

УДК 547.571+532.783+543.544.32

Г. В. Кувшинов¹, К. М. Литов², С. А. Кувшинова¹, О. И. Койфман^{1,3}

**МЕЗОМОРФНЫЕ, СОРБЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА
4-(4-{4-[2-ГИДРОКСИЭТИЛОКСИ]БЕНЗОЙЛОКСИ}-ФЕНИЛДИАЗЕНИЛ)БЕНЗАЛЬДЕГИДА
КАК СТАЦИОНАРНОЙ ФАЗЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ макрогетероциклических соединений, пр. Шереметевский, 7, 153000 Иваново, Россия.

²Ивановская государственная медицинская академия, пр. Шереметевский, 8, 153000 Иваново, Россия.

³Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, 153045 Иваново, Россия.

E-mail: sofya.kuv@yandex.ru

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии показано, что 4-(4-{4-[2-гидроксиэтилокси]бензоилокси}-фенилдиазенил)бензальдегид (ГЭОФДБ) является энантиотропным высокотемпературным нематиком с широким интервалом существования мезофазы. Методом газовой хроматографии исследована сорбция из газовой фазы 8 органических соединений кристаллической и нематической фазами ГЭОФДБ. В качестве сорбатов выбраны электронодонорные изомеры метилпиридина и диметилпиридина, изомеры слабополярных ксилолов и крезолов. Рассчитаны удельные удерживаемые объемы сорбатов и критерии их разделения. Обсуждается влияние температуры и химической природы сорбатов на их сорбционное перераспределения в системе газ – жидкий кристалл. Установлено, что сорбент на основе ГЭОФДБ проявляет высокую селективность по отношению к близкокляпящим органическим соединениям различной природы, а также хорошую эффективность и производительность при их разделении.

Ключевые слова: газовая хроматография, мезоген, стационарная фаза, сорбат, удельный удерживаемый объем, фактор разделения.

DOI: 10.18083/LCApl.2017.2.42

G. V. Kuvshinov¹, K. M. Litov², S. A. Kuvshinova¹, O. I. Koifman^{1,3}

**MESOMORPHIC, SORPTION AND SELECTIVE PROPERTIES
OF 4-(4-{4-[2-HYDROXYETHYLOXY]BENZOYLOXY}-PHENYLDIAZENYL)BENZALDEHYDE
AS STATIONARY PHASE FOR GAS CHROMATOGRAPHY**

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, 7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, 153000, Russia.

²Ivanovo State Medical Academy, 8 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, 153000, Russia.

³Institute of Solutions Chemistry Russian Academy of Sciences,

1 Academicheskaya St., Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: sofya.kuv@yandex.ru

Mesomorphic properties of the 4-(4-{4-[2-hydroxyethyloxy]benzoyloxy}-phenyldiazenyl)benzaldehyde (HEOPhOB) have been investigated by differential scanning calorimetry. The studied HEOPhOB have revealed enantiotropic nematic mesomorphism over wide temperature range. The sorption from the gaseous phase of eight organic compounds by HEOPhOB has been studied by gas chromatography. Strong polar electron-donating isomers of methylpyridines and dimethylpyridines as well as low-polar isomers of xylenes and cresols were used as sorbates. Specific retention volume and separation parameters of the sorbates were calculated. Sorption and selective properties of the stationary phase based on HEOPhOB were analyzed. Gas

chromatography studies have shown that sorbents based on HEOPhOB are highly selective towards various structural isomers; that cannot be achieved using conventional nematic liquid crystals.

Key words: gas chromatography, mesogen, stationary phase, sorbate, specific retention volume, separation factor.

Введение

Среди аналитических методов газовая хроматография занимает особое место как наиболее простой, доступный, производительный и надежный метод количественного анализа. Метод газовой хроматографии позволяет эффективно анализировать биологические и нефтехимические объекты, пищевые продукты, осуществлять контроль экологической безопасности природных ресурсов и воздуха рабочих зон промышленных предприятий [1–4]. На современном этапе метод газовой хроматографии позволяет решать самые сложные аналитические задачи и незаменим там, где иные методы физико-химического анализа не способны обеспечить высокую точность. Связь между параметрами хроматографических зон и физико-химическими свойствами сорбатов и адсорбентов является основой неаналитического применения газовой хроматографии, которое включает изучение характеристик сорбционного равновесия, неидеальности газовых смесей, диффузионных характеристик, изучение химических реакций (включая кинетику и константы равновесия), а также определение иных физико-химических свойств газов, жидкостей и твердых тел [5, 6].

