

УДК 543.544.43

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННОЙ СТАЦИОНАРНОЙ ФАЗЫ "ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН-ПЕРМЕТИЛИРОВАННЫЙ β -ЦИКЛОДЕКСТРИН" В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ¹

© 2012 В.И. Платонов, Ю.Г. Кураева, Л.А. Онучак, Д.М. Казуров,
И.С. Гончарова²

Газохроматографическим методом в интервале температур 60–180 °С изучены сорбционные и селективные свойства смешанной стационарной фазы на основе полидиметилсилоксана и перметилированного- β -циклодекстрина. Установлено, что внесение в полимерную неподвижную фазу макроциклической добавки приводит к повышению сорбции органических соединений разных классов (за исключением *n*-алканов C6–C10 и циклогексана) и появлению энантиоселективности, в большей степени выраженной для циклических соединений с полярными заместителями. Выявлена большая роль энтропийных факторов, действующих в смешанной полимерной фазе, на сорбционное перераспределение сорбатов.

Ключевые слова: β -циклодекстрин, газовая хроматография, бинарная неподвижная фаза.

Введение

Разделение и определение оптических изомеров имеет большое значение в химии, биохимии, фармацевтической и биотехнологической промышленности. Наряду с методом жидкостной хроматографии для решения этих задач, используют хиральную газовую хроматографию с применением циклодекстриносодержащих стационарных фаз. Как правило, циклодекстрины и их производные либо прививают к полимерной цепи, либо растворяют в малополярных полисилоксанах. Несмотря на большое число работ по аналитическому применению циклодекстриносодержащих стационарных фаз в газожидкостной хроматографии, физико-химические закономерности сорбционных явлений с участием таких фаз изучены недостаточно.

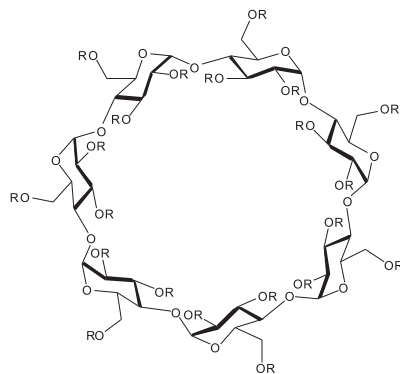
¹Работа выполнена при поддержке проекта № 02.740.11.0650 ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг.

²Платонов Владимир Игоревич (rovvv@yandex.ru), Кураева Юлия Геннадьевна (kuraeva@mail.ru), Онучак Людмила Артемовна (onuchak@samsu.ru), Казуров Дмитрий Мияйлович (burglar2008@mail.ru), Гончарова Ирина Сергеевна (gis8801@yandex.ru), кафедра физической химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Целью работы являлось изучение сорбции из газовой фазы органических соединений разных классов (в том числе оптически активных) смешанной полимерной стационарной фазой "полидиметилсилоксан-метилированный β -циклодекстрин".

1. Экспериментальная часть

В качестве исходной полимерной матрицы сорбента использовали полидиметилсилоксан марки ПМС-100, так как силоксановые фазы широко применяются для получения циклодекстринсодержащих колонок. В качестве макроциклической добавки был выбран гептакис (2, 3, 6-три-*O*-метил)- β -циклодекстрин (Methyl- β -ЦД) ($t_{пл}$ =170–178°C, M_r =1429,56 г/моль; Sigma-Aldrich), $R = -CH_3$.



Стационарную фазу состава 90 % масс. ПМС-100 и 10 % масс. Methyl- β -ЦД наносили на инертный носитель хроматон NAW зернением 0,126–0,160 мм. Процент пропитки составил 10 %.

