

УДК 543.544.43

Л. А. Онучак, Д. А. Тугарёва, Т. С. Капралова, Ю. Г. Кураева

**СОРБЦИОННЫЕ И ИЗОМЕРСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНОГО СОРБЕНТА
НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА
4-(3-ГИДРОКСИПРОПИЛОКСИ)-4'-ФОРМИЛАЗОБЕНЗОЛА И ЧАСТИЧНО
МЕТИЛИРОВАННОГО β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА**

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королёва,
Московское шоссе, д. 34, 443086 Самара, Россия. E-mail: onuchakla@mail.ru

Методом обращенной газовой хроматографии изучены сорбционные и селективные свойства композиционного сорбента на основе супрамолекулярного жидкого кристалла 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ) и частично метилированного β -циклоцетрина – гептакис-(2,6-ди-О-метил)- β -циклоцетрина ($Me_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$). Для 29 летучих органических соединений, относящихся к разным классам, определены стандартные термодинамические функции сорбции смектической A фазой сорбента, которые сопоставлены с аналогичными функциями, полученными на колонке с «чистым» ГПОФАБ. Обсуждены причины увеличения удерживания всех исследованных соединений (кроме оптических изомеров бутандиола-2,3) при внесении в ГПОФАБ 10 мас. % $Me_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$. Установлено, что смешанная S_A фаза бинарного сорбента в условиях газо-жидкостной хроматографии обладает умеренно выраженным значениями структурной селективности и энантиоселективности как к малополярным терпеновым углеводородам, так и полярным оптическим изомерам (бутандиолы-2,3).

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

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.4.54

L. A. Onuchak, D. A. Tugareva, T. S. Kapralova, Yu. G. Kuraeva

SORPTION AND ISOMERSELECTIVE PROPERTIES OF BINARY SORBENT BASED ON SUPRAMOLECULAR 4-(3-HYDROXYPROPYLOXY)-4'-FORMYLAZOBENZENE LIQUID CRYSTAL AND PARTIALLY METHYLATED β -CYCLODEXTRIN

Samara National Research University,
34 Moskovskoye Shosse, Samara, 443086, Russia. E-mail: onuchakla@mail.ru

The sorption and selective properties of a composite sorbent based on the supramolecular liquid crystal 4-(3-hydroxypropoxy)-4'-formylazobenzene (HPOFAB) and partially methylated β -cyclodextrin heptakis-(2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin ($Me_{2,6}\text{-}\beta\text{-CD}$) have been studied by inverse gas chromatography. The standard thermodynamic functions of sorption on the smectic A phase of the sorbent for 29 volatile organic compounds of different classes were determined and compared with similar functions obtained on a column with “pure” HPOFAB. The reasons for the increase in the retention of all studied compounds (except for the optical isomers of butanediol-2,3) when $Me_{2,6}\text{-}\beta\text{-CD}$ (10 wt. %) added to HPOFAB are discussed. It was found that the mixed S_A phase of the binary sorbent in conditions of gas-liquid chromatography has moderate values of structural selectivity and enantioselectivity to both low-polar terpene hydrocarbons and polar optical isomers (butanediols-2,3).

Key words: supramolecular liquid crystals, chiral macrocycles, non-mesogens, sorption thermodynamics, gas-liquid chromatography, structural selectivity, enantioselectivity.

Введение

В последнее время все большее значение приобретает конструирование супрамолекулярных жидкокристаллических систем, в которых структурными единицами являются не индивидуальные молекулы жидких кристаллов (ЖК), а их ассоциаты, преимущественно димеры, образующиеся за счет специфических взаимодействий протоно- и электронодонорных заместителей [1–3]. Кроме индивидуальных супрамолекулярных мезогенов вызывают интерес их смеси с макроциклическими соединениями, способными к комплексообразованию с органическими молекулами, в том числе по типу «гость – хозяин». Сочетание свойств супрамолекулярных ЖК и хиральных макроциклов (β -циклогексстрина и его производных) позволяет существенно и целенаправленно изменять мезоморфные, сорбционные и комплексообразующие свойства систем «ЖК – макроцикл» с целью использования таких супрамолекулярных материалов в различных областях, в том числе в качестве универсальных изомерселективных сорбентов для газовой хроматографии [4, 5].

Целью данной работы являлось изучение мезоморфных, сорбционных и селективных свойств композиционного сорбента на основе супрамолекулярного ЖК 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ) и частично метилированного β -циклогексстрина – гептакис-(2,6-ди-О-метил)- β -циклогексстрин ($\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$).

Эксперимент

Для приготовления композиционного сорбента использовали супрамолекулярный смектико-нematicеский жидкий кристалл 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол (ГПОФАБ), синтезированный доктором химических наук С. А. Кувшиновой (Ивановский государственный химико-технологический университет) и очищенный по методике, приведенной в [6], и гептакис(2,6-ди-О-метил)- β -циклогексстрин ($\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$) (*Sigma Aldrich*) в соотношении 90:10 масс. %. Температуры фазовых переходов и типы мезофаз исследуемого бинарного сорбента определялись методом термополяризационной микроскопии.

