

УДК 543.544.45

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

**СОРБЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНОГО СОРБЕНТА
«СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ – АЦЕТИЛТОЗИЛИРОВАННЫЙ
β-ЦИКЛОДЕКСТРИН» В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королёва,
Московское шоссе, 34, 443086 Самара, Россия. E-mail: tugaryova_da@mail.ru

Изучены мезоморфные и сорбционные свойства бинарной системы, содержащей супрамолекулярный смектико-нематический жидкий кристалл 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол (ГПОФАБ) и добавку (10 мас. %) гептакис-(2,3-ди-О-ацетил-6-О-тозил)-β-циклодекстрина (Ac-Ts-β-CD). Установлено, что внесение в ГПОФАБ хирального макроциклического Ac-Ts-β-CD не изменяет типа мезофаз (S_A , N), но приводит к искажению текстуры вследствие сильно выраженной сольватации «ЖК – макроцикл». Термодинамические характеристики сорбции из газовой фазы 25 немезогенных сорбатов (углеводородов и спиртов с ациклическим и циклическим строением) изучены методом обращенной газо-жидкостной хроматографии. Установлено, что вследствие сольватации связывание молекул сорбатов с макроциклом происходит за счет инклюзионного комплексобразования, в большей степени выраженного для углеводородов. Исследованная бинарная система обладает высокой селективностью по отношению к пара- и мета-ксилолам ($\alpha_{n/m} = 1,18$, $T = 110$ °C) и умеренно выраженной энантиоселективностью по отношению к изомерам камфена и бутандиола-2,3.

Ключевые слова: супрамолекулярный жидкий кристалл, бифункциональное производное β-циклодекстрина, бинарный сорбент, газо-жидкостная хроматография, термодинамика сорбции, структурная селективность, энантиоселективность, комплексы включения «гость-хозяин».

DOI: 10.18083/LCAppl.2017.4.49

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

**SORPTION AND SELECTIVE PROPERTIES OF THE «SUPRAMOLECULAR LIQUID
CRYSTAL – ACETYLTOSILIZED β-CYCLODEXTRIN» BINARY SORBENT
IN GAS CHROMATOGRAPHY CONDITIONS**

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

The mesomorphic and sorption properties of a binary system containing a supramolecular smectic-nematic liquid crystal 4-(3-hydroxypropyloxy)-4'-formylazobenzene (HPOFAB) and 10 wt.%-additive of heptakis-(2,3-di-O-acetyl-6-O-tosyl)-β-cyclodextrin (Ac-Ts-β-CD) were investigated. It was established that the introduction of chiral macrocyclic compound Ac-Ts-β-CD does not change the type of mesophase (S_A , N) in HPOFAB, but leads to distortion of the texture due to pronounced «LC – macrocycle» solvation. The thermodynamic sorption characteristics from the gas phase of 25 non-mesogenic sorbates (hydrocarbons and alcohols with acyclic and cyclic structure) were studied by reversed gas-liquid chromatography. It was established that, due to solvation, the binding of molecules of sorbates to a macrocycle is due to inclusive complexation, which is more pronounced for hydrocarbons. The binary system studied has a high selectivity to para- and meta-xylene ($\alpha_{n/m} = 1,18$, $T = 110$ °C) and a moderate enantioselectivity with respect to isomers of camphene and butanediol-2,3.

Key words: supramolecular liquid crystal, bifunctional derivative of β-cyclodextrin, binary sorbent, gas-liquid chromatography, sorption thermodynamics, structural selectivity, enantioselectivity, «host-guest» complexes.

Введение

Уникальные свойства жидкокристаллических (ЖК) материалов обусловили их широкое применение в различных областях науки и техники [1–3]. Благодаря упорядоченному расположению молекул в температурной области мезофазы, ЖК давно зарекомендовали себя как высокоселективные неподвижные фазы для газовой хроматографии по отношению к структурным изомерам [4–7]. В настоящее время активно синтезируются и изучаются супрамолекулярные (ассоциированные) ЖК, структурными единицами которых являются не индивидуальные молекулы, а их димеры и полимолекулярные ассоциаты [8–11]. Показано, что использование супрамолекулярных ЖК в качестве сорбентов приводит к получению разделительных колонок с более высокими значениями структурной селективности по сравнению с «классическими» ЖК [12–17]. Расширение диапазона неподвижных фаз для газовой хроматографии возможно путем внесения в ассоциированные ЖК хиральных макроциклических соединений, таких как β -циклодекстрин и его производные, способных к распознаванию оптических изомеров за счет комплексообразования, в том числе по типу «гость – хозяин». Сочетание высокой структурной селективности супрамолекулярных ЖК и энантиоселективности β -циклодекстринов позволяет получать универсальные изомерселективные композиционные сорбенты. Ранее были изучены сорбционные и селективные свойства бинарных неподвижных фаз на основе супрамолекулярных ЖК и немодифицированного β -циклодекстрина [18, 19]. Целью данной работы являлось изучение термодинамических характеристик сорбции летучих немезогенов композиционным сорбентом на основе супрамолекулярного ЖК 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ) и производного β -циклодекстрина – *гептакис*-(2,3-ди-*O*-ацетил-6-*O*-тозил)- β -циклодекстрина (Ac-Ts- β -CD).