Методом газожидкостной хроматографии в изотермическом режиме на насадочных стальных колонках (1 м \times 3 мм) со смешанной неподвижной фазой и исходным ПМС-100 изучали сорбцию 31 органических соединений различных классов. Эксперимент проводили на хроматографе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности, газ-носитель — водород. Основной экспериментально определяемой характеристикой являлся удельный объем удерживания сорбатов V_g^T (при температуре колонки T_C), который рассчитывали по уравнению: $v_{\text{ср}} = 2\text{mm}$

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

где t_R и t_M — времена удерживания сорбата и несорбирующегося газа, соответственно, W_s — масса стационарной жидкой фазы, F_{P_a, T_a} — объемная скорость газа-носителя ($\text{см}^3/\text{мин}$), определенная с помощью пленочного расходомера при атмосферном давлении P_a и температуре окружающей среды T_a , P_w — давление насыщенных паров воды при температуре T_a , j_3^2 — коэффициент Джеймса–Мартина (фактор коррекции на сжимаемость газовой подвижной фазы).

Константы Роршнайдера x , y , z , u , s , характеризующие вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий сорбатов с неподвижной фазой в удерживание, определяли с использованием стандартных соединений (бензол, этанол, бутанон-2, нитрометан, пиридин) известным методом [1].

Оценку вклада макроциклической добавки в полимерную фазу в удерживание сорбатов проводили по формуле:

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

где $V_{g,2}^T$, $V_{g,1}^T$ — удельные объемы удерживания сорбатов на колонке с бинарным сорбентом и исходным полимером соответственно.

Оценку вкладов теплоты и энтропии сорбции в величину логарифма удельного удерживания оценивали на основании линейных зависимостей:

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

где $\Delta_{sp}U'$ и $\Delta_{sp}S'$ — величины, близкие стандартным изменениям внутренней энергии и энтропии сорбата при переходе 1 моль сорбата из газовой фазы в растворенное состояние в жидкой стационарной фазе [2].

2. Обсуждение результатов

ПМС-100 — это полидиметилсилоксан $\text{CH}_3[\text{-SiO}(\text{CH}_3)_2]_n\text{CH}_3$ с молекулярной массой 5000 и предельной рабочей температурой 200–300°C. Малую полярность этой стационарной фазы подтверждают значения констант Роршнайдера x , y , z , u , s , приведенные в табл. 1.

Таблица 1
Константы Роршнайдера, определенные при температуре 100°C

Сорбаты	Константы Роршнайдера	
	ПМС-100	ПМС-100-Methyl- β -ЦД
Бензол (x)	0,41	0,66
Этанол (y)	0,72	1,57
Метилэтилкетон (z)	0,75	1,25
Нитрометан (u)	1,04	1,95
Пиридин (s)	0,64	1,52

Methyl- β -ЦД представляет собой продукт полного замещения 21 гидроксильных групп в макроциклическом β -ЦД, построенном из семи остатков D-(+)-глюкопиранозы, соединенных друг с другом α -1,4 связями. Молекула Methyl- β -ЦД имеет форму усеченного конуса, причем согласно [3] ее полость гидрофобна. Внесение 10 % масс Methyl- β -ЦД в ПМС-100 приводит к заметному росту констант x , y , z , u , s , на основании которых смешанную фазу "ПМС-100-Methyl- β -ЦД" можно отнести к среднеполярным стационарным фазам типа "полиметилфенилсилоксан" с содержанием фенильных групп в полимерной цепи около 20 % [4].

Сопоставление температурных зависимостей V_g^T углеводородов, показало, что для n -алканов C6–C10 и циклогексана имеет место падение V_g^T при внесении в полимер Methyl- β -ЦД (рис. 1). Для этих соединений $\delta < 0$ (табл. 2).

По-видимому, алканы с линейной цепью и циклогексан лучше растворяются в малополярном линейном полидиметилсилоксане, чем в смешанной фазе "полимер-макроцикл". Для транс-декалина значения V_g^T на обеих колонках близки, тогда как для цис-декалина наблюдается слабый рост V_g^T на смешанной стационарной фазе. Для аренов C6–C8 также происходит небольшое увеличение

