



УДК 543.544.43

## Сорбционные и энантиоселективные свойства бинарных неподвижных фаз на основе полидиметилсилоксана и полиэтиленгликоля и добавки гептакис-(2,3-О-диацетил-6-О-тозил)- $\beta$ -циклодекстрина в условиях газовой хроматографии

Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Воронина Е.Ю., Белоусова З.П.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет», Самара

Поступила в редакцию 11.10.2014 г.

Изучены сорбционные и селективные свойства бинарных неподвижных фаз на основе полимеров (полидиметилсилоксан ПМС-100 и полиэтиленгликоль ПЭГ-400) и гептакис-(2,3-О-диацетил-6-О-тозил)- $\beta$ -циклодекстрина в условиях газо-жидкостной хроматографии. Определены температурные зависимости удельного объема удерживания  $V_s^T$  для 29 органических соединений, принадлежащих к разным классам, в том числе оптически активных. Обсуждены термодинамические аспекты образования агрегатов "сорбат - макроцикл" в исследуемых полимерных неподвижных фазах и проявления ими энантиоселективных свойств.

**Ключевые слова:** газо-жидкостная хроматография, полидиметилсилоксан, полиэтиленгликоль, бифункциональное производное  $\beta$ -циклодекстрина, термодинамика сорбции, энантиоселективность.

## Sorption and enantioselective properties of binary stationary phases based on polydimethylsiloxane and polyethyleneglycol and additive of heptakis-(2,3-O-diacetyl-6-O-tosyl)- $\beta$ -cyclodextrin under gas chromatography conditions

Kuraeva Yu.G., Onuchak L.A., Voronina E.Yu., Belousova Z.P.

Samara State University, Samara

The subject of the study were two binary polymer systems – non-polar (polydimethylsiloxane PMS,  $M_r=5000$ ) and polar (polyethyleneglycol, PEG,  $M_r=400$ ) with the addition of (10 wt.%) of first synthesized bifunctional derivative of  $\beta$ -cyclodextrin – heptakis-(2,3-O-diacetyl-6-O-tosyl)- $\beta$ -cyclodextrin (Ac-Tz- $\beta$ -CD). The aim of the work was to study the thermodynamic characteristics of sorption and complexation of the type of "guest - host" for volatile organic compounds in the columns with binary stationary phases based on polymers (PMS, PEG) and chiral additive (Ac-Tz- $\beta$ -CD).

Method of inverse gas chromatography was used to determine the specific retention volumes for 29 organic compounds of different classes, including optically active; for columns with binary fixed source "pure" polymers enthalpy and entropy contributions to the retention and thermodynamic characteristics of complex formation were calculated.

It was established that in the system "PMS - Ac-Tz- $\beta$ -CD" complexation of the "guest - host" type is weak, with the exception of polar compounds with a small molecular volume. This phase has a high enantioselectivity in relation to the optical isomers of menthol in a wide temperature range. For a large

number of investigated non-polar and polar sorbates in the system "PEG - Ac-Tz- $\beta$ -CD" complexation with exothermic heat effect was observed. This system has a moderate enantioselectivity towards terpene hydrocarbons.

The results of the work are important for the development of supramolecular chemistry of polymeric systems, and the development and manufacture of capillary separation columns of type WCOT for chiral gas chromatography. For the first time a bifunctional derivative  $\beta$ -cyclodextrin - *heptakis*-(2,3-*O*-diacetyl-6-*O*-tosyl)- $\beta$ -cyclodextrin was used as a component of mixed polymeric sorbent for gas-liquid chromatography. It is shown that the nature of the sorbent polymer matrix affects the ability of complexing with dissolved organic compounds Ac-Tz- $\beta$ -CD. With use of polyethyleneglycol - 400 complexing effect was observed for more organic compounds than with polydimethylsiloxane. Polydimethylsiloxane-based sorbent showed higher enantioselective properties relative to the isomers of menthol, while the sorbent on the polyethyleneglycol basis showed enantioselective properties with respect to the optical isomers of limonene and camphene

**Keywords:** gas-liquid chromatography, polydimethylsiloxane, polyethyleneglycol, bifunctional derivatives of  $\beta$ -cyclodextrin, sorption thermodynamics, enantioselectivity.

## Введение

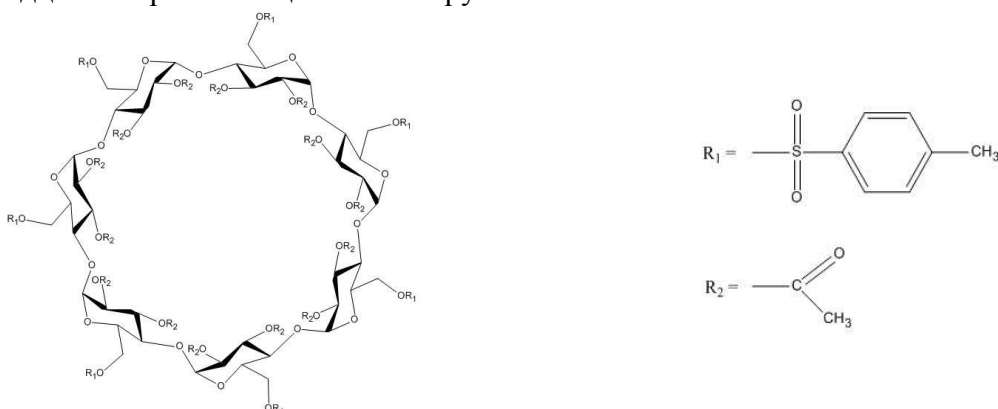
В практике хиральной газовой хроматографии (ГХ) широкое применение находят капиллярные колонки с производным циклодекстринов (ЦД), растворенными в полимерной матрице или привитыми к полимерной цепи [1-9]. Селективность таких неподвижных фаз обусловлена способностью ЦД к образованию агрегатов «органическая молекула – циклодекстрин». В большинстве случаев в качестве полимерной матрицы применяются неполярные и малополярные силоксаны, гораздо меньшее число работ посвящено применению полярных полимерных матриц на основе полиэтиленгликоля. Растворение  $\beta$ -циклодекстрина в ПЭГ-3000 [10] приводит к преобладанию взаимодействий «макроцикл – полимер», а не «макроцикл – сорбат», поэтому удерживание соединений преимущественно определяется природой полиэтиленгликоля. В работе [11] показано, что при растворении перметилированного  $\beta$ -циклодекстрина в полиэтиленгликоле с большой молекулярной массой (карбовакс 20М) энантиоселективность по отношению к оптическим изомерам камфена наблюдается только при повышении концентрации макроцикла (при 30 и 50% масс. макроцикла фактор разделения этих изомеров равен 1.04 и 1.07 соответственно), а по отношению к другим терпеновым соединениям (пинены, лимонены, ментолы) энантиоселективность не наблюдается даже при повышении концентрации перметилированного циклодекстрина. Особый интерес представляет изучение термодинамических аспектов энантиоселективности, проявляемой циклодекстринсодержащими полимерными фазами [12-18].