Композиционный сорбент «ГПОФАБ – $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ » нанесли на широкопористый твердый носитель Хроматон N AW из хлороформа. Процент пропитки П = 10 %. Газохроматографический (ГХ) эксперимент проводили в изотермическом

режиме с использованием стальной наполненной колонки (1,77 м × 3 мм). Газ-носитель – азот. 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)

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_C \cdot j_3^2}{W_s} = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_{\bar{P}, T_c}}{W_s}, \quad (1)$$

где t_R и t_M – время удерживания сорбата и несорбирующегося вещества, соответственно, W_s – масса неподвижной жидкой фазы, $F_C = F_{P_a, T_c}$ – объемная скорость на выходе из колонки при атмосферном давлении P_a и температуре колонки T_c , j_3^2 – коэффициент Джеймса – Мартина, $F_{\bar{P}, T_c} = F_C \cdot j_3^2$ – средняя объемная скорость газа-носителя (азот) в колонке. Величину $F_{\bar{P}, T_c}$ рассчитывали с использованием метода «холодной» градуировки колонки [7].

Межфазное равновесие «газ – неподвижная жидкая фаза» характеризовали безразмерной константой сорбции

$$K_{sp,i} = P_{st} / K_H, \quad (2)$$

где $K_{H,i} = \lim_{x_{i,L}} (p_i / x_{i,L})$ – константа Генри десорбции (атм), $P_{st} = 1$ атм – общее давление в двухфазной системе, p_i , $x_{i,L}$ – парциальное давление сорбата в газовой фазе и его мольная доля в жидкой фазе.

Константу Генри $K_{H,i}$ сорбата рассчитывали, используя модель равновесной газо-жидкостной хроматографии с идеальной газовой подвижной фазой [8]

$$K_{H,i} = \frac{RT_c}{V_g^T \cdot M_L}, \quad (3)$$

где M_L – молярная масса смешанной неподвижной жидкой фазы, R – газовая постоянная (82,057 (см³·атм) моль⁻¹·К⁻¹).

Поскольку степень димеризации исходного ГПОФАБ при различных температурах эксперимента не определялась, при расчете $K_{H,i}$ принимали, что молярная масса ЖК соответствует мономерному состоянию ГПОФАБ (284,0 г/моль). Молярная масса $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ составляет 1331 г/моль, а его мольная доля в ЖК $x_{\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}}$ = 0,023. Молярная масса бинарной неподвижной фазы «ГПОФАБ – $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ » равна 308,77 г/моль.

Стандартное изменение энергии Гиббса процесса сорбции i -го сорбата из газовой фазы в расчете на 1 моль сорбированного вещества рассчитывали по уравнению

$$\Delta_{sp} \bar{G}_i^0 = -RT \ln K_{sp,i}. \quad (4)$$

На основании линейных зависимостей

$$\ln K_{sp,i} = -\frac{\Delta_{sp} \bar{H}_i^o}{RT} + \frac{\Delta_{sp} \bar{S}_i^o}{R} \quad (R \geq 0,96), \quad (5)$$

полученных для i -го сорбата в температурном интервале мезофазы (S_A), рассчитывали средние значения стандартных энталпий и энтропий сорбции.

Для оценки влияния добавки $\text{Me}_{2,6}\beta\text{-ЦД}$ в жидкий кристалл на термодинамические функции

сорбции рассчитывали отношения констант сорбции ($K_{sp,\text{ЖК-ЦД}} / K_{sp,\text{ЖК}}$), а также разности энталпий и энтропий сорбции, полученных на колонках с бинарной (ГПОФАБ – $\text{Me}_{2,6}\beta\text{-ЦД}$) и исходной (ГПОФАБ) неподвижными фазами:

$$\Delta(\Delta_{sp} \bar{H}_i^0) = \Delta_{sp} \bar{H}_{i,\text{ЖК-ЦД}}^0 - \Delta_{sp} \bar{H}_{i,\text{ЖК}}^0 \quad (6)$$

$$\Delta(\Delta_{sp} \bar{S}_i^0) = \Delta_{sp} \bar{S}_{i,\text{ЖК-ЦД}}^0 - \Delta_{sp} \bar{S}_{i,\text{ЖК}}^0. \quad (7)$$

В качестве сорбатов использовали 29 органических соединений разных классов, включая структурные и оптические изомеры. Молекулярные характеристики сорбатов представлены в таблице 1.

