

УДК 543

СОРБЦИОННОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СМЕШАННОЙ СИСТЕМЕ ГАЗ–ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ–МАКРОЦИКЛ–АДСОРБЕНТ В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2024 г. Г. В. Кувшинов^{а, *}, Л. О. Монахов^а, А. А. Кузьмина^а,
А. С. Семейкин^а, О. И. Койфман^{а, b}

^аИвановский государственный химико-технологический университет
просп. Шереметевский, 7, Центральный федеральный округ, Ивановская область, 153000 Иваново, Россия

^bНаучно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений
просп. Шереметевский, 7, Центральный федеральный округ, Ивановская область, 153000 Иваново, Россия

*E-mail: gmkuvv@gmail.com

Поступила в редакцию 06.11.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 22.11.2023 г.

4-[(S)-2-Метил-3-гидроксипропилокси]-4'-формилазобензол, 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол и μ -оксодимер железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина синтезированы по известным методикам. Из синтезированных соединений приготовлена смесь с определенной концентрацией компонентов. Полученную смесь использовали в качестве пропитки широкопористого адсорбента Хроматон N-AW. Степень пропитки составила 10%. Приготовленный адсорбент использовали как неподвижную фазу для обращенной газо-мезофазной хроматографии. Методом обращенной газовой хроматографии изучено сорбционное перераспределение ряда летучих органических соединений — изомеров метил- и диметилпиридинов, слабополярных ксилолов и энантиомеров из газовой фазы на приготовленном адсорбенте. В ходе эксперимента рассчитаны удельные удерживаемые объемы сорбатов, характеризующие сорбционную активность приготовленной стационарной фазы. Для структурных изомеров получены коэффициенты активности распределения сорбатов в жидком слое жидкого кристалла. Для подтверждения данных по сорбционной активности сорбатов найдены термодинамические параметры растворения конкретных изомеров. Сделаны выводы о влиянии энтальпийного и энтропийного факторов на способность сорбатов к удерживанию. Обсуждается влияние строения, изомерии, межмолекулярных взаимодействий, добавления макроцикла на сорбционные особенности сорбатов. Получены данные по аналитическим особенностям сорбции, а именно: рассчитаны максимальные значения факторов разделения для структурных и оптических изомеров и соединений различного строения, но с близкими температурами кипения. Экспериментально установлено, что приготовленный адсорбент проявляет достаточно высокую способность к разделению близкокипящих структурных изомеров и умеренную способность к разделению энантиомеров. Сделан акцент на максимальном значении фактора разделения 3,4- и 3,5-лутидинов, наибольшим по сравнению с разработанными нами ранее стационарными фазами аналогичного строения. Обосновано применение полученного адсорбента в единой системе химического анализа.

Ключевые слова: газовая хроматография, жидкий кристалл, макроцикл, мезофаза, коэффициент активности, фактор разделения, сорбционная активность, сорбат, сорбент.

DOI: 10.31857/S0044450224080059, EDN: tjkpzc

Современная газовая хроматография как метод аналитической химии отличается высокой мощностью, простотой и производительностью. Этот метод позволяет анализировать и идентифицировать большое количество различных

веществ, таких как эфирные и растительные масла, медицинские препараты, продукты нефтепереработки, продукты питания и питьевую воду [1–3]. Кроме того, газовая хроматография используется для исследования адсорбционных

характеристик стационарных фаз. Метод основан на изучении явлений адсорбции и десорбции на границах раздела фаз [4].

Эффективность разделения компонентов в методе газовой хроматографии зависит от селективности и эффективности колонки. Развитие метода включает использование капиллярных колонок, программное регулирование температуры, использование масс-спектрометрического детектора и др. [5].

Современное оборудование для газовой хроматографии обеспечивает высокую точность и чувствительность определения, сокращая при этом затраты времени и ресурсов на анализ. Важным направлением развития газовой хроматографии является автоматизация аналитических процессов, что также снижает затраты времени и снижает влияние человеческого фактора [6].

Современная газовая хроматография представляет собой надежный и универсальный инструмент анализа, применимый в различных областях науки и техники. Благодаря своей производительности и потенциалу развития газовая хроматография, безусловно, сохранит свою значимость в области анализа разнообразных смесей веществ и исследования адсорбции и в будущем [7].

В газовой хроматографии для повышения селективности разделения часто используют модифицированные неподвижные фазы. Одним из способов модификации является использование жидких кристаллов и металлокомплексов. Такие неподвижные фазы позволяют с высокой селективностью разделять структурные изомеры и соединения с близкими температурами кипения [8, 9]. Специфические и неспецифические взаимодействия модификатора с сорбатами, образование супрамолекулярных ансамблей и комплексообразование обеспечивают высокую эффективность разделения [10].

Применение макрокомплексов в газовой хроматографии позволяет расширить возможности метода и улучшить его характеристики. Например, использование комплексов тетрафенилпорфина в качестве модификаторов увеличивает скорость разделения компонентов смеси и повышает эффективность анализа. Кроме того, такие комплексы обладают в том числе высокой селективностью к ароматическим соединениям и могут использоваться для их определения в сложных смесях [11]. Таким образом, применение металлокомплексов в газовой хроматографии открывает новые возможности для анализа сложных смесей веществ и позволяет повысить эффективность и точность анализа.