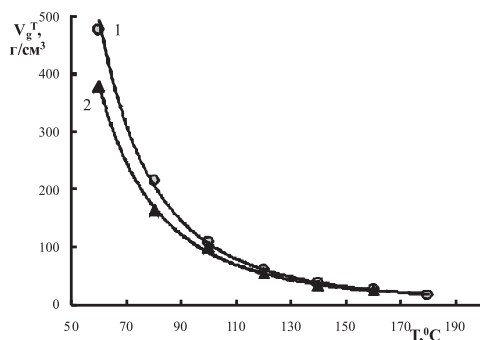


Рис. 1. Температурные зависимости удельного объема удерживания V_g^T *n*-октана с использованием неподвижных фаз:
1 — ПМС-100; 2 — "ПМС-100-Methyl- β -ЦД"

удерживания на колонке со смешанной стационарной фазой. Более существенное возрастание удерживания за счет внесения в ПМС-100 макроциклической добавки наблюдается для углеводородов с циклическим строением молекул — 1-метил-4-изопропенилциклогексена-1 (лимонена) и бициклического метиленбицикло[2, 2, 1]гептана (камфена) (рис. 2).

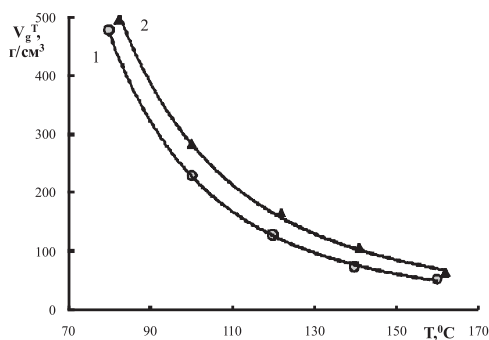


Рис. 2. Температурные зависимости удельного объема удерживания V_g^T (+)-камфена с использованием неподвижных фаз:
1 — ПМС-100; 2 — "ПМС-100-Methyl- β -ЦД"

Возрастание удерживания в случае лимонена, камфена, а также ментола (2-(2-пропил)-5-метил-1-циклогексанола) происходит селективно для оптических изомеров (рис. 3).

Исследуемая стационарная фаза "ПМС-100-Methyl- β -ЦД" оказалась более селективной по отношению к оптическим изомерам лимонена и ментола (2-(2-пропил)-5-метил-1-циклогексанола), чем камфена (табл. 3). По-видимому, для бициклических молекул камфена вход в полость β -ЦД затруднен по сравнению с моноциклическими молекулами лимонена и ментола. Следует указать на то, что если для малополярных изомеров камфена и лимонена наблюдается более сильное удерживание (+)-изомера, по сравнению с (-)-изомером, то для циклического алканола ментола — наоборот. Это свидетельствует о том, что

Таблица 2

**Удельный объем удерживания сорбатов на колонке с ПМС-100 ($V_{g,1}^T$)
и колонке со стационарной фазой "ПМС-100- Methyl- β -ЦД" ($V_{g,2}^T$)
при температуре 100°C и вклады δ (%) в удерживание**

№	Сорбат	$V_{g,1}^T$	$V_{g,2}^T$	δ , %
1	<i>n</i> -Гексан	25,9	18,6	-28,2
2	<i>n</i> -Гептан	54,9	44,9	-18,2
3	<i>n</i> -Октан	109	95	-12,8
4	<i>n</i> -Нонан	218	195	-10,5
5	<i>n</i> -Декал	429	400	-6,8
6	Бензол	42,0	48	14,3
7	Толуол	93	102	9,7
8	Этилбензол	185	211	14
9	<i>n</i> -Ксилол	189	205	8,5
10	<i>m</i> -Ксилол	187	213	13,4
11	<i>o</i> -Ксилол	212	215	1,4
12	Метанол	8,7	7,1	-18
13	Этанол	8,2	12,8	56
14	Пропанол-1	15,0	35,6	137
15	Пропанол-2	12,7	18,2	43,3
16	Бутанол-1	40,0	91	127,5
17	2-Метилпропанол-1	30,7	67	123,3
18	Пентанол-1	86	212	146,5
19	Циклогексан	43,8	39	-11
20	Нитрометан	17,0	29,8	75,3
21	Метилэтилкетон	23,3	30,5	30,9
22	Пиридин	68	131	92,6
23	Тетрагидрофуран	33,7	41,5	23,1
24	(-)-Лимонен	363	495	36,4
25	(+)-Лимонен	363	523	44,1
26	(-)-Камфен	229	281	22,7
27	(+)-Камфен	229	282	23,1
28	(-)-Ментол	1374	3134	128
29	(+)-Ментол	1374	2944	114
30	<i>цис</i> -Декалин	904	939	3,4
31	<i>транс</i> -Декалин	670	666	-0,6

термодинамические причины энантиоселективности различаются для полярных и неполярных сорбатов.

