
Научная статья

УДК 543.544.33:544.25

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ДИАТОМИТОВОГО АДСОРБЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СМЕСЬЮ 4-(2-ГИДРОКСИЭТОКСИ)-4'-ФОРМИЛАЗОБЕНЗОЛА И μ -ОКСОДИМЕРА ЖЕЛЕЗА 2,8,12,18-ТЕТРАМЕТИЛ-3,7,13,17-ТЕТРА-*Н*-АМИЛПОРФИНА В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г. В. Кувшинов^{1*}, Л. О. Монахов¹, А. С. Семейкин¹, А. А. Батракова¹, О. И. Койфман^{1,2,3}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²НИИ макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия

³Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

И Н Ф О Р М А Ц И Я

А Н Н О Т А Ц И Я

История статьи:

Поступила 23.09.2022

Одобрена 12.12.2022

Принята 26.12.2022

Ключевые слова:

газовая хроматография, адсорбент, жидкий кристалл, порфиразинат, сорбаты, удельный удерживаемый объем, теплота сорбции

Методом обращенной газовой хроматографии изучена сорбция паров из газовой фазы ряда соединений на поверхности широкопористого адсорбента Хроматон N-AW, модифицированного смесью, состоящей из мезогенного 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-формилазобензола и μ -оксодимера железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*Н*-амилпорфина. В качестве сорбатов выбраны электронодонорные изомеры метилпиридинов и диметилпиридинов, изомеры слабополярных ксилолов и ряд энантиомеров. Рассчитаны удельные удерживаемые объемы сорбатов, показаны энтальпийные и энтропийные вклады в процесс сорбции, а также изучены аналитические свойства полученной стационарной фазы. Обсуждается влияние температуры и химической природы сорбатов на термодинамические характеристики сорбции. Рассчитаны факторы разделения как структурных и оптических изомеров, так и близкокипящих углеводородов различного строения. Рассматривается влияние обоих компонентов смеси на процесс сорбции – образование супрамолекулярных ансамблей со специфическими взаимодействиями и возможное комплексообразование с μ -оксодимером железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*Н*-амилпорфина. Экспериментально установлено, что сорбент на основе предложенной смеси проявляет высокую селективность по отношению к близкокипящим соединениям различной природы, недостигнутую для немодифицированного адсорбента. Сделан вывод о том, что применение представленных модификаторов в газовой хроматографии дает возможность для изучения новых стационарных фаз на основе подобных смесей с применением макроциклов различной структуры и природы, перспективных с точки зрения как структурной, так и хиральной газовой хроматографии.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.1.16

Для цитирования:

Кувшинов Г. В., Монахов Л. О., Семейкин А. С., Батракова А. А., Койфман О. И. Термодинамические и селективные свойства диатомитового адсорбента, модифицированного смесью 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-формилазобензола и μ -оксодимера железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*Н*-амилпорфина в условиях обращенной газовой хроматографии // Жидк. крист. и их практич. использ. 2023. Т. 23, № 1. С. 16–27.

*Адрес для переписки: gmkuvv@gmail.com

© Кувшинов Г. В., Монахов Л. О., Семейкин А. С., Батракова А. А., Койфман О. И., 2023

Original Article

THERMODYNAMIC AND SELECTIVE PROPERTIES OF DIATOMITE ADSORBENT MODIFIED BY THE MIXTURE OF 4-(2-HYDROXYETHOXY)-4'-FORMYLZOBENZENE AND IRON μ -OXODIMER OF 2,8,12,18-TETRAMETHYL-3,7,13,17-TETRA-N-AMYL PORPHIN UNDER CONDITIONS OF INVERTED GAS CHROMATOGRAPHY

G. V. Kuvshinov^{1*}, L. O. Monakhov¹, A. S. Semeikin¹, A. A. Batrakova¹, O. I. Koifman^{1,2,3}

¹Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, Russia

²Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo, Russia

³Institute of Chemistry of Solutions, G. A. Krestov Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 23 September 2022

Approved 12 December 2022

Accepted 26 December 2022

Key words:

gas chromatography,
adsorbent,
liquid crystal,
porphyrazinate, sorbates,
specific retention volume,
heat of sorption

The sorption of vapors from a gas phase of a number of compounds on the surface of wide-pore adsorbent Chromaton N-AW modified with the mixture of mesogenic 4-(2-hydroxyethoxy)-4'-formylazobenzene and iron μ -oxodimer of 2,8,12,18-tetramethyl-3,7,13,17-tetra-n-amylporphin has been studied. Electron-donating isomers of methylpyridines and dimethylpyridines, isomers of weakly polar xylenes, and a number of enantiomers were selected as sorbates. The specific retained volumes of these sorbates were calculated and the enthalpy and entropy contributions to sorption process were estimated. The analytical properties of the resulting stationary phase have been studied. The effect of temperature and chemical nature of the sorbates on the sorption thermodynamic characteristics is discussed. The separation factors of both structural and optical isomers as well as low-boiling hydrocarbons of various structures have been calculated. The influence of both components of the mixture on the sorption process is considered. One should note the formation of supramolecular ensembles with specific interactions and the possible complex formation with iron μ -oxodimer of 2,8,12,18-tetramethyl-3,7,13,17-tetra-n-amylporphin. It has been experimentally established that the sorbent based on the studied mixture exhibits high selectivity with respect to low-boiling compounds of various nature, which is unattainable for an unmodified adsorbent. It can be concluded that the application of the studied modifier in gas chromatography makes it possible to develop new stationary phases based on similar mixtures. The use of macrocycles of various structures and natures is promising from the point of view of both structural and chiral gas chromatography.

