-3-n-heksyloksy-4-(4-chlorobenzyl)oxy-4'-(4-metylo benzyl)oxy-azobenzen, Kr 112.2 N 141.5 Izo



Rysunek 10. Faza 3-CH₃, 2-(3-metylobenzyl)oxy-3-n-heksyloksy-4-(4-chlorobenzyl)oxy-4'-(4-metylo benzyl)oxy-azobenzen, Kr 89 N 141.5 Izo

Zakresy faz nematycznych tych ciekłych kryształów nieznacznie zależały od pozycji bocznego podstawnika pierścienia aromatycznego [24]. Te ciekłe kryształy charakteryzowały się dobrymi właściwościami rozdzielnymi związków aromatycznych, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, fenoli i lotnych związków aromatycznych. Faza stacjonarna 3-Cl umożliwiała ogólnie lepsze rozdzielanie izomerów pozycyjnych wielopierścieniowych

węglowodorów aromatycznych i lotnych związków aromatycznych w porównaniu z fazą 3-CH₃ [24].

Najlepsze rozdzielenie składników mieszanin uzyskano w zakresie fazy smektycznej. Liczba pól teoretycznych na metr długości kolumny w fazie nematycznej była nieco większa niż w cieczy izotropowej i znacznie większa niż w ciele stałym [9,25]. Natomiast liczba pól teoretycznych w cieczy izotropowej i ciele stałym była jednak na tyle dobra, że umożliwiała otrzymywanie dobrych rozdzieleń składników mieszanin związków o zbliżonych temperaturach wrzenia oraz będących izomerami geometrycznymi, czyli takich jak pochodne benzenu, jononu i dekaliny [9].

2.1.2. Jonowe ciekłe kryształy

Rzadko badaną grupą CKFS są ciekłe kryształy jonowe i polimerowe. Artykuły, w których opisano syntezę i wyniki badań jonowych ciekłych kryształów (JCK) zaczęły pojawiać się w literaturze naukowej [26,27]. W rzeczywistości JCK są związkami chemicznymi, które mają właściwości chemiczne i fizyczne charakterystyczne zarówno dla:

1. cieczy jonowych (CJ): przewodnictwo jonowe, płynność i niskie ciśnienie pary;
2. anizotropowych właściwości fizycznych ciekłych kryształów (CK): zorientowane uporządkowanie cząsteczek i dwójłomność.

Przykładem takiej fazy stacjonarnej jest polimer otrzymany w wyniku syntezy dendrymeru poli(amidoaminowego) z etylenodiaminą i estrem metylowym kwasu akrylowego przez Fu i Zhanga [28]. Zsyntetyzowany jonowy polimer ciekłokrystaliczny był nematykiem w zakresie 403,2–453,2 K. Wyżej wspomniani autorzy pokryli Chromosorb WAW zsyntetyzowanym materiałem ciekłokrystalicznym i wypełnili nim kolumnę kapilarną do chromatografii gazowej. Wypełnienie zastosowano do rozdzielania benzenu, metylobenzenu i *meta*-ksylenu, ale nie podano pełnych informacji na temat warunków chromatografowania dla opisanego rozdziału [28].

2.1.3. Kopolimery krzemionkowe

Inny interesujący przykład przygotowania ciekłokrystalicznej fazy stacjonarnej został opisany przez Onuchaka i współpracowników [29], którzy na ścianki kolumny kapilarnej nanieśli Aerosil-175 o rozmiarze cząstek 10 nm. Grubość warstwy adsorbentu wyniosła 5-10 μm. Następnie na warstwę Aerosilu-175 nanieśli 4-metoksy-4'-etoksyazoksybenzen

(MEAB - o zakresie mezofazy nematycznej od 91 do 150°C) w ilości 1.64 % w odniesieniu do masy adsorbentu. Po modyfikacji Aerosilu-175 warstwą nematycznego ciekłego kryształu nastąpiło obniżenie wartości współczynnika retencji, k , ponieważ retencja substancji testujących była uzależniona w większym stopniu od oddziaływań Aerosil-MEAB niż rozpuszczaniem w warstwie ciekłego kryształu. Zdaniem autorów wynika to z faktu, że wartość współczynnika pojemnościowego, k (będącego ilorzem czasu jaki substancja rozpuszczana spędza w fazach ciekłokrystalicznej i ruchomej), dla n -alkanów (nC_6 – nC_{11}) uzyskanego na kolumnie SCOT (SiO_2 +MEAB), była 10-20 razy mniejsza niż na pierwotnej kolumnie PLOT/ SiO_2 (SCOT to kolumna na ścianki której naniesiono nośnik nasycony ciekłą fazą stacjonarną, natomiast PLOT to kolumna z porowatą warstwą adsorbentu na ściankach) [29]. Jednakże w przypadku kolumny SCOT jej pojemność względem węglowodorów aromatycznych była od 2 do 4 razy większa w porównaniu z n -alkanami mającymi taką samą liczbę atomów węgla. Ten efekt pojawił się w wyniku oddziaływań zdelokalizowanych orbitali π i struktur aromatycznych cząsteczek substancji testujących oraz ciekłego kryształu MEAB. Ponadto odnotowano niskie wartości wysokości półki teoretycznej, H , w odniesieniu do badanych substancji testujących eluowanych z wypełnienia SCOT/ SiO_2 +MEAB [29]. Dodatkowo, właściwości rozdzielcze wypełnień kolumn SCOT (SiO_2 + MEAB) i PLOT/ SiO_2 zostały zinterpretowane na podstawie liczby rozdziału, SN, która określała maksymalną liczbę pików, które mogłyby być zapisane na chromatogramie pomiędzy kolejnymi n -alkanami w szeregu homologicznym. Onuchak i inni [29], wykazali, że dla następujących par n -alkanów nC_9 - nC_{10} i nC_{10} - nC_{11} , wartości SN dla wypełnienia SCOT/(SiO_2 + MEAB) wyniosły odpowiednio 4,0 i 3,6, a dla wypełnienia PLOT/ SiO_2 wartości te wynosiły odpowiednio 6,5 i 7,1. Wypełnienie kolumny SCOT/(SiO_2 +MEAB) wykazywało największą selektywność dla *para*-metakrylanów w zakresie temperatur 95-110 °C, wynosiły, α (p/m) = 1,07-1,10. W temperaturze zbliżonej do początku występowania mezofazy, to jest 98 °C, średnia wartość współczynnika rozdziału izomerów *cis*- i *trans*-dekalinu wynosiła $\alpha_{c/t}$ = 1.24 [29].

Pomysł Onuchaka i współpracowników został rozszerzony przez Finkelmana i innych [30], którzy jako pierwsi zastosowali polimeryczną fazę stacjonarną do analizy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

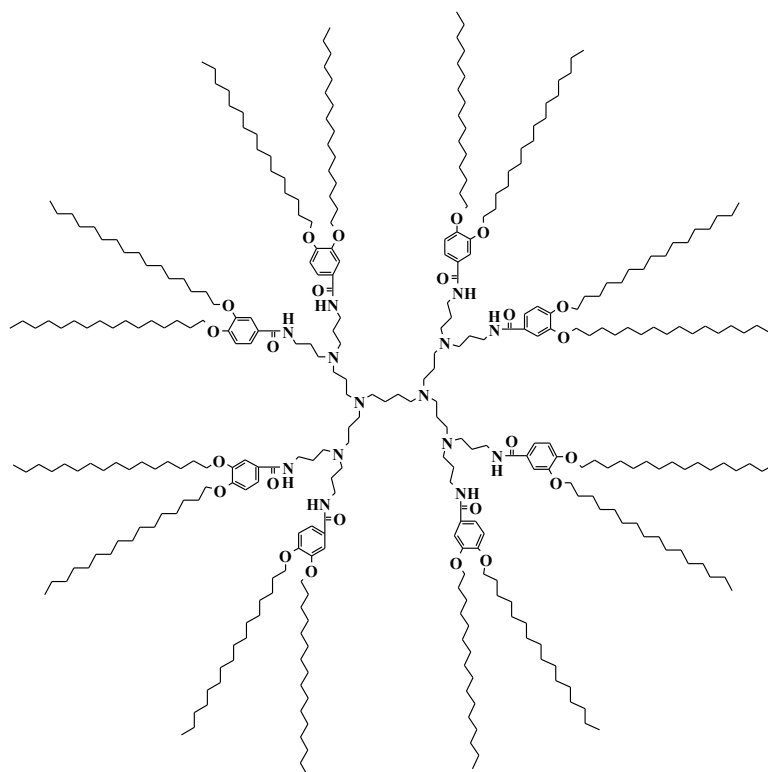
Lin wykazał, że kopolimery siloksanowe zawierające mezogeniczny [S]-1-(2-naftylo)etylo-[4-(10-undekanoyloksy)-1)bifenylo-4'-karbonyloksy]-2-nafteno-4-bifenylo-4'-allyloksybenzenian mają grupy mezogeniczne i fazę cholesteryczną o szerokim zakresie temperatur oraz temperaturze klarowania wynoszącej 237,7°C [31]. Takie polimery,

zastosowane w kolumnie kapilarnej, wykazywały dobrą rozdzielczość względem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zawierających w cząsteczce od dwóch do pięciu pierścieni benzenowych, w tym benzo[a]piren i dibenz[a,h]antracen. Rozdzielenie 13 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych trwało mniej niż 22 minuty [31].

Na podstawie niewielkiej ilości artykułów można stwierdzić że polimerowe ciekłe kryształy są rzadko stosowane jako ciekłokrystaliczne fazy stacjonarne.

2.1.4. Dendrymery

W ostatnim dwudziestoleciu pojawiły się prace, w których zaczęto opisywać badania ciekłych kryształów o rozgałęzionej strukturze cząsteczek – dendrymerowe ciekłe kryształy [32]. Były one badane pojedynczo lub jako mieszaniny, na przykład z ciekłokrystalicznym p-n-pentyloksy-p'-cyjanobifenylem (Rys. 11) [33].

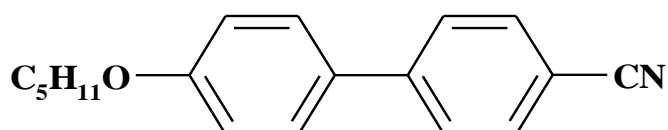


Rysunek 11. p-n-pentyloksy-p'-cyjanobifenyl

Jak przekonują autorzy prac [34,35] badania dendrymerów, jako ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych, są obiecujące ze względu na rozgałęzienie różnych grup funkcyjnych w cząsteczce, umożliwiające silne oddziaływania substancji testujących z powierzchnią fazy stacjonarnej, małą lepkość, dobrą rozpuszczalność różnych związków chemicznych i dobrą

mieszalność z innymi ciekłymi kryształami. Niestety, liczba prac dotycząca rozdziału mieszanin związków na dendrymerycznych ciekłych kryształach jest niewielka.

W artykułach [33,34,35] opisano badania dotyczące właściwości absorpcyjnych i adsorpcyjnych na dendrymerowych ciekłych kryształach o różnej strukturze chemicznej. W pracach, właściwości fizykochemiczne pojedynczego dendrymeru polipropylenoiminu [33,34,35] i jego mieszanin z 4-pentyloksy-4'-bifenylkarbonitrylu (5OCB - Rys.12). Na podstawie stałych Rohrschneidera oszacowano, że dendrymer polipropylenoiminowy w fazie stacjonarnej miał względnie niską polarność. Blokhina i inni [36] odkryli również, że nośnik nie zniekształcił fazy kolumnowej dendrymeru.



Rysunek 12. 5OCB 4-pentyloksy-4'-bifenylkarbonitryl

Blokhina i inni [37] stwierdzili, że w przypadku faz mieszanych, czyli fazy kolumnowej dendrymera i fazy nematycznej 5OCB, oddziaływania substancji chromatografowanej z CKFS wyrażone za pomocą wielkości termodynamicznych, takich jak entalpia, entropia czy swobodna energia są bardziej różnorodne niż w przypadku pojedynczej fazy kolumnowej. Prawdopodobnie jest to związane z obecnością mikrodomen struktury nematycznej zamkniętej w strukturze kolumnowej dendrymeru.

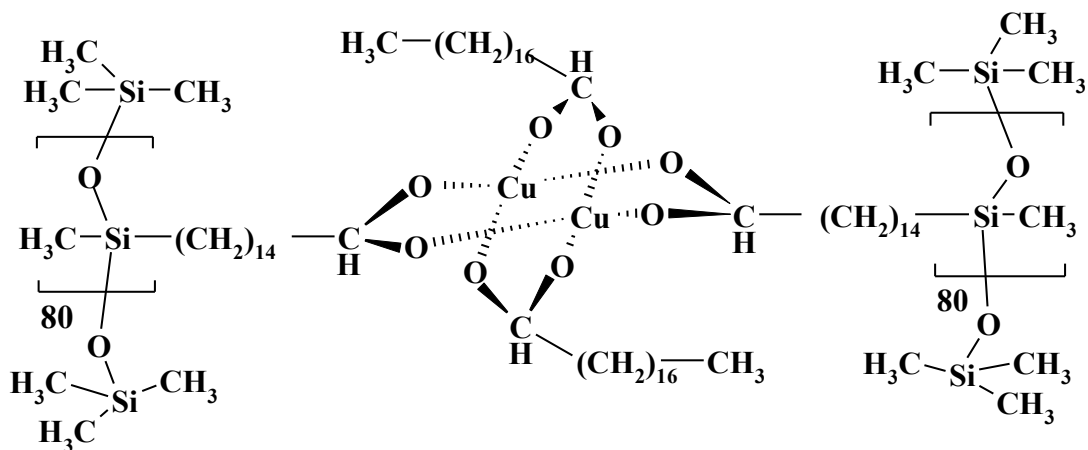
Wyniki badań Blokhiny i innych [33,37,38] wykazały zwiększenie kompatybilności n-alkanów (nC_7 – nC_{10}) i n-alkoholi (nC_5 – nC_8) względem anizotropowej fazy w szeregu homologicznym dendrymerów. Po za tym, wykazano, że n-alkany mają większe fizykochemiczne powinowactwo do dendrymerowych makrocząsteczek, niż alkohole. n-Alkany oddziaływały niespecyficznie, natomiast alkohole specyficznie w układzie substancja testująca–dendrymer. Prawdopodobnie było to spowodowane tworzeniem wiązań wodorowych pomiędzy grupą aminową dendrymeru i grupą hydroksylową w cząsteczkach n-alkoholi.

W pracach [34,35,37,38,39] stosowano bardzo krótką kolumnę mikropakowaną (40 cm, 1 mm), niewystarczającą do poprawnego badania właściwości rozdzielczych podczas badań chromatograficznych. Sprawność kolumn stosowanych w tych pracach była bardzo niska, a wysokość równoważna półce teoretycznej wynosiła 8 mm.

2.1.5. Metalomezogeny

Budowa przestrzenna kompleksu jest determinowana atomem centralnym przyłączonym do ligandu chelatowego, a zatem dla kompleksów o liczbie koordynacyjnej równej 4 struktura może zmieniać się od kwadratowej płaskiej do tetraedrycznej. Hudson i Maitlis [40] zasugerowali, że kwadratowa płaska geometria cząsteczek występuje zazwyczaj w ciekłych kryształach, podczas gdy te o geometrii tetraedrycznej często nie są mezomorfizowane.

Liu i inni [41] zsyntezowali metalomezogeniczne polimery z bocznym łańcuchem – P-LCuSt z miedziokarboksyłowymi dyskopodobnymi fragmentami ułożonymi w stosach. Kompleksy te otrzymane poprzez kowalencyjne wiązania kwasu 1,4-pentadekanoinowego, stearynowego i poli(metylohydrysiloksanowego) wzbudzają także zainteresowanie jako ciekłokrystaliczne fazy stacjonarne w podziałowej chromatografii. Polymer osadzono na deaktywowanej powierzchni wewnętrznej krzemionkowej kapilary 15m×0.25mm, a ciekłokrystaliczne fazy stacjonarne charakteryzowane były na podstawie selektywności kształtu i zdolności do wymiany ligandu, które były głównymi wielkościami charakteryzującymi mechanizmy elucji. Liu [41] rozdzielił pochodne fenolu w kolejności wzrostu ich temperatur wrzenia (prezentowane w nawiasach). Niemniej znaleziono pewne wyjątki od wcześniej przedstawionej prawidłowości, mianowicie 2-nitrofenol (214°C) eluował się przed fenolem (180°C), o-metylofenol (191°C), p-metylofenol (202°C), m-metylofenol (203°C), 2,4-dichlorofenol (210°C), 2,4-dimetylofenol (211°C), i m-metylofenol (203°C) eluowały się przed p-metylofenolem (202°C). Natomiast 2,4-dichlorofenol (210°C) eluował się po 2,4-dimetylofenolu (211°C), i 2,4,6-trimetylofenolu (220°C). Co więcej, 4-bromofenol i 3-metylo-4-chlorofenol mające prawie takie same temperatury wrzenia (~235°C) były dobrze rozdzielane do linii bazowej [41].



Rysunek 13. Struktura P-C₁₅CuC₁₈

Siarczki dialkilu zgodnie z koncepcją twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona, to miękkie zasady [42]. Niemniej jednak obecność dłuższych grup alkilowych w cząsteczce analitu może prowadzić do zwiększenia gęstości elektronowej na atomie siarki. Niezależnie od tego należy dodać, że atom siarki w cząsteczkach analitów może tworzyć kompleksy z fazą stacjonarną zawierającą niezapełniony orbital w atomie centralnym metalu, to jest kationu Ni^{2+} (będącego kwasem zgodnie z koncepcją Pearsona) z niezapełnionym orbitalem typu d [1,40]. Według Chena i Liu [42] siarczki dialkilu zostały ilościowo oznaczone w optymalnych warunkach, przy których można osiągnąć wysoką powtarzalność i względnie wysoki poziom wykrywalności. W tych warunkach mechanizm rozdziału może obejmować oddziaływania związane z zmianą selektywności kształtu ligandu i polarności [42].

Badaniem ciekłokrystalicznych faz będących związkami kompleksowymi o właściwościach elektro-donorowo-akceptorowych (EDA) stosowanych w kolumnach pakowanych zajmowali się Rynkowska i Wasiak [43]. Autorzy Ci twierdzili, że oddziaływania elektro-donorowe pomiędzy testowaną ciekłokrystaliczną fazą stacjonarną, a substancją testującą spowodowane były charakterem chemicznym stosowanych substancji testujących (np. liniowych i rozgałęzionych węglowodorów alifatycznych, węglowodorów aromatycznych i cyklicznych, fluoropodstawionych węglowodorów, eterów i tioeterów) z badanymi wypełnieniami kolumnowymi. Badając wpływ konfiguracji cząsteczek uprzednio wymienionych substancji testujących na oddziaływania specyficzne wzięto pod uwagę następujące czynniki: ilość nienasyconych wiązań oraz ich typy i pozycje w cząsteczce, liczbę i typy podstawników oraz obecność heteroatomów (S, O) w cząsteczkach [1,40,43].

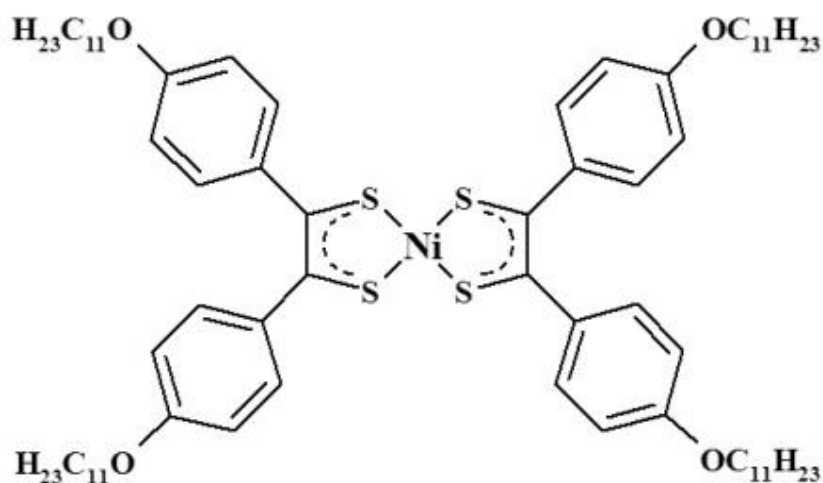
W przypadku metalomezogenicznej fazy stacjonarnej oprócz uporządkowanej struktury mezofazy, która może mieć strukturę dyskopodobną, na efekt rozdzielania wpływa obecność kationu metalu [40,43]. Kation metalu powodował, że oddziaływanie faza stacjonarna – substancja testująca miało mechanizm typowy dla chromatografii z kompleksowaniem.

Wartości czasów retencji analitów (substancji testujących) wzrastały następująco: siarczek dimetylu > siarczek metyloallilu, siarczek di-t-butylowy, siarczek dietylu > siarczek diizopropylowy > siarczek diallilu > siarczek di-n-propylu > siarczek pentametylenu > siarczek di-sec-butylo > siarczek di-n-butylo. Chen i Liu [42] zaobserwowali większą siłę oddziaływania siarczków dialkilowych z dyskopodobnym metalomesogenem ze względu na fakt, że symetryczne siarczki dialkilowe łatwiej się rozpuszczały w prętopodobnej strukturze.

Podobnie jak polimery, metalomesogenne fazy stacjonarne są również dość rzadko badane i stosowane w praktyce analitycznej. Jednak niektóre z nich mają względnie dobre właściwości rozdzielcze [42,43]. Udowodniono, że polimeryczna metalomesogenna faza

stacjonarna z miedzią w cząsteczce ma dobrą zdolność do rozdzielania siarczków organicznych [42]. Chen i Liu w analitycznych zastosowaniach metalomesogenów używali deaktywowane kapilary ze stopionej krzemionki (20 m × 0,25 mm I.D.) do testowania dyskobodobnego kompleksu miedzi zawierającego polimer siloksanowy - P – C₁₅CuC₁₈ [42]. Wymienieni autorzy osadzili na ściankach deaktywowanej kapilary dyskopodobne miedziokarboksyłowe kompleksy zawierające polimery siloksanowe P-C₁₅CuC₁₈ i zastosowali je do celów analitycznych [42]. Takie polimerowe metalomezogeniczne fazy stacjonarne są dość rzadko badane, chociaż niektóre z nich mają dobre właściwości rozdzielcze [42,43]. Wykazano, że polimeryczne metalomezogeniczne fazy stacjonarne zawierające w cząsteczce kation miedzi Cu²⁺ miały zdolność dobrego rozdzielania siarczków organicznych [42].

Chou i inni [44] zastosowali krótkie mikropakowane rurki SILCOSTEEL (1.5 or 3m×0.04”, I.D.) wypełnione dyskowym mezogenem niklowym – *bis*-[1,2-*bis*-(4-undecyloksyfenylo)etan-1,2-ditioleno]nikiel naniesionym na Chromosorb W (5%, w/w), do badania właściwości rozdzielczych siarczków dialkylowych. Pozwoliło to wyjaśnić możliwe skutki rozdziału spowodowane fazą mezogenną w podobnych warunkach chromatografowania substancji testujących. Wartości czasów retencji stosowanych substancji testujących malały następująco: siarczek dimetylu>sulfidoallilu, siarczek di-*t*-butylu, siarczek dietylu> siarczek diizopropylu> siarczek disiarczkowy> siarczek di-*n*-propylu> siarczek pentametylenu> di-*sec*-butylosulfid> di-*N*-butylosiarczek[44].



Rysunek 14. *bis*-[1,2-*bis*-(4-undecyloksyfenylo)etan-1,2-ditioleno]nikiel,
Cr 81.49 K₁ 129.24 K₂ 175.83 Izo.

Przyjmując uproszczoną zasadę, że „podobne rozpuszcza się w podobnym”, Chou i inni [44], zauważyli silniejsze oddziaływania siarczków dialkylowych z dysko podobnym

metalomezogenem w porównaniu do prętopodobnego metalomezogenu, ze względu na fakt, że symetryczne siarczki dialkilowe łatwiej się rozpuszczały w pierwszym z nich.

2.2. Inwersyjna chromatografia gazowa

Od chwili wprowadzenia, ale z uwzględnieniem późniejszych modyfikacji wiadomo, że efekty zachodzące w kolumnie chromatograficznej są procesami stochastycznymi, których dziedziną jest czas. To ciąg i informacji ściśle uporządkowanych w czasie, które są wyznaczane z bardzo dokładnym krokiem, mającym zasadniczy wpływ na wynik, czyli kształt piku chromatograficznego odzwierciedlającego różne oddziaływania. Z tego powodu wyjaśnienie wszystkich przyczyn, które powodują zniekształcenie piku jest konieczne, zarówno do prawidłowej interpretacji uzyskanych wyników chromatograficznych jak i właściwości badanych faz stacjonarnych. Zatem, poprawnie stosując odwróconą chromatografię gazową (ICG) jako dynamiczną technikę pomiaru zmian czasu retencji (zarówno maksimum piku i środka ciężkości) w dobrze zdefiniowanym adsorpcyjnym i absorpcyjnym procesie chromatograficznym należy:

1. do badania właściwości CKFS stosować cząsteczki substancji testujących je o znanych właściwościach elektro-donorowo-akceptorowych, które oddziałują niespecyficznie i specyficznie z najbardziej zewnętrzną warstwą atomów ciekłego kryształu (CK) atomy i z jego cząsteczkami (atomami) w masie, zarówno w fazie stałej jak i w mezofazach,
2. stosować cząsteczki substancji testujących fazę stacjonarną o różnych wymiarach geometrycznych, ponieważ ich elucja (migracja zarówno na powierzchni jak i w masie) jest zależna od różnic wielkości i kształtu pomiędzy cząsteczkami CKFS, a cząsteczkami substancji je testujących,
3. dążyć, aby stężenie substancji testującej było bardzo małe, ponieważ w tych warunkach można założyć, że przy nieskończonym dużym rozcieńczeniu oddziaływania pomiędzy cząsteczkami substancji testujących są pomijalne, a ich retencja jest zależna jedynie od oddziaływań pomiędzy cząsteczkami substancji testujących a cząsteczkami badanych ciekłych kryształów czyli fazą stacjonarną,
4. stosować poprawne i stabilne wartości natężenia przepływu gazu nośnego.

Uzyskany, w takich warunkach chromatografowania, zbiór danych retencyjnych pozwala na wyjaśnienie subtelnych właściwości fizykochemicznych badanych ciekłych kryształów (CKFS) w różnych temperaturach, zarówno jako ciał stałych i cieczy (mezofaz). Różne ciekłe kryształy, będące zwykle wydłużonymi cząsteczkami z różnymi liczbami polarnych i niepolarnych grup funkcyjnych są osadzane na obojętnym stałym nośniku i umieszczone w kolumnach chromatograficznych w celu ilościowego określenia ich właściwości elektrodonorowo-akceptorowych (EDA) jako CKFS, czyli substancji testowanych o losowo uporządkowanych cząsteczkach. Jak powszechnie wiadomo, akceptor to atom, grupa funkcyjna lub jon, któremu oddawane są elektrony tworząc wiązanie koordynacyjne. Natomiast donor to grupa, atom lub jon, które oddają parę elektronów w celu utworzenia wiązania podobnego rodzaju [1]. Należy podkreślić, że według Jensena oddziaływania kwasowo-zasadowe Lewisa obejmują [2-5]:

1. oddziaływania akceptorowo-donorowe par elektronów,
2. oddziaływania elektrofilowo-nukleofilowe.