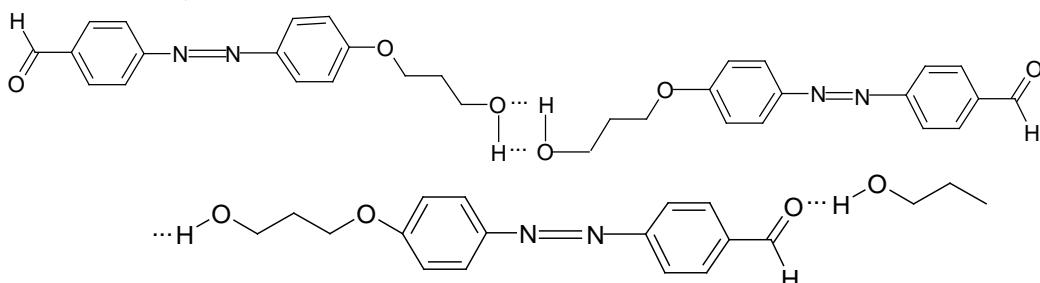
Таблица 1. Физико-химические характеристики сорбатов и их коэффициенты активности в растворе ГПОФАБ
Table 1. Physicochemical characteristics of sorbates and their activity coefficients in the HPOFAB solution

№	Сорбат	$M, \text{г/моль}$	$\alpha, \text{\AA}^3$	μ, D	$V_M, \text{\AA}^3$	$t_b, ^\circ\text{C}$	γ_i^∞ (ГПОФАБ, 110°C)
1	<i>n</i> -Нонан	128	17,29	0,0	181	150,9	72,9
2	<i>n</i> -Декан	142	19,12	0,0	198	174,0	87,5
3	<i>n</i> -Ундекан	156	20,96	0,0	216	195,8	124,5
4	<i>n</i> -Додекан	170	22,79	0,0	235	216,2	135,0
5	(+)-Камfen	136	17,38	0,26	170	160,0	55,3
6	(-)-Камfen						
7	(+)- α -Пинен	136	17,38	0,12	170	156,0	48,3
8	(-)- α -Пинен						
9	(+)-Лимонен	136	17,97	0,19	177	178,0	28,8
10	(-)-Лимонен						
11	<i>n</i> -Ксилол	106	14,10	0,00	136	138,4	12,0
12	<i>m</i> -Ксилол	106	14,10	0,31	136	139,1	13,6
13	<i>o</i> -Ксилол	106	14,10	0,47	135	144,6	13,3
14	Пропанол-1	60	6,92	1,48	78	97,2	7,9
15	Бутанол-1	74	8,75	1,52	96	117,9	9,7
16	Пентанол-1	88	10,59	1,52	114	138,0	13,3
17	Гексанол-1	102	12,42	1,52	133	157,6	10,1
18	Гептанол-1	116	14,26	1,52	151	176,5	12,3
19	Пропанол-2	60	6,92	1,61	78	82,3	9,3
20	2-Метилпропанол-1	74	8,75	1,47	96	108,4	4,4
21	3-Метилбутанол-1	88	10,59	1,52	114	130,5	12,4
22	(+)-Ментол	156	18,99	1,53	191	212,0	17,4
23	(-)-Ментол						
24	(2S,3S)-(+)–бутандиол-2,3	90	9,39	1,93	103	179,7	6,5
25	(2R,3R)(-)-бутандиол-2,3						
26	Тетрагидрофуран	72	7,98	1,90	87	66,0	4,4
27	Хлорбензол	113	12,36	1,30	113	131,7	9,4
28	Пиридин	79	9,73	1,97	64	115,3	1,8
29	Циклогексанон	98	11,1	2,97	115	155,0	5,5

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 температур кипения t_b взяты из [9].

Коэффициенты активности сорбатов при бесконечном разбавлении (γ_i^∞) в исходном матричном ЖК компоненте сорбента (ГПОФАБ) рассчитывали без учета димеризации молекул ЖК по уравнению

$$\gamma_i^\infty = \frac{K_{H,i}}{p_i^o}, \quad (8)$$



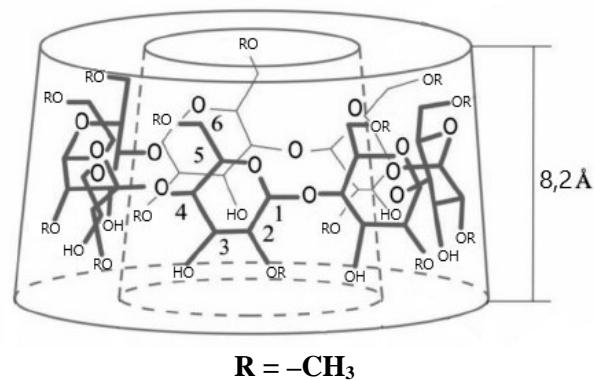
Физико-химические и хроматографические свойства ГПОФАБ были изучены в работах [3, 10]. Благодаря ассоциированной структуре ГПОФАБ сорбенты на его основе проявляют малую сорбционную емкость по отношению к органическим соединениям по сравнению с «классическими» неассоциированными ЖК и высокую структурную селективность в условиях газо-жидкостной хроматографии. Фактор разделения тестовых изомеров ксиола сохраняется высоким во всем интервале существования S_A -фазы ГПОФАБ ($\alpha_{n/m} = 1,16\text{--}1,08$; 100–135 °C).