Эксперимент

Для приготовления бинарного сорбента в качестве матрицы использовали супрамолекулярный смектико-нематический ЖК 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол (ГПОФАБ), синтезированный и очищенный по методикам,

приведенным в [20, 21]. В качестве хиральной добавки к ГПОФАБ использовали бифункциональное производное β -циклодекстрина – *гептакис*-(2,3-ди-*O*-ацетил-6-*O*-тозил)- β -циклодекстрин (Ac-Ts- β -CD). Синтез Ac-Ts- β -CD осуществляли по двухстадийной методике, описанной в [22], с последовательной защитой первичных и вторичных гидроксильных групп α -D-глюкопиранозных фрагментов β -CD. В качестве тозирующего реагента на первой стадии использовали *n*-толуолсульфохлорид в присутствии пиридина, а в качестве ацетилирующего реагента на второй стадии – уксусный ангидрид в присутствии хлорной кислоты. Синтезированный продукт содержал в качестве заместителей в макроцикле семь первичных тозильных (*n*-толилсульфонильных) групп и четырнадцать вторичных ацетильных групп. Отсутствие побочных продуктов синтеза доказано методом ИК-Фурье-спектроскопии (спектрометр *SPECTRUM 100*, *Perkin Elmer*, США).

Температуры фазовых переходов компонентов системы определяли методом визуального политермического анализа. Типы мезофаз ГПОФАБ и исследуемого бинарного сорбента «ГПОФАБ – Ac-Ts- β -CD» определяли методом термополяризационной микроскопии.

Газохроматографический эксперимент проводили в изотермическом режиме в интервале температур 90–150 °С, соответствующем смектической S_A мезофазе. Более высокотемпературная нематическая *N*-фаза не исследовалась вследствие возможной термодесорбции в потоке газовой фазы.

Основной экспериментально определяемой характеристикой являлся удельный объем удерживания сорбатов V_g^T (см³/г) при температуре исследования (колонок). Погрешность определения V_g^T сорбатов составила не более 3%. Относительное изменение удерживания θ сорбатов за счет внесения в ЖК-матрицу макроциклической добавки (10 мас. %) определяли по уравнению $\theta = (V_{g,LC-CD}^T - V_{g,LC}^T) \cdot 100 / V_{g,LC}^T$, где $V_{g,LC-CD}^T$, $V_{g,LC}^T$ – удельные объемы удерживания на колонке с бинарной неподвижной фазой и исходной ЖК-матрицей, соответственно.

Сорбционное перераспределение сорбатов в системе «газ – неподвижная 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 – константа Генри десорбции, $K_H = \lim(p_i/x_{i,L})_{x_{i,L} \rightarrow 0}$). Взаимосвязь K_H с V_g^T в условиях линейной равновесной модели ГЖХ дана в работе [23]: $V_g^T = RT_c/(K_H M_L)$, где M_L – молярная масса неподвижной жидкой фазы, R – газовая постоянная ($82,057$ (см³ · атм) моль⁻¹ · К⁻¹). Так как степень димеризации ГПОФАБ при различных температурах эксперимента нами не определялась, то при расчете K_H принимали, что молярная масса ЖК соответствует мономерному состоянию ГПОФАБ (284 г/моль). Молярная масса Ас-Ts-β-CD составляет 3234 г/моль, а его молярная доля в ЖК $x_{CD} = 0,010$. Соответственно молярная масса бинарной системы «ГПОФАБ – Ас-Ts-β-CD» равна

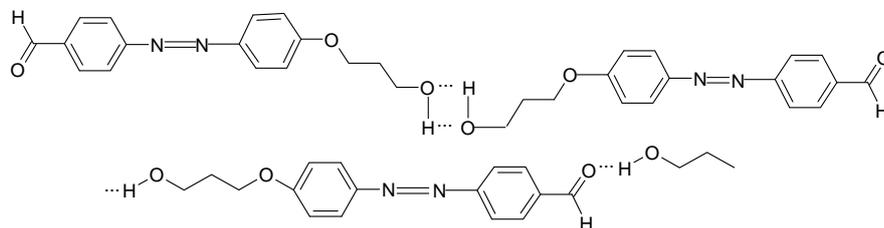
$$\Delta(\Delta_{sp} \bar{G}) = \Delta_{sp} \bar{G}_{LC-CD} - \Delta_{sp} \bar{G}_{LC} = RT \ln(K_{sp,LC} / K_{sp,LC-CD}) \quad (1)$$

$$\Delta(\Delta_{sp} \bar{H}_i^0) = \Delta_{sp} \bar{H}_{i,LC-CD}^0 - \Delta_{sp} \bar{H}_{i,LC}^0 \quad (2)$$

$$\Delta(\Delta_{sp} \bar{S}_i^0) = \Delta_{sp} \bar{S}_{i,LC-CD}^0 - \Delta_{sp} \bar{S}_{i,LC}^0 \quad (3)$$

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 25 органических соединений классов углеводов и спиртов, в том числе оптически активные. Некоторые характеристики сорбатов (молярная масса M , поляризуемость α , дипольный момент μ , температура кипения t_b) были представлены ранее в работе [18]. Величины поляризуемости α и дипольного момента μ рассчитаны с помощью программы *HyperChem* полуэмпирическим методом AM1, значения t_b взяты из [24].



В слоистой структуре ассоциированного смектика А каждый из слоев толщиной $d \approx 2l$ (l – длина молекулы мезогена) представляет собой двумерную жидкость, состоящую как из ассоциатов (димеров), расположенных перпенди-

кулярно плоскости слоев, так и мономеров. Мономеры стабилизируют смектическую фазу, так как они заполняют пустоты, давая более плотную упаковку. Ассоциированная структура ГПОФАБ приводит к увеличению ориентационной

312,8 г/моль. 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 (S_A) сорбента, рассчитывали средние значения энтальпии и энтропии сорбции в температурном интервале этой мезофазы. Стандартное изменение энергии Гиббса при сорбции из газовой фазы в изобарно-изотермических условиях ($P, T = const, P$ – общее давление в двухфазной системе «газ – жидкость», атм) в расчете на 1 моль сорбированного вещества рассчитывали по уравнению $\Delta_{sp} \bar{G}_i^0 = -RT \ln K_{sp}$.

