

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 543.544.43

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА ГПОФАБ И ПРОИЗВОДНЫХ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2023 г. Ю. Г. Кураева^а*, Д. А. Тугарева^а, Л. А. Онучак^а, Т. С. Капралова^а

^аСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

*e-mail: kuraeva81@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Методом газовой хроматографии изучено влияние природы заместителей в молекуле β -циклодекстрина (ЦД) на сорбционные свойства и возможность комплексообразования с макроциклом 26 органических соединений (углеводородов и спиртов) в бинарных сорбентах на основе смектико-нематического супрамолекулярного жидкого кристалла (ЖК) 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ) и четырех производных β -ЦД. Установлено, что природа заместителей в молекуле β -ЦД существенным образом влияет на проявление сольватационных взаимодействий между ЖК и макроциклической добавкой и, как следствие, на мезоморфные, сорбционные и селективные свойства исследованных композиционных сорбентов.

DOI: 10.31857/S0044185623700742, EDN: GXVWRA

ВВЕДЕНИЕ

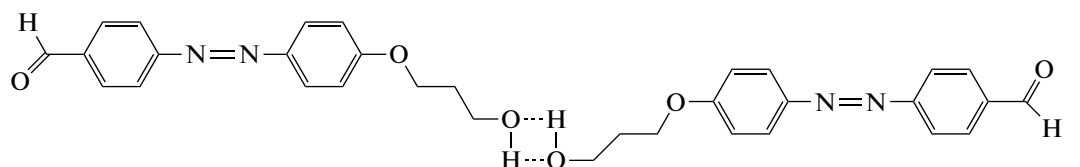
Жидкие кристаллы (ЖК) зарекомендовали себя как высокоселективные сорбенты благодаря упорядоченному расположению молекул в температурной области мезофазы и возможности их использования в различных фазовых состояниях при варьировании температуры [1–3]. Применение в качестве сорбентов в газовой хроматографии супрамолекулярных (ассоциированных) ЖК, в которых структурными единицами, образующими мезофазу, являются не индивидуальные молекулы, а их ассоциаты, приводит к получению высокоселективных сорбентов по отношению к ахиральным структурным изомерам [4–8]. Особый интерес представляет использование супрамолекулярных ЖК в качестве матричных компонентов для разработки бинарных сорбентов с добавками хиральных макроциклических соединений, в частности β -циклодекстрина (β -ЦД) и его производных, способных к распознаванию оптических изомеров за счет комплексообразования с макроциклом [9, 10]. В работе [9] показано, что при использовании в качестве добавки к супрамолекулярному смектико-нематическому 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензолу (ГПОФАБ) незамещенного β -ЦД имеет место сильно выраженная сольватация ЖК – макро-

цикл, которая препятствует внешнесферному комплексообразованию с молекулами сорбатов, а в ряде случаев и внутрисферному.

Целью работы являлось изучение влияния природы заместителя в молекуле макроцикла на сорбционные свойства и возможность комплексообразования в бинарных сорбентах на основе супрамолекулярного жидкого кристалла 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола и производных β -ЦД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

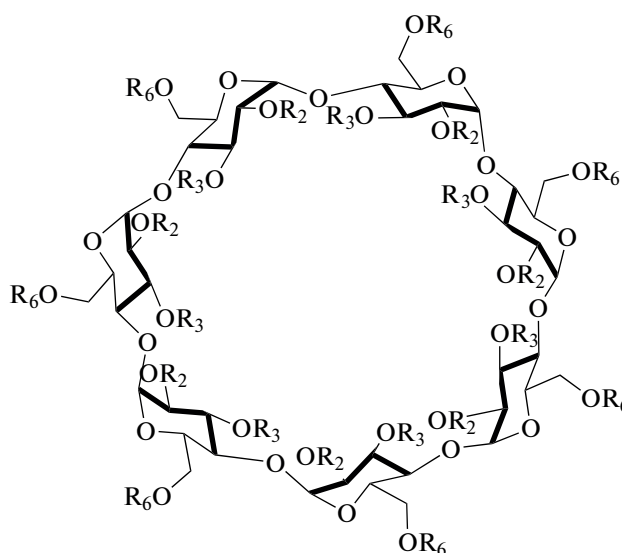
В качестве жидкокристаллической матрицы исследуемых бинарных сорбентов использовали супрамолекулярный смектико-нематический ЖК 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол (ГПОФАБ), синтезированный в две стадии через образование 4-гидрокси-4'-формилазобензола с последующим его алкилированием пропиленхлоргидрином в диметилформамиде [11, 12]. Ранее было показано [7, 13], что структурными единицами, образующими мезофазы ГПОФАБ, являются не индивидуальные молекулы, а их ассоциаты, преимущественно димеры:



Ассоциированная структура ГПОФАБ приводит к увеличению ориентационной упорядоченности и, как следствие, проявлению им высокой структурной селективности в условиях газо-жидкостной хроматографии.

