



УДК 543.544.43

Термодинамические аспекты сорбции и разделения энантиомеров некоторых монотерпенов на капиллярной колонке β -DEX 120

Евдокимова М.А.¹, Онучак Л.А.¹, Кураева Ю.Г.¹, Платонов В.И.²¹ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет», Самара²ФГАОУ ВО «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)», Самара

Поступила в редакцию 29.12.2014 г.

В интервале температур 80-140°C для оптических изомеров монотерпенов (лимонена, камфена, α -пинена, ментола) определены факторы удерживания на капиллярных колонках типа WCOT с неподвижными фазами на основе полидифенилдиметилсилоксана с добавкой 20 % перметилированного β -циклодекстрина (колонка β -DEX 120) и без добавки (колонка DB-35ms). Определены термодинамические характеристики сорбции монотерпенов из газовой фазы и комплексообразования "гость - хозяин" в полимерном растворе. Дано термодинамическое обоснование энантиоселективности и ее температурной зависимости. Рассчитаны температуры компенсации, выше которых происходит обращение выхода энантиомеров.

Ключевые слова: хиральная газовая хроматография, капиллярные колонки, терпены, термодинамика сорбции, комплексообразование «гость-хозяин», разделение энантиомеров

Thermodynamic aspects of adsorption and separation of the enantiomers of some monoterpenes on a capillary column β -DEX 120

Evdokimova M.A.¹, Onuchak L.A.¹, Kuraeva Yu.G.¹, Platonov V.I.²¹Samara State University, Samara²Samara State Aerospace University, Samara

The object of the research was capillary column WCOT (β -DEX 120) consisting of polydiphenyldimethylsiloxane (PPMS, 35%-phenyl, 65%-methyl) with 20% additive permethylated β -cyclodextrin (Me- β -CD) and capillary column DB-35ms with pure PPMS. The aim of the work was studying the thermodynamic characteristics of sorption and "host-guest" complexation in the polymeric stationary phase of β -DEX 120 for monoterpenes C₁₀H₁₆ ((\pm)-limonene, (\pm)- α -pinene, (\pm)-camphene, (\pm)-menthol).

Retention factors have been observed for some enantiomers of monoterpenes (limonene, camphene, α -pinene, menthol) for two capillary columns (WCOT) with stationary phases consisting of polydiphenyldimethylsiloxane with additive permethylated β -cyclodextrin (column β -DEX)120 and no chiral additive (DB-35ms) at a temperature range of 80-1400 by capillary gas chromatography. Energetic and entropy contribution in retention, thermodynamic parameters of «host-guest» complexation between monoterpenes and macromolecular in stationary phase of β -DEX 120 were calculated.

Results of the work: by adding in medium polar polymer PPMS 20% mass Me- β -CD, the retention of monoterpenes grows, as internal energy is increased because of "host-guest" complexation. The ratio of this increase changes from -8 kJ (limonenes) to -16kJ (menthols). Under the assumption 1:1 stoichiometry of complexes, we calculated the constant of complexation that increases in the sequence: limonenes-pinenes-

camphenes-menthols. Enthalpy of the exothermic process (+)-isomers of hydrocarbons C₁₀H₁₆ and (-)-isomers of menthol is higher (in absolute) than in the case of enantiomers with the opposite sign of optical rotation that provides for DEX 120 moderately expressed enantioselective properties.

In this paper, we submitted a thermodynamic analysis of reasons that lead to a reduction of enantioselectivity with increasing temperature and calculated temperature compensation T_{com} at which optical isomers eluted from the column at the same time. Results of this paper have important value for the development of supramolecular chemistry and the design of analytical methods of separation and determination of the enantiomers in natural and synthetic mixtures.

Revealed that adding macrocycle in polymer leads to an increase in retention because of exothermic contribution in heat of sorption that is due to "host-guest" complexation in stationary phase. Thermodynamic characteristics of complexation for monoterpenes were calculated in PPMS solution. Constant of complexation and enthalpy of this process increase in the row limonenes-pinenes-camphenes-menthols. Enthalpy and entropy contribution in enantioselectivity of column DEX 120 in relation to the optical isomers of monoterpenes T_{com} have calculated, at which this two contribution compensate each other.

Keywords: chiral gas chromatography, capillary columns, terpenes, thermodynamics of adsorption, complexation "host-guest", separation of enantiomers.

Введение

Разделение оптических изомеров имеет принципиальное значение для теоретической органической химии и фармации, а контроль оптической чистоты производимых лекарственных средств в настоящее время законодательно введен во всех промышленно развитых странах [1]. Для разделения и идентификации оптических изомеров летучих органических соединений в настоящее время широко используют хиральную газовую хроматографию на капиллярных колонках типа WCOT (wall coated open tubular columns). Коммерческие капиллярные колонки этого типа, как правило, изготавливают с использованием производных циклодекстринов, растворенных в полимерной матрице или привитых к полимерной цепи [2-7]. Образование комплексов включения «сорбат-макроцикл» происходит селективно для пары разделяемых энантиомеров, что обеспечивает их разделение в условиях газовой хроматографии [8-11]. Терпены – это природные углеводороды и их кислородсодержащие производные, углеродный скелет которых построен из двух и более звеньев изопрена [12]. Монотерпены, образованные сочетанием двух изопреновых фрагментов, наиболее распространены в растениях. Многие из них применяются в медицине или служат исходными продуктами для синтеза лекарственных средств. Большинство синтетических монотерпенов, используемых для изготовления лекарств, являются энантиомерами. Известно, что фармакологические свойства и даже запах энантиомеров, могут различаться. Так, например, (R)-(+)-лимонену присущ апельсиновый аромат, тогда как (S)-(-)-лимонену – лимонный аромат [13].