Для оценки влияния добавки Ас-Ts-β-CD в ЖК на стандартные термодинамические функции сорбции рассчитывали разности этих величин, полученных на колонках с бинарной (LC-CD) и исходной (LC) неподвижными фазами:

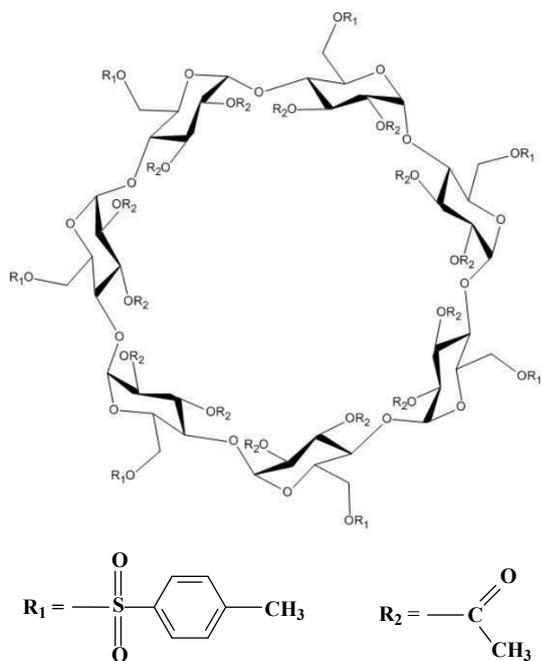
Результаты и их обсуждение

Основным компонентом исследуемого бинарного сорбента (90 мас. %) является супрамолекулярный смектико-нематический ЖК 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол (ГПОФАБ), изученный ранее в работах [12, 14]. Было показано, что структурными единицами, образующими мезофазы ГПОФАБ, являются не индивидуальные молекулы, а их ассоциаты, преимущественно димеры:

кулярно плоскости слоев, так и мономеров. Мономеры стабилизируют смектическую фазу, так как они заполняют пустоты, давая более плотную упаковку. Ассоциированная структура ГПОФАБ приводит к увеличению ориентационной

упорядоченности и, как следствие, проявлению им высокой структурной селективности в условиях газо-жидкостной хроматографии.

Синтезированный ацетилтозилированный β -CD представляет собой бифункциональное производное β -CD, в котором семь первичных OH-групп замещены на тозилые, а 14 вторичных – на ацетильные:



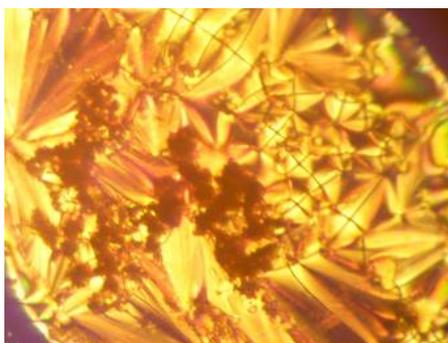
Температуры фазовых переходов и типы мезофаз ГПОФАБ и бинарной системы «ГПОФАБ – Ас-Ts- β -CD» представлены в табл. 1.

Таблица 1. Температуры фазовых переходов и типы образующихся мезофаз

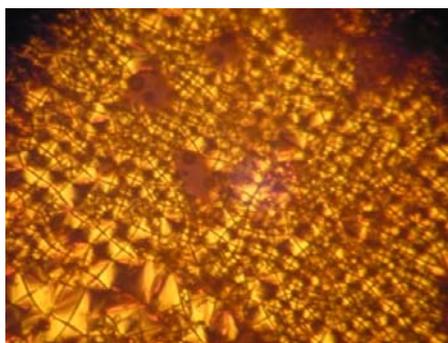
Table 1. The temperatures of phase transitions and the types of mesophase

№	Система	Температуры фазовых переходов, °C
1	Ас-Ts- β -CD	C 180 I
2	ГПОФАБ	C 98 S_A 135 N 141 I
3	ГПОФАБ – Ас-Ts- β -CD (10 мас. %)	C 100 S_A 160 N 175 I

Установлено, что внесение в ГПОФАБ Ас-Ts- β -CD в количестве 10 мас. % ($x_{CD} = 0,010$) приводит к значительному расширению температурного интервала существования S_A и N мезофаз, что может свидетельствовать об усилении ассоциативных явлений в системе. При этом конфокальная (веерообразная) текстура S_A -фазы ГПОФАБ (рис. 1, а) при внесении макроциклической добавки преобразуется в полигональную (рис. 1, б). Наличие внешних полярных тозилых и ацетильных групп в молекуле Ас-Ts- β -CD приводит к сольватации «ЖК – макроцикл» вследствие сильных специфических взаимодействий с полярными концевыми группами молекул ГПОФАБ, поэтому структура смешанной S_A мезофазы изменяется. Однако смектические слои могут упорядоченно выстраиваться вокруг каждой из молекул Ас-Ts- β -CD, что приводит к возникновению доменной структуры.



