

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 543.544.43

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ БИНАРНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ И ЧАСТИЧНО МЕТИЛИРОВАННОГО β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА

© 2022 г. Ю. Г. Кураева¹, *, Л. А. Онучак¹, Т. С. Капралова¹

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

*e-mail: kuraeva81@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

Методом обращенной газовой хроматографии изучены сорбционные и селективные свойства смешанной неподвижной фазы на основе ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий бромид и частично метилированного β -циклодекстрина. Для 30 летучих органических соединения разных классов определены термодинамические характеристики сорбции. Показано влияние размера, формы и полярности молекул на прочность образуемых ассоциатов “сорбат–макроцикл”. Установлено, что исследованная неподвижная фаза обладает *пара-мета*-селективностью и энантиоселективностью.

Ключевые слова: газовая хроматография, сорбция, ионные жидкости, ассоциаты, макроциклы

DOI: 10.31857/S0044185622060092

ВВЕДЕНИЕ

Перспективными материалами с уникальными свойствами для сорбционных и хроматографических технологий являются ионные жидкости (ИЖ). Ионные жидкости представляют собой соли со слабо координированными ионами, благодаря чему имеют температуру плавления меньше температуры кипения воды. В своей структуре ИЖ содержат объемный органический катион (алкилимидазолиевый, пиридиниевый, пирролиевый, аммониевый и др.), а анион может быть органическим (трифторацетат, ацетат и др.) или неорганическим (хлорид, бромид, нитрат и др.). Ионные жидкости характеризуются такими свойствами, как низкая летучесть, высокая термическая стабильность, низкое давление насыщенных паров, высокая вариативность структуры, экологичность и хорошая растворяющая способность к большому числу органических соединений и ионов металлов [1, 2]. Применение ионных жидкостей в качестве сорбентов для хроматографических систем позволило получить термостабильные фазы, способные к разделению как полярных, так и неполярных соединений [3–7].

Известно, что широко используемыми хиральными селекторами в хроматографических методах являются циклодекстрины (ЦД) и их производные. Неподвижные фазы, полученные растворением хирального макроцикла в ионной жидкости, позво-

ляют получить в ряде случаев высокоселективные хиральные сорбенты [8, 9]. Для исключения взаимодействий “ионная жидкость–макроцикл” предлагается вводить катионную группу в структуру циклодекстрина, которая обеспечивает электростатический барьер для других катионов. Такой подход позволяет получить фазы с повышенной термостабильностью и энантиоселективностью к широкому кругу изомеров [10, 11].

Несмотря на широкое освещение аналитических аспектов использования ЦД в хроматографической практике, остается интерес к физико-химическому обоснованию селективности, применению хроматографических методов для изучения условий образования и прочности комплексов “сорбат–макроцикл” и определению термодинамических характеристик сорбции в хроматографических системах с циклодекстринами.

Целью работы являлось изучение сорбционных и селективных свойств смешанной неподвижной фазы на основе ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий бромид с добавкой макроциклического компонента *гентакис*(2,6-ди-*O*-метил- β -циклодекстрина) и возможности образования комплексов “сорбат–макроцикл”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления неподвижной фазы использовали ионную жидкость 1-бутил-3-метилимидазо-

