

УДК 543.544

Л. А. Онучак, Т. С. Бурматнова, Р. Ф. Степанова, Ю. Г. Кураева, Е. С. Тюрина

**СОРБЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО
СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ НЕМАТИЧЕСКИХ
ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ
И МЕТИЛИРОВАННОГО β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА**

**SORPTION AND SELECTIVE PROPERTIES OF COMPOSITE SORBENTS
BASED ON THE EUTECTIC MIXTURE OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS
AND METHYLATED β -CYCLODEXTRIN**

Самарский государственный университет, кафедра физической химии
и хроматографии, 443011 Самара, ул. Ак. Павлова, 1

Изучены мезоморфные, сорбционные и селективные свойства трехкомпонентного сорбента на основе эвтектической смеси ахиральных жидких кристаллов 4-метокси-4'-этоксiazоксибензола и 4,4'-диэтоксiazоксибензола и хирального макроциклического гептакис(2,3,6-три-О-метил)- β -циклодекстрина. Установлено, что макроциклическая добавка индуцирует образование спирально закрученной хиральной нематической фазы. Для 28 органических соединений (n-алканов, циклоалканов, аренов, моноатомных спиртов, гетероциклов, оптических изомеров камфена, пинена, бутандиола-2,3) определены термодинамические функции сорбции из газовой фазы. Обсуждены причины проявления сорбентом изомерселективных свойств по отношению к структурным, цис-транс- и оптическим изомерам в условиях газовой хроматографии.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, хиральные макроциклы, композиционные сорбенты, газовая хроматография, селективность, энантиоселективность.

Mesomorphic, sorption and selective properties of the three-component sorbent based on the eutectic mixture of achiral liquid crystals 4-methoxy-4'-ethoxybenzene and 4,4'-diethoxyazoxybenzene and chiral macrocyclic heptakis(2,3,6-tri-O-methyl)- β -cyclodextrin were studied. It was established that macrocyclic additive induces formation of spirally twisted chiral nematic phase. Thermodynamic functions of sorption from the gas phase for 28 organic compounds (n-alkanes, cycloalkanes, arenes, monoatomic alcohols, heterocyclic compounds, optical isomers, camphene, pinene, butanediol-2, and 3) were determined. The reasons of manifestation of isomer-selective sorbent properties with respect to structural, cis-trans- and optical isomers in gas chromatography were discussed.

Key words: liquid crystal, chiral macrocycle, composite sorbents, gas chromatography, selectivity, enantioselectivity.

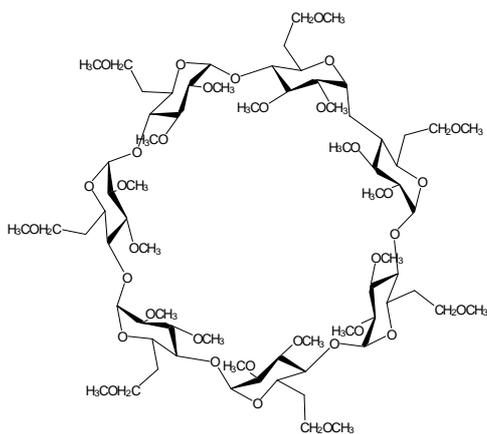
Контроль изомерного состава продуктов синтеза, субстанций и готовых лекарственных форм имеет важное значение в современных технологиях. В ряде случаев наряду со структурными изомерами необходимо определять и оптические изомеры. В условиях распределительной газо-жидкостной хроматографии применение ахиральных жидких кристаллов (в том числе супрамолекулярных) в качестве стационарных фаз

приводит к получению высокоселективных разделительных колонок по отношению к структурным изомерам [1 – 3]. Для разделения энантимеров в настоящее время применяют стационарные фазы на основе хиральных селекторов различной природы, в частности циклодекстринов. Ранее нами был исследован бинарный сорбент на основе нематического 4-метокси-4'-этоксibenзола (МЭАБ) и метилированного β -циклодекстрина [4]. Было установлено, что при образовании смешанной нематической фазы взаимодействие между разнородными молекулами превалирует над взаимодействием однородных молекул основного матричного компонента (МЭАБ), что является причиной резкого падения параметра порядка и исключения доступа молекул сорбата к хиральной полости метилированного β -циклодекстрина. Использование в качестве матрицы эвтектических смесей нематиков, у которых увеличивается ориентационная составляющая межмолекулярного взаимодействия и, соответственно, степень нематического порядка [5], должно привести к меньшему экранированию полости макроцикла молекулами ЖК и усилению взаимодействия «сорбат – макроцикл» за счет образования комплексов включения. В работе [6] показано, что смесь МЭАБ – АОФ состава, близкого к эвтектическому, обладает высокой структурной селективностью.