Целью работы являлось экспериментальное изучение закономерностей сорбции из газовой фазы оптических изомеров некоторых монотерпенов (камфена, лимонена, α -пинена и ментола) бинарной неподвижной фазой на основе полидифенилдиметилсилоксана и перметилированного β -циклодекстрина и ее энантиоселективных свойств в условиях капиллярной газо-жидкостной хроматографии.

Теоретическая часть

Основные соотношения. Фактор удерживания k сорбата связан с его константой распределения $K_C = \lim_{C_L, C_G \rightarrow 0} (C_L/C_G)$ уравнением:

$$k = K_C / \beta, \quad (1)$$

β – фазовое отношение:

$$\beta = V_0 / V_S, \quad (2)$$

где V_0 – свободный объем колонки (объем подвижной фазы), V_S – объем неподвижной фазы.

В работе [14] показано, что стандартные дифференциальные молярные изменения внутренней энергии и энтропии при сорбции из газовой фазы при условиях $V, T = \text{const}$ в небольшом интервале температур связаны с константой распределения соотношением:

$$\ln K_C = -\frac{\Delta \bar{U}^0}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}^0}{R} + 1, \quad (3)$$

где $\Delta \bar{U}^0$ и $\Delta \bar{S}^0$ соответствуют изменению данных функций при переходе сорбата из газовой фазы со стандартной молярной концентрацией $C_G = 1$ в состояние бесконечно разбавленного раствора в неподвижной фазе со стандартной молярной концентрацией $C_L = 1$ (в расчете на 1 моль сорбированного вещества).

Подставляя (3) в уравнение (1), получим

$$\ln k = -\frac{\Delta \bar{U}^0}{RT} + A, \quad (4)$$

где A – энтропийное слагаемое:

$$A = \frac{\Delta \bar{S}^0}{R} - \ln \beta + 1 \quad (5)$$

Так для процессов в конденсированной фазе $\Delta G \cong \Delta F$ и $\Delta H \cong \Delta U$, то энтальпийная составляющая энергии Гиббса процесса комплексообразования в растворе полимера:

$$\Delta H^* = \Delta(\Delta \bar{U}^0) = \Delta \bar{U}^0_{\beta\text{-DEX120}} - \Delta \bar{U}^0_{\text{DB-35ms}} \quad (6)$$

Константа связывания (комплексообразования) «сорбат-макроцикл» K_I стехиометрического состава 1:1 (в предположении неизменности структуры полимерного растворителя в присутствии растворенных веществ) рассчитывается с использованием известного уравнения [9, 15, 16]:

$$K_C = K_C^0 (1 + K_I C_{CD}), \quad (7)$$

где K_C, K_C^0 – константы распределения сорбата на колонке с комплексообразователем и без него, соответственно; C_{CD} – концентрация Ме- β -ЦД в полимере (моль/л) при температуре исследования.

С учетом уравнения (1), получим:

$$k = k^0 (1 + K_I C_{CD}) \beta^0 / \beta, \quad (8)$$

Если принять, что коэффициенты линейного расширения неподвижных фаз в капиллярных колонках с комплексообразователем в составе полимерной фазы и без него близки, то при одинаковых геометрических размерах этих колонок (l, d_c), толщине пленок неподвижной фазы (d_f) и температуре:

$$\beta^0 / \beta \cong 1, \quad (9)$$

и тогда

$$k \cong k^0 (1 + K_I C_{CD}). \quad (10)$$

Уравнение (10) позволяет оценить константу комплексообразования «сорбат-макроцикл» при известных значениях молярной концентрации Ме-β-ЦД в растворе при температуре исследования T_c .

Изменение энергии Гиббса при образовании комплекса состава 1:1 можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta G^* = -RT \ln K_1, \quad (11)$$

а изменение энтропии ΔS^* этого процесса по уравнению:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*. \quad (12)$$

Фактор разделения энантиомеров рассчитывали по уравнению:

$$\alpha_{I/II} = \frac{k_I}{k_{II}} = \frac{t'_{R,I}}{t'_{R,II}}, \quad (13)$$

где t'_R - их приведенное время удерживания, ($k_I > k_{II}$).

Температурная зависимость фактора разделения энантиомеров с использованием уравнений (4) и (5) описывается уравнением [17]:

$$\ln \alpha_{I/II} = -\frac{\Delta(\Delta\bar{U}^0)_{I,II}}{RT} + \frac{\Delta(\Delta\bar{S}^0)_{I,II}}{R} \quad (14)$$

где $\Delta(\Delta\bar{U}^0)_{I,II} = \bar{U}_I^0 - \bar{U}_{II}^0$ и $\Delta(\Delta\bar{S}^0)_{I,II} = \bar{S}_I^0 - \bar{S}_{II}^0$ - разности изменений внутренней энергии и энтропии сорбции оптических изомеров I и II (изомер I элюируется из колонки после изомера II).

Температуру энтальпийно-энтропийной компенсации T_{com} , выше которой может произойти изменение порядка выхода энантиомеров, можно рассчитать из соотношения:

$$\frac{\Delta(\Delta\bar{U}^0)_{I,II}}{RT_{com}} = \frac{\Delta(\Delta\bar{S}^0)_{I,II}}{R}. \quad (15)$$

Эксперимент

Объектами исследования являлись оптические изомеры монотерпенов: (±)-лимонен ([(4R)-1-метил-4-(пропен-1-ил-2)циклогексен] и [(4S)-1-метил-4-(пропен-1-ил-2)циклогексен]), (±)-камфен ([(1R,4S)-2,2-диметил-3-метиленил-бицикло[2.2.1]гептан] и [(1S,4R)-2,2-диметил-3-метиленил-бицикло[2.2.1]гептан]), (±)-α-пинен ([(1R,5R)-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен] и [(1S,5S)-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен]), (±)-ментол ([(1R)-(2-изопропил)-(2S)-метил-(5R)-циклогексанол] и [(1S)-(2-изопропил)-(2R)-метил-(5S)-циклогексанол]), фирма-производитель Sigma Aldrich.