Wymienione oddziaływania określają naturę i energię oddziaływań cząsteczek ciekłych kryształów z substancjami testującymi je i mogą być dokładnie kontrolowane w czasie adsorpcji i absorpcji (rozpuszczania) tych substancji testujących. Oddziaływanie z cząsteczkami CK będącego w fazie stałej i zaadsorbowaną cząsteczką substancji testującej na takiej powierzchni pozwalają na łatwiejszą interpretację teoretyczną niż pozornie niezależne oddziaływania (dyspersyjne, elektrostatyczne, odpychające i chemiczne) z cząsteczkami roztworu ciekłego kryształu (będącego w mezofazie). Zatem wszystkie cząsteczki w roztworze są ruchome i tak oddziałują z częściami fluktuującymi, podczas gdy cząsteczki substancji testujących ulegają adsorpcji na stałej powierzchni ciekłego kryształu, oddziałując głównie z najbliższymi centrami aktywnymi.

Wiadomo, że różne oddziaływania między cząsteczkami ciekłych kryształów, a cząsteczkami substancji testujących możemy podzielić na niespecyficzne (czyli dyspersyjne) i specyficzne (czyli EDA), jednak przy zachowaniu indywidualności chemicznej oddziałujących substancji (czyli testującej i testowanej).

2.2.1. Rodzaje procesów chromatograficznych

Procesy elucji substancji testujących ciekłokrystaliczne fazy stacjonarne (CKFS) z ich warstw możemy podzielić na cztery grupy:

1. idealne liniowe;
2. idealne nieliniowe;
3. nieidealne liniowe;
4. nieidealne nieliniowe.

Określenie „idealny proces elucji” oznacza brak efektu poszerzenia piku elucyjnego, czyli że natychmiast ustala się dynamiczna równowaga stężeń substancji testującej na powierzchni CKFS (adsorpcja) lub w jej masie (absorpcja). Przyjmuje się, że lepkość gazu nośnego jest jednolita w każdym przekroju kolumny na całej jej długości. W takich warunkach chromatografowania profil stężenia substancji testującej pozostaje niezmienny na całej drodze, jaką przebywa substancja testująca w CKFS. W rzeczywistych procesach elucji substancji testującej z CKFS trudno osiągnąć warunki idealnego liniowego procesu chromatograficznego.

Chromatograficzny termin „liniowy proces elucji” oznacza, że współczynnik rozdziału, zdefiniowany jako $\frac{c_s(t)}{c_g(t)}$, to jest iloraz stężenia substancji testującej w fazie stacjonarnej, $c_s(t)$, i stężenia w gazie nośnym, $c_g(t)$, jest niezależny od ilości substancji testującej zadsorowanej do kolumny. W zakresie granicznych rozcieńczeń izoterma adsorpcji lub absorpcji jest liniowa, a mechanizm adsorpcji lub absorpcji substancji testującej nie ma wpływu na kształt piku elucyjnego opisującego zmiany stężenia substancji testującej w funkcji czasu. W przypadku nieliniowej izotermy adsorpcji lub absorpcji piki są asymetryczne. W tym przypadku należy dodać, że mechanizm adsorpcji lub absorpcji substancji testującej nie jest jedynym źródłem asymetryczności pików elucyjnych. W czasie przemieszczania się substancji testującej w warstwie CK, następuje lokalna zmiana prędkości przepływu mieszaniny gaz nośny – substancja testująca, temperatury oraz lepkości, co znacząco wpływa na elucję substancji testującej z CKFS w kolumnie i na profil piku elucyjnego. W przypadku chromatografii liniowej dla nieskończonych rozcieńczeń substancji testującej uprzednio wymienione trzy czynniki mają znacząco mniejszy wpływ na kształt piku.

W warunkach nieidealnego procesu chromatograficznego obserwowane jest poszerzenie piku elucyjnego w trakcie migracji substancji testującej przez złożę CKFS. Występujące poszerzenia piku można podzielić na dwie grupy. Pierwszy rodzaj poszerzenia piku występuje w każdej kolumnie i jest związany z dyfuzją osiową substancji testującej i brakiem równowagi wywołanej oporem przenoszenia masy pomiędzy dwie fazy oraz poszerzeniem wywołanym nie równoważnymi drogami przepływu cząsteczek substancji testującej w CKFS. Uprzednio wymienione procesy te mogą być opisane równaniami van Deemetera lub Knoxa [45]. Ten rodzaj poszerzenia praktycznie ma nieistotny wpływ na czas retencji środka ciężkości piku. Drugi rodzaj poszerzenia piku związany jest z wolną kinetyką procesu elucji, na którą wpływ ma elucja substancji testującej z CKFS, ściśle związana z bardzo wolnym przenoszeniem masy substancji testującej pomiędzy fazami. Wymienione efekty z reguły prowadzą do poszerzenia piku elucyjnego.

W warunkach idealnego nieliniowego procesu chromatograficznego otrzymuje się niesymetryczne piki elucyjne. Z jednej strony obserwuje się praktycznie pionowy wzrost stężenia (ostre czoło), natomiast z drugiej znaczne poszerzone, a rozciągnięte linie schodzenia pików odpowiadających różnym ilościom zadozowanej substancji testującej pokrywają się. W przypadku oddziaływań pomiędzy cząsteczkami substancji testującej silniejszych w porównaniu z oddziaływaniami substancja testująca–CKFS otrzymuje się piki o rozciągniętej linii wznoszenia i stromej linii schodzenia. Gdy oddziaływania substancja testująca–CKFS są silniejsze w porównaniu z oddziaływaniami pomiędzy cząsteczkami substancji testującej otrzymuje się piki elucyjne o ostrej linii wznoszenia (ostrym czole) i rozciągniętej linii schodzenia. W takich przypadkach czas retencji adsorbentu musi być zawsze oszacowany na podstawie środka ciężkości piku elucyjnego. Jest to warunek konieczny do poprawnego opisu warunków chromatografowania substancji testujących i poprawnej interpretacji otrzymanych wyników i oszacowanych na ich podstawie wartości funkcji termodynamicznych.

W przypadku nieidealnego liniowego procesu chromatograficznego otrzymuje się asymetryczne piki elucyjne z niewielkim poszerzeniem u podstawy, których wartości czasów retencji ich maksimów są bardzo zbliżone do wartości czasów retencji ich środków ciężkości.

Gdy w procesie elucji rejestruje się asymetryczne piki elucyjne z rozciągniętymi liniami wznoszenia lub schodzenia, które nie pokrywają się dla pików odpowiadających różnym ilościom zadozowanej substancji testującej to mamy warunki charakterystyczne dla nieidealnego nieliniowego procesu chromatograficznego [46]. Formalnie czasy retencji takich

pików muszą być zawsze odnoszone do ich środków ciężkości, chociaż są całkowicie nieprzydatne do jakichkolwiek analiz fizykochemicznych.

W odpowiedniej temperaturze oddziaływanie substancji testującej z badaną ciekłokrystaliczną fazą stacjonarną będącą w stanie ciekłym może być traktowane jako superpozycja trzech procesów:

1. rozpuszczanie par substancji testującej w ciekłokrystalicznej fazie stacjonarnej będącej w stanie cieczy;
2. kondensacja par substancji testującej, w wyniku czego tworzy się ciekła substancja testująca;
3. rozpuszczanie ciekłej substancji testującej w ciekłokrystalicznej fazie stacjonarnej będącej w stanie cieczy, w wyniku czego otrzymuje się substancję testującą w stanie jej granicznego rozcieńczenia.

Elektroniczne i strukturalne właściwości cząsteczek ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych (CKFS) odgrywających ważną rolę, zarówno w analizie chemicznej, jak i w urządzeniach do zobrazowania informacji. Można badać je metodą odwróconej chromatografii gazowej, która została wprowadzona do praktyki chromatograficznej na początku lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku [47] i elektroniki molekularnej [48], w celu wizualizowania informacji. Stosując metodę IGC można dokładnie wyjaśnić charakter oddziaływań cząsteczek ciekłych kryształów z substancjami testującymi. W tych zastosowaniach odwrócona chromatografia gazowa jest metodą, w której analizowany jest kształt i położenie piku elucyjnego substancji testującej ciekły kryształ osadzony na inertym nośniku. Analizowane są profile pików elucyjnych, a oszacowane na ich podstawie czasy retencji środka ciężkości zmieniają się zależnie od [47,48]:

1. rodzaju cząsteczki substancji testującej o znanych niespecyficznych i specyficznych właściwościach elektro-donorowo-akceptorowych (EDA), która specyficznie oddziałuje zarówno z najbardziej zewnętrzną warstwą atomów ciekłokrystalicznej fazy stacjonarnej (CKFS) jak i z atomami w masie,
2. struktury i wymiarów geometrycznych cząsteczki substancji testującej,
3. stężenia cząsteczek substancji testującej (zredukowanego do obszaru ich idealnego i liniowego zachowania),
4. najbardziej poprawnej wartości natężenia przepływu gazu nośnego.

2.2.2. Molowa różniczkowa energia adsorpcji i absorpcji

Jak przedstawiłem w części literaturowej odwrócona chromatografia gazowa (IGC) okazała się przydatna w określaniu temperatur przejść fazowych w ciekłokrystalicznych fazach stacjonarnych (LCSP) [47]. Technika IGC umożliwia także wyznaczenie wartości funkcji termodynamicznych w zależności od temperatury kolumny dla nieskończonego rozcieńczenia substancji testujących, co czyni ją jedną z najpowszechniej stosowanych technik w badaniu ciekłych kryształów, zarówno w stanie krystalicznym (poprzez procesy adsorpcji), jak i mezofazach (poprzez procesy absorpcji) [48,49].

Substancje testujące są wykorzystywane jako „sondy molekularne”, a zmiany ich zachowania w czasie elucji odzwierciedlają różnorodność oddziaływań z cząsteczkami ciekłych kryształów (CK) badanych jako ciekłokrystaliczne fazy stacjonarne. Oddziaływania substancji testującej (adsorbentu) z fazami krystalicznymi, a także substancji testującej (absorbentu lub penetranta) – z mezofazami (np. smektyczną B i nematyczną) można rozważać jako oddziaływania kwasowo-zasadowe, które mogą być względnie szybko i dokładnie charakteryzowane z użyciem techniki IGC [47,48]. Technika IGC to wszechstronna metoda charakteryzowania oddziaływań niespecyficznych i specyficznych na podstawie czasu retencji substancji testującej o znanych właściwościach elektro-donorowo-akceptorowych (EDA). Wymagania dotyczące substancji testujących zastosowanych do badania specyficznych właściwości CK są bardzo podobne do tych używanych do badania niespecyficznych właściwości CK, które przedstawiłem wcześniej w artykułach [47-50]. W tym kontekście muszę podkreślić, że najlepszym sposobem wyboru poprawnych warunków chromatografowania dla nieskończonego rozcieńczenia substancji testujących jest poprawa czułości wykrywania techniką IGC do momentu, gdy stężenie tych substancji będzie można zredukować do obszaru ich idealnego i liniowego zachowania. Różne fazy stacjonarne, w tym ciekłe kryształy (CK), są umieszczane w kolumnach chromatograficznych w celu określenia wiarygodnego ilościowego opisu oddziaływań EDA substancji testujących z uporządkowaną strukturą CK w formach, krystalicznej lub mezofaz. Upřednio przedstawiona koncepcja oddziaływań elektro-donorowo-akceptorowych (EDA) jest rozwinięciem oddziaływań i reakcji kwasowo-zasadowych Pearsona [51]. W roztworach rezultatem tych oddziaływań są wiązania koordynacyjne [52], które mogą powstać poprzez uwspólnienie pary elektronów między donorem i akceptorem, tj. grupy będące częściami zarówno CK, jak i cząsteczek substancji testujących. Natomiast w warunkach elucji całkowitą energię swobodną specyficznie oddziałującego mola par substancji testujących

z sfunkcjonalizowaną powierzchnią ciekłokrystalicznej fazy stacjonarnej (zarówno jako krystaliczną, jak i ciekłą) można wyrazić jako funkcję podstawowej wielkości chromatograficznej, tj. absolutnej objętości retencji, $V_{N(T)}$ [47-50]:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln V_{N(T)} \quad , \quad (1a)$$

$$\Delta G_{dis} = -RT \ln V_{N(T)} \quad , \quad (1b)$$

$$V_{N(T)} = (t_R^{sc} - t_M) j F_C \frac{T}{T_f} \left(\frac{p_o - p_{H_2O}}{p_o} \right) \quad , \quad (1c)$$

gdzie oznaczenie zmiennych jest takie samo jak w moich poprzednich pracach [48,49]:

ΔG_{ads} – jest swobodną energią adsorpcji Gibbsa na powierzchni fazy stałej (krystalicznej) [49,55] i stanowi, podobnie jak $V_{N(T)}$, część związaną z adsorpcją na powierzchni (a więc z powierzchnią fazy krystalicznej badanego ciekłego kryształu);

ΔG_{dis} – jest swobodną energią absorpcji (rozpuszczania) Gibbsa [49,55] i stanowi, podobnie jak $V_{N(T)}$, część związaną z absorpcją, czyli rozpuszczaniem substancji testujących w mezofazach (czyli w cieczach – smektycznej B i nematycznej);

$m_I = t_R^{sc}$ – jest czasem retencji środka ciężkości piku elucyjnego substancji testującej równym co do wartości pierwszemu momentowi statystycznemu (którego istotę wyjaśnię później);

t_M – to czas retencji substancji słabo oddziałującej w ciekłokrystaliczną fazą stacjonarną;

j – to współczynnik ściśliwości James’a-Martina;

F_c – to objętościowe natężenie przepływu gazu nośnego przez kolumnę, mierzone przepływomierzem pęcherzykowym przy stałej temperaturze kolumny, T ;

T_f – to temperatura przepływomierza (lub otoczenia);

p_o – to ciśnienie na wylocie kolumny;

p_{H_2O} – to ciśnienie pary wodnej w temperaturze pomiaru.

Wartości $V_{N(T)}$ ilustrują powinowactwo substancji testującej do badanych CKFS. Z termodynamicznego punktu widzenia wyżej wymienione powinowactwo wskazuje na standardową zmianę swobodnej energii adsorpcji, ΔG_{ads} , i rozpuszczania (absorpcji), ΔG_{dis} ; dla danego stanu standardowego, będącymi miarą ściśle określonych oddziaływań specyficznych i niespecyficznych.

W tym kontekście należy podkreślić, że molową różniczkową energię, ΔG , należy traktować jako:

1. molową różniczkową energię swobodną Gibbsa adsorpcji badanych cząsteczek substancji testujących na powierzchni krystalicznej badanej CKFS,
2. i molową różniczkową energię swobodną Gibbsa rozpuszczania cząsteczek substancji testujących w warstwie ciekłego kryształu (CK), w fazie smektycznej B i nematycznej.

2.2.3. Składowa van der Waalsa swobodnej energii adsorpcji i absorpcji

Podjęcie prób zastosowań nowych ciekłych kryształów mających różne grupy funkcyjne, jako CKFS o różnych zdolnościach do oddziaływań niespecyficznych (van der Waalsa) i specyficznych (elektro-akceptorowo-donorowych, EDA), powoduje wzrost zainteresowania badaniami właściwości układów CKFS–chromatografowana substancja testująca, co wydaje się być zrozumiałe [47,54]. Oddziaływania cząsteczek substancji testującej z najbardziej zewnętrznymi atomami lub z wieloma atomami w masie (rozpuszczania czyli absorpcji) można podzielić na dwa zasadniczo różne rodzaje, a mianowicie [53,56]:

1. oddziaływania van der Waalsa, będące skutkiem elektrodynamicznego odpychania lub przyciągania cząsteczek lub ich grup, inne niż związane z elektrostatycznym przyciąganiem lub odpychaniem jonów, czy wiązaniami kowalencyjnymi; ten rodzaj oddziaływań obejmuje również oddziaływania międzycząsteczkowe, które dzielimy na:
 - a) Londona (dyspersyjne) – oddziaływania pomiędzy dwoma indukowanymi dipolami;
 - b) Debye'a (orientacyjne) – oddziaływania pomiędzy trwałym dipolem, a indukowanym dipolem;
 - c) Keesoma (kierunkowe) – oddziaływania pomiędzy dwoma trwałymi dipolami.

Oddziaływania Debye'a i Keesoma występują wyłącznie pomiędzy cząsteczkami mającymi trwały moment dipolowy.

2. oddziaływania kwasowo – zasadowe, to znaczy elektro-akceptorowo-donorowe, w tym wiązania wodorowe stanowiące znaczną ich część. Wyróżniamy sześć typów kwasów Lewisa i cztery typy zasad Lewisa, czyli grupę, która obejmuje 24 różne typy oddziaływań elektro-donorowo-akceptorowych [56].

Całkowita swobodna energia powierzchniowa, γ_s , opisuje oddziaływania substancji testujących i warstw ciekłokrystalicznych. Są to siły na powierzchniach rozdziału faz, czyli siły międzycząsteczkowe wyrażane jako energia międzyfazowa lub potencjał międzycząsteczkowy [57]. Według Fowkes'a, swobodną energię powierzchniową dowolnej substancji można zapisać jako sumę dyspersyjnych (niespecyficznych) i niedyspersyjnych (specyficznych) układów [58]:

1. składowej dyspersyjnej (niespecyficznej) swobodnej energii powierzchniowej, odnoszącej się do przyciągania siłami Londona, oznaczanej jako γ_s^D lub γ_s^L ;
2. składowej niedyspersyjnej (specyficznej) swobodnej energii powierzchniowej, oznaczanej jako γ_s^{SP} lub γ_s^L , która opisuje wszystkie inne rodzaje oddziaływań, to jest Debye'a, Keesoma, oddziaływania wodorowe oraz inne efekty polarne. Zatem całkowita swobodna energia powierzchniowa jest określona przez:

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^{SP} \quad (2)$$

Pojęcie γ_s^D wprowadzone przez Fowkesa [59] jest w wielu publikacjach określane jako składowa dyspersyjna swobodnej energii. Jednak van Oss i współpracownicy [60] oraz Goss [61] wskazali na istotny wpływ trzech rodzajów oddziaływań wchodzących w skład sił van der Waalsa tworzących składową swobodnej energii powierzchniowej i rozpuszczania (adsorpcji) van der Waalsa oznaczyli jako γ_s^{vdW} [61].

Wartość swobodnej energii adsorpcji przypadającej na jedną grupę metylenową, $-\Delta G_{ads}^{CH_2}$, której sposób wyznaczania zaproponowali Dorris i Gray, można powiązać z pracą adhezji tej grupy z cząsteczkami ciekłego kryształu, w następujący sposób [62]:

$$-\Delta G_{ads}^{CH_2} = N_A \omega_{CH_2} W_{adh}^{CH_2} \quad (3)$$

Inwersyjna chromatografia gazowa zastosowana w warunkach nieskończonego rozcieńczenia substancji testującej może być przydatna do określenia właściwości fazy stałej i mezofaz. W dobrze zdefiniowanym adsorpcyjnym i absorpcyjnym procesie chromatograficznym, przyrost swobodnej energii adsorpcji grupy metylenowej w cząsteczce n-alkanu, $-\Delta G^{CH_2}$, można oszacować na podstawie nachylenia linii prostej ilustrującej zmiany wartości logarytmu naturalnego absolutnej objętości retencji substancji testujących, tj. kolejnych n-alkanów, i można ją wyrazić jako:

$$-\Delta G_{ads}^{CH_2} = RT \ln \frac{V_{N+1}^{(C_{n+1}H_{2n+4})}}{V_N^{(C_nH_{2n+2})}} \quad (4)$$

gdzie: $V_{N+1}^{(C_{n+1}H_{2n+4})}$ i $V_N^{(C_nH_{2n+2})}$ to absolutne objętości retencji dla n-alkanów mających odpowiednio n i $n+1$ atomów węgla w cząsteczkach.

Do tak zdefiniowanych układów adsorpcji i rozpuszczania (absorpcji), w których grupy metylenowe oddziałują z cząsteczkami ciekłych kryształów (CK) [63]:

$$-\Delta G_{ads}^{CH_2} = 2N_A \omega_{CH_2} \gamma_S^D + 2N_A \omega_{CH_2} \gamma_{CH_2}^L, \quad (5)$$

gdzie: wartość $\gamma_{CH_2}^L$ równa 1,32 mJ/m².

Wielkość $-\Delta G_{ads}^{CH_2}$ pozwala uzyskać dyspersyjne składowe γ_S^D lub γ_S^{vdW} , stosując prezentowane wcześniej równania. Dorris i Gray stosowali półempiryczną zależność w celu wyznaczenia składowej γ_S^D swobodnej energii adsorpcji [62]. Zależność ta oparta jest na przyroście wartości ΔG_{ads} przypadających na grupę metylenową w sekwencji n-alkanów, których cząsteczki różniły się jednym atomem węgla. Wartości dyspersyjne składowej swobodnej energii powierzchniowej mogą być oszacowane za pomocą następujących zależności:

$$\gamma_S^D = \frac{(\pi^o + 2\gamma_L^D)^2}{4\gamma_L} [64,65] \quad (6a)$$

$$\gamma_S^D = \frac{1}{4\gamma_{CH_2}} \left(\frac{\Delta G_{ads}^{CH_2}}{N_A \omega_{CH_2}} \right)^2 \quad [66] \quad \text{lub} \quad \gamma_S^{vdW} = \frac{1}{4\gamma_{CH_2}} \left(\frac{\Delta G_{ads}^{vdW-CH_2}}{N_A \omega_{CH_2}} \right)^2 \quad (6b)$$

$$\gamma_S^D = \frac{\left[RT \ln \frac{V_{N+1}^{(C_{n+1}H_{2n+4})}}{V_N^{(C_nH_{2n+2})}} \right]^2}{4N_A^2 (\omega_{CH_2})^2 \cdot \gamma_{CH_2}} [67,68] \quad \text{lub} \quad \gamma_S^{vdW} = \frac{\left[RT \ln \frac{V_{N+1}^{(C_{n+1}H_{2n+4})}}{V_N^{(C_nH_{2n+2})}} \right]^2}{4N_A^2 (\omega_{CH_2})^2 \cdot \gamma_{CH_2}} \quad (6c),$$

gdzie: $\Delta G_{ads}^{CH_2}$ i $\Delta G_{ads}^{vdW-CH_2}$ to wartości swobodnej energii adsorpcji lub rozpuszczania (absorpcji), odpowiednio składowej Londona i van der Waalsa, odpowiadających jednej grupie metylenowej w cząsteczce n-alkanu:

π^o - ciśnienie dwuwymiarowe par substancji testującej;

γ_L - swobodna energia powierzchniowa czystej fazy;

γ_L^D - składowa dyspersyjna swobodnej energii adsorpcji i rozpuszczania (absorpcji) substancji testującej dozowanej do kolumny;

γ_{CH_2} - energia powierzchniowa polietylenu o ściśle określonej masie cząsteczkowej, wyliczana z zależności podanej przez Mukhopadhyay i Schreiber [69] oraz Voelkela [70]:

$$\gamma_{CH_2} = 35,6 + 0,058 \cdot [20 - T(^{\circ}C)] \quad \text{i} \quad \gamma_{CH_2} = 35,6 + 0,058 \cdot [293 - T(K)] \quad (7a)$$

i przez Milonjića [71]:

$$\gamma_{\text{CH}_2} = 36,8 - 0,058 \cdot T(^{\circ}\text{C}) \quad (7b)$$

gdzie: γ_{CH_2} wyrażona jest w mJ/m^2 .

Wartości γ_S^D i γ_S^{vdW} są funkcjami od zależnych od temperatury różniczkowych wartości, odpowiednio $\Delta G_{\text{ads}}^{\text{CH}_2}$ i $\Delta G_{\text{ads}}^{\text{vdW-CH}_2}$. Wielkości te, są podstawowymi parametrami, służącymi do wyznaczania swobodnej energii adsorpcji i absorpcji. Równania (7a) i (7b) nie były dotychczas stosowane do wyznaczania wartości składowej van der Waalsa swobodnej energii adsorpcji i rozpuszczania (absorpcji), γ_S^{vdW} , czyli do charakteryzowania ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych (CKFS) w stanach ich mezofaz. To jest moje nowatorskie podejście do charakteryzowania materiałów ciekłokrystalicznych.

Inną metodę służącą do wyznaczania wartości γ_S^{vdW} zaproponował Schultz i współpracownicy [68]. Metoda ta polega na powiązaniu zależności pomiędzy swobodną molową energią adsorpcji ΔG_{ads} i absolutną objętością retencji wyrażoną zależnością (1). Opierając się na tej zależności oraz łącząc sposoby zaproponowane przez Hüttingera i współpracowników [72] i Fowkesa [60] oraz van Ossa [73] i Gossa [61], można napisać:

$$W_{\text{adh}} = W_{\text{adh}}^{\text{vdW}} + W_{\text{adh}}^{\text{SP}} \quad , \quad (8a)$$

natomiast wykorzystując propozycję Girofalco i Gooda [74] oraz Fowkesa [60] otrzymujemy:

$$W_{\text{adh}}^{\text{vdW}} = 2\sqrt{\gamma_S^{\text{vdW}} \gamma_L^{\text{vdW}}} \quad . \quad (8b)$$

Dla niepolarnych cząsteczek substancji testujących ich oddziaływania mają wyłącznie naturę oddziaływań van der Waalsa, więc $W_{\text{adh}}^{\text{SP}} \approx 0$.

Według Mukhopadhyay i Schreiber [69] praca adhezji jest związana ze swobodną energią adsorpcji ΔG_{ads} zależnością:

$$\Delta G_{\text{ads}} = -N_A \omega W_{\text{adh}} \quad . \quad (9)$$

Podstawiając równania (8a), (8b) oraz (9) do równań (1a i 1b) otrzymujemy zależność zaproponowaną przez Schultza i współpracowników [68]:

$$RT \ln V_{N(T)} = 2N_A \cdot \omega \cdot \sqrt{\gamma_S^{\text{vdW}} \cdot \gamma_L^{\text{vdW}}} + C_3 \quad (10)$$

Wyznaczając wartości $V_{N(T)}$ w różnych temperaturach dla kolejnych substancji testujących (adsorbatów i absorbatów) oraz sporządzając wykres zależności $RT \ln V_{N(T)}$ od $\omega \cdot \sqrt{\gamma_L^{\text{vdW}}}$, otrzymuje się zależność opisującą właściwości, zarówno substancji testującej,

jak i jednocześnie dla badanego ciekłego kryształu w ściśle określonej jego fazie. Dla homologicznej serii n-alkanów otrzymuje się liniowe dopasowanie dla każdej fazy ciekłego kryształu. Z wartości współczynnika nachylenia prostej można oszacować wartość, zależnie od fazy ciekłego kryształu, swobodnej energia adsorpcji lub rozpuszczania (adsorpcji) van der Waalsa [67,68].