Для успешного решения разнообразных задач методом газо-жидкостной хроматографии необходимо использование высокоселективных неподвижных фаз, реагирующих на тонкие различия в молекулярной структуре исследуемых веществ. К числу таких фаз относятся жидкие кристаллы (ЖК) [7]. Уникальные возможности разделения позиционных изомеров различных органических веществ продемонстрировали стационарные фазы на основе супрамолекулярных ЖК, образованных в результате самосборки за счет специфических взаимодействий активных заместителей. Так, за последние несколько лет мы изучили селективные и сорбционные свойства сорбентов, в которых в качестве стационарных фаз использовались ЖК-соединения, содержащие концевую гидроксильную группу в алифатическом терминальном заместителе: 4-[4-(3-гидроксипропилокси)фенилдиазе-

нил]бензальдегид [8–10], 4-[4-(6-гидроксигексил-окси)фенилдиазенил]бензальдегид [11], 4'-(ω -гидроксиалкилокси)[1,1-бифенил]-4-карбонитрилы [11], 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензол [12], некоторые триароматические супрамолекулярные мезогены [13]. Использование подобных систем в качестве неподвижных фаз для газомезофазной хроматографии позволяет резко повысить структурную селективность сорбентов по сравнению с известными жидкими и ЖК стационарными фазами. Указанные ЖК обладают и другими интересными полезными качествами, проявляя свойства универсальных модификаторов композиций на основе термопластов и каучуков [14, 15], а также могут быть использованы как модификаторы коммерческих ЖК-материалов для улучшения их эксплуатационных характеристик [16, 17].

В продолжение интереса к разработке ЖК стационарных фаз для газо-мезофазной хроматографии целью настоящей работы явилось изучение мезоморфных, сорбционных и селективных 4-(4-{4-[2-гидроксиэтилокси]бензоилокси}-фенилдиазенил)бензальдегида (ГЭОФДБ), содержащего три ароматических кольца и гидроксильную группу в алифатическом терминальном заместителе. Отличительной особенностью этого соединения является наличие в его структуре химически активной альдегидной группы, что дает возможность проводить дальнейшую химическую модификацию с целью создания функциональных материалов с заданными свойствами как мезогенной природы, так и на основе макрогетероциклов для высокотехнологичных областей науки и техники.

Эксперимент

Материалы и реактивы

В работе использовали диатомитовый широкопористый адсорбент Хроматон N-AW («*Chemapol*», Praha-Czechoslovakia) с удельной поверхностью 1 м²/г и размером частиц 0,40–0,63 мм. В качестве стационарной фазы использовали ГЭОФДБ (рис. 1), синтезированный аналогично

методике, описанной нами ранее в работе [18]. В качестве сорбатов для тестирования сорбента в условиях газовой хроматографии использовали 8 органических соединений: 3,4-, 3,5-диметилпиридины (лутидины); 3-, 4-метилпиридины (пиколины); *n*-, *m*-ксилолы; *n*-, *m*-крезолы. Все вещества были самой высокой степени чистоты и приобретены у компании «Aldrich». Для приготовления сорбента использовали хлороформ от компании «Aldrich» высокой степени чистоты.

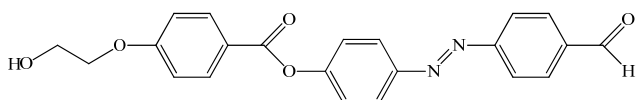


Рис. 1. Структурная формула 4-(4-{4-[2-гидроксиэтилокси]бензоилокси}-фенилдиазенил)бензальдегида (ГЭОФДБ)

Fig. 1. Structure of 4-(4-{4-[2-hydroxyethoxy]benzoyloxy}-phenyldiazenyl)benzaldehyde (HEOPhOB)

Аппаратура

Исследования методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) были выполнены на приборе *NETZSCH DSC 204 F1*. Измерения проводили при нагревании и охлаждении в динамическом режиме в токе аргона со скоростью 10 °С/мин в интервале температур от 25 до 250 °С. Навеска 5–10 мг.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе *NETZSCH STA A-0177-M* в динамическом режиме в алюминиевых тиглях в токе аргона. Скорость подъема температуры составляла 10 °С/мин, интервал температур от 25 до 750 °С, навеска 2–5 мг. Математическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием компьютерной программы *NETZSCH Proteus Analysis*.