Для более широкой реализации механизмов сорбции целесообразно готовить смешанные стационарные фазы, например включающие матрицу жидких кристаллов и распределенный

в ней макрокомплекс. В таких системах осуществляются взаимодействия типа “гость-хозяин”, аксиальное комплексообразование и другие подобные процессы [12, 13].

Цель настоящей работы – выявление термодинамических особенностей сорбции летучих органических соединений и энантиомеров на адсорбенте, модифицированном смесью 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-формилазобензола (S-МГПОФАБ), 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ) и μ -оксодимера железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина (μ -ОТМАР-Fe), а также определение селективных свойств приготовленного адсорбента по отношению к изомерам.

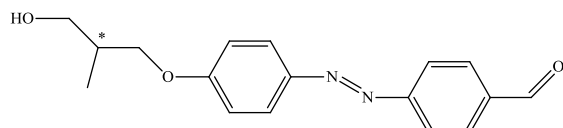
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и идентификация соединений. 4-[(S)-2-Метил-3-гидроксипропилокси]-4'-формилазобензол (схема 1а), 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол (схема 1б) и μ -оксодимер железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина (схема 1в) синтезировали по методикам [14, 15].

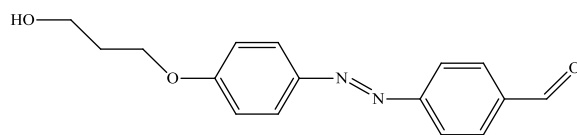
Материалы и реактивы для газовой хроматографии. Использовали диатомитовый широкопористый адсорбент Хроматон N-AW от компании “Хром-Лаб” (Россия). В качестве исследуемых веществ применяли различные органические соединения, такие как диметилпиридины, метилпиридины, *n*- и *m*-ксилолы и др. Рассматривали также энантиомеры некоторых соединений: (2S,3S)-(+)-2,3-бутандиол, (2R,3R)-(-)-2,3-бутандиол, (+)- α -пинен, (-)- α -пинен, (S)-(+)-лимонен, (S)-(-)-лимонен, (1S,2R,5S)-(+)-ментол, (1R,2S,5R)-(-)-ментол. Все исследуемые соединения и необходимые реактивы приобретали у компании Aldrich (Германия). Эксперименты проводили на газовом хроматографе Shimadzu GC-2014 с высокочувствительным пламенно-ионизационным детектором, обеспечивающим регистрацию ионизационного тока в интервале температур от 0 до 400°C.

Мезоморфные свойства синтезированных соединений, а также смесей на их основе исследовали методом поляризационной термомикроскопии на микроскопе Polar.

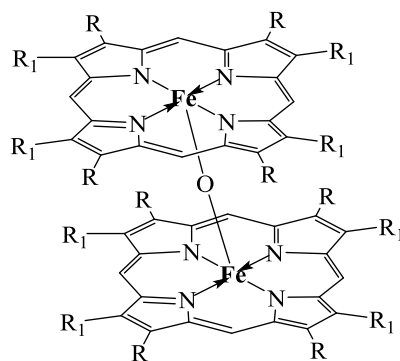
Приготовление сорбента. Адсорбент готовили стандартным методом. Определенное количество жидкого кристалла (ЖК) и макроцикла растворяли в хлороформе. Затем в этот раствор добавляли твердый носитель и смесь нагревали на водяной бане до полного испарения растворителя при постоянном перемешивании. Для удаления остатков хлороформа готовый сорбент высушивали в вакуумной печи в течение 24 ч при 40°C и остаточном давлении 2–5 мм рт. ст.



(a)



(б)



(в)

где $R = -C_5H_{11}$, $R_1 = -CH_3$

Схема 1. Структурные формулы (а) 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-формилазобензол, (б) 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол, (в) μ -оксидимер железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра- η -амилпорфина.

Колонку длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм, предварительно очищенную ацетоном, заполняли полученным сорбентом с помощью водоструйного насоса и вибратора.

Затем колонку кондиционировали в потоке гелия в течение 6 ч при 160°C. Свойства полученной стационарной фазы охарактеризованы ниже:

Состав сорбента	Твердый носитель и неподвижная фаза в колонке, г	Общая масса модификатора в колонке, г	Содержание ЖК модификаторов от общей массы стационарной фазы, % (г)	Содержание макроциклического допанта от количества ЖК, % (г)
Хроматон N-AW/ ГПОФАБ/S-МГПОФАБ/ μ -ОТМТАР-Fe	3.281	0.344	10 (0.328)	5 (0.0163)

Расчет физико-химических параметров адсорбции и распределения. Первичной расчетной информацией для получения термодинамических параметров растворения немезогенов по данным газохроматографического эксперимента служили величины удельных удерживаемых объемов, V_g (м³/кг), сорбатов на исследуемых мезогенах, которые вычисляли по известному выражению:

$$V_g^T = \frac{(\tau_R - \tau_M) \cdot j_3^2 \cdot F_{Pa, Tc}}{W_s}, \quad (1)$$