Целью работы являлось исследование мезоморфных, сорбционных и селективных свойств композиционного сорбента на основе эвтектической смеси ахиральных нематических жидких кристаллов 4-метокси-4'-этоксiazоксибензола и 4,4'-диэтоксiazоксибензола и хиральной макроциклической добавки – метилированного β -циклодекстрина.

Экспериментальная часть

В качестве матричного компонента сорбента использовали смесь нематического 4-метокси-4'-этоксiazоксибензола (МЭАБ) и 4,4'-диэтоксiazоксибензола (АОФ) состава 69:31 % мас. с температурой плавления $t_{CN} = 100$ °С и температурой осветления $t_{NI} = 152$ °С. Хиральной макроциклической добавкой служил *гентакис*(2,3,6-три-*O*-метил)- β -циклодекстрин (Me- β -ЦД) фирмы «Sigma – Aldrich»



($t_{пл} = 170 - 178$ °С, $M = 1429,54$ г/моль)

Тип образующейся смешанной мезофазы определяли методом политермической поляризационной микроскопии, температуры и теплоты фазовых переходов – с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC Q20 фирмы «TA Instruments».

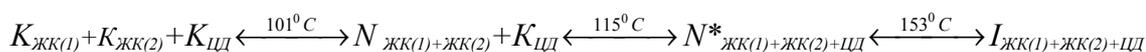
Газохроматографическим методом исследовали сорбцию 28 органических соединений разных классов, в том числе оптических изомеров. Эксперимент проводили на хроматографе «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором в интервале температур от 85 до 170 °С. Использовали стальную колонку (1 м × 3 мм), наполненную трехкомпонентным сорбентом «МЭАБ – АОФ – Methyl-β-ЦД» (61,7: 28,3:10 % мас.) на твердом носителе хроматоне NAW. Процент пропитки П = 10%. Вводили малые пробы сорбатов (0,1 – 0,2 мкл), отобранных из равновесной паровой фазы. В качестве несорбирующегося вещества использовали пропан. В аналогичных условиях ГХ эксперимент проводили на колонке с исходной эвтектикой МЭАБ–АОФ.

Основной экспериментально определяемой характеристикой удерживания являлся удельный объем удерживания сорбатов V_g^T (см³/г) при температуре исследования (колонки). Сорбционное перераспределение сорбата в системе «газ – жидкость» характеризовали безразмерной константой сорбции $p_{st} / K_H = 1 / K_H$ ($p_{st} = 1$ атм – стандартное давление в газовой фазе, K_H – константа Генри, атм; $K_H = \lim_{x_{2,L} \rightarrow 0} (p_2 / x_{2,L})$, p_2 и $x_{2,L}$ – парциальное давление сорбата в газовой фазе и его мольная доля в жидком растворителе соответственно) [7]. Факторы разделения изомеров $\alpha_{1/2}$ рассчитывали как отношение их удельных объемов удерживания. Стандартные и избыточные термодинамические функции сорбции рассчитывали исходя из модели равновесной газо-жидкостной хроматографии с идеальной газовой подвижной фазой согласно работам [7, 4].

Обсуждение результатов

В качестве матричного компонента трехкомпонентного сорбента использовали эвтектическую смесь МЭАБ – АОФ (69:31 % мас.), состав которой подобрали экспериментально. На термограмме смеси выявлено два узких эндотермических пика, которые соответствуют плавлению твердой эвтектики ($t_{KN} = 100$ °С) и просветлению ($t_{NI} = 152$ °С). Хиральной макроциклической добавкой служил *гептакис*(2,3,6-три-*O*-метил)-β-циклодекстрин, который представляет собой продукт полного замещения метокси-группами 21 гидроксильных групп в исходном β-ЦД, построенном из семи остатков D-(+)-глюкопиранозы, соединенных друг с другом α-1,4-связями.