DOI:

10.18083/LCappl.2023.1.16

For citation:

Kuvshinov G. V., Monakhov L. O., Semeikin A. S., Batrakova A. A., Koifman O. I. Thermodynamic and selective properties of diatomite adsorbent modified by the mixture of 4-(2-hydroxyethoxy)-4'-formylazobenzene and iron μ -oxodimer of 2,8,12,18-tetramethyl-3,7,13,17-tetra-n-amylporphin under conditions of inverted gas chromatography. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (1), 16–27 (in Russ.).

*Correspondence address: gmkuvv@gmail.com

© Kuvshinov G. V., Monakhov L. O., Semeikin A. S., Batrakova A. A., Koifman O. I., 2023

Введение

На современном этапе развития научно-технического прогресса метод газовой хроматографии находит широкое применение в различных областях промышленности как достаточно простой, доступный, производительный и надежный метод количественного анализа. Метод газовой хроматографии позволяет анализировать широкий спектр соединений, среди которых – продукты крекинга нефти [1–2], вредные вещества в рабочих зонах промышленных предприятий [3], сигаретный дым [4], масла различного происхождения, продукты питания [5, 6], вино [7], биологически важные растения [8], а также природная и питьевая вода [9]. С помощью газовой хроматографии возможно решение самых разнообразных задач различной сложности. Однако непосредственно результат газохроматографического анализа напрямую зависит от свойств хроматографических колонок, а точнее находящихся в них сорбентов. Сорбенты для газовой хроматографии представляют собой твердую фазу (носитель) с нанесенным модификатором. Свойства многих стационарных фаз, которые используются в современном мире, представлены в специальной литературе [10, 11].

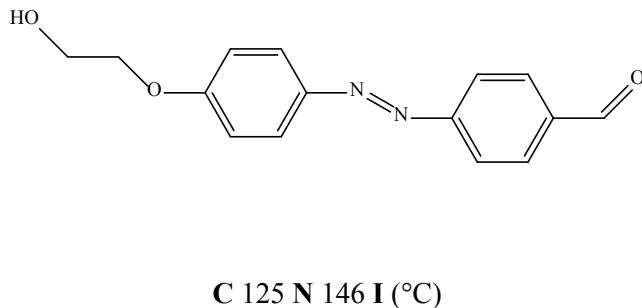
Вызывает интерес неаналитическое применение газовой хроматографии, которое позволяет установить связь между физико-химическими свойствами используемых сорбатов и адсорбентов с параметрами хроматографических зон. Основой применения неаналитической газовой хроматографии является анализ параметров сорбционного 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 [12, 13].

Для успешного применения метода газо-жидкостной хроматографии необходимо использование высокоселективных и высокопроизводительных неподвижных фаз, реагирующих на тонкие различия в молекулярной структуре исследуемых веществ. К числу таких фаз относятся жидкые кристаллы (ЖК) [14], а также различного рода металлокомплексы [15–17]. Так, за последние годы нами были изучены селективные и сорбционные свойства сорбентов, в которых в качестве стацио-

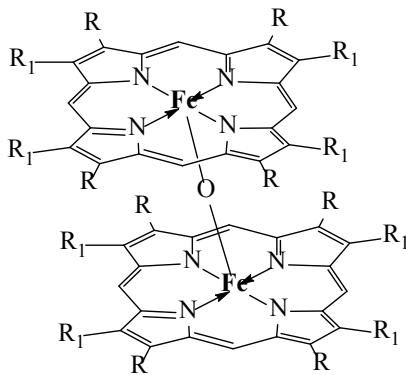
нарных фаз использовались ЖК-соединения, содержащие концевую гидроксильную группу в алифатическом терминальном заместителе [18], а также некоторые триароматические супрамолекулярные мезогены [19]. Также в качестве модификаторов стационарных фаз нами были использованы и макрогетероциклические соединения – *тетра(1',7',7'- trimетилбицикло-[2.2.1]гептено-[2',3'-*b*]-пиразино)-порфиразин* и его медный, никелевый и палладиевый комплексы, которые показали высокую структурную селективность и эффективность при разделении близкокипящих изомеров и сорбатов с близкими температурами кипения, но относящихся к разным классам [20]. Поэтому использование подобных систем в качестве неподвижных фаз для газовой хроматографии позволяет резко повысить структурную селективность сорбентов по сравнению с известными жидкими и ЖК стационарными фазами, а также дает возможность для применения в обращенной газовой хроматографии и других металлокомплексов порфирина или фталоцианина или смесей на их основе.

Интерес вызывают μ -Х-димерные комплексы железа с тетрапиррольными макроциклическими лигандами общей формулой $[FeP^2-(\mu X)FeP'^2]$, где $P(^2)$ – порфириновый, фталоцианиновый или порфиразиновый дианион, X – атом неметалла (O, N, C), связывающий две структурно эквивалентные или неэквивалентные части [21], которые являются перспективными катализаторами окисления алканов и ароматических соединений, донорами кислорода [22] и которые будут использованы в качестве модификатора стационарных фаз в газовой хроматографии впервые. Применение различного рода макрокомплексов обусловливается их способностью к специфическим взаимодействиям с сорбатами. Это могут быть как аксиальные комплексы, связанные через атом металла в порфириновом кольце [23], так и макросистемы, образованные по механизму гость-хозяин, так называемые системы включения [24]. Образование подобных структур и комплексов сильно влияет на разделяющую способность приготовленного адсорбента. Поэтому вызывает интерес разработка именно смешанных стационарных фазы, которые могут комбинировать различные механизмы сорбции сорбатов.