Для создания бинарных жидкокристаллических систем в исходный ГПОФАБ вносили добавки четырех производных β -циклодекстрина: *гентакис*-

(2,6-ди-*O*-метил)- β -циклодекстрин (**Me_{2,6}- β -ЦД**), *гентакис*-(2,3,6-три-*O*-ацетил)- β -циклодекстрин (**Ac- β -ЦД**), частично ацетилированный β -ЦД со степенью замещения 87% (**Ac_{87%}- β -ЦД**) и бифункциональное производное *гентакис*-(2,3-*O*-ди-ацетил-6-*O*-тозил)- β -циклодекстрин (**Ac-Ts- β -ЦД**) (табл. 1):



Все бинарные системы содержали 10 мас. % макроциклического компонента и 90% мас. жидкокристаллической матрицы. Температуры фазовых переходов бинарных систем определяли методом визуального политермического анализа, а типы мезофаз исследуемых систем — методом термополяризационной микроскопии (табл. 1).

Газохроматографический эксперимент проводили в изотермическом режиме в интервале температур 90–150°C, соответствующем смектическим (S_A) мезофазам исследованных бинарных сорбентов.

Основной экспериментально определяемой характеристикой являлся удельный объем удерживания сорбатов V_g^T (см³/г) при температуре исследования:

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_M)F_C j_3^2}{W_s} = \frac{(t_R - t_M)F_{P,T_C}}{W_s}, \quad (1)$$

где t_R и t_M — времена удерживания сорбата и несорбирующегося вещества, соответственно; W_s — масса неподвижной жидкой фазы; $F_C = F_{P,T_C}$ — объемная скорость на выходе из колонки при атмосферном давлении P_a и температуре колонки T_c , $F_{P,T_C} = F_C j_3^2$ — средняя объемная скорость газаносителя в колонке [14]; j_3^2 — коэффициент Джеймса–Мартина.

Относительное изменение удерживания θ сорбатов за счет внесения в ЖК матрицу макроциклической добавки (10 мас. %) определяли по уравнению:

$$\theta = (V_{g,LC-CD}^T - V_{g,LC}^T) \times 100 / V_{g,LC}^T, \quad (2)$$

где $V_{g,LC-CD}^T$, $V_{g,LC}^T$ — удельные объемы удерживания на колонке с бинарной неподвижной фазой и исходной ЖК матрицей, соответственно.

Таблица 1. Строение заместителя в молекуле β -ЦД, температуры фазовых переходов и типы образующихся мезофаз ЖК систем

№	ЖК система	Строение заместителя	Температуры фазовых переходов, °C
1	ГПОФАБ*	—	$C\ 98\ S_A\ 135\ N\ 141\ I$
2	ГПОФАБ – β -ЦД**	$R_{2,3,6} = -H$	$C\ 90\ S_A\ 142\ I$
3	ГПОФАБ – Ас-Тs- β -ЦД***	$R_{2,3} = -COCH_3$ $R_6 = -SO_2C_7H_7$	$C\ 100\ S_A\ 160\ N\ 175\ I$
4	ГПОФАБ – Me _{2,6} - β -ЦД****	$R_{2,6} = -CH_3$ $R_3 = -H$	$C\ 105\ S_A\ 140\ I$
5	ГПОФАБ – Ас _{87%} - β -ЦД***	$R_{2,3} = -H, -COCH_3$ $R_6 = -COCH_3$	$C\ 100\ S_A\ 130\ I$
6	ГПОФАБ – Ас- β -ЦД*****	$R_{2,3,6} = -COCH_3$	$C\ 100\ S_A\ 140\ I$

* ГПОФАБ синтезирован на кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВПО “Ивановский государственный химико-технологический университет”.

** β -ЦД производство Acros Organics.

*** Ас-Тs- β -ЦД и Ас_{87%}- β -ЦД синтезированы д.х.н. З.П. Белоусовой, Самарский университет.

**** Me_{2,6}- β -ЦД производство Sigma-Aldrich.

***** Ас- β -ЦД синтезирован д.х.н. С.А. Кувшиновой, ИГХТУ.

Сорбционное перераспределение сорбатов в системе “газ–неподвижная жидкая фаза” в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$, 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 [15]:

$$V_g^T = RT_c / (K_H M_L), \quad (3)$$

где M_L – молярная масса неподвижной жидкой фазы, R – газовая постоянная (82.057 (см³ атм) моль⁻¹ К⁻¹).

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.