Большинство исследуемых в ГХ производных  $\beta$ -циклодекстрина являются продуктами полного замещения 21 гидроксильной группы в макроцикле одним и тем же заместителем, чаще всего алкильным или ацильным. Между тем существенный интерес для хиральной газовой хроматографии представляют производные  $\beta$ -циклодекстрина, в которых заместители, находящиеся при первичных и вторичных атомах углерода различаются.

Целью работы являлось изучение закономерностей сорбции из газовой фазы летучих органических соединений разных классов бинарными неподвижными фазами на основе неполярных и полярных полимерных фаз, содержащих добавку бифункционального производного  $\beta$ -циклодекстрина – *гептакис*-(2,3-*O*-диацетил-6-*O*-тозил)- $\beta$ -циклодекстрина.

## Эксперимент

*Гептакис-(2,3-*O*-диацетил-6-*O*-тозил)-β-циклодекстрин* – или ацетилтозилированный β-циклодекстрин (Ac-Tz-β-ЦД) синтезирован по двухстадийной методике, описанной в [19], с последовательной защитой первичных и вторичных гидроксильных групп α-D-глюкопиранозных фрагментов β-ЦД. В качестве тозилирующего реагента на первой стадии использовали *n*-толуолсульфохлорид в присутствии пиридина, а в качестве ацетилирующего реагента на второй стадии – уксусный ангидрид в присутствии хлорной кислоты. Синтезированный продукт ( $t_{пл}=180^{\circ}\text{C}$ ,  $M_r=2810$ ) содержит в качестве заместителей в макроцикле семь первичных тозильных (*n*-толилсульфонильных) групп и четырнадцать вторичных ацетильных групп.



Отсутствие побочных продуктов синтеза показано методом. В ИК-спектре отсутствовала широкая полоса поглощения в области  $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствовало об отсутствии OH-групп. ИК-спектры образца записывали на ИК-Фурье спектрометре SPECTRUM 100 (Perkin Elmer, США), снабженным приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) фирмы PIKE TECHNOLOGIES. Образцы выдерживались 1-2 дня в эксикаторе, затем порошок помещали на кристалл приставки НПВО, зажимали и записывали спектр. В ИК-спектре отсутствовала широкая полоса поглощения в области  $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , а также частота деформационных колебаний Н-ОН в области  $1630\text{--}1615$  и деформационных колебаний OH- групп в области  $1340\text{--}400\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствовало об отсутствии OH-групп.

В качестве высокомолекулярных компонентов неподвижных фаз использовали жидкие полидиметилсилоксан  $\text{CH}_3\text{—[—O—Si(CH}_3\text{)]}_n\text{—CH}_3$  марки ПМС-100 ( $M_r=5000$ ) и полиэтиленгликоль  $\text{H—[—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—]}_n\text{—OH}$  марки ПЭГ-400 ( $M_r=400$ ). К ним добавляли 10 масс. % Ac-Tz-β-ЦД. Бинарные неподвижные фазы наносились на твердый носитель – хроматон N AW. Процент пропитки  $\Pi = 10\%$ , что обеспечивает осуществление распределительного механизма сорбции без заметного вклада в удерживание адсорбции на межфазных границах.

Газохроматографический эксперимент проводили с использованием наполненных колонок ( $1\text{ м} \times 3\text{ мм}$ ) с исходными полимерными и смешанными неподвижными фазами «полимер – Ac-Tz-β-ЦД» в изотермическом режиме при температурах от  $60$  до  $150^{\circ}\text{C}$ . Газ-носитель – азот. Его объемная скорость  $F_{Pa, Ta}$ , измеренная с помощью пленочного расходомера при атмосферном давлении  $P_a$  и температуре окружающей среде  $T_a$ , не превышала  $20\text{ см}^3/\text{мин}$ . В качестве сорбатов

использовались органические соединения разных классов, в том числе оптически активные (таблицы 2 и 4). С использованием малых проб сорбатов определяли удельные объемы удерживания  $V_g^T$  при температуре колонки:

$$V_g^T = F_{Pa, Ta} \cdot \frac{(t_R - t_M) \cdot j_3^2 \cdot T_c}{W_s \cdot T_a} \cdot \left( \frac{P_a - P_w}{P_a} \right) \quad (1)$$

где  $t_R$  и  $t_M$  – времена удерживания сорбата и несорбирующегося газа, соответственно,  $W_s$  – масса стационарной жидкой фазы,  $P_w$  – давление насыщенных паров воды при температуре  $T_a$ ,  $j_3^2$  – коэффициент Джеймса-Мартина (фактор коррекции на сжимаемость газовой подвижной фазы). Погрешность определения  $V_g^T$  не превышала 3 %.

Константы Роршанайдера  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $u$ ,  $s$ , характеризующие вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий сорбатов с неподвижной фазой в удерживание, определяли с использованием индексов удерживания Ковача для стандартных соединений (бензол, этанол, бутанон-2, нитрометан, пиридин) известным методом [20].

Относительное изменение удерживания  $\theta$  за счет внесения макроциклической добавки в полимер рассчитывали по уравнению:

$$\theta = \frac{V_{g,2}^T - V_{g,1}^T}{V_{g,1}^T} \cdot 100\% \quad (2)$$

где  $V_{g,2}^T$  – значение удельного объема удерживания сорбата на колонке с бинарным сорбентом,  $V_{g,1}^T$  – аналогичное значение, полученное на колонке с «чистым» полимером.

Оценку энергетических  $\Delta U'$  и энтропийных  $\Delta S'$  вкладов в величину удерживаемого объема  $V_g^T$  рассчитывали на основании линейных зависимостей:

$$\ln V_g^T = -\frac{\Delta U'}{RT} + \frac{\Delta S'}{R} \quad (3)$$

где  $\Delta U' = Q_v$  – изменение внутренней энергии (теплота) при переходе сорбата из идеальной газовой фазы в растворенное состояние в жидкой неподвижной фазе при  $V, T = const$  в расчете на 1 моль сорбированного вещества,  $\frac{\Delta S'}{R}$  – энтропийный член.

