

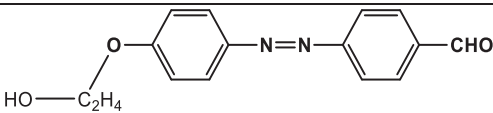
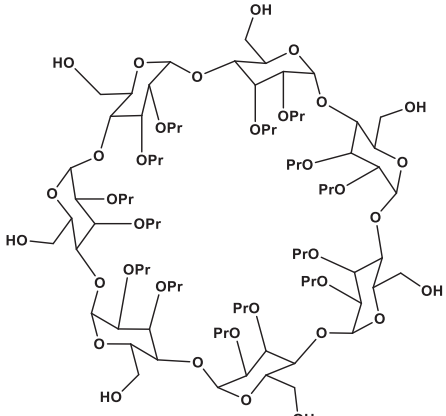
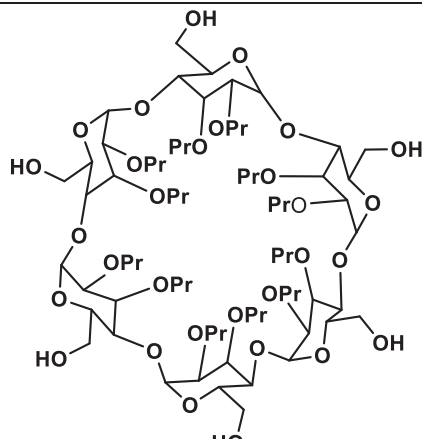
**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ
СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ
4-(2-ГИДРОКСИЭТОКСИ)-4'-ФОРМИЛАЗОБЕНЗОЛА
И ЧАСТИЧНО АЦИЛИРОВАННЫХ –
 α И β –ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ.**

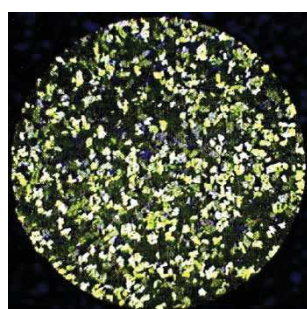
Газовая хроматография – высокоточный, высокотехнологичный, эффективный метод, используемый для анализа большого ряда соединений от нефти до пищевых и фармакологических продуктов. Одной из важнейших задач решаемых в рамках этого метода, является поиск и изучение высокоселективных и универсальных стационарных фаз для эффективного разделения различных компонентов. Одними из наиболее распространенных адсорбентов являются различные марки диатомитов, однако исследователи постоянно стараются тем или иным образом добиться увеличения их эффективности. Одним из способов решения этой проблемы является модификация поверхности известных стационарных фаз различными добавками. Особый интерес вызывают стационарные фазы на основе спиральных мезофаз, индуцированных введением хиральных допантов в нематические ЖК[1]. Среди оптически активных индукторов макрогетероциклы на основе модифицированных циклодекстринов занимают особое место благодаря широким возможностям структурной модификации, высокой оптической активности и энантиомерной чистоты.

Поэтому целью данной работы является экспериментальное изучение закономерностей адсорбции из газовой фазы некоторых структурных и оптических изомеров на диатомитовом адсорбенте марки «Хроматон N-AW» 0,24-0,315мм, модифицированном следующими смесями: 4-(2-гидроксиэтоксигрупп)-4'-формилазобензол(ГЭФАБ) - пер-2,3-О-пропионил- β -циклодекстрин(П- β -ЦД), ГЭФАБ-пер-2,3-О-пропионил- α -циклодекстрин(П- α -ЦД), определение мезоморфных, селективных и термодинамических свойств этих адсорбентов в условиях газовой хроматографии. Перед проведением хроматографического исследования было проведено изучение текстур смесей хиральных допантов в супрамолекулярном ЖК методом поляризационной микроскопии. На рис. 1 приведены текстуры нематической фазы исходного ГЭФАБ и его смеси с 6% П- β -ЦД. Образование конфокальной тексту-

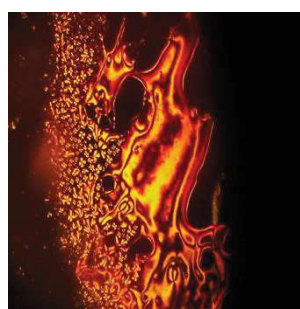
ры в последнем случае свидетельствует об образовании спиральной мезофазы.

Таблица 1 – Компоненты ЖК систем

Название	Аббревиатура	Структурная формула
4-(2-гидроксиэтокси)-4'-формилазобензол[2]	ГЭФАБ	
пер-2,3-О-пропионил-β-циклодекстрин[3]	П-β-ЦД	
пер-2,3-О-пропионил-α-циклодекстрин[3]	П-α-ЦД	



а



б

Рисунок 1 – Текстуры в поляризованном свете
а) исходного ГЭФАБ;
б) ГЭФАБ +6% П-β-ЦД

После определения фазовых переходов приготовили необходимые смеси, которые затем нанесли на поверхность адсорбента. Газо-хроматографический эксперимент проводили на газовом хроматографе Shimadzu GC-2014 с высокочувствительным пламенно-ионизационным детектором. В качестве сорбатов использовали ряд органических соединений – диметилпиридины (лутидины), метилпиридины (пиколины), п- и м-ксилолы, а также ряд энантиомеров – (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. Сорбаты были приобретались у компании Aldrich и обладают достаточной чистотой для газохроматографического анализа.