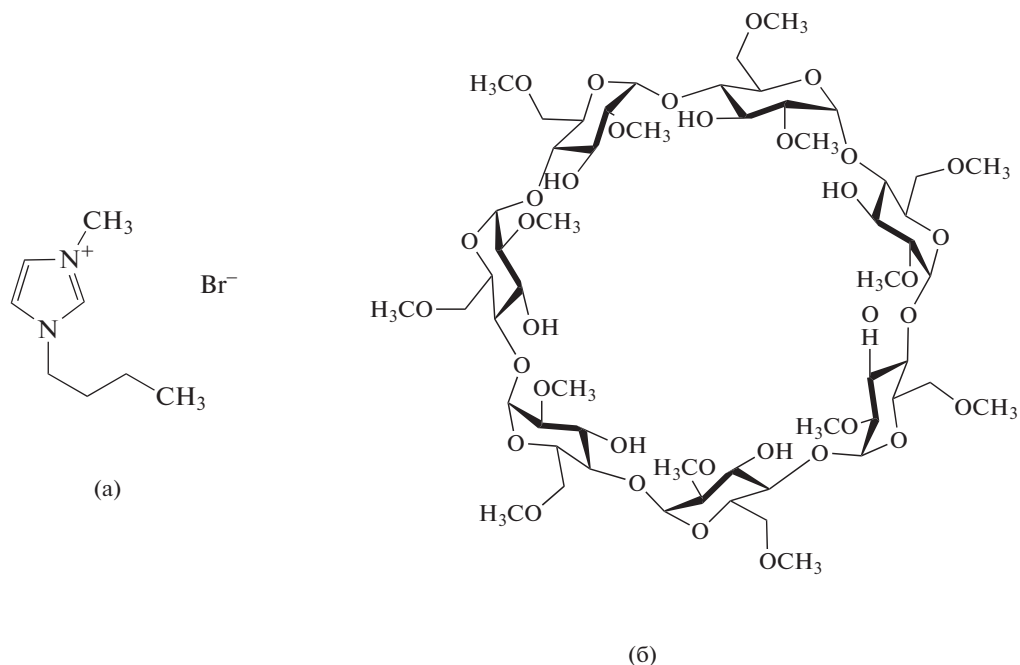


Рис. 1. Структурные формулы компонентов неподвижной фазы: (а) 1-бутил-3-метилимидазолий бромид, (б) *α*-метил(2,6-ди-*O*-метил)-β-циклодекстрин.

лий бромид (БМИБ) (рис. 1а) и частично метилированный β-циклодекстрин (*α*-метил(2,6-ди-*O*-метил)-β-циклодекстрин, Me_{2,6}-β-ЦД) (рис. 1б) в соотношении 90 : 10 мас. %.

Газохроматографический эксперимент проводили в изотермическом режиме с использованием стальной колонки (1 м × 3 мм), наполненной неподвижной фазой “БМИБ–Me_{2,6}-β-ЦД”, нанесенной на широкопористый твердый носитель хроматон N AW зернением 0.125–0.16 мм. Процент пропитки Π = 10%. Использовали ввод малых проб, отобранных из паровой фазы сорбатов. Удельный объем удерживания сорбатов при температуре исследования (колонки) V_g^T определяли по уравнению:

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

где t_R и t_M – время удерживания сорбата и несорбирующегося вещества, соответственно, с; 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 , $F_{\bar{P}, T_c}$ – объемная скорость газа-носителя при температуре колонки T_c и среднем по длине колонки давлении \bar{P} ; j_3^2 – коэффициент Джеймса–Мартина [12]. Величину $F_{\bar{P}, T_c}$ рассчитывали с использованием метода “холодной” градуировки колонки [13, 14], снижающего трудоемкость опреде-

ления удерживаемых объемов сорбатов в широком диапазоне температур. Погрешность определения V_g^T не превышала 3%.

Стандартные термодинамические функции сорбции ($X_{sp}\bar{H}_i^0, \Delta_{sp}\bar{S}_i^0$) исследованных летучих соединений из идеальной газовой фазы нелетучей неподвижной фазой рассчитывали с использованием безразмерной константы сорбционного перераспределения при $P, T = \text{const}$ K_{sp} [15]:

$$K_{sp} = P_{st}/K_H, \quad (2)$$

где $K_H = \lim_{x_{i,L}}(p_i/x_{i,L})$ – константа Генри (атм), $P_{st} = 1$ атм – общее давление в двухфазной системе, $p_i, x_{i,L}$ – парциальное давление сорбата и его молярная доля в жидкой фазе.

