

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.183+544.723.23

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ БИСЛОЯ “ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ–НЕЗАМЕЩЕННЫЙ β -ЦИКЛОДЕКСТРИН”

© 2022 г. К. А. Копытин^{1,*}, Ю. О. Савельева¹, И. Е. Тарабанько¹, А. В. Гапчина¹, Л. А. Онучак¹

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

*e-mail: kirko87@inbox.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

Проведено газохроматографическое исследование адсорбции паров органических соединений различной полярности на углеродном адсорбенте с бислоем на основе жидкого кристалла типа “двойной ласточкин хвост” и незамещенного β -циклодекстрина. Из температурных зависимостей констант Генри адсорбции определены термодинамические характеристики адсорбции. Проведено сопоставление полученных термодинамических характеристик адсорбции на адсорбенте с монослоем жидкого кристалла и бислоем “жидкий кристалл–циклодекстрин”. Показано, что модифицированный бислоем адсорбент обладает умеренной селективностью к слабополярным оптическим изомерам в условиях газо-адсорбционной хроматографии.

Ключевые слова: газовая хроматография, адсорбция, углеродные адсорбенты, жидкие кристаллы

DOI: 10.31857/S0044185622060080

ВВЕДЕНИЕ

Жидкие кристаллы (ЖК) уже традиционно рассматриваются как один из вариантов неподвижных жидких фаз для газовой хроматографии [1–3]. Применение жидкокристаллических сорбентов связано с селективным разделением структурных изомеров, что объясняется высокой чувствительностью ЖК к различиям в молекулярной структуре анализируемых соединений [3–9]. Кроме того, известны работы, посвященные исследованию систем на основе композиций ЖК с хиральными макроциклическими добавками, в качестве которых могут выступать циклодекстрины и их производные [10, 11]. Основная идея использования подобных макроциклических соединений заключается в придании сорбентам изомер-селективных и энантиоселективных свойств за счет образования комплексов включения [12–15]. Кроме объемных фаз также исследуются бислои на основе ЖК и ЦД, нанесенные на твердую подложку [16, 17]. Преимущество использования бислоя, полученного путем последовательного нанесения монослоев ЖК и ЦД, заключается в возможности избежать ассоциации и комплексообразования молекул ЖК и ЦД. В этом случае основная роль ЖК заключается в ориентировании молекул ЦД в монослое, что позволяет в некотором роде управлять комплексообразующими

свойствами ЦД по отношению к анализируемым соединениям. Вместе с тем получение селективных модифицированных адсорбентов предполагает подбор компонентов бислоя что связано с проведением исследований по определению термодинамических характеристик адсорбции паров модельных органических соединений различной природы с дальнейшим их анализом и интерпретацией обнаруживаемых эффектов.

Таким образом, целью работы являлось изучение адсорбента, полученного путем последовательного нанесения на поверхность твердого носителя монослоев ЖК и незамещенного ЦД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза модифицированного адсорбента использовали способ, заключающийся в последовательной адсорбции модификаторов из растворов на носителе с последующим удалением растворителя. Твердой подложкой являлся углеродный адсорбент Carborack Y (СpY), представляющий собой аналог графитированных термических саж, обладающих инертной физически однородной поверхностью. В качестве преадсорбированного ориентирующего слоя был использован жидкий кристалл бис[2,2'-ди-(*n*-гексилосикарбонил)этил]фениловый эфир 4,4'-бифенилдикарбоновой

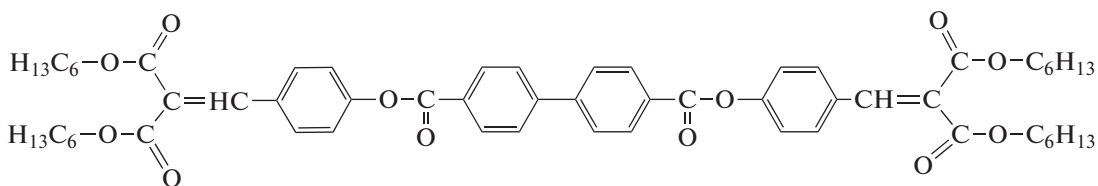


Рис. 1. Строение молекулы ЖК ВАНPh: температуры фазовых переходов С 81 N 126 I (°С).

кислоты (ВАНPh) типа “двойной ласточкин хвост”, предоставленный для исследования д. х. н., профессором Санкт-Петербургского государственного университета Е.П. Соколовой. На слой ЖК наносили монослой незамещенного β-циклодекстрина (β-CD). На рис. 1 приведена структура использованного ЖК.

