

УДК 543.544.33 + 544.723.23

Е. С. Быков, К. А. Копытин, Л. А. Онучак

**СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
СМЕШАННЫМ АДсорбЦИОННЫМ СЛОЕМ МОДИФИКАТОРА
«ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ – β -ЦИКЛОДЕКСТРИН»
В УСЛОВИЯХ ГАЗО-АДсорбЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королёва,
ул. акад. Павлова, д. 1, 443011 Самара, Россия. E-mail: void92@mail.ru

Изучены селективные свойства углеродного адсорбента Carborack Y (CpY), модифицированного супрамолекулярным полярным нематическим жидким кристаллом 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензолом (ГЭОЦАБ) и незамещенным β -циклодекстрином (β -ЦД) в условиях газо-адсорбционной хроматографии. Установлено, что при модифицировании на поверхности углеродного адсорбента образуется смешанный адсорбционный слой модификатора «ГЭОЦАБ + β -ЦД». Показано, что модифицированный адсорбент обладает умеренно выраженной селективностью к структурным изомерам ксилола и проявляет высокую энантиоселективность по отношению к полярным энантиомерам бутандиола.

Ключевые слова: супрамолекулярные жидкие кристаллы, хиральные макроциклы, селективность, газо-адсорбционная хроматография, комплексы «гость–хозяин».

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.3.87

Е. S. Bykov, K. A. Kopytin, L. A. Onuchak

**SELECTIVE PROPERTIES OF CARBON ADSORBENT MODIFIED BY MIXED ADSORPTION
LAYER OF THE «LIQUID CRYSTALS – β -CYCLODEXTRIN» MODIFIER
UNDER GAS ADSORPTION CHROMATOGRAPHY CONDITIONS**

Samara National Research University,
1 ak. Pavlov St., Samara, 443011, Russia. E-mail: void92@mail.ru

The article discusses selective properties of carbon adsorbent Carborack Y (CpY) modified by the supramolecular polar nematic liquid crystal 4-(2-hydroxyethyloxy)-4'-cyanoazoxybenzene (HEOCAB) and the unsubstituted β -cyclodextrin (β -CD) under gas adsorption chromatography conditions. It was found that during modification the mixed adsorption layer «HEOCAB + β -CD» is formed on the carbon adsorbent surface. It was shown that the modified adsorbent has a moderate selectivity with respect to the xylene structural isomers and possesses high enantioselectivity towards polar enantiomers of butanediol.

Key words: supramolecular liquid crystal, chiral macrocycles, selectivity, gas adsorption chromatography, host-guest complexes.

Введение

Разделение и определение изомеров различного типа является важной задачей, решение которой представляет интерес для многих областей химии, биологии и медицины. Одним из способов получения универсальных адсорбентов, способных разделять как структурные, так и оптические изомеры в условиях газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ), является построение бислойных или смешанных бислойных структур за счет структурной организации (последней сборки), в состав которых в качестве компонентов входят жидкие кристаллы (ЖК) и циклодекстрины (ЦД). Отличительной особенностью ЦД является способность образования ими комплексов типа «гость – хозяин». Большинство работ по изучению подобных структур представлено в газо-жидкостном варианте хроматографии [1–3]. В то же время отсутствуют публикации, где обсуждаются свойства подобных двумерных надмолекулярных систем в условиях газо-адсорбционной хроматографии.

Целью исследования являлось получение экспериментальных данных, характеризующих селективные свойства углеродного адсорбента Carborack Y (СрУ), модифицированного смешанным бислоем полярного ассоциированного жидкого кристалла 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензола (ГЭОЦАБ) и β -ЦД в условиях газо-адсорбционной хроматографии.