Основной характеристикой сорбции стационарными фазами является удельный удерживаемый объем V_g , значения которого приведены в таблицах 2 и 3. На основе этих величин были рассчитаны значения коэффициентов активности сорбатов при бесконечном разбавлении в фазах исследованных систем (табл.2).

Таблица 2 – Удельные удерживаемые объемы и коэффициенты активности структурных изомеров

НО-С ₂ Н ₄ -О-С ₆ Н ₄ -N-N-С ₆ Н ₄ -СНО: П- β -ЦД (6%)						
Параметр	$V_g \cdot 100, \text{ кг/м}^3$			$\gamma^\infty, \text{ б/р}$		
Сорбат/ Температура, °С	105	128	144	105	128	144
<i>3,4-лутидин</i>	3,74	5,31	3,09	29,70	9,80	10,57
<i>3,5-лутидин</i>	2,62	3,82	2,26	33,63	11,03	11,85
<i>2-пиколин</i>	0,67	1,04	0,67	34,68	12,08	12,74
<i>3-пиколин</i>	1,17	1,75	1,10	31,46	10,87	11,58
<i>4-пиколин</i>	1,31	1,93	1,20	27,67	9,74	10,48
<i>м-ксилол</i>	0,25	0,42	0,30	119,07	37,89	35,13
<i>п-ксилол</i>	0,24	0,41	0,29	120,81	38,67	36,43
НО-С ₂ Н ₄ -О-С ₆ Н ₄ -N-N-С ₆ Н ₄ -СНО: П- α -ЦД (6%)						
Параметр	Параметр			Параметр		
Сорбат/Фаза	105	126	146	105	126	146
<i>3,4-лутидин</i>	4,17	4,79	3,26	26,61	11,55	9,49
<i>3,5-лутидин</i>	3,01	3,44	2,41	29,28	13,00	10,55
<i>2-пиколин</i>	0,76	0,94	0,72	30,51	14,01	11,41
<i>3-пиколин</i>	1,32	1,59	1,17	27,82	12,64	10,38
<i>4-пиколин</i>	1,47	1,77	1,27	24,67	11,22	9,43
<i>м-ксилол</i>	0,31	0,35	0,33	96,72	46,88	31,25
<i>п-ксилол</i>	0,30	0,35	0,32	97,96	47,93	31,91

Таблица 3 – Удельные удерживаемые объемы оптических изомеров

Параметр	ГЭФАБ: П-β-ЦД (6%)			ГЭФАБ: П-α-ЦД (6%)		
	V _g *100, кг/м ³			V _g *100, кг/м ³		
Сорбат/ Температура, °С	105	128	144	105	126	146
(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-(+)-2,3-бутандиол	2,41	2,19	1,30	2,34	2,25	1,53
(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-(-)-2,3-бутандиол	2,42	2,15	1,30	2,33	2,27	1,53
(<i>S</i>)-(+)-лимонен	0,35	0,53	0,39	0,47	0,48	0,42
(<i>S</i>)-(-)-лимонен	0,36	0,54	0,39	0,46	0,48	0,41
(+)-α-пинен	0,16	0,21	0,17	0,18	0,19	0,18
(-)-α-пинен	0,17	0,21	0,18	0,18	0,19	0,18
(+)-Ментол	4,81	3,59	2,24	3,72	3,45	2,53
(-)-Ментол	4,88	3,75	2,28	3,62	3,39	2,52

Анализ данных по величинам удельных удерживаемых объемов изомеров свидетельствует о структурной и хиральной селективности исследуемых фаз. Таким образом представленные в этом разделе результаты свидетельствуют о перспективности использования частично ацилированных циклодекстринов как допантов-селекторов в дизайне хроматографических стационарных фаз и полимерных разделительных мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2020-782).

ЛИТЕРАТУРА

1. Onuchak L.A., Ukolova D.A., Burmatnova T.S., Kuraeva Yu.G., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Stepanova R.F. Russ. J. Phys. Chem A. 2015. V. 89. № 1. P. 129–135. DOI: 10.1134/S0036024415010185.
2. Кувшинова, С. А. Мезогенные 4-(ω-гидроксиалкокси)-4'-формилазобензолы / С. А. Кувшинова, А. В. Завьялов, О. И. Койфман, В. В. Александрыйский, В. А. Бурмистров // Журн. орг. хим. – 2004. – Т. 40, № 8. – С. 1161–1164.
3. Wang, X., Fan, H., Zhang, F., Qi, Y., Qiu, W., Yang, F., Tang, J., He, P. Synthesis of a β-cyclodextrin derivate and its molecular recognition behavior on modified glassy carbon electrode by diazotization // Tetrahedron. 2010. № 39 (66). С. 7815–7820. DOI:10.1016/j.tet.2010.07.052.