

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СОРБЕНТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЬЮ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ-МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЙ ДОПАНТ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г.В. Кувшинов, Л.О. Монахов, А.С. Семейкин, А.А. Батракова, О.И. Койфман

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, пр. Шереметевский, 7, 153000

E-mail: gmkuvv@gmail.com, monaxov95@mail.ru, semeikin.aleksandr@yandex.ru, a.ukhova@yandex.ru, oik@isuct.ru

*По известным методикам синтезированы 4-(2-Гидроксиэтокси)-4'-формилазобензол (ГЭОФАБ) и μ -оксодимер железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина (μ -ОТМТАР-Fe), на основе которых приготовлены смеси для обращенной газовой хроматографии, содержащие 1, 3 и 15% μ -ОТМТАР-Fe от массы ГЭОФАБ. Изучены мезоморфные свойства полученных смесей и определены температуры фазовых переходов, соответствующие переходам смеси из кристаллической в нематическую или смектическую и из нематической в изотропную фазу. Полученные смеси использовались в качестве пропитки широкопористого адсорбента Хроматон N-AW, который выступал как твердый носитель в газовой хроматографическом эксперименте.*

Методом обращенной газовой хроматографии изучена сорбция ряда органических соединений: электронодонорных изомеров метилпиридинов и диметилпиридинов, изомеров слабополярных ксилолов и ряда энантиомеров. Рассчитаны удельные удерживаемые объемы сорбатов. Рассмотрен механизм распределения сорбатов в слое ГЭОФАБ и рассчитаны коэффициенты активности распределения. Обсуждается влияние строения, изомерии, межмолекулярных взаимодействий, концентрации μ -ОТМТАР-Fe на сорбционные особенности сорбатов. Получены данные по аналитическим свойствам приготовленных стационарных фаз, а именно рассчитаны показатели числа теоретических тарелок и высоты эквивалентной теоретической тарелке, являющиеся мерой эффективности и производительности стационарной фазы. Рассчитаны факторы разделения как структурных и оптических изомеров, так и близкокипящих углеводородов различного строения. Показано влияние концентрации макроциклического допанта на способность колонки к разделению сорбатов. Экспериментально установлено, что все приготовленные хроматографические колонки проявляют достаточно высокую селективность по отношению к близкокипящим структурным изомерам и умеренную селективность по отношению к энантиомерам. В заключении обоснован выбор оптимальной концентрации μ -ОТМТАР-Fe в связи с использованным ЖК и дана рекомендация для использования данных стационарных фаз в единой системе химического анализа.

Ключевые слова: жидкий кристалл, газовая хроматография, сорбент, сорбат, стационарная фаза, макроцикл

FEATURES OF SORPTION REDISTRIBUTION OF VOLATILE ORGANIC SUBSTANCES ON SORBENTS MODIFIED WITH A LIQUID CRYSTAL-MACROCYCLIC DOPANT MIXTURE AT DIFFERENT CONCENTRATIONS UNDER REVERSE GAS CHROMATOGRAPHY CONDITIONS

G.V. Kuvshinov, L.O. Monakhov, A.S. Semeikin, A.A. Batrakova, O.I. Koifman

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Sheremetevsky Ave., 7, 153000

E-mail: gmkuvv@gmail.com, monaxov95@mail.ru, semeikin.aleksandr@yandex.ru, a.ukhova@yandex.ru, oik@isuct.ru

*4-(2-Hydroxyethoxy)-4'-formylazobenzene (GEOFAB) and μ -oxodimer of iron 2,8,12,18-tetramethyl-3,7,13,17-tetra-*n*-amylporphine (μ -OTMTAP-Fe) synthesized by known methods. Based on them, mixtures for reverse gas chromatography were prepared containing 1, 3, and 15% μ -OTMTAP-Fe by weight of GEOFAB. The mesomorphic properties of the resulting mixtures were studied and the phase transition temperatures corresponding to the transitions of the mixture from the crystalline to the nematic or smectic and from the nematic to the isotropic phase were determined. The resulting mixtures were used as an impregnation of the Chromaton N-AW wide-pore adsorbent, which acted as a solid carrier in a gas chromatographic experiment.*

The sorption of a number of organic compounds, such as electron-donating isomers of methylpyridines and dimethylpyridines, isomers of weakly polar xylenes, and a number of enantiomers, has been studied by inverted gas chromatography. The specific retained volumes of sorbates were calculated. The mechanism of sorbate distribution in the GEOFAB layer is considered, and distribution activity coefficients are calculated. The influence of the structure, isomerism, intermolecular interactions, and the concentration of μ -OTMTAP-Fe on the sorption features of sorbates is discussed. Data were obtained on the analytical properties of the prepared stationary phases, namely, the number of theoretical plates and the height of the equivalent theoretical plate were calculated, which are a measure of the efficiency and productivity of the stationary phase. The separation factors of both structural and optical isomers and low-boiling hydrocarbons of various structures were calculated. The effect of the macrocyclic dopant concentration on the column's ability to separate sorbates was shown. It has been experimentally established that all prepared chromatographic columns exhibit a sufficiently high selectivity with respect to close-boiling structural isomers and moderate selectivity with respect to enantiomers. In conclusion, the choice of the optimal concentration of μ -OTMTAP-Fe in connection with the LC used is substantiated and a recommendation is given for using these stationary phases in a unified system of chemical analysis.

Key words: liquid crystal, gas chromatography, sorbent, sorbate, stationary phase, macrocycle

Для цитирования:

Кувшинов Г.В., Монахов Л.О., Семейкин А.С., Батракова А.А., Койфман О.И. Особенности сорбционного перераспределения летучих органических веществ на сорбентах, модифицированных смесью жидкий кристалл-макроциклический допант при различных концентрациях в условиях обращенной газовой хроматографии. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 3. С. 123–133. DOI: 10.6060/R CJ.2023673.17.