Эксперимент

Графитоподобный углеродный адсорбент СрУ (*Supelco Inc.*) массой 1,5270 г, с удельной поверхностью 33,6 м²/г (по данным низкотемпературной адсорбции азота) последовательно модифицировали β -ЦД (*Acros Organics*) и полярным нематическим супрамолекулярным жидким кристаллом 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензолом (ГЭОЦАБ), синтезированным на кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений Ивановского государственного химико-технологического университета Кувшиновой С. А. по методике, изложенной в патенте [4]. Структура и температуры фазовых переходов ГЭОЦАБ представлены на рис. 1.

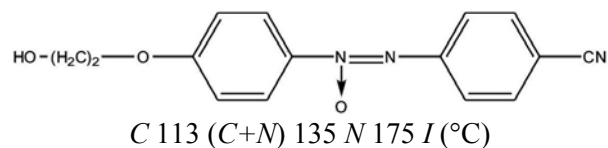


Рис. 1. Структурная формула и температуры фазовых переходов ГЭОЦАБ

Масса ГЭОЦАБ составила 29,3 мг. ГЭОЦАБ наносили из раствора в хлороформе. Растворитель брали с таким расчетом, чтобы раствор полностью покрывал исходный адсорбент СрУ. Адсорбент выдерживали в контакте с раствором, после чего растворитель практически полностью удаляли при нагревании на песчаной бане, не допуская кипения раствора. Для удаления следов растворителя модифицированный адсорбент высушивали на воздухе при комнатной температуре. Для формирования бислоя «ГЭОЦАБ – β -ЦД» на поверхности адсорбента-носителя (СрУ) использовали модифицированный монослой «ГЭОЦАБ – СрУ» адсорбент (1,5023 г), на который наносили из водно-аммиачного раствора β -ЦД (44,8 мг). Смесь упаривали в сушильном шкафу для удаления воды (70–80 °С), не допуская кипения раствора, при периодическом перемешивании содержимого колбы в течение нескольких суток. В процессе формирования второго слоя модификатора на поверхности углеродного адсорбента было обнаружено, что ГЭОЦАБ при нанесении слоя β -ЦД из водно-аммиачного раствора десорбируется с поверхности и переходит в раствор, приводя затем к образованию на поверхности твердого носителя смешанного адсорбционного слоя модификатора «ГЭОЦАБ + β -ЦД».

Модифицированным адсорбентом «СрУ/ГЭОЦАБ + β -ЦД» с мольным соотношением ЖК : ЦД = 2,5:1 и массой 1,2858 г заполняли стеклянную колонку (1 × 2 мм).

Газохроматографический (ГХ) эксперимент проводили в изотермическом режиме на газовом хроматографе «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали ввод малых проб, отобранных из паровой фазы сорбатов.

На основании экспериментальных данных определяли константы Генри адсорбции $K_{l,c}$ (см³/м²):

$$K_{1,c} = V_S^T = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_{P_a, T_c} \cdot j_3^2}{W_S \cdot s_{y0}} = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_{\bar{P}, T_c}}{W_S \cdot s_{y0}} \quad (1)$$

где t_R – время удерживания исследуемого вещества; t_M – время удерживания несорбирующегося вещества; W_S – масса адсорбента; s_{y0} – удельная поверхность адсорбента CrY ; F_{P_a, T_c} – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки при температуре колонки; j_3^2 – коэффициент Джеймса – Мартина; $F_{\bar{P}, T_c}$ – объемная скорость газа-носителя, приведенная к температуре колонки и усредненному по длине колонки давлению, для определения которой использовали метод «холодной» градуировки [5].

Из температурных зависимостей констант Генри определяли дифференциальную молярную теплоту адсорбции ($\bar{q}_{dif,1}$), а также изменение энтропии при адсорбции ($\Delta \bar{S}_{1,c}^o$). Для этого использовали известное из литературы соотношение [6]:

$$\ln K_{1,c} = \frac{B}{T} + A = \frac{\bar{q}_{dif,1}}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,c}^o}{R} + 1 \quad (2)$$

где $\bar{q}_{dif,1} = -\Delta \bar{U}$ – дифференциальная молярная теплота адсорбции; $\Delta \bar{S}_{1,c}^o = \bar{S}_1^o - \tilde{S}_{g,C}^o$, \bar{S}_1^o – стандартная ($\Gamma = 1$ мкмоль/м²) дифференциальная энтропия адсорбированного вещества, $\tilde{S}_{g,C}^o$ – стандартная энтропия адсорбата в газовой фазе при концентрации $C = 1$ мкмоль/см³.

