

УДК 543.544.43

Д. А. Тугарёва¹, Ю. Г. Кураева¹, Л. А. Онучак¹, Т. С. Капралова¹, С. А. Кувшинова², В. А. Бурмистров²

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ НЕМЕЗОГЕНОВ СИСТЕМОЙ «СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ – β -ЦИКЛОДЕКСТРИН» И ЕЕ СЕЛЕКТИВНОСТЬ В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

¹ Самарский государственный университет,
ул. акад. Павлова, д. 1, 443011 Самара, Россия. E-mail: onuchak@samsu.ru

² Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, д. 7, 153000 Иваново, Россия

Методом газовой хроматографии (ГХ) изучены закономерности сорбции из газовой фазы 26 органических соединений разных классов бинарной системой, содержащей 90 мас. % супрамолекулярного нематического жидкого кристалла 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-цианоазоксибензола (ГЭОЦАБ) и 10 мас. % β -циклодекстрина (β -ЦД). Установлено, что внесение в ГЭОЦАБ хиральной макроциклической добавки не изменяет типа мезофазы (N), но приводит к сильному искажению ее структуры. Стационарная фаза «ГЭОЦАБ – β -ЦД» обладает умеренно выраженными структурной селективностью и энантио-селективностью по отношению к малополярным оптическим изомерам. Сильная сольватация между жидким кристаллом и незамещенным β -циклодекстрином экранирует полость макроцикла, поэтому комплексообразование по типу «гость-хозяин» возможно только для молекул малого объема.

Ключевые слова: супрамолекулярные жидкие кристаллы, хиральные макроциклы, немезогены, термодинамика сорбции, газо-жидкостная хроматография, селективность.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.52

D. A. Tugareva¹, Yu. G. Kuraeva¹, L. A. Onuchak¹, T. S. Kapralova¹, S. A. Kuvshinova², V. A. Burmistrov²

SORPTION THERMODYNAMICS OF NONMESOGENS IN THE «SUPRAMOLECULAR LIQUID CRYSTAL – β -CYCLODEXTRIN» SYSTEM AND ITS SELECTIVITY UNDER GAS CHROMATOGRAPHY CONDITIONS

¹ Samara State University,
1 ak. Pavlov St., Samara, 443011, Russia. E-mail: onuchak@samsu.ru

² Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, 153000, Russia

The regularities of sorption from the gaseous phase of 26 organic compounds of different classes by the binary system that contains 90 wt. % of the supramolecular nematic liquid crystal 4-(2-hydroxyethoxy)-4'-cyanoazoxybenzene (HEOCAB) and 10 wt. % of β -cyclodextrin (β -CD) has been studied by gas chromatography. It was found that the introduction of the chiral macrocyclic additive into HEOCAB does not alter type of mesophase, but causes a severe distortion of nematic structure. The stationary phase «HEOCAB – β -CD» has a moderate structural selectivity and enantioselectivity with respect to the low-polar optical isomers. Strong solvation between the liquid crystal and unsubstituted β -cyclodextrin screens a cavity of the macrocycle, so that the «guest-host» complexation is possible only for molecules of small volume.

Key words: supramolecular liquid crystal, chiral macrocycles, nonmesogens, sorption thermodynamics, gas-liquid chromatography, selectivity.

Введение

Разделение и определение изомеров различного типа является одной из трудных задач органической и фармацевтической химии. Одним из способов получения универсальных изомерселективных сорбентов, разделяющих как структурные, так и оптические изомеры в условиях газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), является внесение в жидкий кристалл (ЖК) хиральных макроциклических соединений, в частности циклодекстринов и их производных. Большинство работ по данному направлению проводилось с использованием «классических» (неассоциированных) ЖК [1–3]. В работе [4] нами впервые в качестве ЖК-матрицы сорбента использован супрамолекулярный ассоциированный смектик 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол (ГПОФАБ), а в качестве хиральной добавки β -циклодекстрин (β -ЦД). Показано, что ассоциированная структура смектического ЖК благоприятствует сохранению высокой структурной селективности сорбента и способствует возник-

новению энантиоселективности за счет комплексообразования «сорбат – макроцикл» преимущественно для малополярных оптических изомеров.

В настоящей работе продолжено проводимое нами систематическое изучение сорбционных свойств систем «супрамолекулярный ЖК – β -циклодекстрин», причем в качестве основного компонента сорбента использован ассоциированный нематик 4-(2-гидроксиэтоксид)-4'-цианоазоксибензол (ГЭОЦАБ).

Эксперимент

Для приготовления сорбента использовали нематический ЖК 4-(2-гидроксиэтоксид)-4'-цианоазоксибензол (ГЭОЦАБ), синтезированный и очищенный по методике, приведенной в патенте [5]. К нему добавляли β -циклодекстрин (β -ЦД) (*Acros organics*) в количестве 10 мас. %.

Молярные массы и температуры фазовых переходов ГЭОЦАБ и системы «ГЭОЦАБ – β -ЦД» представлены в табл. 1.