For citation:

Kuvshinov G.V., Monakhov L.O., Semeikin A.S., Batrakova A.A., Koifman O.I. Features of sorption redistribution of volatile organic substances on sorbents modified with a liquid crystal-macrocyclic dopant mixture at different concentrations under reverse gas chromatography conditions. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 3. P. 123–133. DOI: 10.6060/R CJ.2023673.17.

ВВЕДЕНИЕ

Современная газовая хроматография (ГХ) представляет собой один из наиболее мощных, достаточно простых и продуктивных методов анализа в аналитической химии. Метод ГХ позволяет проводить анализ и идентификацию самых разнообразных соединений, среди которых эфирные и пищевые масла [1], различные лекарственные препараты, как рифабутин [2], продукты крекинга нефти [3–5], продукты питания [6, 7], питьевая вода [8]. С помощью метода ГХ возможно исследовать параметры выдыхаемого воздуха для целей неинвазивной диагностики рака легких [9], определять присутствие органических соединений в воде [10], а также проводить анализ экстрактов различных растений [11].

Газовая хроматография – это метод не только анализа и разделения химических соединений, но и метод исследования адсорбционных явлений на поверхности неподвижной фазы; т. е. в данном случае объектом исследования является сама стационарная фаза [12, 13]. Это так называемое неаналитическое применение ГХ. Основой применения неаналитической газовой хроматографии является анализ параметров сорбционного равновесия, диффузионных характеристик, изучение неидеальности газовых смесей, кинетики химических реакций, определение констант равновесия и комплексообразования, а также определение термодинамических и иных физико-химических свойств газов, жидкостей и твердых тел [14, 15].

Основную роль в ГХ играет выбор неподвижной фазы, а именно выбор адсорбента и модификатора адсорбента. Выбор адсорбента зависит от результатов и целей, которые стоят перед исследователями, а также от свойств разделяемых соединений – полярности, химической активности, молекулярной массы и др. Применяемые адсорбенты должны быть высокоселективными, высокопроизводительными, способные реагировать на тонкие различия в молекулярной структуре исследуемых соединений. Одним из путей достижения высокой селективности в ГХ является модификация простых адсорбентов активными соединениями, например, жидкими кристаллами (ЖК), а также различного рода металлокомплексами [16, 17]. Такие неподвижные фазы на основе ЖК и металлокомплексов показали высокие результаты по разделению как структурных изомеров, так и соединений, относящихся к разным классам, но имеющие близкие температуры кипения [18, 19]. Применение подобных стационарных фаз обуславливается специфическими и неспецифическими взаимодействиями модификатора с сорбатами, образованием супрамолекулярных ансамблей и комплексообразованием.

Поэтому использование подобных систем в качестве неподвижных фаз для газовой хроматографии позволяет резко повысить структурную селективность сорбентов по сравнению с известными жидкими и твердыми стационарными фазами, а также дает возможность для применения в обращенной газовой хроматографии и других различных металлокомплексов порфирина или фталоцианина или смесей на их основе.

Говоря о металлокомплексах, то их применение в ГХ вызывает интерес благодаря наличию атома металла в структуре соединения.

Внимание привлекают μ -X-димерные комплексы железа с тетрапиррольными макроциклическими лигандами общей формулой $[\text{FeP}^2(\mu\text{X})\text{FeP}^2]$,

где $\text{P}(\text{')}^2$ – порфириновый, фталоцианиновый или порфиразиновый дианион, X – атом неметалла (O, N, C), связывающий две структурно эквивалентные или неэквивалентные части [20], которые являются перспективными катализаторами окисления алканов и ароматических соединений, донорами кислорода [21].

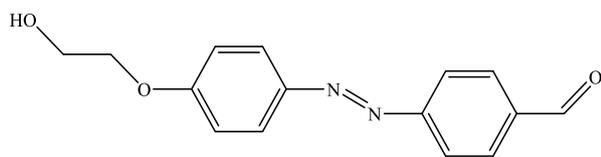
Подобные структуры позволяют не только реализовывать механизмы адсорбции и распределения на поверхности адсорбента, но и обладают способностью к комплексообразованию. Образование аксиальных комплексов в процессе сорбции вносит определенный вклад в результат эксперимента и может сильно повлиять на селективные свойства приготовленной неподвижной фазы.

Однако, для более широкой реализации механизмов сорбции имеет смысл приготовления смешанных стационарных фаз, включающие, например, матрицу ЖК и распределенный в ней макрокомплекс, где осуществляются взаимодействия по типу «гость-хозяин» и подобные системы [22].

Исходя из вышесказанного, целью данной работы явилось изучение сорбционных, термодинамических и селективных свойств приготовленных стационарных фаз на основе 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-формилазобензол (ГЭОФАБ) – μ -оксодимер железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина (μ -ОТМТАР-Fe) и выявление различий и закономерностей в сорбционном перераспределении сорбатов в зависимости от содержания макроциклической (μ -ОТМТАР-Fe) добавки в условиях ГХ.

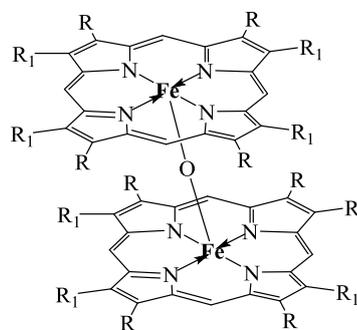
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-(2-Гидроксиэтокси)-4'-формилазобензол (рис. 1, а) и μ -оксодимер железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина (рис. 1, б) синтезировали по известным методикам [23, 24].