Для оценки возможности комплексообразования “сорбат–макроцикл” рассчитывали изменение термодинамических функций на колонках с бинарным сорбентом и исходным жидким кристаллом:

$$\Delta(\Delta_{sp} \bar{H}_i^0) = \Delta_{sp} \bar{H}_{i,LC-CD}^0 - \Delta_{sp} \bar{H}_{i,LC}^0, \quad (4)$$

$$\Delta(\Delta_{sp} \bar{S}_i^0) = \Delta_{sp} \bar{S}_{i,LC-CD}^0 - \Delta_{sp} \bar{S}_{i,LC}^0. \quad (5)$$

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 26 органических соединений классов углеводов и спиртов, включая структурные и оптические изомеры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод поляризационной микроскопии показал, что внесение исследуемых макроциклов в ГПОФАБ не приводит к изменению типа мезофазы; во всех системах сохраняется S_A фаза, однако исчезает нематическая (N) фаза, за исключением системы “ГПОФАБ–Ас-Тs- β -ЦД” (табл. 1). ГПОФАБ характеризуется веерообразной текстурой S_A фазы (рис. 1а), которая сохраняется при внесении в жидкокристаллическую матрицу Me_{2,6}- β -ЦД (рис. 1б), Ас_{87%}- β -ЦД (рис. 1в) и Ас- β -ЦД (рис. 1г). При внесении в жидкокристаллическую матрицу незамещенного β -ЦД и Ас-Тs- β -ЦД типичная веерообразная текстура превращается в полигональную за счет сольватации (рис. 1д и 1е). Гидроксид- и тозилные группы макроциклов способны к взаимодействию с полярными терминальными заместителями ГПОФАБ, что приводит к выстраиванию ЖК слоев вокруг молекул циклодекстринов, формируя упорядоченную доменную структуру. Менее полярные ацетильные и метокси-группы слабее взаимодействуют с полярными концевыми группами ЖК, поэтому для бинарных систем “ГПОФАБ–Me_{2,6}- β -ЦД”, “ГПОФАБ–Ас_{87%}- β -ЦД” и “ГПОФАБ Ас- β -ЦД” сольватационные эффекты “ЖК–макроцикл” проявляются в меньшей степени и для них сохраняется классическая веерная текстура. Таким образом, природа заместителя в молекуле β -ЦД влияет на проявление сольватационных взаимодействий между ЖК

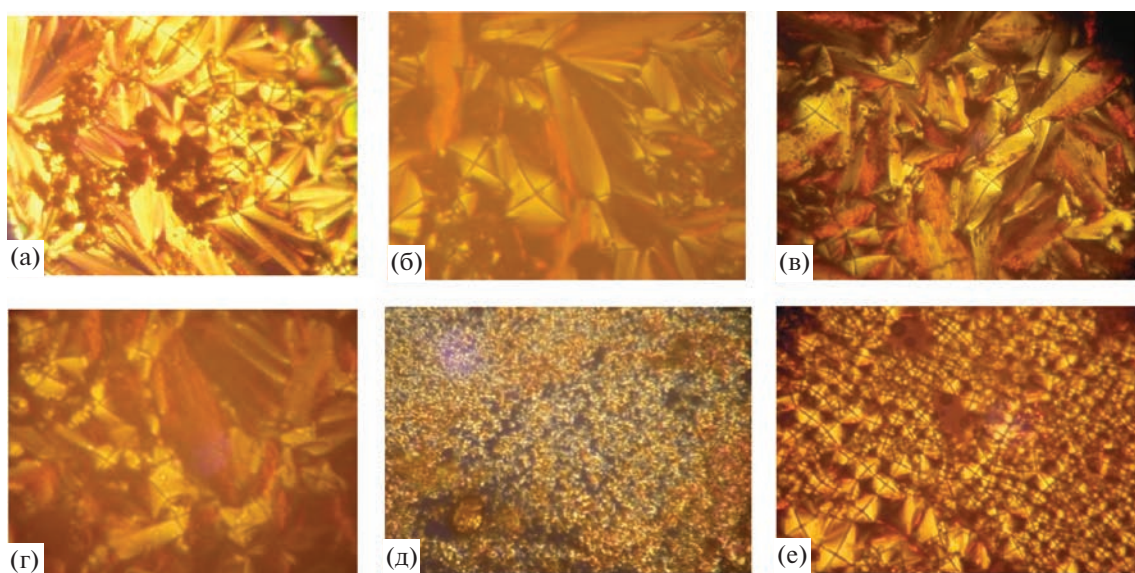


Рис. 1. Текстуры смектических S_A фаз исследуемых ЖК-систем: конфокальная (веерообразная) текстура ГПОФАБ (а), “ГПОФАБ– $\text{Me}_{2,6}$ - β -ЦД” (б), “ГПОФАБ– $\text{Ac}_{87\%}$ - β -ЦД” (в) и “ГПОФАБ– Ac - β -ЦД” (г); конфокальная (полигональная) текстура “ГПОФАБ– β -ЦД” (д) и “ГПОФАБ– Ac - Ts - β -ЦД” (е).

и макроциклической добавкой, что должно находить отражение в изменении сорбционных свойств исследованных композиционных супрамолекулярных сорбентов.