Для приготовления хроматографической колонки с адсорбентом СрУ/ВАНPh/CD брали навеску СрУ 2.6289 г. Необходимое количество ЖК, которое составило 0.0238 г (0.9% от массы исходного адсорбента), рассчитывали по формуле:

$$m_{\text{мод}} = \frac{Ms_{\text{уд}}m_{\text{ад}}}{N_A s_1},$$

где $m_{\text{ад}}$ – масса адсорбента, г; $s_{\text{уд}}$ – удельная площадь поверхности адсорбента, м²/г; M – молярная масса модификатора, г моль⁻¹; N_A – число Авогадро, моль⁻¹; s_1 – эффективная площадь поверхности молекулы модификатора, м².

Модификатор брали с 20%-ым избытком от расчетного значения вследствие возможных потерь при нанесении монослоя за счет адсорбции на стенках колбы. ЖК растворяли в необходимом количестве хлороформа и приливали к навеске СрУ. Полученную смесь выдерживали в закрытом сосуде в течение суток, после чего растворитель отгоняли на роторном испарителе. Окончательную сушку и удаление сорбированного растворителя осуществляли в термостате при температуре 110°С с принудительной воздушной конвекцией в течение 3 ч. Подготовленный таким образом адсорбент с преадсорбированным монослоем ЖК далее модифицировали незамещенным ЦД. С учетом 20%-ого избытка масса навески ЦД составила 0.0566 г (2.1% от общей массы сорбента с ЖК). Для предотвращения десорбции ЖК с поверхности носителя при нанесении ЦД из растворителя в качестве последнего использовали воду, в которой данный ЖК не растворяется. Далее воду отгоняли на роторном испарителе и проводили досушку готового адсорбента в термостате при температуре 110°С в течение 10 ч. Готовый адсорбент фракционировали и в дальнейшем для заполнения стеклянной насадочной колонки длиной 1 м и диаметром 3 мм использовали фракцию 60/80 меш.

Геометрические параметры полученного адсорбента были определены методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на установке Quantochrome Autosorb-1.

Для косвенного подтверждения формирования бислоистой супрамолекулярной структуры на поверхности углеродного носителя, а также для оценки термостабильности образца были проведены исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии/термогравиметрии на установке Netzsch-Geratebau STA 449 F3 Jupiter.

Адсорбционные свойства модифицированного адсорбента изучали с помощью метода газо-адсорбционной хроматографии с использованием хроматографа Хроматэк Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали азот. В качестве тестовых адсорбатов были выбраны алканы (нормального строения), ароматические соединения, циклические и бициклические соединения, алканылы (нормального и разветвленного строения) с квалификацией не ниже х. ч. Объемная скорость газа-носителя определялась на выходе из колонки по методу “холодной” градуировки [18].

Из температурных зависимостей константы Генри адсорбции определяли дифференциальную молярную теплоту адсорбции ($\bar{q}_{\text{dif},1}$), а также изменение энтропии при адсорбции ($\Delta\bar{S}_{1,C}^0$). Для этого использовали известное из литературы соотношение [19, 20]:

$$\ln K_{1,C} = \frac{\bar{q}_{\text{dif},1}}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}_{1,C}^0}{R} + 1,$$

где $\bar{q}_{\text{dif},1} = -\Delta\bar{U}_1^0$ – дифференциальная молярная теплота адсорбции; $\Delta\bar{S}_{1,C}^0 = \bar{S}_1^0 - \bar{S}_{g,C}^0$, \bar{S}_1^0 – стандартная ($\Gamma = 1$ мкмоль/м²) дифференциальная энтропия адсорбированного вещества, $\bar{S}_{g,C}^0$ – стандартная энтропии адсорбата в газовой фазе при концентрации $C = 1$ мкмоль/см³.