С 125 N 146 I (°C)

а



где R = -C₅H₁₁, R₁ = -CH₃

б

Рис. 1. Структурные формулы используемых соединений: а – 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-формилазобензол, б – μ -оксодимер железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина

МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ
ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО
ЭКСПЕРИМЕНТА

Для газохроматографического эксперимента в качестве носителя использовался диатомитовый широкопористый адсорбент Хроматон N-AW (ООО «ХромЛаб»). В качестве сорбатов использовали ряд органических соединений – диметилпиридины (лутидины), метилпиридины (пиколины), п- и м-ксилолы, а также ряд энантиомеров – (2S,3S)-(+)-2,3-бутандиол, (2R,3R)-(-)-2,3-бутандиол, (+)- α -пинен, (-)- α -пинен, (S)-(+)-лимонен, (S)-(-)-лимонен, (1S,2R,5S)-(+)-ментол, (1R,2S,5R)-(-)-ментол. Все сорбаты и сопутствующие реактивы для синтеза и газохроматографического эксперимента приобретались у компании Aldrich. Газохроматографический эксперимент проводили на газовом хроматографе Shimadzu GC-2014 с высокочувствительным пламенно-ионизационным детектором, обеспечивающим регистрацию ионизационного тока в интервале температур от 0 до 400 °С.

МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА

Исследование мезоморфных свойств синтезированных соединений, а также смесей на их основе проводили методом поляризационной термомикроскопии на микроскопе Polar.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СОРБЕНТА

Адсорбент готовили известным способом. Навеску ЖК и макроцикла растворяли в хлороформе. После чего в раствор добавлялся твердый носитель, и смесь упаривали на водяной бане при постоянном перемешивании до полного испарения растворителя. Для удаления следов хлороформа готовый сорбент сушили 24 часа в вакуумном шкафу при 40 °С и остаточном давлении 2-5 мм. рт. ст. Колонку длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм, предварительно промытую ацетоном, при помощи водоструйного вакуумного насоса и механического вибратора заполняли приготовленным сорбентом и кондиционировали в токе гелия в течение 6 ч при температуре 160 °С. Характеристики приготовленных стационарных фазы представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики приготовленной стационарной фазы

Состав сорбента	Твердый носитель и неподвижная фаза в колонке, г	Масса неподвижной фазы в колонке, г	Процент μ -ОТМАР-Fe от массы неподвижной фазы, %
Хроматон N-AW/ГЭОФАБ/ μ -ОТМАР-Fe	3,26	0,325	1
	3,51	0,351	5
	3,50	0,282	15

РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН
АДСОРБЦИИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Первичной расчетной информацией для получения термодинамических параметров растворения немезогенов по данным газохроматографического эксперимента служили величины удельных удерживаемых объемов – V_g (м³/кг) сорбатов на исследуемых мезогенах, которые вычисляли по известному выражению:

$$V_g^T = \frac{(\tau_R - \tau_M) \cdot j_3^2 \cdot F_{Pa,Tc}}{W_s} \quad (1)$$

где τ_R и τ_M – время удерживания сорбата и несорбирующегося вещества, соответственно, ч; W_s – масса адсорбента, кг; $F_{Pa,Tc}$ – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки при температуре колонки, T_c и атмосферном давлении P_a , м³/ч; j – фактор коррекции на сжимаемость газовой фазы Джеймса и Мартина:

$$j_3^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \quad (2)$$

где: P_0 – атмосферное давление, кПа; P_i – давление на входе в колонку, кПа.

$$F_{P,Tc} = j_3^2 \cdot F_{Pa,Ta} \quad (3)$$

где: $F_{P,Tc}$ – объемная скорость (м³/ч) газа-носителя на выходе из колонки в момент определения.

Исходя из этого:

$$V_g^T = \frac{(\tau_R - \tau_M) \cdot F_{P,Tc}}{W_s} \quad (4)$$

Из полученных значений V_g были рассчитаны коэффициенты активности γ^∞ немезоморфных веществ при бесконечном разбавлении:

$$\ln \gamma^\infty = \ln \frac{RT}{V_g P_2^0 M_1} - \frac{P_2^0 B_{22}}{RT} \quad (5)$$

где: P_2^0 – давление насыщенного пара сорбата при температуре колонки T , M_1 – молекулярная масса мезогена, B_{22} – второй вириальный коэффициент немезогена.

Высоту теоретических тарелок рассчитывали по уравнению:

$$N = \frac{L}{N} \quad (6)$$

где: L – длина колонки, мм; N – число теоретических тарелок.

Факторы разделения для различных изомеров определяли, как отношение их приведенных времен удерживания:

$$\alpha_{1,2} = \frac{\tau_{R1}}{\tau_{R2}} \quad (7)$$

τ_{R1} и τ_{R2} – приведенные времена удерживания пар сорбатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЗОМОРФНЫХ СВОЙСТВ ПРИГОТОВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ

Поляризационная микроскопия была использована для определения температур просветления систем ЖК – макрогетероцикл, являющихся мерой термостабильности мезофазы, при различных концентрациях допантов.

В табл. 2 приведены температурные характеристики фазовых переходов смесей на основе ЖК и μ -ОТМТАР-Fe, а также текстуры определенных фазовых переходов.