Гептакис(2,6-ди-О-метил)- β -циклогекситрин (частично метилированный β -ЦД, $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$) представляет собой хиральное макроциклическое соединение – производное β -циклогекситрина, в молекуле которого содержится четырнадцать слабополярных метоксигрупп (7 первичных и 7 вторичных) и семь незамещенных OH-групп у широкого входа в полуполярную полость, объем которой равен 280 Å³.

где p_i^o – давление насыщенного пара сорбата (атм) при температуре колонки T_c (К). Эти данные также представлены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Основным компонентом (90 мас. %) исследуемого композиционного сорбента являлся ассоциированный (супрамолекулярный) смектико-нематический ЖК ГПОФАБ (Cr 98 S_A 135 N 141 Iso; °C). В ассоциированных смектиках носителями мезогенности являются не отдельные молекулы, а ассоциаты (преимущественно димеры):



Относительно малополярные метильные заместители слабо участвуют в сольватационных взаимодействиях с концевыми полярными группами молекул смектических слоев ГПОФАБ, окружающих макроцикл, поэтому при внесении $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ (10 мас. %) в ГПОФАБ сохраняется типичная веерная текстура S_A -фазы (рис. 1).

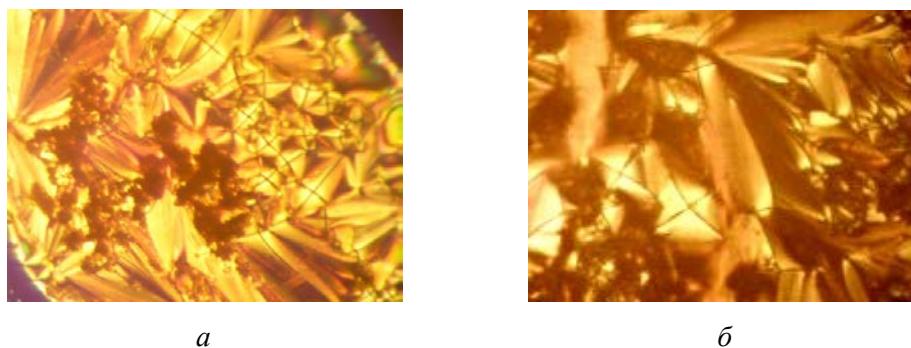


Рис. 1. Конфокальная (веерообразная) текстура смектической S_A -фазы ГПОФАБ (а) и смешанной смектической S_A -фазы «ГПОФАБ – $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ » (б)

Fig. 1. Confocal (fan-shaped) texture of smectic S_A -phase of HPOFAB (a) and mixed smectic S_A -phase of «HPOFAB – $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-CD}$ » (b)

Внесение хиральной добавки $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ в ГПОФАБ приводит к исчезновению N -фазы и сохранению устойчивой смешанной S_A -фазы ($\text{Cr } 105 \text{ S}_A \text{ 140 Iso; } ^\circ\text{C}$).

При сорбции органических соединений из газовой фазы циклодекстринсодержащими неподвижными фазами наряду с растворением сорбата в матричном компоненте сорбента может происходить образование кавитатов (комплексов) «сорбат – макроцикл». Связывание молекул сорбата с макроциклом, как правило, приводит к росту удерживания (V_g^T) и, соответственно, константы сорбции K_{sp} (за исключением случаев сильного изменения структуры основного компонента или проявления сольватационных эффектов). Константа связывания (комплексообразования) сорбата зависит от степени проявления сольвофобного эффекта в матричном компоненте и доступности гидрофобной полости, а также полярных групп, расположенных у входа в полость, для взаимодействия с молекулами сорбата. При растворении в ГПОФАБ исследованных соединений наблюдаются сильные положительные отклонения от идеальности ($\gamma_i^\infty > 1$, табл. 1), особенно ярко выраженные для *n*-алканов $\text{C}_9\text{--C}_{12}$ и терпеновых углеводородов $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (лимонены, пинены, камфены). В ЖК неподвижных фазах точный расчет константы комплексообразования «сорбат – макроцикл» затруднен, так как рост удерживания может быть связан не только с комплексообразованием, но и с уменьшением ориентационной упорядоченности и степени ассоциации ЖК-компоненты неподвижной фазы.

В системе «ГПОФАБ – $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ » этот эффект подтверждается тем, что структурная селективность сорбента в смешанной S_A -фазе ($\alpha_{n/m} = 1,11\text{--}1,05$; $105\text{--}135 \text{ } ^\circ\text{C}$) ниже, чем селективность ГПОФАБ. Поэтому установить наличие вклада комплексообразования в сорбцию можно лишь на основании косвенных данных, например, по появлению энантиоселективности сорбента или сопоставляя термодинамические характеристики сорбции на колонках с бинарным сорбентом и исходным ЖК для сорбатов с различным геометрическим и электронным строением. Из данных, представленных в табл. 2, следует, что для всех сорбатов (за исключением энантиомеров бутандиола-2,3) внесение в ГПОФАБ добавки $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ приводит к росту константы сорбции ($K_{sp,\text{ЖК-ЦД}} / K_{sp,\text{ЖК}} > 1$) и, соответственно, хроматографического удерживания. Из этой же таблицы следует, что удельные удерживаемые объемы (V_g^T) оптических изомеров как неполярных, так и полярных соединений различаются. На рисунке 2 представлены зависимости удельного объема удерживания V_g^T от температуры для оптических изомеров бициклического α -пинена, полученные на колонке с бинарным сорбентом (линии 2, 3) и с исходным ГПОФАБ (линия 1).