W tym kontekście muszę zaznaczyć, że wartości parametru γ_{ads}^{vdW} wyznaczano dotychczas tylko dla fazy krystalicznej (stałej) [68]. Dlatego szczególnie interesujące jest określenie zależnych od temperatury wartości składowej dyspersyjnej swobodnej energii adsorpcji (van der Waalsa) dla ciekłych kryształów w fazach smektycznej B i nematycznej, γ_{dis}^{vdW} , w celu rozszerzenia charakterystyki właściwości energetycznych CKFS na mezofazy. W swojej pracy zaproponowałem rozszerzenie charakterystyki energetycznej CKFS na fazy smektyczną B i nematyczną. Równocześnie rozszerzyłem koncepcję Doris-Gray na ciekłokrystaliczne fazy stacjonarne stosując absolutne objętości retencji, $V_{N(T)}$, jako podstawowe wielkości chromatograficzne charakteryzujące retencje substancji testujących w mezofazach.

Istota mojej metody jest związana z zależnością między molową różnicową energią swobodną adsorpcji i adsorpcji (rozpuszczania) Gibbsa a absolutną objętością retencji $V_{N(T)}$ zależnością (10).

Aby spełnić wszystkie wymagania względem badanych CKFS metodą odwróconej chromatografii gazowej przy nieskończonym rozcieńczeniu substancji testującej, absolutną objętość retencji, $V_{N(T)}$, i swobodną energię adsorpcji, γ_{ads}^{vdW} , oraz swobodną energię adsorpcji (rozpuszczania), γ_{dis}^{vdW} , trzeba rozważać odpowiednio jako [67,68]:

1. składową adsorpcyjną swobodnej energii: $RT \ln V_{N(T)} = 2N_A \cdot \omega \cdot \sqrt{\gamma_{ads}^{vdW} \cdot \gamma_L^{vdW}} + C$ dla cząsteczek substancji testującej na powierzchni ciekłego kryształu w stanie stałym,
2. składową adsorpcyjną swobodnej energii: $RT \ln V_{N(T)} = 2N_A \cdot \omega \cdot \sqrt{\gamma_{dis}^{vdW} \cdot \gamma_L^{vdW}} + C$ dla cząsteczek substancji testującej rozpuszczonych w fazie smektycznej B i nematycznej.

W każdym przypadku ω jest polem przekroju poprzecznego cząsteczki substancji testującej. Wartości tego parametru dla stosowanych tutaj cząsteczek n-alkanów, jako substancji testujących zestawilem w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości pól przekroju poprzecznego stosowanych cząsteczek n-alkanów jako substancji testujących służących do wyznaczenia linii referencyjnych i jednoznacznego zdefiniowania układu odniesienia.

n-alkany	ω ; nm ²
nC ₇	0,467
nC ₈	0,516
nC ₉	0,563
nC ₁₀	0,609
nC ₁₁	0,656

Wyniki badań faz ciekłokrystalicznych metodą IGC odnoszące się do składowej niespecyficznego swobodnej energii adsorpcji są stosunkowo nieliczne w dostępnej literaturze. Natomiast nie ma wyników badań odnoszących się do składowej niespecyficznego swobodnej energii absorpcji (rozpuszczania) w mezofazach. Zatem moje badania są pionierskie.

Scharakteryzowałem właściwości energetyczne ciekłych kryształów, to jest estrów o zgiętych wydłużonych cząsteczkach. Oszacowałem także wartości swobodnej energii adsorpcji Gibbsa, $\Delta G_{ads} = \sum_i (\Delta G_{ads}^{SP} + \Delta G_{ads}^D)$, i absorpcji (rozpuszczania),

$$\Delta G_{dis} = \sum_j (\Delta G_{dis}^{SP} + \Delta G_{dis}^D),$$

dla tych ciekłych kryształów na podstawie czasów retencji środków ciężkości pików elucyjnych wyznaczonych dla substancji testujących o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych. Zależne od temperatury kolumny wartości składowej van der Waalsa swobodnej energii adsorpcji, $\gamma_{CH_2}^{ads}$, dla krystalicznych form ciekłych kryształów i absorpcji (rozpuszczania), $\gamma_{CH_2}^{dis}$, dla mezofaz (smektycznej B i nematycznej) oszacowałem stosując metodę Dorris-Gray [64]. Rozszerzenia charakterystyk energetycznych dla mezofaz, a mianowicie dla absorpcji (rozpuszczania) n-alkanów w mezofazach smektycznej B i nematycznej przedstawiłem po raz pierwszy na świecie.

2.2.4. Charakterystyka właściwości elektro-donorowo-akceptorowych

Mając na uwadze powyższe można argumentować, że oddziaływania donorowo-akceptorowe wymagają obecności zarówno kwaśnych lub akceptorowych (akceptujących elektrony), jak i zasadowych lub donorowych grup (oddających elektrony). Istota badań fizykochemicznych metodą ICG, w przypadku oddziaływań rozcieńczonej substancji testującej z cząsteczkami ciekłych kryształów (CK), jeśli substancja testująca ma właściwości akceptujące elektrony, to właściwości donorowe badanego CK można łatwo oszacować. Natomiast jeśli substancja testująca ma właściwości elektro-donorowe, to można oszacować właściwości akceptorowe testowanego CK.

Wartości $V_{N(T)}$ ilustrują powinowactwo CKFS badanych do zastosowanych substancji testowych. Z termodynamicznego punktu widzenia opisana powyżej zależność wskazuje na standardową zmienność swobodnej energii adsorpcji, ΔG_{ads}^o i absorpcji (rozpuszczania), ΔG_{dis}^o , dla danego stanu standardowego (czyli zdefiniowanego układu odniesienia) jest to miara ściśle określonych oddziaływań. Można zatem argumentować, że oddziaływania EDA wymagają obecności zarówno cząsteczek (grup) o właściwościach kwasowych lub elektrofilowych (akceptorów elektronów), jak i zasadowych lub nukleofilowych (donorów elektronów) [53]. Aby scharakteryzować LCSP na podstawie koncepcji elektro-donorowo-akceptorowych, należy wyznaczyć energię swobodną adsorpcji, adsorpcji ΔG_{ads} i absorpcji (rozpuszczania), ΔG_{dis} , jako sumę różnych oddziaływań [49,54]:

$$\Delta G_{ads} = \sum_i (\Delta G_{ads}^{SP} + \Delta G_{ads}^D) \quad \text{i} \quad \Delta G_{dis} = \sum_i (\Delta G_{dis}^{SP} + \Delta G_{dis}^D) . \quad (11)$$

Dokładne podsumowanie oddziaływań, $\sum_i \Delta G_{ads}^{SP}$ (lub $\sum_i \Delta G_{dis}^{SP}$), obejmuje wszystkie możliwe źródła oddziaływań inne niż niespecyficzne (dyspersyjne), $\sum_i \Delta G_{ads}^D$ (lub $\sum_i \Delta G_{dis}^D$). Poza tym Voelkel [70] opisał w swojej pracy metodę wyznaczania wartości ΔG_{ads}^{SP} (lub dodatkowo ΔG_{dis}^{SP}), która obejmuje udział entropowy, gdzie:

$$\Delta G_{ads}^{SP} = \Delta H_{ads}^{SP} - T\Delta S_{ads}^{SP} \quad \text{i} \quad \Delta G_{dis}^{SP} = \Delta H_{dis}^{SP} - T\Delta S_{dis}^{SP} . \quad (12)$$

są określonymi składnikami energii; w rzeczywistości jest to odległość mierzona wzdłuż linii równoległej do osi rzędnych między całkowitą energią swobodną substancji testującej polarnej a całkowitą energią swobodną hipotetycznego n-alkanu na linii odniesienia (referencyjnej) o tej samej wartości na odciętej, DN oznacza liczbę donorową w skali

Gutmanna [75]. Suma oddziaływań specyficznych, $\sum_i \Delta G_{ads}^{SP}$ (lub $\sum_i (\Delta G_{dis}^{SP})$), zawiera wszystkie możliwe źródła oddziaływań oprócz oddziaływań niespecyficznych (dyspersyjnych), $\sum_i \Delta G_{ads}^D$ (lub $\sum_i (\Delta G_{dis}^D)$). Efekty takie jak oddziaływania kwasowo-zasadowe, oddziaływania dipol-dipol, oddziaływania dipol indukowany–dipol, oddziaływania cząsteczek π -elektronowych, siły wiązania wodorowego oraz efekty przestrzenne są oddziaływaniami specyficznymi [76]. Należy dodać, że według Fowkesa wiązania wodorowe są podzbiorem oddziaływań kwasowo-zasadowych Lewisa, w których aktywne atomy wodoru są akceptorami elektronów [77]. Mulliken jako pierwszy zdefiniował oddziaływania kwasowo-zasadowe, jako kompleksy z przeniesieniem ładunku, w którym są obecne dwa rodzaje energii oddziaływań, elektrostatyczna i kowalencyjna [78]. Ratajczak i Orville-Thomas potwierdzili brak różnicy pomiędzy oddziaływaniem związanym z obecnością wiązania wodorowego a oddziaływaniem wynikającym z obecności kompleksu z przeniesieniem ładunku [79]. Według tych badaczy wiązanie wodorowe może być traktowane jako specyficzny rodzaj oddziaływań donorowo-akceptorowych o umiarkowanej sile, którego nie należy pomijać w żadnym rodzaju oddziaływań. Dodatkowo dyspersyjne siły Londona, siły dipol-dipol Keesoma oraz siły dipol indukowany–dipol stały Debye'a są wielkościami addytywnymi w masie, natomiast w odróżnieniu od uprzednio wymienionych wiązania wodorowe są tylko oddziaływaniami dipoli.

Fowkes przedstawił problem wiązania wodorowego i oddziaływań kwasowo-zasadowych w przestrzeni międzyfazowej ciecz–ciało stałe [76,77]. Jeżeli ciecz ma właściwości akceptorowe, a ciało stałe ma właściwości donorowe (na przykład oddziaływania cząsteczek chloroformu z powierzchnią poliwęglanów) to pojawiają się silne oddziaływania w masie, ale brak jest oddziaływań donorowo-akceptorowych w cząsteczce chloroformu oraz w poliwęglanie. Podobnie woda tworzy wiązania wodorowe z elektronami opisanymi orbitalami π w polistyrenie [75]. Dlatego nie można wyznaczyć wkładu energii oddziaływań w cieczy lub ciele stałym tylko na podstawie obserwowanej energii oddziaływań między nimi [75].

Riddle i Fowkes zasugerowali również, że parametr empiryczny, liczbę dawcy, DN , można zastosować do wskazania względnej zasadowości Lewisa rozpuszczalników, to jest substancji testujących [80]. Uprzednio wymienieni autorzy określili także entalpię tworzenia

adduktu $SbCl_5 - (C_2H_5)_3PO$ i wprowadzili poprawioną liczbę akceptorową AN^* . Ujednoliciли jednostki dla AN^* i DN . Ma i in. [81] wprowadzili czynnik normalizujący obydwie skale.

Wśród zastosowań IGC do badania właściwości CK bardzo użytecznym dla badaczy jest wyjaśnienie istoty właściwości określanych jako EDA. Aby ocenić właściwości EDA powierzchni stałych (istotnych podczas adsorpcji) i gęstych cieczy (istotnych podczas absorpcji lub rozpuszczania) metodą IGC, konieczne jest zbadanie oddziaływań specyficznych pomiędzy cząsteczkami badanych CK i dwoma rodzajami referencyjnych substancji testujących, polarnych, tj. donorów elektronów (substancja testująca będąca zasadą Pearsona), DN i akceptorów elektronów (substancja testująca będąca kwasem Pearsona), AN [1]. Teoria Gutmanna określa wielkości AN i DN [75], jednakże nie mają one bezpośredniego odniesienia w badaniach IGC. Lara i Schreiber arbitralnie przyjęli następujące kryteria dla obu przypadków, to jest energię swobodną adsorpcji, ΔG_{ads}^{SP} i energię swobodną rozpuszczania, ΔG_{dis}^{SP} , które mogą być wyrażone w następujący sposób [82]:

$$\Delta G_{ads(donor)}^{SP} \equiv AN \quad , \quad \Delta G_{dis(donor)}^{SP} \equiv AN \quad (13a)$$

$$\Delta G_{ads(acceptor)}^{SP} \equiv DN \quad , \quad \Delta G_{dis(acceptor)}^{SP} \equiv DN \quad (13b)$$

$$\frac{\Delta G_{ads(donor)}^{SP}}{\Delta G_{ads(acceptor)}^{SP}} \equiv \frac{AN}{DN} \quad . \quad \frac{\Delta G_{dis(donor)}^{SP}}{\Delta G_{dis(acceptor)}^{SP}} \equiv \frac{AN}{DN} \quad (13c)$$

Gutmann scharakteryzował również cieczy za pomocą liczb, donorowej, DN i akceptorowej, AN co jest użyteczne do interpretacji wyników badań uzyskanych metodą IGC. Z tego powodu podjąłem próbę ilościowego opisu właściwości akceptorowych i donorowych w obrębie mezofaz, smektycznej B i nematycznej, opartą na wartościach $V_{N(T)}$ która ma związek z większością właściwości ciekłych kryształów w ich mezofazach. Prostota koncepcji AN i DN uczyniła ją szczególnie atrakcyjną do wykorzystania w charakteryzowaniu oddziaływań EDA istotnych w opisie różnorodności CK stosowanych jako fazy stacjonarne w podziałowej chromatografii gazowej. Poważną wadą tej metodologii jest to, że dokładnego wkładu swobodnej energii adsorpcji, ΔG_{ads}^{SP} , i rozpuszczania, ΔG_{dis}^{SP} , nie można jednoznacznie oddzielić od innych udziałów. Zatem IGC to tylko jedna z metod, które to ułatwiają.

Zatem w mojej pracy zostaną określone zależności między różnymi wielkościami chromatograficznymi z jednej strony a właściwościami fenomenologicznymi CKFS jako donora i akceptora elektronów z drugiej strony. Takie efekty, jak oddziaływania kwas-zasada, oddziaływania dipol-dipol, indukowane oddziaływania dipol-dipol, siły wiązania

wodorowego, charakter π - π i wpływ oddziaływań sterycznych będą omawiał w części poświęconej oddziaływaniom specyficznym [76]. Jak wcześniej wspomniałem substancje testujące można również scharakteryzować za pomocą liczby donorowej, DN i akceptorowej, AN [75]. Liczba donorowa (DN) została zdefiniowana przez Gutmanna [75] jako ujemna entalpia tworzenia adduktu będącego zasadą Lewisa reagującą z referencyjnym kwasem Lewisa (lub Pearsona), $SbCl_5$:

$$\Delta H_{SbCl_5-base} = DN_{base} \quad . \quad (14)$$

W ten sposób zarówno wartości AN , jak i DN zostały przeskalowane półempirycznie, a rozważane oddziaływania EDA można wyrazić jako zależność:

$$-\Delta H = AN \cdot DN \quad , \quad (15a)$$

będącą analogiem dla E i C w równaniu [83]:

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad , \quad (15b)$$

gdzie: ΔH - entalpia tworzenia adduktu dla pary donor-akceptor elektronów,

E_A i C_A - parametry wyznaczone empirycznie i przypisane do każdego akceptora,

E_B i C_B - parametry określone empirycznie i przypisane do każdego donora.

Ogólnie parametry C reprezentują „udział kowalencyjny”, a parametry E wynikają z oddziaływań elektrostatycznych między składnikami adduktu o właściwościach akceptorowych i donorowych. W tym kontekście należy podkreślić, że podejście Drago rozróżnia oddziaływania „twarde” i „miękkie” [83]. Jednak jego główną wadą jest niemożność opisanie właściwości amfoterycznych oddziałujących grup i cząsteczek. Kitaura i Morokuma [84] oraz Lee [85] zbadali zakres i ograniczenia oddziaływań EDA w tworzeniu „więzi międzypowierzchniowej”, tj. koncepcję oddziaływań EDA ze stabilną adhezją. Van Oss i in. [73] zasugerowali w swojej metodzie, że międzyfazowe oddziaływania EDA wymagają, aby miejsca akceptorowe jednej fazy oddziaływały z miejscami donorowymi drugiej, tak że jeśli którakolwiek faza jest obojętna lub jeśli obie fazy są obojętne i mają tylko miejsca akceptorowe, nie mogą być rozważane oddziaływania EDA. Yorur-Goreci i wsp. [86] zasugerowali, że wartości energii odnoszące się do określonej entalpii adsorpcji i absorpcji (rozpuszczania) substancji testującej na powierzchni badanych LCSP, to w ich obrębie można wyznaczyć ΔH_{ads}^{SP} i ΔH_{dis}^{SP} wykorzystując następujące zależności [77]:

$$\frac{\Delta G_{ads}^{SP}}{T} = \frac{\Delta H_{ads}^{SP}}{T} + \Delta S_{ads}^{SP} \quad \text{i} \quad \frac{\Delta G_{dis}^{SP}}{T} = \frac{\Delta H_{dis}^{SP}}{T} + \Delta S_{dis}^{SP} \quad . \quad (16)$$

Specyficzne oddziaływania odpowiadają sumie oddziaływań między kwasami, zasadami i wiązaniami wodorowymi. Te oddziaływania mogą być scharakteryzowane ilościowo

za pomocą wielkości K_A i K_D , których wartości można oszacować na podstawie następujących zależności:

$$\Delta H_{ads}^{SP} = K_A \cdot DN + K_D \cdot AN^* \quad \text{i} \quad \Delta H_{dis}^{SP} = K_A \cdot DN + K_D \cdot AN^* . \quad (17)$$

Stąd opisane osiągnięcia Riddle'a i Fowkesa pozwalają na bezpośrednie porównanie wskaźników $\frac{K_A}{K_D}$ i oszacowanie właściwości EDA badanych CKFS poprzez zastosowanie

następujących równań [80]:

$$\frac{(-\Delta H_{ads}^{SP})_i}{AN_i^*} \cong K_A \frac{DN_i}{AN_i^*} + K_D \quad \text{i} \quad \frac{(-\Delta H_{dis}^{SP})_i}{AN_i^*} \cong K_A \frac{DN_i}{AN_i^*} + K_D , \quad (18)$$

gdzie indeks dolny i oznacza zastosowaną substancję testującą. Obliczone w ten sposób wartości parametrów K_A i K_D są teoretycznie niezależne od temperatury kolumny i dlatego niezależnie można charakteryzować właściwości EDA ciekłych kryształów.

Wszystkie wyżej wymienione właściwości układów ciekły kryształ – substancja testująca oraz wartości parametrów K_A i K_D odzwierciedlają zdolność badanych cząsteczek CK do oddziaływań specyficznych, odpowiednio, jako akceptora i donora elektronów. Do ich oszacowania przyjmuje się następującą skalę [87]:

$$\frac{AN^*}{DN} \geq 1.1 \quad \text{i} \quad \frac{K_A}{K_D} \geq 1.1 \quad , \quad \text{akceptor} \quad (19a)$$

$$\frac{AN^*}{DN} \leq 0.9 \quad \text{i} \quad \frac{K_A}{K_D} \leq 0.9 \quad , \quad \text{donor} \quad (19b)$$

$$0.9 < \frac{AN^*}{DN} < 1.1 \quad \text{i} \quad 0.9 < \frac{K_A}{K_D} < 1.1 \quad , \quad \text{amfoter} \quad (19c)$$

$$AN^* \cong DN \cong 0 \quad . \quad \text{neutralny (niepolarny)} \quad (19d)$$

Cava i inni [88] zasugerowali, że w podwyższonej temperaturze może zmieniać się zarówno kwasowość jak i zasadowość badanego ciała stałego lub cieczy. W badaniach IGC dotyczących właściwości EDA ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych konieczne jest zatem określenie dominujących właściwości albo donorowych (zasadowych), albo dominujących właściwości akceptorowych (kwasowych). Przestrzenną orientację cząsteczek w warstwach ciekłych kryształów można łatwo wykorzystać jako rozpuszczalniki anizotropowe do interpretacji wyników badań chromatograficznych różnych właściwości fizykochemicznych cząsteczek CK, w tym właściwości EDA. Wyniki tych badań, w których subtelne właściwości EDA cząsteczek CK są głównym przedmiotem zainteresowania można oszacować, stosując

cząsteczki substancji testujących o właściwościach amfoterycznych, kwasowych i zasadowych.

2.2.5. Definicje centralnych momentów statystycznych

W swojej pracy skupiłem się na scharakteryzowaniu właściwości EDA różnych 4-(trans-4'-n-alkilocykloheksylo)benzoesanów poprzez zastosowanie funkcji EMG do opisu profili pików elucyjnych substancji testujących (będących zależnymi od czasu funkcjami stężeń, $c(t)$) i zastosowaniu teorii momentów statystycznych do oszacowania wartości czasów retencji środków ciężkości pików elucyjnych [89]:

$$c(t) = \frac{Aw\sqrt{2\pi}}{2s} \text{Exp}\left(\frac{t_R - t}{s} + \frac{w^2}{2s^2}\right) \left[\frac{s}{|s|} - \text{erf}\left(\frac{t_R - t}{\sqrt{2w}} + \frac{w}{\sqrt{2s}}\right) \right], \quad (20)$$

dla: $w > 0, s \neq 0$.

W odniesieniu do zarejestrowanego pików elucyjnego stosunkowo łatwo jest wyznaczyć wartości momentów statystycznych dla funkcji opisującej jego profil. Matematycznie, kolejne n-te momenty statystyczne są określone równaniem [90]:

$$m_n = \frac{\int_0^{\infty} c(t)(t - m_1)^n dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (21a)$$

gdzie: $m_1 = t_R^{sc}$ – jest pierwszym statystycznym momentem opisanym równaniem:

$$m_1 = \frac{\int_0^{\infty} c(t)t dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (21b)$$

Można łatwo zauważyć, że zerowy moment statystyczny definiuje obszar pod pikiem elucyjnym. Wartości pierwszych momentów statystycznych uwzględniają zniekształcenia pików elucyjnych stosowanych substancji testujących i są środkami ciężkości tych pików. W 1963 roku McQuarrie [91] sformułował podstawowe wymagania, aby jak najlepiej wykorzystać równania (20a i 20b), a mianowicie:

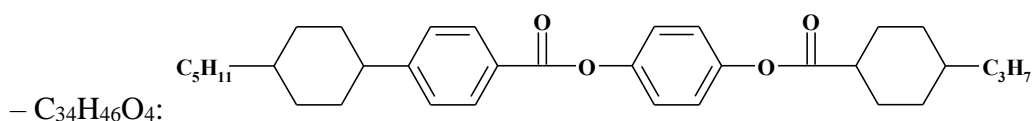
$$\int_0^{\infty} c(t) dt \approx \int_0^t c(t) dt \quad (22)$$

Każdy stosowany do obliczeń czas retencji (będący pierwszym momentem statystycznym) substancji testującej jest średnią z ośmiu najmniejszych zadozowań, $m_l = t_R^{sc}$.

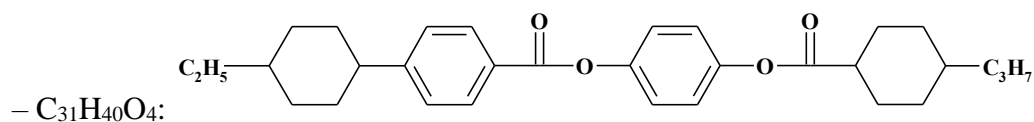
III. Część doświadczalna

3.1. Charakterystyka badanych ciekłych kryształów

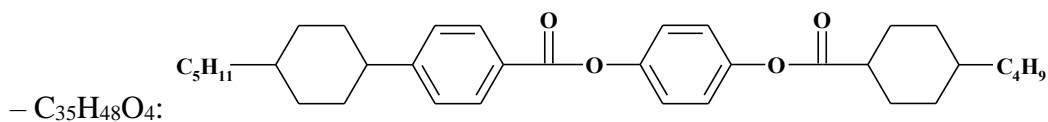
Do charakteryzowania oddziaływań niespecyficznych i specyficznych ciekłych kryształów z substancjami chromatografowanymi w zakresie ciała stałego i mezofaz stosowałem następujące związki:



Rysunek 15a. CK1: 4-(4-trans-pentylcycloheksylo)benzoesan 4'-(4-trans-propylcycloheksanoiloksy)fenylu



Rysunek 15b. CK2: 4-(4-trans-etylocycloheksylo)benzoesan 4'-(4-trans-propylcycloheksanoiloksy)fenylu



Rysunek 15c. CK3: 4-(4-trans-pentylcycloheksylo)benzoesan 4'-(4-trans-butylcycloheksanoiloksy)fenylu

Wiadomo, że struktura elektronowa i konfiguracja atomów są wzajemnie powiązane i muszą zostać wyjaśnione w celu pełnego zrozumienia i przewidywania właściwości chemicznych i fizycznych ciekłych kryształów. Ze względu na to, że konfiguracja atomowa cząsteczek ciekłych kryształów ma największe znaczenie w procesach elucji substancji testujących z CKFS musiałem ustalić ich struktury przestrzenne. Zastosowałem technikę modelowania *quantitative structure-activity relationships* (QSAR) umożliwiającą określanie struktury molekularnej i mającą szczególne znaczenie dla chromatografistów zainteresowanych oszacowaniem właściwości EDA różnych związków chemicznych. Zależność między siłą oddziaływań substancja testująca–cząsteczka ciekłego kryształu a osobliwościami otaczającego układu jest szczególnie ważna w technologiach z użyciem CK, ponieważ charakteryzuje dużą różnorodność występujących materiałów ciekłokrystalicznych

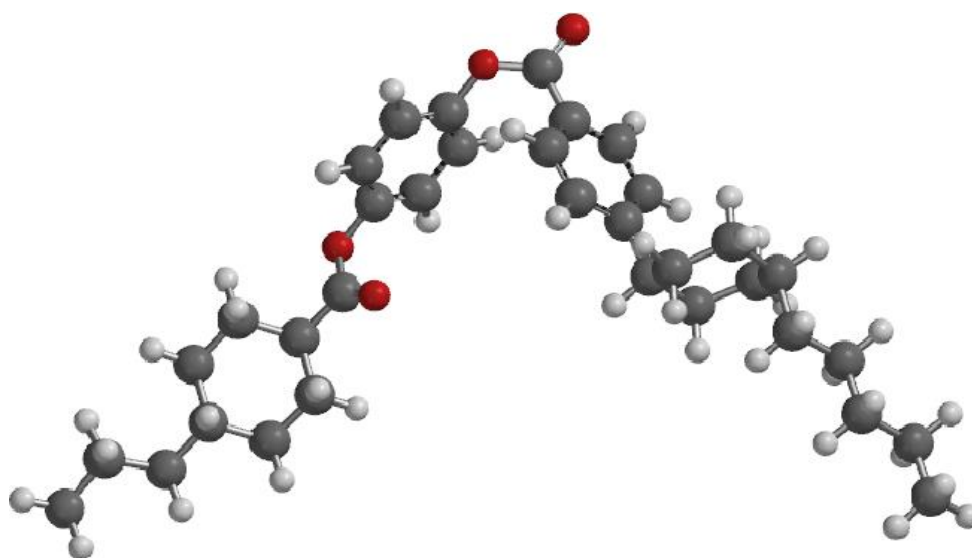
i szerokie spektrum możliwości ich zastosowań [47]. Obliczenia QSAR przeprowadziłem dla cząsteczek CK za pomocą programu Spartan'10 (prod. Wavefunction, Inc.). Wyniki obejmują energię, pole powierzchni, objętość, pole powierzchni polarnej (PSA) i owalność uzyskane dla modelu wypełniania przestrzeni. Wartości parametrów zebranych w tabeli 2 oszacowałem stosując przybliżenie Hartree-Focka [92,93,94]. Zastosowany model opierał się na rozwiązaniach równania Schrödingera, zapewniając, aby elektrony na orbitalach molekularnych cząsteczek CK były aproksymowane poprzez sumę ruchów elektronów na orbitalach atomowych.