Изменение внутренней энергии  $\Delta U^*$ , обусловленное образованием агрегатов «сорбат – макроцикл» в полимерной неподвижной фазе, оценивали на основании разности величин  $\Delta U'$ , полученных на колонках с бинарной неподвижной фазой и исходной полимерной фазой ( $\Delta U^* = \Delta(\Delta U')$ ). Изменение энтропийного вклада при сорбции из газовой фазы бинарной неподвижной фазой и полимерной фазой  $\Delta S^*$  оценивали по разности величин  $\Delta S'$  ( $\Delta S^* = \Delta(\Delta S')$ ).

## Обсуждение результатов

Константы Роршанайдера [ $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $u$ ,  $s$ ], характеризующие условную хроматографическую полярность исследованных неподвижных фаз, представлены в таблице 1.

Из представленных в таблице 1 данных видно, что добавка 10% масс. (0.165 % мол.) Ас-Tz-β-ЦД к малополярному полидиметилсилоксану ПМС-100 увеличивает хроматографическую полярность сорбента за счет усиления ориентационных и донорно-акцепторных взаимодействий, превращая его в слабополярный сорбент с константами Роршнайдера, близкими к значениям соответствующих констант для полидиметилфенилсилоксана с содержанием фенильных групп 5-10% [21].

Таблица 1. Константы Роршнайдера (факторы полярности) неподвижных фаз

Сорбат	ПМС-100	ПМС-100 – Ас-Tz-β-ЦД	ПЭГ-400	ПЭГ-400 – Ас- Tz-β-ЦД
Бензол (x)	0.17	0.15	4.04	4.17
Этанол (y)	0.48	0.59	6.75	6.29
Бутанон-2 (z)	0.50	0.81	5.44	5.70
Нитрометан (u)	0.79	1.74	7.44	7.25
Пиридин (s)	0.40	1.04	5.48	5.85

Добавка Ас-Tz-β-ЦД в количестве 10% масс. (0.016% мол.) к полярному полиэтиленгликолю ПЭГ-400 в меньшей степени повлияла на хроматографическую полярность смешанной неподвижной фазы. Следует, однако, указать на небольшое увеличение констант x (бензол), z (бутанон-2), s (пиридин) и уменьшение констант y (этанол) и u (нитрометан). Необходимо отметить, что широко применяемая классификация неподвижных фаз по полярности с помощью систем Роршнайдера или Мак-Рейнольдса не учитывает влияние размера и формы молекул сорбата на возможность образования агрегатов «сорбат – макроцикл» и, соответственно, на удерживание.

Так, например, положительный прирост удерживания  $\theta$  за счет внесения в полидиметилсилоксан добавки Ас-Tz-β-ЦД увеличивается при переходе от гексана к циклогексану, уменьшается с ростом объема молекулы в ряду аренов бензол → толуол → этилбензол, возрастает при переходе от этанола к пропанолу-1, а при дальнейшем увеличении длины цепи величины  $\theta$  для спиртов вовсе становятся отрицательными, табл. 2.

Из представленных в таблице 2 данных видно, что при внесении в малополярный ПМС-100 полярной макроциклической добавки Ас-Tz-β-ЦД максимальные положительные значения  $\theta$  наблюдаются не только для полярных азотсодержащих соединений – нитрометана ( $\mu=3.54$  D), пиридина ( $\mu=2.25$  D), но и для малополярных циклических углеводородов  $C_{10}H_{16}$  – моноциклического лимонена (1-метил-4-изопропенилциклогексен-1,  $\mu=0.32$  D) и бициклического камфена (2,2-диметил-3-метиленибицикло[2,2,1]гептан,  $\mu=0.26$  D). Для энантиомеров ментола (2-(2-пропил)-5-метил-1-циклогексанол,  $\mu=1.62$  D) величина  $\theta$  положительна для (-)-изомера и отрицательна для (+)-изомера, что приводит к высокой энантиоселективности смешанного сорбента «ПМС-100 – Ас-Tz-β-ЦД» в широком интервале температур ( $\alpha/+ = 1.17-1.10$ , 100-150°C), рис. 1.

По-видимому, химический потенциал полярного ментола с циклическим строением молекул в фазе малополярного линейного полимера повышен, что способствует образованию агрегатов «сорбат – макроцикл». Отсутствие заметной энантиоселективности для малополярных циклических углеводородов  $C_{10}H_{16}$  (лимонена и камфена) свидетельствует об их слабом связывании с макроциклом, возможно, вследствие малой доступности гидрофобной полости.

Таблица 2. Удельные объемы удерживания сорбатов на колонках с ПМС-100 и «ПМС-100 – Ас-Тз-β-ЦД» и относительное изменение удерживания  $\theta$

Сорбат	80°C			100°C		
	$V_g^T$		$\theta$ %	$V_g^T$		$\theta$ %
	ПМС-100	ПМС-100 - Ас-Тз-β-ЦД		ПМС-100	ПМС-100 - Ас-Тз-β-ЦД	
Гексан	43.6	44.2	1.4	25.9	29.2	12.7
Гептан	96	102	5.5	55	58	5.5
Октан	215	208	-3.0	109	104	-4.6
Нонан	454	497	9.6	218	225	3.2
Декан	958	1118	16.7	429	491	14.5
Циклогексан	72	82	12.9	43.8	50	14.2
Этанол	12.4	13.8	11.3	8.2	8.5	3.7
Пропанол-1	23.2	28.5	22.8	15.0	18.9	26.0
Изопропанол	18.2	16.0	-12.1	12.7	10.7	-15.7
Бутанол-1	76	66	-14.2	40.0	37.5	-6.3
Изобутанол	54	47.2	-11.8	30.7	27.1	-11.7
Пентанол-1	172	145	-15.8	86	70	-18.6
Бензол	68	76	11.8	42.0	42.0	0
Толуол	153	168	9.7	93	91	-2.2
Этилбензол	317	319	0.4	185	177	-4.3
o-Ксилол	481	421	-12.4	212	208	-1.9
m-Ксилол	333	345	3.8	187	176	-5.9
n-Ксилол	338	340	0.5	189	181	-4.2
Нитрометан	28.1	58	106.4	17.0	33.1	94.7
Пиридин	128	169	31.5	68.3	111	62.5
Бутанон-2	36.9	42.1	14.1	23.3	28.9	24.0
Тetraгидрофуран	51	58.1	13.7	33.7	35.1	-4.7
Тиофен	83	79	-4.4	53	51	-3.8
(+)-Лимонен	796	1196	50.2	548	588	7.3
(-)-Лимонен	796	1204	51.3	548	584	6.6
(+)-Камфен	477	700	46.7	305	340	11.5
(-)-Камфен	477	679	42.4	305	345	13.1
(+)-Ментол	3051	2984	-2.2	1374	1242	-9.6
(-)-Ментол	3051	3504	14.8	1374	1453	6.0