Таким образом, целью данной работы явилось экспериментальное изучение закономерностей адсорбции из газовой фазы определенных структурных и оптических изомеров на диатомитовом адсорбенте, впоследствии модифицированном смесью: 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-формилазобензол (ГЭОФАБ) – μ -оксодимер железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина (μ -ОТМТАР-Fe), а также определение изомерных селективных и термодинамических свойств



a



b

где $R = -C_5H_{11}$, $R_1 = -CH_3$

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

Fig. 1. Structural formulas of the compounds used: *a* – 4-(2-hydroxyethoxy)-4'-formylazobenzene, *b* – iron μ -oxodimer of 2,8,12,18-tetramethyl-3,7,13,17-tetra-*n*-amylporphine

Синтез объектов исследования

μ -Оксодимер железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина

Смесь 1,0 г (1,55 ммоль) 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина и 1,0 г (17,91 ммоль) порошка электролитического железа в 100 мл уксусной кислоты кипятили в течение 2 ч до полного перехода в железный комплекс. Контроль перехода осуществлялся методами ЭСП и ТСХ. Продукт охлаждали и после добавляли 100 мл метиленхлорида, осадок избытка железа отфильтровывали, промывали метиленхлоридом, а уксусную кислоту вымывали водой (2 раза по 500 мл), органический слой перемешивали не-

сколько часов со 100 мл 10 %-го раствора гидроксида калия, отделяли органический слой, промывали водой, высушивали раствор в метиленхлориде сульфатом натрия, отгоняли метиленхлорид до половины объема и проводили ТСХ по Al_2O_3 , собирая зону металлокомплекса серо-зеленого цвета. Элюат упаривали до небольшого объема, осаждали комплекс метанолом и отгоняли остаток метиленхлорида, выдерживали 24 ч в холодильнике, отфильтровывали осадок, промывали метанолом и высушивали при 70 °C на воздухе. Выход 950 мг (86,5 %). Rf (силуфол): 0,56 (бензол-метанол, 10:1). ЭСП λ_{max} , нм ($lg \epsilon$): 583 (4,27); 471 пл (4,45); 396 (5,33) (хлороформ). MS (MALDI-TOF) m/z : найдено: 701,324 [(M-O)/2]⁺; вычислено: 700,84.

4-(2-Гидроксиэтокси)-4'-формилазобензол

Смесь из 2,3 г (10 ммоль) 4-гидрокси-4'-формилазобензола, 0,81 г (10 ммоль) хлоргидрина этилена и 1,66 г (12 ммоль) карбоната калия в 150 мл ДФМА нагревали с обратным холодильником при интенсивном перемешивании в течение 4 ч. Горячую реакционную смесь заливали 400 мл ледяной воды до максимально возможного осаждения продукта, осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Затем осуществляли очистку колоночной хроматографией, заполненной Al_2O_3 (элюент хлороформ) и перекристаллизовывали из этанола. Выход: оранжево-красные кристаллы 2,5 г (92 %). Плавление при температуре 131,7 °C. Спектр ЯМР ^1H , δ, м.д.: 4,02 т (2H, HOCH_2); 4,16 т (2H, CH_2O); 7,07 д (2H, Ar- H^4); 7,93 д (2H, Ar- H^5); 8,00 с (4H, Ar- $\text{H}^{6,7}$); 10,08 с (1H, CH^8O). Спектр ^{13}C ЯМР, δ, м.д.: 61,25 (HOCH_2); 69,53 (CH_2OAr); 114,85 (C_4); 123,04 (C_5); 125,34 (C_6); 130,67 (C_7); 136,93 (C_{12}); 147,17 (C_{10}); 156,04 (C_{11}); 161,85 (C_{13}); 191,69 (C_8). Найдено, %: C 67,31; H 5,84; N 9,87. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Рассчитано, %: C 66,67; H 5,19; N 10,37.

Материалы и реагенты 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), *n*- и *m*-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. Сорбаты приобретались у компании *Aldrich* и обладают достаточной чистотой для газохроматографического анализа. Также для приготовление модифицированного сорбента использовался хлороформ от компании *Aldrich*.

Газохроматографический эксперимент проводили на газовом хроматографе *Shimadzu GC-2014* с высокочувствительным пламенно-ионизационным детектором, обеспечивающим ре-

гистрацию ионизационного тока в интервале температур от 0 до 400 °C. Хроматограф снабжен программным обеспечением *Shimadzu GC solution Chromatography Data System Version 2.4*. При помощи данного программного обеспечения в ходе эксперимента устанавливается и поддерживается с точностью $\pm 0,1$ °C температура колонки, испарителя и детектора, расход газа-носителя гелия с точностью 0,1 мл/мин и давление газа-носителя на входе и выходе из колонки с точностью 0,1 кПа, производится регистрация времени удерживания тестовых сорбатов в хроматографической колонке с точностью 0,1 с, а также расчет площади пика, высоты пика, отношения площади пика к его высоте и числа теоретических тарелок.

Для того чтобы условия эксперимента соответствовали предельному заполнению, а концентрация сорбата линейному участку изотермы адсорбции, в колонку вводили малые – не более 0,1 мкл – объемы сорбатов. Ввод проб в хроматографическую колонку осуществляли с помощью системы автоматического закола проб *Shimadzu AOC-20i* и прицелом *Shimadzu* объемом 10 мкл. «Мертвое время» удерживания определяли по пропану.