Мезоморфные свойства чистых ЖК были

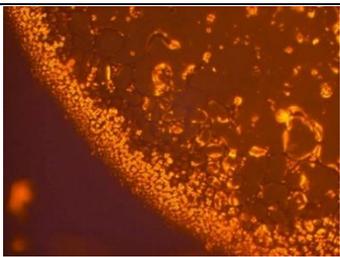
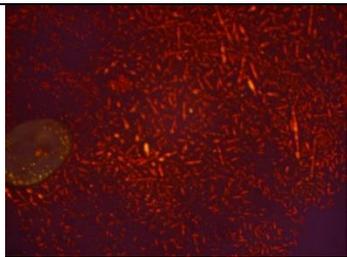
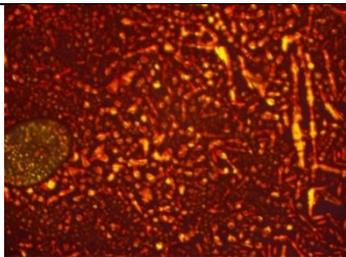
изучены ранее. Однако добавление μ -ОТМТАР-Fe дает интересные результаты. В первую очередь концентрация добавки выбиралась таким образом, чтобы не дестабилизировать мезофазу.

Следует отметить, что возникающие мезофазы в приведенных смесях являются достаточно термически стабильными. Это может быть обусловлено возникновением водородных связей, специфических взаимодействий и взаимодействий между ЖК и μ -ОТМТАР-Fe, а также образованием супрамолекулярных цепочечных структур.

Отличительной особенностью всех систем, допированных μ -ОТМТАР-Fe является агломерация образующихся структур либо из нематической либо из изотропной фазы в виде палочкообразных систем. Эта зона является частью смектической фазы и на наш взгляд способна положительно повлиять на способность к сорбционному перераспределению сорбатов в данном температурном интервале в условиях обращенной газовой хроматографии.

Таблица 2

Температуры фазовых переходов ($^{\circ}\text{C}$, $\pm 0,1$) смесей ГЭОФАБ и μ -ОТМТАР-Fe при различных концентрациях μ -ОТМТАР-Fe

ГЭОФАБ+1% μ -ОТМТАР-Fe	ГЭОФАБ+5% μ -ОТМТАР-Fe	ГЭОФАБ+15% μ -ОТМТАР-Fe
С 127 N 145 I	С 132 N 144 I	С 137 N 144 I
		
Фазовый переход смеси из изотропно-жидкого состояния в нематическую фазу	Фазовый переход смеси из нематической фазы в смектическую	Фазовый переход смеси из нематической фазы в смектическую

СОРБЦИОННОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБАТОВ НА ИССЛЕДУЕМЫХ СИСТЕМАХ

Методом газо-мезофазной хроматографии изучено сорбционное перераспределение из газовой фазы ряда органических соединений разных классов, имеющих разную полярность и разную способность к межмолекулярным взаимодействиям, сорбентами на основе смесей Хроматон N-AW/ГЭОФАБ/ μ -ОТМТАР-Fe с различным содержанием μ -ОТМТАР-Fe. Содержание макроциклической добавки и состав сорбента приведены выше в таблице 1. В результате эксперимента получен ряд данных по удельным удерживаемым объемам V_g при различных температурах колонки, которые соответствуют различным фазам ЖК (кристаллической, нематической, изотропной). Значения удель-

ных удерживаемых объемов сорбатов приведены в табл. 3 и 4.

Анализ экспериментальных данных показывает на достаточно существенные различия в сорбционной активности, как между структурными изомерами и энантиомерами, так и при изменении концентрации макроциклического допанта. Из приведенных данных видно увеличение сорбционной активности на стационарной фазе с 15% содержанием макроциклического допанта. Это связано, очевидно, с более сильным взаимодействием сорбатов именно с μ -ОТМТАР-Fe нежели с ЖК. Сорбаты, особенно те, которые имеют в составе гетероатом, могут проявлять способность к аксиальному комплексообразованию. Остальные сорбаты, вероятно, образуют прочные водородные связи с молекулой μ -ОТМТАР-Fe.

Таблица 3

Удельные удерживаемые объемы структурных изомеров (см³/г) при различной температуре колонок (°С)

Неподвижная фаза	Температура колонки, °С	Сорбаты (t _{кп} , °С)								
		2,3-лутидин (161.2)	2,6-лутидин (144.0)	3,4-лутидин (179.1)	3,5-лутидин (172.2)	2-пиколин (128.0)	3-пиколин (144.0)	4-пиколин (145.4)	м-ксилол (139.1)	п-ксилол (138.3)
ГЭОФАБ+1% μ-ОТМТАР-Fe	115	34,53	15,98	74,75	53,74	13,79	23,44	26,07	5,28	5,17
	120	33,39	15,41	69,35	49,90	13,11	22,02	24,29	5,20	5,06
	138	19,14	9,27	38,18	28,05	8,05	13,16	14,37	3,70	3,65
	140	18,16	8,82	36,35	26,69	7,76	12,72	13,85	3,56	3,53
	145	16,41	8,04	32,20	23,83	6,98	11,35	12,37	3,33	3,25
ГЭОФАБ+5% μ-ОТМТАР-Fe	115	25,96	11,46	59,17	41,06	9,96	17,06	18,95	3,18	3,11
	120	33,96	15,18	71,74	51,18	13,05	22,34	24,75	4,30	4,20
	138	18,95	8,87	38,51	28,17	7,61	12,81	14,09	3,08	3,01
	140	18,25	8,55	36,70	27,38	7,23	12,12	13,35	2,94	2,90
	145	16,08	7,66	32,18	23,66	6,56	10,87	12,12	2,83	2,79
ГЭОФАБ+15% μ-ОТМТАР-Fe	115	115,13	65,31	255,10	179,22	55,31	85,90	95,85	40,22	40,30
	120	106,32	60,60	209,56	154,87	51,34	75,55	82,20	35,07	34,93
	138	141,88	78,01	268,92	200,02	67,06	100,73	109,11	41,24	40,75
	140	114,52	65,43	212,56	161,00	56,19	83,26	89,32	38,48	37,90
	145	104,51	60,25	192,35	146,15	52,42	77,35	82,43	38,25	37,91
150	81,42	48,54	150,85	114,72	42,74	62,52	65,88	33,10	32,69	