В работе использованы 2 капиллярные колонки из плавленного кварца типа WCOT. Колонка №1: β-DEX 120 (Supelco, США), длиной $l=30$ м и диаметром $d_c=0,25$ мм, бинарная неподвижная фаза содержит 20% масс. гептакис(2,3,6-три-О-метил)-β-циклодекстрин (Ме-β-ЦД), растворенного в полидифенилдиметилсилоксане (ПФМС, 65%-метил и 35%-фенил), толщина пленки $d_f=0,25$ мкм. Колонка №2: DB-35ms (AgilentJ&W, США) длиной $l=30$ м и диаметром $d_c=0,25$ мм, неподвижная жидкая фаза – полидифенилдиметилсилоксан (ПФМС, 65%-метил и 35%-фенил), толщина пленки $d_f=0,25$ мкм.

Эксперимент проводили с использованием газового хроматографа HP 5890 series II с пламенно-ионизационным детектором. Температура колонки варьировалась от 80 до 140°C. Газ-носитель – водород. Его линейная скорость u_0 на

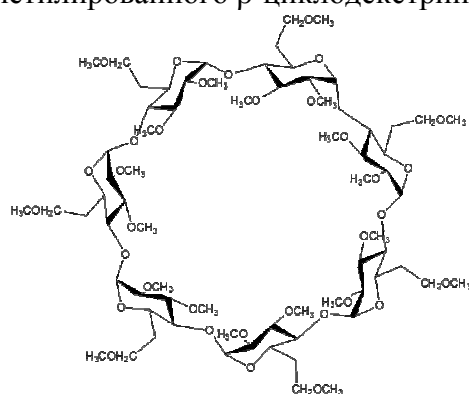
выходе из колонки не превышала 16 см/с. Давление газа-носителя на входе в колонку $P_i = 1,6 \cdot 10^5$ Па. Ввод проб осуществлялся с делением потока 1:40. Температура испарителя 150 °С. В изотермическом режиме с интервалом температур 20°С определяли времена удерживания сорбата t_R и несорбирующегося вещества t_M . Фактор удерживания k рассчитывали по уравнению:

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (16)$$

Температурную зависимость плотности полимерной фазы (ПФМС) брали из литературных данных [18]. Плотность бинарной неподвижной фазы рассчитывали исходя из рентгеновской плотности идеально построенного кристалла Ме-β-ЦД (1,2708 г/см³) [19]. При этом допускали, что при смешении полимера с Ме-β-ЦД не происходит изменение объема. С учетом этих данных определили концентрацию макроцикла в растворе неподвижной фазы: $C_{CD} = 0,150$ моль/л (80°С) и $C_{CD} = 0,149$ моль/л (120°С).

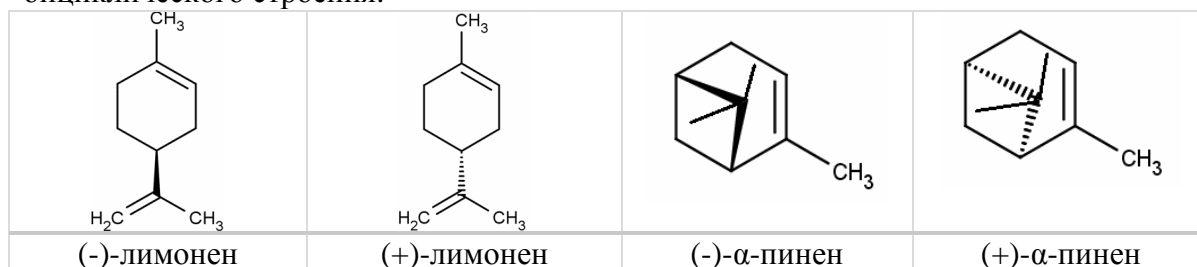
Обсуждение результатов

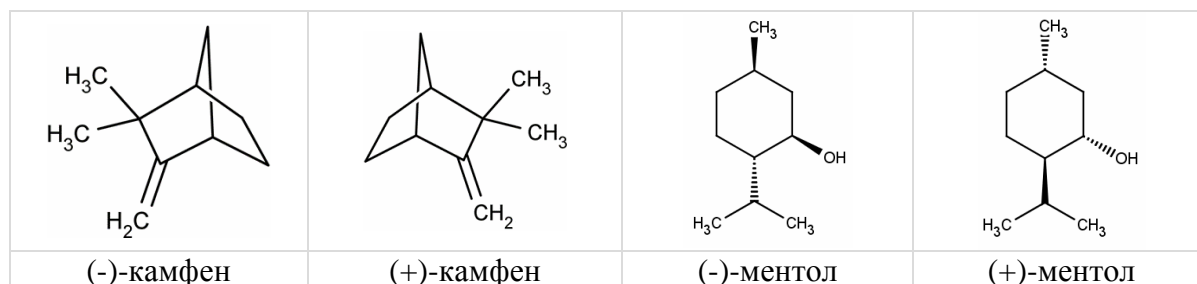
Термодинамические характеристики сорбции и комплексообразования энантиомеров монотерпенов в условиях капиллярной газо-жидкостной хроматографии изучались с использованием коммерческой капиллярной колонки β-DEX 120 с бинарной неподвижной фазой на основе среднеполярного полидифенилдиметилсилоксана (ПФМС) $\text{HO}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_m[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$ с добавкой (20% масс.) перметилированного β-циклодекстрина (Ме-β-ЦД):



Ме-β-ЦД является производным β-циклодекстрина, в котором водород 21 гидроксигруппы замещен на метильный радикал. Макромолекула состоит из 7 остатков D-(+)-глюкопиранозы, соединенных 1,4-гликозидными связями, и имеет форму усеченного конуса или тора [20]. Объем полости Ме-β-ЦД, рассчитанный с помощью комплекса компьютерных программ *ToposPro*, составил $V_m = 370 \text{ \AA}^3$ [21].