Приготовление сорбента

Необходимую навеску жидкокристаллического соединения и макрогоетероциклического вещества растворяли в хлороформе в конической колбе. Объем растворителя выбирался с условием дальнейшего полного погружения в него твердого носителя. В раствор добавляли известное количество твердого носителя и нагревали на водяной бане при перемешивании до полного испарения растворителя. Для удаления следов хлороформа готовый сорбент сушили 24 ч в вакуумном шкафу при 40 °C 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 °C. Характеристики стационарной фазы представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики приготовленной стационарной фазы

Table 1. Characteristics of the prepared stationary phase

Состав сорбента	Твердый носитель и неподвижная фаза в колонке, г	Масса неподвижной фазы в колонке, г
Хроматон N-AW/ГЭОФАБ/μ-ОТМТАР-Fe	3,50	0,28 (ГЭОФАБ – 0,175; μ-ОТМТАР-Fe – 0,105)

Расчет термодинамических характеристик адсорбции

Основной экспериментальной характеристикой удерживания сорбата в наполненных колонках являлся удельный объем удерживания V_g (см³/г)

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

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

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

где $P_i = P_o + \Delta P$, ΔP – избыточное давление на входе в колонку.

$$F_{\bar{P},Tc} = j_3^2 \cdot F_{Pa,Ta},$$

где $F_{P,Tc}$ – объемная скорость (см³ /мин) газоносителя на выходе из колонки в момент определения.

Исходя из этого:

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

При достаточно высоких температурах колонки и малых пробах изотерма адсорбции подчиняется закону Генри с константой адсорбционного равновесия K_1 . Хроматографические пики становятся симметричными, а времена и объемы удерживания, соответствующие максимумам пиков, перестают зависеть от величины пробы. Изучая зависимость их от температуры, можно вычислить изостерическую теплоту адсорбции при предельно малом заполнении поверхности.

Связь V_g^T и K_1 дается следующим уравнением:

$$V_g^T = K_1 RT,$$

где $R = 62,363$ мм рт. ст. л/моль градус.

Можно выразить стандартное изменение дифференциальной свободной энергии адсорбата ΔG^0 через K_1 :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_1.$$

Здесь и далее $R = 1,987$ кал/моль·град. Тогда можно приближенно принять, что стандартное изменение дифференциальной энталпии адсорбата ΔH^0 равно изостерической теплоте адсорбции при нулевом заполнении:

$$\Delta H^0 = \Delta H_1 = -Q_1.$$

Подставляем эти выражения для ΔG^0 и ΔH^0 в уравнение Гиббса – Гельмогольца:

$$\frac{\partial \frac{\Delta G^0}{T}}{\partial \frac{1}{T}} = \Delta H^0.$$

Получаем формулу для вычисления изостерической теплоты адсорбции при нулевом заполнении Q_1 из удерживаемых объемов для нулевой пробы:

$$\frac{d \ln K_1}{d \frac{1}{T}} = \frac{d \ln \frac{V_g^T}{T}}{d \frac{1}{T}} = \frac{Q_1}{R}.$$

Интегрируя при допущении независимости Q_1 от T , находим следующую расчетную формулу:

$$\ln \frac{V_g^T}{T} = \frac{Q_1}{R} \cdot \frac{1}{T} + B, \\ \lg \frac{V_g^T}{T} = \frac{Q_1}{2,303 \cdot 1,987} \cdot \frac{1}{T} + B' = \frac{Q_1}{4,576} \cdot \frac{1}{T} + B',$$

где B и B' – константы интегрирования.

Таким образом, чтобы вычислить теплоту адсорбции при нулевом заполнении, нужно измерить удерживаемые объемы для нулевой пробы при нескольких температурах и построить график зависимости $\lg \frac{V_g^T}{T}$ от $\frac{1}{T}$.

В нешироком диапазоне температур эта зависимость практически линейна, и теплоту адсорбции в кал/моль можно вычислить из тангенса угла наклона уравнения.

Более точный расчет производится методом наименьших квадратов по формуле:

$$y = ax + b,$$

где $y = \lg \frac{V_g^T}{T}$, $x = \frac{1}{T}$, $a = \frac{\Delta S^0}{4,576} + \lg 62,363$, $b = -\frac{\Delta H^0}{4,576} = \frac{Q_1}{4,576}$, ΔS^0 – стандартное изменение дифференциальной энтропии адсорбата.

Коэффициенты a и b и дисперсии вычисляются по следующим формулам:

$$b = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x}) y_i}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2},$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}.$$

Здесь $\bar{y} = \frac{\sum_i y_i}{n}$, $\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n}$, n – число измерений, y_i – экспериментальная величина.

Результаты и их обсуждение

Сорбционные и термодинамические свойства

Методом газо-адсорбционной хроматографии изучена сорбция из газовой фазы органических соединений, относящихся к разным классам, имеющих различную полярность и способных к проявлению различных типов межмолекулярных взаимодействий, сорбентом Хроматон N-AW/ГЭОФАБ / μ -ОТМТАР-Fe. На основании экспериментальных данных рассчитаны удельные удерживаемые объемы V_g сорбатов при различных температурах колонки, соответствующих существованию кристаллической, нематической и изотропной фазам ЖК. (табл. 2).

