

ВЛИЯНИЕ МЕЗОМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ ХОЛЕСТЕРИЛОВОГО ЭФИРА *n*-АМИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К СОЕДИНЕНИЯМ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

© 2004 Р.Ф. Степанова, Л.А. Онучак, О.С. Букова¹

Газохроматографическим методом изучено влияние мезоморфного состояния сорбента — холестерилового эфира *n*-амилоксибензойной кислоты (ХПБ) на его сорбционные свойства по отношению к *n*-алканам (C_6 – C_{10}), бензолу и его производным (толуол, этилбензол, ксилолы, мезитилен), спиртам (C_2 – C_6) нормального и изостроения, а также селективность к разделению изомерных ксилолов и спиртов. Вследствие малого вклада специфических взаимодействий в удерживание разделение спиртов нормального и изостроения на колонках с холестерическим ХПБ так же, как и ксилолов, происходит по признакам их пространственного строения.

Введение

Интерес к жидким кристаллам (ЖК) в хроматографии вызван возможностью их использования в качестве селективных неподвижных фаз для разделения структурных изомеров и смесей близкикопнящих веществ в газовой хроматографии (ГХ), разделение которых в условиях ГХ на обычных изотропных неподвижных фазах затруднено, особенно на насадочных (наполненных) колонках [1]. Молекулярная структура большинства ЖК, состоящих из молекул удлинённой формы, приводит к различной растворимости в них пространственных изомеров. Это позволяет успешно разделять трудноразделимые изомеры, в частности *мета*- и *пара*-замещённые бензола, структурные изомеры полициклических ароматических углеводородов и др. [2]. Большинство работ по аналитическому применению ЖК сорбентов выполнено с использованием нематических ЖК. Хроматографические свойства хиральных нематиков, к которым относятся, в частности, и оп-

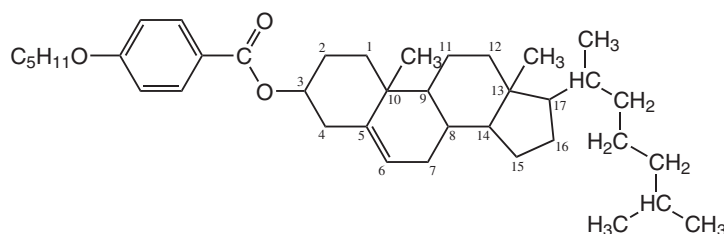
¹Степанова Раиса Федоровна, Онучак Людмила Артемовна (onuchak@ssu.samara.ru), Букова Ольга Сергеевна, кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

тически активные производные холестерина, изучены в небольшом числе работ [3, 4].

Целью работы являлось исследование сорбционных и селективных свойств холестерилового эфира *n*-амилоксибензойной кислоты (ХПБ) в условиях ГХ по отношению к неполярным и полярным органическим соединениям, в том числе изомерам.

1. Экспериментальная часть

В качестве неподвижной фазы (НФ) использовали холестерический ЖК-холестерильный эфир *n*-амилоксибензойной кислоты с температурой



плавления 148,5 °С и температурой перехода в изотропную жидкость 235,5 °С. Очистку ЖК производили двойной перекристаллизацией из раствора в хлороформе. Температуры фазовых переходов определяли визуальным капиллярным методом. ЖК наносили на твердый носитель хроматон N-AW (зернение 0,125–0,160 мм) из хлороформа, масса ЖК составляла 15% от массы твердого носителя (П=15%). Эксперимент проводили на хроматографе ЛХМ-80-6 с пламенно-ионизационным детектором с использованием металлических колонок длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм при температурах от 145 до 180 °С. Число теоретических тарелок составило 750 на метр (по этилбензолу). В качестве сорбатов использовали ароматические соединения (бензол, толуол, этилбензол, изомеры ксилола, 1,3,5-триметилбензол (мезитилен)), спирты нормального и изостроения (C₂–C₆), R(+)-лимонен, дипентен (рацемат лимонена). Эксперимент проводили при скоростях газа-носителя на выходе из колонки от 12 до 14 см³/мин. Объемную скорость газа-носителя $F_{\bar{P}, T_c}$ в колонке (при температуре внутри колонки T_c и сечении, в котором устанавливается среднее по длине колонки давление $\bar{P}$) определяли с помощью метода "холодной" градуировки [5]. Удельный объем удерживания сорбатов при температуре колонки определяли по уравнению:

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_M)F_{\bar{P}, T_c}}{W_s}, \quad (1.1)$$

где t_R , t_M — времена удерживания сорбата и несорбирующегося вещества (пропана), W_s — масса ЖК в колонке.