Таблица 4

Удельные удерживаемые объемы оптических изомеров (см³/г) при различной температуре колонок (°С)

Неподвижная фаза	Температура колонки, °С	Сорбаты (t _{кп} , °С)							
		(2S,3S)-(+)- 2,3-бутандиол (180.0)	(2R,3R)-(-)- 2,3-бутандиол (180.7)	(S)-(+)-лимонен (175.0)	(S)-(-)-лимонен (175.0)	(+)-α-пинен (155)	(-)-α-пинен (155)	(1S,2R,5S)-(+)- ментол	(1R,2S,5R)-(-)- ментол
ГЭОФАБ+1% μ-ОТМТАР-Fe	115	32,12	32,40	7,58	7,47	3,04	3,04	54,01	54,66
	120	30,58	30,59	7,27	7,18	2,97	3,01	52,31	49,53
	138	16,40	16,38	4,83	4,85	2,28	2,26	29,60	29,79
	140	16,03	16,09	4,63	4,69	2,21	2,20	27,79	28,09
	145	15,10	15,06	4,30	4,31	2,09	2,06	24,83	25,06
ГЭОФАБ+5% μ-ОТМТАР-Fe	115	22,37	22,01	4,35	4,21	1,62	1,65	54,54	55,12
	120	29,16	29,61	5,21	5,40	2,13	2,19	47,14	47,70
	138	16,95	16,83	4,09	4,09	1,77	1,77	26,77	27,16
	140	16,17	16,26	3,97	3,82	1,75	1,78	25,49	25,53
	145	14,45	14,49	3,75	3,75	1,76	1,78	21,87	21,04
150	12,57	12,42	3,43	3,43	1,66	1,70	18,78	17,89	
ГЭОФАБ+15% μ-ОТМТАР-Fe	115	187,07	184,17	68,46	68,26	41,56	41,51	244,59	248,75
	120	118,27	118,12	48,96	49,07	31,27	31,26	255,96	260,77
	138	134,90	134,53	56,74	56,54	32,02	32,05	274,82	286,11
	140	115,31	115,47	51,46	51,84	30,20	29,96	262,35	258,24
	145	102,53	102,32	54,15	54,01	31,47	31,30	260,54	257,71
150	88,09	87,64	47,87	48,02	28,85	28,82	217,73	210,92	

Таблица 5

Коэффициенты активности сорбатов, γ^∞

Система	Фаза	Температура, °С	Коэффициенты активности сорбатов, γ^∞									
			2,3-лутидин	2,6-лутидин	3,4-лутидин	3,5-лутидин	2-пиколин	3-пиколин	4-пиколин	М-КСИЛОЛ	П-КСИЛОЛ	
ГЭОФАБ+1% μ -ОТМТАР-Fe	С	115	13,82	17,73	11,03	12,31	13,41	12,20	10,85	44,60	45,52	
		120	12,25	15,92	10,10	11,30	12,33	11,27	10,11	39,53	40,57	
	N	138	12,80	16,36	10,62	11,81	12,83	11,74	10,66	35,23	35,78	
		140	12,79	16,37	10,54	11,74	12,71	11,56	10,52	34,91	35,32	
	I	145	12,42	15,90	10,35	11,48	12,61	11,48	10,45	33,30	34,24	
		150	12,55	16,07	10,48	11,62	12,67	11,51	10,53	32,71	33,44	
ГЭОФАБ+5% μ -ОТМТАР-Fe	С	115	17,77	23,91	13,48	15,58	17,94	16,22	14,44	71,65	73,07	
		120	11,65	15,62	9,44	10,65	11,98	10,74	9,60	46,18	47,25	
	N	138	12,50	16,55	10,18	11,37	13,12	11,65	10,51	40,88	41,96	
		140	12,31	16,34	10,09	11,07	13,19	11,73	10,56	40,97	41,54	
	I	145	12,26	16,13	10,02	11,18	12,96	11,58	10,31	37,90	38,57	
		150	12,53	16,44	10,26	11,35	12,80	11,50	10,42	36,68	37,41	
ГЭОФАБ+15% μ -ОТМТАР-Fe	С	115	4,77	4,85	3,84	4,33	3,62	3,69	3,27	6,37	6,33	
		120	2,70	2,84	2,35	2,56	2,21	2,31	2,10	4,12	4,13	
	N	138	1,32	1,47	1,15	1,27	1,16	1,16	1,06	2,39	2,42	
		140	1,42	1,55	1,27	1,37	1,23	1,24	1,15	2,27	2,31	
	I	145	1,37	1,49	1,22	1,31	1,18	1,18	1,10	2,03	2,06	
		150	1,55	1,64	1,36	1,47	1,30	1,30	1,23	2,10	2,14	

Также следует отметить различия в удержании сорбатов в кристаллической и нематической фазах ЖК. В данном моменте реализуется переход от адсорбционного механизма к распределительному и сорбция сорбатов происходит легче за счет увеличения как межмолекулярных взаимодействий, так и подвижности сорбатов, распределенных непосредственно в матрице ЖК, по сравнению с твердой структурой кристаллической фазы.

Важную роль играет упорядоченность ЖК фазы. Так ориентационная упорядоченность ЖК фазы проявляется в стерическом ограничении сорбции некоторых сорбатов. Поэтому сильнее удерживаются более геометрически анизотропные 3,4-лутидин, 4-пиколин, п-ксилол, (1R,2S,5R)-(-)-ментол.