Расчет селективности адсорбента по отношению к энантиомерам проводили по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{K_{1,C(1)}}{K_{1,C(2)}},$$

где величина $K_{1,C(1)}$ относится к энантиомеру с большим удерживанием, а величина $K_{1,C(2)}$ — с меньшим.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения термостабильности модифицированного адсорбента CrY/ВАНPh/CD предварительно были получены ТГА-кривые, характеризующие потерю массы образца адсорбента за счет деструкции ЖК и ЦД при нагреве. В ходе испытаний обнаружено, что при температуре 250°C происходит основная потеря массы образца на 2.48%, при этом значительное уменьшение массы наблюдается с температуры около 190°C . По-видимому, этой температуре соответствует процесс деструкции ЖК. Напротив, незамещенный $\beta\text{-CD}$ считается стабильным при этих условиях, и начало его разрушения отмечается при температуре $\approx 240^\circ\text{C}$. Следовательно, адсорбент CrY/ВАНPh/CD является термостабильным до температур порядка 190°C , когда потеря массы составляет около 1%, что в первом приближении соответствует массовому содержанию ЖК в модифицированном адсорбенте (0.9%). Соответственно в ходе хроматографического эксперимента температуры не превышали 190°C .

При расчете констант Генри адсорбции необходимо знать величину удельной площади поверхности адсорбента, для ее нахождения были получены изотермы адсорбции/десорбции азота на адсорбенте CrY/ВАНPh/CD . Величина удельной поверхности для адсорбента с бислоем “ЖК—ЦД” составила $25.9 \text{ м}^2/\text{г}$, что на 13.1% меньше, чем в случае исходного углеродного носителя CrY . Уменьшение величины удельной поверхности у адсорбента CrY/ВАНPh/CD связано с занятием части порового пространства исходного носителя молекулами модификаторов двух типов.

Адсорбционные свойства адсорбента CrY/ВАНPh/CD изучали методом газо-адсорбционной хроматографии по отношению к парам 21 органического соединения. Из экспериментальных данных рассчитывали константы Генри адсорбции $K_{1,C}$ паров органических соединений при различных температурах, и строили температурные зависимости вида $K_{1,C} = 1000/T$. Было обнаружено, что в гомологических рядах (n-алканы, n-спирты, ароматические соединения) удлинение молекул на каждое метиленовое звено приводит к росту удерживания и увеличению теплоты адсорбции. В свою очередь при увеличении разветвленности молекулы спирта наблюдается уменьшение удерживания по сравнению с линейной молекулой. По-видимому, это указывает на затрудненность образования водородных связей

между гидроксильными группами циклодекстрина и разветвленных молекул спиртов.

Из температурных зависимостей для соединений разного строения, но имеющих одинаковое количество атомов углерода (рис. 2), установлено, что наибольшее удерживание во всем изученном интервале температур наблюдается для конформационно подвижных линейных молекул гексана, а наименьшее — для циклогексана.

Вместе с тем больший наклон температурной зависимости отмечается в случае циклогексана, что свидетельствует о его большей теплоте адсорбции по сравнению с другими углеводородами за счет лучшего соответствия формы и размеров циклической молекулы форме полости циклодекстрина.

На основе температурных зависимостей были рассчитаны величины термодинамических характеристик адсорбции для изученных соединений (табл. 1). Для определения характера влияния макроциклического компонента в бислое на адсорбцию приведено их сравнение с ранее изученным адсорбентом с монослоем жидкого кристалла [21].

Как видно из табл. 1 и рис. 3 для адсорбента CrY/ВАНPh/CD наблюдается увеличение теплоты адсорбции ($\Delta(\Delta\bar{U}) < 0$) при увеличении поляризуемости молекул адсорбатов. Наибольшее отклонение от линии, соответствующей n-алканам, проявляется для спиртов (точки 12–16), что объясняется их способностью к образованию водородных связей с макроциклической молекулой, и для пиненов (точки 20 и 21), характеризующихся бициклическим строением молекул, затрудняющим взаимодействие с полостью ЦД.

Из табл. 1 следует, что для всех соединений на бислое обнаруживается рост теплот адсорбции в сравнении с монослоем жидкого кристалла ($\Delta(\Delta\bar{U}) < 0$). Учитывая, что нанесение модификатора с каждым последующим слоем, как правило, должно снижать адсорбционный потенциал подложки, в случае адсорбента CrY/ВАНPh/CD рост теплот адсорбции для неполярных соединений по сравнению с адсорбентом CrY/ВАНPh указывает на компенсацию снижения взаимодействий “адсорбат—твердый носитель” за счет инклюзионного взаимодействия их молекул с малополярной полостью $\beta\text{-CD}$, сопровождающегося локализацией молекул в адсорбционном пространстве бислоя “ЖК—ЦД”. Так, например, если для гексана на исходном CrY теплота адсорбции составляла 41.9 кДж/моль [21], то на бислое “ЖК—ЦД” она составляет 42.1 кДж/моль , тогда как на монослое ЖК она равна 36.0 кДж/моль . Для спиртов на бислойном адсорбенте наблюдается существенное возрастание теплоты адсорбции и усиление локализации в поверхностном слое, что указывает на их связывание с ЦД за счет водород-