Tabela 2. Wartości parametrów cząsteczek badanych ciekłych kryształów oszacowane za pomocą programu Spartan.

Ciekły kryształ \ Parametr	CK1	CK2	CK3
Energia, kJ/mol	441,8	444,4	440,9
Powierzchnia, Å ²	604,86	544,82	624,89
Objętość, Å ³	581,85	526,82	600,17
PSA, Å ²	42,404	42,401	42,404
Owalność	1,79	1,73	1,82

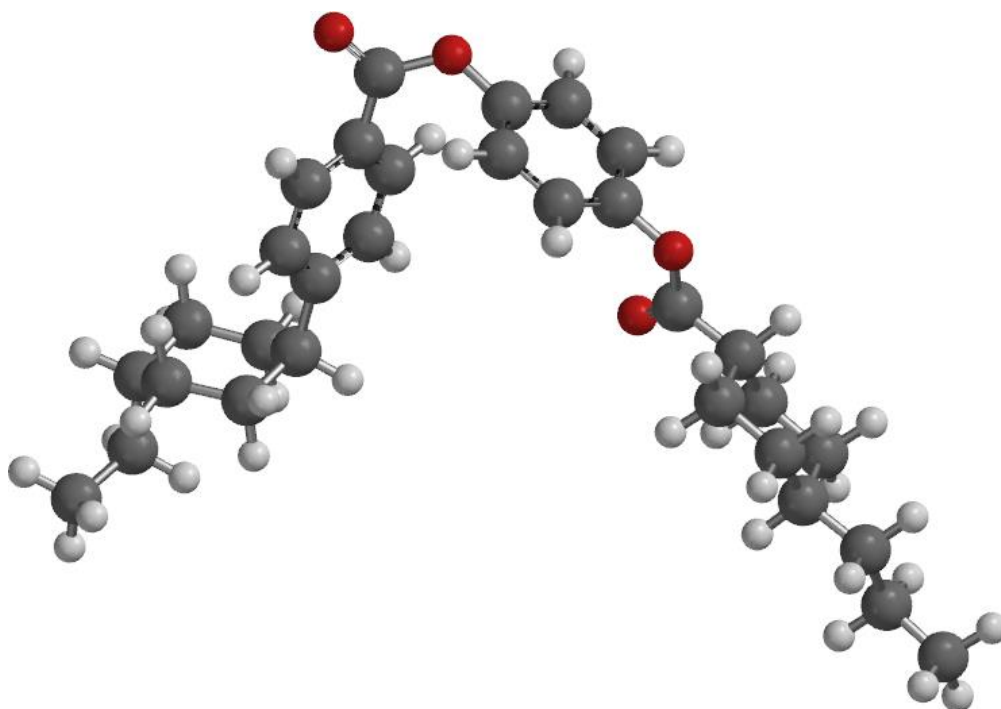
Stosując technikę QSAR wymodelowałem cząsteczki badanych ciekłych kryształów, które przedstawiam na rysunkach 16 a-b-c:

CK1:4-(4-trans-pentylocykloheksylo)benzoesan 4'-(4-trans-propylocyklohekanoiloksy)fenylu
(Cr 82 S_mB 113 N 289,9)



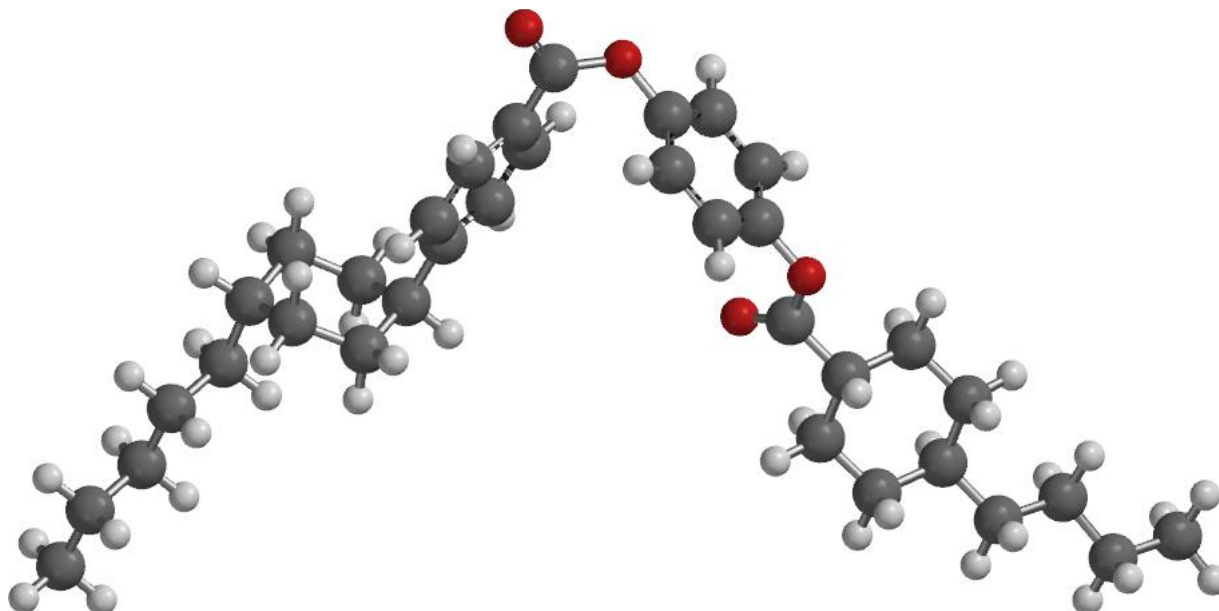
Rysunek 16a. Struktura przestrzenna cząsteczki CK1 wymodelowana za pomocą programu Spartan dla parametrów zestawionych w tabeli 1,

CK2: 4-(4-trans-etylocykloheksylo)benzoesan 4'--(4-trans-propylocyklohekanoiloksy)fenylu
(Cr 92 S_mB 137 N 331 Iso)



Rysunek 16b. Struktura przestrzenna cząsteczki CK2 wymodelowana za pomocą programu Spartan dla parametrów zestawionych w tabeli 1.

CK3: 4-(4-trans-pentylocykloheksylo)benzoesan 4'--(4-trans-butylocyklohekanoiloksy)fenylu
(Cr 115,2 S_mB 131,8 N 328 Iso);



Rysunek 16c. Struktura przestrzenna cząsteczki CK3 wymodelowana za pomocą programu Spartan dla parametrów zestawionych w tabeli 1.

Badane ciekłe kryształy to estry o wydłużonych cząsteczkach z niepolarnymi łańcuchami terminalnymi o różnej liczbie grup metylenowych [47,48]. Modelowanie struktur molekularnych i obliczenia dla badanych związków CK oparłem na geometriach równowagowych dla modelu funkcyjności gęstości EDF2/6-31G* z wykorzystaniem najlepszej konformacji do deskryptorów QSAR [95]. To zapewniło jakościowo poprawny opis względnych stabilności układów przestrzennych ciekłych kryształów, niezbędnych podczas procesów elucji substancji testujących. W tym kontekście pole powierzchni polarnej definiuje się jako obszar odpowiadający elektroujemnym atomom tlenu i elektrododatnim atomom węgla w grupie karbonylowej.

Analiza QSAR z wykorzystaniem pakietu Spartan ujawniła, że badane tu związki ciekłokrystaliczne mają strukturę zgiętego rdzenia z grupą estrową jako „centrum zgięcia” [86,96].

Fazy S_mB to grupa faz ciekłokrystalicznych, których charakterystyczną cechą jest uporządkowanie cząsteczek w warstwach. Ponadto cząsteczki w warstwach są względem siebie uporządkowane (np. S_mB). W fazie nematycznej cząsteczki również są uporządkowane, ale to nie jest uporządkowanie zupełne, a ponadto dodatkowo zaburzane przez drgania termiczne molekuł. Dlatego fazy S_mB będą oznaczać układ cząsteczek w warstwach, często określanych jako ułożenie heksatyczne z wolną rotacją mezogenu [96,97,98,99,100,101].

Analizując możliwości badania CK techniką IGC dla przypadku rozcieńczonej substancji testującej oddziałującej z cząsteczką CK, jeśli substancja testująca ma zdolność przyjmowania elektronów, a więc właściwości donora elektronów (ED) mają badane ciekłe kryształy, natomiast gdy jeśli substancja testująca ma zdolność oddawania elektronów, to mogą być oszacowane właściwości elektro-akceptorowe (EA) CKFS. Oszacowania uzyskane z modelowania QSAR mają na celu wybranie fragmentów cząsteczek ciekłych kryształów, które są uważane za dobrze zdefiniowane w teoriach Lewisa i Pearsona, uzmysławiają chromatografistom zakres poprawnej interpretacji danych elucyjnych, będących wynikiem różnych oddziaływań zachodzących pomiędzy badanymi ciekłymi kryształami a substancjami stosowanymi do testowania ich właściwości [100,101,102]. Wyniki parametrów QSAR zebrane w tabeli 2 niewiele różnią się, prawdopodobnie z powodu niewiele różniących się długości łańcuchów terminalnych grup węglowodorowych. Niemniej jednak struktura wygiętego rdzenia badanych CK umożliwi dokładniejszą interpretację danych elucyjnych substancji testujących (penetrujących) badane benzoesany.

3.2. Badania chromatograficzne

Badane ciekłe kryształy to zgięte cząsteczki benzoesanów fenylu o różnej budowie łańcuchów bocznych. Ich struktury przestrzenne przedstawiłem w podrozdziale 3.1. Ciekłe kryształy były nanoszone z roztworów dichlorometanu na Chromosorb W-338 AW z DMCS (60-80 mesh, 15 %, m/m), a przez bardzo powolne odparowanie rozpuszczalnika były wiązane z jego powierzchnią siłami adhezji. Po ich naniesieniu otrzymane wypełnienia ponownie przesiałem i napełniłem szklane kolumny (3,4m × 4 mm - średnica wewnętrzna). W ten sposób napełniłem i kondycjonowałem trzy kolumny dla każdego badanego CK. Wszystkie napełnione kolumny przetestowałem chromatograficznie w warunkach przedstawionych w tabeli 3 stosując numeryczną archiwizację sygnałów detektora FID i opisaną wcześniej matematyczną analizę kształtów pików elucyjnych [48].

Tabela 3. Warunki chromatografowania substancji testujących.

Temperatura detektora	160 °C
Temperatura dozownika	160 °C
Temperatury kolumn	CK1: 70, 73, 75, 78, 80, 82, 84, 89, 95, 100, 106, 111, 113, 115, 120, 125 °C CK2: 80, 83, 86, 88, 90, 92, 94, 100, 105, 111, 118, 123, 129, 135, 137, 139, 145, 150 °C CK3: 100, 103, 105, 108, 113, 115, 117, 122, 127, 130, 132, 134, 139, 145, 150 °C
Gaz nośny	He , N5,2 analizowany czysty
Prędkość przepływu gazu nośnego	20,0 ± 0,1 cm^3/min
Ilość dozowanych substancji	0,05 μl – 0,005 μl par
Czułość	10 mV
Masa wypełnienia	CK1: 1,10774 g CK2: 1,01389 g CK3: 1,09779 g
Długość kolumny	3,4 m
Średnica kolumny	4 mm

Wszystkie stosowane substancje testujące mogą być sklasyfikowane pod względem siły ich oddziaływań z cząsteczkami na powierzchni ciekłego kryształu w stanie stałym oraz w mezofazach [77,80]:

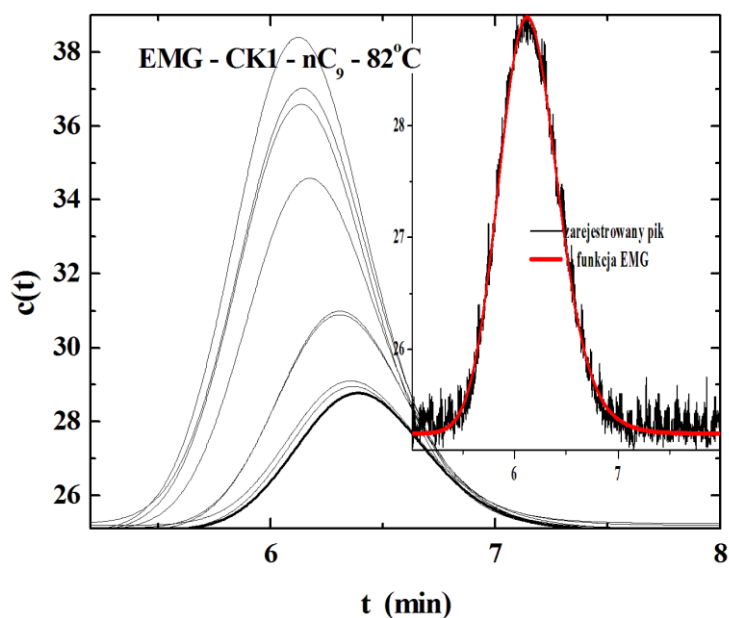
1. neutralne: oddziałujące z małą siłą: n-alkany (C₇ – C₁₁) służące do sporządzenia linii referencyjnych (definiowania układu odniesienia) [54] i oszacowania wartości γ_{ads}^{vdW} i γ_{dis}^{vdW} ;
2. kwasowe: oddziałujące ze średnią mocą: chlorek metylenu (MC), chloroform (CL);
3. zasadowe: oddziałujące z dużą siłą: eter dietylowy (DeE) i tetrahydrofuran (THF);
4. amfoteryczny: oddziałujący z dużą siłą: octan etylu (EA).

Zatem spełniają one wcześniej opisane wymagania dotyczące poprawnego oszacowania wielkości oddziaływań z powierzchniami ciał stałych CK, wyrażonych jako ΔG_{ads}^{SP} i ΔH_{ads}^{SP} oraz w mezofazach, tj. ΔG_{dis}^{SP} i ΔH_{dis}^{SP} .

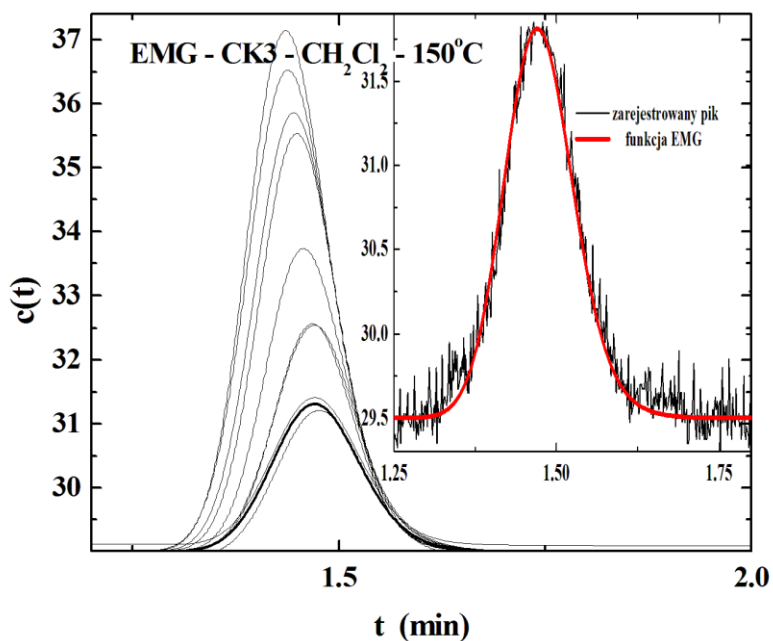
Do rozważań brałem czasy retencji środków ciężkości pików elucyjnych uprzednio wymienionych substancji testujących tylko dla tego wypełnienia kolumny, które charakteryzowały się najniższym odchyleniem standardowym, $S_D^{t_{sc}} \pm 0,02\%$ i powierzchni pików $\pm 0,04\%$ zarejestrowane dla średniej objętościowej prędkości helu równej $20 \pm 0,1 \frac{cm^3}{min}$.

Muszę podkreślić, że profile pików elucyjnych silnie zależały od ściśle określonych oddziaływań EDA i od rodzaju budowy cząsteczek ciekłych kryształów, z którymi oddziaływały substancje testujące. Porównanie profili pików elucyjnych dla różnych ilości zadozowanych substancji testujących wykazało, że poszerzone profile dyfuzyjne (zstępujących) części tych pików pokrywały się, co potwierdziło uzyskanie idealnych warunków chromatografowania. Całkowitą powierzchnię każdego pików elucyjnego (istotną przy obliczaniu momentów statystycznych) również dokładnie wyznaczałem [46,86,89,90,91]. To potwierdziło, że podstawowe wymagania dla warunków chromatografowania przedstawione przez Hinshaw'a były ściśle przestrzegane [76,103,104,105]. W celu sprawdzenia, czy zostały osiągnięte warunki idealnej liniowej chromatografii, zadozowałem kilkanaście razy pary substancji testujących zmniejszając objętość dozowanej próbki. Do dalszych obliczeń przyjmowałem osiem pików dla najmniejszej objętości zadozowanej substancji testującej (~0,05 μ l) o właściwościach kwasowych, zasadowych i amfoterycznych [48].

Zbiór pików elucyjnych dla nonanu chromatografowanego w temperaturze 82 °C ze złoża CK1 i dichlorometanu chromatografowanego w temperaturze 150 °C ze złoża CK3 przedstawiłem odpowiednio na rys.17 i 18.



Rysunek 17. Zbiór pików elucyjnych nonanu na złożu CK1 uzyskanych w 82°C.



Rysunek 18. Zbiór pików elucyjnych dichlorometanu na złożu CK3 uzyskanych w 150°C.

Aby osiągnąć założony cel, porównałem wyniki uzyskane w badaniach IGC dla ciekłych kryształów, które badałem i innych ciekłych kryształów opisanych w różnej literaturze, niestety tylko dla ciekłych kryształów w stanie krystalicznym.

Stosowanie parametrów AN^* i DN w obliczeniach fizykochemicznych opartych na wyznaczonych metodą IGC wartościach $m_l = t_R^{sc}$ jest obowiązkowe, ponieważ ich wartości empiryczne jednoznacznie ilustrują podstawowe źródło sił oddziaływań pomiędzy orbitalami molekularnymi badanych związków ciekłokrystalicznych i substancji testujących je i nie traktują one żadnej grupy (lub cząsteczki) jako kwasu lub zasady, umożliwiając w ten sposób oszacowanie właściwości amfoterycznych badanych CKFS.

Podczas elucji n-alkanów dominują dyspersyjne oddziaływania odpychające między orbitalami π cząsteczek ciekłych kryształów i orbitalami σ substancji testujących. Dlatego substancje testujące będą oddziaływać silniej i gorzej rozpuszczać się w polarnej fazie stacjonarnej, co spowoduje wydłużanie się linii dyfuzyjnej piku elucyjnego ze wzrostem liczby grup metylenowych w cząsteczkach n-alkanów. Z tego też powodu nie będzie możliwe jednoznaczne rozróżnienie pomiędzy fazą krystaliczną a mezofazami, smektyczną B i nematyczną na podstawie oddziaływań $\sigma - \pi$ [46,75]. Uprzednio wymienione oddziaływania można jedynie scharakteryzować na podstawie podstawowych wielkości chromatograficznych $V_{N(T)}$ oraz wielkości termodynamicznych ΔG_{ads}^D i ΔG_{dis}^D oszacowanych na podstawie czasów retencji środków ciężkości pików elucji. Jak postulował Hinshaw [76], przyczyną zniekształcenia moich pików mogą być przede wszystkim silne stabilne oddziaływania $\sigma - \pi$ między cząsteczkami penetrującymi i cząsteczkami CK podczas elucji. Generalnie asymetryczne piki nie stanowią problemu przy ich zastosowaniu do oszacowań ilościowych, a w swoich badaniach czasy retencji substancji testujących szacowałem na podstawie wartości pierwszych momentów statystycznych.

3.3. Badania NMR cząsteczek badanych ciekłych kryształów

Badania NMR przeprowadzono na spektrometrze BrukerAvance III HD 500 MHz (zakres 11,7 T). Widma 1H i ^{13}C odniesiono odpowiednio do protonów i atomów węgla tetrametylosilanu (TMS, δ 0,00 ppm). Widma węgla są odsprzęgane od protonów sekwencją CPD. Widma próbek rozpuszczonych w $CDCl_3$ mierzono w temperaturze pokojowej, z odchyleniami wynoszącymi, odpowiednio 15 ppm (1H) i 300 ppm (^{13}C), dla liczby skanów zależnej od czułości względem jąder (32-1024). Zarejestrowane widma przetworzono przy

użyciu standardowego oprogramowania Bruker (TopSpin 3.1). Do precyzyjnego przypisania niektórych sygnałów wykorzystano widma DEPT135 i HSQC. Związki CK1, CK2 i CK3 mają podobne struktury rdzenia, ale różnią się długością łańcuchów alkilowych przyłączonych do pierścieni cykloheksylowych, zatem widma ^1H i ^{13}C NMR mają podobną strukturę. Znaczące różnice występują w alifatycznym (acyklicznym) regionie widm (0,9-1,7 ppm), ponieważ każdy ze związków ma dołączone dwa łańcuchy alkilowe o różnej długości. Protony zlokalizowane w pierścieniach cykloheksylowych (CH_2 ; CH) i aromatycznych ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$) powodowały bardzo podobne przesunięcia chemiczne w odpowiednim regionie dla każdego z badanych związków. Sygnały protonów CH i CH_2 zlokalizowanych w pierścieniach cykloheksylowych są silnie sprzężone i mają strukturę złożoną, ponieważ pierścienie cykloheksylowe podlegają zmianom konformacyjnym. Widma ^{13}C NMR różnią się jedynie w obszarze alifatycznym praktycznie ze względu na różną liczbę atomów węgla w łańcuchach alkilowych.

IV. Dyskusja wyników

Cząsteczki ciekłych kryształów po adhezji na inertymym podłożu (tj. na Chromosorbie W-338 AW z DMCS) tworzą w temperaturach niższych niż temperatura przejścia do mezofazy formy krystaliczne, które są w rzeczywistości złożonymi sieciami szczelin o różnych kształtach i rozmiarach [53]. Zatem gdy badania CKFS metodą IGC są wykonywane w temperaturach, w których CK są formami krystalicznymi, to ich oddziaływania z cząsteczkami substancji testujących zależą od wielu nieregularnych zwężeń będących wynikiem różnego ułożenia przestrzennego molekuł i atomów oraz składu chemicznego najbardziej zewnętrznych warstw CKFS. Natomiast w temperaturach występowania mezofazy, czyli w czasie absorpcji (rozpuszczania) substancji chromatografowanych w ciekłych CKFS, w badaniach chromatograficznych należy rozważać oddziaływania tych substancji w fazach smektycznej B i nematycznej. W tym kontekście należy podkreślić, że absorpcję (rozpuszczanie) substancji testującej w mezofazach należy koniecznie rozważać jako sekwencję dwóch etapów [46,75, 77-79]:

1. kondensacja par prowadząca do powstania ciekłej substancji testującej, przenikającej do fazy ciekłej (lub penetrującej tę fazę);
2. rozpuszczenie ciekłej substancji testującej w mezofazach.

4.1. Analiza zmian wartości pierwszych momentów statystycznych

Zmiany wartości pierwszych statystycznych momentów $m_1 = t_R^{sc}$ dla n-alkanów C₇ – C₁₁ dla różnych temperatur kolumn dla badanych CK przedstawiłem w tabelach 4, 5 i 6, i na rysunkach 19 i 20. Stopień uporządkowania struktur ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych decyduje o właściwościach retencyjnych tych faz względem n-alkanów [46]. Biorąc pod uwagę moje dane retencyjne zaobserwowałem, że n-alkany o dłuższych cząsteczkach były dłużej zatrzymywane w ciekłokrystalicznej fazie stacjonarnej w porównaniu do tych z krótszym łańcuchem. Jak wcześniej wspomniałem analiza zmian wartości $m_1 = t_R^{sc}$ potwierdza, że zależna od temperatury uporządkowana struktura CKFS ma decydujący wpływ na adsorpcję i absorpcję (rozpuszczanie) n-alkanów. Wyraźnie widać, że w pobliżu temperatur przejścia z fazy smektycznej B do fazy nematycznej, wartości $m_1 = t_R^{sc}$ są znacznie wyższe niż te wartości przy przejściu z faz krystalicznych do smektycznych B. Jednym z powodów jest laminarna struktura mezofaz smektycznych przy zwartym rozmieszczeniu cząsteczek w warstwach. Rozpuszczona cząsteczka n-alkanu nie może przeniknąć przez ściśle rozmieszczone cząsteczki, dyfundując między warstwy. Obszar międzywarstwowy jest strefą stosunkowo słabych międzycząsteczkowych sił przyciągania, dlatego jest łatwiej dostępny dla cząsteczek n-alkanów. Ciekłokrystaliczna smektyczna faza B ma zatem mniejszą zdolność rozpuszczania niż faza nematyczna. Dla faz krystalicznych otrzymałem najmniejsze wartości $m_1 = t_R^{sc}$.