Известно, что жидкокристаллические сорбенты в связи с высокой упорядоченностью мезофазы проявляют высокую структурную селективность, причем селективность супрамолекулярного ГПОФАБ ($\alpha_{\text{п/м}} = 1.163$ при 100°C) выше, чем “классических” ЖК-сорбентов. При внесении в жидкокристаллическую матрицу метилированных и ацетилированных производных β -ЦД, содержащих малополярные объемные заместители, значения *пара-мета*-селективности смешанных S_A мезофаз несколько уменьшаются вследствие падения параметра порядка ЖК матрицы за счет нарушения ассоциированной структуры смектика молекулами данных макроциклов. Причем наименьшие значения $\alpha_{\text{п/м}}$ наблюдаются в случае системы с добавкой полностью замещенного производного β -ЦД и они возрастают по мере уменьшения степени замещения β -ЦД в ряду: $\text{Ac}-\beta\text{-ЦД} \rightarrow \text{Ac}_{87\%}\text{-}\beta\text{-ЦД} \rightarrow \text{Me}_{2,6}\text{-}\beta\text{-ЦД}$ ($\alpha_{\text{п/м}}$: $1.055 \rightarrow 1.074 \rightarrow 1.108$ при 100°C). Системы “ГПОФАБ– β -ЦД” и “ГПОФАБ– Ac - Ts - β -ЦД”, в которых наблюдается сольватация “ЖК–макроцикл”, характеризуются повышенными по сравнению с исходным ЖК сорбентом значениями $\alpha_{\text{п/м}}$ (1.132 и 1.182 соответственно).

Сопоставление удерживания органических соединений композиционными сорбентами и исходным ЖК (табл. 2, 3) показало, что для систем с сольватационным эффектом (“ГПОФАБ– β -ЦД”

и “ГПОФАБ– Ac - Ts - β -ЦД”) наблюдается снижение удерживания ($\theta < 0$) для всех сорбатов, за исключением предельных углеводородов. В случае композиционных сорбентов “ГПОФАБ– $\text{Me}_{2,6}$ - β -ЦД”, “ГПОФАБ– $\text{Ac}_{87\%}$ - β -ЦД” и “ГПОФАБ– Ac - β -ЦД” удерживание возрастает ($\theta > 0$) для всех исследованных органических соединений (табл. 3) вследствие внесения макроцикла в жидкокристаллическую матрицу. Это наглядно продемонстрировано на примере *пара*-ксилола (рис. 2) и пропанола-1 (рис. 3). Анализ и сопоставление термодинамических функций сорбции бинарными сорбентами и исходной ЖК матрицей позволяет установить причины изменения хроматографического удерживания и оценить возможность комплексообразования с макроциклом. Так, например, для *пара*-ксилола сопоставление термодинамических функций сорбции (рис. 4) изученными сорбентами показывает, что в случае добавок β -ЦД и Ac - Ts - β -ЦД наблюдается увеличение энтальпии сорбции по модулю ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) < 0$) по сравнению с исходным ГПОФАБ, что говорит об усилении взаимодействий молекул сорбата с компонентами этих двух смешанных S_A фаз. Более сильное падение энтропии при сорбции *пара*-ксилола бинарными сорбентами “ГПОФАБ– β -ЦД” и “ГПОФАБ– Ac - Ts - β -ЦД” ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) < 0$) по сравнению с индивидуальным ГПОФАБ приводит к уменьшению удерживания (< 0), что косвенно указывает на его локализацию в полости макроциклов. Внесение добавок ацетилированных и частично метилированных производных β -ЦД