Видно, что на протяжении всего исследованного температурного интервала наблюдается селективная сорбция энантиомеров α -пинена с повышенным удерживанием (+)-изомера, что косвенно свидетельствует о большей возможности инклюзионного связывания этого изомера с макроциклом по сравнению с (-)-изомером.

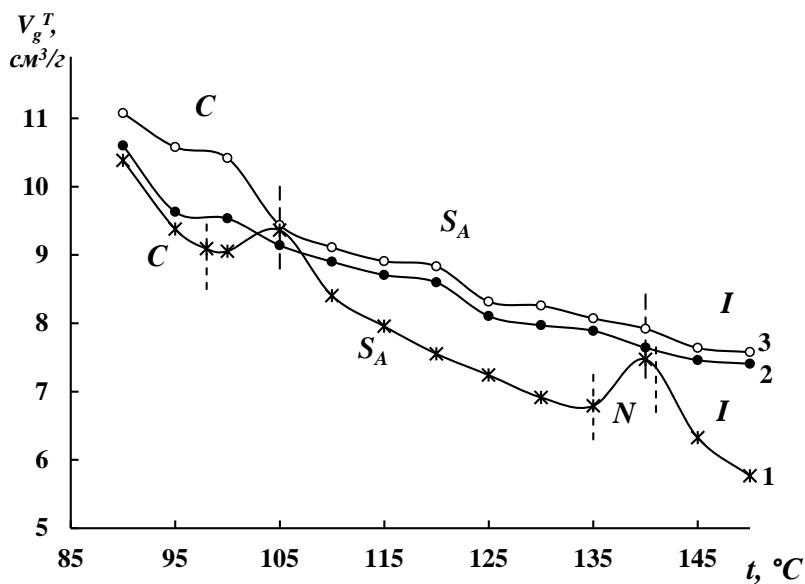


Рис. 2. Температурные зависимости V_g^T оптических изомеров α -пинена на колонках с неподвижными фазами ГПОФАБ (1) и «ГПОФАБ – $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ » (2, 3): 1 – (\pm) - α -пинен, 2 – $(-)$ - α -пинен, 3 – $(+)$ - α -пинен

Fig. 2. Temperature dependences V_g^T of α -pinene optical isomers on columns with the stationary phases of HPOFAB (1) and «HPOFAB – $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-CD}$ » (2, 3): 1 – (\pm) - α -pinene, 2 – $(-)$ - α -pinene, 3 – $(+)$ - α -pinene

При этом наибольшее значение фактора разделения имеет в кристаллической области ($\alpha_{+/}=1,10\text{--}1,09$; 95–100 $^\circ\text{C}$). По-видимому, молекулярный рельеф смешанной твердокристаллической фазы сорбента допускает возможность адсорбционного связывания малополярных сорбатов с полостью $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$. В точке плавления энантиоселективность падает и изменяется в пределах 1,02–1,05 (105–150 $^\circ\text{C}$), что сопоставимо с селективностью коммерческих капиллярных колонок для хиральных разделений. По отношению к оптическим изомерам бициклического камфена исследуемый бинарный сорбент также проявил выраженные энантиоселективные свойства в широком интервале температур. Так, в твердокристаллической области $\alpha_{+/}=1,06$ (90–105 $^\circ\text{C}$), а в области смешанной S_A -фазы $\alpha_{+/}=1,05\text{--}1,03$ (110–135 $^\circ\text{C}$). По отношению к оптическим изомерам моноциклического терпена лимонена и моноциклического терпеноэфира спирта ментола небольшая энантиоселективность была обнаружена только в низкотемпературной области S_A мезофазы ($\alpha_{+/}=1,02$, лимонены; $\alpha_{+/}=1,03$, ментолы). Энантиоселективная сорбция терпеновых углеводородов и ментола проявляется в условиях увеличения константы сорбции ($K_{sp,\text{ЖК-ЦД}}/K_{sp,\text{ЖК}} > 1$), что свидетельствует о связывании этих оптических изомеров с макроциклом в S_A -фазе сорбента. Однако невысокие значения

энантиоселективности косвенно указывают на то, что константы связывания «сорбат – макроцикл» в ассоциированном растворителе ГПОФАБ для указанных соединений малы вследствие недостаточной доступности полости макроцикла. Наличие в молекуле $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ семи незамещенных ОН-групп у входа в полость обеспечивают бинарному сорбенту «ГПОФАБ – $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ » умеренно выраженную энантиоселективность по отношению к полярным оптическим изомерам бутандиола-2,3 несмотря на уменьшение их констант сорбции ($K_{sp,\text{ЖК-ЦД}}/K_{sp,\text{ЖК}} < 1$). В интервале температур 105–125 $^\circ\text{C}$ энантиоселективность изменяется в пределах $\alpha_{+/}=1,07\text{--}1,03$ (рис. 3).