Константу Генри K_H (атм) рассчитывали, исходя из модели равновесной газо-жидкостной хроматографии с идеальной газовой подвижной фазой [16]:

$$K_H = \frac{RT_c}{V_g^T M_L}, \quad (3)$$

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

На основании линейных зависимостей

$$\ln K_{sp} = -\frac{\Delta_{sp}\bar{H}_i^0}{RT} + \frac{\Delta_{sp}\bar{S}_i^0}{R}, \quad (4)$$

полученных для i -го сорбата, рассчитывали средние значения стандартных энтальпий и энтропий сорбции в исследованном температурном интервале.

Для оценки влияния добавки $\text{Me}_{2,6}$ - β -ЦД в ЖК на стандартные термодинамические функции сорбции рассчитывали разности этих величин, полученных на колонках со смешанной (БМИБ– $\text{Me}_{2,6}$ - β -ЦД) и исходной (БМИБ) неподвижными фазами:

$$\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) = \Delta_{sp}\bar{H}_{i,\text{БМИБ-ЦД}}^0 - \Delta_{sp}\bar{H}_{i,\text{БМИБ}}^0, \quad (5)$$

$$\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) = \Delta_{sp}\bar{S}_{i,\text{БМИБ-ЦД}}^0 - \Delta_{sp}\bar{S}_{i,\text{БМИБ}}^0. \quad (6)$$

Факторы разделения изомеров $\alpha_{1/2}$ рассчитывали, как отношение их удельных объемов удерживания. В качестве сорбатов использовали 30 летучих органических соединений разных классов (n -алканы C_9 – C_{12} , арены C_6 – C_8 , n -алканола и *изо*-алканола C_1 – C_4 , метилэтилкетон, тетрагидрофуран, нитрометан, пиридин), а также энантиомеры оптически активных соединений ((\pm)-лимонены, (\pm)-камфены, (\pm)- α -пинены, (\pm)-ментолы).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Величины удельных удерживаемых объемов V_g^T для 26 исследованных сорбатов на колонке со смешанной неподвижной фазой “БМИБ– $\text{Me}_{2,6}$ - β -ЦД” в сопоставлении с аналогичной величиной, полученной на колонке с исходным БМИБ, представлены в табл. 1. Значения V_g^T для энантиомеров ментола и α -пинены были получены только на колонке со смешанной фазой.

Внесение в БМИБ добавки (10 мас. %) макроциклического $\text{Me}_{2,6}$ - β -ЦД, молекулы которого содержат практически гидрофобную полость, мало повлияло на величины V_g^T для алканов, аренов, метилэтилкетона, тетрагидрофурана. Уменьшение V_g^T (на 6–8%) наблюдалось для спиртов, нитрометана, хлорбензола и пиридина. И только для терпеновых углеводов (энантиомеры камфена, лимонена) имело место существенное повышение удерживания, что косвенно свидетельствует о доступности полости макроцикла для образования комплексов включения. Обнаружена высокая энантиоселективность по отношению к оптическим изомерам камфена (рис. 2). Фактор разделения (+/–)-изомеров камфена составляет 1.6–1.7 во всем исследованном температурном интервале. По отношению к другим рассмотренным оптическим изомерам (лимонены, α -пинены, ментолы) наблюдалась менее выраженная энантиоселективность (~ 1.03) с повышенным удерживанием (+)-изомеров в случае лимонена и α -пинена и (–)-изомера в случае ментола.

Вклад комплексообразования с макроциклической добавкой, растворенной в ионной жидкости, повлиял и на структурную селективность. Так, установлено, что внесение макроцикла в ионную жидкость закономерно снижает *орто-пара*-селективность по отношению к изомерам ксилола вследствие уменьшения полярности сорбента, однако она остается высокой ($\alpha_{o/p} = 1.30$ – 1.35) во всем исследованном температурном интервале (90–140°C). В отличие от исходной ионной жидкости, не обладающей селективностью по отношению к трудноразделяемой паре *пара*- и *мета*-изомеров ксилола, смешанная неподвижная фаза “БМИБ– $\text{Me}_{2,6}$ - β -ЦД” обладает умеренно выраженной *пара/мета*-селективностью ($\alpha_{p/m} = 1.03$ – 1.04). Полученные данные о селективности исследуемой неподвижной фазы “БМИБ– $\text{Me}_{2,6}$ - β -ЦД” косвенно свидетельствуют о реализации инклюзионного комплексообразования “сорбат–макроцикл” при сорбции, что свидетельствует о том, что использование в качестве макроциклической добавки частично замещенного производного β -циклодекстрина $\text{Me}_{2,6}$ - β -ЦД с метильными заместителями малого объема позволяет уменьшить сольватацию ионная жидкость–макроцикл и обеспечить доступность полости макроцикла.