Объектами исследования являлись монотерпены моноциклического и бициклического строения:





Физико-химические свойства исследуемых соединений: брутто-формула, молекулярная масса M_r , поляризуемость α , дипольный момент μ , объем молекул V_m , температура кипения t_b , °C представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства исследуемых веществ*

№	Сорбат	Брутто-формула	M_r , г/моль	α , Å^3	μ , D	V_m , Å^3	t_b , °C [22]
1	(±)-лимонены	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	18.0	0.33	238	178
2	(±)- α -пинены	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	17.4	0.12	217	156
3	(±)-камфены	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	17.4	0.26	233	160
4	(±)-ментолы	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	156	19.0	1.55	258	212

*значения α и μ рассчитаны в программе SPARTAN'10, объемы молекул рассчитывали методом полиэдров Вороного-Дирихле с помощью комплекса программ *TorusPro* [21].

На колонке β -DEX120 порядок выхода исследуемых соединений следующий: α -пинены \rightarrow камфены \rightarrow лимонены \rightarrow ментолы, что совпадает с порядком выхода исследуемых монотерпенов на колонке DB-35ms с исходной полимерной матрицей. Порядок выхода соответствует увеличению температур кипения и объема молекул исследуемых сорбатов (табл. 1). При этом факторы удерживания исследуемых монотерпенов на колонке β -DEX 120 выше, чем на колонке DB-35ms, рис. 1.

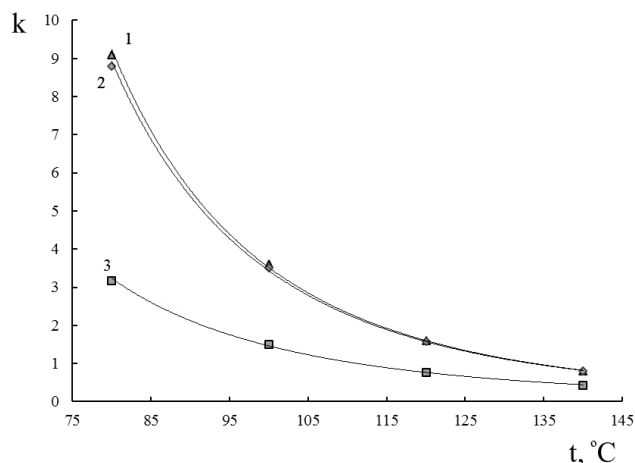


Рис. 1. Зависимости фактора удерживания k от температуры: 1 – (+)- α -пинен, 2 – (-)- α -пинен (колонка β -DEX 120), 3 – (±)- α -пинены (колонка DB-35ms)

Увеличение факторов удерживания энантиомеров за счет внесения в жидкий полимер добавки Me- β -ЦД происходит селективно, что обеспечивает их разделение в условиях газовой хроматографии.

На рис. 2 представлены хроматограммы смеси рацематов α -пинена или лимонена, а также смесь изомеров камфена, полученные в изотермических условиях при 80°C на колонке β -DEX 120.