Для полярных сорбатов (*n*- и *изо*- алканола, нитрометан, бутанон-2, пиридин, тетрагидрофуран, ментолы) наблюдается значительный рост V_g^T на колонке со смешанной стационарной фазой по сравнению с исходной (ПМС-100) (рис. 4, 5).

Анализируя данные, представленные в табл. 2, можно сделать вывод о том, что максимальные положительные значения δ -вкладов (>100 %) обнаружены для спиртов (в том числе ментола), а также пиридина и нитрометана. Умеренно высокие значения δ -вкладов (>20 %) наблюдаются также для углеводородов циклического и бициклического строения (камфены и лимонены).

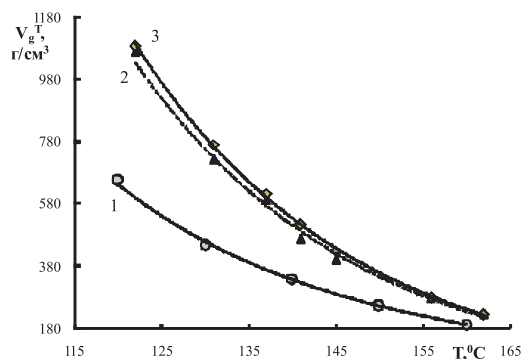


Рис. 3. Зависимость удельного объема удерживания V_g^T ментола: 1 — колонка с ПМС-100 (\pm ментолы); 2 и 3 — колонка "ПМС-100-Methyl- β -ЦД" (2 — (+)-ментол, 3 — (-)-ментол)

Таблица 3

Значения удельного объема удерживания V_g^T и факторов разделения α оптических изомеров на колонке со стационарной фазой "ПМС-100-Methyl- β -ЦД"

$t, ^\circ\text{C}$	Лимонены			Камфены			Ментолы		
	$V_g^T(-)$	$V_g^T(+)$	α_{\pm}	$V_g^T(-)$	$V_g^T(+)$	α_{\pm}	$V_g^T(-)$	$V_g^T(+)$	α_{\pm}
100	495,36	522,62	1,06	281,25	281,95	1,00	-	-	-
122	260,99	261,32	1,00	160,53	166,59	1,04	1085,34	1070,06	1,01
141	145,99	146,31	1,00	104,07	106,00	1,02	510,65	467,83	1,09
162	82,93	82,93	1,00	62,07	63,34	1,02	223,98	223,75	1,00

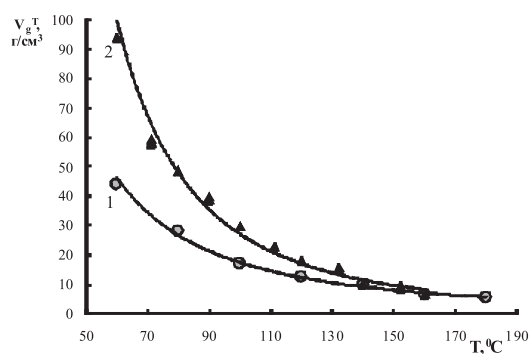


Рис. 4. Температурные зависимости удельного объема удерживания V_g^T нитрометана: 1 — ПМС-100; 2 — "ПМС ПМС-100-Methyl- β -ЦД"

Таким образом, максимальный прирост удерживания за счет наличия в стационарной фазе макроциклического Methyl- β -ЦД наблюдается у сорбатов, способных к проявлению дополнительных (к дисперсионному) взаимодействий с макроциклом.