Таблица 2. Удельные удерживаемые объемы сорбатов (см³/г) при различной температуре колонки (°C)

Table 2. Specific retention volumes of sorbates (cm³/g) at different column temperatures (°C)

Сорбаты (t _{кип} , °C)	100	120	130	135	140	145	150	155	160
2,3-лутидин (161,2)	115,13	106,32	148,81	141,88	114,52	104,51	81,42	68,32	49,05
2,4-лутидин (158,4)	113,17	103,87	145,36	136,94	109,71	98,59	76,89	64,32	46,31
2,5-лутидин (157,0)	101,55	95,18	132,70	125,20	101,61	92,30	72,22	60,46	43,78
2,6-лутидин (144,0)	65,31	60,60	81,11	78,01	65,43	60,25	48,54	41,61	31,32
3,4-лутидин (179,1)	255,10	209,56	292,18	268,92	212,56	192,35	150,85	124,38	87,70
3,5-лутидин (172,2)	179,22	154,87	216,98	200,02	161,00	146,15	114,72	95,15	67,88
2-пиколин (128,0)	55,31	51,34	67,50	67,06	56,19	52,42	42,74	36,93	29,66
3-пиколин (144,0)	85,90	75,55	103,69	100,73	83,26	77,35	62,52	54,00	42,04
4-пиколин (145,4)	95,85	82,20	113,65	109,11	89,32	82,43	65,88	56,74	44,36
<i>m</i> -ксилол (139,1)	40,22	35,07	40,18	41,24	38,48	38,25	33,10	29,57	24,81
<i>n</i> -ксилол (138,3)	40,30	34,93	39,84	40,75	37,90	37,91	32,69	29,17	24,57
(S)-(+)-лимонен (175,0)	68,46	48,96	53,63	56,74	51,46	54,15	47,87	39,31	33,42
(S)-(-)-лимонен (175,0)	68,26	49,07	53,84	56,54	51,84	54,01	48,02	39,23	33,36
(+)- α -пинен (155)	41,56	31,27	31,15	32,02	30,20	31,47	28,85	24,87	21,76
(-)- α -пинен (155)	41,51	31,26	31,02	32,05	29,96	31,30	28,82	24,79	21,75
(2S,3S)-(+)-2,3-бутандиол (180,0)	187,07	118,27	141,82	134,90	115,31	102,53	88,09	62,95	48,23
(2R,3R)-(-)-2,3-бутандиол (180,7)	184,17	118,12	142,14	134,53	115,47	102,32	87,64	63,28	47,44
(1S,2R,5S)-(+)-ментол	244,59	255,96	295,09	274,82	262,35	260,54	217,73	152,72	125,03
(1R,2S,5R)-(-)-ментол	248,75	260,77	292,03	286,11	258,24	257,71	210,92	147,21	118,26

В ряду диметилпиридинов (лутидинов) наиболее сильное удерживание и наибольшие удельные удерживаемые объемы наблюдаются у 3,4-лутидина. Это объясняется его строением, где метильные заместители максимально удалены от атома азота. Этот фактор позволяет 3,4-лутидину образовывать аксиальные комплексы с макроциклами, а также специфически взаимодействовать с концевыми группами жидкокристаллического донанта. 2,6-Диметилтиридин, напротив, показывает наименьшие значения величин удерживания. Это также связано с его пространственным строением и стерическими ограничениями.

В ряду метилпиридинов (пиколинов) наблюдается схожая картина. Наиболее сорбционно активным изомером является 4-пиколин, обладающий наибольшими удельными удерживаемыми объемами в данном ряду. Это также связано с максимальным отдалением метильного заместителя от атома азота. Среди энантиомеров не наблюдается явно выраженных преобладаний по величинам удерживания. Это может быть связано с особенно-

стями строения самих изомеров, а именно с отсутствием в структуре гетероатома, способного к комплексообразованию с порфиризовыми молекулами. В общем виде при повышении температуры наблюдается ослабление межмолекулярных взаимодействий между сорбентом и сорбатом. За счет уменьшение специфических и неспецифических взаимодействий с ростом температуры величины удельного удерживаемого объема всех исследуемых сорбатов постепенно снижаются.

Стоит также отметить и вклад жидкокристаллической добавки в процесс удерживания. Как следует из табл. 2, при температурах 130–140 °C для всех исследуемых сорбатов наблюдается некое повышение сорбционной активности. Как правило, это связано с фазовым переходом ГЭОФАБ из кристаллической фазы в нематическую с образованием определенных структур. Данное состояние ЖК характеризуется повышенной анизотропией свойств, а следовательно, и повышением показателей по удельным удерживаемым объемам.

Таблица 3. Термодинамические характеристики адсорбции сорбатов в температурном интервале 100–165 °C

Table 3. Thermodynamic adsorption characteristics of the sorbates within temperature range of 100–165 °C

Сорбаты	ΔH^θ , кДж/моль 100–165 °C	ΔS^θ , Дж/(моль·К) 100–165 °C	ΔG^θ , кДж/моль 140 °C
2,3-лутидин (161,2)	−18,86	−91,38	18,88
2,4-лутидин (158,4)	−19,97	−94,44	19,03
2,5-лутидин (157,0)	−18,81	−92,23	19,28
2,6-лутидин (144,0)	−16,61	−90,34	20,70
3,4-лутидин (179,1)	−23,30	−96,97	16,75
3,5-лутидин (172,2)	−21,34	−94,53	17,70
2-пиколин (128,0)	−14,71	−86,82	21,15
3-пиколин (144,0)	−16,27	−87,43	19,84
4-пиколин (145,4)	−17,63	−90,16	19,60
<i>m</i> -ксилол (139,1)	−11,03	−80,60	22,26
<i>n</i> -ксилол (138,3)	−11,34	−81,44	22,30
(<i>S</i>)-(+) -лимонен (175,0)	−15,05	−87,65	21,15
(<i>S</i>)-(−) -лимонен (175,0)	−15,03	−87,61	21,15
(+)- α -пинен (155,0)	−14,48	−90,37	22,84
(−)- α -пинен (155,0)	−14,52	−90,49	22,85
(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-(+) -2,3-бутандиол (180,0)	−28,76	−115,14	18,80
(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-(−) -2,3-бутандиол (180,7)	−28,63	−114,86	18,81
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)-(+) -ментол	−15,20	−75,72	16,07
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-(−) -ментол	−16,77	−79,61	16,11