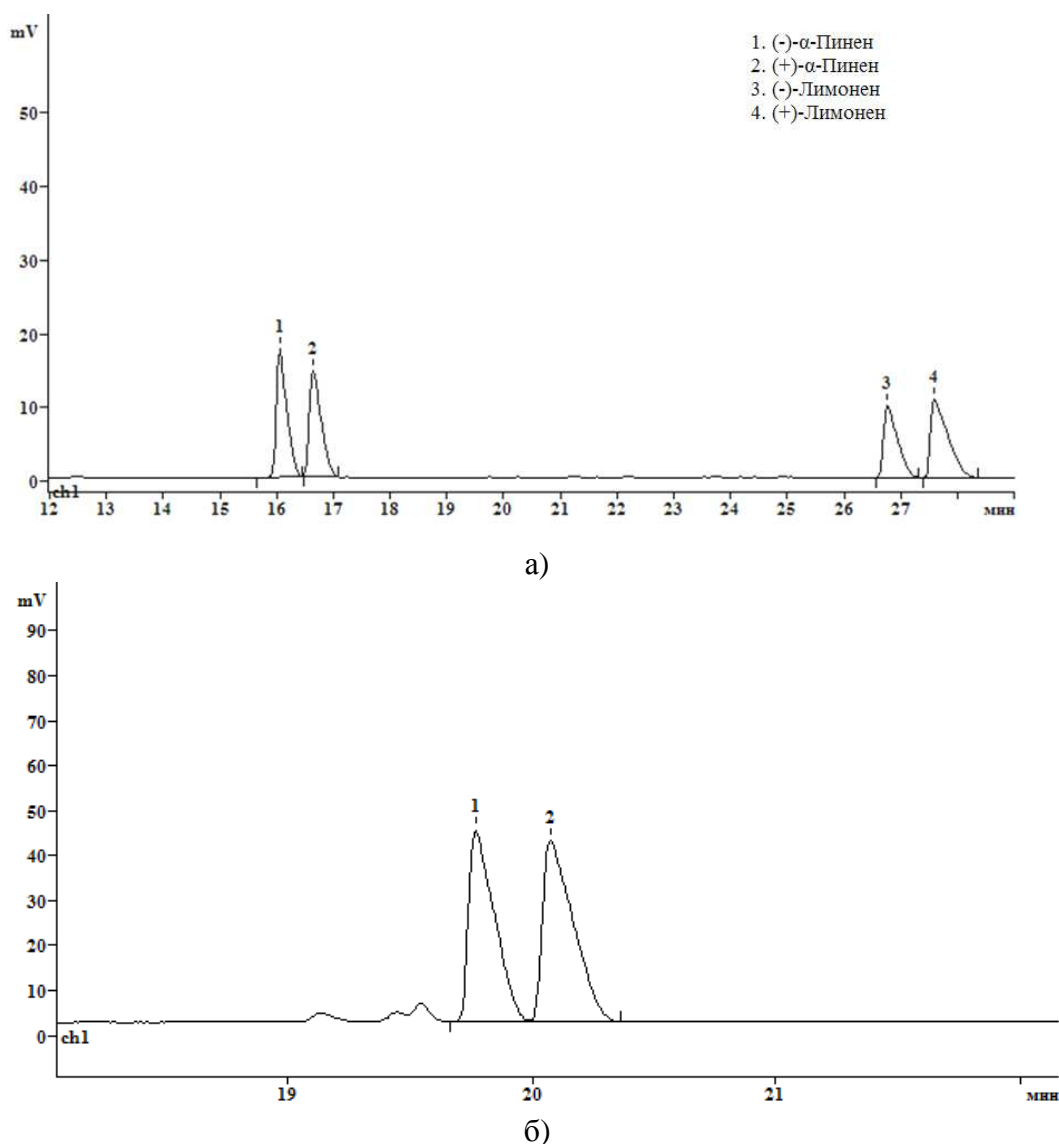


Рис. 2. Хроматограммы смеси рацематов α -пинена и лимонена (а), смеси изомеров камфена (б): капиллярная колонка β -DEX 120 (30м \times 0,25 мм), изотермический режим (80 $^{\circ}$ C), газ-носитель H_2 , $u=16$ см/с, проба 0,2 мкл, деление потока 1:40

Из рис. 2 видно, что для всех трех пар энантиомеров монотерпеновых углеводородов $C_{10}H_{16}$ (+)-изомер удерживался сильнее, чем (-)-изомер, что соответствует литературным данным [18]. В случае полярного ментола сильнее удерживается (-)-изомер при $t \geq 120$ $^{\circ}$ C. При $t \leq 120$ $^{\circ}$ C оптические изомеры ментола из колонки β -DEX 120 не элюируются.

На рисунке 3 представлены линейные зависимости $\ln k$ от $1/T$ для (+)-лимонена, полученные в температурном интервале 80-140 $^{\circ}$ C с использованием колонок β -DEX 120 и DB-35ms.

На основании таких зависимостей для исследованных сорбатов были рассчитаны изменения внутренней энергии (теплоты) $\Delta \bar{U}^0$ при сорбции из газовой фазы монотерпенов на колонке β -DEX 120 и DB-35ms и их разности $\Delta(\Delta \bar{U}^0)$, которые представлены в табл. 2.

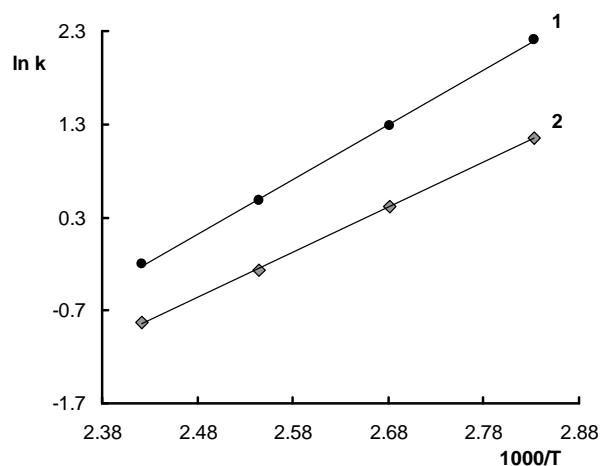


Рис. 3. Зависимости $\ln k$ от $1/T$ для (+)-лимонена:
1 – колонка β -DEX 120, 2 – колонка DB-35ms

Таблица 2. Термодинамические характеристики сорбции монотерпенов (уравнение 5)

Сорбат	Колонка								$\Delta(\overline{\Delta U^0})$ кДж/моль
	β -DEX 120				DB-35ms				
	k , 80 °C	$-\overline{\Delta U^0}$ кДж/моль	-A	R^2	k^0 , 80 °C	$-\overline{\Delta U^0}$ кДж/моль	-A	R^2	
(-)-Лимонен	8.79	48.4	14.3	0.9995	3.17	40.2	12.6	0.9998	-8.2
(+)Лимонен	9.10	48.9	14.5	0.9996					-8.7
(-)- α -Пинен	4.87	47.3	14.6	0.9989	1.37	35.6	11.8	0.9998	-11.7
(+)- α -Пинен	5.08	48.0	14.8	0.9988					-12.4
(-)-Камфен	6.67	48.5	14.7	0.9949	1.65	35.7	11.7	0.9999	-12.8
(+)-Камфен	6.98	49.1	14.9	0.9995					-13.4
(-)-Ментол*	7.65	61.8	16.9	0.9999	2.20*	45.1	13.0	0.9999	-16.7
(+)-Ментол*	7.54	61.5	16.8	0.9999					-16.4

*для изомеров ментола значение фактора удерживания представлено при 120 °C

Из представленной таблицы видно, что величины $|\overline{\Delta U^0}|$ монотерпенов на колонке β -DEX 120 выше, чем на колонке DB-35ms. Максимальное увеличение теплоты сорбции за счет комплексообразования наблюдается для энантиомеров полярного ментола ($\Delta(\overline{\Delta U^0}) \cong -16$ кДж/моль). Изменение внутренней энергии $\overline{\Delta U^0}$ при сорбции (теплота) выше (по модулю) для того изомера, фактор удерживания которого выше.

В таблице 3 представлены отношения факторов удерживания k/k^0 на колонках №1 и №2 и рассчитанные по уравнению (10) значения констант связывания (комплексообразования) K_I исследованных соединений с Me- β -ЦД в полидифенилдиметилсилоксане, а также термодинамические характеристики этого процесса (уравнения 6, 11 и 12).