Считая, что коэффициенты A и B в первом приближении не зависят от температуры, и определяя их из линейных зависимостей $\ln K_{1,c} = f(1/T)$, находили экспериментальные значения термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) исследуемых соединений.

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

В качестве адсорбатов использовали 11 органических соединений различных классов, позволяющих оценить селективные свойства модифицированного адсорбента по отношению к структурным и оптическим изомерам: *o*-ксилол, *m*-ксилол, *n*-ксилол, камфены (2,2-диметил-3-метиленинбицикло[2,2,1]гептан), ментолы (2-изо-

пропил-5-метилбициклогексанол-1), бутандиолы-1,3 и бутандиолы-2,3.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что модифицированный адсорбент « $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ} + \beta\text{-ЦД}$ » селективно адсорбирует изомерные ксилолы. Температурные зависимости отношения констант Генри адсорбции изомерных ксилолов (*o*-/*n*- и *n*-/*m*-) приведены на рис. 2.

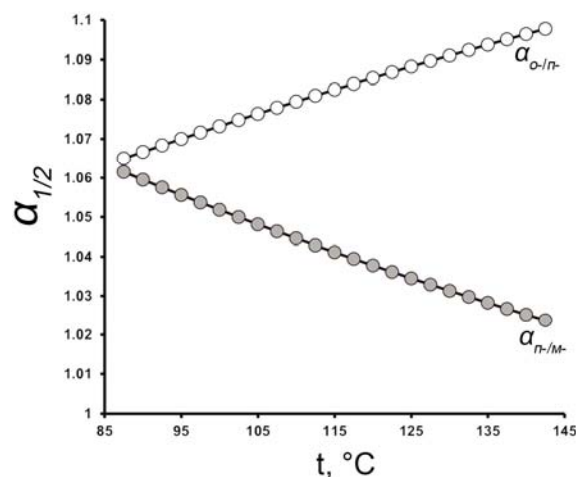


Рис. 2. Температурные зависимости факторов разделения изомеров ксилола на углеродном адсорбенте CrY , модифицированном смешанным слоем «ГЭОЦАБ + β -ЦД»

Характер адсорбции изомеров ксилола на исследованном адсорбенте подобен наблюдаемым у углеродных адсорбентов, модифицированных монослоями ЖК [7,8]. Порядок выхода изомеров из колонки: *m*-ксилол ($\mu = 0,37$ D) \rightarrow *n*-ксилол ($\mu = 0$ D) \rightarrow *o*-ксилол ($\mu = 0,62$ D) – свидетельствует о малом вкладе ориентационных взаимодействий «адсорбат – модификатор» в общую энергию адсорбционных взаимодействий. Это, очевидно, связано с сильно выраженной сольватацией комплексов в слое смешанного модификатора и его упорядоченным строением. Максимальное значение *n*-/*m*-селективности ($\alpha_{n/m} = 1,06$, 87,5 °C) сопоставимо с селективностью «классических» ЖК-сорбентов в газо-жидкостном варианте хроматографии. Величина $\alpha_{n/m}$ уменьшается с ростом температуры вследствие ослабления сольватационных эффектов между молекулами супрамолекулярного ЖК и макроцикла, содержащего 21 ОН-группу, что приводит к повышению

констант Генри адсорбции *m*-ксилола по сравнению с аналогичными величинами для *n*-ксилола. Этот же эффект обуславливает рост величины $\alpha_{o/-}$ с увеличением температуры.