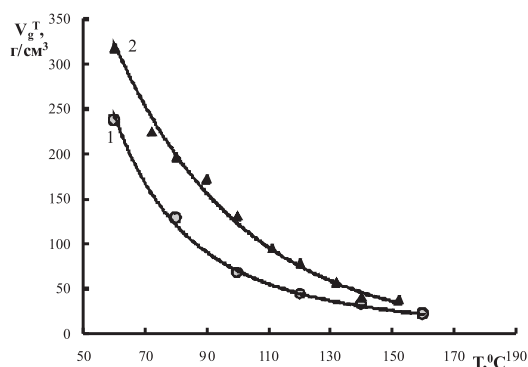


Рис. 5. Температурные зависимости удельного объема удерживания V_g^T пиридина: 1 — ПМС-100; 2 — "ПМС ПМС-100-Methyl- β -ЦД"

Рассчитанные на основании линейных зависимостей $\ln V_g^T - 1/T$ величины энергетических ($\Delta_{sp}U'$) и энтропийных ($\Delta_{sp}S'$) вкладов в удерживание сорбатов на обеих колонках представлены в табл. 4.

Очевидно, что знак δ -вклада в удерживание сорбатов обусловлен балансом энергетических ($\Delta_{sp}U'$) и энтропийных ($\Delta_{sp}S'$) вкладов в величину V_g^T , связанных с влиянием геометрического строения молекул и их конформационного поведения в "чистом" полимере и смешанной фазе на его основе.

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что для всех сорбатов (кроме спиртов и нитрометана) величина $|\Delta_{sp}U'|$ на колонке с ПМС-100 выше (на 0,5–4 кДж/моль), чем на колонке с со смешанной неподвижной фазой "ПМС-100-Methyl- β -ЦД", что свидетельствует об уменьшении межмолекулярных взаимодействий "сорбат-сорбент".

Для n -алканов уменьшение дисперсионного притяжения приводит к отрицательным значениям δ (табл. 2). В случае оптических изомеров камфена и лимонена и аренов положительные значения δ в условиях уменьшения дисперсионного притяжения "сорбат-сорбент" обусловлены энтропийным фактором — повышенной парциальной энтропией их молекул в смешанном растворителе "полимер-макроцикл", возможно, как за счет раздвижения цепей полимера, так и наличия гидрофобной полости макроцикла. Положительные значения δ в случае бутанола-2, тетрагидрофурана и пиридина, как и в случае аренов, обусловлены энтропийным фактором. Для нитрометана и одноатомных спиртов С1–С5 величины $|\Delta_{sp}U'|$ на колонке со смешанной стационарной фазой на 3–7 КДж/моль выше, чем на колонке с исходным полимером, что является причиной роста удерживания ($\delta > 0$). Максимальное увеличение теплоты сорбции $|\Delta_{sp}U'|$ за счет взаимодействия с молекулами макроциклической добавки наблюдается для оптических изомеров ментола (12–13 КДж/моль). Различия в величинах $|\Delta_{sp}U'|$ для оптических изомеров ментола обеспечивает высокую энантиоселективность смешанного сорбента "полимер-макроцикл".

Таблица 4

Изменение внутренней энергии и энтропии при сорбции из газовой фазы на колонках с ПМС-100 и бинарной стационарной фазой "ПМС-100- Methyl- β -ЦД"