Газохроматографический эксперимент проводили на газовом хроматографе *Shimadzu GC-2014* с высокочувствительным пламенно-ионизационным детектором, обеспечивающим регистрацию ионизационного тока в интервале температур от 0 до 400 °С. Хроматограф снабжен программным обеспечением *Shimadzu GCsolution Chromatography Data System Version 2.4*. При помощи данного программного обеспечения в ходе эксперимента устанавливается и поддерживается с точностью $\pm 0,1$ °С температура колонки, испари-

теля (200 °С) и детектора (200 °С), расход газ-носителя гелия (30 мл/мин) 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. Ввод проб (не более 0,1 мкл) в хроматографическую колонку осуществляли с помощью системы автоматического закола проб *Shimadzu AOC-20i* шприцем *Shimadzu* объемом 10 мкл. «Мертвое время» удерживания, определенное по пропану, составляет 22 с.

Приготовление адсорбента и колонки

0,4 г альдегида ГЭОФДБ растворяли в 20 мл хлороформа, добавляли к 4 г Хроматона N-AW 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 °С и остаточном давлении 2 мм рт. ст. Стальную насадочную 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 4 ч при температуре 180 °С. Масса сорбента в колонке 3,30 г, масса ГЭОФДБ в колонке 0,33 г, степень пропитки 10 %.

Удельные удерживаемые объемы сорбатов и параметры разделения вычисляли по известным уравнениям [19].

Результаты и их обсуждение

Термический анализ

Фазовое поведение альдегида ГЭОФДБ (рис. 1) исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). На кривой ДСК (рис. 2) при 155,7 °С (энтальпия перехода $\Delta H = 27,36$ кДж/моль) зафиксирован *эндо*-пик, вызванный плавлением ГЭОФДБ и переходом его в нематическое ЖК-состояние. При температуре 273,9 °С ($\Delta H = 0,92$ кДж/моль) по данным ДСК вещество переходит в изотропно-жидкое состояние.

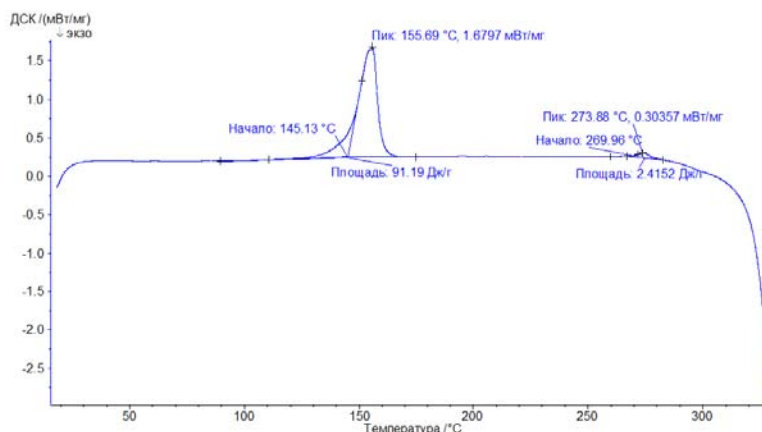


Рис. 2. Кривая ДСК альдегида ГЭОФДБ

Fig. 2. DSC trace of the aldehyde HEOPhOB

Учитывая тот факт, что газохроматографический эксперимент проводится, как правило, при повышенных температурах, необходимой становится оценка термической стабильности исследуемой стационарной фазы. Особенно актуальна такая проверка для органических соединений, содержащих в структуре химически активные группы. Устойчивость альдегида ГЭОФДБ к температурному воздействию оценивали методом термогравиметрии. Температура начала разложения ГЭОФДБ, которая была определена как температура потери 1 % массы образца, составила 298,4 °С. Кроме этого проведено исследование процесса испарения ГЭОФДБ с поверхности адсорбента-носителя. При нагревании образца до 300 °С зафиксировано постоянство массы навески,

что свидетельствует о низкой летучести исследуемой ЖК стационарной фазы.