Таблица 2. Удельный объем удерживания и термодинамические характеристики сорбции

№	Сорбат	V_g^T , см ³ /г (110°C)			$-\Delta_{sp}\bar{H}_i^0$, кДж/моль			$-\Delta_{sp}\bar{S}_i^0$, Дж/(моль К)		
		ГПОФАБ	ГПОФАБ – β -ЦД	ГПОФАБ – Ас-Ts- β -ЦД	ГПОФАБ	ГПОФАБ – β -ЦД	ГПОФАБ – Ас-Ts- β -ЦД	ГПОФАБ	ГПОФАБ – β -ЦД	ГПОФАБ – Ас-Ts- β -ЦД
1	<i>n</i> -Нонан	5.2	5.4	10.4	20.6	22.8	16.1	79.3	84	60.8
2	<i>n</i> -Декан	9.2	10.2	21.9	27.3	26.3	20.8	92.0	88	67.3
3	<i>n</i> -Ундекан	13.5	17.0	36.4	27.4	33.9	26.9	89.0	104	78.4
4	<i>n</i> -Додекан	26.1	31.2	62.6	34.8	40.1	29.3	103.0	115	80.4
5	(+)-Камфен	9.5	6.1	12.0	19.3	26.4	25.1	70.7	92	83.1
6	(-)-Камфен	9.5	5.9	13.0	19.3	25.1	26.3	70.7	89	85.8
7	(+)- α -Пинен	8.4	—	8.5	20.5	—	21.2	75.0	—	75.8
8	(-)- α -Пинен	8.4	—	8.4	20.5	—	23.3	75.0	—	81.5
9	(+)-Лимонен	28.8	19.5	23.2	17.8	20.8	10.8	57.7	68	40.5
10	(-)-Лимонен	28.8	19.8	23.2	17.8	20.8	10.8	57.7	68	40.5
11	<i>n</i> -Ксилол	21.0	15.2	21.0	18.7	22.2	25.2	62.4	74	78.6
12	<i>m</i> -Ксилол	19.1	13.8	17.7	16.4	21.7	21.5	57.4	73	70.4
13	<i>o</i> -Ксилол	23.6	17.2	21.3	17.3	21.5	27.2	58.1	71	82.9
14	Бензол	6.8	—	5.5	24.8	—	20.9	88.2	—	78.4
15	Толуол	10.2	6.1	7.0	24.2	14.9	17.6	82.7	62	67.8
16	Этилбензол	15.7	8.9	10.7	19.5	18.5	16.0	67.1	69	60.1
17	Пропанол-1	8.9	6.1	5.7	24.0	30.9	18.6	83.8	104	71.9
18	Бутанол-1	15.4	9.8	10.3	24.8	30.3	14.7	81.2	98	57.3
19	Пентанол-1	23.0	12.9	19.4	27.7	24.6	18.4	85.4	82	62.0
20	Гексанол-1	62.4	—	36.4	28.6	—	25.1	79.1	—	74.2
21	Гептанол-1	105.2	—	57.7	32.3	—	26.9	84.8	—	74.8
22	Пропанол-2	4.4	3.0	2.8	18.3	27.6	13.2	74.7	101	63.1
23	2-Метилпропанол-1	8.2	5.8	5.3	26.2	22.8	8.4	90.0	84	46.7
24	3-Метилбутанол-1	12.4	6.9	9.5	26.1	11.7	10.9	86.1	53	47.9
25	(+)-Ментол	244.4	104.6	107.4	26.2	31.0	23.8	61.8	81	62.1
26	(-)-Ментол	244.4	104.5	106.7	26.2	31.3	23.7	61.8	81	61.8

Таблица 3. Удельный объем удерживания и термодинамические характеристики сорбции

№	Сорбат	V_g^T , см ³ /г (110°C)			$-\Delta_{sp}\bar{H}_i^0$, кДж/моль			$-\Delta_{sp}\bar{S}_i^0$, Дж/(моль К)		
		ГПОФАБ – Ме _{2,6} -β-ЦД	ГПОФАБ – Ас ₈₇ %-β-ЦД	ГПОФАБ – Ас-β-ЦД	ГПОФАБ – Ме _{2,6} -β-ЦД	ГПОФАБ – Ас ₈₇ %-β-ЦД	ГПОФАБ – Ас-β-ЦД	ГПОФАБ – Ме _{2,6} -β-ЦД	ГПОФАБ – Ас ₈₇ %-β-ЦД	ГПОФАБ – Ас-β-ЦД
1	<i>n</i> -Нонан	6.9	8.7	8.9	18.9	14.9	18.8	71.7	59.2	69.3
2	<i>n</i> -Декан	12.7	14.4	16.7	22.1	17.6	20.5	75.0	62.2	68.6
3	<i>n</i> -Ундекан	22.2	22.0	28.8	24.5	19.8	24.1	76.7	64.2	73.3
4	<i>n</i> -Додекан	41.1	33.0	52.2	30.5	24.5	27.9	87.2	73.1	78.2
5	(+)-Камфен	17.2	19.5	23.6	10.9	9.0	16.4	44.1	37.4	55.0
6	(-)-Камфен	16.6	18.9	23.4	10.6	10.0	16.5	43.6	40.1	55.4
7	(+)-α-Пинен	9.1	11.5	12.7	9.8	—	8.5	45.7	—	39.4
8	(-)-α-Пинен	8.9	12.6	13.1	10.0	—	9.2	46.4	—	41.0
9	(+)-Лимонен	42.0	42.0	50.9	22.3	11.6	24.8	65.8	37.8	70.3
10	(-)-Лимонен	43.3	42.7	49.6	23.5	13.5	23.2	68.5	42.5	66.6
11	<i>n</i> -Ксилол	26.6	32.6	35.2	17.2	16.0	15.2	56.0	51.2	48.6
12	<i>m</i> -Ксилол	24.0	31.1	33.5	14.7	12.9	13.5	50.4	43.4	44.4
13	<i>o</i> -Ксилол	31.6	39.4	41.8	18.2	11.7	14.6	57.3	38.2	45.4
14	Бензол	10.7	—	9.3	13.9	—	30.8	55.0	—	100.3
15	Толуол	14.8	—	17.6	8.5	—	23.0	38.1	—	74.5
16	Этилбензол	27.8	—	27.5	19.6	—	18.2	62.2	—	58.0
17	Пропанол-1	14.2	13.5	18.5	18.4	26.3	29.4	64.6	85.4	90.8
18	Бутанол-1	24.0	23.1	35.0	19.6	28.5	22.5	63.3	86.9	67.6
19	Пентанол-1	41.2	40.7	59.0	21.8	29.6	23.0	64.4	85.0	64.4
20	Гексанол-1	70.2	—	99.0	23.5	—	25.7	64.4	—	67.3
21	Гептанол-1	128.8	—	174.9	29.2	—	29.1	74.3	—	71.5
22	Пропанол-2	7.3	6.6	10.2	23.9	26.1	24.8	84.2	90.8	83.7
23	2-Метилпропанол-1	15.0	13.9	23.9	26.1	26.4	21.6	83.7	85.3	68.5
24	3-Метилбутанол-1	29.0	28.2	42.2	28.0	27.5	20.5	83.3	82.4	60.7
25	(+)-Ментол	417.4	408.9	479.4	48.2	30.8	40.4	114.2	68.6	92.5
26	(-)-Ментол	412.6	402.0	476.7	48.9	31.3	40.3	116.2	70.2	92.5