Tabela 4. Wartości wyznaczonych pierwszych momentów statystycznych odpowiadających czasom retencji środka ciężkości piku dla stosowanych substancji testujących w zależności od temperatury dla CK1

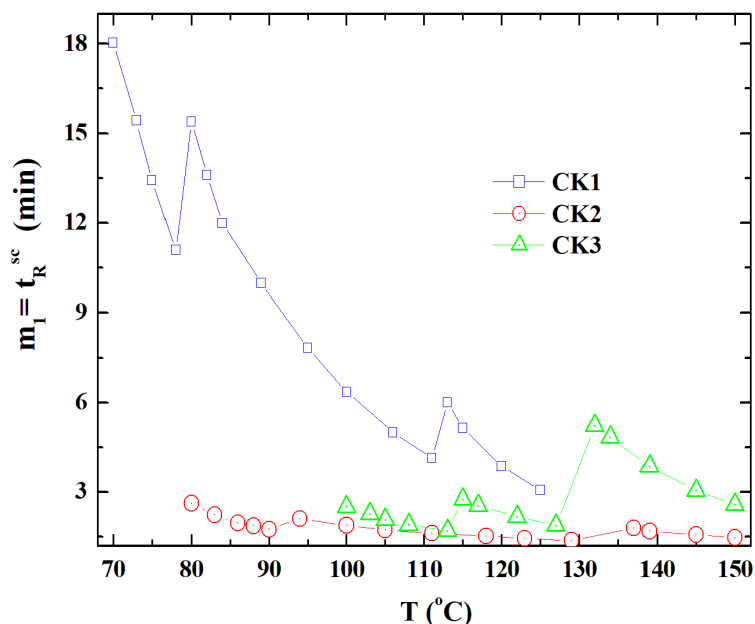
CK1 T [°C]	$m_l = t_R^{cg}$; min									
	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	EA	MC	CL	DeE	THF
70	1,93	3,37	6,20	9,06	18,04	6,96	1,52	1,71	1,75	3,18
73	1,86	3,13	5,50	7,57	15,42	5,91	1,50	1,67	1,65	2,83
75	1,81	2,98	5,13	6,96	13,42	5,36	1,48	1,65	1,58	2,56
78	1,74	2,74	4,55	6,13	11,09	4,59	1,45	1,60	1,50	2,38
80	1,91	2,84	4,79	7,73	15,39	5,24	1,42	1,60	1,69	2,66
82	1,86	2,68	4,50	7,04	13,61	4,97	1,39	1,55	1,60	2,44
84	1,81	2,56	4,15	6,44	11,98	4,47	1,37	1,51	1,55	2,35
89	1,75	2,36	3,57	5,48	9,98	3,84	1,33	1,45	1,48	2,11
95	1,66	2,16	3,09	4,51	7,83	3,30	1,29	1,39	1,41	1,88
100	1,59	2,00	2,79	3,84	6,36	2,95	1,26	1,36	1,35	1,74
106	1,51	1,84	2,49	3,27	4,99	2,61	1,23	1,32	1,29	1,56
111	1,47	1,77	2,32	2,88	4,14	2,38	1,22	1,30	1,24	1,43
113	1,59	1,82	2,80	3,81	6,01	3,18	1,27	1,31	1,30	1,58
115	1,53	1,71	2,54	3,47	5,14	2,87	1,26	1,29	1,24	1,47
120	1,43	1,56	2,15	2,70	3,87	2,35	1,21	1,23	1,18	1,37
125	1,33	1,43	1,87	2,28	3,06	1,99	1,17	1,19	1,14	1,29

Tabela 5. Wartości wyznaczonych pierwszych momentów statystycznych odpowiadających czasom retencji środka ciężkości piku dla stosowanych substancji testujących w zależności od temperatury dla CK2

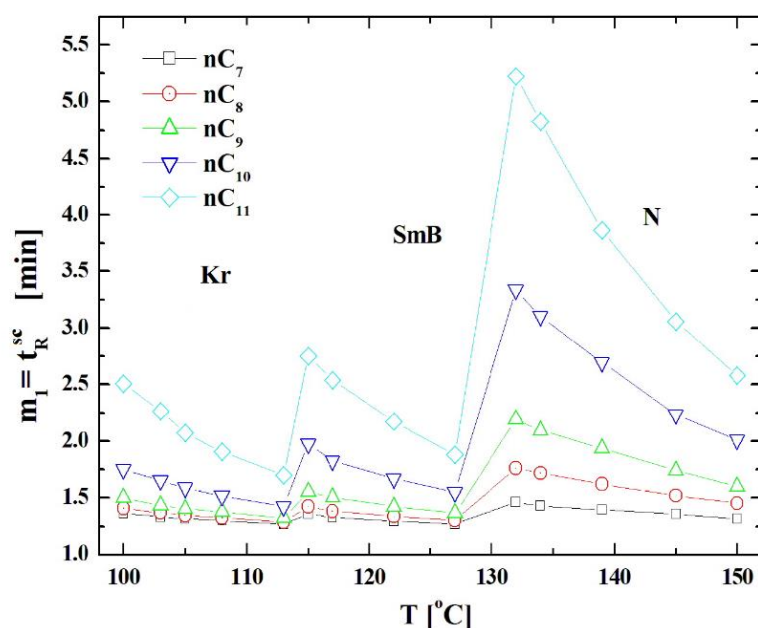
CK2 T [°C]	$m_l = t_R^{cg}$; min									
	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	EA	MC	CL	DeE	THF
80	1,41	1,47	1,58	2,26	2,61	1,70	1,46	1,50	1,40	1,44
83	1,40	1,45	1,54	2,02	2,23	1,63	1,45	1,49	1,39	1,42
86	1,39	1,44	1,51	1,89	1,96	1,58	1,45	1,48	1,38	1,41
88	1,38	1,43	1,48	1,78	1,87	1,53	1,43	1,46	1,37	1,40
90	1,37	1,41	1,46	1,70	1,75	1,50	1,42	1,45	1,36	1,38
94	1,37	1,42	1,54	1,85	2,11	1,50	1,45	1,47	1,41	1,50
100	1,35	1,39	1,49	1,70	1,89	1,46	1,43	1,44	1,37	1,44
105	1,35	1,38	1,46	1,62	1,73	1,43	1,42	1,43	1,36	1,40
111	1,33	1,35	1,41	1,50	1,62	1,39	1,39	1,39	1,33	1,36
118	1,32	1,33	1,38	1,45	1,52	1,36	1,37	1,37	1,31	1,33
123	1,30	1,32	1,35	1,41	1,45	1,34	1,36	1,35	1,30	1,31
129	1,29	1,30	1,32	1,36	1,37	1,32	1,34	1,33	1,28	1,29
137	1,28	1,31	1,36	1,54	1,79	1,41	1,43	1,46	1,35	1,42
139	1,27	1,30	1,35	1,50	1,69	1,38	1,40	1,43	1,32	1,38
145	1,26	1,28	1,32	1,44	1,57	1,34	1,37	1,39	1,29	1,32
150	1,25	1,27	1,29	1,38	1,47	1,31	1,34	1,35	1,26	1,27

Tabela 6. Wartości wyznaczonych pierwszych momentów statystycznych odpowiadających czasom retencji środka ciężkości pików dla stosowanych substancji testujących w zależności od temperatury dla CK3.

CK3 T [°C]	$m_1 = t_R^{cg}$; min									
	C7	C8	C9	C10	C11	EA	MC	CL	DeE	THF
100	1,36	1,41	1,50	1,75	2,51	1,70	1,57	1,58	1,50	1,48
103	1,33	1,37	1,43	1,65	2,26	1,68	1,56	1,56	1,44	1,45
105	1,32	1,34	1,40	1,59	2,07	1,66	1,55	1,56	1,40	1,44
108	1,30	1,32	1,38	1,52	1,90	1,65	1,53	1,54	1,36	1,42
113	1,27	1,29	1,32	1,42	1,70	1,62	1,51	1,51	1,31	1,38
115	1,36	1,42	1,55	1,98	2,75	1,99	1,86	1,87	1,57	1,48
117	1,33	1,38	1,51	1,83	2,54	1,96	1,82	1,84	1,53	1,46
122	1,29	1,34	1,42	1,67	2,17	1,93	1,78	1,79	1,45	1,45
127	1,27	1,30	1,37	1,55	1,88	1,89	1,73	1,73	1,36	1,42
132	1,46	1,76	2,19	3,34	5,22	3,23	2,99	3,10	2,22	1,68
134	1,43	1,72	2,09	3,10	4,83	3,12	2,91	2,98	2,04	1,66
139	1,40	1,62	1,94	2,70	3,86	2,97	2,72	2,82	1,81	1,61
145	1,36	1,52	1,74	2,23	3,06	2,78	2,53	2,64	1,69	1,57
150	1,32	1,45	1,60	2,01	2,58	2,70	2,44	2,54	1,56	1,55



Rysunek 19. Zmiany wartości pierwszych momentów statystycznych $m_1 = t_R^{sc}$ dla badanych ciekłych kryształów z użyciem nC₁₁ we wszystkich stosowanych temperaturach kolumn.



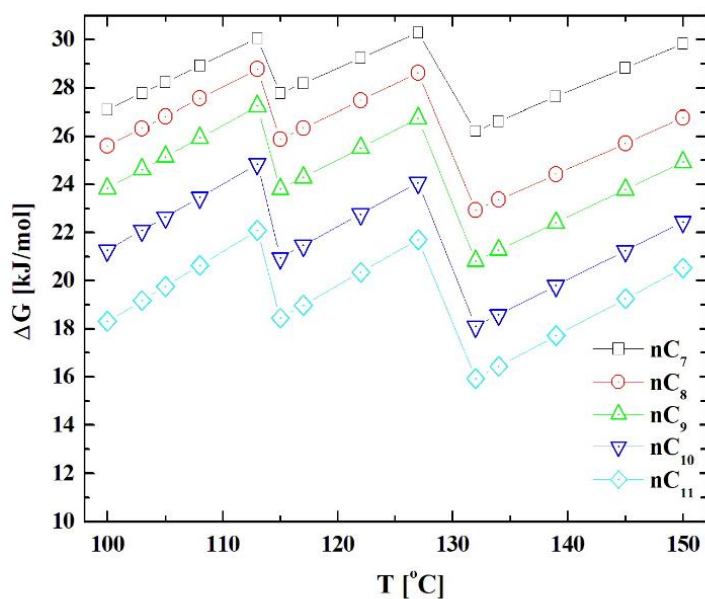
Rysunek 20. Zmiany wartości pierwszych momentów statystycznych $m_1 = t_R^{sc}$ dla $nC_7 - nC_{11}$ na badanego CK2 we wszystkich stosowanych temperaturach kolumn.

Niemniej jednak, gdy temperatura kolumny zbliża się do punktów przejścia od faz krystalicznych (stałych) do smektycznych B i struktur nematycznych (N), na krzywych pojawiają się minima, po których następują wzrosty, często rozciągające się w szerokim zakresie temperatur do maksimów odpowiadających przejściom fazowym. Intensywność zmian wartości czasów retencji n-alkanów, $m_1 = t_R^{sc}$, wraz ze zmianą temperatur kolumn dla CKFS zależy od liczby grup metylenowych w ich łańcuchach. Jak wcześniej wspomniałem zaobserwowałem także, że wartości retencji n-alkanów rosły wraz ze wzrostem liczby grup metylenowych w ich cząsteczkach według zależności (2) [48,50,51,55].

Temperaturowe zależności wartości pierwszych momentów statystycznych ($m_1 = t_R^{sc}$, retencji n-alkanów) umożliwiały oszacowanie temperatur przejść fazowych badanych ciekłych kryształów. Niemniej jednak nie tylko same temperatury przejścia fazowego mogą być określone chromatograficznie, ale także temperatury obszarów przejściowych (od form krystalicznych do smektyków B (Kr-S_mB), od smektyków B do faz nematycznych (S_mB-N) i od faz nematycznych do cieczy izotropowych (N-I)) mogą być dokładnie kontrolowane [46].

4.2. Analiza temperaturowych zależności $-\Delta G = f(T)$

Dla wszystkich badanych układów chromatograficznych otrzymałem liniowe zależności, zarówno $-\Delta G_{ads} = f(T)$ dla faz krystalicznych oraz $-\Delta G_{dis} = f(T)$ dla faz: smektycznej B i nematycznej. Na rysunku 21 przedstawiam przykładowe przebiegi zależności $-\Delta G = f(T)$ dla n-alkanów eluowanych z CK2 [76,79,80].



Rysunek 21. Zmiany wartości ΔG dla nC₇ -nC₁₁ na CK2 dla wszystkich stosowanych temperatur kolumn.

Wartości ΔG oszacowałem wykorzystując czasy retencji środków ciężkości pików, $m_i = t_R^{sc}$, i wartości współczynników nachylenia wykresów $-\Delta G^{vdW-CH_2} = f(n_{CH_2})$. Dlatego że, te wartości są proporcjonalne do oddziaływań cząsteczek substancji testujących z badanymi cząsteczkami ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych (CKFS) w bardzo podobny sposób. Niemniej jednak wartości $-\Delta G = f(T)$ uzyskane dla wszystkich badanych CKFS charakteryzują zmienność energii swobodnej Gibbsa, ponieważ subtelne różnice w strukturze mezogenów można jednoznacznie rozróżnić na podstawie wyników badań metodą IGC. Z tego powodu jednoznacznie stwierdzam, że równania, $\Delta G_{ads} = -RT \ln V_{N(T)}$ i $\Delta G_{dis} = -RT \ln V_{N(T)}$, są odpowiednie do scharakteryzowania właściwości dyspersyjnych i elektro-donorowo-akceptorowych CKFS. Zmiany wartości ΔG_{ads}^{SP} i ΔG_{dis}^{SP} oszacowane na

podstawie czasów retencji środków ciężkości pików elucyjnych przedstawiłem w tabelach 7–9.

Tabela 7. Wartości ΔG_{ads}^{SP} i ΔG_{dis}^{SP} wyznaczone dla CK1.

T [°C] CK1	ΔG_{ads}^{SP} i ΔG_{dis}^{SP} ; kJ/mol									
	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	EA	MC	CL	DeE	THF
70	-6,83	-10,23	-12,69	-14,00	-16,19	-13,10	-3,68	-5,51	-5,76	-9,88
73	-6,62	-10,00	-12,39	-13,54	-15,88	-12,66	-3,61	-5,39	-5,23	-9,41
75	-6,45	-9,84	-12,21	-13,34	-15,53	-12,37	-3,55	-5,32	-4,74	-8,95
78	-6,30	-9,57	-11,90	-13,05	-15,10	-11,94	-3,47	-5,24	-4,18	-8,67
80	-7,40	-9,91	-12,22	-13,99	-16,27	-12,60	-3,84	-5,65	-6,23	-9,48
82	-7,30	-9,69	-12,03	-13,72	-15,94	-12,43	-3,75	-5,47	-5,85	-9,13
84	-7,20	-9,55	-11,83	-13,52	-15,66	-12,12	-3,52	-5,23	-5,53	-8,99
89	-7,14	-9,30	-11,40	-13,17	-15,33	-11,73	-3,29	-4,93	-5,16	-8,53
95	-6,93	-9,01	-11,00	-12,68	-14,78	-11,32	-3,07	-4,60	-4,79	-7,95
100	-6,75	-8,74	-10,73	-12,25	-14,28	-11,01	-2,81	-4,60	-4,42	-7,53
106	-6,44	-8,34	-10,35	-11,75	-13,60	-10,61	-2,63	-4,36	-3,85	-6,78
111	-6,28	-8,16	-10,07	-11,28	-12,98	-10,24	-2,68	-4,26	-3,14	-5,89
113	-7,35	-8,54	-11,25	-12,73	-14,64	-11,89	-4,12	-4,70	-4,50	-7,23
115	-7,04	-8,15	-10,84	-12,42	-14,13	-11,50	-4,04	-4,50	-3,74	-6,51
120	-6,56	-7,49	-10,06	-11,39	-13,15	-10,61	-3,51	-3,92	-2,89	-5,84
125	-5,69	-6,68	-9,24	-10,57	-12,19	-9,68	-3,02	-3,50	-2,10	-5,12

Tabela 8. Wartości ΔG_{ads}^{SP} i ΔG_{dis}^{SP} wyznaczone dla CK2.

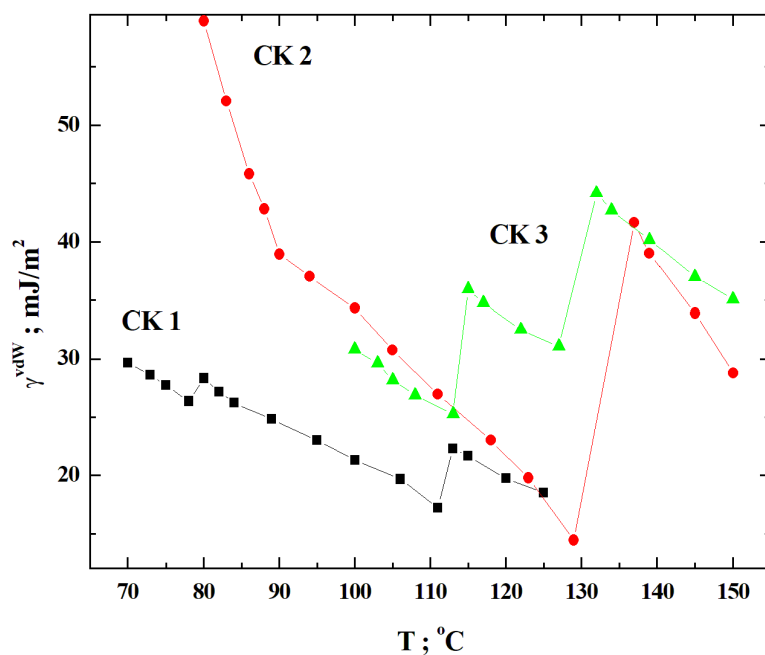
T [°C] CK2	ΔG_{ads}^{SP} i ΔG_{dis}^{SP} ; kJ/mol									
	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	EA	MC	CL	DeE	THF
80	3,51	-0,86	-3,32	-7,75	-8,77	-4,77	-0,45	-1,77	5,98	0,93
83	3,72	-0,47	-2,81	-6,92	-7,80	-4,15	-0,38	-1,61	6,63	1,26
86	3,91	-0,13	-2,27	-6,38	-6,75	-3,55	-0,32	-1,52	7,28	1,70
88	4,02	0,15	-1,86	-5,76	-6,32	-2,93	-0,28	-1,42	7,72	2,12
90	4,16	0,40	-1,49	-5,29	-5,65	-2,55	-0,21	-1,35	7,97	2,40
94	1,70	-0,92	-3,80	-6,55	-7,78	-3,15	-1,92	-2,48	-0,69	-3,14
100	2,02	-0,20	-3,14	-5,76	-6,98	-2,49	-1,76	-2,14	0,36	-2,20
105	2,31	0,08	-2,84	-5,18	-6,15	-1,92	-1,59	-1,91	0,99	-1,23
111	2,59	0,55	-2,10	-4,02	-5,46	-1,21	-1,34	-1,54	2,26	0,13
118	3,03	1,23	-1,31	-3,39	-4,54	-0,61	-1,17	-0,96	3,30	1,66
123	3,43	1,57	-0,52	-2,75	-3,58	0,05	-1,05	-0,71	4,29	2,75
129	3,77	2,04	0,37	-1,55	-1,86	0,74	-0,77	-0,38	5,54	3,92
137	1,95	-0,46	-2,43	-5,77	-7,91	-3,63	-4,14	-4,65	-1,87	-3,92
139	2,05	-0,34	-2,21	-5,45	-7,31	-3,35	-3,74	-4,35	-1,36	-3,36
145	2,22	0,15	-1,74	-4,73	-6,53	-2,43	-3,32	-3,81	-0,29	-1,68
150	2,53	0,49	-0,98	-3,95	-5,52	-1,86	-2,90	-3,23	1,53	0,25

Tabela 9. Wartości ΔG_{ads}^{SP} i ΔG_{dis}^{SP} wyznaczone dla CK3.

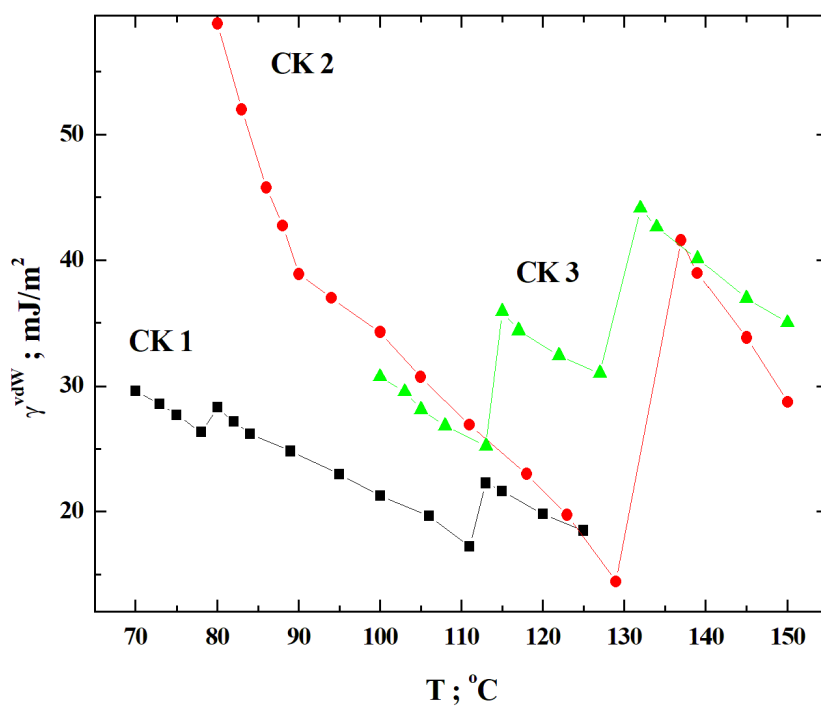
T [°C] CK3	ΔG_{ads}^{SP} i ΔG_{dis}^{SP} ; kJ/mol									
	C7	C8	C9	C10	C11	EA	MC	CL	DeE	THF
100	-0,89	-2,41	-4,21	-6,67	-9,70	-4,20	-3,32	-4,34	-4,04	-5,29
103	-0,39	-1,89	-3,50	-6,16	-9,16	-3,62	-3,03	-3,90	-3,51	-4,76
105	-0,10	-1,44	-3,09	-5,72	-8,58	-3,13	-2,58	-3,51	-2,98	-4,05
108	0,33	-0,98	-2,70	-5,09	-7,95	-2,41	-2,01	-3,01	-2,10	-3,21
113	1,00	-0,33	-1,81	-4,21	-7,04	-1,46	-1,38	-2,34	-0,87	-1,98
115	-1,42	-3,33	-5,35	-8,37	-10,79	-5,52	-3,50	-5,05	-3,63	-4,34
117	-1,17	-2,98	-5,12	-7,77	-10,39	-5,44	-3,30	-4,76	-2,91	-3,87
122	-0,64	-2,37	-4,33	-7,01	-9,54	-4,76	-2,52	-4,17	-1,85	-2,70
127	0,12	-1,56	-3,42	-6,16	-8,50	-3,42	-1,89	-3,33	-0,48	-1,09
132	-4,44	-7,65	-9,76	-12,49	-14,68	-9,86	-7,03	-5,27	-6,71	-11,44
134	-4,08	-7,45	-9,49	-12,18	-14,42	-9,29	-6,82	-4,95	-6,06	-10,96
139	-3,61	-6,82	-8,94	-11,51	-13,54	-8,22	-6,32	-4,36	-4,60	-9,74
145	-3,00	-5,97	-7,99	-10,38	-12,49	-7,62	-5,80	-3,71	-3,36	-8,30
150	-2,22	-5,37	-7,12	-9,70	-11,62	-6,73	-5,17	-3,25	-1,75	-6,67

W odniesieniu do zależności $\gamma^{vdW} = f(T)$ przedstawionych na rysunkach 22 (a-b) mogę stwierdzić, że:

1. dla cząsteczek CK1 i CK3) z przyłączoną grupą końcową $-C_5H_{11}$ po jednej stronie rdzenia i grupami końcowymi $-C_3H_7$ i $-C_4H_9$ po drugiej stronie rdzenia obniżenie wartości γ^{vdW} jest podobne dla przejścia fazowego Kr-S_mB, ale jednocześnie zaobserwowałem różne wartości zmian tego parametru dla przejścia S_mB-N,
2. dla cząsteczek CK1 i CK2 z przyłączoną grupą końcową $-C_3H_7$ po jednej stronie rdzenia i grupami końcowymi $-C_2H_5$ i $-C_5H_{11}$ po drugiej stronie rdzenia, również obniżenie wartości γ^{vdW} jest różne przy przejściu ze stanu stałego do smektyka B i podobne zmiany zaobserwowałem dla przejścia z fazy smektycznej do nematycznej,
3. poza tym przyłączenie grup końcowych $-C_5H_{11}$ i $-C_4H_9$ skutkuje względnie małym obniżeniem wartości γ^{vdW} w mezofazach S_mB i N. Jednocześnie oznacza to, że wydłużenie cząsteczki CK3 w porównaniu z cząsteczkami CK1 i CK2 powoduje wyrównanie sił oddziaływań niespecyficznych w fazach S_mB i N.



Rysunek 22a. Przebiegi zależności $\gamma^{vdW} = f[T(^{\circ}\text{C})]$ dla badanych ciekłych kryształów oszacowane z wykorzystaniem zależności (7a) Voelkela [70].



Rysunek 22b. Przebiegi zależności $\gamma^{vdW} = f[T(^{\circ}\text{C})]$ dla badanych ciekłych kryształów oszacowane z wykorzystaniem zależności (7b) Milonjić'a [71].

Podczas przechodzenia z fazy gazowej do fazy mezymorficznej cząsteczka n-alkanu traci swoją energię, przy czym straty są większe w porównaniu do energii niższych stopni uporządkowania mezofaz. Różnice energii γ^{vdW} dla badanych cząsteczek ciekłych kryształów wynikają zarówno z chemizmu powierzchni ich faz stałych, jak i wzajemnego ułożenia tych cząsteczek w różnych fazach.

4.3. Analiza składowej van der Waalsa swobodnej energii adsorpcji i absorpcji

Rosnące wartości swobodnej energii adsorpcji i absorpcji, odpowiadające adsorpcji jednej grupy metylenowej $-CH_2-$, $-\Delta G^{vdW-CH_2} = RT \ln \frac{V_{N+1(T)}^{(C_{n+1}H_{2n+4})}}{V_{N(T)}^{(C_nH_{2n+2})}}$, wyznaczyłem na podstawie zależności $-\Delta G^{vdW-CH_2} = f(n_{CH_2})$ dla n-alkanów jako substancji testujących. Dla wszystkich badanych układów uzyskałem zależności liniowe. Wyniki przedstawiłem w tabeli 10.