где τ_R и τ_M — времена удерживания сорбата и несорбирующегося вещества соответственно, ч; W_s — масса адсорбента, кг; $F_{Pa, Tc}$ — объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки при температуре колонки T_c и атмосферном давлении P_a , м³/ч; j — фактор коррекции на сжимаемость газовой фазы Джеймса и Мартина:

$$j_3^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_i / P_0)^2 - 1}{(P_i / P_0)^3 - 1}, \quad (2)$$

где P_0 — атмосферное давление, кПа; P_i — давление на входе в колонку, кПа.

$$F_{P, Tc} = j_3^2 \cdot F_{Pa, Ta}, \quad (3)$$

где $F_{P, Tc}$ — объемная скорость (м³/ч) газа-носителя на выходе из колонки в момент определения.

Исходя из этого:

$$V_g^T = \frac{(\tau_R - \tau_M) \cdot F_{P, Tc}}{W_s}. \quad (4)$$

Из полученных значений V_g рассчитывали коэффициенты активности γ^∞ немезоморфных веществ при бесконечном разбавлении:

$$\ln \gamma^\infty = \ln \frac{RT}{V_g P_2^0 M_1} - \frac{P_2^0 B_{22}}{RT}, \quad (5)$$

где P_2^0 — давление насыщенного пара сорбата при температуре колонки T , M_1 — молекулярная масса модификатора, B_{22} — второй вириальный коэффициент немезогена.

Факторы разделения для различных изомеров определяли как отношение их приведенных времен удерживания:

$$\pm_{1,2} = \frac{\tau_{R1}}{\tau_{R2}}, \quad (7)$$

τ_{R1} и τ_{R2} — приведенные времена удерживания пар сорбатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбционная активность и термодинамические особенности сорбции на исследуемом сорбенте.

С помощью газо-мезофазной хроматографии исследовали сорбционное перераспределение органических соединений разных классов с разной полярностью, температурами кипения и способностью к межмолекулярному взаимодействию на сорбенте на основе смесей Хроматон N-AW/

ГПОФАБ/S-МГПОФАБ/ μ -ОТМТАР-Fe. Состав сорбента приведен выше. Получили данные по удельным удерживающим объемам V_g при различных температурах колонки, соответствующих различным фазам жидких кристаллов (кристаллическая, нематическая, смектическая, изотропная). Значения удельных удерживающих объемов сорбатов представлены в табл. 1, 2. Из таблиц видно, что существует различие в удерживании сорбатов в кристаллической (до 127°C),

Таблица 1. Удельные удерживаемые объемы структурных изомеров (см³/г) при различной температуре колонки

Температура колонки, °C	2,3-Лутидин	2,6-Лутидин	3,4-Лутидин	3,5-Лутидин	2-Пиколин	3-Пиколин	4-Пиколин	м-Ксилол	п-Ксилол
100	47.28	19.60	110.18	73.53	17.07	30.06	36.05	4.98	5.08
110	36.44	15.66	82.01	55.94	13.59	23.55	27.81	4.26	4.37
115	32.82	14.29	73.60	50.38	12.45	21.38	24.99	4.09	4.14
120	29.96	13.36	66.25	45.91	11.40	19.23	22.23	4.01	3.85
125	27.21	12.29	58.42	41.14	10.69	18.10	20.73	3.78	3.74
127	26.81	12.30	57.61	40.72	10.61	17.83	19.61	3.85	3.77
130	26.20	12.15	65.54	39.42	10.39	17.43	19.61	3.95	3.84
132	23.86	11.08	49.94	35.76	9.56	16.00	17.98	3.62	3.50
135	23.51	11.03	48.22	35.08	9.39	16.57	17.41	3.75	3.66
138	21.55	10.27	43.60	31.94	8.69	14.39	15.95	3.62	3.55
140	20.40	9.79	40.81	30.01	8.26	13.61	15.04	3.83	3.71
143	18.77	9.07	37.26	27.55	7.63	12.57	13.91	3.59	3.53
145	17.87	8.65	35.33	26.17	7.42	12.10	13.34	3.61	3.54
150	15.51	7.61	30.26	22.56	6.53	10.58	11.65	3.30	3.25
155	13.44	6.67	26.12	19.48	5.81	9.27	10.15	3.03	3.04

Таблица 2. Удельные удерживаемые объемы оптических изомеров (см³/г) при различной температуре колонки