а



б

Рис. 1. Конфокальная (веерообразная) текстура S_A -фазы ГПОФАБ (а) и полигональная текстура смешанной S_A -фазы «ГПОФАБ – Ас-Ts- β -CD» (б)

Fig. 1. The confocal (fan-shaped) texture of the HPOFAB S_A -phase (а) and the polygonal texture of the mixed S_A -phase «HPOFAB – Ac-Ts- β -CD» (б)

На рисунке 2 приведены температурные зависимости удельного объема удерживания V_g^T структурных изомеров ксилола. Несмотря на доменную структуру смешанной S_A -фазы, ориентационная упорядоченность ЖК-сорбента сохраняется, что подтверждается высокими значениями *пара-мета*-селективности ($\alpha_{n/m} = 1,18$; $T = 110$ °C), сопоставимыми с селективностью «чистого» ГПОФАБ ($\alpha_{n/m} = 1,16$; $T = 100$ °C). При этом высокая селективность по отношению к *пара*- и *мета*-ксилолу сохраняется в широком интервале температур. Небольшие значения фактора разделения *орто*- и *пара*-ксилола ($\alpha_{o/p} = 1,10-1,04$; $T = 105-140$ °C) свидетельствуют о том, что концевые группы ГПОФАБ преимущественно участвуют в сольватации «ЖК – Ас-Ts- β -CD», в связи с чем смешанный сорбент обладает малой способностью к осуществлению диполь-дипольных взаимодействий с молекулами *орто*-ксилола ($\mu = 0,5$ D).

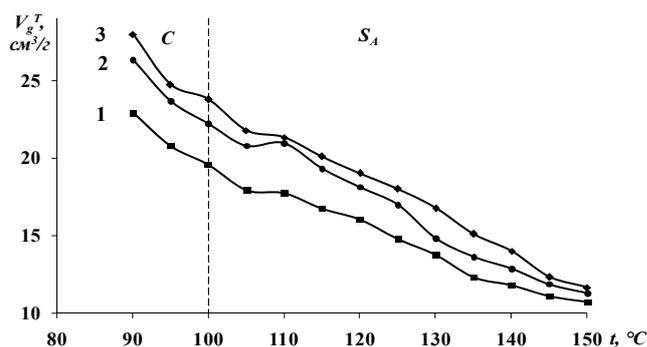


Рис. 2. Температурные зависимости V_g^T структурных изомеров ксилола на колонке с неподвижной фазой «ГПОФАБ – Ас-Ts- β -CD» :

1 – *мета*-ксилол, 2 – *пара*-ксилол, 3 – *орто*-ксилол

Fig. 2. Temperature dependences of V_g^T structural isomers of xylene on a column with a stationary phase «HPOFAB – Ac-Ts- β -CD» :

1 – *meta*-xylene, 2 – *para*-xylene, 3 – *ortho*-xylene

Таблица 2. Термодинамические характеристики сорбции смектической S_A фазой системы «ГПОФАБ – Ас-Ts- β -CD»

Table 2. Sorption thermodynamic characteristics by the smectic S_A phase of the «HPOFAB – Ac-Ts- β -CD» system

№, п/п	Сорбат	V_g^T , см ³ /г 110 °C	$K_{sp} * 10^2$ 110 °C	$-\Delta_{sp} \bar{H}_i^0$, кДж/моль 110–150 °C	$-\Delta_{sp} \bar{S}_i^0$, Дж/(моль·К) 110–150 °C	θ , % 110 °C	$\Delta(\Delta_{sp} \bar{H}_i^0)$, кДж/моль	$\Delta(\Delta_{sp} \bar{S}_i^0)$, Дж/(моль·К)	$\Delta(\Delta_{sp} \bar{G}_i^0)$, кДж/моль 110 °C
1	<i>n</i> -Нонан	10,4	10,4	16,1	60,8	100,0	5,4	20,7	-2,5
2	<i>n</i> -Декан	21,9	21,8	20,8	67,3	138,0	11,7	37,2	-3,1
3	<i>n</i> -Ундекан	36,4	36,2	26,9	78,4	169,6	0,5	10,6	-3,5
4	<i>n</i> -Додекан	62,6	62,3	29,3	80,4	139,8	5,7	23,1	-3,1
5	(+)-Лимонен	23,2	23,1	10,8	40,5	-19,3	7,0	17,2	0,4
6	(-)-Лимонен	23,2	23,1	10,8	40,5	-19,3	7,0	17,2	0,4
7	(+)-Камфен	12,0	11,9	25,1	83,1	2,1	-1,8	-4,3	-1,0
8	(-)-Камфен	13,0	12,9	26,3	85,8	5,2	-3,2	-6,9	-1,3
9	<i>n</i> -Ксилол	21,0	20,9	25,2	78,6	-0,7	-6,5	-16,2	-0,3
10	<i>m</i> -Ксилол	17,7	17,7	21,5	70,4	-9,0	-5,1	-13,0	-0,1
11	<i>o</i> -Ксилол	21,3	21,2	27,2	82,9	-11,1	-9,9	-24,8	0,0
12	Пропанол-1	5,7	5,7	18,6	71,9	-36,0	5,4	11,9	1,1
13	Бутанол-1	10,3	10,2	14,7	57,3	-33,0	10,1	23,9	1,0
14	Пентанол-1	19,4	19,3	18,4	62,0	-15,8	9,3	23,4	0,2
15	Гексанол-1	36,4	36,2	25,1	74,2	-41,7	3,5	4,9	1,4
16	Гептанол-1	57,7	57,4	26,9	74,8	-45,2	5,4	10,0	1,6
17	Пропанол-2	2,8	2,8	13,2	63,1	-36,4	5,1	11,6	1,1
18	2-Метилпропанол-1	5,3	5,2	8,4	46,7	-35,2	17,8	43,3	1,1
19	3-Метилбутанол-1	9,5	9,5	10,9	47,9	-23,5	15,2	38,2	0,5
20	(2S,3S)(+)-Бутандиол-2,3	58,8	58,5	7,7	24,5	-77,3	57,2	137,3	4,7
21	(2R,3R)(-)-Бутандиол-2,3	57,7	57,4	7,0	22,9	-77,7	57,9	138,9	4,7
22	(+)-Ментол	107,4	106,9	23,8	62,1	-56,0	2,4	0,0	2,3
23	(-)-Ментол	106,7	106,1	23,7	61,8	-56,3	2,5	0,3	2,3
24	(+)-Борнеол	78,8	78,4	17,7	49,8	-	-	-	-
25	(-)-Борнеол	79,8	79,4	17,2	48,5	-	-	-	-

В таблице 2 приведены удельные объемы удерживания V_g^T , рассчитанные на их основе константы сорбции K_{sp} при температуре 110 °С, а также стандартные термодинамические функции сорбции исследуемых органических сорбатов смешанной смектической фазой «ГПОФАБ – Ас-Ts-β-CD».