Tabela 10. Średnie wartości $\Delta G_{ads}^{CH_2}$ i $\Delta G_{dis}^{CH_2}$ wyznaczone dla CK1, CK2 i CK3

Faza	CK1			CK2			CK3		
	T[°C]	r ²	$\Delta G_{ads}^{CH_2}$; kJ/mol	T[°C]	r ²	$\Delta G_{dis}^{CH_2}$; kJ/mol	T[°C]	r ²	$\Delta G_{dis}^{CH_2}$; kJ/mol
Kr	70	0,97	-2,25	80	0,97	-3,14	100	0,98	-2,19
	73	0,97	-2,21	83	0,97	-2,95	103	0,97	-2,18
	75	0,97	-2,17	86	0,95	-2,76	105	0,97	-2,12
	78	0,97	-2,11	88	0,96	-2,66	108	0,97	-2,07
	–	–	–	90	0,95	-2,53	113	0,97	-2,00
S _m B	80	0,99	-2,18	94	0,98	-2,46	115	0,99	0,162
	82	0,99	-2,13	100	0,99	-2,36	117	0,99	0,154
	84	0,99	-2,09	105	0,98	-2,22	122	0,99	0,132
	89	0,99	-2,02	111	0,99	-2,07	127	0,99	0,102
	95	0,99	-1,94	118	0,98	-1,98	–	–	–
	100	0,99	-1,86	123	0,99	-1,84	–	–	–
	106	0,99	-1,77	129	0,97	-1,49	–	–	–
N	111	0,99	-1,65	–	–	–	–	–	–
	113	0,98	-1,88	137	0,99	-2,50	132	0,99	0,706
	115	0,98	-1,85	139	0,99	-2,38	134	0,99	0,723
	120	0,98	-1,71	145	0,99	-2,24	139	0,99	0,753
	125	0,98	-1,69	150	0,99	-2,05	145	0,99	0,573
–	–	–	–	–	–	150	0,99	0,433	

4.4. Właściwości elektrono-donorowo-akceptorowe

Wszystkie oddziaływania międzycząsteczkowe między grupami funkcyjnymi cząsteczek CK na powierzchniach rozdziału faz lub w roztworach są często uważane za odpowiedzialne za właściwości układów ciekły kryształ-substancja testująca i wyrażane są jako ΔH_{ads}^{SP} i ΔH_{dis}^{SP} oraz ΔS_{ads}^{SP} i ΔS_{dis}^{SP} mogą być oszacowane na podstawie energii swobodnych adsorpcji i rozpuszczania (patrz równania 3, 7 i 8) dla zbiorów temperatur kolumn [48,105,106]. Pomimo silnego wpływu oddziaływań elektro-donorowo-akceptorowych (EDA) udało mi się uzyskać liniowe zależności $\Delta S_{ads}^{SP} = f(\Delta H_{ads}^{SP})$ i $\Delta S_{dis}^{SP} = f(\Delta H_{dis}^{SP})$ dla każdej badanej fazy, co potwierdza poprawność doboru przeze mnie warunków pomiaru. Wartości współczynników regresji dla wymienionych zależności zmieniały się od $0,9978 < r < 0,9982$. Wartości ΔH_{ads}^{SP} i ΔH_{dis}^{SP} oraz ΔS_{ads}^{SP} i ΔS_{dis}^{SP} oszacowane dla wszystkich faz badanych ciekłych kryształów zestawilem w tabelach 11a, 11b, 11c, 12a, 12b, 12c, 13a, 13b i 13c.

Tabela 11a. Wartości składowej specyficznej entalpii adsorpcji, ΔH_{ads}^{SP} , i składowej specyficznej entropii adsorpcji, ΔS_{ads}^{SP} , charakteryzujące składową specyficzną oddziaływań międzycząsteczkowych w procesach elucji z CK1 – część 1

Substancja testująca Ciało stałe CK1	- ΔH_{ads} [kJ/mol]	ΔS_{ads} [J/mol*K]			
		70 [°C]	73 [°C]	75 [°C]	78 [°C]
C7	32,61	75,14	75,07	75,14	74,92
C8	41,48	91,05	90,93	90,89	90,86
C9	49,20	106,39	106,33	106,24	106,21
C10	57,41	126,51	126,74	126,61	126,34
C11	66,78	147,42	147,05	147,20	147,18
EA	65,55	152,84	152,79	152,74	152,65
MC	15,60	34,72	34,64	34,59	34,52
CL	19,99	42,19	42,17	42,12	42,00
DeE	77,51	209,09	208,80	209,03	208,82
THF	66,23	164,20	164,14	164,50	163,90

Tabela 11b. Wartości składowej specyficznej entalpii absorpcji (rozpuszczania), ΔH_{dis}^{SP} , i składowej specyficznej entropii absorpcji (rozpuszczania), ΔS_{dis}^{SP} , charakteryzujące składową specyficzną oddziaływań międzycząsteczkowych w procesach elucji z CK1 – część 2

Substancja testująca Smektyk B CK1	ΔH_{dis}^{SP} [kJ/mol]	ΔS_{dis}^{SP} [J/mol*K]							
		80 [°C]	82 [°C]	84 [°C]	89 [°C]	95 [°C]	100 [°C]	106 [°C]	111 [°C]
C7	22,86	43,75	43,81	43,84	43,39	43,27	43,16	43,30	43,15
C8	32,35	63,56	63,82	63,83	63,67	63,40	63,27	63,34	62,98
C9	39,49	77,22	77,31	77,46	77,56	77,38	77,07	76,86	76,58
C10	46,78	92,85	93,09	93,11	92,79	92,61	92,54	92,38	92,41
C11	54,69	108,80	109,10	109,28	108,69	108,40	108,29	108,37	108,58
EA	41,79	82,67	82,69	83,09	83,02	82,78	82,49	82,25	82,15
MC	21,07	48,78	48,77	49,15	49,11	48,89	48,93	48,62	47,88
CL	24,01	51,99	52,20	52,56	52,67	52,72	52,02	51,83	51,41
DeE	40,59	97,30	97,81	98,18	97,83	97,25	96,94	96,89	97,48
THF	50,31	115,62	115,98	115,70	115,39	115,08	114,64	114,83	115,65

Tabela 11c. Wartości składowej specyficznej entalpii absorpcji (rozpuszczania), ΔH_{dis}^{SP} , i składowej specyficznej entropii absorpcji (rozpuszczania), ΔS_{dis}^{SP} , charakteryzujące składową specyficzną oddziaływań międzycząsteczkowych w procesach elucji z CK1 – część 3

Substancja testująca Nematyk CK2	ΔH_{dis}^{SP} [kJ/mol]	ΔS_{dis}^{SP} [J/mol*K]			
		113 [°C]	115 [°C]	120 [°C]	125 [°C]
C7	62,22	142,09	142,18	141,59	142,00
C8	70,17	159,61	159,79	159,44	159,47
C9	78,12	173,16	173,34	173,10	172,99
C10	86,88	192,02	191,84	192,03	191,66
C11	95,74	210,02	210,25	210,07	209,84
EA	85,83	191,46	191,50	191,33	191,24
MC	44,01	103,30	102,98	103,01	102,95
CL	47,14	109,90	109,85	109,92	109,60
DeE	81,48	199,36	200,30	199,92	199,39
THF	74,32	173,74	174,69	174,19	173,81

Tabela 12a. Wartości składowej specyficznej entalpii adsorpcji, ΔH_{ads}^{SP} , i składowej specyficznej entropii adsorpcji, ΔS_{ads}^{SP} , charakteryzujące składową specyficzną oddziaływań międzycząsteczkowych w procesach elucji z CK2 – część 1

Substancja testująca Ciało stałe CK2	- ΔH_{ads} [kJ/mol]	ΔS_{ads} [J/mol*K]				
		80 [°C]	83 [°C]	86 [°C]	88 [°C]	90 [°C]
C7	22,41	73,38	73,35	73,27	73,18	73,17
C8	48,14	133,87	133,83	133,68	133,69	133,66
C9	71,29	192,46	192,28	192,19	192,25	192,21
C10	96,28	250,67	250,90	250,30	250,63	250,54
C11	121,13	318,19	318,23	318,49	317,91	318,02
EA	87,21	233,46	233,22	232,94	233,38	233,14
MC	11,49	31,26	31,20	31,10	31,05	31,056
CL	19,32	49,71	49,72	49,58	49,58	49,49
DeE	69,13	212,68	212,72	212,76	212,79	212,31
THF	55,51	159,83	159,40	159,31	159,58	159,50

Tabela 12b. Wartości składowej specyficznej entalpii absorpcji (rozpuszczania), ΔH_{dis}^{SP} , i składowej specyficznej entropii absorpcji (rozpuszczania), ΔS_{dis}^{SP} , charakteryzujące składową specyficzną oddziaływań międzycząsteczkowych w procesach elucji z CK2 – część 2

Substancja testująca Smektyk B CK2	ΔH_{dis}^{SP} [kJ/mol]	ΔS_{ads} [J/mol*K]						
		94[°C]	100[°C]	105[°C]	111[°C]	118[°C]	123[°C]	129[°C]
C7	23,30	68,11	67,85	67,74	67,41	67,32	67,49	67,32
C8	34,47	91,38	91,84	91,38	91,15	91,27	90,98	90,79
C9	50,12	126,14	125,90	125,03	125,00	124,77	125,19	125,55
C10	60,74	147,60	147,33	146,92	147,66	146,62	146,39	147,18
C11	69,30	167,55	167,01	166,99	166,19	165,55	165,88	167,69
EA	46,66	118,51	118,37	118,30	118,30	117,74	117,89	117,85
MC	19,44	47,71	47,37	47,20	47,12	46,71	46,43	46,42
CL	32,47	81,69	81,29	80,83	80,52	80,57	80,20	79,80
DeE	78,70	212,46	211,88	210,74	210,75	209,65	209,48	209,47
THF	94,70	249,37	247,89	247,16	246,85	246,33	245,98	245,23

Tabela 12c. Wartości składowej specyficznej entalpii absorpcji (rozpuszczania), ΔH_{dis}^{SP} , i składowej specyficznej entropii absorpcji (rozpuszczania), ΔS_{dis}^{SP} , charakteryzujące składową specyficzną oddziaływań międzycząsteczkowych w procesach elucji z CK2 – część 3

Substancja testująca Nematyk CK2	ΔH_{dis}^{SP} [kJ/mol]	ΔS_{dis}^{SP} [J/mol*K]			
		137[°C]	139[°C]	145 [°C]	150[°C]
C7	18,86	50,75	50,74	50,42	50,56
C8	34,52	83,05	82,94	82,92	82,74
C9	49,97	115,90	115,86	115,33	115,77
C10	65,26	145,03	145,11	144,74	144,87
C11	82,42	181,69	182,25	181,49	181,75
EA	63,88	146,90	146,85	146,95	146,57
MC	44,15	97,55	98,05	97,65	97,49
CL	51,33	113,81	114,00	113,64	113,68
DeE	108,00	258,75	258,74	257,58	258,83
THF	137,10	324,72	324,50	323,84	324,60

Tabela 13a. Wartości składowej specyficznej entalpii adsorpcji, ΔH_{ads}^{SP} , i składowej specyficznej entropii adsorpcji, ΔS_{ads}^{SP} , charakteryzujące składową specyficzną oddziaływań międzycząsteczkowych w procesach elucji z CK3 – część 1

Substancja testująca Ciało stałe CK3	ΔH_{ads}^{SP} [kJ/mol]	ΔS_{ads}^{SP} [J/mol*K]				
		100 [°C]	103 [°C]	105 [°C]	108 [°C]	113 [°C]
C7	57,92	152,83	152,95	152,92	152,85	152,58
C8	65,46	168,99	169,02	169,32	169,18	168,68
C9	74,21	187,59	187,98	188,06	187,61	187,48
C10	81,59	200,79	200,53	200,65	200,71	200,39
C11	90,54	216,64	216,34	216,74	216,68	216,23
EA	87,30	222,68	222,45	222,59	222,71	222,28
MC	64,84	164,88	164,33	164,65	164,85	164,35
CL	65,91	165,00	164,87	165,03	165,03	164,64
DeE	100,60	258,77	258,12	258,15	258,43	258,26
THF	106,34	270,79	270,04	270,48	270,58	270,24

Tabela 13b. Wartości składowej specyficznej entalpii absorpcji (rozpuszczania), ΔH_{dis}^{SP} , i składowej specyficznej entropii absorpcji (rozpuszczania), ΔS_{dis}^{SP} , charakteryzujące składową specyficzną oddziaływań międzycząsteczkowych w procesach elucji z CK3 – część 2

Substancja testująca Smektyk B CK3	ΔH_{dis}^{SP} [kJ/mol]	ΔS_{dis}^{SP} [J/mol*K]			
		115 [°C]	117 [°C]	122 [°C]	127 [°C]
C7	57,92	135,09	135,04	134,68	134,90
C8	53,86	152,23	152,36	151,97	152,09
C9	62,42	170,02	169,73	169,58	169,73
C10	71,34	185,07	185,67	185,23	185,04
C11	80,21	196,69	196,70	196,36	196,51
EA	76,87	183,82	183,08	182,48	183,55
MC	60,17	145,99	145,76	145,90	145,63
CL	62,75	148,65	148,63	148,24	148,48
DeE	105,42	262,24	262,75	262,12	262,25
THF	111,66	276,50	276,26	275,73	276,32

Tabela 13c. Wartości składowej specyficznej entalpii absorpcji (rozpuszczania), ΔH_{dis}^{SP} , i składowej specyficznej entropii absorpcji (rozpuszczania), ΔS_{dis}^{SP} , charakteryzujące składową specyficzną oddziaływań międzycząsteczkowych w procesach elucji z CK3 – część 3

Substancja testująca Nematyk CK3	ΔH_{dis}^{SP} [kJ/mol]	ΔS_{dis}^{SP} [J/mol*K]				
		132 [°C]	134 [°C]	139 [°C]	145 [°C]	150 [°C]
C7	55,14	125,14	125,42	125,02	124,70	125,06
C8	63,41	137,63	137,44	137,30	137,36	137,16
C9	72,00	153,62	153,52	152,99	153,07	153,33
C10	79,73	165,96	165,91	165,54	165,84	165,49
C11	87,63	180,07	179,81	179,77	179,70	179,62
EA	80,35	173,99	174,55	175,01	173,94	173,99
MC	51,16	108,94	108,91	108,81	108,48	108,69
CL	53,83	119,86	120,06	120,03	119,87	119,53
DeE	118,23	275,24	275,49	275,69	274,71	275,26
THF	120,30	268,69	268,55	268,26	267,86	268,54

Wszystkie grupy oddziałujących cząsteczek substancji testujących są zaangażowane w oddziaływanie substancji testujących z grupami funkcyjnymi cząsteczek badanych CK. Jednak najbardziej znaczący efekt energetyczny wywołwany jest przez oddziaływanie grup estrowych jako centrów zagiętych rdzeniów („centrum zgięcia”), a tym samym w odniesieniu do nich należy analizować mechanizmy elucji w układzie przestrzennym atomów badanych CK, charakteryzowanych parametrami uzyskanymi z modelowania QSAR. Substancje testujące o właściwościach zasadowych i amfoterycznych, czyli trzecia i czwarta grupa stosowanych substancji testujących najsilniej oddziałuje z badanymi 4-(trans-4'-n-alkilocykloheksylo)benzoesanami. Wiadomo, że grupa acylowa RCO^+ jest twardym kwasem Pearsona, stąd jej reakcja z twardymi zasadami $R'O^-$ daje w wyniku termodynamicznie stabilne estry $RCOOR'$ będące wynikiem silnych oddziaływań ze stosowanymi substancjami testującymi [51,52,53,81,82,83,107,108]. Niemniej jednak zawsze trzeba brać pod uwagę koncepcję HSAB i postępować zgodnie z nią, a także należy podkreślić, że grupy karbonylowe $=C=\ddot{O}$ są miejscami kwasowymi [51]. Obecność tlenu w grupie karbonylowej wywołuje również jej polaryzację, przez co karbonyłowy atom węgla jest podatny na atak nukleofilowy, a typową dla tych związków reakcją jest addycja nukleofilowa.

Grupy estrowe $-COO-$ to dwuwartościowe grupy funkcyjne występujące w estrach czyli związkach organicznych powstałych w wyniku reakcji kwasów karboksylowych i alkoholi. Należy je traktować jako superpozycję grupy karbonylowej $=C=\ddot{O}$, która ma elektroujemny atom tlenu będący donorem elektronów i elektrododatni atom węgla będący akceptorem elektronów oraz mostki eterowe $\equiv C-\ddot{O}-C\equiv$ będące twardymi zasadami. Gdyby mostki eterowe miały dłuższe wiązania niż optymalne ich długości między atomami tlenu i węgla, tym samym to zmniejszałoby ich stabilność i zwiększało reaktywność [51, 52]. Atomy będące akceptorami elektronów o wysokim ładunku dodatnim, które nie zawierają wolnej pary elektronów w swoich powłokach walencyjnych są niedostępne, natomiast twarde zasady (tj., $-OH^-$, $\equiv C-\ddot{O}-H$, $-\ddot{O}-$) o wysokiej energii są bardzo reaktywne [1]. Dwa elektroujemne atomy tlenu powodują, że węgiel w grupie estrowej jest bardzo elektrododatni. Dlatego odkryte i łatwo dostępne atomy tlenu będą prawdopodobnie silnie oddziaływać z substancjami testującymi o właściwościach elektro-akceptorowych, a ukryty elektrododatni atom węgla ($=C=\ddot{O}$) będzie silnie oddziaływał z substancjami testującymi

o właściwościach elektro-donorowych. Oddziaływanie orbitalu HOMO bogatego w elektrony z elektronami π^* orbitalu LUMO destabilizuje wiązanie π . Zgodnie z koncepcją HSAB wiązanie wodorowe jest silnym, chociaż subtelnym oddziaływaniem między twardym kwasem a twardą zasadą. W tym przypadku należy wspomnieć, że twarde kwasy (tj. H^+ i HX tworzące wiązania wodorowe) są silnymi akceptorami elektronów [51]. W tabeli 14 zestawilem wartości liczb AN^* i DN , które uwzględniłem w oszacowaniu wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$. Przyjmując wartości AN^* i DN , przedstawione w tabeli 14, oraz równania (9)

oszacowałem wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$, które zestawilem w tabeli 15.

Tabela 14. Wartości liczb AN^* i DN dla stosowanych substancji testujących.

Substancje testujące	AN^* [kcal/mol]	DN [kcal/mol]	AN^* [kJ/mol]	DN [kJ/mol]	DN/AN^*
octan etylu	1,8	17,1	7,5312	71,5464	9,5
CH_2Cl_2	3,9	0	16,3176	0	0
$CHCl_3$	5,4	0	22,5936	0	0
eter dietylowy	1,4	19,2	5,8576	80,3328	13,71429
THF	0,5	20	2,092	83,68	40

Zgodnie z koncepcją twardych i miękkich kwasów i zasad (HSAB) Pearsona, cząsteczki badanych CK o zgiętym rdzeniu zawierają grupy estrowe będące superpozycją grup o właściwościach kwasowych i mostków eterowych o właściwościach zasadowych, a także pierścienie benzenowe i cykloheksylowe oraz grupy terminalne o różnej długości łańcuchów węglowodorowych [51-53,107]. W tym kontekście muszę podkreślić, że w pomiarach IGC zdecydowanie preferowałem oddziaływania elektrofilowe substancji testujących będących twardymi zasadami, a jednocześnie oddziaływania z terminalnymi grupami alkilowymi. Wstępny wgląd w relacje struktura-właściwości badanych cząsteczek CK o wygiętym rdzeniu ujawnił, że na ich oddziaływania z substancjami testującymi (penetrującymi) mają wpływ właściwości terminalnych podstawników oraz grupy estrowe będące „centrami zgięcia” badanych CK [86,96]. Zatem konfiguracje elektronów mają fundamentalne znaczenie dla poprawnej interpretacji mechanizmów elucji z ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych. Tak więc w oddziaływaniach EDA, podobnie jak substancję testującą ubogą w elektrony i substancję testującą bogatą w elektrony, należy rozpatrywać jako oddziaływania uniwersalne, w których przegrupowanie gęstości ładunku może zmieniać się od oddziaływań bardzo słabych (tj. fizycznych) do bardzo silnych

(tj. chemicznych) [81, 82]. Neel i inni [109] oraz Steinmann i inni [110] wykazali analogię między wiązaniem w stanie podstawowym i stanami przejściowymi w zakresie specyficznych nie kowalencyjnych oddziaływań molekularnych orbitali π . Aby wyjaśnić mechanizmy elucji stosowanych substancji testujących z CKFS w swoich badaniach rozważam orbitale molekularne oddziałujących cząsteczek. Jednak należy zdać sobie sprawę, że podczas elucji substancji testujących nie dochodzi do tworzenia wiązań EDA. Oddziaływania pomiędzy cząsteczkami substancji testujących a najbardziej zewnętrznymi grupami funkcyjnymi 4- (trans-4'-n-alkilocykloheksylo) benzoesanów nie prowadzą do przeniesienia elektronu z najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego donora (HOMO) do najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego akceptora (LUMO - czasami określane jako najniższy niezajęty orbital molekularny [91,92,93,94,95]). Energia przeniesienia ładunku lub elektronu jest wkładem wynikającym z mieszania się konfiguracji elektronicznych reprezentujących przeniesienie elektronów między orbitalem zajęтым a orbitalem nieobsadzonym odpowiednich dwóch cząsteczek. Według Lee, w tym przypadku bardziej dominujący jest wynik końcowy przyciągania poszczególnych dwóch cząsteczek, czyli przeniesienie elektronów między HOMO i LUMO z każdej cząsteczki [92, 111]. Zatem najważniejszymi są orbitale HOMO-LUMO i rodzaje oddziaływań między nimi, na każdym etapie oddziaływania cząsteczek substancji testujących (adsorbatów, absorbatów lub penetrantów) migrujących po badanych powierzchniach krystalicznych lub w uporządkowanych mezofazach w różnych temperaturach kolumny chromatograficznej. Energia polaryzacji to wielkość zmiany energii wynikająca ze zniekształcenia rozkładu ładunku wzdłuż wydłużonych cząsteczek CK, powodująca silne oddziaływania pomiędzy cząsteczkami ciekłych kryształów w CKFS [92,107,109,110,111]. Lee zasugerował, że w tym przypadku elektrony oddziałujących cząsteczek mogą być wzbudzone, aby zająć własne HOMO. Według Lee, przeniesienia ładunku nie należy mylić z oddziaływaniami związanymi z wymianą elektronów. Energia wymienionych oddziaływań pochodzi z mieszania się konfiguracji, w których elektrony z dwóch cząsteczek o zapełnionej powłoce zmieniły swoje miejsce. W tym przypadku zubożenie gęstości elektronowej w obszarze międzycząsteczkowym skutkuje odpychaniem [111,112]. Gutmann zaproponował, że w oddziaływaniach EDA przegrupowanie gęstości ładunku prowadzi do zmian w długości wiązania, jego właściwości i chemicznego zachowania się oddziałujących cząsteczek lub grup funkcyjnych [75]. Przekonywał on również, że wiązanie σ ulega wydłużeniu, gdy w wyniku oddziaływań następuje przesunięcie elektronu od jądra o dodatnim ładunku cząstkowym do jądra o ujemnym ładunku cząstkowym, natomiast wiązanie σ ulega skróceniu, gdy

przesunięcie elektronu jest indukowane w przeciwnym kierunku [112]. Jak powszechnie wiadomo, mechanizm elucji z CKFS opiera się na ściśle określonych oddziaływaniach międzycząsteczkowych między substancjami testującymi a badanym ciekłym kryształem, które są związane zarówno z podobieństwami jak i różnicami pomiędzy chemiczną budową substancji testujących a uporządkowaną strukturą geometryczną fazy stacjonarnej. Cząsteczki substancji testujących najbardziej podobne strukturalnie do uporządkowanego środowiska (na powierzchni jak i w masie) będą oddziaływać silniej niż te, które są strukturalnie niezgodne.

4.5. Krytyczne omówienie oszacowanych wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$.

Wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$ wyznaczonych na podstawie równań (17-18) dla subtelných przypadków omówionych powyżej przedstawiam w tabeli 15. Analizując wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$ otrzymanych na podstawie testów IGC konieczne jest stwierdzenie, że zachowują się inaczej niż oczekiwałem.

Wszystkie szczegóły opisujące wzajemne zależności między oddziałującymi grupami funkcyjnymi badanych CK a rodzajami substancji testujących mających bardzo decydujący wpływ na procesy elucji i są bardzo ściśle związane z parametrami K_A i K_D .

Natomiast wartości parametrów K_A i K_D odzwierciedlają zdolność badanych cząsteczek CK do oddziaływań, odpowiednio, jako akceptorów i donorów elektronów, jak zostało to omówione w podrozdziałach 2.1.5 i 2.2.4. Z pełnym poszanowaniem wyników QSAR i uprzednio opisanych osobliwości procesów adsorpcji, ΔG_{ads}^{SP} , i absorpcji (rozpuszczania), ΔG_{dis}^{SP} , uwzględniłem następującą skalę [12,13,81,82,88]:

$$\Delta G_{ads(donor)}^{SP} \equiv AN \quad , \quad \Delta G_{dis(donor)}^{SP} \equiv AN \quad (18a)$$

$$\Delta G_{ads(acceptor)}^{SP} \equiv DN \quad , \quad \Delta G_{dis(acceptor)}^{SP} \equiv DN \quad (18b)$$

$$\frac{\Delta G_{ads(donor)}^{SP}}{\Delta G_{ads(acceptor)}^{SP}} \equiv \frac{AN}{DN} \quad . \quad \frac{\Delta G_{dis(donor)}^{SP}}{\Delta G_{dis(acceptor)}^{SP}} \equiv \frac{AN}{DN} \quad (18c)$$

$$\frac{AN}{DN} \geq 1.1 \text{ i } \frac{K_A}{K_D} \geq 1.1 \quad , \quad \text{akceptor} \quad (19a)$$

$$\frac{AN}{DN} \leq 0.9 \text{ i } \frac{K_A}{K_D} \leq 0.9 \quad , \quad \text{donor} \quad (19b)$$

$$0.9 < \frac{AN}{DN} < 1.1 \text{ i } 0.9 < \frac{K_A}{K_D} < 1.1 \quad , \quad \text{amfoter} \quad (19c)$$

$$AN \cong DN \cong 0 \quad . \quad \text{neutralny (niepolarny)} \quad (19d)$$

Zależne od temperatury wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$, wyrażone jako nierówności (19a-d), pozwalają względnie łatwo scharakteryzować właściwości CK (zarówno w ich formach krystalicznych jak i w mezofazach, czyli S_mB i N). Jak wcześniej wspomniałem, wartości współczynników $\frac{K_A}{K_D}$ dla wszystkich przypadków zestawilem w tabeli 15. Można zauważyć, że dla stanu krystalicznego i fazy smektycznej B 4- (trans-4'-n-alkilocykloheksylo) benzoosanów, $\frac{K_A}{K_D}$ są wyższe dla CK1 niż dla CK2. Natomiast dla fazy nematycznej wartości $\frac{K_A}{K_D}$ są wyższe dla CK2 niż dla CK1. Zgodnie z nierównością (19b) wszystkie te różnice dotyczą właściwości badanych CK jako donorów elektronów. Na podstawie uprzednio przedstawionej skali $\frac{K_A}{K_D}$, wcześniej oszacowane przeze mnie wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$ zmieniają się nieregularnie, zwłaszcza w pobliżu temperatur przejść fazowych CK2, w odróżnieniu od CK1 i CK3. Odchylenia standardowe wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$ wahały się od 0,04 do 0,05.