Несмотря на добавку $\text{Me}_{2,6}$ - β -ЦД смешанная неподвижная фаза остается достаточно полярной. Об этом свидетельствует оценка вкладов дополнительных (к дисперсионному для n -алканов) взаимодействий сорбатов с исследуемой смешанной неподвижной фазой ($\Delta_{add}H$). Эту величину оценивали как разность энтальпий сорбции ($\Delta_{sp}\bar{H}_i^0$) i -го сорбата и гипотетического n -алкана, имеющего то же значение поляризуемости молекул (рис. 3). Установлено, что для спиртов и ментола величины $\Delta_{add}H$ составляют $-(20$ – $30)$ кДж/моль, что соответствует энтальпии образования водородной связи, причем максимальными значениями характеризуются метанол и этанол. Следует также указать на то, что величины $\Delta_{add}H$ для изомерных спиртов (точки 15, 17, 18) меньше, чем для спиртов нормального строения (точки 12, 13, 14, 16). Для полярных соединений (тетрагидрофуран, метилэтилкетон, пиридин, хлорбензол) определенный вклад в удерживание вносят ориентационные взаимодействия их молекул с компонентами смешанной неподвижной фазы. Величины $\Delta_{add}H$ для терпеновых углеводов (точки 23–26, 29, 30) сопоставимы с аналогичными величинами для аренов (линия II), а энантиомеров ментола (точки 27, 28) – со спиртами (линия III). Таким образом, наряду с инклюзионным комплексообразованием в системе “БМИБ– $\text{Me}_{2,6}$ - β -ЦД” может реализоваться внешнесферное комплексообразование за счет специфических взаимодей-

Таблица 1. Величины удерживания и термодинамические характеристики сорбции неподвижной фазой “БМИБ–Ме_{2,6}-β-ЦД”

№	Сорбат	V_g^T , см ³ /г (100°С)	$-\Delta_{sp}\bar{H}_i^0$, кДж/моль	$-\Delta_{sp}\bar{S}_i^0$ Дж/моль К	$\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0)$, кДж/моль	$\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0)$, Дж/моль К
1	<i>n</i> -Нонан	6.5 (6.3)	33.7	115	—	—
2	<i>n</i> -Декан	9.9 (9.7)	39.7	127	3	9
3	<i>n</i> -Ундекан	17.5 (17.3)	41.8	128	4.3	13
4	<i>n</i> -Додекан	23.0 (34.5)	45.1	135	7.8	19
5	Бензол	19.6 (16.5)	31.6	101	-0.3	-1
6	Толуол	26.3 (27.5)	35.3	108	-0.8	-2
7	Этилбензол	34.2 (35.0)	37.2	111	-1.5	-4
8	<i>o</i> -Ксилол	48.7 (52.5)	37.3	108	1	3
9	<i>m</i> -Ксилол	35.3 (36.0)	36.3	109	0.9	2
10	<i>n</i> -Ксилол	37.3 (36.7)	37.0	110	1	3
11	Хлорбензол	78.3 (84.0)	40.1	112	-1.6	-4
12	Метанол	138.7 (150.6)	37.4	99	-3.2	-49
13	Этанол	111.8 (123.5)	39.7	107	-5.2	-54
14	Пропанол-1	167.2 (182.6)	43.6	115	-5.9	-57
15	Пропанол-2	75.7 (84.4)	40.9	114	-4	-52
16	Бутанол-1	249.5 (288.1)	47.5	122	-4.2	-52
17	2-Метилпропанол-1	176.6 (201.0)	42.4	111	-1.4	-45
18	2-Метилпропанол-2	49.5 (56.0)	42.2	121	-4.2	-52
19	Метилэтилкетон	18.3 (19.3)	32.0	102	-1.3	-3
20	Тетрагидрофуран	11.8 (12.2)	30.5	101	-2.6	-6
21	Пиридин	119.0 (126.9)	38.5	104	-0.7	-2
22	Нитрометан	132.5 (138.2)	36.7	98	-31.2	-79
23	(+)-Камфен	215.5 (18.6)	44.2	114	-24.8	-43
24	(-)-Камфен	124.3 (18.6)	44.8	120	-25.4	-49
25	(+)-Лимонен	145.9 (32.5)	45.4	120	-28.9	-60
26	(-)-Лимонен	145.6 (32.5)	47.3	125	-30.8	-66
27	(+)-Ментол	1519.0	60.2	141	—	—
28	(-)-Ментол	1588.1	60.2	141	—	—
29	(+)-α-Пинен	98.0	44.8	122	—	—
30	(-)-α-Пинен	96.2	42.0	115	—	—