Анализ значений V_g^T и K_{sp} сорбатов и их сопоставление с температурами кипения t_b показывают, что сорбционная емкость бинарного сорбента по отношению к членам гомологических рядов возрастает в соответствии с ростом их температур кипения t_b , что типично для газожидкостной хроматографии. По отношению к сорбатам, имеющим близкие значения t_b , но относящимся к разным гомологическим рядам, сорбционная емкость исследуемого супрамолекулярного ЖК-сорбента возрастает в ряду: *n*-алканы → *изо*-алканола → арены → *n*-алканола. Удерживание терпеновых углеводородов C₁₀H₁₆ (энантимеров камфена и лимонена) практически совпадает с удерживанием *n*-алканов с близкими значениями t_b . Величины удерживания аренов близки к удерживанию спиртов. Удерживание изомеров моноциклического спирта ментола и бициклического спирта борнеола сопоставимо с удерживанием близкикопящих изомерных спиртов. Величины удерживания для изомеров бутандиола-2,3 соответствуют одноатомным спиртам нормального строения, что говорит о том, что во взаимодействии с сольватированной структурой сорбента может принимать участие только одна ОН-группа диола, а не две, как в случае исходного ГПОФАБ [14].

Так как оба полярных компонента сорбента способны к проявлению различного рода межмолекулярных взаимодействий с молекулами сорбатов, то важно было оценить вклады дополнительных (к дисперсионному для *n*-алканов) взаимодействий сорбатов с исследованной неподвижной фазой. Величины этих вкладов ($\Delta_{add}H$) оценивались с использованием диаграммы «энтальпия сорбции – поляризуемость молекулы сорбата» (рис. 3) как разность энтальпий сорбции *i*-го сорбата и гипотетического *n*-алкана, имеющего одинаковое (с *i*-тым сорбатом) значение поляризуемости молекул α . Установлено, что большие отрицательные величины дополнительных энтальпийных вкладов для бициклических терпеновых углеводородов C₁₀H₁₆ камфенов (точки 7, 8) свидетельствуют об инклю-

зионном комплексобразовании «сорбат – макроцикл». Более плоские молекулы моноциклического терпена лимонена (точки 5, 6) хуже контактируют с полостью Ас-Ts-β-CD, чем молекулы бициклического камфена, о чем говорят положительные значения $\Delta_{add}H$. Достаточно высокие отрицательные значения $\Delta_{add}H$ обнаружены для изомеров ксилола (точки 9–11), что может быть связано с тем, что помимо π-π-взаимодействий с ароматическими фрагментами ГПОФАБ, исследуемые арены принимают участие в образовании комплексов включения типа «гость – хозяин» с молекулами Ас-Ts-β-CD. По-видимому, за счет меньшего объема молекул и конформационной подвижности двух СН₃-групп данные сорбаты образуют достаточное количество контактов с гидрофобной полостью макроцикла.

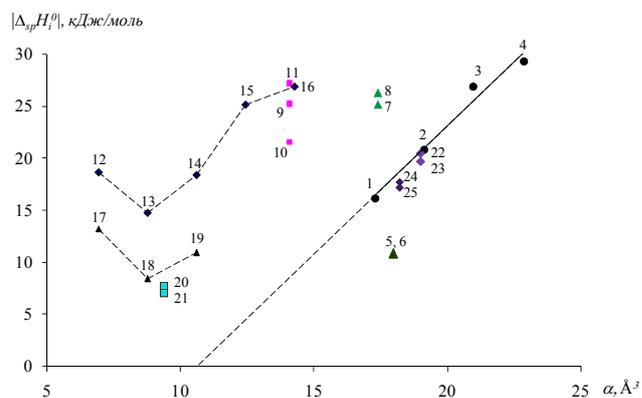


Рис. 3. Зависимости $|\Delta_{sp} \bar{H}_i^0|$ от поляризуемости α молекул сорбатов на колонке с неподвижной фазой «ГПОФАБ – Ас-Ts-β-CD», S_A -фаза (нумерация сорбатов соответствует табл. 2)

Fig. 3. Dependences $|\Delta_{sp} \bar{H}_i^0|$ on the polarizability of sorbates molecules on a column with a stationary phase «HPOFAB – Ac-Ts-β-CD», S_A -phase (the numbering of sorbates corresponds to Table 2)

Для одноатомных спиртов нормального строения (точки 12–16) величины $\Delta_{add}H$ отрицательны и составляют ~ -20 кДж/моль, что соответствует энтальпии образования водородной связи.

В случае спиртов *изо*-строения (точки 17–19) и энантимеров бутандиола-2,3 (точки 20, 21) величины дополнительных энтальпийных вкладов не столь значительны, что говорит о меньшей роли специфических взаимодействий в удерживании

данных сорбатов. Скорее всего, ни одна из гидроксильных групп молекул бутандиола-2,3 в полной мере не участвует в образовании Н-связи с компонентами сорбента, так как значения $\Delta_{add}H$ для них составляют лишь -7 кДж/моль. Положительные значения величин $\Delta_{add}H$ для энантиомеров ментола (точки 22, 23) и борнеола (точки 24, 25) свидетельствуют о том, что инклюзионное комплексообразование для них маловероятно.