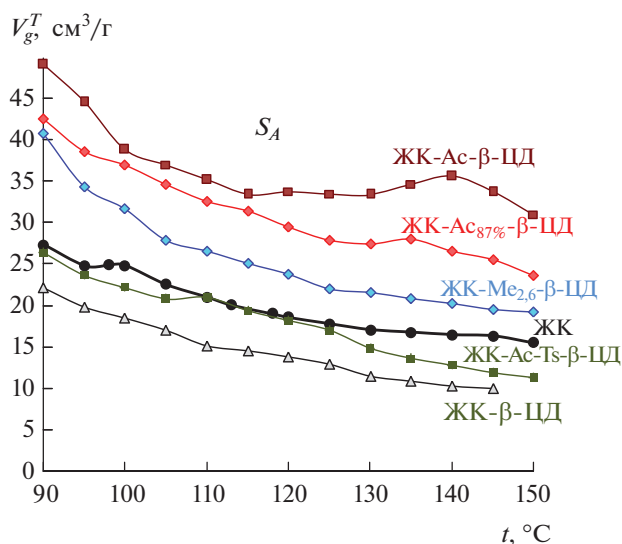


Рис. 2. Температурные зависимости V_g^T n -ксилола на колонках с "чистым" ГПОФАБ и бинарными сорбентами.

приводит к ослаблению взаимодействий *пара*-ксилола со смешанными S_A фазами ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) > 0$), поэтому увеличение удерживания (>0) связано с влиянием энтропийного фактора ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) > 0$), обусловленного уменьшением ориентационной упорядоченности жидкокристаллической матрицы и наличием полости.

Закономерности влияния природы заместителя и степени замещения в молекуле производного β -циклодекстрина, установленные для *пара*-ксилола, практически совпадают с найденными для терпенового углеводорода камфена. Так, например, возможность комплексообразования по типу "гость–хозяин" этого углеводорода в бинарном сольватированном сорбенте "ГПОФАБ–Ас–Ts– β -ЦД" подтверждается тем, что для его оптических изомеров $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) < 0$ (табл. 2), а их температурные зависимости удерживания различаются в широком интервале смектической S_A фазы, что обеспечивает умеренно выраженную энантиоселективность ($\alpha_{п/м} = 1.070$ при 130°C , рис. 5).

В случае пропанола-1 (рис. 6) уменьшение удерживания ($\theta < 0$) на сорбенте "ГПОФАБ–Ас–Ts– β -ЦД" вызвано ослаблением его взаимодействия с ЖК матрицей и макроциклом ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) > 0$) вследствие сольватированной структуры сорбента. Такая структура сорбента препятствует осуществлению ориентационных и специфических взаимодействий молекул спирта с компонентами сорбента. Поэтому, например, для изомеров ментола, так же как и для пропанола-1, $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) > 0$ и

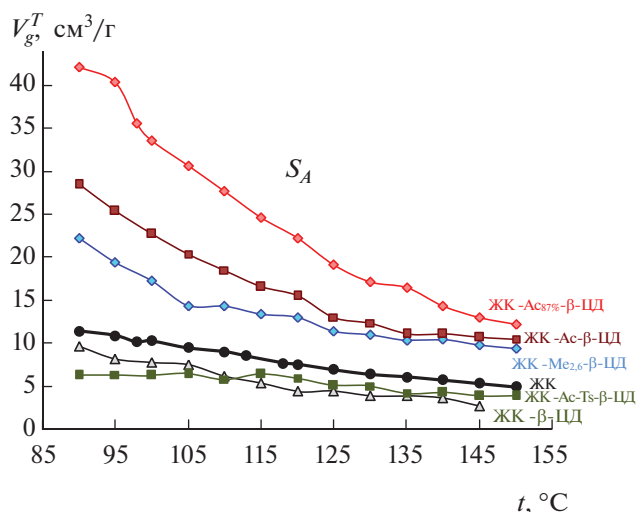


Рис. 3. Температурные зависимости V_g^T пропанола-1 на колонках с "чистым" ГПОФАБ и бинарными сорбентами.