На термограмме трехкомпонентной смеси «МЭАБ – АОФ – Ме-β-ЦД» состава 61,7: 28,3:10 % мас. обнаруживается три эндотермических перехода. Методом термополяризационной микроскопии установлено, что при плавлении сорбента образуется мезофаза *N* с твердыми включениями, которая, при дальнейшем нагревании, переходит в индуцированную хиральную нематическую фазу *N**. Так как ориентация первичных и вторичных метокси-групп задается хиральной структурой остатков D-(+)-глюкопиранозы, то именно образование направленных связей ЖК ... макроцикл в ближнем сольватационном окружении индуцирует спирально закрученную нематическую структуру *N** за счет кооперативного взаимодействия молекул ЖК в ближней сольватационной области с молекулами ЖК дальнего окружения. Температура плавления немезогенной добавки Ме-β-ЦД, намного выше, чем температура плавления эвтектики, поэтому гетерогенная область (*N*+*K*) скорее всего содержит твердый Ме-β-ЦД [5]. Следует также указать на то, что температуры переходов и тип мезофазы (*N**) совпадают при прямом и обратном ходе температуры. Таким образом, исследованная система «МЭАБ – АОФ – Ме-β-ЦД» характеризуется следующими фазовыми переходами:



В табл. 1 представлены экспериментальные значения энтальпий и энтропий фазовых переходов системы «МЭАБ – АОФ – Ме-β-ЦД». В этой же табл. приведены данные для системы МЭАБ – АОФ (в круглых скобках).

Таблица 1

Энтальпии и энтропии фазовых переходов системы «МЭАБ – АОФ – Ме-β-ЦД» состава 61,7: 28,3:10 % мас.

Фазовый переход	ΔH , Дж/г	ΔS , Дж/г·К
Плавление	72,2 (78,2)	0,19 (0,21)
$(N+K_{ЦД}) \leftrightarrow N^*$	5,86 (-)	0,015 (-)
Просветление	2,36 (4,60)	0,006 (0,011)

Из представленной табл. 1 видно, что энтропия фазового перехода $N^* \leftrightarrow I$ в случае трехкомпонентного сорбента почти в два раза меньше, чем энтропия перехода $N \leftrightarrow I$ для эвтектики ($\Delta S_{N^*I} = 1,67$ Дж/моль·К и $S_{NI} = 2,98$ Дж/моль·К). Это свидетельствует о понижении параметра ориентационного порядка при внесении в нематическую смесь макроциклической добавки, что должно уменьшить фактор разделения пара-мета-ксилолов $\alpha_{n/m}$ в фазе N^* сорбента.

Представленные на рис. 1 зависимости удельного объема удерживания V_g^T изомеров ксилола и *цис*- и *транс*-декалинов от температуры отражают изменения фазового состояния смешанного сорбента при увеличении температуры.

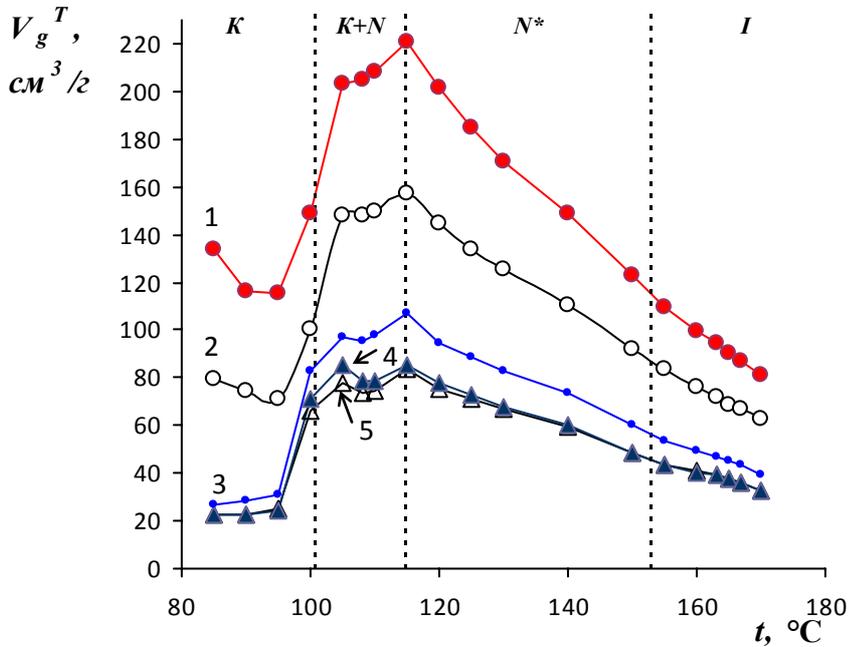


Рис. 1. Зависимости удельного объема удерживания V_g^T от температуры на колонке с сорбентом «МЭАБ – АОФ - Ме-β-ЦД»: 1 – *цис*-декалин, 2 – *транс*-декалин, 3 – *о*-ксилол, 4 – *п*-ксилол, 5 – *м*-ксилол