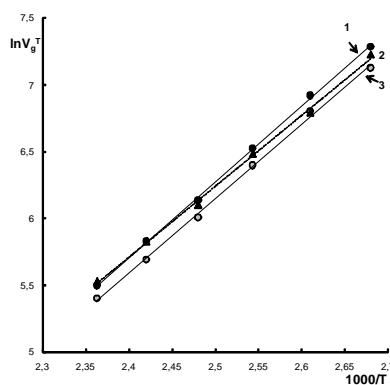


Рис. 1. Зависимости  $\ln V_g^T$  от обратной температуры на наполненной колонке с композиционным сорбентом "ПМС-100 – Ас-Тз-β-ЦД": 1 – (-)-ментол, 3 – (+)-ментол; 2 – (+)-ментол на колонке с ПМС-100.

Таблица 3. Величины  $\Delta U'$  и  $\Delta S'$  сорбатов, рассчитанные на основании уравнения (3) для колонок с ПМС-100 и «ПМС-100 – Ас-Tz- $\beta$ -ЦД»

Сорбат	ПМС-100		ПМС-100 – Ас-Tz- $\beta$ -ЦД		$-\Delta U^*$ , кДж/ моль	$-\Delta S^*$ , кДж/ моль·К
	$-\Delta U'$ , кДж/ моль	$-\Delta S'$ , кДж/ моль·К	$-\Delta U'$ , кДж/ моль	$-\Delta S'$ , кДж/ моль·К		
<i>n</i> -Гексан	26.2±1.5	43±4	26.7±0.3	44±1	-0.5±1.8	-1±5
<i>n</i> -Гептан	30.6±1.4	48±4	31.5±0.1	51±2	-0.9±1.5	-3±6
<i>n</i> -Октан	34.3±2.0	52±5	33.1±0.1	49±2	1.2±2.1	3±7
<i>n</i> -Нонан	36.9±1.8	54±4	37.0±0.1	53±4	-0.1±1.9	1±8
<i>n</i> -Декал	40.2±1.7	57±4	37.0±0.2	47±7	3.2±1.9	10±11
Циклогексан	25.9±1.0	38±3	25.0±0.1	34±1	0.9±1.1	4±4
Бензол	26.7±1.4	40±4	25.6±0.3	37±1	1.1±1.7	3±5
Толуол	31.0±0.7	46±2	27.9±0.2	36±1	3.1±0.9	10±3
Этилбензол	34.0±1.5	48±4	31.3±0.1	40±1	2.7±1.6	8±5
<i>o</i> -Ксилол	37.3±2.1	55±5	32.0±0.1	40±1	5.3±2.2	15±6
<i>m</i> -Ксилол	34.6±1.2	49±4	31.5±0.2	40±1	3.1±1.4	9±5
<i>n</i> -Ксилол	34.0±1.3	48±4	31.5±0.1	40±1	2.5±1.4	8±5
Этанол	21.5±1.2	40±4	29.1±2.4	61±7	-7.6±3.6	-21±11
Пропанол-1	26.2±1.3	47±3	28.2±0.5	52±2	-2.0±1.8	-5±5
Бутанол-1	31.3±1.9	52±5	31.0±0.2	53±1	0.3±2.1	-1±6
Пентанол-1	31.8±1.7	47±4	33.7±0.2	54±1	-1.9±1.9	-7±5
Пропанол-2	25.2±1.1	47±3	25.2±0.8	47±2	0±1.9	0±5
Метил-пропанол-1	28.3±1.7	47±4	29.2±0.3	50±1	-0.9±2.0	-3±5
Нитрометан	21.6±1.4	34±4	28.6±0.2	48±1	-7±1.6	-14±5
Пиридин	29.1±1.6	42±4	26.7±0.2	33±1	2.4±1.8	9±5
Бутанон-2	24.3±1.6	39±4	25.3±0.2	40±1	-1.0±1.8	-1±5
Тетрагидрофуран	25.2±1.2	38±3	25.3±0.2	38±1	-0.1±1.4	0±4
Тиофен	25.7±1.3	36±3	24.8±0.1	34±1	0.9±1.4	2±4
(+)-Лимонен	38.9±2.9	55±7	38.9±2.0	51±5	0±4.9	4±12
(-)-Лимонен	38.9±2.9	55±7	38.6±1.2	51±3	0.3±4.1	4±10
(+)-Камфен	35.5±3.1	50±8	36.3±0.1	49±1	-0.8±3.2	1±9
(-)-Камфен	35.5±3.1	50±8	36.2±0.1	48±1	-0.7±3.2	2±9
(+)-Ментол	44.4±1.0	59±3	46.4±2.5	65±7	-2.0±3.5	-6±10
(-)-Ментол	44.4±1.0	59±3	47.2±1.5	66±4	-2.8±2.4	-7±7

Очевидно, что величина и знак относительного изменения удерживания сорбатов  $\theta$  определяются изменениями энергетических и энтропийных вкладов в величину  $V_s^T$  за счет внесения в исходный малополярный линейный полидиметилсилоксан полярной макроциклической добавки Ас-Tz- $\beta$ -ЦД. Рассчитанные на основании линейных зависимостей  $\ln V_s^T - 1/T$  величины изменения внутренней энергии  $\Delta U'$  и энтропии  $\Delta S'$  при сорбции из газовой фазы для исходной полимерной и бинарной неподвижной фазы с макроциклом, а также

значения разностей этих величин  $\Delta U^* = \Delta(\Delta U')_{\text{и}}$  и  $\Delta S^* = \Delta(\Delta S')$  представлены в таблице 3.