Полученные величины удельного удерживаемого объема гетероароматических и ароматических углеводородов в системе газ-ГЭОФАБ/μ-ОТМТАР-Fe напрямую коррелируют с термодинамическими показателями процесса сорбции (табл. 3). ΔH^0 и ΔS^0 представляют собой изменения дифференциальных энталпий и энтропий соответственно. Величины ΔH^0 и ΔS^0 всех адсорбатов отрицательны, а изменения дифференциальных свободных энергий ΔG^0 – положительны. Стандартное изменение дифференциальной энталпии адсорбата ΔH^0 представляет собой изостерическую теплоту адсорбции при нулевом заполнении (Q_1). Как следует из полученных термодинамических показателей, теплота адсорбции носит положительный характер, и, как следствие, процесс сорбции на поверхности диатомитового адсорбента, модифицированного ГЭОФАБ/μ-ОТМТАР-Fe, происходит с выделением теплоты и является экзотермическим.

Рассматривая абсолютные величины, можно увидеть, что достаточно сильно преобладают электронодонорные изомеры лутидина над, например, слабополярными ксилолами (табл. 3). Это говорит о том, что в системе адсорбат–адсорбент возникают сильные межмолекулярные взаимодействия, вызванные наличием полярных групп в молекулах сорбатов и атома металла в макрогетероциклическом донанте. В результате этого совокупность

описанных факторов благоприятно влияет на свободную энергию комплексообразования.

При рассмотрении термодинамических характеристик сорбции энантиомеров видно, что наибольшими по абсолютной величине значениями дифференциальной энталпии и энтропии адсорбата обладают бутандиолы. По-видимому, это связано с достаточно сильным взаимодействием полярных групп –ОН как с ЖК-матрицей, так и с макроциклической добавкой. Вполне вероятно, что в данном случае имеют место быть сильные специфические взаимодействия с образованием водородных связей в системе ЖК–адсорбат. Известно, что ЖК-молекулы могут образовывать супрамолекулярные ансамбли с множественным наличием водородных связей, что в итоге могло повлиять на повышение энталпийного и энтропийного вкладов в механизм сорбции.

Аналитические свойства сорбента

Аналитические возможности приготовленного адсорбента оценивали по способности к разделению как структурных и хиральных изомеров, так и сорбатов, имеющих близкие температуры кипения, но относящихся к разным классам. Критерием оценки хроматографического разделения является фактор селективности α , который определяли по отношению приведенных времен удерживания сорбатов (табл. 4).

Таблица 4. Максимальные значения фактора разделения при данной температуре колонки

Table 4. Maximum values of separation factor at given column temperature

Сорбаты ($t_{кип}$, °C)	α (t , °C)
3,4-лутидин (179,1) – 3,5-лутидин (172,2)	1,42 (100)
2,4-лутидин (158,4) – 2,5-лутидин (157,0)	1,11 (100)
2,3-лутидин (161,2) – 2,5-лутидин (157,0)	1,13 (135)
2,3-лутидин (161,2) – 2,4-лутидин (158,4)	1,06 (145)
4-пиколин (145,4) – 3-пиколин (144,0)	1,10 (130)
3-пиколин (144,0) – 2,6-лутидин (144,0)	1,32 (100)
<i>m</i> -ксилол (139,1) – <i>n</i> -ксилол (138,4)	1,02 (140)
3-пиколин (144,0) – <i>n</i> -ксилол (138,4)	2,60 (130)
3-пиколин (144,0) – <i>m</i> -ксилол (139,1)	2,58 (130)
2,6-лутидин (144,0) – <i>n</i> -ксилол (138,4)	2,04 (130)
(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)(+)-бутандиол (180,0) – (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)(–)-2,3-бутандиол (180,7)	1,01 (100)
(+)- α -пинен (155,0) – (–)- α -пинен (155,0)	1,01 (140)
(<i>S</i>)(+)-лимонен (175,0) – (<i>S</i>)(–)-лимонен (175,0)	1,004 (135)
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)(–)-ментол – (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)(+)-ментол	1,04 (135)

Из представленных данных следует, что в ряду диметилпиридинов наибольшим фактором разделения обладают 3,4- и 3,5-лутидины ($\alpha = 1,42$). Хорошие показатели по селективности связаны непосредственно с величинами их удельных удерживаемых объемов. Как было сказано выше, 3,4-лутидин обладает наибольшими удельными удерживаемыми объемами, а значит, вследствие возможного комплексообразования и специфического взаимодействия с матрицей ГЭОФАБ, наблюдаются более сильная сорбция и увеличение времени удерживания данного изомера, что нельзя сказать про *m*- и *n*-ксилолы. Фактор разделения для этой пары низкий ($\alpha = 1,02$). Вероятнее всего, вследствие низкой полярности, низкой активности и отсутствия гетероатома в структуре данная пара сорбатов плохо взаимодействует с поверхностью адсорбента, на которую нанесен достаточно сильноизделийный слой модификатора. Наличие активных групп в ЖК-матрице, а также присутствие гетероатома и атомов железа в порфириновой молекуле делают предложенную смесь активной для комплексообразования и специфических взаимодействий. Последними факторами, как подтвердилось, ксилолы в данном случае не обладают.