Сорбционное перераспределение органических соединений в системе газ – ГЭОФДБ

Методом газо-мезофазной хроматографии изучена сорбция из газовой фазы органических соединений, относящихся к разным классам, имеющим различную полярность и способных к проявлению различных типов межмолекулярных взаимодействий, сорбентом Хроматон N-AW – ГЭОФДБ. На основании экспериментальных данных рассчитаны удельные удерживаемые объемы V_g при различных температурах колонки, соответствующих существованию кристаллической и нематической фаз ГЭОФДБ (табл. 1).

Таблица 1. Удельные удерживаемые объемы сорбатов (V_g^T , см³/г) при различных температурах колонки
Table 1. Specific retention volumes of sorbates (V_g^T , cm³/g) at various column temperatures

| Сорбат ($t_{кип.}$, °С) | Хроматон N-AW | Хроматон N-AW + ГЭОФДБ | | | |
|---------------------------|---------------|-----------------------------|--------|--------------------------|--------|
| | 130 °С | Кристаллическая фаза ГЭОФДБ | | Нематическая фаза ГЭОФДБ | |
| | | 100 °С | 130 °С | 160 °С | 170 °С |
| 3,4-лутидин (179,1) | 115,4 | 243,2 | 228,5 | 88,4 | 87,3 |
| 3,5-лутидин (172,2) | 86,6 | 158,8 | 148,2 | 61,9 | 60,1 |
| 4-пиколин (145,4) | 62,4 | 101,7 | 93,7 | 40,2 | 39,3 |
| 3-пиколин (144,0) | 55,7 | 93,1 | 87,3 | 38,5 | 37,7 |
| <i>n</i> -ксилол (138,3) | 29,0 | 27,1 | 26,5 | 14,1 | 12,1 |
| <i>m</i> -ксилол (139,1) | 29,0 | 26,5 | 25,2 | 13,4 | 11,3 |
| <i>n</i> -крезол (201,9) | 258,7 | 438,4 | 417,0 | 141,2 | 140,1 |
| <i>m</i> -крезол (202,7) | 256,4 | 429,6 | 407,5 | 138,2 | 136,7 |

Анализ экспериментальных данных указывает на существенные различия в удерживании всех исследуемых сорбатов на немодифицированном и модифицированном ЖК-альдегидом ГЭОФДБ сорбентах, что связано с различным характером их поверхностей. Так, поверхность диатомитового адсорбента Хроматон N-AW геометрически и химически неоднородна. В соответствии с составом исходного сырья на его поверхности наряду с группами $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ и $-\text{Si}-\text{OH}$ присутствуют также и другие функциональные группы, например $=\text{Al}-\text{O}-$, $=\text{Fe}-\text{O}-$. Не исключено нахождение на поверхности Хроматона N-AW связующих веществ, используемых при переработке материала. Это приводит к размыванию хроматографических полос и делает невозможным использование Хроматона N-AW в условиях газовой хроматографии без его предварительного модифицирования. Поверхность, образованная адсорбированными на Хроматоне N-AW молекулами исследуемого ЖК, представляет собой пример уже специфического адсорбента, поскольку она содержит функциональные группы $-\text{CH}=\text{}$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{COO}-$, $\text{HO}-$, $-\text{CHO}$. В связи с этим сорбаты, содержащие функциональные группы со свободными электронными парами или π -связи, при растворении в стационарной ЖК-фазе способны к проявлению как универсальных (дисперсионных, индукционных), так и специфических межмолекулярных взаимодействий, что и обеспечивает различия в удерживании на немодифицированном и модифицированном сорбентах.

На исследуемой ЖК стационарной фазе удерживание всех сорбатов снижается с ростом температуры, что связано с ослаблением всех типов межмолекулярных взаимодействий. Сорбционная емкость альдегида ГЭОФДБ по отношению к изомерам пиридина увеличивается с ростом их температур кипения. В ряду исследуемых сорбатов наименьшие значения удельных удерживаемых объемов характерны для слабополярных ксилолов, способных к проявлению лишь дисперсионных межмолекулярных взаимодействий с ЖК стационарной фазой. Повышенное удерживание изомеров крезоло обеспечивается их высокими температурами кипения, затрудняющими переход в газообразное состояние в условиях газовой хроматографии. Следует отметить различия в удержи-