Температура колонки, °C	(2S,3S)-(+)-2,3-Бутандиол	(2R,3R)-(-)-2,3-Бутандиол	(S)-(+)-Лимонен	(S)-(-)-Лимонен	(+)- α -Пинен	(-)- α -Пинен	(1S, 2R, 5S)-(+)-Ментол	(1R, 2S, 5R)-(-)-Ментол
100	51.21	49.43	5.99	5.86	2.67	2.71	77.34	77.69
110	35.27	35.31	5.08	4.93	2.30	2.31	54.91	55.30
115	29.90	29.85	4.83	4.80	2.24	2.25	47.37	47.70
120	26.25	26.28	4.70	4.68	2.20	2.19	41.48	41.59
125	23.34	23.29	4.61	4.63	2.10	2.12	36.85	36.79
127	22.71	22.24	4.63	4.63	2.18	2.18	35.59	35.60
130	23.51	21.54	5.24	4.97	2.38	2.39	33.63	33.63
132	23.25	23.13	5.61	5.34	2.54	2.60	32.36	32.43
135	20.77	20.73	5.77	5.75	2.66	2.68	30.67	30.59
138	19.43	19.39	5.74	5.64	2.55	2.61	29.02	29.07
140	18.33	18.31	5.51	5.44	2.52	2.50	28.04	28.04
143	16.71	16.73	5.23	5.18	2.44	2.46	26.40	26.48
145	15.37	15.85	5.17	5.16	2.53	2.55	25.33	25.40
150	14.34	14.66	5.07	5.01	2.33	2.37	22.22	22.24
155	12.56	12.73	4.61	4.58	2.16	2.19	19.14	19.25

смектической (127–132°C) и нематической (132–143°C) фазах жидких кристаллов. Данное состояние ЖК характеризуется повышенной анизотропией свойств, а следовательно, и повышением удельных удерживаемых объемов. В этом случае происходит переход от адсорбционного механизма к распределению сорбатов в жидком слое ЖК, и сорбция облегчается благодаря усилению межмолекулярного взаимодействия и увеличению подвижности самих сорбатов, которые распределяются непосредственно в матрице жидкого кристалла, по сравнению с твердой кристаллической структурой. Переход от одного механизма сорбции к другому иллюстрируют зависимости логарифма удельного удерживаемого объема от обратной температуры колонки — наблюдается скачкообразное изменение хода зависимости (рис. 1).

Важную роль играет также упорядоченность жидкого кристалла. Ориентационная упорядоченность жидкого кристалла проявляется в стереоселективном ограничении сорбции определенных сорбатов. Таким образом, более геометрически анизотропные соединения, такие как 3,4-лутидин, 4-пиколин, *n*-ксилол и (1R,2S,5R)-ментол, удерживаются сильнее.

В ряду диметилпиридинов (лутидинов) наиболее сильное удерживание и самые высокие удельные удерживаемые объемы наблюдаются для 3,4-лутидина. Это связано с его структурой, в которой метильные группы максимально удалены от атома азота, что позволяет 3,4-лутидину образовывать осевые (аксиальные) комплексы с макроциклами и специфически взаимодействовать с конечными группами жидкокристаллического модификатора. Напротив, 2,6-диметилпиридин демонстрирует самые низкие значения удерживания из-за его пространственной структуры и стерических ограничений.

В ряду метилпиридинов (пиколинов) наблюдается аналогичная картина. Самым сорбционно активным изомером является 4-пиколин с наиболее высокими удельными удерживаемыми

объемами в этом ряду. Это также связано с максимальным удалением метильной группы от атома азота.

Для подтверждения изложенных выше тезисов проанализировали термодинамические параметры растворения структурных изомеров в нематической и изотропной жидкой фазах исследованных мезогенов (табл. 3). Из расчетов видно, что структурное разделение слабополярных ксилолов в основном происходит за счет энтропийного вклада, обусловленного существенными отличиями в проявлении стерического эффекта при растворении в жидком кристалле, алифатические заместители которого связаны водородными связями. Отмеченная закономерность сохраняется при рассмотрении термодинамики растворения и электронодонорных изомерных лутидинов. Однако в этом случае повышенный энтропийный вклад связан с участием протонодонорных гидроксильных групп в специфических когезионных взаимодействиях жидкокристаллической фазы.

Таблица 3. Термодинамические параметры растворения структурных изомеров при бесконечном разбавлении

Сорбат	$\Delta H_{\text{soln}\infty}$, кДж/моль		$\Delta S_{\text{soln}\infty}$, Дж/(моль·К)	
	N	I	N	I
2,3-Лутидин	-33.48	-42.32	-82.88	-94.65
2,6-Лутидин	-28.57	-38.67	-71.92	-86.42
3,4-Лутидин	-52.83	-44.90	-120.91	-100.87
3,5-Лутидин	-36.28	-43.91	-89.09	-98.43
2-Пиколин	-30.98	-36.40	-75.29	-81.29
3-Пиколин	-34.08	-39.72	-82.41	-88.48
4-Пиколин	-35.27	-40.69	-84.65	-90.24
<i>m</i> -Ксилол	-5.09	-26.14	-25.89	-62.28
<i>n</i> -Ксилол	-4.10	-22.77	-23.86	-56.08