Из представленных в таблицах 2-3 данных видно, что только для двух полярных сорбатов с малым объемом молекул (этанола и нитрометана) увеличение удерживания ( $\theta > 0$ ) происходит за счет комплексообразования с Ас-Тз-β-ЦД с помощью направленных электростатических взаимодействий. Для этих соединений образование комплексов «сорбат – макроцикл» происходит экзотермически ( $\Delta U^* \approx -7$  кДж/моль) и оно сопровождается понижением энтропии ( $\Delta S^* < 0$ ).

Для *n*-алканов (кроме октана), циклогексана, пиридина, бутанола-2, тетрагидрофурана, изомеров лимонена и камфена и (-)-ментола увеличение  $V_s^T$  ( $\theta > 0$ ) происходит в условиях практически атермического связывания «сорбат – макроцикл» ( $\Delta U^* \approx 0$ ), что позволяет сделать вывод о доминирующей роли энтропийного вклада ( $\Delta S^* > 0$ ) в увеличение удерживания. Для указанных соединений слабые ненаправленные ван-дер-ваальсовы взаимодействия "сорбат - макроцикл" компенсируются увеличением числа возможных конформаций молекул, агрегированных в кавитате, что обусловлено как наличием частично доступной полости макроцикла, так и, в большей степени, изменением структуры линейного полимера (уменьшением плотности) вблизи молекул макроцикла, имеющих форму усеченного конуса высотой 7.8 Å.

В случае *n*-алканолов C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, изоалканолов (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), тиюфена, (+)-ментола уменьшение удерживания ( $\theta < 0$ ) в условиях атермического связывания «сорбат – макроцикл» обусловлено более сильной локализацией их молекул в полости ( $\Delta S^* < 0$ ) по сравнению с другими сорбатами.

Слабо выраженное комплексообразование «гость – хозяин» для большинства исследуемых сорбатов в исследованной нами системе "ПМС-100 – Ас-Тз-β-ЦД" обусловлено, по-видимому, недостаточным сольвофобным эффектом у малополярной полимерной матрицы, а также экранированием полости макроцикла как объемными тозилными группами, так и молекулами длинноцепочечного полимера. Поэтому представляло интерес использовать в качестве полимерной матрицы сорбента полярный полимер с меньшей молекулярной массой.

Исследование сорбции на колонках с бинарным сорбентом «ПЭГ-400 – Ас-Тз-β-ЦД» показало, что величины  $V_s^T$  неполярных и малополярных органических соединений на колонке с ПЭГ-400 (табл. 4) вследствие сольвофобных взаимодействий существенно меньше, чем на колонке с ПМС-100 (табл. 2), тогда как для спиртов наблюдается противоположная закономерность. Добавка 10% масс. (0.016% мол.) Ас-Тз-β-ЦД к ПЭГ-400 приводит к уменьшению удерживания ( $\theta < 0$ ) *n*-алканов, ксилолов, тетрагидрофурана, камфенов, тогда как для остальных исследованных соединений удерживание либо изменяется мало (циклогексан, бензол, пентанол-1), либо увеличивается (100°C).

Наиболее заметное увеличение удерживания наблюдается для короткоцепочечных спиртов, диоксана, циклогексана, изомеров лимонена. Для этих соединений рост удерживания обусловлен экзотермическим тепловым эффектом комплексообразования в растворе полимера ( $\Delta U^* \approx -4 \div 7$  кДж/моль), сопровождающемся большим понижением энтропии при сорбции ( $\Delta S^* < 0$ ), что свидетельствует об их локализации в гидрофобной полости молекулы Ас-Тз-β-ЦД, табл.5.



Из сопоставления величин  $\Delta U^*$ , представленных в таблицах 3 и 5, характеризующих тепловой эффект ( $V, T=\text{const}$ ) процесса агрегации «сорбат – макроцикл» в полимерном растворе, видно, что при применении системы «ПЭГ-400 – Ас-Tz- $\beta$ -ЦД» для большего числа как неполярных, так и полярных сорбатов величины  $\Delta U^*$  слабо отрицательны (экзотермическое комплексообразование), тогда как для системы «ПМС-100 – Ас-Tz- $\beta$ -ЦД» этот эффект имел место только для таких полярных сорбатов, как этанол и нитрометан.

Таблица 4. Удельные объемы удерживания сорбатов на колонках с ПЭГ-400 и «ПЭГ-400 – Ас-Tz- $\beta$ -ЦД» и относительное изменение удерживания  $\theta$

Сорбат	80°C			100°C		
	$V_g^T$		$\theta$ %	$V_g^T$		$\theta$ %
	ПЭГ-400	ПЭГ-400 – Ас-Tz- $\beta$ -ЦД		ПЭГ-400	ПЭГ-400 – Ас-Tz- $\beta$ -ЦД	
<i>n</i> -Гексан	13.5	3.7	-72.6	7.9	2.6	-67.1
<i>n</i> -Гептан	26.0	8.9	-65.8	17.0	5.5	-67.8
<i>n</i> -Октан	46.5	14.6	-68.6	26.7	9.3	-65.2
<i>n</i> -Нонан	36.1	28.5	-21.0	19.0	17.6	-7.4
<i>n</i> -Декан	74	55	-25.7	33.2	31.9	-3.9
Бензол	45.2	54	19.5	26.2	26.8	2.3
Толуол	84	98	16.3	41.	45.3	10.0
Этилбензол	152	160	5.3	78	81	3.8
<i>o</i> -Ксилол	221	225	1.8	112	100	-10.7
<i>m</i> -Ксилол	170	168	-1.2	87	77	-11.5
<i>n</i> -Ксилол	161	164	1.8	83	72	-13.3
Циклогексан	21.5	22.9	6.5	15.9	15.8	-0.6
Пропанол-1	109	136	24.7	56	66	17.9
Бутанол-1	223	266	19.3	109	119	9.2
Пентанол-1	456	511	12.1	210	213	1.4
Пропанол-2	52	63	21.1	36	33.2	-7.8
Метилпропанол-1	146	184	26.0	74	87	17.6
Метилпропанол-2	42.0	52	24.8	27.3	29.1	6.6
Тетрагидрофуран	38.0	39.2	3.2	29.1	23.4	-19.6
Диоксан	124	150	21.0	70	78	11.4
Циклогексанон	619	623	0.6	267	311	16.5
(+)-Лимонен	244	252	3.3	109	129	18.3
(-)-Лимонен	244	249	2.0	109	128	17.4
(+)-Камфен	124	111	-10.5	79	67	-15.2
(-)-Камфен	124	114	-8.1	79	63	-20.3

Это свидетельствует о том, что при использовании ПЭГ-400 в качестве полимерной матрицы бинарного сорбента сольвофобные эффекты более сильно выражены, что способствует усилению комплексообразования «гость – хозяин» в полимерном растворе. Поэтому в отличие от сорбента «ПМС-100 – Ас-Tz- $\beta$ -ЦД» сорбент «ПЭГ-400 – Ас-Tz- $\beta$ -ЦД» обладает заметной энантиоселективностью по отношению к малополярным энантиомерам с циклическим (лимонены) и бициклическим (камфены) строением молекул. Энантиоселективность наблюдается как в условиях повышения удерживания (лимонены, рис. 2,  $\alpha_{+/-}=1.05$ , 140°C), так и его понижения (камфены, рис 3,  $\alpha_{+/-}=1.04$ , 100°C).