Из рис. 1 видно, что смешанная нематическая фаза (N), состоящая преимущественно из молекул МЭАБ и АОФ, лучше разделяет *пара*- и *мета*-ксилолы, чем индуцированная хиральная нематическая фаза (N^*). Сопоставление температурных зависимостей фактора разделения этой тестовой пары изомеров $\alpha_{n/m}$ для трехкомпонентного и двухкомпонентного (эвтектика) сорбентов показывает (рис. 2), что значение $\alpha_{n/m}$ существенно понижается за счет внесения в ЖК полярной добавки Ме- β -ЦД, молекулы которого имеют форму усеченного конуса высотой 8,8 Å.

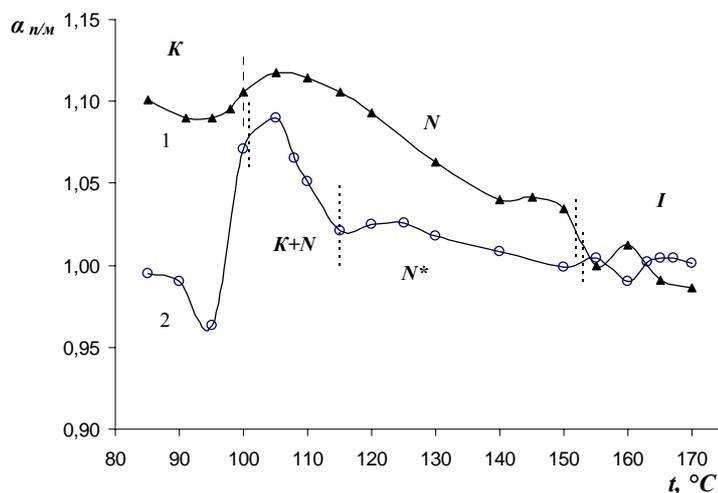


Рис. 2. Зависимости *пара*-*мета*-селективности от температуры: 1 – «МЭАБ – АОФ», 2 – «МЭАБ-АОФ – Ме- β -ЦД»

Причиной этого является как изменение типа мезофазы ($N \rightarrow N^*$), сопровождающееся, по-видимому, уменьшением ориентационной упорядоченности, так и взаимодействие *мета*-ксилола ($\mu = 0,3$ D) с полярными заместителями, расположенными у входа в полость макроцикла. Увеличение взаимодействия *орто*-ксилола ($\mu = 0,5$ D) и *цис*-декалина ($\mu = 0,01$ D) с сорбентом приводит к повышению факторов разделения *орто*- и *пара*-ксилолов и *цис*- и *транс*-декалинов, рис. 3.

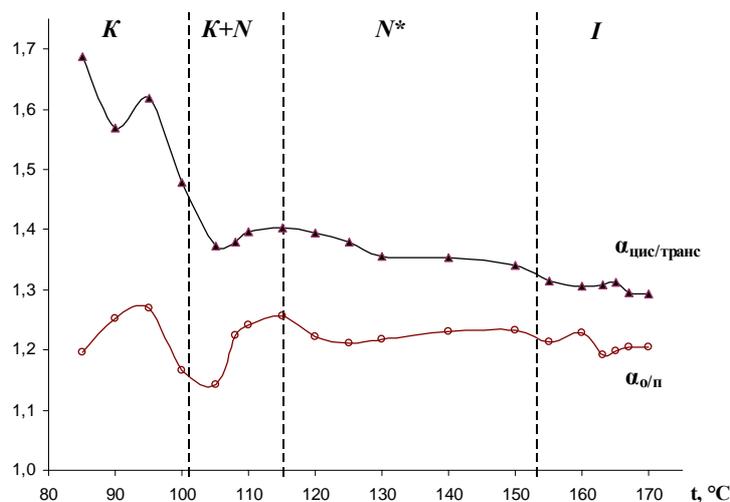


Рис. 3. Зависимости *орто*-*пара*-селективности и *цис*-*транс*-селективности от температуры на колонке с сорбентом «МЭАБ-АОФ – Ме- β -ЦД»

Однако наибольший интерес представляют результаты по исследованию сорбции энантиомеров. В табл. 2 представлены значения факторов разделения оптических изомеров бутандиола-2,3 ((2R,3R)-(-)-бутандиола-2,3 и (2S,3S)-(+)-бутандиола-2,3), пинена (I) (2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ена) и камфена (II) (2,2-диметил-3-метилен-бицикло[2,2,1]гептана).