Таблица 1. Молярная масса M_L и температуры фазовых переходов

Система	M_L , г/моль	Температуры фазовых переходов и типы образующихся мезофаз
ГЭОЦАБ	283	C 113 (C+N) 135 N 175 I (°C)
ГЭОЦАБ – β -ЦД (10 мас. %)	306	C 105 (C+N) 135 N 165 I (°C)

ГХ-эксперимент проводили в изотермическом режиме с использованием стальной колонки (1 м × 3 мм), наполненной бинарным сорбентом «ГЭОЦАБ – β -ЦД», нанесенным на широкопористый твердый носитель хроматон N AW. Процент пропитки П = 10 %. Использовали ввод малых проб, отобранных из паровой фазы сорбатов. Основной экспериментально определяемой характеристикой являлся удельный объем удерживания сорбатов V_g^T (см³/г) при температуре исследования (колонки). Сорбционное перераспределение сорбатов в системе «газ – стационарная жидкая фаза» в изобарно-изотермических условиях (P , $T = const$, P – общее давление в двухфазной системе, атм) характеризовали безразмерной константой сорбции $K_{sp} = P/K_H$ ($P = P_{st} = 1$ атм, $K_H = \lim(p_i/x_{i,L})_{x_{i,L} \rightarrow 0}$).

Взаимосвязь K_H с V_g^T в условиях линейной равновесной модели ГЖХ дана в работе [6]. Стандартное изменение энергии Гиббса при сорбции из газовой фазы в изобарно-изотермических условиях в расчете на 1 моль сорбированного вещества рассчитывали по уравнению $\Delta_{sp} \bar{G}_i^0 = -RT \ln K_{sp}$ [7]. На основании линейных зависимостей $\ln K_{sp} = -\Delta_{sp} \bar{H}_i^0 / RT + \Delta_{sp} \bar{S}_i^0 / R$, полученных для i -го сорбата в мезофазе (N) сорбента, рассчитывали средние значения энтальпии и энтропии сорбции в температурном интервале этой мезофазы. Погрешность определения V_g^T сорбатов составила не более 3 %, а погрешность определения стандартных термодинамических характеристик сорбции органических соединений – не более 5 %.

Коэффициент активности немезогенного сорбата в предельно разбавленном растворе (симметричная система отсчета стандартного состояния) рассчитывали без учета неидеальности газовой фазы по уравнению $\gamma_i^\infty = K_H / p_i^0$; где p_i^0 – давление насыщенного пара при температуре исследования. Давление насыщенных паров немезогенов рассчитывали с использованием данных [8] (для лимонена – [9], камфена – [10]).

Факторы разделения изомеров $\alpha_{1/2}$ рассчитывали как отношение их удельных объемов удерживания (изомер 1 элюируется из колонки после изомера 2).

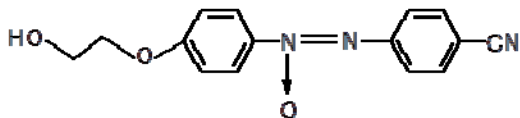
В качестве сорбатов использовали 26 органических соединений разных классов, в том числе две пары оптических изомеров – 1-метил-4-изопропенилциклогексен-1 (лимонены) и 2,2-диметил-3-метиленбицикло[2,2,1]гептан (камфены). Физико-химические свойства сорбатов представлены в таблице 2. Величины поляризуемости α и дипольный момент μ рассчитаны с помощью программы *HyperChem* полуэмпирическим методом AM1, объемы молекул V_M – с помощью программного комплекса *Spartan'* 10.1.1.0. Значения t_b взяты из [10].

Таблица 2. Физико-химические свойства сорбатов

№	Сорбат	Брутто формула	M , г/моль	α , Å ³	μ , D	t_b , °C	V_M , Å ³
1	<i>n</i> -Декан	C ₁₀ H ₂₂	142	19,12	0,0	174,0	198
2	<i>n</i> -Ундекан	C ₁₁ H ₂₄	156	20,96	0,0	195,8	216
3	<i>n</i> -Додекан	C ₁₂ H ₂₆	170	22,85	0,0	216,2	235
4	<i>n</i> -Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	198	26,46	0,0	253,0	271
5	(+)-Лимонен	C ₁₀ H ₁₆	136	17,97	0,15	178,0	177
6	(-)-Лимонен						
7	(+)-Камфен	C ₁₀ H ₁₆	136	17,38	0,3	160,0	170
8	(-)-Камфен						
9	<i>n</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	106	14,10	0,1	138,4	136
10	<i>m</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	106	14,10	0,3	139,1	136
11	<i>o</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	106	14,10	0,5	144,6	135
12	Бензол	C ₆ H ₆	78	10,43	0,0	80,1	99
13	Метилбензол	C ₇ H ₈	92	12,27	0,4	110,8	118
14	Этилбензол	C ₈ H ₁₀	106	14,10	0,4	136,3	136
15	1,3,5-Триметилбензол	C ₉ H ₁₂	120	15,95	0,1	165,0	153
16	Пропанол-1	C ₃ H ₈ O	60	6,92	1,7	97,2	78
17	Бутанол-1	C ₄ H ₁₀ O	74	8,75	1,7	117,9	96
18	Пентанол-1	C ₅ H ₁₂ O	88	10,59	1,7	138,0	114
19	Гексанол-1	C ₆ H ₁₄ O	102	12,42	1,8	157,0	132
20	Гептанол-1	C ₇ H ₁₆ O	116	14,26	1,7	176	151
21	Пропанол-2	C ₃ H ₈ O	60	6,92	1,7	82,3	78
22	2-Метилпропанол-1	C ₄ H ₁₀ O	74	8,75	1,7	108,4	96
23	3-Метилбутанол-1	C ₅ H ₁₂ O	88	10,59	1,8	130,5	114
24	Тетрагидрофуран	C ₄ H ₈ O	72	7,98	1,9	66,0	87
25	Хлорбензол	C ₆ H ₅ Cl	112,6	12,36	1,31	131,69	113
26	Пиридин	C ₅ H ₅ N	79,1	9,73	2,25	115,3	64