Фактор разделения близкокипящей пары соединений (селективность НФ) определяли по уравнению:

$$\alpha = \frac{t_{R1} - t_M}{t_{R2} - t_M} = \frac{V_{g,1}^T}{V_{g,2}^T}. \quad (1.2)$$

Предельные раулевские коэффициенты активности γ_i^∞ сорбатов в бесконечно разбавленном растворе ХПБ рассчитывали на основании экспериментальных значений V_g^T с учетом поправок на неидеальность газовой фазы и сжимаемость жидкой НФ [6].

2. Обсуждение результатов

Типичные температурные зависимости удельного объема удерживания $V_g^T(T)$ сорбатов, полученные на колонках с ХПБ, представлены на рис. 1.

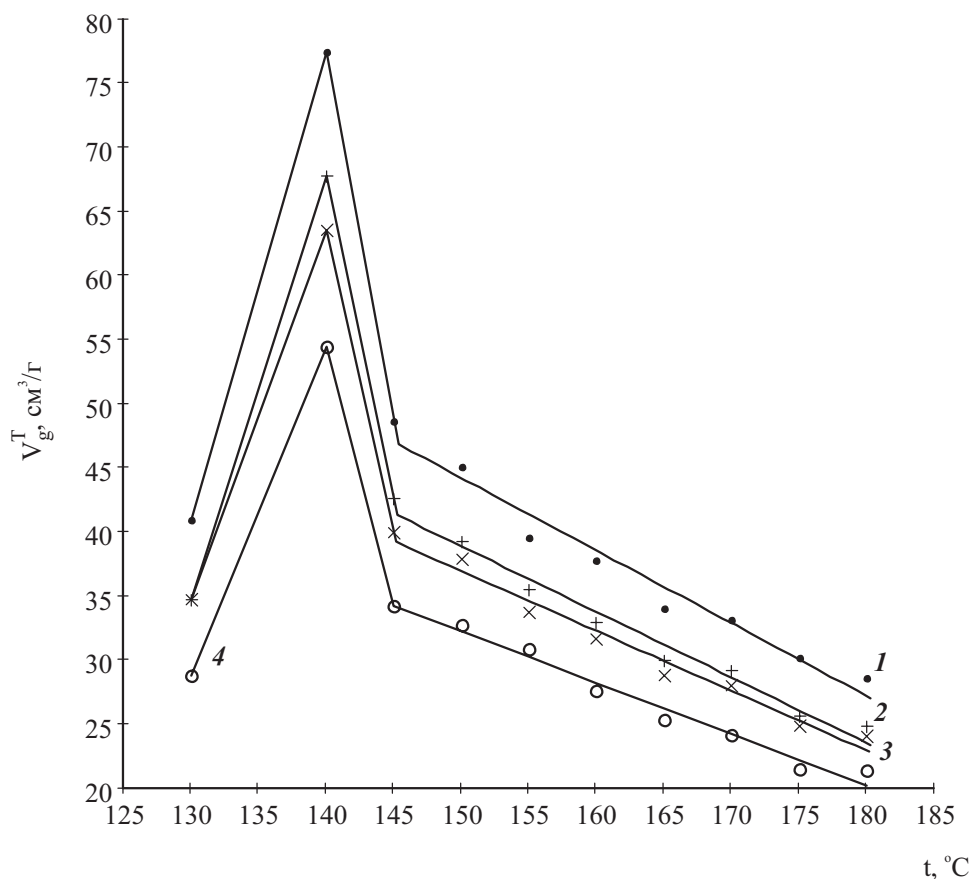


Рис. 1. Зависимость удельного объема удерживания от температуры: 1 — о-ксилол, 2 — n-ксилол, 3 — м-ксилол, 4 — этилбензол

Переход от адсорбционного варианта хроматографии к распределительному, который сопровождается максимумом удерживания, происходит при $t = 140^\circ\text{C}$, которая значительно ниже точки плавления ($148,5^\circ\text{C}$). Несоответствие температур фазовых переходов, определенных ГХ методом и другими физико-химическими методами, часто имеет место при использовании ЖК неподвижных фаз [7], в том числе холестерических [3], что обусловлено особенностями формирования фазовых слоев ЖК на поверхности твердого носителя и его ориентирующим действием. Из рис. 1 видно, что все три изомера ксилола могут быть разделены на колонке с ХПБ при условии получения высокоэффективных колонок. Фактор разделения *пара*- и *мета*-ксилолов $\alpha=1,07$ при 145°C , и он закономерно падает с ростом температуры, вследствие понижения параметра порядка жидкого кристалла (рис. 2). Как и в случае нематического ЖК, удерживание ксилолов зависит от формы молекулы и ее полярности. *Мета*-ксилол имеет большую температуру кипения, чем *пара*-ксилол, но выходит из колонки раньше, чем *пара*-ксилол. Это связано с тем, что молекула *пара*-ксилола более анизотрична и легче встраивается в холестерическую структуру растворителя. Большая полярность молекулы *орто*-ксилола ($\mu = 0.5D$) по сравнению с молекулой *мета*-ксилола ($\mu = 0.3D$) является причиной большего удерживания *орто*-ксилола на колонке ХПБ, являющимся неподвижной фазой средней полярности.