Таблица 5. Величины  $\Delta U'$  и  $\Delta S'$  при сорбции на колонках с ПЭГ-400 и бинарной неподвижной фазой «ПЭГ-400 – Ас-Tz- $\beta$ -ЦД»

Сорбат	ПЭГ-400		ПЭГ-400 – Ас-Tz- $\beta$ -ЦД		$-\Delta U^*$ , кДж/ моль	$-\Delta S^*$ , кДж/ моль·К
	$-\Delta U'$ , кДж/ моль	$-\Delta S'$ , кДж/ моль·К	$-\Delta U'$ , кДж/ моль	$-\Delta S'$ , кДж/ моль·К		
<i>n</i> -Гексан	27.2±1.7	56±4	21.3±2.3	50±6	5.9±4.0	6±10
<i>n</i> -Гептан	24.4±1.0	42±3	27.2±2.0	59±6	-2.9±3.0	-17±9
<i>n</i> -Октан	27.5±1.6	46±4	24.8±1.6	48±4	2.7±3.2	-2±8
<i>n</i> -Нонан	36.8±1.8	75±6	29.0±1.5	54±4	7.8±3.3	21±10
<i>n</i> -Декан	37.8±1.8	72±5	30.7±2.1	54±5	7.1±3.9	18±10
Циклогексан	18.2±1.2	26±3	20.8±1.0	33±3	-2.6±2.2	-7±6
Бензол	27.1±2.7	45±6	27.6±2.0	46±5	-0.5±4.7	-1±11
Толуол	29.1±3.6	46±10	33.6±2.3	58±6	-4.5±5.9	-12±16
Этилбензол	35.7±0.8	59±2	36.2±2.4	61±6	-0.5±3.2	-3±8
<i>o</i> -Ксилол	37.1±0.8	60±2	37.4±2.4	61±6	-0.3±3.2	-1±8
<i>m</i> -Ксилол	35.8±1.7	59±4	36.7±2.4	62±6	-0.9±4.1	-3±10
<i>n</i> -Ксилол	35.7±0.7	59±2	36.5±2.8	61±7	-0.8±3.5	-3±9
Пропанол-1	34.1±2.6	57±7	38.9±0.8	69±2	-4.8±3.4	-12±9
Бутанол-1	41.2±1.5	72±4	43.4±1.4	76±4	-2.2±2.9	-4±8
Пентанол-1	44.7±2.6	76±7	45.8±1.2	78±3	-1.1±3.8	-2±10
Пропанол-2	27.5±1.9	45±5	33.3±3.3	60±8	-5.8±3.8	-15±13
Метилпропанол-1	35.0±3.5	58±9	42.3±2.2	76±6	-7.2±5.7	-17±15
Метилпропанол-2	24.2±2.7	37±7	30.5±2.2	53±6	-6.3±4.9	-16±13
Тетрагидрофуран	18.4±2.6	22±7	19.1±2.7	37±7	-0.7±5.3	-15±14
Диоксан	29.5±2.3	43±6	34.4±1.8	56±5	-4.9±4.1	-13±11
Циклогексанон	39.5±1.5	59±4	38.2±1.3	55±3	1.3±2.8	4±7
(+)-Лимонен	36.1±2.2	57±5	37.1±0.9	59±2	-0.9±3.1	-2±7
(-)-Лимонен	36.1±2.2	57±5	34.9±1.6	53±4	1.2±3.8	4±9
(+)-Камфен	24.9±1.9	31±4	29.7±1.2	45±3	-4.9±3.1	-14±7
(-)-Камфен	24.9±1.9	31±4	31.1±1.4	49±4	-6.3±3.3	-18±8

Таким образом, нами впервые в качестве компонента смешанного полимерного сорбента для ГЖХ использовано бифункциональное производное  $\beta$ -циклодекстрина – гептакис-(2,3-*O*-диацетил-6-*O*-тозил)- $\beta$ -циклодекстрин (Ас-Tz- $\beta$ -ЦД). Показано, что сорбент на основе полидиметисилоксана и Ас-Tz- $\beta$ -ЦД обладает высокой энантиоселективностью по отношению к оптическим изомерам полярного ментола, тогда как энантиоселективность по отношению к терпеновым углеводородам (лимонены, камфены) практически отсутствует. Бинарный сорбент на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ-400) и Ас-Tz- $\beta$ -ЦД, напротив, показал выраженные энантиоселективные свойства по отношению к оптическим изомерам лимонена и камфена.

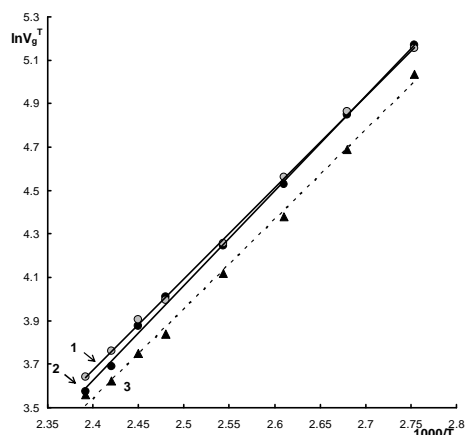


Рис. 2. Зависимости  $\ln V_g^T$  от обратной температуры на наполненной колонке с композиционным сорбентом «ПЭГ-400 – Ас-Тз-β-ЦД»: 1 – (+)-лимонен, 2 – (-)-лимонен; 3 – (±)- лимонен на колонке с ПЭГ-400.