Сорбция летучих сорбатов исследованной бинарной системой в общем случае обусловлена как растворением в ЖК-матрице (ГПОФАБ), так и комплексообразованием с Ас-Ts- β -CD в ЖК-растворе. Раздельное определение этих двух вкладов в экспериментально определяемой термодинамической характеристике сорбции вызывает существенные трудности вследствие изменения структуры ЖК растворителя при внесении макроцикла. Сопоставление удерживания и термодинамических функций сорбции для бинарной системы «ГПОФАБ – Ас-Ts- β -CD» и исходного ГПОФАБ позволяет оценить возможность комплексообразования сорбата с макроциклическим Ас-Ts- β -CD. В табл. 2 приведены значения относительного изменения удерживания сорбатов θ за счет внесения в ГПОФАБ макроциклической добавки, а также разности термодинамических функций сорбции $\Delta(\Delta_{sp}\bar{G}_i^0)$, $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0)$ и $\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0)$, которые дают термодинамическое объяснение причин изменения удерживания сорбатов. Видно, что в случае неполярных и малополярных немезогенов удерживание либо сильно возрастает ($\theta > 0$ для *n*-алканов и энантиомеров камфена), либо незначительно уменьшается для изомеров ксилола. Причем для изомеров камфена и ксилола происходит увеличение энтальпии сорбции ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) < 0$), т. е. усиление взаимодействий с компонентами сорбента. Это может быть вызвано влиянием гидрофобной полости Ас-Ts- β -CD и образованием комплексов включения типа «гость – хозяин» с данными сорбатами. Для *n*-алканов наблюдается эндотермическое инклюзионное комплексообразование ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) > 0$) в условиях повышения энтропии ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) > 0$) вследствие увеличения конформационной подвижности их молекул в гидрофобной полости. Исключение составляют изомеры моноциклического терпена

лимонена ($\theta < 0$, $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) > 0$), объемные и вытянутые молекулы которого плохо контактируют с полостью макроцикла.

Для всех исследуемых полярных сорбатов (*n*- и *изо*-спиртов, энантиомеров бутандиола-2,3 и ментола) наблюдается уменьшение удерживания при внесении в ГПОФАБ добавки Ас-Ts- β -ЦД ($\theta < 0$). Из данных табл. 2 следует, что уменьшение удерживания данных немезогенных сорбатов происходит вследствие ослабления их взаимодействий со смешанной ЖК-системой ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) > 0$). Это связано с тем, что полярные заместители компонентов сорбента в большей мере участвуют в сольватации «ЖК – макроцикл», а не во взаимодействиях с сорбатами. Очень большие положительные значения $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0)$ для изомеров бутандиола-2,3 подтверждают предположение о том, что обе гидроксильные группы диола перестают участвовать с компонентами смешанного сорбента и определенный вклад в удерживание вносит инклюзионное комплексообразование.

Энантиоселективные свойства исследуемого композиционного сорбента изучены по отношению к оптическим изомерам камфена, лимонена, бутандиола-2,3, ментола и борнеола. На рис. 4, а приведены зависимости $\ln K_{sp}$ от обратной температуры для энантиомеров бициклического терпенового углеводорода камфена. Рассчитанные на основе этих зависимостей термодинамические функции сорбции представлены в табл. 2. Разный наклон представленных зависимостей свидетельствует о различиях в теплотах сорбции $\Delta_{sp}\bar{H}_i^0$. Большее удерживание (–)-камфена обусловлено тем, что его энтальпия сорбции (по модулю) на 1,2 кДж/моль больше, чем энтальпия сорбции (+)-камфена. Умеренно выраженная энантиоселективность сохраняется в широком температурном интервале смешанной смектической фазы ($\alpha_{/+} = 1,09–1,05$; $T = 105–120$ °С). Это подтверждает наличие комплексообразования по типу «гость – хозяин» в исследуемой бинарной системе. По отношению к оптическим изомерам лимонена, для которых анализ термодинамических функций сорбции показал отсутствие инклюзионного комплексообразования, энантиоселективные свойства не обнаружены. Из рис. 4, б видно, что повышенное удерживание (+)-бутандиола-2,3 обусловлено более высокой

энтальпией сорбции (на 0,7 кДж/моль) по сравнению с энтальпией сорбции (–)-бутандиола-2,3. Есть основания полагать, что данные сорбаты могут вести себя в исследуемой системе как неполярные вещества и участвовать в образовании

комплексов включения типа «гость – хозяин», что приводит к появлению небольшой энантио-селективности, сопоставимой с селективностью коммерческих капиллярных колонок ($\alpha_{+/-} = 1,03–1,02$; $T = 90–115$ °C).