Результаты и их обсуждение

Основным компонентом исследуемого бинарного сорбента является ассоциированный (супрамолекулярный) нематический жидкий кристалл 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-цианоазоксибензол (ГЭОЦАБ).



Физико-химические и хроматографические свойства ГЭОЦАБ были изучены в работах [5, 11, 12]. В работе [12] было показано, что исследуемый ЖК представляет собой смесь двух изомеров с различными температурами плавления. Поэтому при начальной температуре плавления образуется гетерогенная смесь, состоящая из смешанной нематики и твердых частиц. При температуре 135 °С происходит полное плавление с образованием гомогенной нематической фазы.

В качестве хиральной добавки к ГЭОЦАБ использовали β -ЦД – макроциклический олигосахарид, молекула которого построена из 7 остатков D-(+)-глюкопиранозы, соединенных друг с другом α -1,4-связями. Молекула β -ЦД имеет форму усеченного конуса и содержит 7 первичных

гидроксильных групп у узкого входа в полость и 14 вторичных у широкого входа в полость, объем которой равен 262 Å. Методом политермической поляризационной микроскопии установлено, что внесение в ГЭОЦАБ немезогенной хиральной добавки β -ЦД (10 мас. %) не приводит к индуцированию хиральной закрученной нематической фазы. Происходит лишь снижение начальной температуры плавления и уменьшение интервала существования гомогенной N-фазы (табл. 1).

Из сравнения текстур нематических фаз ГЭОЦАБ и системы «ГЭОЦАБ – β -ЦД» установлено, что внесение β -ЦД, молекулы которого имеют 21 гидроксильную группу у входа в полость с обеих сторон, приводит к сильному искажению структуры мезофазы. По-видимому, это обусловлено сольватацией «ЖК – макроцикл» вследствие сильных специфических взаимодействий полярных концевых групп молекул ГЭОЦАБ с гидроксильными группами β -ЦД. Это подтверждается тем, что для большинства немезогенов (за исключением *n*-алканов C_{10} и C_{11}) наблюдается уменьшение удерживания на колонке со стационарной фазой «ГЭОЦАБ – β -ЦД» по сравнению с ГЭОЦАБ (рис. 1).

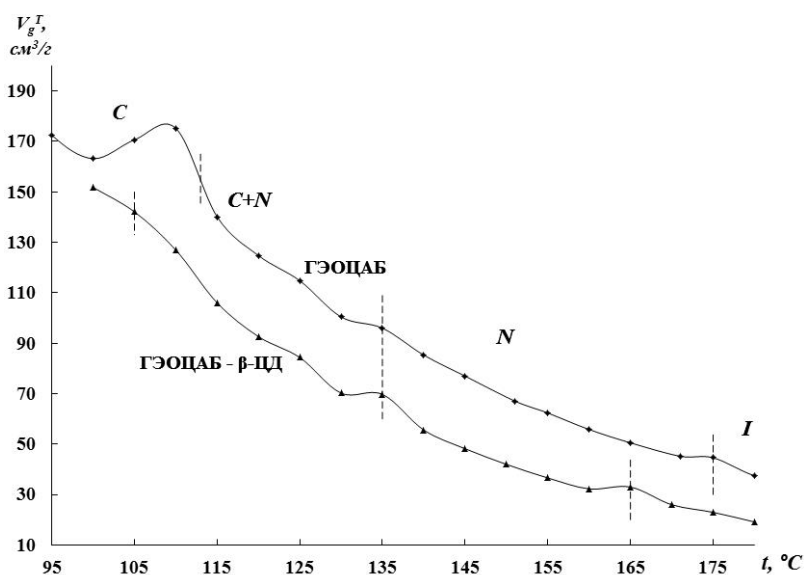


Рис. 1. Температурные зависимости V_g^T гексанола-1 на колонках с неподвижными фазами «ГЭОЦАБ – β -ЦД» и ГЭОЦАБ

Представленные на рисунке 2 зависимости $V_g^T(t)$ для тестовых изомеров ксилола также подтверждают вышесказанное.