Таблица 3. Константы связывания монотерпенов Ме-β-ЦД в ПФМС и термодинамические характеристики этого процесса

Сорбат	k/k^0 , 80 °С	$K_1, \frac{\text{л}}{\text{моль}}$	$\Delta H^*, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G^*, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$T\Delta S^*, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
(-)Лимонен	2.77	11.8	-8.2	-7.24	-0.96
(+)Лимонен	2.87	12.5	-8.7	-7.41	-1.29
(-)-α-Пинен	3.55	17.0	-11.7	-8.31	-3.39
(+)-α-Пинен	3.71	18.1	-12.4	-8.50	-3.90
(-)-Камфен	4.04	20.3	-12.8	-8.83	-3.97
(+)-Камфен	4.23	21.5	-13.4	-9.00	-4.7
(-)-Ментол*)	3.48	16.6	-16.7	-9.19	-7.51
(+)-Ментол *)	3.43	16.3	-16.4	-9.12	-7.28

*энантимеры ментола при температуре 80°С из колонки β-DEX 120 не элюируются, поэтому характеристики комплексообразования для них даны при температуре 120°С

Из данных таблицы 3 видно, что константы связывания K_1 и значения $|\Delta G^*|$ монотерпеновых углеводородов $C_{10}H_{16}$ увеличиваются в ряду лимонены→α-пинены→камфены. По-видимому, бициклические молекулы α-пиненов и камфенов при вхождении в макроциклическую полость имеют большее число контактов с ней, чем моноциклические и более анизометричные молекулы лимоненов, что подтверждается ростом $|\Delta H^*|$ в этом ряду. Следует отметить, что порядок выхода этих углеводородов из колонки β-DEX 120 (рис. 2) не соответствует указанной закономерности. Это связано с тем, что величины констант распределения K_C и, соответственно, факторов удерживания k сорбатов, определяемые из газохроматографических данных, зависят от суммарной концентрации сорбата в неподвижной фазе – как связанного в комплексе, так и "свободного".

Известно, что изменения термодинамических функций (ΔG^* , ΔH^* , ΔS^*) при комплексообразовании в растворах циклодекстринов включают вклады, связанные не только со взаимодействием «гость-хозяин», но и с сольватацией гостя, хозяина, комплекса, а также с изменением структуры растворителя в присутствии указанных компонентов [23]. Более точно расчет всех термодинамических величин возможен только с учетом коэффициентов активности компонентов, присутствующих в растворе, в том числе основного компонента (полимерной матрицы), что представляет достаточно трудоемкую задачу.

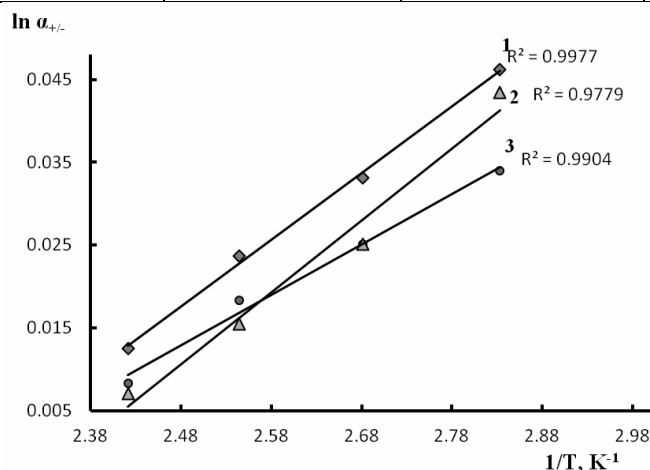
Из таблицы 3 видно, что для всех исследованных монотерпенов имеет место экзотермический эффект комплексообразования ($\Delta H^* = \Delta(\Delta \bar{U}^0) < 0$), что вносит "благоприятный" вклад в энергию Гиббса процесса комплексообразования (ΔG^*). Изменение энтропии (ΔS^*) имеет отрицательный знак ("неблагоприятный" вклад) вследствие локализации молекулы сорбата в полости Ме-β-ЦД.

Рассмотрим термодинамические аспекты энантиоселективности колонки β-DEX 120 по отношению к исследованным монотерпенам. В таблице 4 представлены значения факторов разделения α_{III} энантиомеров при различных температурах.

Из данных таблицы 4 видно, что максимальные значения факторов разделения наблюдаются для энантиомеров камфена ($\alpha_{+/-}=1,047$, 80 °С), а минимальные – для энантиомеров ментола ($\alpha_{-/+}=1,014$, 120 °С). С ростом температуры энантиоселективность колонки β-DEX 120 падает. Зависимости факторов разделения α_{III} от $1/T$ имеют вид, представленный на рисунке 4.

Таблица 4. Факторы разделения энантиомеров на колонке β -DEX 120

t, °C	$\alpha_{+/-}$			$\alpha_{-/+}$
	лимонен	α -пинен	камфен	ментол
80	1.035	1.044	1.047	-
100	1.025	1.025	1.034	-
120	1.019	1.016	1.024	1.014
140	1.008	1.007	1.013	1.012

Рис. 4. Зависимости $\ln \alpha_{+/-}$ от $1/T$, полученные на колонке β -DEX 120:
1 – (\pm)-камфены, 2 – (\pm)- α -пинены, 3 – (\pm)-лимонены

С использованием линейных зависимостей (уравнение 14) рассчитаны энергетические ($\Delta(\overline{\Delta U}_0)_{I,II}$) и энтропийные ($\Delta(\overline{\Delta S}_0)_{I,II}$) вклады в величину энантиоселективности $\alpha_{I,II}$ неподвижной фазы "ПФМС – Ме- β -ЦД" в капиллярной колонке β -DEX 120 (табл. 5).