В скобках приведены значения удельного объема удерживания сорбатов на колонке с ионной жидкостью.

ствий с незамещенными ОН-группами макроцикла.

При сорбции органических соединений из газовой фазы циклодекстринсодержащими неподвижными фазами образование комплексов (кавитатов) “сорбат–макроцикл” приводит, как правило, к росту удерживания (V_g^T) и, соответственно констант сорбции K_{sp} [17, 18]. Однако, как показано в работах [19, 20], при сильном изменении структуры матрицы (основного компонента сорбента) при внесении макроцикла (в том числе за счет проявления сольватационных эф-

фектов), комплексобразование “сорбат–макроцикл” может сопровождаться и уменьшением удерживания. В этих случаях установить наличие вклада комплексобразования в сорбцию можно лишь на основании косвенных данных, например, по появлению селективности к изомерам различного типа или сопоставляя термодинамические характеристики сорбции на колонках со смешанным сорбентом и исходной однокомпонентной неподвижной жидкой фазой.

Анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что изменение термодинамических функций сорбции при внесении макроциклическо-

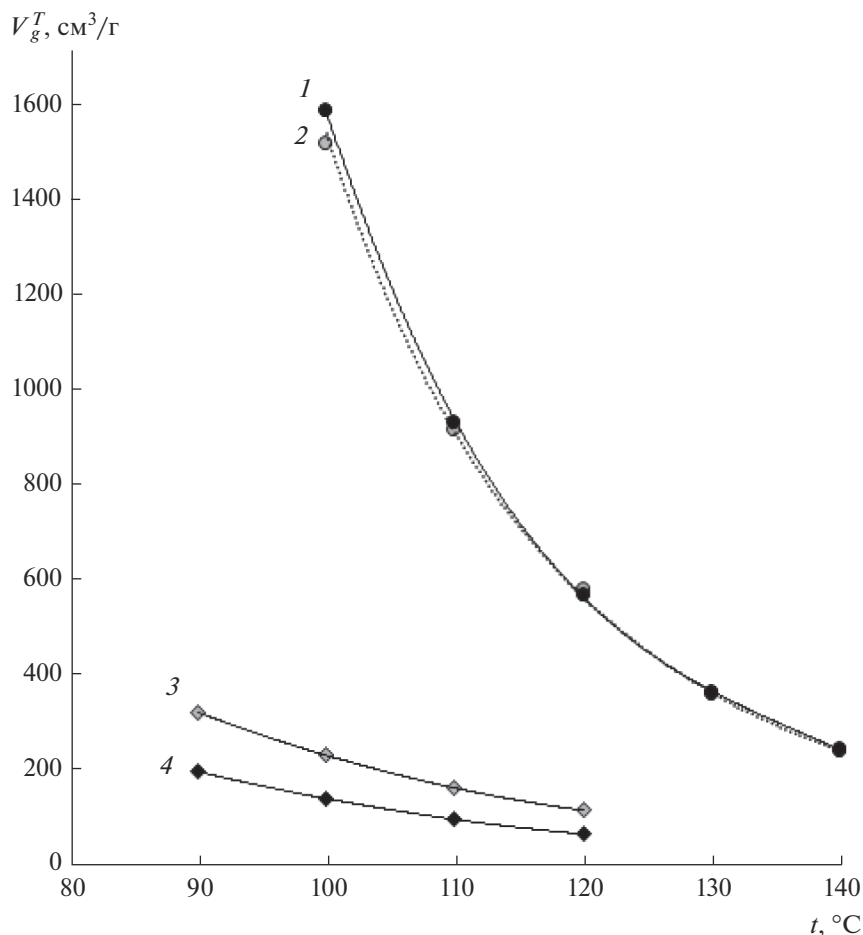


Рис. 2. Температурные зависимости оптических изомеров на колонке с сорбентом “БМИБ-Ме_{2,6}-β-ЦД”: 1 – (–)-ментол, 2 – (+)-ментол, 3 – (+)-камфен, 4 – (–)-камфен.

го компонента в ионную жидкость зависит от природы сорбата, которая определяет преимущественный механизм взаимодействия с Ме_{2,6}-β-ЦД. Для оценки энтальпийного и энтропийного вкладов, обусловленных процессом связывания молекул сорбата с макроциклом, рассчитывали величины $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0)$ и $\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0)$, также представленные в табл. 1. Построение зависимости $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0)$ от $\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0)$ показало, что исследуемые сорбаты формируют три группы соединений, для которых, по-видимому, наблюдаются различия в механизмах удерживания и прочности комплексов “сорбат- макроцикл” (рис. 4). Так, спирты нормального и изо- строения образуют группу, характеризующуюся небольшими отрицательными значениями изменений энтальпии $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) < 0$ и энтропии $\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) < 0$. Такое поведение алканолов объясняется способностью к образованию водородной связи с незамещенными ОН-группами циклодекстрина и формированием преимущественно

внешнесферных ассоциатов “сорбат- макроцикл”. Так как спирты способны к осуществлению специфических взаимодействий и с исходной ионной жидкостью, то увеличение энтальпии сорбции (по модулю) за счет присутствия макроцикла не слишком велико. Для терпенов С₁₀Н₁₆ и нитрометана наблюдается усиление межмолекулярных взаимодействий, приводящее к значительному увеличению экзотермичности сорбции ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) \ll 0$), сопровождающейся сильным увеличением локализации при сорбции ($\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) \ll 0$). Это свидетельствует о вхождении их молекул в полость макроцикла и образовании прочных комплексов включения. Остальная часть исследованных сорбатов на рис. 4 сгруппирована на общей линии, характеризующейся слабо положительными (*n*-алканы, арены) или слабо отрицательными значениями $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0)$ (хлорбензол, метилэтилкетон, тетрагидрофуран, пиридин). Есть основания полагать, что эта группа сорбатов вследствие своего небольшого размера и