Видно, что *para*-, *meta*-селективность стационарной фазы «ГЭОЦАБ – β -ЦД» не слишком велика, что обусловлено ее низкой ориентационной упорядоченностью вследствие сольватации, особенно в области гомогенной смешанной нематической фазы. Действительно, максимальные значения структурной селективности составляют $\alpha_{n/m} = 1,103$ (115 °С,

гетерогенная область) и $\alpha_{n/m} = 1,029$ (155 °С, нематическая фаза), что существенно меньше, чем для ГЭОЦАБ ($\alpha_{n/m} = 1,164$, 115 °С). Из анализа температурной зависимости $\alpha_{n/m}$ можно сделать вывод о том, что сольватация «ЖК – макроцикл» в гетерогенной области сорбента выражена в меньшей степени, чем в более высокотемпературной гомогенной нематике. Возможно, это связано с большей ассоциацией ЖК – ЖК в температурной области (C+N).

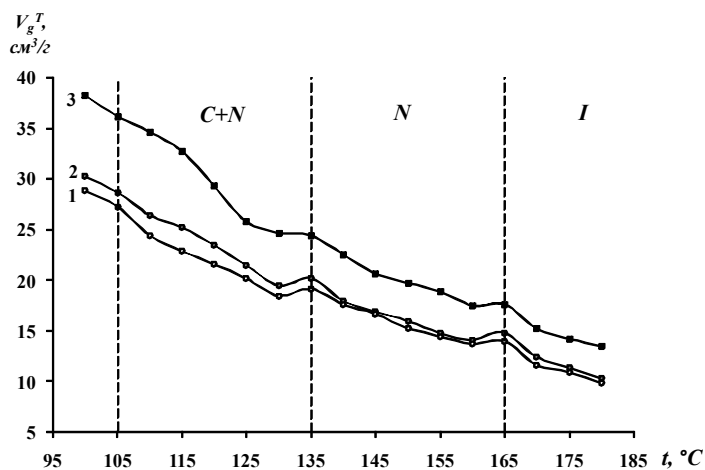


Рис. 2. Температурные зависимости V_g^T ксилолов на колонке с неподвижной фазой «ГЭОЦАБ – β -ЦД»: 1 – *m*-ксилол; 2 – *p*-ксилол; 3 – *o*-ксилол

Однако наибольший интерес представляет исследование энантиоселективности. Установлено, что по отношению к оптическим изомерам моноциклического терпенового углеводорода

лимонена энантиоселективность практически отсутствует, тогда как для изомеров бициклического камфена энантиоселективность реализуется во всех областях сорбента (рис. 3).

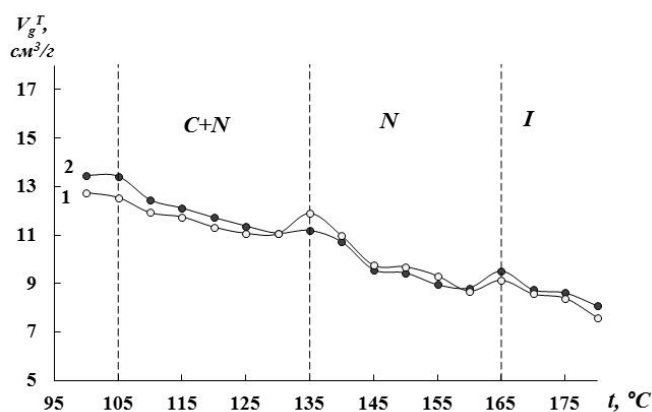


Рис. 3. Температурные зависимости V_g^T оптических изомеров камфена на колонке с неподвижной фазой «ГЭОЦАБ – β -ЦД»: 1 – (–)-камфен; 2 – (+)-камфен

В гетерогенной области и изотропной фазе бинарного сорбента большим удерживанием обладает (+)-изомер, тогда как в *N*-фазе – (–)-изомер. Это подтверждает вышесказанное предположение о том, что в гетерогенной области жидкая фаза ГЭОЦАБ менее сольватирована, поэтому гидрофобная полость растворенного в жидкой фазе β-ЦД достаточно свободна для энантиоселективного включения (+)-камфена, что приводит к достаточно высокой энантиоселективности ($\alpha_{+/-} = 1,075-1,031$, 105–115 °С). В более высокотемпературной гомогенной нематической фазе ассоциаты ЖК – ЖК разрушаются, усиливается сольватация «ЖК – β-ЦД» и поэтому полость макроцикла становится менее доступной для включения бициклических молекул. Вследствие изменения структуры сорбента большим удерживанием обладает (–)-камфен, возможно, из-за его лучшего встраивания во внешнюю предорганизованную сольватную оболочку, окружающую молекулу макроцикла. Однако такое внешнесферное взаимодействие с макроциклом обуславливает меньшую энантиоселективность ($\alpha_{+/-} = 1,063-1,019$, 135–

145 °С). Эффект изменения порядка выхода энантиомеров вследствие изменения фазового состояния ЖК-сорбента был обнаружен нами также в системе «МЭАБ – ацетилованный β-ЦД» [1].