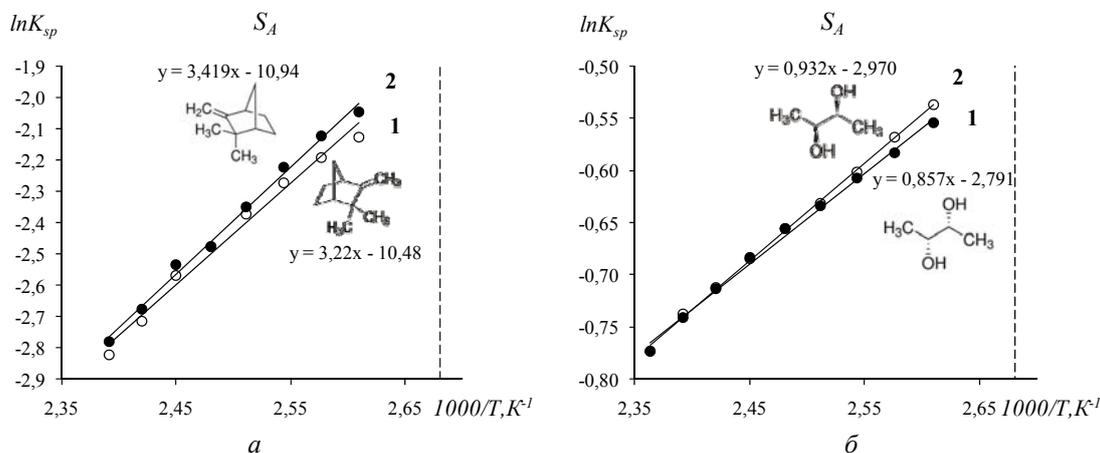


Рис. 4. Зависимости $\ln K_{sp} - 1/T$ оптических изомеров камфена (а) и бутандиола-2,3 (б) на колонке со смешанной неподвижной фазой «ГПОФАБ – Ас-Тс-β-CD»:

а: 1 – (+)-камфен; 2 – (–)-камфен; б: 1 – (2R,3R)-(–)-бутандиол-2,3; 2 – (2S,3S)-(+)–бутандиол-2,3

Fig. 4. Dependences of $\ln K_{sp} - 1/T$ optical isomers of camphene (a) and butanediol-2,3 (b) on a column with a mixed stationary phase «HPOFAB – Ac-Ts-β-CD»:

а: 1 – (+)-camphene; 2 – (–)-camphene; б: 1 – (2R, 3R)-(–)-butanediol-2,3; 2 – (2S, 3S)-(+)–butanediol-2,3

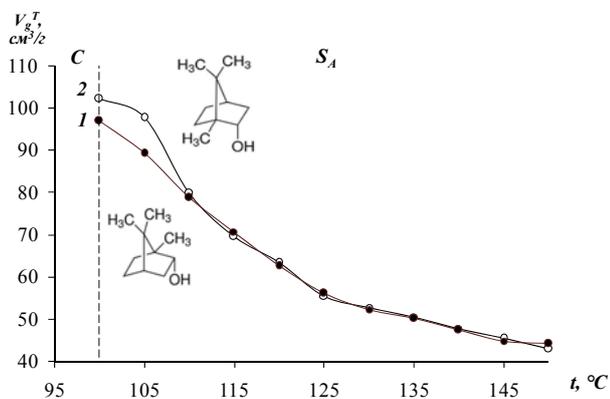


Рис. 5. Зависимости V_g^T оптических изомеров борнеола от температуры на колонке со смешанной неподвижной фазой «ГПОФАБ – Ас-Тс-β-CD»: 1 – (–)-борнеол; 2 – (+)-борнеол

Fig. 5. Temperature dependences of V_g^T optical borneol isomers on a column with a mixed stationary phase «HPOFAB – Ac-Ts-β-CD»: 1 – (–)-borneol; 2 – (+)-borneol

Энантиоселективность по отношению к энантиомерам терпеновых спиртов ментола и бор-

неола наблюдается лишь вблизи температуры плавления смешанного сорбента. На рис. 5 представлены температурные зависимости V_g^T для оптических изомеров борнеола. Селективная сорбция полярных энантиомеров, как правило, реализуется за счет внешнесферных взаимодействий с полярными заместителями β-ЦД. Однако наличие сольватационных явлений в системе затрудняет подобные взаимодействия и они возможны только в переходном состоянии между твердо- и жидкокристаллическим. Так, в начальной области S_A мезофазы (105 °C) факторы разделения энантиомеров составили $\alpha_{+/-} = 1,04$ для ментола и $\alpha_{+/-} = 1,09$ для борнеола.

Выводы

Внесение в ассоциированный (супрамолекулярный) жидкий кристалл ГПОФАБ хирального макроциклического Ас-Тс-β-CD (10 мас. %) не изменяет типа мезофаз (S_A , N), однако приводит к образованию ярко выраженной доменной структуры смешанного смектика, что свидетельствует о

сильной сольватации макроцикла в ЖК-растворе. Анализ термодинамических функций сорбции из газовой фазы 25 немезогенных сорбатов, относящихся к классам углеводородов и спиртов, показал, что вследствие сольватации «макроцикл – ЖК» специфические взаимодействия молекул спиртов с компонентами бинарной системы в S_d -мезофазе ослабевают, тогда как для углеводородов с циклическим строением они усиливаются за счет инклюзионного связывания с малополярной полостью макроцикла. Энантио-селективность бинарной системы «ГПОФАБ – Ас-Ts-β-CD» в условиях газовой хроматографии проявляется только для тех оптических изомеров, которые способны к инклюзионному комплексообразованию по типу «гость – хозяин» из-за малой величины молекулярного объема.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № 4.5883.2017/8.9.

Авторы выражают глубочайшую благодарность д-ру хим. наук С. А. Кувшиновой (Ивановский государственный химико-технологический университет) и канд. хим. наук З. П. Белоусовой (Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королёва) за синтез и предоставление материалов для исследования.