вании сорбатов кристаллической и нематической фазами ГЭОФДБ, т. е. при переходе от адсорбционного механизма к распределительному. Так, по сравнению с немодифицированным Хроматоном N-AW удерживание всех сорбатов нематической фазой ГЭОФДБ существенно ниже, тогда как в кристаллической фазе – значительно выше (за исключением слабополярных изомеров ксилола). При этом ЖК стационарная фаза чувствительна к пространственному строению веществ. Ориентационно упорядоченная ЖК-фаза альдегида ГЭОФДБ накладывает стерические ограничения на встраивание структурных изомеров, вследствие чего дольше удерживаются более геометрически анизотропные 3,4-лутидин, 4-пиколин, *n*-ксилон и *n*-крезол.

Аналитические свойства сорбента «Хроматон N-AW – ГЭОФДБ»

Одна из основных задач хроматографии состоит в том, чтобы получить хорошее разделение компонентов смеси. Аналитические возможности альдегида ГЭОФДБ проиллюстрированы на примерах разделения как структурных изомеров, так и сорбатов, имеющих близкие температуры кипения, но относящихся к разным классам. В качестве критериев оценки хроматографического разделения использовали число теоретических тарелок N ; высоту, эквивалентную теоретической тарелке, H ; фактор разделения α и разрешение пиков R_s (табл. 2, 3).

Анализ экспериментальных данных (табл. 2) свидетельствует о существенном различии критериев хроматографического разделения в кристаллической и нематической фазах мезогена ГЭОФДБ. Кристаллическая фаза отличается небольшим числом теоретических тарелок и, как следствие, высокими значениями H для всех исследуемых сорбатов, что свидетельствует о ее низкой эффективности и производительности и характерно для газо-адсорбционной хроматографии. С ростом температуры при переходе ГЭОФДБ в нематическое состояние значения N для всех исследуемых летучих соединений резко повышаются, что связано с общим ускорением процесса сорбции-десорбции и характерно для газо-жидкостной хроматографии.

Таблица 2. Число теоретических тарелок N и высота, эквивалентная теоретической тарелке H сорбатов при различных температурах колонкиTable 2. Plate number N and plate height equivalent to one theoretical plate H of sorbates at various column temperatures

| Сорбат ($t_{\text{кип.}}$, °С) | Кристаллическая фаза ГЭОФДБ | | | | Нематическая фаза ГЭОФДБ | | | |
|----------------------------------|-----------------------------|----------|--------|----------|--------------------------|----------|--------|----------|
| | 100 °С | | 130 °С | | 160 °С | | 170 °С | |
| | N | H , мм | N | H , мм | N | H , мм | N | H , мм |
| 3,4-лутидин (179,1) | 5,9 | 166,7 | 22,1 | 45,2 | 253,7 | 3,9 | 278,4 | 3,6 |
| 3,5-лутидин (172,2) | 9,2 | 108,7 | 25,7 | 38,9 | 250,4 | 4,0 | 270,8 | 3,7 |
| 4-пиколин (145,4) | 27,1 | 36,9 | 31,5 | 31,8 | 209,9 | 4,8 | 200,1 | 5,0 |
| 3-пиколин (144,0) | 30,8 | 32,5 | 35,1 | 28,5 | 215,6 | 4,6 | 215,1 | 4,7 |
| <i>n</i> -ксилол (138,3) | 117,0 | 8,6 | 134,7 | 7,42 | 201,5 | 5,0 | 205,9 | 4,9 |
| <i>m</i> -ксилол (139,1) | 120,8 | 8,3 | 134,9 | 7,42 | 194,4 | 5,0 | 199,7 | 5,0 |
| <i>n</i> -крезол (201,9) | 3,4 | 294,1 | 31,1 | 32,1 | 338,3 | 3,0 | 347,3 | 2,9 |
| <i>m</i> -крезол (202,7) | 3,4 | 294,1 | 30,0 | 33,4 | 334,8 | 3,0 | 343,9 | 2,9 |