Таблица 2

Факторы разделения оптических изомеров на колонке с сорбентом «МЭАБ – АОФ – Ме-β-ЦД»

$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{+/-}$, пинен	$\alpha_{+/-}$, камфен	$\alpha_{S/R}$, бутандиол-2,3
100	1,010	1,009	1,000
105	1,010	1,004	1,006
108	1,017	1,009	1,000
110	1,006	1,018	1,003
115	1,010	1,011	1,007
130	1,015	1,004	1,000
140	1,008	1,002	1,004
150	1,003	1,014	1,000
165	1,014	1,000	-

В отличие от ранее исследованного сорбента «МЭАБ – Ме-β-ЦД» [4] трехкомпонентный сорбент «МЭАБ – АОФ – Ме-β-ЦД» проявляет заметную энантиоселективность, причем (+)-изомер сильнее взаимодействует с хиральным макроциклом, чем (-)-изомер ($\alpha_{+/-} > 1$). Наличие энантиоселективности косвенно свидетельствует о том, что малополярная полость молекулы Ме-β-ЦД в той или иной степени доступна для молекул сорбатов, особенно тех из них, которые могут образовывать большее число контактов при внедрении, например, малополярные циклические соединения (циклогексан, декалины, пинены, камфены). Очень слабая энантиоселективность по отношению к изомерам полярного бутандиола-2,3, по-видимому, обусловлена тем, что метокси-группы молекулы Ме-β-ЦД преимущественно взаимодействуют с молекулами МЭАБ и АОФ, а не с молекулами сорбата, а взаимодействие с полостью не приводит к возникновению достаточного числа контактов.

Для выявления влияния макроциклической добавки в смесь МЭАБ – АОФ на характеристики удерживания были сопоставлены температурные зависимости $V_g^T(T)$, полученные на колонке с трехкомпонентной стационарной фазой «МЭАБ – АОФ – Ме-

β -ЦД» и двухкомпонентной МЭАБ – АОФ. Пример такого сопоставления представлен на рис. 4 (сорбаты – оптические изомеры камфена).