Список литературы / References

1. Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с. [Gribenkin M.F., Ivashchenko A.V. Liquid crystal materials. M.: Chemistry, 1989, 288 p. (in Russ.).]
2. Попов Н., Смирнова А., Усольцева Н., Попов П. Определение с помощью жидких кристаллов содержания поверхностно-активных веществ в водных растворах при разных значениях pH // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17, № 1. С. 34–42. [Popov N., Smirnova A., Usol'tseva N., Popov P. Determination of concentrations of surface-active materials in aqueous solutions at different pH values using liquid crystals. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (1), 34–42 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2017.1.34].
3. Беляев В. В. Жидкокристаллические дисплеи и материалы на симпозиуме международного дисплейного общества (SID), Сан-Диего, США, 1–6 июня 2014 г. // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14, № 4. С. 103–108. [Belyaev V.V. Liquid crystal displays and materials at symposium of the society for information display (SID), San Diego, USA, June 1–6, 2014. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2014, **14** (4), 103–108 (in Russ.).]
4. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В., Дмитриева Г. В. Хроматография в системе газ–жидкий кристалл // *Успехи химии*. 1981. Т. 50, вып. 5. С. 943–972. [Vigdergauz M.S., Vignalok R.V., Dmitrieva G.V. Chromatography in the Gas–Liquid Crystal System. *Russian Chemical Reviews*, 1981, **50** (5), 498–515].
5. Witkiewicz Z., Oszczudlowski J., Repelewicz M. Liquid-crystalline stationary phases for gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 2005, **1062**, 155–174. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.11.042.
6. Belaidi D., Sebih S., Boudah S. et al. Analytical performances of two liquid crystals and their mixture as stationary phases in capillary gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 2005, **1087**, 52–56.
7. Grajek H., Witkiewicz Z., Purchała M., Drzewiński W. Liquid crystals as stationary phases in chromatography. *Chromatographia*, 2016, **79** (19–20), 1217–1245. DOI: 10.1007/s10337-016-3154-5.
8. Литов К. М., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Потёмкина О. В., Койфман О. И. Мезогенные 4-алкокси- и 4-(*n*-гидроксиалкокси)-4'-(2,2-дицианоэтинил) азобензолы. I. Синтез методом бескаталитической конденсации Кневенагеля и спектральные характеристики // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2013. Вып. 2. С. 5–12. [Litov K.M., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Alexandriyskiy V.V., Potemkina O.V., Koifman O.I. Mesogenic 4-alkoxy and 4-(*n*-hydroxyalkoxy)-4'-(2,2-dicyanoethenyl)azobenzenes. I. Synthesis by non-catalytic Knoevenagel condensation method and spectral characteristics. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, **2**, 5–12 (in Russ.).]
9. 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, **2**, 25–29. DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.12.137.
10. Кувшинов Г. В., Потёмкина О. В., Кувшинова С. А., Койфман 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. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (1), 43–55 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2017.1.43.
11. Сырбу С. А., Дицина О. Ю., Киселев М. Р. Влияние водородной связи на физические свойства системы *n-n*-пропилоксибензойная кислота – *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенил // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 3. С. 30–38. [Syrbu S.A., Ditsyna O.Yu., Kiselev M.R. Hydrogen bond influence on physical properties of *p-n*-propyloxybenzoic acid – *p-n*-propyloxy-*p'*-cyanobiphenyl system. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (3), 30–38 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2016.3.30.

12. 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. 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. *J. Anal. Chem.*, 2009, **64** (5), 505–508].
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 (27). 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** (27), 71–77 (in Russ.)].
14. 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. физ. хим.* 2015. Т. 89, № 1. С. 121–128. DOI: 10.7868/S0044453715010185. [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].
15. 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-гидроксиэтокси)-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.)].
16. Кувшинова С. А., Литов К. М., Кувшинов Г. В., Новиков И. В., Александрыйский 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. хим.* 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].
17. Кувшинов Г. В., Литов К. М., Кувшинова С. А., Койфман О. И. Мезоморфные, сорбционные и селективные свойства 4-(4-{4-[2-гидроксиэтокси]бензоилокси}-фенилдиазенил)бензальдегида как стационарной фазы для газовой хроматографии // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17, № 2. С. 42–50. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.2.42. [Kuvshinov G.V., Litov K.M., Kuvshinova S.A., Koifman O.I. Mesomorphic, sorption and selective properties of 4-(4-{4-[2-hydroxyethoxy]benzoyloxy}-phenyldiazenyl)benzaldehyde as stationary phase for gas chromatography. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (2), 42–50 (in Russ.)].
18. 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. 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].
19. 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** (2), 52–61 (in Russ.)]. DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.52.
20. Бурмистров В. А., Кареев В. Ю., Корженевский А. Б., Койфман О. И. Синтез и мезоморфные свойства 4-алкокси-4'-формилазобензолов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1986. Т. 29, № 4. С. 34–36. [Burmistrov V.A., Kareev V.Yu., Korzhenevskij A.B., Koifman O.I. Synthesis and mesomorphic properties of 4-alkoxy-4'-formylazobenzenes. *Izv. vuzov. Chem. and Chem. Technology*, 1986, **29** (4), 34–36 (in Russ.)].

21. Кувшинова С. А., Завьялов А. В., Койфман О. И., Александрыйский В. В., Бурмистров В. А. Мезогенные 4-(ω -гидроксиалкилокси)-4'-формил-азобензолы // *Журн. орг. хим.* 2004. Т. 40, № 8. С. 1161–1164. [Kuvshinova S.A., Zav'yalov A.V., Koifman O.I., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A. Mesogenic 4-(ω -hydroxyalkoxy)-4'-formylazobenzenes. *Russ. J. Org. Chem.*, 2004, **40** (8), 1113–1116]. DOI: 10.1023/B:RUJO.0000045889.46816.0b.
22. Жданов Ю. А., Дорофеев Г. Н., Корольченко Г. А., Богданова Г. В. Практикум по химии углеводородов. М.: Росвузиздат, 1963. 120 с. [Zhdanov Yu.A., Dorofeev G.N., Korol'chenko G.A., Bogdanova G.V. Workshop on the chemistry of hydrocarbons. M.: Rosvuzizdat, 1963, 120 p. (in Russ.)].
23. 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. хим.* 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. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2006, **80** (8), 1315–1320. DOI:10.1134/S0036024406080267].
24. NIST Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov/>

Поступила в редакцию 1.09.2017 г.
Received 1 September 2017