Энантиоселективные свойства модифицированного адсорбента изучали по отношению к неполярным (камфены) и полярным кислородосодержащим энантиомерам (ментолы, бутандиолы-1,3 и бутандиолы-2,3). Установлено, что константы Генри адсорбции для энантиомеров камфена практически одинаковы во всем изученном температурном интервале (110,5–151 °С). Это, очевидно, связано с тем, что гидрофобная полость молекулы β -ЦД практически недоступна для образования комплекса включения «гость–хозяин» вследствие сольватации типа «ЖК – макроцикл».

Вместе с тем исследованный модифицированный адсорбент является энантиоселективным по отношению к полярным соединениям (рис. 3).

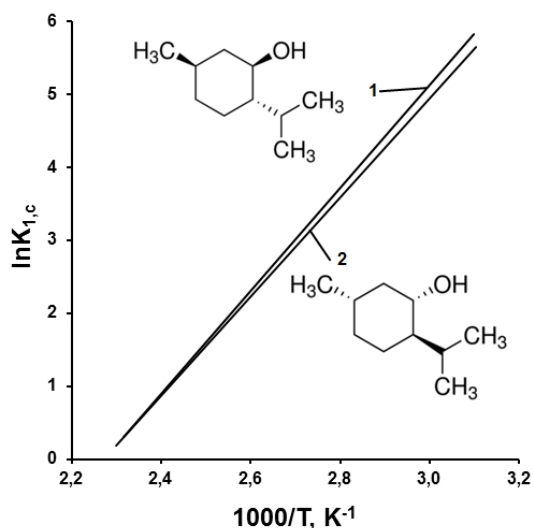


Рис. 3. Температурные зависимости констант Генри адсорбции (–)-ментола (1) и (+)-ментола (2) на адсорбенте SrY/GЭОЦАБ + β -ЦД

Большее удерживание (–)-ментола по сравнению с (+)-менолом обусловлено его повышенной теплотой сорбции на 2,1 кДж/моль (табл. 1).

На рис. 4 представлены температурные зависимости констант Генри адсорбции энантиомеров бутандиола-1,3.

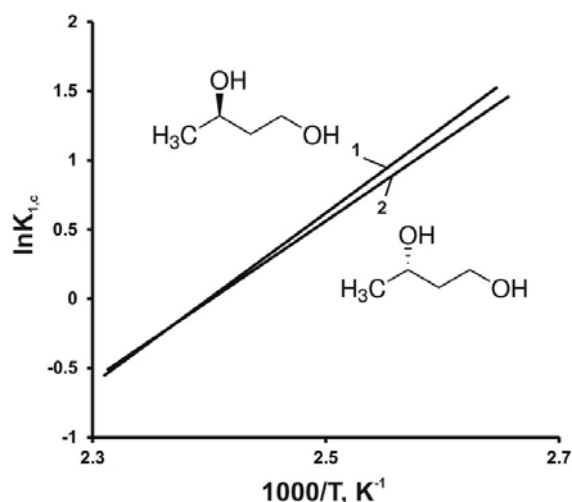


Рис. 4. Температурные зависимости констант Генри адсорбции (–)-бутандиола-1,3 (1) и (+)-бутандиола-1,3 (2) на адсорбенте SrY/GЭОЦАБ + β -ЦД

Как и в случае ментолов, сильнее адсорбируется (–)-бутандиол-1,3 ($\alpha_{-/+}$ = 1,021, 151 °С), что обусловлено большей теплотой адсорбции (–)-изомера (на 3,7 кДж/моль).

Для пары энантиомеров бутандиола-2,3 (рис. 5), в отличие от рассмотренных выше энантиомеров, энантиоселективность увеличивается с ростом температуры, причем в широком интервале температур (105–151 °С) сильнее удерживается (+)-изомер ($\alpha_{+/-}$ = 1,217, 112 °С).