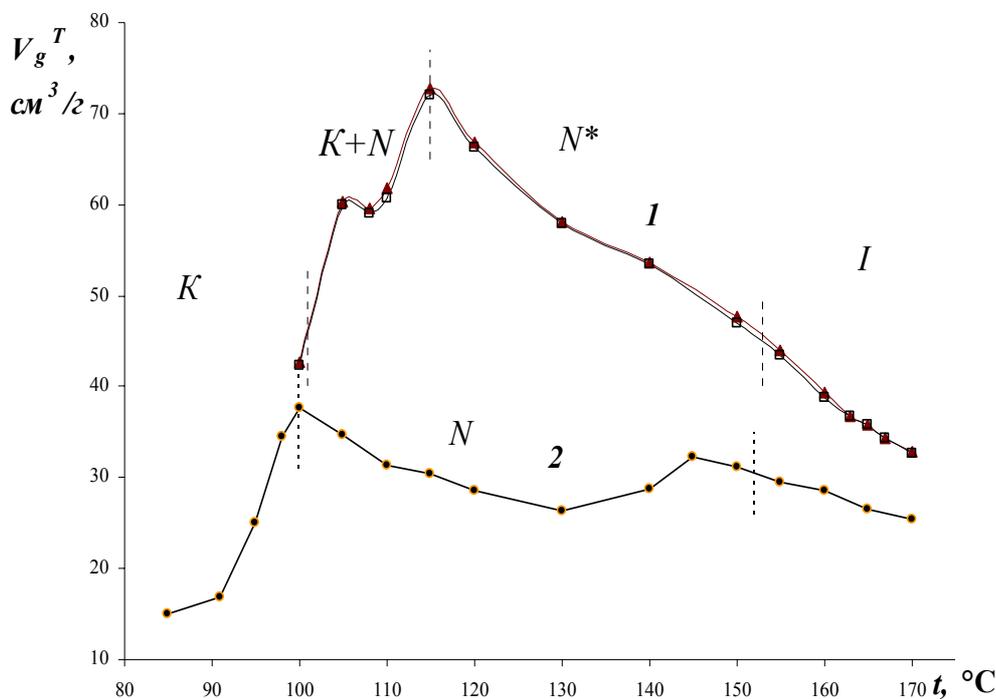


Рис. 4. Зависимости V_g^T от температуры :
 1 – «МЭАБ – АОФ – Ме- β -ЦД» (—□— – (-)-камфен, —▲— – (+)-камфен),
 2 – «МЭАБ – АОФ», (\pm)-камфены

Из рис. 4 видно, что внесение в исходную смесь ЖК макроциклического Ме- β -ЦД приводит к резкому увеличению удерживания камфенов и, соответственно, константы сорбционного равновесия (I/K_H) в в системе «газ – жидкость».

В табл. 3 представлены экспериментальные значения удельных объемов удерживания сорбатов при температуре 115 °С (мезофазы N^* и N соответственно), а также рассчитанные на их основе константы сорбции $1/K_H$ и раулевские коэффициенты активности γ_i^∞ сорбатов (симметричная система отсчета), определенные с использованием трехкомпонентного («МЭАБ – АОФ – Ме- β -ЦД») и двухкомпонентного (МЭАБ – АОФ) сорбентов. Там же приведены величины вкладов δ в удерживание сорбатов, обусловленные внесением в двухкомпонентный сорбент макроциклической добавки. Значения δ -вкладов (%) рассчитаны по уравнению:

$$\delta = \frac{V_{g,2}^T - V_{g,1}^T}{V_{g,1}^T} \cdot 100, \quad (1)$$

где $V_{g,2}^T$, $V_{g,1}^T$ – удельные объемы удерживания сорбатов на колонках с трехкомпонентным и бинарным (эвтектика) сорбентами, соответственно.

Очевидно, что макроциклическая добавка влияет на величины V_g^T , $1/K_H$ и γ_i^∞ как за счет изменения типа мезофазы и ее ориентационной упорядоченности, так и вследствие образования агрегатов (кавитатов) «сорбат – макроцикл».

Таблица 3

Удельные объемы удерживания V_g^T , константы сорбции $1/K_H$, коэффициенты активности γ_i^∞ сорбатов и вклады δ в удерживание (115 °С)

Сорбаты	МЭАБ – АОФ (N)			МЭАБ–АОФ–Ме-β-ЦД (N*)			δ, %
	$V_g^T, \text{см}^3/\text{Г}$	$1/K_H$	γ_i^∞	$V_g^T, \text{см}^3/\text{Г}$	$1/K_H$	γ_i^∞	
<i>n</i> -Гептан	6,1	0,06	12,1	8,2	0,08	8,2	33,5
<i>n</i> -Октан	13,3	0,11	11,8	16,1	0,15	9,0	19,9
<i>n</i> -Нонан	26,5	0,23	12,7	31,1	0,29	9,9	16,1
<i>n</i> -Декан	51,2	0,44	13,7	59,9	0,57	10,8	15,4
Циклогексан	4,1	0,04	11,1	9,8	0,09	4,3	137
<i>транс</i> -Декалин	79,7	0,69	11,3	157,6	1,49	5,1	97,7
<i>цис</i> -Декалин	99,7	0,86	11,9	221,2	2,08	4,8	122
Бензол	19,5	0,16	2,3	22,1	0,21	1,8	13,1
Толуол	40,3	0,35	2,5	43,7	0,41	2,1	8,3
Этилбензол	67,1	0,58	3,1	71,1	0,67	2,7	5,9
<i>n</i> -Ксилол	85,4	0,74	2,6	85,3	0,81	2,4	-0,1
<i>о</i> -Ксилол	96,1	0,83	2,9	107,2	1,01	2,4	11,6
<i>м</i> -Ксилол	77,2	0,67	3,0	83,5	0,79	2,5	8,2
Метанол	7,0	0,06	3,0	9,4	0,09	2,1	34,8
Этанол	5,2	0,05	6,1	8,5	0,08	3,5	62,8
Пропанол-1	9,3	0,08	6,6	15,6	0,15	3,6	66,7
Пропанол-2	5,0	0,04	7,3	8,8	0,08	3,8	75,2
Бутанол-1	18,3	0,16	7,1	31,8	0,30	3,7	74,4
2-Метилпропанол-1	12,2	0,11	7,5	22,5	0,21	3,7	84,5
Пентанол-1	36,9	0,32	7,1	63,5	0,60	3,8	71,8
Диоксан	39,5	0,34	2,0	38,7	0,37	1,8	-2,2
Тетрагидрофуран	13,6	0,10	2,2	16,5	0,16	1,7	21,0
Камфен(+)	30,4	0,26	15,5	72,8	0,70	5,7	139
Камфен(-)	30,4	0,26	15,5	72,0	0,69	5,8	137
(2S,3S)-(+)-Бутандиол-2,3	135,0	0,16	11,2	162,9	1,56	8,3	20,7
(2R,3R)-(-)-Бутандиол-2,3	135,0	0,16	11,2	161,7	1,55	8,4	19,8
Пинен (+)	–	–	–	55,1	0,53	6,0	–
Пинен (-)	–	–	–	54,5	0,52	6,1	–