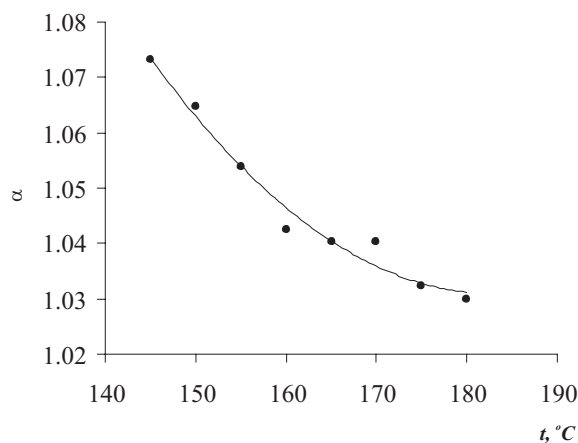


Рис. 2. Зависимость *мета-пара*-селективности исследованной колонки от температуры

Удельные объемы удерживания V_g^T ксилолов, других исследованных сорбатов, а также величины их коэффициентов активности γ_i^∞ в ЖК растворе (145°C) приведены в таблице, из которой видно, что для всех исследованных спиртов $\text{C}_2\text{--C}_6$ наблюдаются большие, по сравнению с ксилолами, положительные отклонения от закона Рауля в холестерической мезофазе. Особенно велики они в случае этанола ($\gamma_i^\infty=4.018$). Это свидетельствует

Таблица

Значения удельных объемов удерживания V_g^T ($\text{см}^3/\text{г}$) и коэффициентов активности γ_i^∞ исследованных сорбатов

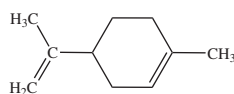
Сорбат	$V_g^T, \text{см}^3/\text{г}$	γ_i^∞	Сорбат	$V_g^T, \text{см}^3/\text{г}$	γ_i^∞
<i>n</i> -Гексан	3,81	2,098	<i>o</i> -Ксилол	48,61	1,174
<i>n</i> -Гептан	8,24	2,046	Мезитилен	73,85	1,352
<i>n</i> -Октан	15,54	2,197	Этанол	1,07	4,018
<i>n</i> -Нонан	28,99	2,329	Изопропанол	1,47	3,039
<i>n</i> -Декан	52,58	2,480	<i>n</i> -Пропанол	3,87	2,356
Бензол	10,61	1,012	Изобутанол	5,63	2,358
Толуол	21,52	1,091	<i>n</i> -Бутанол	7,22	2,641
Этилбензол	34,19	1,339	Изопентанол	14,59	1,962
<i>m</i> -Ксилол	39,84	1,240	<i>n</i> -Пентанол	17,05	2,353
<i>p</i> -Ксилол	42,53	1,139	<i>n</i> -Гексанол	28,63	2,822

о том, что специфические взаимодействия молекул спирта и ХПБ вносят незначительный вклад в общую энергию притяжения, что является важным для разделения изомеров полярных соединений, по признакам пространственного строения. Именно поэтому удерживание спиртов изостроения меньше, чем соответствующих спиртов нормального строения. Этот эффект сглаживается с ростом длины углеводородного радикала спирта. Для исследованных спиртов наиболее трудно разделяемой парой является смесь этанола с изопропанолом. Фактор разделения этой пары составил $\alpha = 1,37$ (145°C), что указывает на возможность разделения этих веществ на колонке с ХПБ, если только отношение между количествами компонентов не слишком велико (например, при анализе примеси изопропанола в этаноле).

Для изучения возможности аналитического применения колонки с ХПБ были проанализированы смеси исследованных индивидуальных компонентов. Модельная смесь ароматических соединений (от бензола до мезитилена) полностью разделяется за 7 мин 14 с на 2-х метровой колонке (рис. 3).

Так как приготовленная колонка имела сравнительно низкую эффективность, то в разделяемую смесь *мета*- и *пара*-изомеры ксилола не добавлялись. На этой же колонке ($L = 2$ м) в изотермическом режиме за 3 мин 45 с разделена смесь спиртов нормального и изостроения (от этанола до гексанола) (рис. 4).