При сорбции из газовой фазы органических соединений циклодекстриносодержащими стационарными фазами наряду с растворением сорбата в основном (матричном) компоненте сорбента может происходить образование кавитатов (комплексов) сорбат – макроцикл. Чем больше константа комплексообразования, тем больший вклад в удерживание вносит этот процесс. В ЖК стационарных фазах с добавками циклодекстринов расчет константы комплексообразования из данных ГХ затруднен, так как сильно меняется структура матричного ЖК-компонента. Поэтому рассмотрим только общие закономерности сорбции из газовой фазы органических соединений бинарной системой «ГЭОЦАБ – β-ЦД» в гомогенной *N* фазе.

На рисунке 4 представлены зависимости $\ln V_g^T$ от температуры кипения сорбатов t_b (155 °С, *N*).

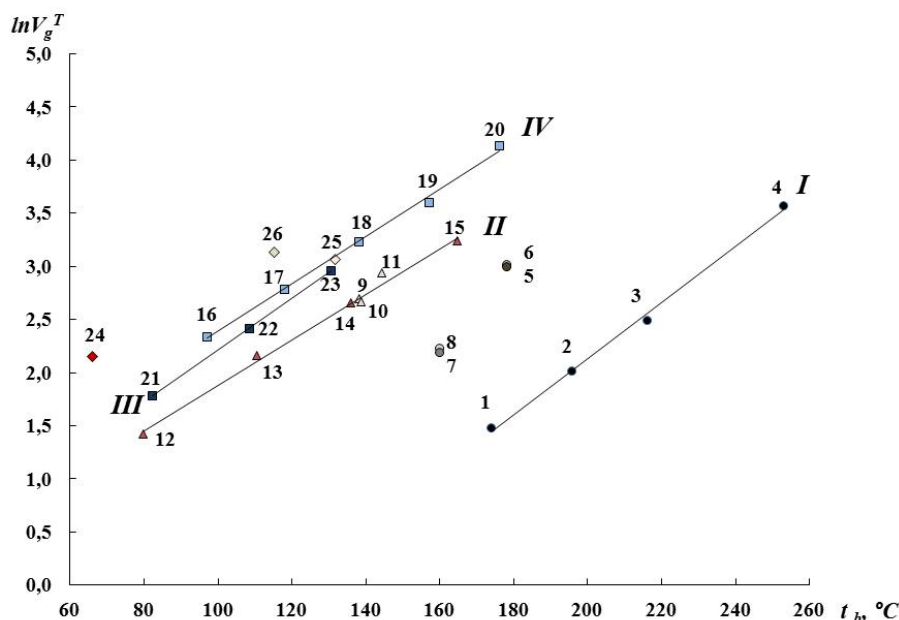


Рис. 4. Зависимости $\ln V_g^T$ сорбатов от их температуры кипения t_b на колонке с бинарным сорбентом «ГЭОЦАБ – β-ЦД», 155 °С, *N*-фаза (нумерация сорбатов соответствует табл. 2):
I – *n*-алканы; II – арены; III – изо-алканола; IV – *n*-алканола

Из рисунка 4 следует, что величины V_g^T (и, соответственно, K_{sp}) сорбатов, имеющих близкие температуры кипения, но относящихся к разным гомологическим рядам, возрастают в ряду *n*-алканы → арены → *изо*-алканола → *n*-алканола. Следует отметить, что в случае исходного ГЭОЦАБ наблюдается иной выход из колонки близкокипящих сорбатов: *n*-алканы → *изо*-алканола → арены → *n*-алканола [12]. Наблюдаемые изменения в порядке элюирования сорбатов обусловлены, очевидно, тем, что смешанная сольватированная нематика «ГЭОЦАБ – β-ЦД» сильно искажена, особенно вблизи молекул β-ЦД как концентраторов дефектов, что

способствует лучшему встраиванию изомерных спиртов в такую структуру, содержащую к тому же малополярную полость макроцикла.

Удерживание сорбатов (V_g^T) с циклическим строением молекул выше, чем линейных с близкими температурами кипения. Так, например, удерживание терпеновых углеводородов C₁₀H₁₆ – камфена и лимонена (точки 5–8) выше, чем *n*-алканов, а тетрагидрофурана (точка 24) и пиридина (точка 26) выше, чем *n*-алканола с близкими температурами кипения (t_b) и, соответственно, давлением насыщенного пара p_i^0 .