Сорбат	$-\Delta_{sp}U'$, кДж/моль		$-\Delta_{sp}S'$, Дж/моль·К	
	ПМС-100	ПМС-100- -Methyl- β -ЦД	ПМС-100 ПМС-100	ПМС-100- -Methyl- β -ЦД
<i>n</i> -Гексан	26,2±1,8	27,4	43±5	48
<i>n</i> -Гептан	30,6±1,7	29,8	48±4	48
<i>n</i> -Октан	34,3±2,4	32,9	52±6	50
<i>n</i> -Нонан	36,9±2,4	35,2	54±6	50
<i>n</i> -Декал	40,2±2,3	36,3	57±6	48
Бензол	26,7±1,7	25,5	40±4	37
Толуол	31,0±0,9	29,3	46±2	41
Этилбензол	34,0±1,8	33,0	48±5	45
<i>n</i> -Ксилол	34,0±1,7	32,3	48±4	43
<i>m</i> -Ксилол	34,6±1,5	32,6	49±4	44
<i>o</i> -Ксилол	37,3±2,8	33,1	55±7	44
Метанол	21,2±1,8	24,2	39±5	49
Этанол	21,5±1,3	23,9	40±3	43
Пропанол-1	26,2±1,6	30,8	48±4	53
Пропанол-2	25,3±1,7	23,4	47±3	39
2-Метилпропанол-1	28,3±2,1	31,7	47±5	50
Бутанол-1	31,3±2,3	36,2	52±6	60
Пентанол-1	31,8±2,2	39,0	47±6	61
Тетрагидрофуран	25,2±1,4	22,8	38±4	31
Метилэтилкетон	24,3±2,0	23,8	39±5	36
Пиридин	29,1±2,0	27,7	42±5	35
Нитрометан	21,6±1,7	29,0	34±4	50
Циклогексан	25,9±1,2	24,8	38±3	36
(-)-Камфен	35,5	33,1	50	42
(+)-Камфен	35,5	32,5	50	40
(-)-Лимонен	38,9	37,4	55	49
(+)-Лимонен	38,9	38,1	55	51
(-)-Ментол	44,4	57,1	59	86
(+)-Ментол	44,4	56,4	59	85
<i>цис</i> -Декалин	40,1	37,9	51	45
<i>транс</i> -Декалин	38,5	30,5	49	28

Заключение

Таким образом, внесение 10 % масс Methyl- β -ЦД в полимерную фазу приводит к повышению удерживания органических соединений разных классов (за исключением *n*-алканов C6-C10). Повышение удерживания сорбатов на смешанной стационарной фазе "ПМС-100-Methyl- β -ЦД" обусловлено как энергетическим вкладом (увеличением теплоты сорбции в результате взаимодействия с метокси-группами макроцикла для спиртов и нитрометана), так и энтропийным (повыше-

ние избыточной парциальной энтропии сорбатов в смешанной стационарной фазе за счет раздвигания цепей полимера и наличия гидрофобной полости в молекуле макроцикла).

Литература

- [1] Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. С. 95.
- [2] Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Даванков В.А. Расчет стандартных термодинамических функций сорбции в газожидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9.
- [3] Карцова Л.А., Маркова О.В. Молекулярное распознавание в хроматографии. Использование макроциклов в составе хроматографических фаз: учебное пособие. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 142 с.
- [4] Колб Б. Газовая хроматография с примерами и иллюстрациями / пер. с нем. С.Ю. Кудряшова; под ред Л.А. Онучак. Самара: Изд-во "Самарский университет", 2007. С. 68.

Поступила в редакцию 3/XI/2011;
в окончательном варианте — 3/XI/2011.

SORPTION PROPERTIES OF THE MIXED STATIONARY PHASE "POLYDIMETHYLSILOXANE- β -CYCLODEXTRIN" IN GAS CHROMATOGRAPHY

© 2012 V.I. Platonov, J.G. Kuraeva, L.A. Onuchak, D.M. Kazurov, I.S. Goncharova³

Sorption and selective properties of the mixed stationary phase based on polydimethylsiloxane and methylated- β -cyclodextrin were studied by gas chromatographic method in the temperature range 60–180°C. It is also established that introduction of macrocyclic adding in polymeric immovable phase results in increasing sorption of organic compounds of different classes (apart from n-alkanes C6-C10 and cyclohexane) and showing of enantioselectivity, more pronounced for cyclic compounds with polar substituents. A greater role of entropy factors acting in the mixed polymer phase on the sorption of sorbates redistribution.

Key words: β -cyclodextrin, gas chromatography, binary stationary phase.

Paper received 3/XI/2011.

Paper accepted 3/XI/2011.

³Platonov Vladimir Igorevich (rovvv@yandex.ru), Kuraeva Julia Gennadijevna (kuraeva81@mail.ru), Onuchak Lyudmila Artemovna (onuchak@samsu.ru), Kazurov Dmitriy Mihailovich (burglar2008@yandex.ru), Goncharova Irina Sergeevna (gis8801@yandex.ru), the Dept. of Physical Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.