Таблица 3. Хроматографические параметры разделения

Table 3. Chromatographic parameters of separation

| 3,4-лутидин – 3,5-лутидин | | | 3-пиколин – <i>m</i> -ксилол | | |
|-----------------------------|----------|-------|------------------------------|----------|-------|
| t , °С | α | R_s | t , °С | α | R_s |
| Кристаллическая фаза ГЭОФДБ | | | Кристаллическая фаза ГЭОФДБ | | |
| 100 | 1,44 | 0,23 | 100 | 1,13 | 0,13 |
| 120 | 1,42 | 0,35 | 120 | 1,58 | 0,54 |
| 130 | 1,40 | 0,50 | 130 | 1,85 | 0,92 |
| Нематическая фаза ГЭОФДБ | | | Нематическая фаза ГЭОФДБ | | |
| 160 | 1,30 | 1,60 | 160 | 1,94 | 2,85 |
| 170 | 1,30 | 1,52 | 170 | 1,85 | 2,49 |
| 180 | 1,27 | 1,47 | 180 | 1,83 | 2,28 |

Селективность ГЭОФДБ по отношению к изомерам ксилола, крезола и пиколина оказалась весьма умеренной. Фактор разделения *n*- и *m*-ксилолов составляет 1,07. Аналогичный показатель для ближайшего структурного аналога – супрамолекулярного биароматического 4-[4-(3-гидроксипропилокси)фенилдиазенил]бензальдегида составляет 1,17 [8]. Исследуемый мезоген содержит в своей структуре активные терминальные заместители (гидроксильные и альдегидные группы), способные к образованию межмолекулярных водородных связей, что должно приводить к возникновению мезогенных димеров по типу «хвост к хвосту» либо димеров и полимолекулярных ассоци-

тов по типу «голова к хвосту». С другой стороны, прочность Н-связи с ростом температуры резко падает. Очевидно, высокая температура перехода из кристаллической в нематическую фазу, которая способствует разрушению супрамолекулярных ассоциатов, и является причиной умеренной *n/m*-селективности, больше присущей «классическим» мезогенам.

Следует отметить, что жидкокристаллический ГЭОФДБ как стационарная фаза проявляет высокую селективность при разделении 3,4-лутидина ($t_{\text{кип.}} = 179,1$ °С) и 3,5-лутидина ($t_{\text{кип.}} = 172,2$ °С), а также 3-пиколина ($t_{\text{кип.}} = 144,0$ °С) и *m*-ксилола ($t_{\text{кип.}} = 139,1$ °С) (табл. 3, рис. 3, 4).

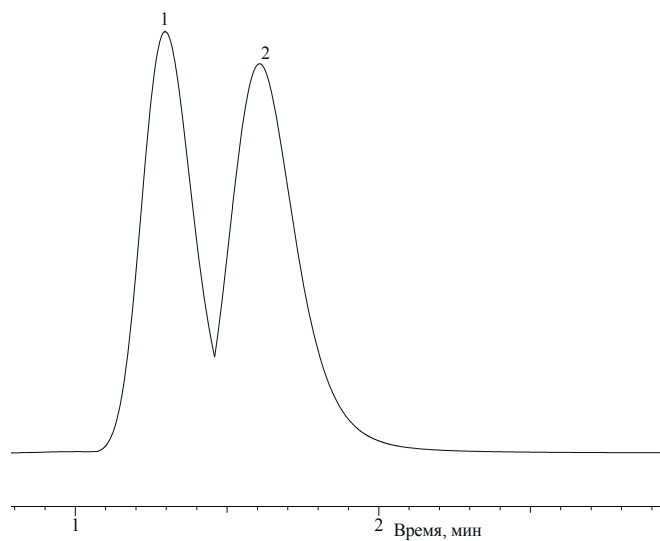


Рис. 3. Хроматограмма разделения 3,4-лутидина и 3,5-лутидина при температуре колонки 160 °С
1 – 3,5-лутидин, 2 – 3,4-лутидин

Fig. 3. Chromatogram of the separation of 3,4-lutidine and 3,5-lutidine at column temperature 160 °С
1 – 3,5-lutidine, 2 – 3,4-lutidine