Для оценки особенностей растворения структурных изомеров в исследуемом мезоморфном растворителе проанализированы физико-химические показатели растворимости сорбатов – коэффициенты активности (табл. 5), показывающие особенности межмолекулярного взаимодействия растворенного вещества (сорбата) и растворителя (ЖК), а также тонкие различия в строении и химических свойствах молекул компонентов раствора.

Для всех исследуемых сорбатов наблюдается достаточно значительное положительное отклонение от закона Рауля ($\gamma^\infty > 1$) во всех фазах ЖК. Наличие положительного отклонения говорит о том, что молекулы сорбатов в растворе обладают повышенной энергией. Чем сильнее отклонение от идеальности в полученном растворе, тем выше γ^∞ и тем слабее сорбционная активность сорбатов. Это подтверждается сравнением данных по удельным удерживаемым объемам (табл. 3) и коэффициентам активности. Например, ксилолы, обладая высокими коэффициентами активности на стационарной фазе ГЭОФАБ+1% μ -ОТМТАР-Fe имеют достаточно низкие показатели удельных удерживаемых объемов, и, наоборот, на стационарной фазе ГЭОФАБ+15% μ -ОТМТАР-Fe ксилолы показывают невысокие положительные отклонения от закона Рауля, а сорбционная активность при этом значительно возросла. Также стоит отметить, что ксилолы имеют наибольшие показатели по коэффициентам активности при концентрации μ -ОТМТАР-Fe 1 и 5%. Вероятно, это связано с не-

большой концентрацией макрокомплекса на данных стационарных фазах, инертностью самих ксилолов и слабым межмолекулярным взаимодействием с ЖК, в результате чего давление над раствором увеличивается, и как итог наблюдается снижение сорбционной активности.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПРИГОТОВЛЕННЫХ СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ

Аналитические возможности стационарных

фаз оценивали по следующим показателям: число теоретических тарелок – N, высота теоретических тарелок – H, фактор разделения α , которые были получены при разделении как структурных и оптических изомеров, так и соединений, относящихся к разным классам, но с близкой температурой кипения. Перечисленные выше критерии оценки хроматографического разделения представлены в табл. 6 и 7.

Таблица 6

Максимальные значения числа теоретических тарелок и высот, эквивалентных теоретической тарелке сорбатов при различных температурах колонок

Сорбат/Система	Число теоретических тарелок, N, б/р	Высота теоретических тарелок, H, мм	Температура, °C	Число теоретических тарелок, N, б/р	Высота теоретических тарелок, H, мм	Температура, °C	Число теоретических тарелок, N, б/р	Высота теоретических тарелок, H, мм	Температура, °C
	ГЭОФАБ+1% μ -ОТМТАР-Fe			ГЭОФАБ+5% μ -ОТМТАР-Fe			ГЭОФАБ+15% μ -ОТМТАР-Fe		
2,3-лутидин	824,67	1,21	132	769,71	1,30	125	171,66	5,83	150
2,6-лутидин	669,49	1,49	143	626,47	1,60	140	179,59	5,57	150
3,4-лутидин	817,43	1,22	132	945,22	1,06	125	161,33	6,20	150
3,5-лутидин	894,51	1,12	129	895,60	1,12	125	165,71	6,03	150
2-николин	732,68	1,36	145	611,93	1,63	129	149,93	6,67	140
3-николин	800,31	1,25	132	749,03	1,34	125	149,20	6,70	145
4-николин	834,02	1,20	155	772,41	1,29	120	163,26	6,13	150
м-ксилол	307,69	3,25	135	304,12	3,29	129	217,55	4,60	150
п-ксилол	461,72	2,17	129	314,56	3,18	129	216,11	4,63	145
(2S,3S)-(+)-2,3-бутандиол	692,57	1,44	129	640,48	1,56	143	151,63	6,59	135
(2R,3R)-(-)-2,3-бутандиол	700,03	1,43	129	650,13	1,54	143	148,54	6,73	132
(S)-(+)-лимонен	504,44	1,98	150	531,83	1,88	129	217,53	4,60	150
(S)-(-)-лимонен	633,44	1,58	129	513,96	1,95	140	212,46	4,71	150
(+)- α -пинен	334,08	2,99	135	261,08	3,83	129	211,70	4,72	145
(-)- α -пинен	326,62	3,06	132	276,76	3,61	125	206,47	4,84	140
(+)-Ментол	819,75	1,22	129	712,08	1,40	150	574,48	1,74	150
(-)-Ментол	647,56	1,54	132	916,04	1,09	150	239,42	4,18	150

Таблица 7

Максимальные значения факторов разделения

Сорбаты ($t_{кип}$, °C)	$\alpha(t, °C)$		
	ГЭОФАБ+1% μ -ОТМТАР-Fe	ГЭОФАБ+5% μ -ОТМТАР-Fe	ГЭОФАБ+15% μ -ОТМТАР-Fe
3,4-лутидин (179.1) – 3,5-лутидин (172.2)	1,44 (100)	1,47 (100)	1,42 (100)
4-николин (145.4) – 3-николин (144.0)	1,12 (110)	1,13 (145)	1,10 (130)
3-николин (144.0) – 2,6-лутидин (144.0)	1,47 (115)	1,51 (143)	1,32 (100)
м-ксилол (139.1) – п-ксилол (138.4)	1,06 (129)	1,04 (143)	1,02 (140)
3-николин (144.0) – п-ксилол (138.4)	5,00 (100)	5,79 (100)	2,60 (130)
3-николин (144.0) – м-ксилол (139.1)	4,89 (100)	5,74 (100)	2,58 (130)
2,6-лутидин (144.0) – п-ксилол (138.4)	3,36 (129)	4,00 (100)	2,04 (130)
(2S,3S)-(+)-бутандиол (180.0) – (2R,3R)-(-)-2,3-бутандиол (180.7)	1,04 (100)	1,05 (100)	1,01 (100)
(+)- α -пинен (155.0) – (-)- α -пинен (155.0)	1,03 (143)	1,03 (120)	1,01 (140)
(S)-(+)-лимонен (175.0) – (S)-(-)-лимонен (175.0)	1,13 (129)	1,04 (140)	1,004 (135)
(1R,2S,5R)-(-)-ментол – (1S,2R,5S)-(+)-ментол	1,09 (129)	1,06 (150)	1,04 (135)