Na podstawie wyników modelowania QSAR i IGC wykazałem, że włączenie grup karbonylowych i eterowych między pierścienie benzenowe lub pierścienie benzenowe i cykloheksanowe miało istotny wpływ na rozkład gęstości elektronów w cząsteczkach CK. Jednak w warunkach chromatografowania metodą IGC przeniesienie ładunku elektronów do akceptora elektronów jest znikome, co oznacza w praktyce tylko zniekształcenie chmury elektronów w wydłużonych cząsteczkach CK. Mimo to, powoduje to znaczny rezonans elektronowy między cząsteczkami będącymi donorami elektronów i akceptorami elektronów, przejawiający się wydłużeniem czasu retencji substancji testującej. Jak wcześniej wspomniałem zarówno właściwości elektro-donorowe (ED) jak i charakter retencji zmieniają

się wraz z liczbą grup metylenowych w łańcuchach terminalnych. Dlatego poprawne omówienie oddziaływań substancji testujących (penetrantów) z terminalnymi grupami n-alkilowymi musi uwzględniać także grupy $-CH_2-$ badanych CK będących w mezofazie. Wraz ze wzrostem temperatur kolumn, zwłaszcza w okolicach temperatur przejść fazowych, tj. $Kr \rightarrow S_mB$ i $S_mB \rightarrow N$, zmiana rozmieszczenia cząsteczek badanych CK powoduje wzrost niezgodności strukturalnej między strukturą strukturami substancji testujących, a uporządkowaną strukturą geometryczną fazy stacjonarnej. W tym kontekście muszą podkreślić, że faza S_mB jest często określana jako struktura heksatyczna z wolną rotacją mezogenu, co potwierdza występujące fluktuacje [100-106].

Właśnie z tego powodu, w lepiej uporządkowanej strukturze S_mB , cząsteczki substancji testującej (penetranta) mają ograniczony dostęp do grup estrowych (czyli według QSAR „centrów zgięcia”) w cząsteczkach ciekłych kryształów, niż w gorzej uporządkowanej strukturze fazy nematycznej. W fazie S_mB podatność struktury 4-(trans-4'-n-alkilocykloheksylo)-benzoesanów do penetracji (i tym samym oddziaływań) przez cząsteczki substancji testującej jest wyższa dla hydrofobowych łańcuchów końcowych niż dla grup estrowych, które są superpozycją grup karbonylowych i grup eterowych. Z tego powodu oddziaływania EDA cząsteczek polarnych w fazie S_mB są słabsze niż w fazie krystalicznej i maleją wraz ze wzrostem temperatury kolumny. Całkowita wielkość określonych oddziaływań, charakteryzowana ilorazem, jest zaburzona i maleje ze wzrostem temperatury.

Analizując zawartość tabel 2 i 15, należy zauważyć, że istotniejsze oddziaływania odpychania elektrostatycznego i efekty steryczne mogą prowadzić do osłabienia silnych oddziaływań EDA między cząsteczkami penetrantów a cząsteczkami badanych benzoesanów. W przeciwieństwie do tego, elektrostatyczne oddziaływania odpychające prawdopodobnie mogą destabilizować fazy S_mB , ułatwiając przejście do faz nematycznych. Zgodnie z uzyskanymi wynikami QSAR grupa estrowa jako centralny rdzeń estrowy jest najbardziej podatna na oddziaływania z cząsteczkami stosowanych substancji testujących. Dwa elektroujemne atomy tlenu powodują, że węgiel w grupie estrowej jest bardzo elektrododatni. Zatem odkryte i łatwo dostępne atomy tlenu prawdopodobnie silnie oddziałują z substancjami testującymi będącymi akceptorami elektronów. Ukryty elektrododatni atom węgla oddziałuje z substancjami testującymi zdolnymi do oddawania elektronów.

Tabela 15. Średnie wartości $\frac{K_A}{K_D}$ dla badanych ciekłych kryształów.

Faza	CK1				CK2				CK3			
	T[°C]	r ²	$[S_D^{\Sigma} \times 10^{-3}]_{\#1}$	$\frac{K_A}{K_D}$	T[°C]	r ²	$[S_D^{\Sigma} \times 10^{-3}]$	$\frac{K_A}{K_D}$	T[°C]	r ²	$[S_D^{\Sigma} \times 10^{-3}]$	$\frac{K_A}{K_D}$
Cr	70	0,99	4,7	0,57	80	0,99	4,8	0,11	100	0,99	4,8	0,27
	73	0,99	4,8	0,55	83	0,98	4,7	0,11	103	0,99	4,9	0,26
	75	0,99	4,9	0,50	86	0,98	4,9	0,10	105	0,99	4,0	0,25
	78	0,99	4,8	0,57	88	0,98	4,8	0,09	108	0,99	4,8	0,23
	–	–	–	–	90	0,98	4,8	0,09	113	0,99	5,0	0,21
SmB	80	0,99	5,1	0,43	94	0,98	4,9	0,24	115	0,98	5,2	0,16
	82	0,98	5,2	0,41	100	0,99	4,0	0,22	117	0,98	4,9	0,15
	84	0,98	5,1	0,49	105	0,99	4,8	0,18	122	0,98	5,0	0,13
	89	0,98	5,0	0,48	111	0,98	5,0	0,14	127	0,98	5,1	0,10
	95	0,98	4,9	0,44	118	0,98	5,2	0,09	–	–	–	–
	100	0,98	5,1	0,40	123	0,98	4,9	0,06	–	–	–	–
	106	0,99	5,0	0,28	129	0,98	5,0	0,02	–	–	–	–
	111	0,99	4,7	0,15	–	–	–	–	–	–	–	–
N	113	0,98	5,0	0,17	137	0,98	5,0	0,21	132	0,98	5,1	0,71
	115	0,98	5,2	0,12	139	0,98	5,2	0,20	134	0,98	5,2	0,73
	120	0,98	5,1	0,12	145	0,98	5,1	0,15	139	0,98	5,1	0,75
	125	0,98	5,2	0,12	150	0,98	5,2	0,10	145	0,98	5,2	0,57
	–	–	–	–	–	–	–	–	150	0,98	5,3	0,43

#1 Obliczenia arytmetyczne propagacji odchylenia standardowego, S_D^Σ , dla ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$

przeprowadziłem stosując następującą zależność: $S_D^\Sigma = \sqrt{S_D^{t_{RG}} + S_D^{\Delta G} + S_D^{\Delta H} + S_D^{\frac{K_A}{K_D}}}$

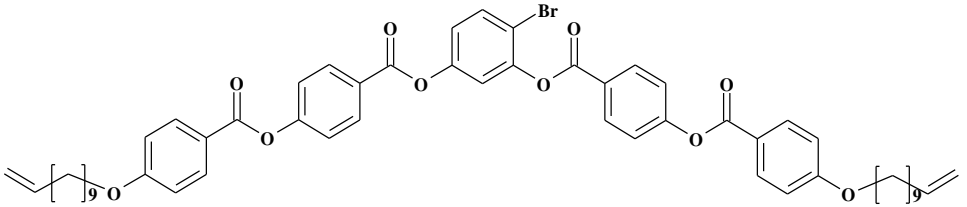
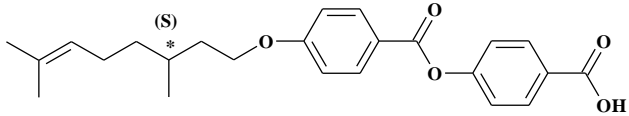
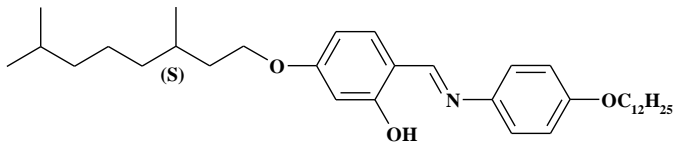
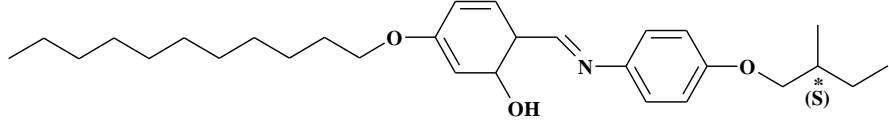
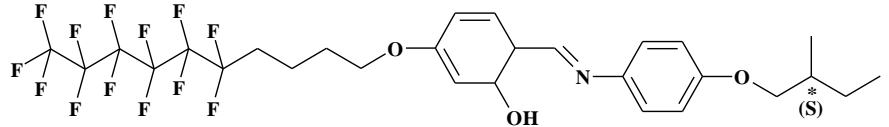
(gdzie: $S_D^{\Delta G}$ - odchylenie standardowe dla energii swobodnej adsorpcji (lub absorpcji), $S_D^{\Delta H}$ - odchylenie standardowe entalpii adsorpcji (lub absorpcji), i $S_D^{\frac{K_A}{K_D}}$ - odchylenie standardowe dla ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$).

Odnosząc się do uzyskanych wyników dla różnych badanych układów substancja testująca–ciekły kryształ, można stwierdzić, że wykazują one w różnym stopniu zarówno właściwości donora, jak i akceptora elektronów, zatem obydwie efekty mogą wystąpić jednocześnie podczas elucji mieszaniny różnych analitów. Stąd zasadniczym aspektem badań EDA materiałów ciekłokrystalicznych z wykorzystaniem metodą IGC jest możliwość określenia, czy faza krystaliczna (stała) i mezofaza (smektyczna B i nematyczna) są obojętne lub mają właściwości, kwasowe, zasadowe bądź amfoteryczne. Pomimo braku bezpośrednich zależności między wynikami QSAR, a wielkościami retencji, wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$ dla fazy nematycznej CK3 są wyższe niż dla LC1, podobnie jak parametry QSAR (powierzchnia, objętość i owalność). Natomiast dla faz krystalicznej i smektycznej B są niższe (patrz tabela 2). Biorąc pod uwagę moje wyniki badań dotyczące danych retencyjnych dla adsorpcji (dla faz krystalicznych) i rozpuszczania (dla mezofaz), należy stwierdzić, że grupy estrowe można uznać za najbardziej aktywne miejsca 4-(trans-4'-n-alkilocykloheksylo)benzoesanów. Główną zaletą koncepcji donorowo-akceptorowej Gutmanna jest to, że „łatwo rozpoznaje” dwufunkcyjność cząsteczek ciekłych kryształów. Jednakże nie jest łatwe jednoznaczne rozróżnienie pomiędzy zachowaniami elektro-donorowymi (ED) i elektro-akceptorowymi (EA) 4-(trans-4'-n-alkilocykloheksylo)benzoesanów z wygiętym rdzeniem jako grupą estrową.

4.6. Wartości $\frac{K_A}{K_D}$ wyznaczone przez innych autorów

Wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$ odzwierciedlają ilość energii potrzebnej do adsorpcji i absorpcji cząsteczek substancji testujących, odpowiednio na powierzchniach faz stałych i w gęstych, uporządkowanych mezofazach ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych. Istotne wyrażenia entalpowe (równania 12), tj. wartości ΔH_{ads}^{SP} na powierzchniach ciał stałych badanych ciekłych kryształów oraz w mezofazach, ΔH_{dis}^{SP} , są w pewnym stopniu kompensowane przez wyrażenia entropowe ΔS_{ads}^{SP} dla adsorpcji i ΔS_{dis}^{SP} dla absorpcji (rozpuszczania) substancji testujących. W dostępnej literaturze niewiele jest informacji związanych z badaniem chromatograficznym właściwości EDA materiałów ciekłokrystalicznych. Niestety, trudno je porównać z moimi wynikami, ponieważ wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$ szacowano na podstawie wartości specyficznej objętości retencji dla faz stałych. Kompleksowa analiza wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$ wyznaczonych tylko dla faz krystalicznych [86,113-116] (patrz tabela 16) prowadzi do wniosku, że moje podejście umożliwia wyznaczenie wartości $\frac{K_A}{K_D}$ również dla mezofaz, tj. S_mB i N. Z najwyższym szacunkiem dla cytowanych prac [86,113-116] zawierających wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$ wyznaczonych tylko dla faz krystalicznych, pragnę zwrócić uwagę, że w mojej pracy przedstawiam wyniki wartości $\frac{K_A}{K_D}$ oszacowanych również dla S_mB i fazy N (patrz Tabela 15). Jednak dokładne wyjaśnienie problemu polega na dokładnej znajomości zakresu, w którym stężenie substancji testujących będzie można zredukować do obszaru ich idealnego i liniowego zachowania.

Tabela 16. Wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$ zaczerpnięte z literatury dla różnych ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych (CKFS) [86, 113-116].

Ciekłokrystaliczne fazy stacjonarne	Temperatury kolumn; K	wartość $\frac{K_A}{K_D}$ – właściwości EDA
 <p>Kr65.2[23.4] N 109.1 [1.4] Izo</p>	308.2 - 333.2	~0.10 [86] elektro-donorowe
 <p>Kr 361.2 [5.6] S_mC* 416.2 [1.1] N*457.2 [1.7] Izo</p>	338.2 - 463.2	~1.47 [112] elektro-akceptorowe
 <p>Kr 53.2 [30.9] S_mC* 93.0 [7.0] Izo</p>	373.2 - 398.2	~0.09 [113] elektro-donorowe
 <p>Kr 77.3 (32.5) S_mC* 83.9 (2.5) Izo</p>	363.2 – 383.2	~0.23 [114] elektro-donorowe
 <p>Kr 81 [15.0] S_mC* 125 [0.2] S_mA 175 [6.9] Izo</p>	303.2 – 323.2	~0.13 [115] elektro-donorowe

V. Podsumowanie i wnioski

W swojej pracy przebadalem zdolności zgiętych ciekłych cząsteczek ciekłych kryształów, jako ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych, będących estrami o różnej budowie i długości łańcuchów bocznych, do oddziaływań dyspersyjnych i elektro-donorowo-akceptorowych (EDA). Badania ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych prowadziłem w warunkach idealnej liniowej chromatografii, z zastosowaniem niepolarnych i polarnych substancji testujących. Z wyników tych badań mogę wyciągnąć następujące wnioski:

1. Właściwości ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych są silnie powiązane z różnymi oddziaływaniami substancji testujących w warunkach ich adsorpcji i absorpcji (rozpuszczania) czyli na powierzchniach krystalicznych oraz w fazach smektycznej B i nematycznej.
2. Procesy elucyjne zachodzące w złożach CKFS można szczegółowo analizować, wykorzystując metodę momentów statystycznych do oszacowania wartości czasów retencji substancji testujących. Wspomniana metoda umożliwia także dokładniejsze oszacowanie różnych parametrów pików elucji, takich jak:
 - a) czasy retencji odpowiadające maksimum pików i środkom ich ciężkości,
 - b) średnie czasy retencji dla określonego stężenia substancji testującej w pasmach chromatograficznych,
 - c) kształty pików, ich asymetrie i punkty przegięcia. Jeżeli dla optymalnych warunków chromatografowania nie można uniknąć asymetrycznych pików, to zastosowana przeze mnie procedura matematycznego opisu ich profili umożliwia znaczny wzrost dokładności wyznaczenia pierwszego momentu statystycznego $m_1 = t_R^{sc}$ i absolutnej objętości retencji $V_{N(T)}$.

Dlatego wzajemne powiązanie między wartościami parametrów γ^{vdW} i $\frac{K_A}{K_D}$ dla fazy

stałej oraz faz smektycznej B i nematycznej można dokładnie analizować i oszacować na podstawie wartości pierwszych momentów statystycznych. Niemniej jednak stan CKFS ma istotny wpływ na adsorpcję par substancji testujących, ponieważ pary substancji testujących łatwo przenikają i rozpuszczają się w fazach smektycznej B i nematycznej.

3. Zaproponowałem interpretację opartą na dokładnie oszacowanych wartościach składowych van der Waalsa energii swobodnej adsorpcji i absorpcji, γ^{vdW} , oraz na

dokładnie oszacowanych wartościach ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$ w celu uzyskania bardziej szczegółowych i informacji o energii oddziaływań substancji testujących (niepolarnych i polarnych) z badanymi CKFS w każdej fazie.

4. Zależności liniowe wykresów $\Delta G = f\left(\omega \cdot \sqrt{\gamma_L^{vdW}}\right)$ oraz $\frac{\Delta H_{ads}}{AN^*} \cong f_1\left(\frac{DN}{AN^*}\right)$ i $\frac{\Delta H_{dis}}{AN^*} \cong f_2\left(\frac{DN}{AN^*}\right)$ potwierdzają, że zostały spełnione idealne liniowe warunki elucji substancji testujących;
5. Zastosowane metody oszacowania wartości parametrów γ^{vdW} i $\frac{K_A}{K_D}$ oraz analiza ich przydatności do badania właściwości cząsteczek ciekłych kryształów o subtelnie różniące się budowie potwierdzają wiarygodność badań i wyników uzyskanych dla stężeń substancji testujących zredukowanych do obszaru ich idealnego i liniowego zachowania w warunkach adsorpcji i absorpcji.

Badania CKFS metodą IGC pozwoliły stwierdzić, że charakter oddziaływań pomiędzy cząsteczkami CK a stosowanymi substancjami testującymi zaadsorbowanymi na ich powierzchni lub rozpuszczonymi w nich w różnych temperaturach można z powodzeniem kontrolować. Specyficzne oddziaływania CKFS zastosowanymi substancjami testującymi o różnych właściwościach elektro-donorowo-akceptorowych umożliwiają określenie charakterystyk EDA tych faz. Niemniej jednak próby skorelowania chromatograficznych wielkości retencyjnych, $V_{N(T)}$, z określonymi oddziaływaniami substancja testująca – cząsteczka ciekłego kryształu wyrażonymi jako ilorazy $\frac{K_A}{K_D}$ jednak silnie zależą od temperatury kolumny i dlatego nadal pozostają jakościowe. Stąd można zauważyć kilka ogólnych prawidłowości:

1. Zbiory wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$ umożliwiają bardziej szczegółowe wyjaśnienie właściwości EDA warstw CKFS,
2. Badane 4-(trans-4'-n-alkilocykloheksylo)benzoesany są związkami o właściwościach redukujących, które ze względu na swoje właściwości elektro-donorowe będą podatne na utlenianie,

3. Jednocześnie chciałbym podkreślić, że przedstawiona tutaj koncepcja charakteryzowania właściwości elektro-donorowo-akceptorowych CKFS nie jest w żaden sposób sprzeczna z podstawowymi zasadami chemii, i może być z powodzeniem wykorzystana do jednoznacznego rozróżnienia właściwości EDA 4-(trans-4'-n-alkilocykloheksylo) benzoesanów,
4. Odchylenia standardowe wartości ΔG_{ads}^{SP} i ΔH_{ads}^{SP} dla powierzchni ciał stałych badanych ciekłych kryształów oraz dla mezofaz, tj. ΔG_{dis}^{SP} i ΔH_{dis}^{SP} mają charakter kumulacyjny oraz decydujący wpływ na wartości wyznaczanych ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$,
5. Stosowanie parametrów DN i AN^* w oszacowaniach wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$ opartych na czasach retencji środków ciężkości pików elucyjnych jest bardzo konieczne. Wartości parametrów DN i AN^* dla substancji testujących jednoznacznie ilustrują siły ich oddziaływań z cząsteczkami ciekłych kryształów o zgiętym rdzeniu estrowym oraz z innymi grupami, w tym terminalnymi,
6. Wartości specyficznej entalpii adsorpcji polarnych substancji testujących, ΔH_{ads}^{SP} , na powierzchni faz krystalicznych oraz absorpcji (rozpuszczania) w mezofazach, ΔH_{dis}^{SP} , (penetrantów) zależą od składu chemicznego 4-(trans-4'-n-alkilocykloheksylo) benzoesanów. Badania właściwości EDA 4-(trans-4'-n-alkilocykloheksylo) benzoesanów, pomimo tego, że są bardzo wrażliwe na warunki chromatografowania (czyli dokładności oznaczeń czasów retencji substancji testujących CK) dostarczają szerokiego zakresu informacji zarówno dla ich adsorpcji i absorpcji (rozpuszczania).

VI Literatura

- [1] Pearson R. G., Songstad J (1967) Application of the Principle of Hard and Soft Acids and Bases to Organic Chemistry. *J Am Chem Soc* 89 (8), 1827–1836.
- [2] Kelker H (1963) Kristallin-flüssinge schmelzen die stationäre phasen in der gas-flüssigkeits-verteilunschromatographie. *Z Anal Chem* 198:254–266
- [3] Kelker H (1963) *Ber Bunsenges Phys Chem* 86:698
- [4] Kelker H, Hatz R (1980) *Handbook of liquid crystals*. Chemie Verlag, Weinheim
- [5] Dewar MJS, Schröder JP (1964) Liquid crystals as solvents. I. The use of nematic and smectic phases in gas–liquid chromatography. *J Am Chem Soc* 86:5235–5239
- [6] Dewar MJS, Schröder JP (1965) Liquid crystals as solvents. II. Further studies of liquid crystals as stationary phases in gas–liquid chromatography. *J Org Chem* 30:3485–3490
- [7] Ali M, Ali A-M (2003) Gas chromatographic separation of phenol derivatives by Schiff-base liquid crystalline stationary phases. *Turk J Chem* 27:259–264
- [8] Hammza RA (2013) Gas chromatographic separation of isomeric phenols by Schiff's base liquid crystalline stationary phases. *J Al Nahrain Univ* 16:70–76
- [9] Ghanem E, Al-Hariri S, Benalia M (2013) Preparation and thermodynamic behavior of new nematic sulphur-containing liquid crystal. *Aust J Basic Appl Sci* 7:135–141
- [10] Ghanem E, Al-Hariri S (2014) Separation of isomers on nematic liquid crystal stationary phases in gas chromatography: a review. *Chromatographia* 77:653–662
- [11] Blokhina SV, Ol'khovich MV, Sharapova AV (2006) Chromatographic properties of fullerene modified with liquid crystal *p,p'*-azoxyphenetol. *J Anal Chem* 61:58–62
- [12] Addoun A, Ferroukhi O, Dahmane M, Guermouche S, Bayle JP, Guermouche MH (2014) Three nematogen azobenzene-based stationary phases for capillary GC: synthesis and comparative study. *Chromatographia* 77:1367–1377
- [13] Bélaïdi D, Sebih S, Guermouche MH, Bayle JP, Boudah S (2002) Étude par chromatographie en phase gazeuse de nouveaux composés cristaux liquides nématiques avec chaîne latérale. *C R Chimie* 5:591–598
- [14] Benalia M, Badjah-Hadj-Ahmed AY, Djedid M, Meklati BY, Al-Dujaili AH (2007) Analytical study of three liquid crystals used as stationary phases in gas chromatography. *Asian J Chem* 19:1761–1771
- [15] Benalia M, Badjah-Hadj-Ahmed AY, Djedid M, Meklati BY, Al-Dujaili AH (2007) Thermodynamic studies of solutions of some alkanes solutes on two monomeric liquid crystals stationary phases. *Asian J Chem* 19:2200–2206

-
- [16] Benalia M, Badjah-Hadj-Ahmed AY, Djedid M, Meklati BY, Al-Dujaili AH (2007) A comparative analytical study of two new liquid crystals used as stationary phases in GC. *Chromatographia* 66:565–570
- [17] Bouzar N, Benalia M, Djedid M, Boudaoud A, Benghia M, Al-Dujaili AH (2016) Synthesis and characterization of a liquidcrystal containing oxadiazole and its performance for the separation of isomers by gas chromatography. *J Anal Chem* 71:482–489
- [18] Onuchak LA, Stepanova RF, Akopova OB, Glebova OV, Chermova OM (2008) The thermodynamic parameters of sorptionand enantioselectivity of the chiral smectic liquid crystal 2-methylbutyl ester of 4-(4-decyloxybenzylideneamino)-cinnamic acid. *Russ J Phys Chem* 82:893–901
- [19] Onuchak LA, Tugareva DA, Kapralova TS, Kuraeva YuG, Kuvshinova SA, Burmistrov VA (2015) Sorbtion and selective properties of Supramolecular liquid crystal- β -cyclodextrin sorbent under conditions of gas chromatography. *Prot Metals Phys Chem Surf* 51:944–950
- [20] Kuvshinova SA, Burmistrov VA, Fokin DS, Blokhina SV, Koifman OI (2009) Thermodynamic properties and selectivity of substituted liquid-crystal formylazobenzenes as stationary phases for gas chromatography. *J Anal Chem* 64:505–508
- [21] Kuvshinova SA, Burmistrov VA, Novikov IV, Alexandriysky VV, Koifman OI (2016) Selectivity, thermodynamic and anisotropic properties of substituted liquid-crystal cyanoazoxybenzenes as stationary phases for gas chromatography. *J Chromatogr Sep Tech* 7:314–322
- [22] Coskun S, Bilgin B, Cankurtaran O, Karaman F (2009) Thermodynamics of the mixture of a liquid crystal and a copolymer ofdimethylsiloxane. *J Optoelectron Biomed Mat* 1:91–102
- [23] Martinez-Felipe A, Cook AG, Abberley JP, Walker R, Storey JMD, Imrie CT, (2016) An FT-IR spectroscopic study of the role of hydrogen bonding in the formation of liquid crystallinity for mixtures containing bipyridines and 4-pentoxybenzoic acid, *RSC Adv.* 6: 108164-108179
- [24] Bélaïdi D, Sebih S, Guermouche MH, Bayle JP, Boudah S (2003) Comparison of two liquid crystals as stationary phases incapillary gas chromatography. *Chromatographia* 57:207–212
- [25] Bélaïdi D, Sebih S, Boudah S, Guermouche MH, Bayle JP (2005) Analytical performances of two liquid crystals and theirmixture as stationary phases in capillary gas chromatography. *J Chromatogr A* 1087:52–56