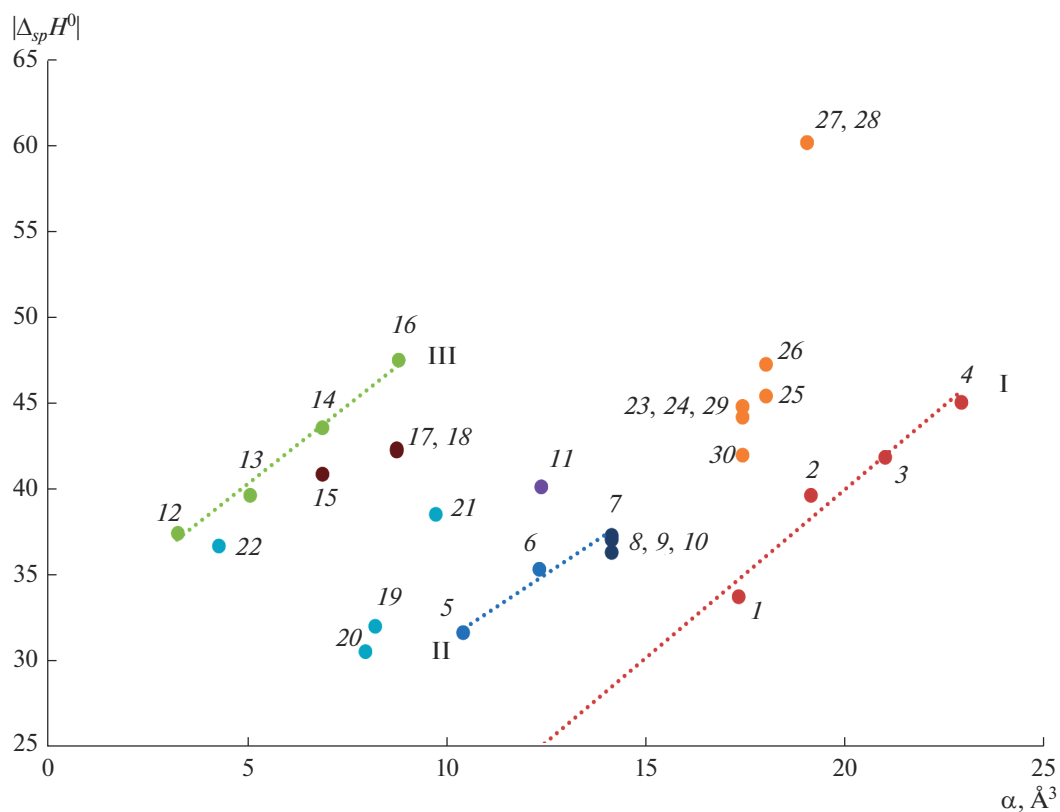


Рис. 3. Зависимости $|\Delta_{sp}\bar{H}_i^0|$ от поляризуемости α молекул сорбатов на колонке с сорбентом “БМИБ–Me_{2,6}-β-ЦД” (нумерация сорбатов соответствует табл. 1): I – *n*-алканы, II – арены, III – *n*-алканола.