Анализ табл. 6 показывает, что эффективность и производительность представленных стационарных фаз, состоящих из супрамолекулярного ЖК и макроциклического допанта, зависит, как от природы фаз ЖК, так и от структуры и концентрации макроцикла. Можно наблюдать, что максимальные значения числа теоретических тарелок соответствуют в большинстве случаев либо нематической фазе ЖК (1% μ -ОТМТАР-Fe) либо изотропной фазе (15% μ -ОТМТАР-Fe). Это говорит о том, что емкость кристаллической фазы ЖК с допантом значительно ниже, чем у мезофазы и изотропной жидкости. Этот факт связан с тем, что растворение сорбатов в стационарной фазе, находящейся в кристаллическом состоянии маловероятно и удерживание их осуществляется преимущественно адсорбционно, а емкость поверхностного слоя ограничена. При небольшой концентрации макроцикла, очевидно, основные взаимодействия сорбатов происходят с молекулами ЖК в нематической фазе, где наблюдается и упорядоченность, и подвижность молекул ЖК. При повышении концентрации макроцикла, акцент межмолекулярных взаимодействий смещается к взаимодействию с μ -ОТМТАР-Fe. Однако емкость изотропных и нематических фаз также различна, и несмотря на то, что при высокой концентрации макроцикла наблюдаются наибольшие значения числа теоретических тарелок для данной стационарной фазы, при сравнении с стационарной фазой, где концентрация допанта низкая, видно, что различия по числу теоретических тарелок достигает разницы в 5-7 раз.

При анализе максимальных значений факторов селективности (табл. 7) видно, что концентрация макрокомплекса оказывает значительное влияние на сорбционное поведение сорбатов в газовой хроматографии. Для большинства структурных изомеров наблюдаются стабильно высокие показатели фактора разделения, однако, для стационарной фазы с 5% содержанием μ -ОТМТАР-Fe характерно немного более сильное удерживание структурных изомеров. Например, 3,4- и 3,5-лутидины показывают наибольшую селективность именно на стационарной фазе ГЭОФАБ+5% μ -ОТМТАР-Fe. Аналогичное поведение сохраняется и для 3-, 4-пиколинов, 3-пиколина – 2,6-лутидина, 3-пиколина – п/м-ксилола. Такое поведение сорбатов, вероятно, связано с оптимальной концентрацией как ЖК, так и макрокомплекса в составе неподвижной фазы. 5% добавки μ -ОТМТАР-Fe уже хватает, чтобы оказать достаточное влияние на способность сорбатов к более хорошему разделению,

и одновременно такое количество макроцикла не перекрывает взаимодействия сорбатов с ЖК фазой. Т.е. можно предположить, что при данной концентрации в одинаковой степени происходит и образование мезогенных димеров или полимолекулярных ассоциатов за счет наличия активных групп на конце молекул ЖК, и образование аксиальных комплексов с μ -ОТМТАР-Fe. На стационарных фазах с другими концентрациями преобладает вклад в процесс сорбции либо ЖК (ГЭОФАБ+1% μ -ОТМТАР-Fe) либо μ -ОТМТАР-Fe. Также большое количество μ -ОТМТАР-Fe достаточно сильно сужает интервал существования мезофазы, что прямым образом сказывается на селективности данной стационарной фазы (ГЭОФАБ+15% μ -ОТМТАР-Fe).

Рассматривая сорбционное поведение энантиомеров, следует отметить, что данные пары сорбатов очень чувствительны к составу и химической активности неподвижной фазы. Из оптически активных изомеров можно выделить пары (S)-(+)-лимонен – (S)-(-)-лимонен и (1R,2S,5R)-(-)-ментол – (1S,2R,5S)-(+)-ментол, которые показали наибольшие значения факторов разделения ($\alpha=1,13$ и $1,09$ соответственно) на стационарной фазе ГЭОФАБ+1% μ -ОТМТАР-Fe при 129 °С. Вероятно, подобная энантиоселективность в большей степени обусловлена специфическими взаимодействиями с гидроксильными и альдегидными группами ЖК. Введение даже небольшого количества макрокомплекса μ -ОТМТАР-Fe (до 5%) снижает энантиоселективность, в отличие от структурной селективности, где стационарная фаза ГЭОФАБ+5% μ -ОТМТАР-Fe показывает лучшие результаты. Очевидно, что для качественного разделения энантиомеров необходим тщательный подбор концентраций компонентов стационарной фазы и, возможно, наличие хиральной мезофазы.

ВЫВОДЫ

Таким образом проведенное исследование позволило установить зависимость сорбционной активности смешанных стационарных фаз на основе смеси Хроматон N-AW/ГЭОФАБ/ μ -ОТМТАР-Fe от содержания μ -ОТМТАР-Fe. Показано, что все полученные неподвижные фазы обладают высокой селективностью при разделении ряда летучих органических веществ из газовой фазы, а добавление μ -ОТМТАР-Fe в размере 5% к ЖК обеспечивает наибольшую структурную селективность при разделении гетероароматических соединений и соединений разных классов.

Выявлено, что сорбционная емкость сорбентов различна и также зависит от мезоморфных

свойств ЖК и содержания μ -ОТМТАР-Fe, в результате чего появляется разница по числу теоретических тарелок до 5-7 раз, а значит, эффективность и производительность полученных неподвижных фаз будет сильно различаться.