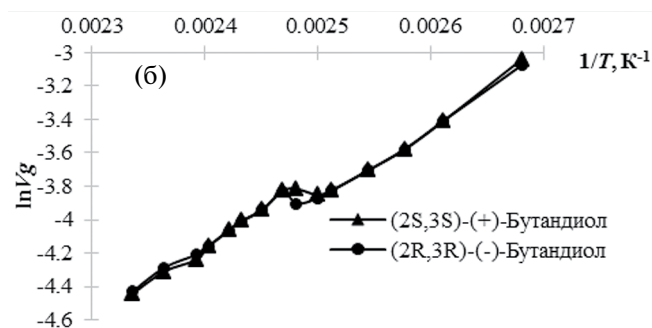
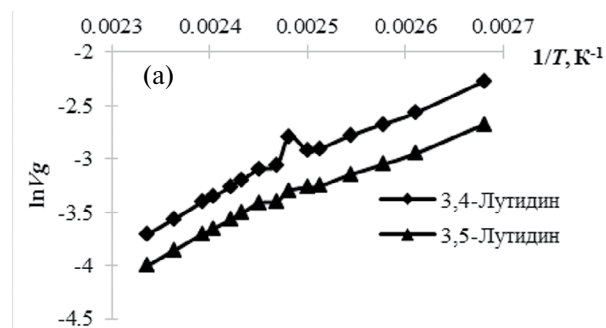


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема от обратной температуры колонки. (а) — для 3,4- и 3,5-лутидинов, (б) — для (2S,3S)-(+)- и (2R,3R)-(-)-2,3-бутандиолов).

В табл. 4 приведены коэффициенты активности сорбатов. Как видно, все коэффициенты активности являются положительными. Это говорит о том, что для всех исследуемых сорбатов и для всех фаз ЖК наблюдается положительное отклонение от закона Рауля ($\gamma > 1$), что свидетельствует о наличии у сорбатов в растворе повышенной энергии. Чем выше значения γ , тем сильнее отклонение от идеальности и тем слабее сорбционная активность в растворе. Это подтверждается сравнением данных по удельным удерживаемым объемам (табл. 1) и коэффициентам активности. В связи с этим, как можно было ожидать, для инертных ксилолов характерны наибольшие коэффициенты активности и, как следствие, наименьшая сорбционная емкость при растворении в слое ЖК. Вероятно, это зависит от химической активности самих ксилолов, наличия макроцикла в слое ЖК, специфических взаимодействий сорбат–сорбент, что в итоге приводит к увеличению давления над раствором, уменьшению сорбционной активности и увеличению γ .

Аналитическая характеристика предложенного сорбента оценивали по максимальному значению фактора разделения, который представляет собой отношение приведенных времен удерживания исследуемых пар сорбатов. Максимальные значения фактора разделения и соответствующие температуры, при которых они были найдены, приведены в табл. 5. Как видно, предложенный адсорбент с высокой эффективностью справляется с разделением структурных изомеров. Так, фактор разделения 3,4- и 3,5-лутидинов составил 1.68, что является достаточно высоким показателем по сравнению с исследованными нами ранее стационарными фазами, содержащими как чистые ЖК различного строения, так и состоящими только из макроциклических

добавок, распределенных в слое силикона [16]. Такое эффективное разделение, вероятно, связано как со строением метилпиридинов, так и со способностью метилпиридинов образовывать аксиальные комплексы с макроциклическим модификатором и взаимодействовать с концевыми группами ЖК. Кроме того, разделение 3,4-, 3,5-лутидинов проводили при 132°C, что соответствует смектической фазе смеси ЖК, образующейся только при охлаждении.

Стоит отметить, что и для других структурных изомеров наблюдаются достаточно высокие показатели по структурной селективности. Особенно выделяются пары сорбатов, различные по строению, но с близкими температурами кипения, например 3-пиколин и *m*-, *n*-ксилолы,

Таблица 5. Максимальные значения факторов разделения

Сорбаты ($T_{\text{кип}}$, °C)	α (T , °C)
3,4-Лутидин (179.1)–3,5-лутидин (172.2)	1.68 (130)
4-Пиколин (145.4)–3-пиколин (144.0)	1.20 (100)
3-Пиколин (144.0)–2,6-лутидин (144.0)	1.54 (130)
<i>m</i> -Ксилол (139.1)– <i>n</i> -ксилол (138.4)	1.05 (120)
3-Пиколин (144.0)– <i>n</i> -ксилол (138.4)	5.92 (100)
3-Пиколин (144.0)– <i>m</i> -ксилол (139.1)	6.07 (100)
2,6-Лутидин (144.0)– <i>n</i> -ксилол (138.4)	3.86 (100)
(2S,3S)-(+)-Бутандиол (180.0)–(2R,3R)-(-)-2,3-бутандиол (180.7)	1.10 (130)
(+)- α -Пинен (155.0)–(-)- α -пинен (155.0)	1.03 (132)
(S)-(+)-Лимонен (175.0)–(S)-(-)-лимонен (175.0)	1.05 (132)
(1R,2S,5R)-(-)-Ментол (212.0)–(1S,2R,5S)-(+)-ментол (214.0)	1.01 (130)

Таблица 4. Коэффициенты активности сорбатов (γ)