-
- [26] Suisse J-M, Bellemin-Laponnaz S, Douce L (2005) A new liquid crystal compound based on an ionic imidazolium salt[J]. *Tetrahedron Lett* 46:4303–4305
- [27] Zheng M (2012) Ionic liquid crystals of long alkyl iminazole salts and their liquid crystalline properties. *New Chem Mater* 40(9):27–30
- [28] Fu S, Zhang J (2014) The synthesis of ionic liquid crystal polymer and the study as chromatographic stationary phase. *Adv Mater Res* 989–994:626–628
- [29] Onuchak LA, Platonov IA, Mukhanova IM, Shaimardanov FF, Smirnov PV (2009) Chromatographic properties of a capillarycolumn with the aerosil modified with nematic 4-methoxy-4'-ethoxyazoxybenzene. *J Anal Chem* 64:725–730
- [30] Finkelmann H, Laub RJ, Roberts WL, Smith CA (1982) In: Cooke M, Dennis AJ, Fisher GL (eds) *Polynuclear aromatic hydrocarbons: Physical and biological chemistry*. Battele Press, Columbus
- [31] Lin ChH (2012) Cholesteric liquid crystalline copolymers for gas chromatographic separation of polycyclic aromatic compounds. *Adv Mater Sci Eng* 1–6
- [32] Facher A (2000) Amphiphile poluamin-dendromesogene, synthese, charakterisierung und struktur-eigenschafts-beziehungen. PhD dissertation, Bayreuth
- [33] Blokhina SV, Usol'tseva NV, Ol'khovich MV, Sharapova AV (2007) Liquid crystalline polypropyleneimine dendrimer as a stationary phase for gas chromatography. *J Anal Chem* 62:559–563
- [34] Blokhina SV, Usoltseva NV, Olkhovich MV, Sharapova AV (2008) Mesomorphism of thermotropic poly(propyleneimine) dendrimers and phase equilibria in systems on their basis. *Polym Sci* 50:322–327
- [35] Blokhina SV, Ol'khovich MV, Sharapova AV, Borovkov NYU (2010) Thermodynamics of sorption in the binary liquid crystalline system composed of the poly(propyleneimine) dendrimer and *p-n*-pentyloxy-*p'*-cyanobiphenyl by inverse gas chromatography. *J Phys Chem B* 114:7703–7709
- [36] Blokhina SV, Sharapova AV, Ol'khovich MV (2004) Thermodynamics of solution of alcohols in *p-n*-alkoxycinnamoyloxy-*p'*-cyanoazobenzene mesomorphic phases by gas chromatography. *Russ J Gen Chem* 74:1201–1205
- [37] Blokhina SV, Usol'tseva NV, Ol'khovich MV, Sharapova AV (2008) Thermodynamics of solution in liquid crystalline poly(propyleneimine) dendrimers by inverse gas chromatography. *J Chromatogr A* 1215:161–167

-
- [38] Blokhina SV, Ol'khovich MV, Sharapova AV (2016) Sorption in liquid crystalline poly(propyleneimine) dendrimers by inverse gas chromatography. *Mat Sci Res J* 8:479–508
- [39] Kuvshinova SA, Burmistrov VA, Novikov IV, Alexandriysky VV, Koifman OI (2016) Selectivity, thermodynamic and anisotropic properties of substituted liquid-crystal cyanoazoxybenzenes as stationary phases for gas chromatography. *J Chromatogr Sep Tech* 7:314–322
- [40] Hudson SA, Maitlis PM (1993) Calamitic metallomesogens: metal-containing liquid crystals with rodlike shapes. *Chem Rev* 93:861–885
- [41] Liu Ch-Y, Chen J-L, Shiue Ch-Ch, Liu K-T (1999) Synthesis and analytical properties of a novel columnar metallomesogenic polymer. *J Chromatogr A* 862:65–83
- [42] Chen J-L, Liu Ch-Y (2007) Separation of dialkyl sulfides by metallomesogenic stationary phases for complexation gas chromatography. *J Chromatogr A* 1161:269–274
- [43] Rykowska I, Wasiak W (2009) Recent advances in gas chromatography for solid and liquid stationary phases containing metal ions. *J Chromatogr A* 1216:1713–1722
- [44] Chou Ch-T, Pai Y-F, Lin Ch-Ch, Misra TK, Liu Ch-Y (2004) Preparation and evaluation of nickelmesogen for micropacked gas chromatography. *J Chromatogr A* 1043:255–263
- [45] Guiochon G, Shirazi SG, Katti AM (1994) *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, Boston, Academic Press, Inc.
- [46] Conder JR, Young CL (1979) *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, Chichester, A Wiley-Interscience Publication.
- [47] Grajek H, Witkiewicz Z, Purchała M, Drzewiński W (2016) Liquid crystals as stationary phases in chromatography, *Chromatographia* 79:1217–1245,
- [48] Purchała M, Grajek H, Witkiewicz Z, Szala M, Kalus K (2020) Chromatographic determination of the free energy of adsorption and absorption characteristic of 4-(trans-4'-n-alkylcyclohexyl) benzoates, *J. Chromatogr. A* 1622:461120,
- [49] Grajek H, Purchała H (2017) An Attempt to Chromatographic Determination of Acceptor-Donor Properties of Liquid Crystals *J. Chromatogr. Sep. Tech.* 8:383
- [50] Grajek H, Paciura-Zadrożna J, Witkiewicz Z (2010) Chromatographic characterization of ordered mesoporous silicas. Part II: Acceptor–donor properties, *J. Chromatogr. A* 1217(18):3116–3127
- [51] Pearson RG (1963) Hard and Soft Acids and Bases, *J. Am. Chem. Soc.* 85:3533–3539,
- [52] Clayden J, Greeves N, Warren S (2012) *Organic Chemistry*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford

-
- [53] Jensen WB (1980) *The Lewis Acid-Base Concepts: An Overview*, WileyInterscience, New York, USA.
- [54] Grajek H (2007) Rediscovering the problem of interpretation of chromatographically determined enthalpy and entropy of adsorption of different adsorbates on carbon materials, *J. Chrom. A*, 1145(1-2):1-50
- [55] Brookman DJ, Sawyer DT (1968) Specific interactions affecting gas chromatographic retention for modified alumina columns, *Anal. Chem.* 40:106-110
- [56] Leach MR (1999) *Lewis Acid-Base Reaction Chemistry*, The Chemogenesis Web Book.
- [57] Chaudhury MK (1984) *Short-range and Long-range Forces in Colloidal and Macroscopic Systems*, PhD Dissertation, SUNY Buffalo, USA.
- [58] Fowkes FM (1964) Attractive Forces at Interfaces, *Ind. Eng. Chem.* 56:40-52.
- [59] Fowkes FM (1983) *Physico-Chemical Aspects of Polymer Surfaces*. Volume 2. In: Mittal K.L. (ed.), Plenum, New York, USA, p: 583.
- [60] Van Oss CJ, Good RJ, Chaudhury MK (1988) Additive and Nonadditive Surface Tension Components and the Interpretation of Contact Angles, *Langmuir* 4:884-891.
- [61] Goss KU (1997) Considerations about the Adsorption of Organic Molecules from the Gas Phase to Surfaces: Implications for Inverse Gas Chromatography and the Prediction of Adsorption Coefficients, *J. Coll. Interface Sci.* 190:241-249.
- [62] Dorris GM, Gray DG (1980) Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers, *J. Coll. Interface Sci.* 77:353-359.
- [63] Park SJ, Brendlé M (1997) London Dispersive Component of the Surface Free Energy and Surface Enthalpy, *J. Coll. Interface Sci.* 188:336-343.
- [64] Dorris GM, Gray DG (1979) Adsorption, spreading pressure, and London force interactions of hydrocarbons on cellulose and wood fiber surfaces, *J. Coll. Interface Sci.* 71:93-106.
- [65] Papirer E, Li S, Balard H, Jagiełło J (1991) Surface energy and adsorption energy distribution measurements on some carbon blacks, *Carbon* 29:1135-1143.
- [66] Papirer E, Balard H (1999) Inverse Gas Chromatography: A Method for the Evaluation of the Interaction Potential of Solid Surfaces. In: *Interfacial Phenomena in Chromatography*. Surfactant Science Series. Pefferkorn E. (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, USA 80:145-171
- [67] Van Asten A, Van Veenendaal N, Koster S (2000) Surface Characterization of Industrial Fibers with Inverse Gas Chromatography, *J. Chromatogr. A* 888:175-196.

-
- [68] Schultz J, Lavielle L (1987) Propriétés de surface des fibres de carbone déterminées par chromatographie gazeuse inverse, *J. Chim. Phys.* 84:231-237.
- [69] Mukhopadhyay P, Schreiber HP (1995) Aspects of Acid-Base Interactions and Use of Inverse Gas Chromatography, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 100:47-71.
- [70] Voelkel A (2003) Inverse Gas Chromatography in the Examination of Modified Fillers, *Macromol. Symp.* 194:27-37.
- [71] Milonjić SK (1999) Surface Properties of Metal Ions Modified Silicas, *Colloids Surf. A: Physicochem Eng. Asp.* 149:461-466.
- [72] Hüttinger KJ, Höhmann-Wien S, Krekel G (1992) A method for the determination of the acid-base interactions and the work of adhesion at a solid-liquid interface, *J. Adh. Sci. Technol.* 6:317-331.
- [73] Van Oss CJ (2006) *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Taylor and Francis Group, Boca Raton.
- [74] Girifalco LA, Good RJ (1957) A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies, I: Derivation and Application to Interfacial Tension, *J. Phys. Chem.* 61:904-909.
- [75] Gutmann V (1978) *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York, USA.
- [76] Fowkes FM (1972) Donor-Acceptor Interactions at Interfaces, *J. Adhesion* 4:155-159.
- [77] Fowkes FM (1987) Role of acid-base interfacial bonding in adhesion, *J. Adhesion Sci. Technol.* 1:7-27.
- [78] Mulliken RS (1952) *Molecular Compounds and their Spectra. III. The Interaction of Electron Donors and Acceptors*, *J. Phys. Chem.* 56:801-822
- [79] Ratajczak H, Orville-Thomas WJ (1980) On Some Problems of Molecular Interactions. In: *Molecular Interactions*, Ratajczak H., Orville-Thomas W.J. (eds.), Wiley and Sons, Chichester, pp: 1-55.
- [80] Riddle FL, Fowkes FM (1990) Spectral shifts in acid-base chemistry. 1. van der Waals contributions to acceptor numbers, *J. Am. Chem. Soc.* 112:3259-3264.
- [81] Ma D, Johns WE, Dunker AK, Bayouma AE (1990) The effect of donor-acceptor interactions on the mechanical properties of wood, *J. Adhesion Sci. Technol.* 4:411-429.
- [82] Lara J, Schreiber HP (1991) Specific interactions and adsorption of film-forming polymers, *J. Coatings Technol.* 63:81-90.
- [83] Drago RS, Vogel GC, Needham TE (1971) Four-parameter equation for predicting enthalpies of adduct formation, *J. Am. Chem. Soc.* 93:6014-6026.

-
- [84] Kitaura K, Morokuma K (1976) A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation, *Int. J. Quantum Chem.* 10:325-340,
- [85] Lee L-H (1991) Relevance of the density-functional theory to acid-base interactions and adhesion in solids, *J. Adhesion Sci. Technol.* 5:71-92
- [86] Yorur-Goreci C, Cakar F, Gultekin M, Cankurtaran Ö, Karaman F, Bilgin-Eran B (2013) Synthesis and Surface Characterizations of New Banana-Shaped Liquid Crystal 4-Bromo-1,3-phenylene-bis[4-[4'-(10-undecenyloxy)-benzoyloxy]]benzoate, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 587(1):28-40
- [87] Guggenheim EA (1957) *Thermodynamics an Advanced Treatment for Chemists and Physicist*, 3rd Edition, North-Holland Publishing Company, Amsterdam
- [88] Cava D, Gavara R, Lagarón JM, Voelkel A (2007) Surface characterization of poly(lactic acid) and polycaprolactone by inverse gas chromatography, *J. Chromatogr. A* 1148:86-91
- [89] Di Marco, VB, Bombi, GG (2001). Mathematical functions for the representation of chromatographic peaks. *J. Chromatogr. A*, 931(1-2): 1–30
- [90] Stevenson PG, Gao H, Gritti F, Guiochon G (2013) Removing the ambiguity of data processing methods: optimizing the location of peak boundaries for accurate moment calculations, *J. Sep. Sci.* 36:279-287
- [91] McQuarrie DA (1963) On the Stochastic Theory of Chromatography, *J. Phys. Chem.*, 38:437-440
- [92] Hariharan PC, Pople JA (1973) The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, *Theor. Chim. Acta (Berl.)* 28(3):213-222,
- [93] Gupta D, Bhattacharjee A (2019) Detailed investigation of N-(4-n-pentyl-oxybenzylidene)-4'-n-hexylaniline liquid crystal molecule, *J. Mol. Structure*, 1196:66-77,
- [94] Zhang S, Zhong T, Wang Q, Li Ch, Wang X, Zhang L, Cao H, Yang Z, Yang H (2020) Synthesis, characterisation and comparative study of the hydroxyl, acrylate and vinyl-ether terminated cyanobiphenyl bridged with different spacer lengths, *Liq. Cryst.* 1-14
- [95] Kumar S, Gowda AN (2015) The chemistry of bent-core molecules forming nematic liquid crystals, *Liq. Cryst. Rev.* 3(2):99-145
- [96] Scutaru D, Carlescu I, Bulai E-R, Ciobanu CI, Lisa G, Hurduc N (2019) Bent-Core Liquid Crystals: Structures and Mesomorphic Properties, book: *Liquid Crystals - Self-Organized Soft Functional Materials for Advanced Applications*, License CC BY 3.0,
- [97] Andrienko D (2018) Introduction to liquid crystals, *J. Mol. Liq.* 267:520-541,

-
- [98] De Vries A (1974) Different kinds of smectic B phases, *Chem. Phys. Let.* 28(2):252-254,
- [99] Goodby J, Gray G (1979) Tilted smectic B phase or smectic H phase?, *J. Phys. Colloques*, 40(C3):363-370
- [100] Imanishi R, Nagashima Y, Takishima K, Hara M, Nagano Sh, Seki T (2020) Induction of Highly Ordered Smectic Phases in Side Chain Liquid Crystalline Polymers by Means of Random Copolymerization, *Macromolecules* 53(6):1942-1949,
- [101] Ho T-L (1977) *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry*, Academic Press, New York.
- [102] Misra S, Wahab MF, Patel DC, Armstrong DW (2019) The utility of statistical moments in chromatography using trapezoidal and Simpson's rules of peak integration, *J. Sep. Sci.* 42(8):1644-1657.
- [103] Conder JR (1982) Peak Distortion in Chromatography, Part 1: Concentration-Dependent Behavior, *JHRC&CC Critical Review* 5(7):341-348,
- [104] Conder JR (1982) Peak Distortion in Chromatography, Part 2: Kinetically Controlled Factors, *JHRC&CC Critical Review* 5(8):397-403
- [105] Hinshaw J (2009) Pinning Down Tailing Peaks *LCGC North America*, 27(3):232-244, <http://www.chromatographyonline.com/pinning-down-tailing-peaks0>.
- [105] TableCurve 2D, (2002) Automated curve Fitting and Equation discovery: Version 5.01 For windows; User's Manual, SYSTAT, Richmond ca.
- [107] Price GJ, Shillcock IM (2002) Inverse gas chromatography study of the thermodynamic behaviour of thermotropic low molar mass and polymeric liquid crystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4:5307-5316,
- [108] Isaacs NS (1987) *Physical Organic Chemistry*, Longman Scientific and Technical – Wiley, New York.
- [109] Neel AJ, Hilton MJ, Sigman MS, Toste MS (2017) Exploiting non-covalent π interactions for catalyst design, *Nature* 543:637-646
- [110] Steinmann SN, Mo Y, Corminboeuf C (2011) How do electron localization functions describe π -electron delocalization?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13(46):20584-20592, <https://dx.doi.org/10.1039/c1cp21055f> (Electronic supplementary information (esi) – see: doi:10.1039/c1cp21055f.
- [111] Lee L-H (1992) Molecular bonding mechanism for solid adhesion, *J. Adhesion* 37:187-204,

-
- [112] Gutmann V (1976) Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents, *Electrochim. Acta* 21:661-670
- [113] Erol I, Cakar F, Ocak H, Cankurtaran H, Cankurtaran Ö, Bilgin-Eran B, Karaman F (2015) Thermodynamic and surface characterisation of 4-[4-((S)-citronellyloxy)-benzoyloxy]benzoic acid thermotropic liquid crystal, *Liq. Cryst.* 43(1):142-151
- [114] Ocak H, Mutlu-Yanic S, Cakar F, Bilgin-Eran B, Guzeller D, Karaman F, Cankurtaran Ö (2016) A study of the thermodynamical interactions with solvents and surface characterisation of liquid crystalline 5-((S)-3,7-dimethyloctyloxy)-2-[[[4-(dodecyloxy)-phenyl]imino]-methyl]phenol by inverse gas chromatography, *J. Mol. Liq.*, 223:861-867,
- [115] Sesigur F, Sakar D, Yasa-Sahin O, Ocak H, Cankurtaran Ö, Bilgin-Eran B, Karaman F (2012) Thermodynamic and surface characterisation of (S)-5-dodecyloxy-2-[[[4-(2-methylbutoxy)phenyl]imino]methethyl]phenol thermotropic liquid crystal by inverse gas chromatography, *Liq. Cryst.*, 39(1):87-97,
- [116] Yazici O, Ocak H, Yasa-Sahin O, Sakar D, Cankurtaran Ö, Karaman F, Bilgin-Eran B (2012) Investigation of acid–base and surface characteristics of a thermotropic semifluorinated salicylaldimine liquid crystal by inverse gas chromatography, *Liq. Cryst.*, 39(12):1421-1426.

VII Wykaz publikacji autora

Związane z rozprawą:

1. Grajek H, Witkiewicz Z, Purchała M, Drzewiński W (2016) Liquid crystals as stationary phases in chromatography, *Chromatographia*, 79:1217–1245; doi:10.1007/s10337-016-3154-5
2. Grajek H, Purchała M (2017) An Attempt to Chromatographic Determination of Acceptor-Donor Properties of Liquid Crystals, *J. Chrom. Sep. Tech.* 8: 383; doi:10.4172/2157-7064.1000383
3. Purchała M, Grajek H, Witkiewicz Z, Szala M, Kalus K (2020) Chromatographic determination of the free energy of adsorption and absorption characteristic of 4-(trans-4'-n-alkylcyclohexyl) benzoates, *J. Chrom. A* (2020) 1622: 461120; doi:10.1016/j.chroma.2020.461120
4. Grajek H, Purchała M (2021) Chromatographic study of electron acceptor–donor properties of 4-(trans-4'-n-alkylcyclohexyl) benzoates, *J. Chrom. A* 21461: 461994; 10.1016/j.chroma.2021.461994

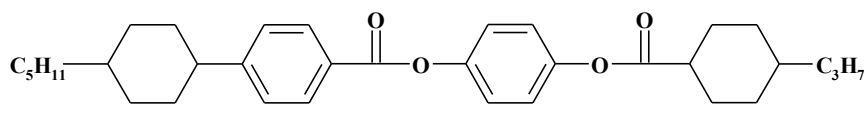
Inne:

1. Grajek H, Farczak Ł, Wawer T, Jabłoński P, Purchała M (2015) The characteristic of the adsorption and energetic properties of the oxidised and reduced Graphene *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna* 20:214-223; ISSN 2392-1765
2. Jonik J, Purchała M, Grajek H (2016) Methods of synthesis and testing properties of Graphene, *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna* 21:110-117; ISSN 2392-1765
3. Grajek H, Jonik J, Rutkowski L, Purchała M, Wawer T (2018) The optimisation of chromatographic conditions for the determination of acceptor-donor properties of graphene oxide and reduced graphene oxide, *Acta Innovations*, 26:5-20; 10.32933/ActaInnovations.26.1
4. Grajek H, Jonik J, Witkiewicz Z, Wawer T, Purchała M (2020) Applications of Graphene and Its Derivatives in Chemical Analysis, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 50:445-471; 10.1080/10408347.2019.1653165

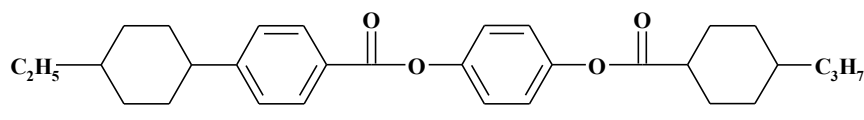
VIII Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska została poświęcona badaniom właściwości elektrodonorowo-akceptorowych (EDA) ciekłych kryształów metodą inwersyjnej chromatografii gazowej i składa się z dwóch części: teoretycznej i doświadczalnej. Na początku przedstawiono teorię dotyczącą ciekłokrystalicznych faz stacjonarnych (CKFS), ich właściwości oraz zastosowań. Znaczną część przeglądu literaturowego poświęcono charakterystyce ciekłych kryształów stosowanych jako fazy stacjonarne w podziałowej chromatografii gazowej, w tym w szczególności do rozdzielania różnych grup analitów. W tej części skupiono się także na oddziaływaniach niespecyficznych i specyficznych molekuł analitów z cząsteczkami ciekłych kryształów tworzących CKFS. Następnie przedstawiono główne cele pracy, których realizację opisano w części doświadczalnej, po krótkiej prezentacji stosowanych technik badawczych. Jako CKFS badano:

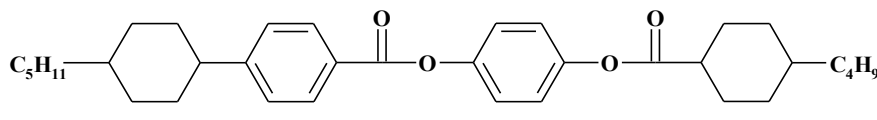
a. CK1: 4-(4-trans-pentylocykloheksylo)benzoesan 4'-(4-trans-propylocyklohekanoiloksy)fenylu



b. CK2: 4-(4-trans-etylocykloheksylo)benzoesan 4'-(4-trans-propylocyklohekanoiloksy)fenylu



c. CK3: 4-(4-trans-pentylocykloheksylo)benzoesan 4'-(4-trans-butylocyklohekanoiloksy)fenylu



które udostępnił profesor Roman Dąbrowski.

W pracy przedstawiono wyniki badań techniką magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), modelowania techniką quantitative structure-activity relationships (QSAR) oraz inwersyjnej chromatografii gazowej. W badaniach chromatograficznych skoncentrowano się na wyznaczeniu czasów retencji dla warunków idealnej liniowej chromatografii. W pracy wykazano, że dla tych warunków chromatografowania

substancji testujących CKFS zniekształcenie pików zależy tylko od siły oddziaływań niespecyficznych i specyficznych tych substancji z molekułami badanych ciekłych kryształów. Przedstawiona w pracy koncepcja charakteryzowania właściwości CKFS:

1. niespecyficznych – na podstawie wartości γ_{ads}^{vdW} i γ_{dis}^{vdW} ;
2. oraz elektro-donorowo-akceptorowych (EDA) – na podstawie wartości ilorazów $\frac{K_A}{K_D}$ dla CKFS nie jest jednak w żaden sposób sprzeczna z podstawowymi zasadami chemii, i może być z powodzeniem wykorzystana do jednoznacznego rozróżnienia właściwości EDA badanych CKFS.

Ostatnie rozdziały części doświadczalnej zawierają dyskusję na temat właściwości EDA badanych ciekłych kryształów będących w fazie krystalicznej i po raz pierwszy na świecie w mesofazach: smektycznej B i nematycznej. Do części doświadczalnej dołączono podsumowanie i wnioski. Ostatnimi elementami rozprawy są wykaz literatury (116 pozycji), z której korzystano zarówno podczas pisania części teoretycznej, jak i dyskusji na temat wyników badań oraz lista prac opublikowanych w trakcie realizacji pracy doktorskiej.

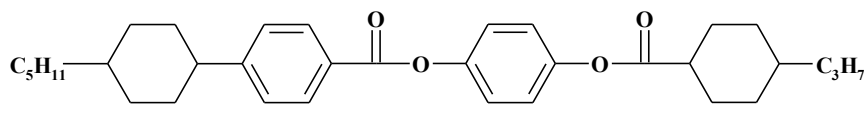
Investigation of the electron-donor-acceptor properties of liquid crystals by inverse gas chromatography

(title of the dissertation)

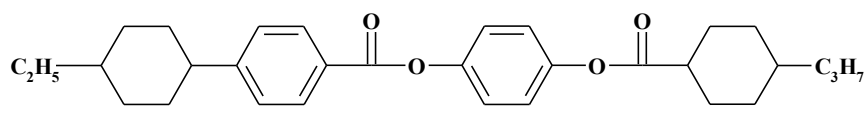
Summary

I devoted my doctoral dissertation entitled ‘Investigation of the electron-donor-acceptor properties of liquid crystals by inverse gas chromatography’ to studying the electron-donor-acceptor (EDA) properties of liquid crystals by inverse gas chromatography. It consists of two parts, i.e., theoretical and experimental. First, the theory of liquid crystal stationary phases (LCSPs), their properties and applications were presented. Much of the literature review is devoted to the characterization of liquid crystals used as stationary phases in partition gas chromatography, particularly for separating different analyte groups. This section also focuses on the interactions of non-specific and specific analyte molecules with the liquid crystal molecules that make up LCSPs. Then, the main objectives of the work were presented, the implementation of which was described in the experimental part, after a short presentation of the research techniques used. As the LCSPs, the following liquid crystals were investigated:

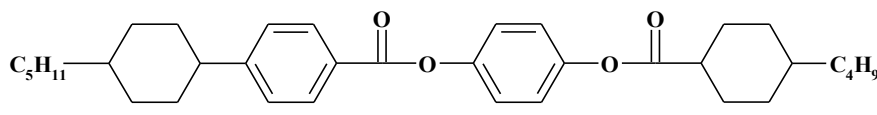
- a. LC1:[4-(4-trans-propylcyclohexanecarbonyl)oxyphenyl]4'-(4-trans-pentylcyclohexyl)-benzoate



- b. LC2:[4-(4-trans-propylcyclohexanecarbonyl)oxyphenyl]4'-(4-trans-entylcyclohexyl)-benzoate



- c. LC3:[4-(4-trans-butylcyclohexanecarbonyl)oxyphenyl]4'-(4-trans-pentylcyclohexyl)-benzoate



which were made available by professor Roman Dąbrowski.

My doctoral dissertation also consists the research results employing nuclear magnetic resonance (NMR), quantitative structure-activity relationships (QSAR)

modelling and inverse gas chromatography. In the chromatographic analysis, the focus was on determining the retention times for the conditions of ideal linear chromatography. The paper shows that for these chromatographic conditions of the LCSP testing substances, the distortion of the peaks depends only on the strength of non-specific and specific interactions of these substances with the molecules of the tested liquid crystals. The concept of characterizing the properties of CKFS presented in work:

1. non-specific – based on the γ_{ads}^{vdW} and γ_{dis}^{vdW} values;
2. and electron-donor-acceptor (EDA) – based on the $\frac{K_A}{K_D}$ values for LCSPs, which, however, do not contradict the basic principles of chemistry and can be successfully used to distinguish the EDA properties of the tested LCSPs clearly.

The last chapters of the experimental section contain a discussion of the EDA properties of the studied liquid crystals in the crystalline phase and, for the first time in the world, in the smectic B and nematic mesophases. A summary and conclusions are attached to the experimental part. The last elements of the dissertation are the list of literature (116 items) employed both when writing the theoretical part and discussing the research results and the list of works published during the implementation of the doctoral dissertation.