В общем виде полученные сорбенты проявили себя как универсальные изомерселективные сорбенты по отношению к структурным изомерам и некоторым оптически активным изомерам и могут быть рекомендованы для использования в единой системе химического анализа.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), соглашение № 22-73-00057 и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Pizarro C., Rodríguez-Tecedor S., Pérez-del-Notario N., Gozález-Sáiz J.M. J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. N 3. P. 518–523. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.11.045.
- Анишакова А.В., Конохов В.Ю. Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 2. с. 187–191. (Anshakova A. V., Konukhov V. Y. Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. V. 90. N 2. P. 209–213. DOI:10.1134/s1070427217020082).
- Mottaleb M.A., Usenco S., O'Donnell J.G., Ramirez A.J., Brooks B.W., Chambliss C.K. J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. N 5. P. 815–823. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.11.072.
- Ghasemi E., Sillanpää M., Najafi N.M. J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. N 3. P. 380–386. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.12.005.
- Демидова Ю.В., Демидов П.А., Потехин В.В. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 30–34. DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6548. (Demidova Yu.V., Demidov P.A., Potekhin V.V. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 5. P. 30–34).
- Reis M.G., dos Reis M.M., Leath S., Stelwagen K. J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. N 2. P. 316–323. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.11.011.
- Portolés T., Pitarch E., López F.J., Hernández F. J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. N 2. P. 303–315. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.11.010.
- Gorbunov I.S., Gubal' A.R., Ganeev A.A., Rodinkov O.V., Kartsova L.A., Bessonova E.A. Journal of Analytical Chemistry. 2019. V. 74. N 11. P. 1148–1158. DOI:10.1134/s1061934819110042.
- Груздев И.В., Кондратёнок Б.М., Лю-Лян-Мин Е.И. Аналитика и контроль. 2020. Т. 24. № 2. С. 142–151. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.2.006. (Gruzdev I.V., Kondratenok B.M., Lyu-Lyan-Min E.I. Analitika i kontrol' [Analytics and Control]. 2020. V. 24. N 2. P. 142–151).
- Wang Y., Jin H.-Y., Ma S.-C., Lu J., Lin R.-C. Determination of 195 pesticide residues in Chinese herbs by gas chromatography–mass spectrometry using analyte protectants, J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. N 2. P. 334–342. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.11.036.
- Mohammadi-Jam S., Waters K.E. Inverse gas chromatography applications: A review. Adv. Colloid Interface Sci. 2014. V. 212. P. 21–44. DOI:10.1016/j.cis.2014.07.002.
- Belyakova L.D., Buryak A.K., Larionov O.G. Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2013. V. 49. N 6. P. 605–626. DOI: 10.1134/S2070205113060026.
- Laub R.J., Pescok R.L. Physico-chemical applications of gas chromatography. New York: John Wiley & Sons Inc. 1978. 321 p.
- Ocak H., Sakar D., Cakar F., Cankurtaran O., Eran B.B., Kataran F. Liq. Cryst. 2008. V. 35. N 2. P. 1351–1358. DOI: 10.1080/02678290802607691.
- Witkiewicz Z., Oszczudowski J., Repelewicz M. J. Chromatogr. A. 2005. V. 1062. N 2. P. 155–174. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.11.042.
- Кувшинов Г.В., Суwegeин А.В., Баканов М.О., Маслов А.В. Российский химический журнал. 2020. Т. 64. № 1. С. 78–85. DOI:10.6060/rcj.2020641.8. Kuvshinov. G.V., Surovegin, A.V., Bakanov. M.O., Maslov, A.V. Ros. Khim. Zh. 2020. V. 64. N 1. P. 78–85.
- Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Novikov I.V., Alexandriysky V.V., Koifman O.I. J. Chromatogr. Sep. Tech. 2016. V. 7. N 1. P. 314–321. DOI: 10.4172/2157-7064.1000314.
- Онучак Л.А., Тугарёва Д.А., Капралова Т.С., Кураева Ю.Г., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 587–594. DOI: 10.7868/S0044185615060157 (Onuchak L.A., Tugareva D.A., Kapralova T.S., Kuraeva Yu.G., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. N 6. P. 944–950. 10.1134/S2070205115060155).
- Kienast A., Galich L., Murray K.S., Moubaraki B., Lazarev G., Cashion J.D., Homborg H. J. of Porphyrins and Phthalocyanines. 1997. V. 1. N 2. P. 141–157. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1409(199704)1:2<141::AID-JPP18>3.0.CO;2-M.
- Sorokin A.B. Chemical Reviews. 2013. V. 113. N 10. P. 8152–8191. DOI: 10.1021/cr4000072.
- Копытин К.А., Выков Е.С., Sinkov I.Yu., Onuchak L.A. Liq. Cryst. and their Appl. 2018. V. 18. N 4. P. 6–15. DOI: 10.18083/LCAppl.2018.4.6.
- Кувшинова С.А., Завьялов А.В., Койфман О.И., Александринский В.В., Бурмистров В.А. Журн. орг. хим. 2004. Т. 40. № 8. С. 1161–1164 (Kuvshinova S.A., Zav'yalov A.V., Koifman O.I., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A. Russ. J. Org. Chem. 2004. V. 40. N 8. P. 1113–1116. DOI: 10.1023/B:RUJO.0000045889.46816.0b).
- Colomban C., Kudrik E.V., Tyurin D.V., Albriex F., Nefedov S.E., Afanasiev P., Sorokin A.B. Dalton Transactions. 2015. V. 44. N 5. P. 2240–2251. DOI: 10.1039/C4DT03207A.

Поступила в редакцию (Received) 29.04.2023
Принята к опубликованию (Accepted) 17.09.2023