Температура колонки, °C	2,3-Лутидин	2,6-Лутидин	3,4-Лутидин	3,5-Лутидин	2-Пиколин	3-Пиколин	4-Пиколин	<i>m</i> -Ксилол	<i>n</i> -Ксилол
130	10.50	13.82	7.05	9.51	10.85	9.78	8.62	36.20	37.18
132	10.90	14.38	8.71	9.89	11.24	10.12	8.92	37.55	38.82
135	10.18	13.36	8.26	9.25	10.63	9.04	8.54	33.70	34.56
138	10.24	13.30	8.37	9.34	10.71	9.66	8.65	32.48	33.17
140	10.25	13.28	8.45	9.40	10.76	9.73	8.73	29.23	30.25
143	10.30	13.31	8.51	9.44	10.86	9.79	8.78	29.12	29.65
145	10.28	13.31	8.50	9.42	10.69	9.69	8.73	27.63	28.25
150	10.44	13.46	8.67	9.58	10.88	9.86	8.90	27.00	27.61
155	10.65	13.69	8.82	9.77	10.99	10.06	9.13	26.42	26.44

для которых значения фактора разделения очень высокие. Это связано, очевидно, со строением и более сильным удерживанием сорбата, содержащего гетероатом (3-пиколин).

Рассматривая сорбционное перераспределение оптически активных сорбатов, следует отметить, что данные пары соединений очень чувствительны к составу и химической активности неподвижной фазы. В данном случае можно выделить пару (2S,3S)-(+)-бутандиол–(2R,3R)-(-)-

-2,3-бутандиол, для которой фактор разделения составил 1.10. Вероятно, наличие гидроксильных групп у бутандиолов обеспечивает возможность взаимодействия с обоими активными терминальными заместителями мезогенов, что приводит к взаимной компенсации термодинамических эффектов сорбции изомеров и незначительно повышает структурную селективность.

Примеры разделения изомеров приведены на рис. 2, 3.

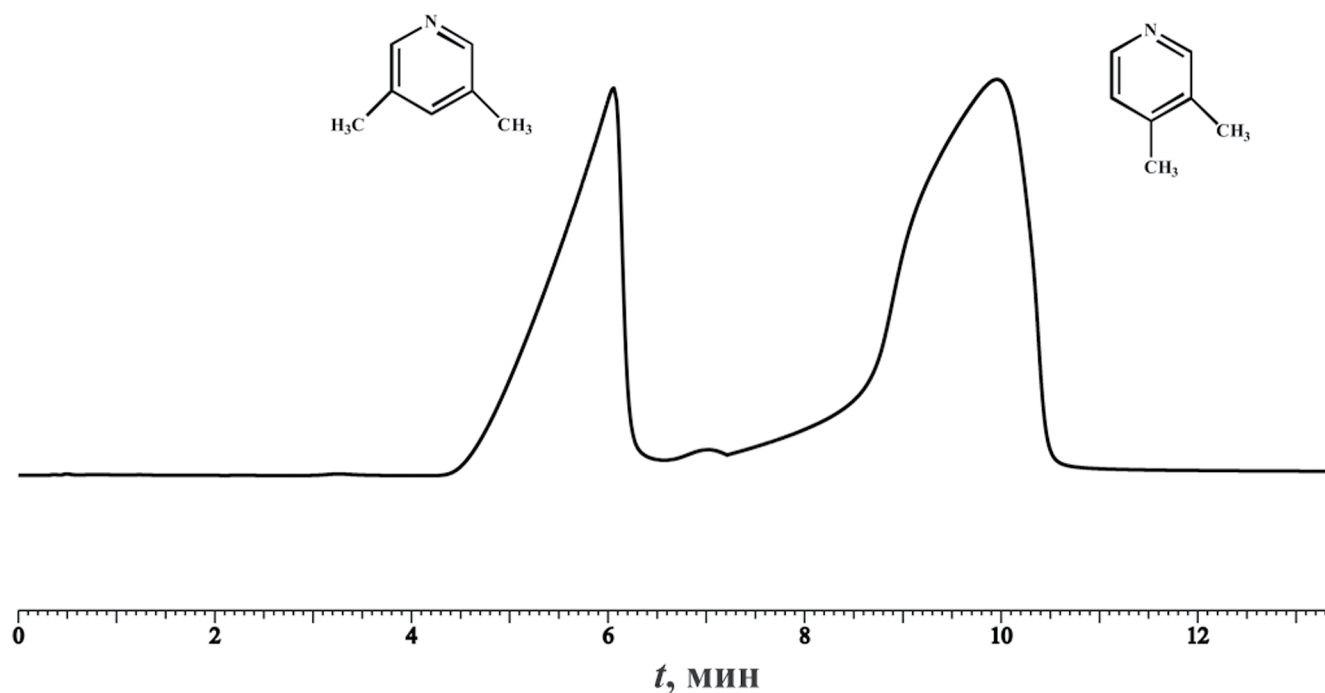


Рис. 2. Хроматограмма разделения 3,4- и 3,5-лутидинов.