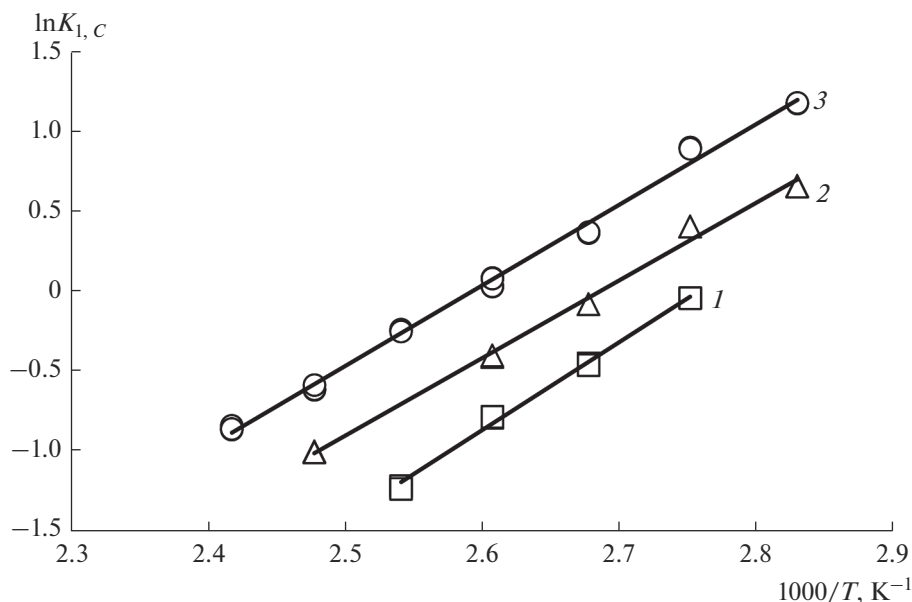


Рис. 2. Температурные зависимости константы Генри адсорбции для углеводородов с шестью атомами углерода: 1 – циклогексан; 2 – бензол; 3 – гексан.

Таблица 1. Термодинамические характеристики адсорбции исследованных веществ на адсорбентах CpY/ВАНPh и CpY/ВАНPh/CD

№	Адсорбат	μ, D	$\alpha, \text{Å}^3$	CpY/ВАНPh [21]		CpY/ВАНPh/CD		$\Delta(\Delta\bar{U})^*$	$\Delta(\Delta\bar{S})^*$
				$-\Delta\bar{U}_1^0,$ кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_{1,C}^0,$ Дж/(моль К)	$-\Delta\bar{U}_1^0,$ кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_{1,C}^0,$ Дж/(моль К)		
1	<i>n</i> -Пентан	0	9.9	—	—	37.4	116.3	—	—
2	<i>n</i> -Гексан	0	11.8	36.0	109.8	42.1	117.6	-6.1	-7.8
3	<i>n</i> -Гептан	0	13.6	45.2	123.7	47.1	120.2	-1.9	3.5
4	<i>n</i> -Октан	0	15.5	50.1	126.8	51.7	122.5	-1.6	4.3
5	Циклогексан	0	11.0	33.9	106.8	45.7	134.5	-11.8	-27.7
6	Бензол	0	10.4	38.7	118.9	40.4	116.9	-1.7	2.0
7	Толуол	0.36	12.3	41	114.1	44.5	115.0	-3.5	-0.9
8	Этилбензол	0.59	14.1	44.7	115.8	49.1	119.4	-4.4	-3.6
9	<i>o</i> -Ксилол	0.62		49.4	123.1	53.9	125.7	-4.5	-2.6
10	<i>m</i> -Ксилол	0.37		47.4	119.4	53.4	125.7	-6.0	-6.3
11	<i>n</i> -Ксилол	0		46.9	117.2	53.4	124.7	-6.5	-7.5
12	Пропанол-1	1.66	6.9	36.6	123.6	45.6	139.0	-9.0	-15.4
13	Пропанол-2			34	119.2	42.4	134.3	-8.4	-15.1
14	Бутанол-1		8.8	39.6	120.6	46.5	131.4	-6.9	-10.8
15	Метилпропанол-1	1.64		36.8	116.2	48.2	137.7	-11.4	-21.5
16	Метилпропанол-2	1.66		36.1	118.9	42.7	129.2	-6.6	-10.3
17	Тетрахлорметан	0	11.2	32.9	107.8	37.8	113.1	-4.9	-5.3
18	(-)- <i>R</i> -Лимонен	0.33	18.0	—	—	57.1	123.9	—	—
19	(+)- <i>R</i> -Лимонен			—	—	57.9	125.7	—	—
20	(-)- α -Пинен	0	17.4	—	—	48.2	115.5	—	—
21	(+)- α -Пинен			—	—	47.1	113.0	—	—