Анализируя величины δ , можно сделать вывод о том, что хиральная нематическая фаза (N*) трехкомпонентного сорбента хорошо сорбирует малополярные циклические соединения за счет образования соединений включения «сорбат – макроцикл». Так, большие положительные значения δ наблюдаются для изомеров камфена (137 %), циклогексана (137 %), изомеров декалина (122 и 97,7 %). Для аренов и полярных гетероциклических соединений (тетрагидрофуран, диоксан), напротив, существенного возрастания удерживания не наблюдается. Достаточно высокие значения δ наблюдаются для спиртов. В целом, высокие значения коэффициентов активности γ_i^∞ сорбатов в ис-

ходной нематической смеси МЭАБ – АОФ способствуют росту удерживания при внесении макроциклической добавки. И, наоборот, чем меньше исходные значения γ_i^∞ (бензол, *para*-ксилол, диоксан), тем меньше δ . В исследованной трехкомпонентной стационарной фазе рассчитать константу связывания кавитата «сорбат – Ме- β -ЦД» из ГХ данных не представляется возможным из-за сильного изменения структуры ЖК матрицы при внесении макроциклической добавки. Известно, что изменение свободной энергии при образовании агрегатов в растворе циклодекстринов включает члены, связанные не только с взаимодействием гость – хозяин, но и с сольватацией гостя, хозяина, комплекса, а также с изменением структуры растворителя в присутствии этих компонентов [8]. Определяемая из ГХ данных величина ΔH_i^* , представляющая собой разность изменений энтальпий сорбции стационарной фазой с макроциклической добавкой и без нее, очевидно, включает энергетические вклады всех указанных выше эффектов.

Таблица 4

Энтальпии $\Delta_{sp} \bar{H}_i^0$ и энтропии $\Delta_{sp} \bar{S}_i^0$ сорбции органических соединений из газовой фазы и энтальпия образования кавитатов «сорбат – макроцикл» ΔH_i^* в стационарной фазе «МЭАБ – АОФ– Ме- β -ЦД»

Сорбат	МЭАБ –АОФ		МЭАБ – АОФ – Ме- β -ЦД		ΔH_i^* , кДж/ моль
	Нематическая фаза, N (120—145°C)		Холестерическая фаза, N* (120—150°C)		
	$-\Delta_{sp} \bar{H}_i^0$, кДж/моль	$-\Delta_{sp} \bar{S}_i^0$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_{sp} \bar{H}_i^0$, кДж/моль	$-\Delta_{sp} \bar{S}_i^0$, Дж/(моль·К)	
<i>n</i> -Гептан	12,0	55,0	10,9	49,7	1,1
<i>n</i> -Октан	16,9	61,1	14,9	54,0	2,0
<i>n</i> -Нонан	17,9	58,5	18,6	58,0	-0,7
<i>n</i> -Декан	22,2	63,8	21,8	61,0	0,4
Циклогексан	11,1	59,4	12,7	52,2	-1,6
<i>Цис</i> -декалин	28,1	73,7	23,7	55,1	4,4
<i>Транс</i> -декалин	33,1	88,7	21,6	52,5	11,5
Бензол	19,6	65,2	16,6	55,9	3,0
Толуол	22,9	78,5	20,4	59,8	2,5
Этилбензол	24,2	66,8	20,2	55,2	4,0
<i>n</i> -Ксилол	27,9	74,4	24,4	64,7	3,5
<i>m</i> -Ксилол	24,6	66,7	23,2	61,7	1,4
<i>o</i> -Ксилол	25,4	66,9	23,8	61,5	1,6
Метанол	30,8	102,6	28,0	92,2	2,8
Этанол	27,3	96,0	25,6	86,7	1,7
Пропанол-1	29,5	96,8	20,7	69,3	8,8
Бутанол-1	25,1	79,8	23,4	70,3	1,7
Пентанол-1	28,3	82,2	26,8	73,2	1,5
Пропанол-2	30,5	105,0	18,4	68,1	12,1
2-Метилпропанол-1	23,8	80,0	20,5	65,9	3,3
1,4- Диоксан	22,9	68,0	16,0	49,9	6,9
Тетрагидрофуран	18,9	67,3	14,6	53,0	4,3
Камфен(-)	20,5	64,0	18,7	51,6	1,8
Камфен(+)	20,5	64,0	18,5	51,0	2,0
(2S,3S)-(+)-Бутандиол-2,3	20,6	51,7	31,5	77,3	-10,9
(2R,3R)-(-)-Бутандиол-2,3	20,6	51,7	31,6	77,4	-11,0