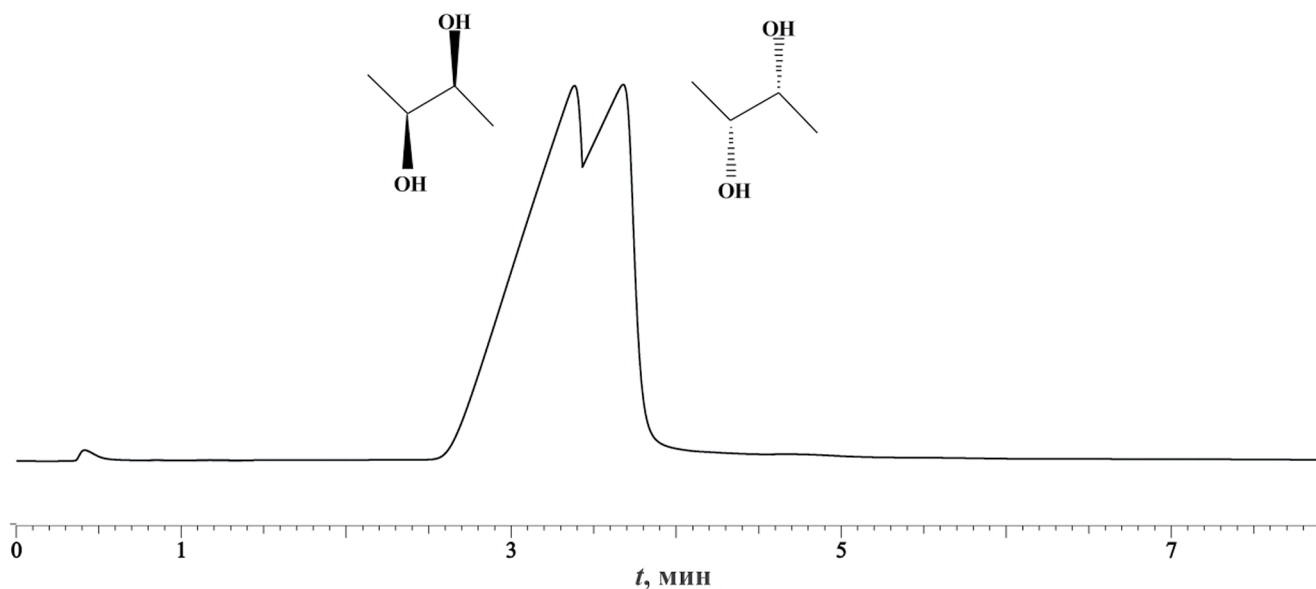


Рис. 3. Хроматограмма разделения (2S,3S)-(+)- и (2R,3R)-(-)-2,3-бутандиолов.

* * *

Таким образом, установлено, что сорбент на основе 4-[(S)-2-метил-3-гидроксипропилокси]-4'-формилазобензола, 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола и μ -оксодимера железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина обеспечивает высокую разделяющую способность структурных изомеров соединений разных классов с близкими температурами кипения и энантиомеров. Показано, что удерживание сорбатов происходит в основном за счет энтропийного вклада в сорбцию, а коэффициенты активности сорбатов напрямую коррелируют с их сорбционной активностью. Предложенная стационарная фаза проявила себя как универсальный селективный сорбент по отношению к изомерам и может быть рекомендована для использования в единой системе химического анализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ). Соглашение № 22-73-00057.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анишкова А.В., Конюхов В.Ю. Исследование растворимости рифабутина в воде в присутствии циклодекстрина методом обращенной газовой хроматографии // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 2. С. 187. (Anshakova A.V., Konyukhov V.Y. Study by inverse gas chromatography of the solubility of rifabutin in water in the presence of cyclodextrin // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 2. P. 209. <https://doi.org/10.1134/s1070427217020082>)
2. 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. V. 1218. № 3. P. 380. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.12.005>
3. Portolés T., Pitarch, E. López F.J., Hernández F.J. 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. V. 1218. № 2. P. 303. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.11.010>

4. Xingchen Zhai, Haitian Zhao, Min Zhang, Xin Yang, Jingming Sun, Yongxin She, et al. New stationary phase for hydrophilic interaction chromatography to separate chito-oligosaccharides with degree of polymerization 2–6 // J. Chromatogr. B. 2018. V. 1081–1082. № 1. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.02.024>
5. Walter G.J., Colin F.P. Milestones in the development of gas chromatography / Handbooks in Separation Science. 2021. V. 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820675-1.00018-6>
6. Costa R., Dugo P., Santi L., Dugo G., Mondello L. Advances of modern gas chromatography and hyphenated techniques for analysis of plant extracts // Curr. Org. Chem. 2010. V. 14. № 16. P. 1752. <https://doi.org/10.2174/138527210792927636>
7. Nicholas H. From Pittcon 2023 and beyond: The gas chromatography products to watch this year // LCGC North America. 2023. V. 41. № 4. P. 129. <https://doi.org/10.56530/lcgc.na.kr7285g3>
8. Witkiewicz Z., Oszczudowski J., Repelewicz M. Liquid-crystalline stationary phases for gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1062. № 2. P. 155. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.11.042>
9. Карцова Л.А., Маркова О.В., Амельченко А.И., Острынина Н.Д. Макроциклы как компоненты газохроматографических фаз // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 3. С. 302. (Kartsova L.A., Markova O.V., Amel'chenko A.I., Ostryanina N.D. Macrocycles as components of gas-chromatographic phases // J. Anal. Chem. 2000. V. 55. № 3. P. 270. <https://doi.org/10.1007/BF02757212>)
10. 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 // Journal of Chromatography and Separation Techniques. 2016. V. 7. № 1. P. 314. <https://doi.org/10.4172/2157-7064.1000314>
11. Yan Yuan, Wang Zhenzhong, Zhang Zitong, He Zhen, Luo Lun, Fan Jing. Capillary gas chromatographic separation performances of a tetraphenyl porphyrin stationary phase // Front. Chem. 2022. V. 10. P. 1. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.800922>
12. Kopytin K.A., Bykov E.S., Sinkov I.Yu., Onuchak L.A. Isomer-selective properties of carbon adsorbent modified by "4-n-octyloxy-4'-cyanobiphenyl – β -cyclodextrin" under gas-adsorption chromatography conditions // Liq. Cryst. Appl. 2018. V. 18. № 4. P. 6. <https://doi.org/10.18083/LCAppl.2018.4.6>
13. Онучак Л.А., Тугарева Д.А., Капалова 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.