* $\Delta(\Delta\bar{U}) = \Delta\bar{U}_{1,CpY/ВАНPh/CD}^0 - \Delta\bar{U}_{1,CpY/ВАНPh}^0$, $\Delta(\Delta\bar{S}) = \Delta\bar{S}_{1,CpY/ВАНPh/CD}^0 - \Delta\bar{S}_{1,CpY/ВАНPh}^0$

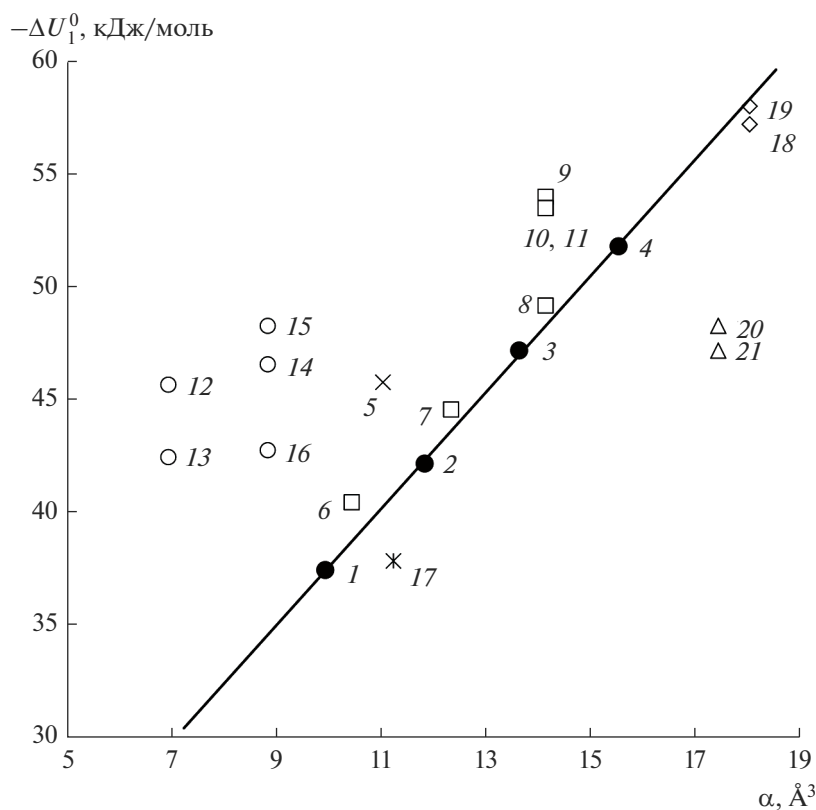


Рис. 3. Характер изменения теплоты адсорбции от поляризуемости молекул адсорбатов на адсорбенте $\text{CrY}/\text{VANPh}/\text{CD}$; линия проведена по *n*-алканам; нумерация соответствует табл. 1.

ных связей. Для тетрахлорметана возрастание теплоты адсорбции и энтропии (по модулю) при переходе от адсорбента с монослоем ЖК к адсорбенту с бислоем “ЖК–ЦД” меньше, чем в случае спиртов, так как связывание его молекул с макроциклом происходит за счет комплексообразования по типу “гость–хозяин”.

Для бислоя обнаруживается некоторое ограничение подвижности молекул адсорбатов по сравнению с монослоем жидкого кристалла, о чем свидетельствует увеличение энтропии при адсорбции по абсолютному значению (табл. 1). Ограничение подвижности сильно проявляется для неполярных молекул циклогексана ($\Delta(\Delta\bar{S}) = -27.7$), что указывает на образование комплексов включения молекул адсорбатов с циклодекстрином.