Наряду с селективностью разделения изомеров важное значение для практической хроматографии имеет селективность разделения соединений, обладающих близкими температурами кипения, но относящихся к различным классам. Так, на предложенном адсорбенте хорошие показатели показывают: 3-пиколин – 2,6-лутидин ($\alpha = 1,32$), 3-пиколин – *n*-/м-ксилол ($\alpha = 2,60$ и 2,58 соответственно), 2,6-лутидин – *n*-ксилол ($\alpha = 2,04$). Среди оптически активных изомеров наиболее высокую разделяющую способность показала пара (1*R*,2*S*,5*R*)-(*–*)-ментол – (1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-ментол. Это связано с большим энтропийным вкладом (*–*)-изомера в процесс сорбции. Действительно, (*–*)-изомер обладает большими показателями по удельным удерживаемым объемам и энталпии сорбции в определенном интервале температур, который соответствует нематической области ЖК, что, в свою очередь, обусловливает меньшее падение энтропии при сорбции из газовой фазы и более сильное удерживание на поверхности адсорбента.

Заключение

Таким образом, смешанная неподвижная фаза ГЭОФАБ/μ-ОТМТАР-Fe, нанесенная на широкопористый диатомитовый адсорбент Хроматон N-AW, обеспечивает благоприятные условия для сорбционного перераспределения ряда летучих органических веществ из газовой фазы. Также полученный адсорбент обеспечивает высокую структурную селективность при разделении гетероароматических соединений и соединений разных классов, а присутствие макроциклической добавки дает возможность для дальнейшего изучения подобных неподвижных фаз в условиях газовой хроматографии путем варьирования соотношений количества ЖК и макроциклического допанта, заместителей в порфириновом лиганде и гетероатома.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда. Соглашение № 22-73-00057.

Acknowledgments: This work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 22-73-00057).

Список источников / References

1. Mottaleb M.A., Usenco S., O'Donnell J.G., Ramirez A.J., Brooks B.W., Chambliss C.K. Gas chromatography–mass spectrometry screening methods for select UV filters, synthetic musks, alkylphenols, an antimicrobial agent, and an insect repellent in fish. *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216** (5), 815–823. **DOI:** 10.1016/j.chroma.2008.11.072.
2. Ghasemi E., Sillanpää M., Najafi N.M. Headspace hollow fiber protected liquid-phase microextraction combined with gas-chromatography–mass spectroscopy for speciation and determination of volatile organic compounds of selenium in environmental and biological samples. *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218** (3), 380–386. **DOI:** 10.1016/j.chroma.2010.12.005.
3. Adahchour M., Beens J., Brinkman U.A.Th. Recent developments in the application of comprehensive two dimensional gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 2008, **1186** (1–2), 67–108. **DOI:** 10.1016/j.chroma.2008.01.002.
4. Kaur N., Cabral J.-L., Morin A., Waldron K.C. Headspace stir bar sorptive extraction–gas chromatography/mass spectrometry characterization of the diluted vapor phase of cigarette smoke delivered to an *in vitro* cell exposure chamber. *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218** (2), 324–333. **DOI:** 10.1016/j.chroma.2010.11.035.

5. Molkentin J. Authentication of organic milk using $\delta^{13}\text{C}$ and the α -linolenic acid content of milk fat. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, **57** (3), 785–790. **DOI:** 10.1021/jf8022029.
6. Reis M.G., dos Reis M.M., Leath S., Stelwagen K. Direct analysis of fatty acid profile from milk by thermochemolysis – gas chromatography – mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218** (2), 316–323. **DOI:** 10.1016/j.chroma.2010.11.011.
7. Polášková P., Herszage J., Ebeler S.E. Wine flavor: chemistry in a glass. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37** (11), 2478–2489. **DOI:** 10.1039/b714455p.
8. 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, **1218** (2), 334–342. **DOI:** 10.1016/j.chroma.2010.11.036.
9. Portolés T., Pitarch E., López F.J., Hernández F. Development and validation of a rapid and wide-scope qualitative screening method for detection and identification of organic pollutants in natural water and wastewater by gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218** (2), 303–315. **DOI:** 10.1016/j.chroma.2010.11.010.
10. Лейбниц Э., Штруппе Х. Г. Руководство по газовой хроматографии. М. : Мир, 1988. 510 с. [Leibniz E., Struppe H.G. Guide to gas chromatography. Moscow : Mir, 1988, 510 p. (in Russ.)].
11. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М. : Мир, 1976. 200 с. [Kotsev N. Handbook of gas chromatography. Moscow : Mir, 1976, 200 p. (in Russ.)].
12. Laub R.J., Pescok R.L. Physico-chemical applications of gas chromatography. New York : John Wiley & Sons Inc., 1978, 321 p.
13. Ocak H., Sakar D., Cakar F., Cankurtaran O., Eran B.B., Kamaran F. Use of inverse gas chromatography for the physicochemical characterisation of a new synthesized liquid crystal: (S)-5-(2-methylbutoxy)-2-{[(4-dodecyloxyphenyl)imino]methyl}phenol. *Liq. Cryst.*, 2008, **35** (2), 1351–1358. **DOI:** 10.1080/02678290802607691.
14. Witkiewicz Z., Oszczudlowski J., Repelewicz M. Liquid-crystalline stationary phases for gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 2005, **1062** (2), 155–174. **DOI:** 10.1016/j.chroma.2004.11.042.
15. Schurig V., Schmalzing D., Schleimer M. Enantiomer separation on immobilized Chirasil-Metal and Chirasil-Dex by gas chromatography and supercritical fluid chromatography. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991, **30** (8), 987–989. **DOI:** 10.1002/ANIE.199109871.
16. Vidal-Madjar C., Guiochon G. The analysis of complex organic compounds by gas solid chromatography on various phthalocyanines. *J. Chromatogr. Sci.*, 1971, **9** (11), 664–672. **DOI:** 10.1093/chromsci/9.11.664.
17. Procházka M., Smolková-Keulemansová E. Silica gel modified with phthalocyanines as a stationary phase in gas-solid chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1980, **189** (1), 25–31. **DOI:** 10.1016/S0021-9673(00)82279-7.
18. Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Novikov I.V., Alexandriysky V.V., Koifman O.I. Selectivity, thermodynamic and anisotropic properties of substituted liquid crystal cyanoazoxybenzenes as stationary phases for gas chromatography. *J. Chromatogr. Sep. Tech.*, 2016, **7** (1), 314–321. **DOI:** 10.4172/2157-7064.1000314.
19. Фокин Д. С., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Блохина С. В., Койфман О. И. Термодинамические свойства и селективность высокотемпературных жидкокристаллов как стационарных фаз в газовой хроматографии // Жидк. крист. и их практич. использ. 2009. Вып. 1. С. 71–77. [Fokin D.S., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Blokhina S.V., Koifman O.I. Thermodynamic properties and selectivity of high-temperature liquid crystals as stationary phases for gas chromatography. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2009, (1), 71–77 (in Russ.)].
20. Кувшинов Г. В. Термодинамика сорбции и разделения летучих органических веществ сорбентами на основе камфоразамещенных тетрапиразинопорфирозонов: дисс. ...канд. хим. наук. Иваново : Иван. гос. хим.-техн. ун-т, 2019. 143 с. [Kuvshinov G.V. Thermodynamics of sorption and separation of volatile organic substances by sorbents based on camphor-substituted tetrapyrzinoporphyrazones. PhD thesis (Chem.). Ivanovo, 2019, 1, 143 p. (in Russ.)].
21. Kienast A., Galich L., Murray K.S., Moubaraki B., Lazarev G., Cashion J.D., Homborg H. μ -Carbido diporphyrinates and diphthalocyaninates of iron and ruthenium. *Porphyrins and Phthalocyanines*, 1997, **1** (2), 141–157. **DOI:** 10.1002/(SICI)1099-1409(199704)1:2<141::AID-JPP18>3.0.CO;2-M.
22. Sorokin A.B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis. *Chem. Rev.*, 2013, **113** (10), 8152–8191. **DOI:** 10.1021/cr4000072.
23. Burmistrov V.A., Semeikin A.S., Kuvshinov G.V., Aleksandriiskii V.V., Lubimova T.V., Kuvshinova S.A., Koifman O.I. Ni(II) complex of octasubstituted tetraphenylporphine as a stationary phase for gas chromatography. *Porphyrins Phthalocyanines*, 2017, **21** (2), 103–109. **DOI:** 10.1142/S1088424617500110.