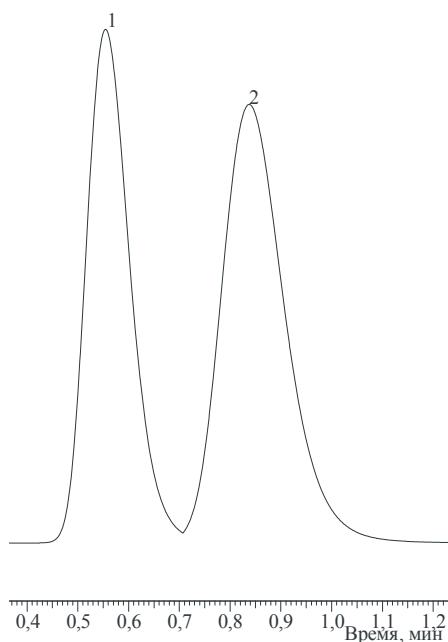


Рис. 4. Хроматограмма разделения 3-пиколина и *m*-ксилола при температуре колонки 160 °С
1 – *m*-ксилол, 2 – 3-пиколин

Fig. 4. Chromatogram of the separation of 3-picoline and *m*-xylene at column temperature 160 °С
1 – *m*-xylene, 2 – 3-picoline

Максимальный фактор разделения 3,4/3,5-лутидинов $\alpha = 1,44$ достигается при 100 °С, т. е. в кристаллической фазе ГЭОФДБ, но при этом разрешение пиков крайне низкое, вследствие чего адсорбционный механизм не позволяет осуществить разделение указанных летучих органических веществ. В нематической фазе значения α 3,4/3,5-лутидинов немного ниже (1,30), но резко возрастают эффективность и производительность процесса, что дает возможность разделить эту пару диметилпиридинов до базовой линии (рис. 3). Несмотря на высокие значения α , разделить 3-пиколин и *m*-ксилол в кристаллической фазе ГЭОФДБ также не представляется возможным. При повышении температуры колонки α для этой пары сорбатов изменяется незначительно, а вот разрешение пиков R_s резко возрастает, что позволяет полностью их разделить в нематической фазе ГЭОФДБ. Следует отметить, что наилучшее разделение и 3,4/3,5-лутидинов, и 3-пиколина и *m*-ксилола достигается при 160 °С, т. е. практически сразу после плавления исследуемого мезогена и перехода его в нематическое состояние (рис. 4).

Выводы

Проведена модификация поверхности диатомитового широкопористого адсорбента Хроматон N-AW супрамолекулярным высокотемпературным триароматическим альдегидом ГЭОФДБ. Методами ДСК и ТГ определены температуры фазовых переходов исследуемой стационарной фазы и показано, что ГЭОФДБ является высокотемпературным энантиотропным нематиком, а также термически устойчивым и низколетучим, что позволяет использовать его в газовой хроматографии. В работе определены и сопоставлены характеристики удерживания из газовой фазы ряда органических соединений сорбентом, модифицированным триароматическим ЖК-альдегидом. Экспериментально показано, что ГЭОФДБ как стационарная фаза вследствие высокой температуры плавления проявляет умеренную селективность по отношению к изомерам ксилола, но обеспечивает хорошую селективность, эффективность и производительность разделения 3,4/3,5-лутидинов, 3-пиколина и *m*-ксилола с близкими температурами кипения при температуре 160 °С, т. е. вблизи перехода в нематическую фазу.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.7305.2017/8.9.

Список литературы / References

1. 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.
2. Pizarro C., Rodríguez-Tecedor S., Pérez-del-Notario N., Gozález-Sáiz J.M. Recognition of volatile compounds as markers in geographical discrimination of Spanish extra virgin olive oils by chemometric analysis of non-specific chromatography volatile profiles. *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218** (3), 518–523. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.11.045.
3. 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.
4. Portolès 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.
5. Laub R.J., Pescok R.L. Physico-chemical applications of gas chromatography. New York : John Wiley & Sons Inc., 1978. 321 p.
6. 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.
7. 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.
8. Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Фокин Д. С., Блохина С. В., Койфман О. И. Термодинамические свойства и селективность жидкокристаллических замещенных формилазобензолов как стационарных фаз в газовой хроматографии // *Журн. аналит. химии*. 2009. Т. 64, № 5. С. 521–524. [Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Fokin D.S., Blokhina S.V., Koifman O.I. Thermodynamic Properties and Selectivity of Substituted Liquid-Crystal Formylazobenzenes as Stationary Phases for Gas Chromatography. *J. Analyt. Chem.*, 2009, **64** (5), 505–508. DOI: 10.1134/S1061934809050128].
9. Копытин К. А., Быков Е. С., Онучак Л. А., Кудряшов С. Ю., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А.