Повышенное удерживание $(-)$ -изомера бутандиола-2,3 обусловлено его более высокой энталпийей сорбции (-43,2 кДж/моль) по сравнению с $(+)$ -изомером (-41,0 кДж/моль), табл. 2. Есть основания полагать, что энантиоселективность проявляется благодаря внешнесферным взаимодействиям молекул этих диолов с предорганизованной структурой и остаточными ОН-группами молекулы $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$.

Термодинамические характеристики сорбции исследованных 29 летучих органических соединений из газовой фазы сорбентом «ГПОФАБ – $\text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ » в сопоставлении с ГПОФАБ представлены в табл. 2.

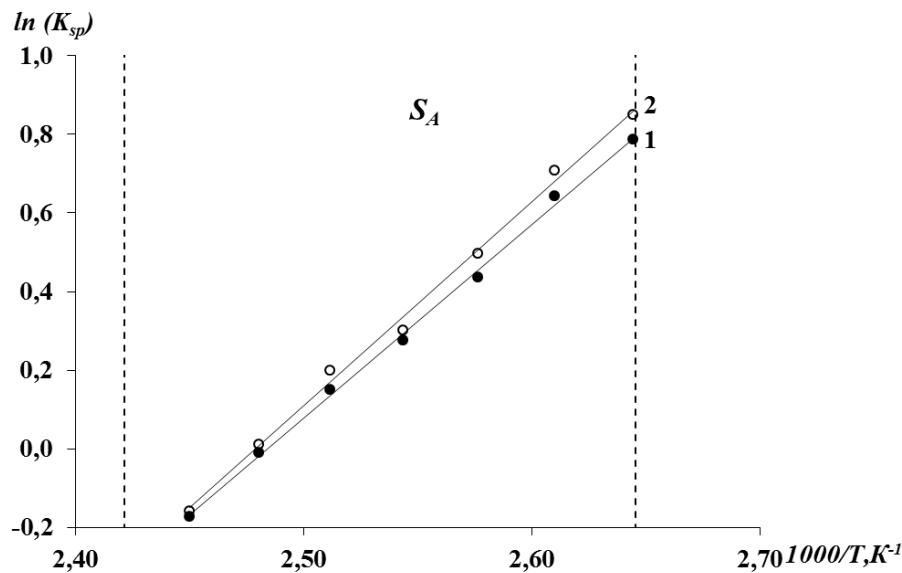


Рис. 3. Зависимости $\ln(K_{sp}) - 1000/T$ для энантиомеров бутандиола-2,3 на колонке с неподвижной фазой «ГПОФАБ – $\text{Me}_{2,6}\beta\text{-ЦД}$ »: 1 – (+)-бутандиол-2,3; 2 – (-)-бутандиол-2,3

Fig. 3. Dependences of $\ln(K_{sp}) - 1000/T$ for butanediol-2,3 enantiomers on a column with the «HPOFAB – $\text{Me}_{2,6}\beta\text{-CD}$ » stationary phase: 1 – (+)-butanediol-2,3; 2 – (-)-butanediol-2,3

Таблица 2. Термодинамические функции сорбции органических соединений из газовой фазы мезофазой S_A системы «ГПОФАБ – $\text{Me}_{2,6}\beta\text{-ЦД}$ » и их сопоставление с ГПОФАБ

Table 2. Thermodynamic functions of sorption of compounds from the gas phase by the mesophase S_A system «HPOFAB – $\text{Me}_{2,6}\beta\text{-CD}$ » and their comparison with HPOFAB