В табл. 4 представлены стандартные термодинамические функции сорбции из газовой фазы ($\Delta_{sp}\overline{H}_i^0$ и $\Delta_{sp}\overline{S}_i^0$) трехкомпонентным (фаза N^*) и двухкомпонентным (фаза N) сорбентами, а также изменение энтальпии ΔH_i^* , обусловленное образованием кавитатов «сорбат – макроцикл» в стационарной фазе.

Установлено, что для большинства сорбатов энтальпия сорбции из газовой фазы трехкомпонентным сорбентом меньше (по модулю), чем двухкомпонентным ($\Delta H_i^* > 0$), что позволяет сделать вывод о доминирующей роли энтропийного вклада в возрастание константы сорбции $1/K_H$. Для этих соединений ослабление взаимодействия «сорбат – сорбент» компенсируется увеличением числа возможных конформаций и возрастанием свободы их вращательного движения в N^* фазе сорбента, содержащей полости макроцикла. И только для циклогексана и оптических изомеров бутандиола-2,3 рост $1/K_H$ обусловлен «благоприятным» действием энтальпийного фактора ($\Delta H_i^* < 0$) при образовании кавитатов «гость – хозяин» в растворе стационарной фазы.

Таким образом, внесение в ахиральную нематическую эвтектику МЭАБ – АОФ хиральной макроциклической добавки Ме- β -ЦД (10 % мас.) индуцирует образование спирально закрученной мезофазы N^* . Низкая ориентационная упорядоченность смешанной мезофазы N^* системы «МЭАБ – АОФ – Ме- β -ЦД» приводит к сильному снижению *пара-мета*-селективности в условиях газовой хроматографии, однако при этом наблюдаются высокие значения *орто-пара*-селективности и *цис-транс*-селективности. В трехкомпонентном сорбенте «МЭАБ – АОФ – Ме- β -ЦД» возникает заметная энантиоселективность за счет образования комплексов включения (кавитатов) с хиральной макроциклической добавкой.

Работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Список использованной литературы

1. Witkiewicz Z., Oszczudłowski J., Repelewicz M. // J. Chromatogr. 2005. № 1062. P. 155 – 174.
2. Онучак Л. А., Платонов И. А., Муханова И. М., Шаймарданов Ф. Ф., Смирнов П. В. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 7. С. 744 – 749.
3. Фокин Д. С., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Блохина С. В., Койфман О. И. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 1 (27). С. 71 – 77.
4. Онучак Л. А., Бурматнова Т. С., Попов Р. Ю., Кураева Ю. Г., Спиряева Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 1 (35). С. 85 – 94.
5. Молочко В. А., Пестов С. М. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. М. : ИПЦ МИТХТ, 2003. 242 с.
6. Буланова А. В., Вигдергауз М. С., Лазарева Л. С. Бинарная неподвижная фаза для газовой хроматографии. Авторское свидетельство № 1330552. Бюл. изобр. № 30, 1987.
7. Онучак Л. А., Кудряшов С. Ю., Даванков В. А. // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 9. С. 1677 – 1682.
8. Стив Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. 480 с.

Поступила в редакцию 23.04.2012 г.