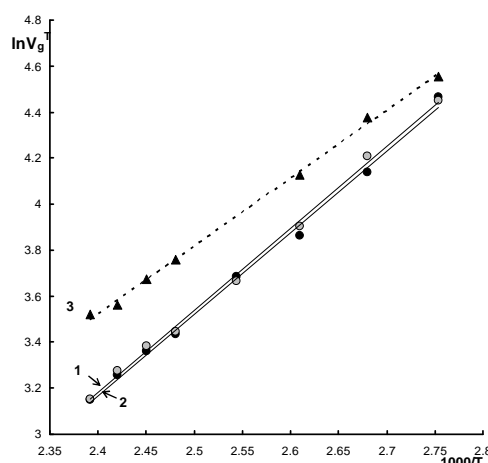


Рис. 3. Зависимости  $\ln V_g^T$  от обратной температуры на наполненной колонке с композиционным сорбентом «ПЭГ-400 – Ас-Тз-β-ЦД»: 1 – (+)-камфен, 2 – (-)-камфен; 3 – (±)- камфен на колонке с ПЭГ-400.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках гранта № 13-03-01197/13.*

### Список литературы

- Schurig V. Chiral separations using gas chromatography // Trends in analytical chemistry. 2002. V. 21. No 9+10. pp. 647-661.
- Schurig V. Separation of enantiomers by gas chromatography // J. of Chromatography A. 2001. V. 906. pp. 275-299.
- Schurig V. Practice and theory of enantioselective complexation gas chromatography // J. of Chromatography A. 2002. V.965. pp. 315-356.
- Juvancz Z. The role of cyclodextrins in chiral selective chromatography // Trends in analytical chemistry. 2002. V. 21. No 5. pp. 379-388.
- Shitangkoona A., Yanchindaa J., Shiowatana J. Thermodynamic study on the gas chromatographic separation of the enantiomers of aromatic alcohols using heptakis(2,3-di-O-methyl-6-O-tret-butyl dimethylsilyl)-β-cyclodextrin as a stationary phase // J. Chromatogr. A. 2004. V.1049. pp.223-226.
- Suhua Qi, Ping Ai, Cenyi Wan et al. The characteristics of a mixed stationary phase containing Permethylyated-b-CD and Perpentylated-b-CD in gas chromatography //

- Separation and Purification Technology. 2006. V. 48. pp. 310-313.
7. Tisse S., Peulon-Agasse V., Cardina P. et al. Capillary gas chromatographic properties of three new mono-esterpermethyated  $\beta$ -cyclodextrin derivatives // *Anal. chim. acta*. 2006. V. 560. pp.207-217.
8. Takahisa E., Engel K.-H. 2,3-Di-O-methoxymethyl-6-O-tert-butyldimethylsilyl- $\gamma$ -cyclodextrin: a new class of cyclodextrin derivatives for gas chromatographic separation of enantiomers // *J. Chromatogr. A*. 2005. V. 1063. pp. 181-192.
9. Беляков Л.А., Варварин А.М., Хора А.В. Адсорбционная и химическая иммобилизация  $\beta$ -циклодекстрина на поверхности дисперсионных кремнеземов // *Укр. хим. журн.* 2006. Т. 72. № 3. С. 30-35.
10. Карцова Л.А., Макаров А.А., Попова А.М. Количественная оценка взаимодействий органических соединений с 18-членными краун-эфирами и  $\beta$ -циклодекстрином компонентами неподвижных фаз для газовой хроматографии // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62. № 3. С. 270-276.
11. Jaiver Osorio Grisales, Pablo J. Lebed, Sonia Keunchkarian et al. Permethyated  $\beta$ -cyclodextrin in liquid poly(oxyethylene) as a stationary phase for capillary gas chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. pp. 6844-6851.
12. Asztemborska M., Bielejewska A., Duszczak K., Sybilska D. Comparative study on camphor enantiomers behavior under the conditions of gas-liquid chromatography and reversed-phase high-performance liquid chromatography systems modified with  $\alpha$ - and  $\beta$ -cyclodextrins // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 874. pp. 73-80.
13. Asztemborska M., Nowakowski R., Sybilska D. Separation ability and stoichiometry of cyclodextrin complexes // *J. Chromatogr. A*. 2000. Vol. 902. P.381–387.
14. Asztemborska M., Sybilska D., Nowakowski R., Perez G. Chiral recognition ability of  $\alpha$ -cyclodextrin with regard to some monoterpenoids under gas-liquid chromatographic conditions // *J. Chromatogr. A*. 2003. V. 1010. pp. 233-242.
15. Skorka M., Asztemborska M., Zukowski J. Thermodynamic studies of complexation and enantio-recognition processes of monoterpenoids by  $\alpha$ - and  $\beta$ -cyclodextrin in gas chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2005. V. 1078. pp. 136-143.
16. Платонов В.И., Кураева Ю.Г., Казуров Д.М. и др. Сорбционные свойства смешанной стационарной фазы «полидиметилсилоксан-перметилированный  $\beta$ -циклодекстрин» в условиях газовой хроматографии // *Вестник СамГУ*. 2012. №3/1 (94). С. 164-172.
17. Онучак Л.А., Платонов В.И., Кураева Ю.Г. Термодинамические характеристики сорбции органических соединений бинарной неподвижной фазой «полидиметилсилоксан – перметилированный  $\beta$ -циклодекстрин» по данным газовой хроматографии // *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. №5. С. 879-883
18. Онучак Л.А., Кураева Ю.Г., Платонов В.И., Чванов В.О. Газохроматографическое исследование сорбционных свойств смешанной полимерной фазы, содержащей ацетилованный  $\beta$ -циклодекстрин. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т.12. Вып. 3. С. 345-354.
19. Жданов Ю.А., Дорофеенко Г.Н., Корольченко Г.А., Богданова Г.В. Практикум по химии углеводов. М.: Росвузиздат. 1963. 120 с.
20. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: Издательство «Транслит», 2009. 528 с.
21. Колб Б. Газовая хроматография с примерами и иллюстрациями. Самара: Издательство «Самарский университет», 2007. 243 с.
21. Сид Дж.В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 480 с.

## References

- Schurig V. Chiral separations using gas chromatography, *Trends in analytical chemistry*, 2002, V. 21, No 9+10, pp. 647-661.
- Schurig V. Separation of enantiomers by gas chromatography. *J. of Chromatography A*, 2001, V. 906, pp. 275-299.
- Schurig V. Practice and theory of enantioselective complexation gas chromatography, *J. of Chromatography A*, 2002, V. 965, pp. 315-356.
- Juvancz Z. The role of cyclodextrins in chiral selective chromatography, *Trends in*

analytical chemistry, 2002, V. 21, No 5, pp. 379-388.