Таблица 3. Коэффициенты активности γ_i^∞ , удельные удерживаемые объемы V_g^T , стандартные термодинамические функции сорбции нематической (N) фазой бинарного сорбента «ГЭОЦАБ – β-ЦД»

№, п/п	Сорбат	$\gamma_i^\infty(155\text{ }^\circ\text{C})^*$	V_g^T , см ³ /г 155 °С	$K_{sp} \cdot 10^2$ 155 °С	$\Delta_{sp}G_i^0$, кДж/моль 155 °С	$-\Delta_{sp}H_i^0$, кДж/моль 135–165 °С	$-\Delta_{sp}S_i^0$, Дж/(моль·К) 135–165 °С
1	<i>n</i> -Декан	43,8 (65,1)	4,4	3,8	11,6	24,0	83
2	<i>n</i> -Ундекан	47,1 (61,7)	7,5	6,5	9,7	34,1	102
3	<i>n</i> -Додекан	53,6 (57,5)	12,1	10,5	8,0	38,2	108
4	<i>n</i> -Тетрадекан	57,5 (59,3)	35,7	31,1	4,2	45,4	116
5	(+)-Лимонен	10,3 (8,2)	20,1	17,5	6,20	25,7	74,6
6	(-)-Лимонен	10,1 (8,2)	20,4	17,7	6,16	25,8	74,7
7	(+)-Камфен	15,0 (14,1)	9,0	7,8	9,08	18,6	64,5
8	(-)-Камфен	14,5 (14,1)	9,3	8,1	8,95	21,4	71,0
9	<i>n</i> -Ксилол	5,1 (3,9)	14,8	12,7	7,3	23,9	73
10	<i>m</i> -Ксилол	5,3 (4,2)	14,4	12,5	7,4	23,1	71
11	<i>o</i> -Ксилол	4,8 (4,0)	18,9	16,4	6,4	22,5	68
12	Бензол	4,4 (1,4)	4,1	3,6	11,8	44,5	131
13	Метилбензол	4,4 (2,2)	8,7	7,5	9,2	37,0	108
14	Этилбензол	4,5 (3,1)	14,2	8,3	8,9	29,1	85
15	1,3,5-Триметилбензол	5,8 (3,9)	25,7	22,4	5,3	30,5	84
16	Пропанол-1	1,8 (-)	10,4	9,0	8,6	21,1	69
17	Бутанол-1	2,2 (1,9)	16,2	14,1	7,0	25,5	76
18	Пентанол-1	2,7 (2,0)	25,4	22,2	5,4	36,4	98
19	Гексанол-1	3,4 (2,1)	36,6	31,9	4,1	44,1	112
20	Гептанол-1	3,6 (2,5)	62,3	54,3	2,2	43,0	106
21	Пропанол-2	2,0 (-)	6,0	5,2	10,5	21,7	76
22	2-Метилпропанол-1	2,5 (2,3)	11,2	9,7	8,3	20,5	67
23	3-Метилбутанол-1	1,9 (1,6)	19,6	16,7	6,4	29,1	83
24	Тetraгидрофуран	1,5 (-)	8,6	7,5	9,2	24,8	79
25	Хлорбензол	3,0 (-)	21,4	18,7	6,0	24,7	72
26	Пиридин	1,8 (-)	22,9	19,9	5,8	26,3	75

* В скобках указаны значения γ_i^∞ сорбатов в бесконечно разбавленном растворе ГЭОЦАБ при 155 °С

В таблице 3 представлены «эффективные» (без учета вклада растворения и вклада комплексообразования) значения коэффициентов активности γ_i^∞ немезогенных сорбатов, характеризующих отклонения от закона Рауля в N фазе бинарного сорбента. Так как $V_g^T = RT_C/K_H \cdot M_L = RT_C K_{sp}/P_{st} \cdot M_L$, а $K_{sp} = P_{st}/\gamma_i \cdot p_i^0$ ($P_{st} = 1$ атм), то при близких значениях p_i^0 различие в удерживании обусловлено тем, что сорбаты с циклическим строением молекул имеют меньшие значения γ_i^∞ , чем с линейным.

Сопоставляя значения γ_i^∞ в гомологических рядах, можно видеть, что в системе «ГЭОЦАБ – β -ЦД» для n -алканов значения γ_i^∞ увеличиваются с ростом объема молекул V_M , тогда как в «чистом» ГЭОЦАБ имеет место противоположная зависимость. Для аренов (бензол, метилбензол, этилбензол) величины γ_i^∞ практически не изменяются при увеличении V_M , тогда как в ГЭОЦАБ они увеличиваются. Для n -алканолов C_3 – C_7 для обеих стационарных фаз величины γ_i^∞ растут с увеличением V_M .

Наличие размерного эффекта для γ_i^∞ алканов и аренов косвенно указывает на то, что в сольватированной структуре системы «ГЭОЦАБ – β -ЦД» малополярная полость β -ЦД доступна только для молекул малого объема.

Термодинамические характеристики сорбции из газовой фазы (K_{sp} , $\Delta_{sp} \bar{G}_i^0$, $\Delta_{sp} \bar{H}_i^0$, $\Delta_{sp} \bar{S}_i^0$) изучены нами только для гомогенной смешанной нематической фазы, содержащий растворенный β -ЦД (табл. 3). В гетерогенной области подобные расчеты не проводились из-за сложного механизма сорбции (растворение в жидкой фазе и адсорбция на твердых частицах), а в изотропной – вследствие малой надежности экспериментальных данных при высоких температурах колонки.