24. Онучак Л. А., Тугарёва Д. А., Капралова Т. С., Кураева Ю. Г., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А. Сорбционные и селективные свойства сорбента «супрамолекулярный жидкий кристалл – β -циклогекситрин» в условиях газовой хроматографии // Физикохимия поверхности и защиты 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. Sorbtion and selective properties of supramolecular liquid crystal – β -cyclodextrin sorbent under conditions of gas chromatography. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015, **51** (6), 944–950. DOI: 10.1134/S2070205115060155].
25. Кувшинова С. А., Завьялов А. В., Койфман О. И., Александрийский В. В., Бурмистров В. А. Мезогенные 4-(ω -гидроксиалкокси)-4'-формилазобензолы // 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. Mesogenic 4-(ω -hydroxyalkoxy)-4'-formylazobenzenes. *Russ. J. Org. Chem.*, 2004, **40** (8), 1113–1116. DOI: 10.1023/B:RUJO.0000045889.46816.0b].
26. Colombar C., Kudrik E.V., Tyurin D.V., Albrieux F., Nefedov S.E., Afanasiev P., Sorokin A.B. Synthesis and characterization of μ -nitrido, μ -carbido and μ -oxo dimers of iron octapropylporphyrazine. *Dalton Transactions*, 2015, **44** (5), 2240–2251. DOI: 10.1039/C4DT03207A.

Вклад авторов:

- ¹Кувшинов Г. В.– участие в синтезе объектов исследования, проведение газохроматографического эксперимента, проведение газохроматографических расчетов, написание текста статьи.
- ²Монахов Л. О. – синтез объектов исследования, очистка объектов исследования, проведение газохроматографического эксперимента, редактирование текста статьи.
- ³Семейкин А. С. – синтез объектов исследования, а именно макроциклической добавки.

⁴Батракова А. А. – экспериментальное изучение свойств ЖК-матрицы, исследование фазовых переходов, редактирование текста статьи.

⁵Койфман О. И. – планирование проведения исследований, разработка концепции научной работы, консультирование на всех этапах проведения эксперимента, предоставление доступа к дорогостоящему оборудованию.

Contribution of the authors:

¹Kuvshinov G. V. – participation in the synthesis of research objects, conducting a gas chromatographic experiment, conducting gas chromatographic calculations, writing the text of the article.

²Monakhov L. O. – synthesis of research objects, sediment of research objects, conducting a gas chromatographic experiment, editing the text of the article.

³Semeikin A. S. – synthesis of research objects, namely macrocyclic additives.

⁴Batrakova A. A. – experimental study of the properties of the LC matrix, the study of phase transitions, editing the text of the article.

⁵Koifman O. I. – planning of research, development of the concept of scientific work, consulting at all stages of the experiment, providing access to expensive equipment.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹orcid: 0000-0002-6440-0105

²orcid: 0000-0003-2767-0605

³orcid: 0000-0003-3371-3210

⁴orcid: 0000-0002-9059-7896

⁵orcid: 0000-0002-1764-0819

Поступила 23.09.2022, одобрена 10.12.2022, принята 20.12.2022
Received 23.09.2022, approved 10.12.2022, accepted 20.12.2022