Энантиоселективные свойства адсорбента $\text{CrY}/\text{VANPh}/\text{CD}$ были изучены по отношению к изомерам лимонена и пинена. Анализ полученных величин констант Генри адсорбции позволил сделать вывод, что модифицированный адсорбент $\text{CrY}/\text{VANPh}/\text{CD}$ проявил умеренную энантиоселективность по отношению к слабополярным энантиомерам. Так, для лимоненов наибольшее значение фактора разделения проявляется при температуре 130°C ($\alpha_{+/-} = 1.03$). В свою

очередь для α -пиненов величина $\alpha_{-/+}$ составила 1.03 при температуре 120°C .

Признанные к настоящему времени теории хирального разделения в большинстве своем предполагают, что для селективного разделения энантиомеров необходимо взаимодействие как минимум с тремя или двумя заместителями при хиральном атоме углерода [22–24]. Вероятно, что в случае молекул лимоненов и пиненов такое условие не было достигнуто из-за стерических препятствий.

Поскольку в работе в качестве хирального агента рассматривался незамещенный β -ЦД, имеющий в своем составе 21 ОН-группу, то логично ожидать высокую селективность для энантиомеров, в состав которых входят группировки, склонные к донорно-акцепторным взаимодействиям и образованию водородных связей. Вместе с тем такие вещества сильно удерживаются на адсорбенте $\text{CrY}/\text{VANPh}/\text{CD}$, что требует проводить анализ при температурах больших, чем определенная в работе температура деструкции адсорбента. Поиск и использование похожих по строению ЖК, но обладающих более стойкими термическими свойствами, может помочь преодолеть эту проблему.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании сопоставления термодинамических характеристик адсорбции на адсорбентах CrY/VtAMCD и CrY/VANPh/CD установлено, что создаваемый предмонослоем ЖК микрорельеф ориентирует молекулы последнего слоя β -ЦД таким образом, что макроциклические полости оказываются достаточно доступными для неполярных молекул и образования комплексов включения “гость–хозяин”, а гидроксильные группы макроцикла способны образовывать внешнесферные комплексы с молекулами спиртов.

Работа выполнена при поддержке гранта FSSS-2020-0016 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Witkiewicz Z., Oszczudowski J., Repelewicz M. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1062. P. 155.
2. Grajek H., Witkiewicz Z., Purchała M. et al. // Chromatographia. 2016. V. 79. P. 1217.
3. Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Novikov I.V. et al. // J. Chromatography & Separation Technique. 2016. V. 7. P. 314.
4. Кувшинова С.А., Литов К.М., Кувшинов Г.В. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 7. С. 1156.
5. Ammar Khodja F., Sassiati P., Hanafi M. et al. // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1616. P. 460786.
6. Ghanem E., Al-Hariri S. // Chromatographia. 2014. V. 77. P. 653.
7. Isik B., Cakar F., Cankurtaran O. // Separation Science and Technology. 2021. P. 1–9. <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1903503>
8. Naikwadi K.P., Wadgaonkar P.P. / Patent 5900145A United States. 1999.
9. Abdul-Munem Ali M.A., Al-Haideri A.-M.A.-H., Al-Mehdawy M.T.S. // Turk. J. Chem. 2003. V. 27. P. 259.
10. Тугарёва Д.А., Кураева Ю.Г., Капралова Т.С. и др. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2016. Т. 16. № 2. С. 52.
11. Платонов В.И., Онучак Л.А., Костюченко Ю.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. №. 5. С. 702.
12. Dodziuk H. Cyclodextrins and their complexes. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 507 p.
13. Cserhati T., Forgacs E. Cyclodextrins in chromatography. Cambridge: RSC. 2003. 158 p.
14. Schurig V. // Ann. Pharm. Fr. 2010. V. 68. P. 82.
15. Tang B., Wang W., Hou H. et al. // Chin. Chem. Lett. 2022. V. 33. P. 898.
16. Выков Е.С., Копытин К.А., Онучак Л.А. // Liq. Cryst. and their Appl. 2016. V. 16. P. 87.
17. Выков Е.С., Копытин К.А., Онучак Л.А. // Liq. Cryst. and their Appl. 2021. V. 21. P. 89.
18. Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 107.
19. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия. 1975, 384 с.
20. Лопаткин А.А. // Росс. хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 5.
21. Копытин К.А., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А. // Liq. Cryst. and their Appl. 2017. V. 17. P. 60.
22. Zhao Y, Zhu X, Jiang W. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 1145.
23. Chiral separations: methods and protocols / Ed. By G.K.E. Scriba. New York: Humana Press, 2013. 548 p.
24. Scriba G.K.E. // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1467. P. 56.