Анализируя данные табл. 3, можно видеть, что существенно более высокие значения V_g^T (и, соответственно, K_{sp}) терпеновых углеводов (лимонены, камфены) по сравнению с n -алканами обусловлены не энтальпийным, а энтропийным вкладом в константу сорбции K_{sp} – меньшим падением энтропии при переходе их полужестких молекул из газовой фазы в жидкую стационарную фазу. Повышенное удерживание гетероциклических соединений – тетрагидрофурана (точка 24) и пиридина (точка 26) связано как с повышенным энтальпийным вкладом вследствие способности их молекул к донорно-акцепторным взаимодействиям с компонентами стационарной фазы, так и с энтропийным. На рисунке 5 представлена диаграмма «энтальпия сорбции – поляризуемость молекулы», анализ которой дает возможность сделать некоторые предположения о механизме сорбции.

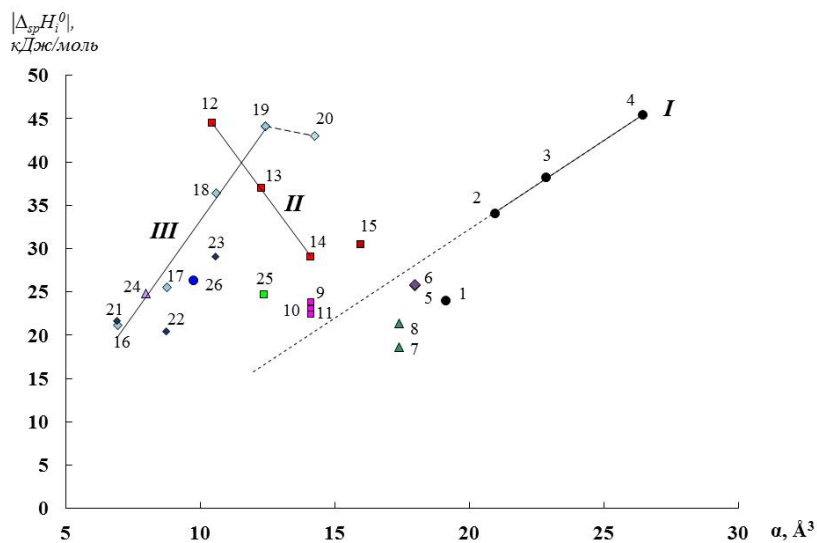


Рис. 5. Зависимости $|\Delta_{sp} H_i^0|$ от поляризуемости α сорбатов на колонке с неподвижной фазой «ГЭОЦАБ – β -ЦД», N -фаза (нумерация сорбатов соответствует табл. 2): I – n -алканы; II – арены; III – n -алканолы

Видно, что на величины $|\Delta_{sp}\bar{H}_i^0|$ влияют объем, геометрическое строение и дипольный момент молекул. В гомологических рядах *n*-алканов (точки 1–4) и *n*-алканолов (точки 16–19) значения теплоты сорбции $|\Delta_{sp}\bar{H}_i^0|$ увеличиваются с ростом объема и поляризуемости молекул. Для аренов (бензол, метилбензол, этилбензол; точки 12, 13, 14) значения $|\Delta_{sp}\bar{H}_i^0|$ с увеличением V_M и α , напротив, уменьшаются. Это свидетельствует о том, что в процессе их сорбции определенный вклад вносит образование комплексов гость-хозяин, который уменьшается с увеличением объема молекул. Анализируя представленную на рис. 5 диаграмму, можно сделать вывод о том, что в *N* фазе системы «ГЭОЦАБ – β-ЦД» образование комплексов включения гость-хозяин для молекул большого объема сильно затруднено из-за экранирования полости сольватной оболочкой, образованной мезогенными молекулами.

Выводы

Таким образом, методом ГХ нами изучены сорбционные и селективные свойства системы «ГЭОЦАБ – β-ЦД». Установлено, что в этой системе ярко выражены сольватационные эффекты ЖК – макроцикл, что является причиной уменьшения удерживания органических соединений разных классов и структурной селективности в условиях газовой хроматографии. Вместе с тем исследованная система обладает умеренно выраженной энантиоселективностью по отношению к оптическим изомерам камфена. На основании анализа термодинамических функций сорбции для 26 органических соединений разных классов установлено, что вследствие экранирования полости β-ЦД сольватной оболочкой, образованной молекулами ГЭОЦАБ, комплексообразование по типу гость-хозяин возможно только для сорбатов с малой величиной молекулярного объема.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта № 13-03-01197.