- (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 // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. V. 51. P. 944. <https://doi.org/10.1134/S2070205115060155>)
14. Кувшинова С.А., Завьялов А.В., Койфман О.И., Александровский В.В., Бурмистров В.А. Мезогенные 4-(омега-гидроксиалкилокси)-4'-формилазобензолы // Журн. орг. химии. 2004. Т. 40. № 8. С. 1161. (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. V. 40. P. 1113. <https://doi.org/10.1023/B:RUJO.0000045889.46816.0b>)
 15. Colomban C., Kudrik E.V., Tyurin D.V., Albrieux F., Nefedov S.E., Afanasiev P., Sorokin A.B. Synthesis and characterization of μ -nitrido, μ -carbido and μ -oxo dimers of iron octapropylporphyrizine // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 5. P. 2240. <https://doi.org/10.1039/C4DT03207A>
 16. Кувшинов Г.В., Койфман О.И. Термодинамические характеристики сорбции и разделения производных пиридина сорбентами на основе пиразинопорфизинонов // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 10. С. 1612. (Kuvshinov G.V., Koifman O.I. Thermodynamic characteristics of the sorption and separation of pyridine derivatives using pyrazinoporphyrazine based sorbents // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 10. P. 2025. <https://doi.org/10.1134/S0036024418100163>)

ORIGINAL ARTICLES

SORPTIVE REDISTRIBUTION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN A MIXED GAS–LIQUID CRYSTAL–MACROCYCLE–ADSORBENT SYSTEM UNDER REVERSED GAS CHROMATOGRAPHY CONDITIONS

G. V. Kuvshinov ^{a,*}, L. O. Monakhov^a, A. A. Kuzmina^a, A. S. Semeykin^a, O. I. Koifman ^{a,b}

^a *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia*

^b *Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, 153000 Ivanovo, Russia*

*E-mail: gmkuvv@gmail.com

Abstract. 4-[(S)-2-Methyl-3-hydroxypropoxy]-4'-formylazobenzene, 4-(3-hydroxypropoxy)-4'-formylazobenzene, and μ -oxo dimer of iron 2,8,12,18-tetramethyl-3,7,13,17-tetra-*n*-amylporphyrin were synthesized using known methods. A mixture with a specified concentration of the synthesized compounds was prepared and used to impregnate a wide-pore adsorbent Chromaton N-AW. The degree of impregnation was 10%. The prepared adsorbent was used as the stationary phase for reversed gas-mesophase chromatography. Using the reversed gas chromatography method, the sorptive redistribution of a series of volatile organic compounds—methyl- and dimethylpyridine isomers, weakly polar xylenes, and enantiomers—was studied from the gas phase on the prepared adsorbent. During the experiment, specific retained volumes of sorbates, characterizing the sorptive activity of the prepared stationary phase, were calculated. Activity coefficients of sorbate distribution in the liquid layer of the liquid crystal were obtained for structural isomers. To confirm the data on sorptive activity, thermodynamic parameters of the dissolution of specific isomers were found. Conclusions were made regarding the influence of enthalpy and entropy factors on the retention capacity of the sorbates. The influence of structure, isomerism, intermolecular interactions, and the addition of a macrocycle on the sorptive characteristics of sorbates is discussed. Analytical sorption features were evaluated, and maximum values of separation factors for structural and optical isomers, as well as for compounds with different structures but close boiling points, were calculated. It was experimentally established that the prepared adsorbent exhibits sufficiently high capability for separating structurally similar isomers with close boiling points and moderate capability for enantiomer separation. Special attention was given to the maximum separation factor for 3,4- and 3,5-lutidines, which was higher than that of previously developed stationary phases of similar structure. The application of the prepared adsorbent in an integrated chemical analysis system is justified.

Keywords: gas chromatography, liquid crystal, macrocycle, mesophase, activity coefficient, separation factor, sorptive activity, sorbate, adsorbent.