энантиоселективность реализуется только вблизи температуры плавления (рис. 7).

Уменьшение энтальпии сорбции пропанола-1 ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) > 0$) наблюдается и при внесении в ГПОФАБ $\text{Me}_{2,6}$ - β -ЦД, а увеличение его удерживания ($\theta > 0$) обусловлено меньшим падением энтропии при сорбции на этом менее ассоциированном сорбенте по сравнению с исходным ЖК ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) > 0$). Увеличение удерживания пропанола-1 ($\theta > 0$) на композиционных сорбентах с добавками ацетилированных производных сопровождается возрастанием энтальпии сорбции ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) < 0$) и энтропии ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) < 0$), что косвенно указывает на возможность как внешне-сферного, так и иклюзионного комплексообразования "сорбат–макроцикл" в этих системах для пропанола-1.

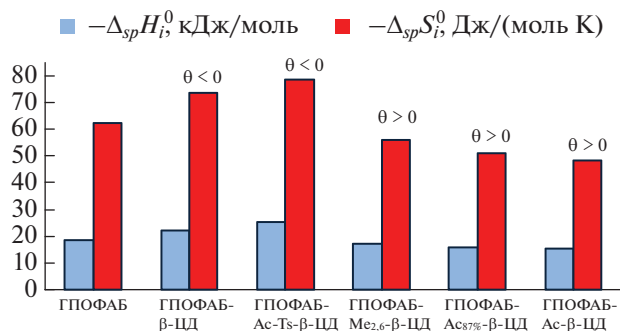


Рис. 4. Стандартные термодинамические функции сорбции n -ксилола S_A мезофазами ГПОФАБ и бинарных сорбентов на его основе.

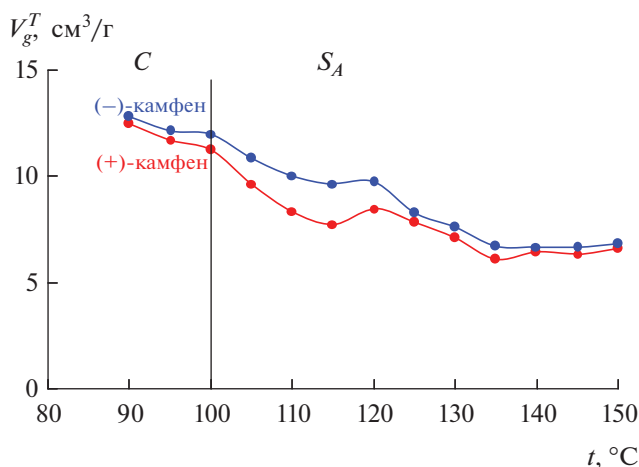


Рис. 5. Температурные зависимости V_g^T оптических изомеров камфена на колонке с неподвижной фазой “ГПОФАБ–Ас–Тс–β–ЦД”.

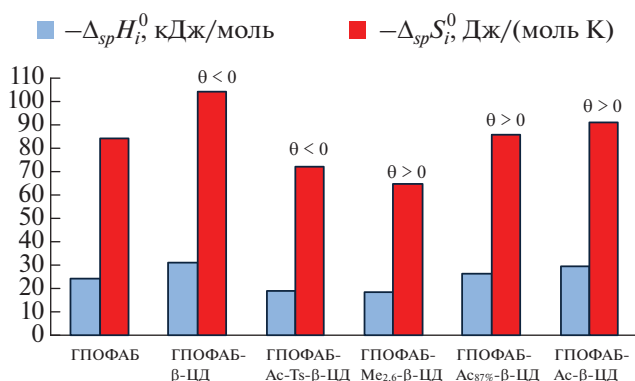


Рис. 6. Стандартные термодинамические функции сорбции пропанола-1 S_A мезофазами ГПОФАБ и бинарных сорбентов на его основе.

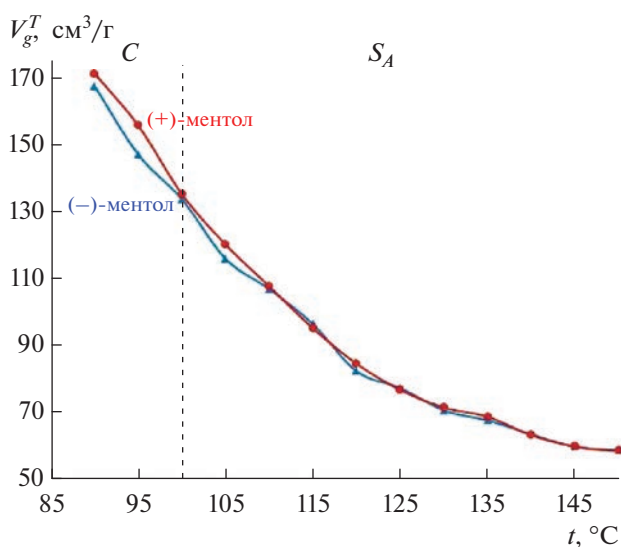


Рис. 7. Температурные зависимости V_g^T оптических изомеров ментола на колонке с неподвижной фазой “ГПОФАБ–Ас–Тс–β–ЦД”.