№, п/п	Сорбат	$V_g^T, \text{ см}^3/\text{г}$ 110°C	$K_{sp} * 10^2$ 110°C	$\Delta_{sp} \bar{G}_i^0, \text{ кДж}/\text{моль}$ (110°C)	$-\Delta_{sp} \bar{H}_i^0, \text{ кДж}/\text{моль}$ $100–140^\circ\text{C}$	$-\Delta_{sp} \bar{S}_i^0, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ $100–140^\circ\text{C}$	$\frac{K_{sp, ЖК–ЦД}}{K_{sp, ЖК}(110^\circ\text{C})}$	$\Delta(\Delta_{sp} \bar{H}_i^0), \text{ кДж}/\text{моль}$	$\Delta(\Delta_{sp} \bar{S}_i^0), \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
1	<i>n</i> -Нонан	6,9	6,8	8,6	18,9	71,7	1,45	1,7	7,6
2	<i>n</i> -Декан	12,7	12,5	6,6	22,1	75,0	1,51	5,2	17,0
3	<i>n</i> -Ундекан	22,2	21,8	4,8	24,5	76,7	1,79	2,9	12,3
4	<i>n</i> -Додекан	41,1	40,3	2,9	30,5	87,2	1,71	4,3	15,8
5	(+)-Камfen	17,2	16,9	5,7	10,9	44,1	1,97	8,4	26,6
6	(-)-Камfen	16,6	16,3	5,8	10,6	43,6	1,90	8,7	27,1
7	(+)- α -Пинен	9,1	8,9	7,7	9,8	45,7	1,17	10,7	29,3
8	(-)- α -Пинен	8,9	8,7	7,8	10,0	46,4	1,14	10,5	28,6
9	(+)-Лимонен	42,0	41,2	2,8	22,3	65,8	1,58	-4,5	-8,1
10	(-)-Лимонен	43,3	42,5	2,7	23,5	68,5	1,63	-5,7	-10,8
11	<i>n</i> -Ксиол	26,6	26,2	4,3	17,2	56,0	1,38	1,5	6,4
12	<i>m</i> -Ксиол	24,0	23,6	4,6	14,7	50,4	1,37	1,7	7,0
13	<i>o</i> -Ксиол	31,6	31,0	3,7	18,2	57,3	1,46	-0,9	0,8
14	Пропанол-1	14,2	13,9	6,3	18,4	64,6	1,72	5,6	19,2
15	Бутанол-1	24,0	23,5	4,6	19,6	63,3	1,69	5,2	17,9

Продолжение табл. 2.

16	Пентанол-1	41,2	40,5	2,9	21,8	64,4	1,95	5,9	21,0
17	Гексанол-1	70,2	69,0	1,2	23,5	64,4	1,23	5,1	14,7
18	Гептанол-1	128,8	126,5	-0,7	29,2	74,3	1,33	3,1	10,5
19	Пропанол-2	7,3	7,2	8,4	23,9	84,2	1,80	-5,6	-9,5
20	2-Метилпропанол-1	15,0	14,8	6,1	26,1	83,7	2,00	0,1	6,2
21	3-Метилбутанол-1	29,0	28,5	4,0	28,0	83,3	2,54	-2,0	2,8
22	(+)-Ментол	417,4	409,9	-4,5	48,2	114,2	1,86	-22,0	-52,4
23	(-)-Ментол	412,6	405,2	-4,5	48,9	116,2	1,84	-22,7	-54,4
24	(+)-Бутандиол-2,3	193,6	190,1	-2,0	41,0	101,8	0,75	23,9	60,0
25	(-)-Бутандиол-2,3	206,8	203,1	-2,3	43,2	107,1	0,80	21,7	54,7
26	Тетрагидрофуран	11,3	11,1	7,0	16,3	60,8	1,68	-10,9	-23,5
27	Хлорбензол	34,5	33,9	3,4	21,7	65,8	1,68	-9,6	-21,1
28	Пиридин	67,0	65,8	1,3	31,6	86,0	1,03	-6,3	-16,3
29	Циклогексанон	109,4	107,4	-0,2	27,5	71,4	1,56	-1,3	-0,2

Для *n*-алканов, камfenов, α -пиненов, изомеров ксиола и *n*-алканолов C₃–C₇ рост констант сорбции за счет внесения в ГПОФАБ добавки Me_{2,6}- β -ЦД происходит при уменьшении или слабом изменении энタルпии сорбции (по модулю), то есть при $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) \geq 0$. Следовательно, этот рост обеспечивается энтропийным вкладом ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) > 0$) в увеличение константы сорбции бинарным сорбентом, связанным как с изменением структуры ассоциированного ЖК-растворителя, так и наличием в нем растворенного макроцикла с умеренно доступной полостью. Рост констант сорбции макроциклического лимонена, ментола, изо-спиртов C₃–C₅ и полярных соединений с циклическим строением молекул (тетрагидрофуран, хлорбензол, пиридин, циклогексанол) происходит с увеличением энталпии сорбции ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) < 0$) и большим падением энтропии при сорбции за счет локализации ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) < 0$). Это косвенно свидетельствует о большей возможности связывания их молекул с полостью и/или внешней предорганизованной структурой OH-групп у входа в полость молекулы Me_{2,6}- β -ЦД. Особое поведение оптических изомеров бутандиола-2,3, для которых наблюдается энантиоселективная сорбция в условиях уменьшения константы сорбции в бинарном сорбенте по сравнению с ГПОФАБ ($K_{sp,ЖК-ЦД} / K_{sp,ЖК} < 1$), обусловлено тем, что при растворении в слоистом полярном смектике ГПОФАБ в образовании водородной связи участвуют обе гидроксильные группы этого диола, тогда как в менее упорядоченной матрице бинарного сорбента с добавкой Me_{2,6}- β -ЦД – только одна. Поэтому, не-

смотря на экзотермическое связывание изомеров бутандиола-2,3 с гидроксильными группами молекулы Me_{2,6}- β -ЦД, энталпия сорбции указанных диолов бинарным сорбентом уменьшается ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) > 0$).

