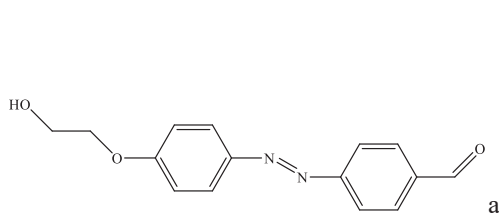


**СМЕСЬ МЕЗОГЕННЫЙ 4-(2-ГИДРОКСИЭТОКСИ)-4'-
ФОРМИЛАЗОБЕНЗОЛ – μ -ОКСОДИМЕР ЖЕЛЕЗА
2,8,12,18-ТЕТРАМЕТИЛ-3,7,13,17-ТЕТРА-*H*-АМИЛПОРФИНА
КАК СТАЦИОНАРНАЯ ФАЗА ДЛЯ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Поиск высокоселективных, универсальных и высокопроизводительных сорбентов для газовой хроматографии является одной из важнейших фундаментальных задач современной науки. Такие сорбенты необходимы для неаналитического применения газовой хроматографии, которая включает в себя анализ параметров сорбционного равновесия, диффузионных характеристик, изучение неидеальности газовых смесей, кинетики химических реакций, определение констант равновесия и комплексообразования, а также определение термодинамических и иных физико-химических свойств газов, жидкостей и твердых тел. Для успешного применения метода газовой (газо-жидкостной) хроматографии необходимо использование высокоселективных и высокопроизводительных неподвижных фаз, реагирующих на тонкие различия в молекулярной структуре исследуемых веществ. К числу таких фаз относятся жидкие кристаллы (ЖК), а также различного рода металлокомплексы. Вызывает интерес комбинированное применение подобного рода систем для реализации сразу нескольких механизмов взаимодействия разделяемых веществ (сорбатов) с неподвижной фазой.

Поэтому целью данной работы является экспериментальное изучение закономерностей адсорбции из газовой фазы определенных структурных и оптических изомеров на диатомитовом адсорбенте, впоследствии модифицированном смесью: 4-(2-гидроксиэтоксигрупп)-4'-формилазобензол (ГЭОФАБ) – μ -оксодимер железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина (μ -ОТМТАР-Fe), а также определение изомерных селективных и термодинамических свойств данного адсорбента в условиях газоадсорбционной хроматографии.

4-(2-гидроксиэтоксигрупп)-4'-формилазобензол (рис. 1а) и *μ -оксодимер железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина* (рис. 1б) синтезировали по известным методикам [1, 2].



C 125 N 146 I (°C)

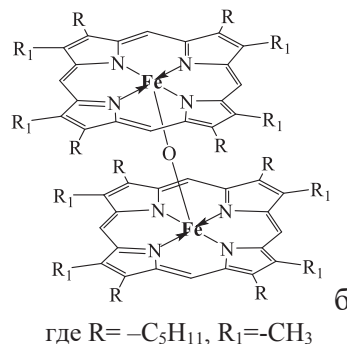


Рисунок 1 - Структурные формулы используемых соединений (а - 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-формилазобензол, б - μ -оксодимер железа 2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-*n*-амилпорфина)

На рисунке 2 приведены распределения атомов ЖК и металло-комплекса по объему образца, найденные методом электронной микроскопии.

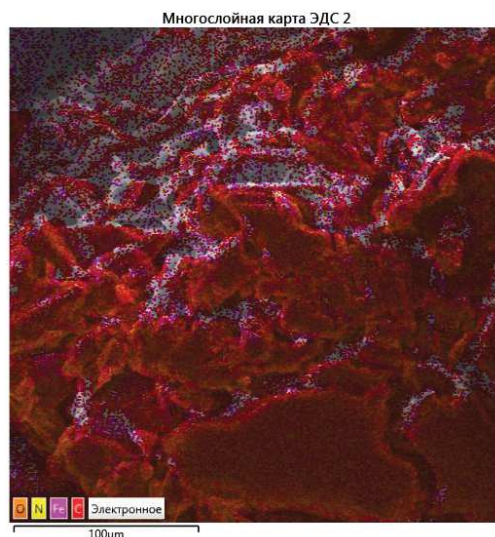


Рисунок 2 – Исследование твердого образца смеси ГЭОФАБ и μ -ОТМАР-Fe методом электронной микроскопии

Подобные исследования необходимы для более глубокого анализа как распределения одного компонента в другом, так и для дальнейшего расширения знаний по механизмам взаимодействия этих компонентов. Из рисунка видно, что порфиразинат хорошо распределен в матрице ЖК. Это можно наблюдать по многочисленным атомам железа в образце. Также для понимания взаимодействия компонентов в смеси необходимы исследования на поляризационном термомикроскопе, которые позволяют увидеть границы фазовых переходов и косвенно определить тип мезофазы. На рисунке 3 показан фазо-

вый переход ГЭОФАБ с добавкой ОТМТАР-Fe из изотропной жидкости при 143 °С.