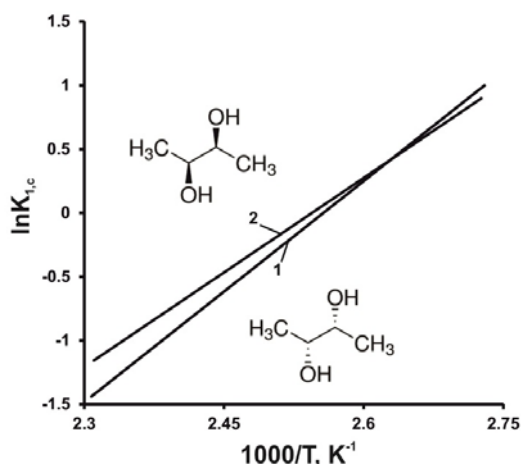


Рис. 5. Температурные зависимости констант Генри адсорбции (–)-бутандиола-2,3 (1) и (+)-бутандиола-2,3 (2) на адсорбенте SrY/GЭОЦАБ + β -ЦД

Таблица 1. Термодинамические характеристики адсорбции на адсорбентах СрУ [9], ГТС [10] и СрУ/ГЭОЦАБ + β-ЦД

№	Адсорбат	$\bar{q}_{dif,1}$, кДж/моль		$-\Delta\bar{S}_{1,c}^o$, Дж/(моль·К)	
		СрУ [9], ГТС [10]	СрУ/ГЭОЦАБ + β-ЦД	СрУ [9], ГТС [10]	СрУ/ГЭОЦАБ + β-ЦД
1	o-Ксилол	55,3 ± 1,4	39,1 ± 1,1	119,5 ± 3,0	115,8 ± 2,9
2	m-Ксилол	54,4 ± 2,6	38,9 ± 1,2	118,5 ± 5,8	116,5 ± 3,1
3	p-Ксилол	56,2 ± 0,8	39,8 ± 1,2	121,6 ± 1,8	118,2 ± 3,1
4	(-)–Камфен	45,6 ± 0,8	32,4 ± 0,5	105,9 ± 1,9	98,4 ± 1,2
5	(+)–Камфен				98,3 ± 1,3
6	(-)–Ментол	56,2 ± 8,4 [10]	58,5 ± 1,0	110,6 ± 21,7 [10]	141,1 ± 2,4
7	(+)–Ментол				136,5 ± 2,4
8	(-)–Бутандиол-2,3	–	48,0 ± 1,4	–	131,1 ± 3,5
9	(+)–Бутандиол-2,3	–	41,1 ± 0,9	–	112,8 ± 2,2
10	(-)–Бутандиол-1,3	–	51,4 ± 1,2	–	131,6 ± 3,0
11	(+)–Бутандиол-1,3	–	47,7 ± 1,2	–	122,9 ± 2,9

Повышенная сорбция (+)-изомера бутандиола-2,3 обусловлена не энергетическим, а энтропийным фактором (табл. 1). Есть основание полагать, что молекулы бутандиолов-2,3, имеющие менее анизометричное строение по сравнению с молекулами бутандиолов-1,3, имеют большую возможность для образования комплексов включения.

Таким образом, ассоциация типа «ЖК–макроцикл» в смешанном адсорбционном слое модификатора препятствует образованию комплексов включения «гость–хозяин», что является причиной отсутствия энантиоселективности в случае неполярных и малополярных адсорбатов. Высокие значения энантиоселективности для полярных соединений в большей степени обусловлены специфическими взаимодействиями с внешними гидроксильными группами молекулы β-ЦД с анизометричными молекулами. Однако для молекул с разветвленным строением возможно частичное инклюзионное взаимодействие с полостью β-ЦД.

Выводы

Модифицированный адсорбент селективен к изомерам ксилола при низких температурах. В условиях блокирования макроциклических полостей и взаимодействия молекул адсорбата с внешней частью молекул циклодекстрина, модифицированный адсорбент «СрУ/ГЭОЦАБ + β-ЦД» обладает выраженной энантиоселективностью к полярным энантиомерам и не обладает

селективностью к неполярным энантиомерам. Для всех пар энантиомеров, кроме бутандиолов-2,3, энантиоселективность определяется в наибольшей степени энергетическим фактором, а не энтропийным.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, в рамках Государственного задания по гранту № 4.110.2014/к.

