

ПРИМЕНЕНИЕ ПАРОФАЗНОЙ ОСМОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Тихова В.Д., Фадеева В.П., Дерябина Ю.М.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН,
630090 Новосибирск, пр.акад. Лаврентьева, 9
tikhova@nioch.nsc.ru

За последнее время возрос интерес к быстрым и точным методам измерения среднечисленной молекулярной массы полимеров, и в частности - олигомеров. Кроме таких распространенных методов, как криоскопический, эбулиоскопический, химический (по концентрации концевых групп), получил развитие метод, основанный на измерении тепловых эффектов конденсации, называемый методом парофазной осмометрии. Парофазная осмометрия применима для определения молекулярных масс растворимых полимеров вплоть до 20000. Этот метод важен для определения молекулярной массы не только полимеров, но и веществ, термически нестойких, имеющих слишком малую упругость пара или не образующих стабильных молекулярных ионов, в результате чего нельзя использовать масс-спектрометрию.

Парофазная осмометрия основана на законе Рауля, согласно которому в идеальном растворе парциальное давление пара каждого компонента пропорционально его мольной доле. Парофазные осмометры состоят из двух частей: термоизолированной измерительной камеры и электронного записывающего устройства. В термоизолированной камере находится растворитель в равновесии со своим паром и два термистора, являющиеся частью мостика Уинстона. На термисторы навешиваются капли раствора и чистого растворителя. Значение давления пара раствора ниже, чем аналогичное значение для чистого растворителя. Следовательно, на капле раствора происходит конденсация паров чистого растворителя до тех пор, пока разница не будет компенсирована. При достижении равновесия измеряется разница температур термисторов, которая пропорциональна количеству частиц раствора или молекулярной концентрации раствора. Таким образом, возможно определение концентрации раствора, либо молекулярной массы растворенного вещества при известной концентрации раствора.

На практике прибор калибруют для определенного растворителя, температуры, термистора с помощью вещества известного молекулярного веса (например, бензила или нафталина) при нескольких концентрациях. На результаты парофазной осмометрии оказывают влияние такие факторы, как размер капли, летучесть растворенного вещества и процессы, лимитируемые диффузией.

Парофазный осмометр КНАУЭР К-7000, оснащенный универсальными термисторами, позволяет проводить измерения в разнообразных растворителях, от воды до ДМСО, в диапазоне температур от 30 до 130°C. Минимальные определяемые концентрации в наиболее часто используемых растворителях составляют 0.003 моль/кг (в хлороформе), 0.005 моль/кг (в воде, ДМСО, ацетоне).

Методом парофазной осмометрии был проведен анализ молекулярной массы различных олигомерных бис(арилимино)-пиридиновых лигандов, полученных поликонденсацией 2,6-диацетилпиридина и арилдиаминов и используемых в синтезе комплексов дихлорида железа(II), являющихся постметаллоценовыми каталитическими системами арилиминного типа. Показано хорошее совпадение с рассчитанными величинами молекулярной массы синтезированных лигандов. Расхождение между рассчитанными и найденными значениями составляет 0.2-2.6 % отн.