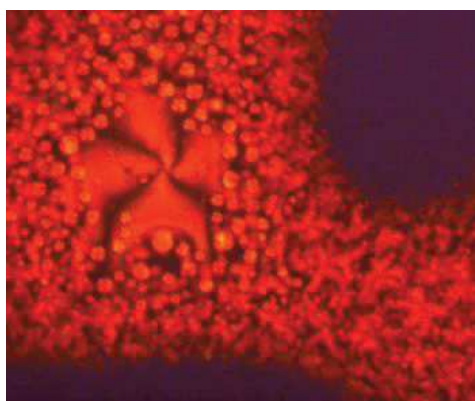


Рисунок 3 – Фазовый переход ГЭОФАБ с добавкой ОТМТАР-Fe из изотропной жидкости в нематическую фазу

После определения фазовых переходов полученная смесь наносится на адсорбент Хроматон N-AW (ООО «ХромЛаб») и проводится газохроматографический эксперимент на газовом хроматографе Shimadzu GC-2014 с высокочувствительным пламенно-ионизационным детектором. Обращенная газовая хроматография позволила в данном случае получить значительный массив данных, включающий как термодинамические показатели удерживания, так и аналитические свойства сорбента. 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. Также для приготовления модифицированного сорбента использовался хлороформ от компании Aldrich. В таблице 1 приведены максимальные значения факторов селективности для пар сорбатов, полученные для данной стационарной фазы.

Таблица 1 – Максимальные значения фактора селективности сорбатов при данной температуре колонки

Сорбаты ($t_{кип}$, °С)	α (t, °С)
1	2
3,4-лутидин (179.1) – 3,5-лутидин (172.2)	1,42 (100)
2,4-лутидин (158.4) – 2,5-лутидин (157.0)	1,11 (100)
2,3-лутидин (161.2) – 2,5-лутидин (157.0)	1,13 (135)
2,3-лутидин (161.2) – 2,4-лутидин (158.4)	1,06 (145)

1	2
4-пиколин (145.4) – 3-пиколин (144.0)	1,10 (130)
3-пиколин (144.0) – 2,6-лутидин (144.0)	1,32 (100)
м-ксилол (139.1) – п-ксилол (138.4)	1,02 (140)
3-пиколин (144.0) – п-ксилол (138.4)	2,60 (130)
3-пиколин (144.0) – м-ксилол (139.1)	2,58 (130)
2,6-лутидин (144.0) – п-ксилол (138.4)	2,04 (130)
(2S,3S)-(+)-бутандиол (180.0) – (2R,3R)-(-)-2,3-бутандиол (180.7)	1,01 (100)
(+)- α -пинен (155.0) – (-)- α -пинен (155.0)	1,01 (140)
(S)-(+)-лимонен (175.0) – (S)-(-)-лимонен (175.0)	1,004 (135)
(1R,2S,5R)-(-)-ментол – (1S,2R,5S)-(+)-ментол	1,04 (135)

Таким образом смешанная неподвижная фаза ГЭОФАБ/ μ -ОТМТАР-Fe, нанесенная на широкопористый диатомитовый адсорбент Хроматон N-AW, обеспечивает благоприятные условия для сорбционного перераспределения ряда летучих органических веществ из газовой фазы. Также полученный адсорбент обеспечивает высокую структурную селективность при разделении гетероароматических соединений и соединений разных классов, а присутствие макроциклической добавки дает возможность для дальнейшего изучения подобных неподвижных фаз в условиях газовой хроматографии путем варьирования соотношений количества ЖК и макроциклического допанта, заместителей в порфириновом лиганде и гетероатома.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ). Соглашение от 28.07.2022 г. № 22-73-00057.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Colomban, C. Synthesis and characterization of μ -nitrido, μ -carbido and μ -oxo dimers of iron octapropylporphyrzine / C. Colomban, E. V. Kudrik, D. V. Tyurin, F. Albrieux, S. E. Nefedov, P. Afanasiev, A. B. Sorokin // Dalton Transactions. – 2015. – 44, 5. – P. 2240-2251. DOI: 10.1039/C4DT03207A