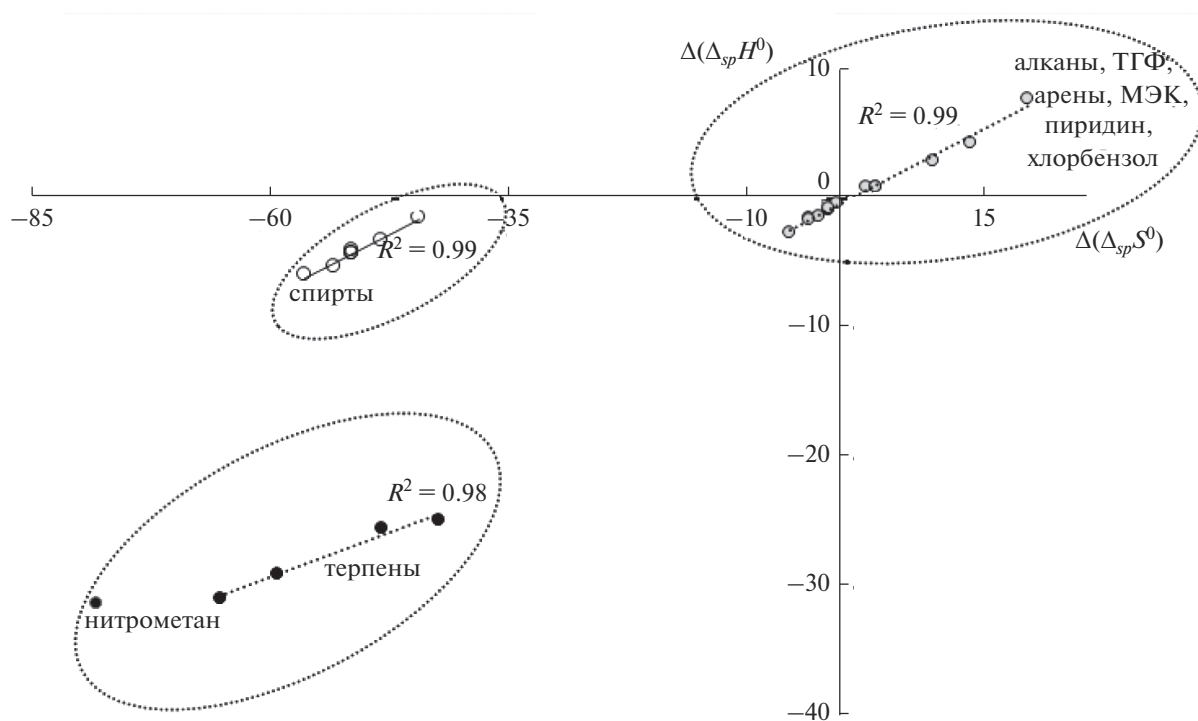


Рис. 4. Зависимости $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0)$ от $\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0)$ для исследованных сорбатов, полученные на колонке с сорбентом “БМИБ–Me_{2,6}-β-ЦД”.

формы молекул характеризуются слабым взаимодействием как со стенками полости, так и с внешними ОН-группами макроцикла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное исследование позволило установить, что использование в качестве матричного компонента неподвижной фазы ионной жидкости БМИБ, а в качестве хиральной макроциклической добавки частично замещенного производного β -циклодекстрина $Me_{2,6}$ - β -ЦД с метильными заместителями малого объема позволяет уменьшить сольватацию ионная жидкость – макроцикл и обеспечить доступность полости макроцикла для инклюзионного комплексообразования и возможность специфических взаимодействий молекул спиртов с незамещенными ОН-группами макроцикла. Исследованная система “БМИБ– $Me_{2,6}$ - β -ЦД” в условиях газожидкостной хроматографии проявила себя как универсальная изомерселективная неподвижная фаза по отношению к структурным и оптическим изомерам неполярных и полярных соединений.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaur G., Kumar H., Singla M. // J. Molecular Liquids. 2022. V. 351. P. 118556.
2. Hallett J.P., Welton T. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 5. P. 3508.
3. Berthod A., Ruiz-Angel M.J., Carda-Broch S. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1559. P. 2.
4. Шапков М.В., Сидельников В.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 657.
5. Шапков М.В., Сидельников В.Н. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 1. С. 145.
6. Sarkar A. // J. Advanced Scientific Research. 2021. V. 12. № 4. P. 20.
7. Rabhi F., Hussard C., Sifaoui H. et al. // J. Molecular Liquids. 2019. V. 289. P. 111169.
8. Berthod A., He L., Armstrong D.W. // Chromatographia. 2001. V. 53. P. 63.
9. Boon Y.H., Raoov M., Zain N.N.M. et al. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2017. V. 47(5). P. 454.
10. Huang K., Zhang X., Armstrong D.W. // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 5261.
11. Costa N., Matos S., Gomes da Silva M.D.R. et al. // ChemPlusChem. 2013. V. 78. P. 1466.
12. Davankov V.A., Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu., Aru'tyunov Yu.I. // Chromatographia. 1999. V. 49. № 7/8. P. 449.
13. Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1724.
14. Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 107.
15. Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Даванков В.А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. С. 1677.
16. Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., Даванков В.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 1493.
17. Skorka M., Asztemborska M., Zukowski J. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1078. P. 136.
18. Asztemborska M., Sybilska D., Nowakowski R., Perez G. // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1010. P. 233.
19. Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Воронина Е.Ю., Белюсова З.П. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 6. С. 912.
20. Онучак Л.А., Платонов В.И., Кураева Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 5. С. 879.