Таблица 5. Коэффициенты линейной зависимости логарифма фактора разделения ($\ln \alpha_{+/-}$) от $1/T$ (уравнение 12)

Сорбат	$T_{\text{сmp}}, K$	$-\Delta(\overline{\Delta U}_0)_{I,II}, \frac{kJ}{\text{моль}}$	$-\Delta(\overline{\Delta S}_0)_{I,II}, \frac{J}{K \cdot \text{моль}}$
Лимонен	443.5	0.51	1.15
α -Пинен	421.1	0.72	1.71
Камфен	443.7	0.67	1.51
Ментол*)	-	0.12	0.53

*для ментолов ($\ln \alpha_{-/+}$) от $1/T$

Значения $\Delta(\overline{\Delta U}_0)_{I,II}$ и $\Delta(\overline{\Delta S}_0)_{I,II}$ представляют собой разности изменений внутренней энергии и энтропии сорбции из газовой фазы оптических изомеров I и II исследованной бинарной неподвижной фазой, причем эти величины отражают влияние всех реально происходящих процессов в полимерном растворе на энантиоселективность. Полученные нами малые отрицательные значения $\Delta(\overline{\Delta U}_0)_{I,II}$ и $\Delta(\overline{\Delta S}_0)_{I,II}$ не противоречат литературным данным по энантиоселективности циклодекстринодерживающих систем [15].

С ростом температуры колонки энантиоселективность падает вследствие уменьшения энтальпийного вклада в величину $\alpha_{I,II}$ (уравнение 14) и при температуре энтальпийно-энтропийной компенсации T_{com} (уравнение 15) термодинамические

характеристики сорбции для обоих энантиомеров равны друг другу и $\alpha_{III}=1$, а при $T>T_{com}$ может произойти изменение порядка выхода изомеров. Рассчитанные значения T_{com} для исследованных монотерпенов представлены в таблице 5.

Заключение

В работе в интервале температур 80 - 140 °С определены и сопоставлены характеристики удерживания оптических изомеров монотерпенов ((±)-лимонен, (±)- α -пинен, (±)-камфен, (±)-ментол) на капиллярных колонках типа WCOT с полимерной неподвижной фазой на основе полидифенилдиметилсилоксана (35% фенил-, 65% метил-), содержащего 20 % масс. перметилированного β -циклодекстрина (колонка β -DEX 120) и без добавки хирального макроцикла (колонка DB-35ms). Установлено, что энтальпия экзотермического процесса комплексообразования для (+)-изомеров монотерпеновых углеводов $C_{10}H_{16}$ и (-)-изомера ментола выше (по модулю), чем для изомеров с противоположным знаком оптического вращения, что обеспечивает для колонки β -DEX 120 умеренно выраженные энантиоселективные свойства ($\alpha_{III}=1,047 - 1,010$, 80-140 °С) в условиях газо-жидкостной хроматографии.

*Работа выполнена при поддержке гранта №4.110.2014/К
в рамках выполнения госзадания министерства образования и науки РФ*

Список литературы

1. Davis M.E., Brewster M.E. Cyclodextrin-based pharmaceuticals: past, present and future // Nat. Rev. 2004. No 3. pp. 1023-1035.
2. Schurig V. Chiral separations using gas chromatography // Trends in analytical chemistry. 2002. Vol. 21. No 9-10. pp. 647-661.
3. Juvancz Z. The role of cyclodextrins in chiral selective chromatography // Trends in analytical chemistry. 2002. Vol. 21. No 5. pp. 379-388.
4. 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. Vol. 1049. pp. 223-226.
5. Tisse S., Peulon-Agasse V., Cardina P. et al. Capillary gas chromatographic properties of three new mono-esterpermethylyated β -cyclodextrin derivatives // Anal. chim. acta. 2006. Vol.560. pp. 207-217.
6. Guo Wen Chen, Chen Zhang, Wen Jie Li et al. Synthesis and characterization of β -cyclodextrin modified hyperbranched carbosilane as stationary phase for GC // Chinese Chemical Letters. 2012. Vol. 23. pp. 1259-1262.
7. Volker S. Gas chromatographic enantioseparation of derivatized -amino acids on chiral stationary phases—Past and present // J. Chromatog. B. 2011. Vol.879. pp. 3122-3140.
8. Онучак Л.А., Платонов В.И., Кураева Ю.Г. Термодинамические характеристики сорбции органических соединений бинарной неподвижной фазой «полидиметилсилоксан – перметилированный β -циклодекстрин» по данным газовой хроматографии // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 5. С. 879-883.
9. Asztemborska M., Nowakowski R., Sybilska D. Separation ability and stoichiometry of cyclodextrin complexes // J. Chromatogr. A. 2000. Vol. 902. pp. 381-387.
10. Онучак Л.А., Кураева Ю.Г., Платонов В.И. и др. Газохроматографическое исследование сорбционных свойств смешанной полимерной фазы, содержащей ацетилованный β -циклодекстрин // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 3. С. 345-354.
11. Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Воронина Е.Ю. и др. Сорбционные и энантиоселективные свойства бинарных

неподвижных фаз на основе полидиметилсилоксана и полиэтиленгликоля и добавки гептакис(2,3-О-диацетил-6-О-тозил)- β -циклодекстрина в условиях газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 6. С. 912-925.

12. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М: Медицина, 1991. 473 с.

13. Алленмарк С. Хроматографическое определение энантиомеров: Пер. с англ. М.: Мир. 1991. 268 с.

14. Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю. Применение обращенной газо-жидкостной хроматографии для определения термодинамических функций сорбции в системе постоянного объема // Журн. физ. химии. 2014. № 10. С. 1600-1604.

15. Asztemborska M., Sybilska D., Nowakowski R. et al. Chiral recognition ability of α -cyclodextrin with regard to some monoterpenoids under gas-liquid chromatographic conditions // J. Chromatogr. A. 2003. Vol. 1010. pp. 233-242.