Таким образом, проведенное исследование позволило установить, что использование в качестве матричного компонента сорбента супрамолекулярного ЖК, а в качестве хиральной макроциклической добавки частично замещенного производного β -циклогексстрина с метильными заместителями малого объема позволяет уменьшить сольватацию ЖК – макроцикл, обеспечить большую доступность полости макроцикла для инклузионного комплексообразования и возможность диполь-дипольных и специфических взаимодействий полярных молекул сорбатов с незамещенными OH-группами макроцикла. Исследованный сорбент «ГПОФАБ – Me_{2,6}- β -ЦД» в условиях газовой хроматографии проявил себя как универсальный изомерселективный сорбент по отношению к структурным изомерам и оптическим изомерам неполярных и полярных соединений.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № FSSS-2020-0016.

Список литературы / References

- Guo H., Yang F., Liu W., Lai J. Novel supramolecular liquid crystals: synthesis and mesomorphic properties of calix[4]arene-cholesterol derivatives. *Tetrahedron Letters*, 2015, **56** (6), 866–870.

DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.12.137.

2. Кувшинов Г. В., Потёмкина О. В., Кувшинова С. А., Кофман О. И. Каламитные трициклические мезогены с хиральным терминальным заместителем // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17, № 1. С. 43–55. [Kuvshinov G.V., Potemkina O.V., Kuvshinova S.A., Koifman O.I. Rod-like mesogenes with three aromatic rings and chiral terminal substituent. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (1), 43–55. **DOI:** 10.18083/LCAppl.2017.1.43].
3. Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Monakhov L.O., Burmistrov V.A., & Koifman O.I. Orientational effects of h-bonding in the chirality transfer from (2R,3R)-(-)-2,3-butandiol to polar nematic liquid crystal. *J. Mol. Liq.*, 2019, 274, 550–555. **DOI:** 10.1016/j.molliq.2018.10.159.
4. Онучак Л. А., Уkolova Д. А., Бурматнова Т. С., Кураева Ю. Г., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Степанова Р. Ф. Особенности сорбционного перераспределения углеводородов и спиртов в системе газ – супрамолекулярный жидкий кристалл // *Журн. физ. хим.* 2015. Т. 89, № 1. С. 121–128. [Onuchak L.A., Ukolova D.A., Burmatnova T.S., Kuraeva Yu.G., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Stepanova R.F. Features of the sorption redistribution of hydrocarbons and alcohols in a gas-supramolecular liquid crystal system. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2015, **89** (1), 129–135. **DOI:** 10.7868/S0044453715010185].
5. Тугарёва Д. А., Кураева Ю. Г., Онучак Л. А., Ка-праполова Т. С., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А. Термодинамика сорбции немезогенов системой «супрамолекулярный жидкий кристалл – β -цикло-декстрин» и ее селективность в условиях газовой хроматографии // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 2. С. 52–61. [Tugareva D.A., Kuraeva Yu.G., Onuchak L.A., Kapralova T.S., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A. Sorption thermodynamics of nonmesogens in the «supramolecular liquid crystal – β -cyclodextrin» system and its selectivity under gas chromatography conditions. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (2), 52–61. **DOI:** 10.18083/LCAppl.2016.2.52].
6. Кувшинова С. А., Завьялов А. В., Кофман 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., Alexandriysky 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].
7. Кудряшов С. Ю., Арутюнов Ю. И., Онучак Л. А. Новые способы определения объемной скорости газа-носителя в колонке и времени удерживания несорбирующегося вещества в газовой хроматографии // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81, № 7. С. 107–112. [Kudryashov S.Yu., Arutyunov Yu.I., Onuchak L.A. New methods for determining the volumetric flow rate in the column and the retention time of the unretained substance in gas chromatography. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2007, **81** (1), 102–107. **DOI:** 10.1134/S0036024407010190].
8. Онучак Л. А., Кудряшов С. Ю., Даванков В. А. Расчёт стандартных термодинамических функций сорбции в газо-жидкостной 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. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2003, **77** (9), 1508–1512].
9. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей : справочное пособие. Л. : Химия, 1982. С. 533–578. [Rid R., Prausnitz J., Sherwood T. Properties of gases and liquids: a reference guide. L. : Chemistry, 1982, 533–578. (in Russ.)].
10. Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Фокин Д. С., Блохина С. В., Кофман О. И. Термодинамические свойства и селективность жидкокристаллических замещенных формилазобензолов как стационарных фаз в газовой хроматографии // *Журн. аналит. хим.* 2009. Т. 64, № 5. С. 521–524. [Kuvshinova S.A., Fokin D.S., Burmistrov V.A., Blokhina S.V., Koifman O.I. Thermodynamic properties and selectivity of substituted liquid-crystal formylazobenzenes as stationary phases for gas chromatography. *Russ. J. Anal. Chem.*, 2009, **64** (5), 505–508. **DOI:** 10.1134/S1061934809050128].

Поступила 15.11.2020 г.

Received 15.11.2020

Принята 5.12.20 г.

Accepted 5.12.2020