5. Shitangkoona A., Yanchindaa J., Shiowatana J. Thermodynamic study on the gas chromatographic separation of the enantiomers of aromatic alcohols using heptakis(2,3-di-O-methyl-6-O-tert-butyl-dimethylsilyl)- $\beta$ -cyclodextrin as a stationary phase, *J. Chromatogr. A*, 2004, V. 1049, pp. 223-226.

6. Suhua Qi, Ping Ai, Cenyi Wang et al. The characteristics of a mixed stationary phase containing Permethyated- $\beta$ -CD and Perpentylated- $\beta$ -CD in gas chromatography, *Separation and Purification Technology*, 2006, V. 48, pp. 310-313.

7. Tisse S., Peulon-Agasse V., Cardina P., Bouillon J.-P., Combret J.-C.. Capillary gas chromatographic properties of three new mono-esterpermethylated  $\beta$ -cyclodextrin derivatives, *Anal. chim. Acta*, 2006, V. 560, pp. 207-217.

8. Takahisa E., Engel K.-H. 2,3-Di-O-methoxymethyl-6-O-tert-butyl-dimethylsilyl- $\gamma$ -cyclodextrin: a new class of cyclodextrin derivatives for gas chromatographic separation of enantiomers. *J. Chromatogr. A*, 2005, vol. 1063, pp.181-192.

9. Belyakov L.A., Varvarin A.M., Khora A.V. Adsorbtsionnaya i khimicheskaya immobilizatsiya  $\beta$ -tsiklodekstrina na poverkhnosti dispersionnykh kremnezemov [Adsorption and chemical immobilization of  $\beta$ -cyclodextrin on the surface of silica dispersion], *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*, 2006, V. 72, No 3, pp. 30-35.

10. Kartsova L.A., Makarov A.A., Popova A.M. Quantitative evaluation of interactions of organic compounds with 18-crown ethers and  $\beta$ -cyclodextrin as components of stationary phases for gas chromatography, *J. analyt. chemistry*, 2007, V. 62, No 3, pp. 270-276.

11. Grisales J.O., Lebed P.J., Keunchkarian S. et al. Permethyated  $\beta$ -cyclodextrin in liquid poly(oxyethylene) as a stationary phase for capillary gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, 2009, V. 1216, pp. 6844-6851.

12. Asztemborska M., Bielejewska A., Duszczyk K. et al. Comparative study on camphor enantiomers behavior under the conditions of gas-liquid chromatography and reversed-phase high-performance liquid chromatography systems modified with  $\alpha$ - and  $\beta$ -cyclodextrins, *J. Chromatogr. A*, 2000, V. 874, pp. 73-80.

13. Asztemborska M., Nowakowski R., Sybilska D. Separation ability and stoichiometry of cyclodextrin complexes, *J. Chromatogr. A*, 2000, V. 902, pp. 381-387.

14. Asztemborska M., Sybilska D., Nowakowski R., Perez G. Chiral recognition ability of  $\alpha$ -cyclodextrin with regard to some monoterpenoids under gas-liquid chromatographic conditions, *J. Chromatogr. A*, 2003, V. 1010, pp. 233-242.

15. Skorka M., Asztemborska M., Zukowski J. Thermodynamic studies of complexation and enantio-recognition processes of monoterpenoids by  $\alpha$ - and  $\beta$ -cyclodextrin in gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, 2005, V. 1078, pp.136-143.

16. Platonov V.I., Kuraeva Yu.G., Kazurov D.M. et al. Sorbtsionnye svoistva smeshanoi stacionarnoi fazy «polidimetilsiloksan - permethylirovannyy  $\beta$ -tsiklodekstrin» v usloviyakh gazovoi khromatografii (Sorption properties of mixed stationary phase «polydimethylsiloxane - permethylated  $\beta$ -cyclodextrin» in a gas chromatography), *Vestnik SamGU*, 2012, No 3/1 (94), pp. 164-172.

17. Onuchak L.A., Platonov V.I., Kuraeva Yu.G. Thermodynamics of the adsorption of volatile organic compounds in a binary polydimethylsiloxane-permethylated  $\beta$ -cyclodextrin stationary phase, as measured by gas chromatography, *Russian journal of physical chemistry A*, 2013, V. 87, No 5, pp. 861-864.

18. Onuchak L.A., Kuraeva Yu.G., Platonov V.I., Chvanov V.O. Gazokhromatograficheskoe issledovanie sorbtsionnykh svoistv smeshanoi polimernoi fazy, soderzhashchei atsetilirovannyy  $\beta$ -tsiklodekstrin [Gas chromatographic study of the sorption properties of the polymer mixed phase comprising an acetylated  $\beta$ -cyclodextrin], *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, V. 12, No 3, pp. 345-354.

19. Zhdanov Yu.A., Dorofeenko G.N., Korol'chenko G.A., Bogdanova G.V. *Praktikum po khimii uglevodovov*, M.: Rosvuzizdat, 1963, 120 p.

20. Yashin Ya.I., Yashin E.Ya., Yashin A.Ya. *Gazovaya khromatografiya*, M.: Izdatel'stvo «TransLit», 2009, 528 p.

21. Kolb B. *Gazovaya khromatografiya s primerami i illyustratsiyami* – Samara: Izdatel'stvo «Samarskii universitet», 2007, 243 p.

21. Stid Dzh.V., Etvud Dzh. L. *Supramolekulyarnaya khimiya*. M.: IKTs «Akademkniga», 2007, 480 p.

---

**Кураева Юлия Геннадьевна** – к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии и хроматографии Самарского государственного университета, Самара

**Онучак Людмила Артемовна** – д.х.н., профессор, зав.кафедрой физической химии и хроматографии Самарского государственного университета, Самара

**Воронина Екатерина Юрьевна** – магистрант кафедры физической химии и хроматографии Самарского государственного университета, Самара

**Белюсова Зоя Петровна** – к.х.н., доцент кафедры органической, биорганической и медицинской химии Самарского государственного университета, Самара

**Kuraeva Yuliya G.** – Ph.D. (Chemistry), Samara State University, Samara, [kuraeva81@mail.ru](mailto:kuraeva81@mail.ru)

**Onuchak Lyudmila A.** – Dr.Sci. (Chemistry), professor, Samara State University, Samara

**Voronina Ekaterina Yu.** – student, Samara State University, Samara

**Belousova Zoya P.** - Ph.D. (Chemistry), Samara State University, Samara