16. Skorcka M., Asztemborska M., Zukowski J. Thermodynamic studies of complexation and enantio-recognition processes of monoterpenoids

by α - and β -cyclodextrin in gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2005. Vol. 1078. pp. 136-143.

17. Ma S., Shen S., Haddad N., Tang W. et al. Chromatographic and spectroscopic studies on the chiral recognition of sulfated- β -cyclodextrin as chiral mobile phase additive enantiomeric separation of chiral amine // J. Chromatogr. A. 2009. Vol. 1216. pp. 1232-1240.

18. Король А.Н. Неподвижные фазы в газо-жидкостной хроматографии. Справочник. М.: Химия, 1985. 240 с.

19. Caira M.R., Bourne S.A., Dean P.M. et al. New crystalline forms of permethylated β -cyclodextrin // Chem. Commun. 2004. pp. 2216-2217.

20. Gregorio C. Review: A history of cyclodextrins // Chem. Rev. 2014. No 114 (21), pp. 10735-10806.

21. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Crystal Growth Des. 2014. Vol. 14. pp. 3576.

22. [webbook/nist.gov](http://webbook.nist.gov)

23. Сид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 480 с.

References

1. Davis M.E., Brewster M.E. Cyclodextrin-based pharmaceuticals: past, present and future, Nat. Rev., 2004, No 3, pp. 1023-1035.

2. Schurig V. Chiral separations using gas chromatography, Trends in analytical chemistry, 2002, Vol. 21, No 9-10, pp. 647-661.

3. Juvancz Z. The role of cyclodextrins in chiral selective chromatography, Trends in analytical chemistry, 2002, Vol. 21, No 5, p. 379-388.

4. 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, Vol. 1049, pp. 223-226.

5. Tisse S., Peulon-Agasse V., Cardina P. Et al. Capillary gas chromatographic properties of three new mono-esterpermethylated β -cyclodextrin derivatives, Anal. chim. Acta, 2006, Vol. 560, pp. 207-217.

6. Guo Wen Chen, Chen Zhang, Wen Jie Li et al. Synthesis and characterization of β -cyclodextrin modified hyperbranched carbosilane as stationary phase for GC, Chinese Chemical Letters, 2012, Vol. 23, pp. 1259-1262.

7. Volker S. Gas chromatographic enantioseparation of derivatized -amino acids on chiral stationary phases-Past and present, J. Chromatog. B, 2011, Vol. 879, pp. 3122-3140.

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

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

10. Onuchak L.A., Kuraeva Yu.G., Platonov V.I. et al. Gazokhromatograficheskoe

issledovanie sorbtionnykh svoystv smeshannoi polimernoi fazy, sodержashchei atsetilirovanniy β -tsiklodekstrin [Gas chromatographic study of the sorption properties of the polymer mixed phase comprising an acetylated β -cyclodextrin], Sorbcionnye i khromatograficheskie processy, 2012, Vol.12, No 3, pp. 345-354.

11. Kuraeva Yu.G., Onuchak L.A., Voronina E.Yu. et al. Sorbtionnye i enantioselektivnye svoystva binarnykh nepodvizhnykh faz na osnove polidimetilsiloksana i polietilenglikolya i dobavki geptakis(2,3-O-diatsetil-6-O-tozil)- β -tsiklodekstrina v usloviyakh gazovoi khromatografii, Sorbcionnye i khromatograficheskie processy, 2014, Vol. 14, No 36, pp. 912-925.

12. Tyukavkina N.A., Baukov Yu.I. Bioorganicheskaya khimiya. M.: Meditsina, 1991, 473 p.

13. Allenmark S. Khromatograficheskoe opredelenie enantiomerov: Per. s angl. M.: Mir, 1991, 268 p.

14. Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu. Using reverse gas-liquid chromatography to determine the thermodynamic functions of sorption in a system of constant volume, Russian Journal of Physical Chemistry A, 2014, Vol. 88, No 10, pp. 1785-1789.

15. Asztemborska M., Sybilska D., Nowakowski R. et al. Chiral recognition ability of α -cyclodextrin with regard to some monoterpenoids under gas-liquid chromatographic conditions, J. Chromatogr. A, 2003, Vol. 1010, pp. 233-242.

16. Skorka M., Asztemborska M., Zukowski J. Thermodynamic studies of complexation and enantio-recognition processes of monoterpenoids by α - and β -cyclodextrin in gas chromatography, J. Chromatogr. A, 2005, Vol. 1078, pp.136-143.

17. Ma S., Shen S., Haddad N. et al. Chromatographic and spectroscopic studies on the chiral recognition of sulfated- β -cyclodextrin as chiral mobile phase additive enantiomeric separation of chiral amine, J. Chromatogr. A, 2009, Vol. 1216, pp. 1232-1240.

18. Korol' A.N. Nepodvizhnye fazy v gazo-zhidkostnoi khromatografii. Spravochnik. M.: Khimiya, 1985. 240 p.

19. Caira M.R., Bourne S.A., Dean P.M. et al. New crystalline forms of permethylated β -cyclodextrin, Chem. Commun, 2004, pp. 2216-2217.

20. Gregorio C. Review: A history of cyclodextrins, Chem. Rev, 2014, No 114 (21), pp. 10735-10806.

21. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. Crystal Growth Des, 2014, Vol. 14, pp. 3576.

22. webbook/nist.gov

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

Евдокимова Мария Алексеевна – аспирант 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

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

Платонов Владимир Игоревич – к.х.н., ассистент, Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет), Самара

Evdokimova Mariya A. – postgraduate student, Samara State University, Samara

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

Kuraeva Yuliya G. – Ph.D. (Chemistry), Samara State University, Samara, kuraeva81@mail.ru

Platonov Vladimir I. – Ph.D. (Chemistry), Samara State Aerospace University, Samara