Список литературы / References

1. Онучак Л. А., Бурматнова Т. С., Спирыева Е. А., Кураева Ю. Г., Белоусова З. П. Сорбционные и селективные свойства бинарного жидкокристаллического сорбента на основе 4-метокси-4'-этоксизаоксibenзола и ацелированного β-циклодекстрина // *Журн. физ. химии*. 2012. Т. 86, № 8. С. 1424–1434. [Onuchak L.A., Burmatnova T.S., Spiryayeva E.A., Kuraeva Yu.G., Belousova Z.P. Sorption and selective properties of binary liquid-crystalline sorbent based on 4-methoxy-4'-ethoxyazoxybenzene and acetylated β-cyclodextrin. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2012, **86** (8). 1308–1317].
2. Онучак Л. А., Бурматнова Т. С., Степанова Р. Ф., Кураева Ю. Г., Тюрина Е. С. Сорбционные и селективные свойства композиционного сорбента на основе эвтектической смеси нематических жидких кристаллов и метилированного β-циклодекстрина // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2012. Вып. 3. С. 58–67 [Onuchak L.A., Burmatnova T.S., Stepanova R.F., Kuraeva Yu.G., Tyurina E.S. Sorption and selective properties of composite sorbents based on the eutectic mixture of nematic liquid crystals and methylated β-cyclodextrin. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z.* = *Liq. Cryst. and their Appl.* 2012, 3, 58–67 (in Russ.)].
3. Бурматнова Т. С., Онучак Л. А., Степанова Р. Ф., Кураева Ю. Г., Белоусова З. П. Композиционные сорбенты на основе эвтектической смеси нематических жидких кристаллов и производных β-циклодекстрина // *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т. 30, № 4. С. 132–139 [Burmatnova T.S., Onuchak L.A., Stepanova R.F., Kuraeva Yu.G., Belousova Z.P. Composite sorbents based on the eutectic mixture of nematic liquid crystals and β-cyclodextrin derivatives. *Butlerov Communications*, 2012, **30** (4), 132–139].
4. 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-циклодекстрин» в условиях газовой хроматографии // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51, № 6. С. 587–594 [Onuchak L. A., Tugareva D.A., Kapralova T.S., Kuraeva Yu.G., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A. Sorption 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].
5. Патент № 2381214. 4-(2-Гидроксиэтилокси)-4-цианоазоксибензол, проявляющий свойства жидкокристаллической стационарной фазы для газовой хроматографии / Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Фокин Д. С., Литов К. М., Койфман О. И.; опубл. 10.02.2010; Бюл. № 4. [Russian patent №. 2381214. 4-(2-Hydroxyethyloxy)-4-cyano azoxybenzene exhibiting liquid crystalline properties of the stationary phase for gas chroma-

- tography / Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Fokin D.S., Litov K.M., Koifman O.I.; publ. 10.02.2010; Bull. № 4 (in Russ.).
6. Онучак Л. А., Кудряшов С. Ю., Арутюнов Ю. И., Даванков В. А. Влияние параметров потока подвижной фазы на величины удерживания и термодинамические характеристики сорбции в газожидкостной хроматографии // *Журн. физ. химии*. 2006. Т. 80, № 8. С. 1493–1498 [Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu., Arutyunov Yu.I., Davankov V.A. Influence of flow parameters of the mobile phase on the retention and thermodynamic characteristics of sorption in gas-liquid chromatography. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2006, **80** (8), 1315–1320].
 7. Онучак Л. А., Кудряшов С. Ю., Даванков Е. А. Расчет стандартных термодинамических функций сорбции в газожидкостной хроматографии // *Журн. физ. химии*. 2003. Т. 77, № 9. С. 1677–1682. [Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu., Davankov V.A. Calculation of the standard thermodynamic functions of sorption in gas-liquid chromatography. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2003, **77** (9), 1508–1512].
 8. NIST Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov/>
 9. Rodrigues M.F., Bernardo-Gil M.G. Vapor-liquid Equilibrium of binary mixtures of Limonene with α -pinene and β -pinene at reduced pressures. *J. Chem. Eng. Data*. 1995, **40**, 1193–1195.
 10. Korea thermophysical properties Data Bank (KDB): www.thermo.org/research/kdb/
 11. Фокин Д. С. Физико-химические свойства и применение мезогенных производных фенилбензоата, азо- и азоксибензолов с полярными терминальными заместителями : дис. ... канд. хим. наук. Иваново : Иван. гос. хим.-тех. ун-т, 2011. 142 с. [Fokin D.S. Physical and chemical properties and application of derivatives mesogenic phenyl benzoate, azo and azoxybenzene with polar terminal substituents. PhD thesis (Chem.). Ivanovo : Ivanovo State University of Chemistry and Technology. 2011, 142 p. (in Russ.)].
 12. Тугарёва Д. А., Онучак Л. А., Капралова Т. С., Кураева Ю. Г., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А. Сорбционное перераспределение углеводородов и спиртов в системе газ – супрамолекулярный жидкий кристалл 4-(2-гидроксиэтоксиг)-4'-цианоазоксибензол // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2015. Т. 15, № 1. С. 81–90. [Tugareva D.A., Onuchak L.A., Kapralova T.S., Kuraeva Yu.G., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A. Sorption redistribution of hydrocarbons and alcohols in the system gas – supramolecular liquid crystal 4-(2-hydroxyethoxy)-4'-cyanoazoxybenzene. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2015, **15** (1), 81–90 (in Russ.)].

Поступила в редакцию 19.11.2015 г.
Received 19 November, 2015