Список литературы / References

1. Тугарёва Д. А., Кураева Ю. Г., Онучак Л. А., Капралова Т. С., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А. Термодинамика сорбции немезогенов системой «супрамолекулярный жидкий кристалл – β-циклодекстрин» 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. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.* 2016, **16** (3), 52–61 (in Russ.)]. DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.52.
2. Онучак Л. А., Бурматнова Т. С., Спириева Е. А., Кураева Ю. Г., Белоусова З. П. Сорбционные и селективные свойства бинарного жидкокристаллического сорбента на основе 4-метокси-4'-этоксидезоксибензола и ацетилированного β-циклодекстрина // *Журн. физ. химии.* 2012. Т. 86, № 8. С. 1424–1434. DOI: 10.1134/S0036024412080080.

- [Onuchak L.A., Burmatnova T.S., Spiryayeva E.A., Kuraeva Yu.G., Belousova Z.P. Sorption and selective properties of binary liquidcrystalline sorbent based on 4-methoxy-4'-ethoxyazoxybenzene and acetylated β -cyclodextrin. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2012, **86** (8). 1308–1317].
3. 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. 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].
 4. 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-cyanoazoxybenzene exhibiting liquid crystalline properties of the stationary phase for gas chromatography / Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Fokin D.S., Litov K.M., Koifman O.I.; publ. 10.02.2010; Bull. № 4 (in Russ.)].
 5. 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, № 1. С. 107–112. DOI: 10.1134/S0036024407010190. [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. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2007, **81** (1). 102–107].
 6. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М. : Химия, 1975. 384 с. [Avgul' N.A., Kiselev A.V., Poshkus D.P. Adsorption of Gases and Vapours on Homogeneous Surface. Moscow: Khimya, 1975, 384 p. (in Russ.)].
 7. Кудряшов С. Ю., Павлов М. Ю., Копытин К. А., Онучак Л. А. Адсорбция органических соединений на графитированных сажах, модифицированных монослоями полярных анизометричных молекул // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2010. Вып. 1. С. 68–78. [Kudryashov S.Yu., Pavlov M.Yu., Kopytin K.A., Onuchak L.A. Adsorption of organic substances on carbon blacks, modified by monolayers of polar anisometric molecules. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.* 2010, 1, 68–78 (in Russ.)].
 8. Онучак Л. А., Лапшин С. В. Адсорбция изомеров ксилола на графитированной термической саже, модифицированной монослоями жидких кристаллов. // *Вест. СамГУ. Естественнонаучная серия*. 2002. С. 137–143. [Onuchak L.A., Lapshin S.V. Adsorption of xylene isomers on graphitized thermal carbon black modified by monolayers of liquid crystals. *Vestnik of Samara State University. Natural Science Series*. 2002, 137–143 (in Russ.)].
 9. Копытин К. А. Адсорбция на углеродном адсорбенте Карбопак Y, модифицированном β -циклодекстрином и его производными: Дис. ... канд. хим. наук. Самара : Сам. гос. ун-т, 2012. 211 с. [Kopytin K.A. Adsorption on Carbo-pack Y carbon adsorbent modified by β -cyclodextrin and its derivatives. PhD thesis. (Chem.). Samara : Samara State University, 2012, 211 p. (in Russ.)].
 10. Киселев А. В., Петров Г. М., Щербаква К. Д. Газохроматографическое исследование адсорбции и разделения терпенов на графитированной саже. // *Журн. физ. химии*. 1967. Т. 41, № 6. С. 1418–1425. [Kiselev A.V., Petrov G.M., Shcherbakova K.D. Gas chromatographic investigation of adsorption and separation of terpenes on carbon black. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 1967, **41** (6), 1418–1425].

Поступила в редакцию 30.08.2016 г.
Received 30 August 2016