Для указанных сорбентов аналогичные закономерности наблюдаются и для ряда других полярных соединений, в частности для оптических изомеров ментола, что обеспечивает проявление ими энантиоселективности не только по отношению к малополярным оптическим изомерам, но и к полярным энантиомерам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом газовой хроматографии и поляризационной микроскопии изучено влияние природы заместителей в молекуле β-ЦД на мезоморфные, сорбционные и изомер-селективные свойства бинарных сорбентов на основе смектико-нематического супрамолекулярного жидкого кристалла ГПОФАБ и четырех производных β-ЦД. Установлено, что для сорбента “ГПОФАБ–Ас–Тс–β–ЦД”, так же как и для ранее изученного сорбента “ГПОФАБ–ЦД”, в смешанной S_A фазе ярко выражены сольватационные эффекты ЖК–макроцикл, что является причиной уменьшения удерживания сорбатов (за исключением *n*-алканов), повышения *пара-мета*-селективности, ограниченной возможности внешнесферного комплексобразования (с заместителями) при сохранении внутрисферного – с полостью макроцикла. Обе рассмотренные системы в температурном интервале смешанной S_A мезофазы показали умеренно выраженные энантиоселективные свойства только по отношению к малополярным энантиомерам.

Внесение в ГПОФАБ $Me_{2,6}$ -β-ЦД, $Ac_{87\%}$ -β-ЦД и Ac -β-ЦД приводит к увеличению удерживания большинства сорбатов и понижению структурной *пара-мета*-селективности по сравнению с исходным ГПОФАБ, что свидетельствует об отсутствии сольватации ЖК–макроцикл и уменьшении степени ассоциации ЖК–ЖК матричного компонента сорбента. Рост удерживания увеличивается в ряду добавок Ac -β-ЦД → $Ac_{87\%}$ -β-ЦД → $Me_{2,6}$ -β-ЦД. Эти сорбенты проявляют умеренно выраженные энантиоселективные свойства не только по отношению к малополярным оптическим изомерам (за счет внутрисферного комплексобразования), но и по отношению к полярным энантиомерам, в том числе за счет образования внешнесферных комплексов с незамещенными ОН-группами в молекулах макроциклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grajek H., Witkiewicz Z., Purchała M., Drzewin'ski W. // Chromatographia. 2016. V. 79. P. 1217–1245.
2. Ocak H., Mutlu-Yanic S., Cakar F., Bilgin-Eran B., Guzzeller D., Karaman F., Cankurtaran O. // J. Molecular Liquids. 2016. V. 223. P. 861–867.
3. Vaňkátová P., Kubičková A., Kalíková K. // J. Chromatography A. 2022. V. 1673. P. 463074.

4. Кувшинова С.А., Кувшинов Г.А., Койфман О.И. // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 12. С. 1084–1092.
5. Кувшинова С.А., Литов К.М., Кувшинов Г.В., Новиков И.В., Александровский В.В., Бурмистров В.А., Койфман О.И. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 7. С. 1156–1163.
6. Кувшинов Г.В., Литов К.М., Кувшинова С.А., Койфман О.И. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2017. Т. 17. № 2. С. 42–50.
7. Онучак Л.А., Уколова Д.А., Бурматнова Т.С., Кураева Ю.Г., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А., Степанова Р.Ф. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 1. С. 121–128.
8. Тугарёва Д.А., Онучак Л.А., Капралова Т.С., Кураева Ю.Г., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2015. Т. 15. № 1. С. 81–90.
9. Онучак Л.А., Тугарёва Д.А., Капралова Т.С., Кураева Ю.Г., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 587–594.
10. Тугарёва Д.А., Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Капралова Т.С., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2016. Т. 16. № 2. С. 52–61.
11. Бурмистров В.А., Кареев В.Ю., Корженевский А.Б., Койфман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 4. С. 34–36.
12. Кувшинова С.А., Завьялов А.В., Койфман О.И., Александровский В.В., Бурмистров В.А. // Журн. орг. химии. 2004. Т. 40. № 8. С. 1161–1164.
13. Кувшинова С.А., Бурмистров В.А., Фокин Д.С., Блохина С.В., Койфман О.И. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 5. С. 521–524.
14. Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 107–112.
15. Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., Даванков В.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1493–1498.