- Термодинамика адсорбции органических соединений из газовой фазы монослоем жидкого кристалла, образованным на поверхности углеродного адсорбента // *Журн. физич. химии А*. 2015. Т. 89, № 4. С. 688–693. [Kopytin K.A., Bykov E.S., Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A. Thermodynamics of the Adsorption of Organic Compounds from the Gas Phase over a Monolayer of Liquid Crystal Formed on the Surface of Carbon Adsorbent. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2015, **89** (4), 688–692. DOI: 10.1134/S0036024415040147].
10. Онучак Л. А., Уколова 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. физич. химии А*. 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: 10.1134/S0036024415010185].
 11. Кувшинова С. А., Литов К. М., Кувшинов Г. В., Новиков И. В., Александрийский В. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И. Селективные и термодинамические свойства супрамолекулярных жидкокристаллических производных азобензола и бифенила – стационарных фаз в газовой хроматографии // *Журн. общ. химии*. 2016. Т. 86, № 7. С. 1156–1163. [Kuvshinova S.A., Litov K.M., Kuvshinov G.V., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Selective and Thermodynamic Properties of Supramolecular Liquid-Crystalline Derivatives of Azobenzene and Biphenyl as Stationary Phases for Gas Chromatography. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, **86** (7), 1633–1640. DOI: 10.1134/S1070363216070173].
 12. 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**, 314–321. DOI: 10.4172/2157-7064.1000314.
 13. Фокин Д. С., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Блохина С. В., Койфман О. И. Термодинамические свойства и селективность высокотемпературных жидких кристаллов 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. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2009, 1, 71–77 (in Russ.)].
 14. Бурмистров В. А., Кувшинова С. А., Койфман О. И. Термотропные каламитные мезогены как стабилизаторы полиолефинов и поливинилхлорида // *Успехи химии*. 2016. Т. 85, № 2. С. 156–171. [Burmistrov V.A., Kuvshinova S.A., Koifman O.I. Thermotropic rod-like mesogens as stabilizers for polyolefins and polyvinyl chloride. *Russian Chemical Reviews*, 2016, **85** (2), 156–171. DOI: 10.1070/RCR4477].
 15. Кувшинова С. А., Сырбу Е. С., Новиков И. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И. Молекулярно-анизотропные производные фенолбензоата как стабилизаторы композиций на основе пластифицированного поливинилхлорида // *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88, № 2. С. 325–331. [Kuvshinova S.A., Syrbu E.S., Novikov I.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Phenyl Benzoate Derivatives with Anisotropic Molecular Structure as Stabilizers for Formulations Based on Plasticized Polyvinyl Chloride. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, **88** (2), 325–330. DOI: 10.1134/S1070427215020214].
 16. Кувшинова С. А., Новиков И. В., Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. Мезоморфные и диэлектрические свойства систем на основе нематических цианобифенилов // *Журнал общей химии*. 2015. Т. 85, № 4. С. 582–587. [Kuvshinova S.A., Novikov I.V., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I. Mesomorphic and Dielectric Properties of the Systems Based on Nematic Cyanobiphenyls. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, **85** (4), 827–832. DOI: 10.1134/S107036321504009X].
 17. Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Dielectric, optical and orientational properties of liquid crystalline 4-alkyloxy-4'-cyanoazoxybenzenes and 4-alkyloxy-4'-cyanoazobenzenes. *J. Mol. Liq.*, 2016, **223**, 1270–1276. DOI: 10/1016/j.molliq.2016.09.064.
 18. Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Новиков И. В., Александрийский В. В., Койфман О. И. Оптически активный 4-(4-{4-[(2S)-2-метилбутокс]}бензоилокси)-фенилдиазенил)бензальдегид // *Журн. орг. химии*. 2015. Т. 51, № 2. С. 207–209. [Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I. Optically active 4-(4-{4-[(2S)-2-methylbutoxy]}benzoxyloxy)-phenyldiazanyl)benzaldehyde. *Russ. J. Org. Chem.*, 2015, **51** (2), 195–197. DOI: 10.1134/S1070428015020098].
 19. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М. : Химия, 1978. 248 с. [Vigdergaus M.S. Calculations in gas chromatography. Moscow : Khimiya, 1978, 248 p. (in Russ.)].

Поступила в редакцию 7.03.2017 г.
Received 7 March 2017