Была также предпринята попытка разделения рацемата лимонена-ди-пентена. Смесь разделилась на два примерно одинаковых по высоте пика. Однако время удерживания индивидуального оптически активного R(+)-лимонена (1,8-*n*-ментадиена) оказалось больше, чем у второго пика на



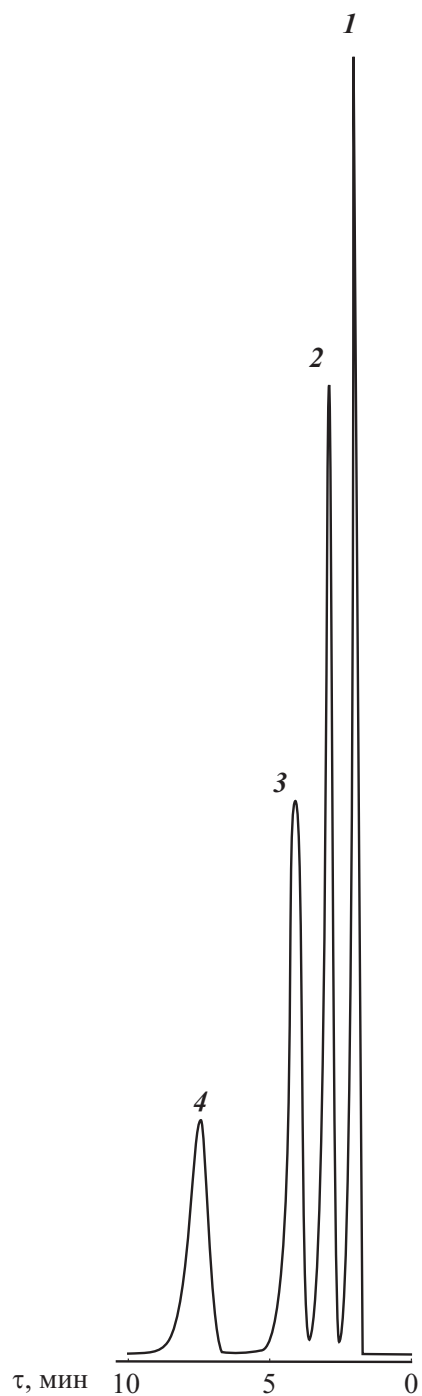


Рис. 3. Хроматограмма смеси ароматических углеводородов, полученная на колонке с ХПБ: 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — этилбензол, 4 — 1,3,5-триметилбензол

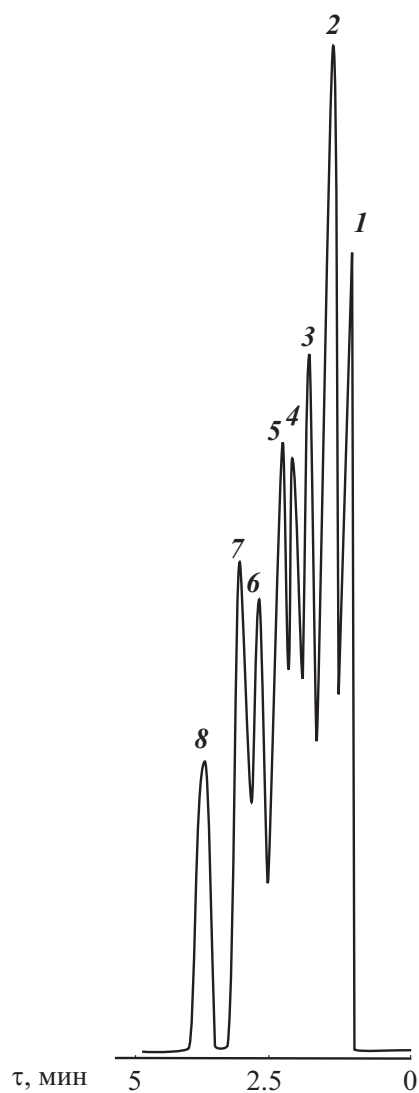


Рис. 4. Хроматограмма смеси спиртов нормального и изо- строения, полученная на колонке с ХПБ: 1 — этанол, 2 — изо-пропанол, 3 — *n*-пропанол, 4 — изобутанол, 5 — *n*-бутанол, 6 — изопентанол, 7 — *n*-пентанол, 8 — *n*-гексанол

хроматограмме рацемата, примерно на одну минуту. Это может быть связано как с изменением химического состава технического рацемата, так и с тем, что сорбция правовращающего R(+)-лимонена приводит к некоторому изменению структуры и шага спирали холестерической мезофазы S(-)-ХПБ в течение всего времени движения зоны сорбата вдоль колонки, тогда как в случае рацемата этот эффект наблюдается только на конечных стадиях при расщеплении пиков. Однако данное предположение требует дальнейшей проверки с использованием обоих энантиомеров лимонена.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект № ИО 588) и гранта РФФИ №01-03-32587.

Литература

- [1] Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В., Дмитриева Г.В. // Успехи химии. 1981. 50. №5. С. 943.
- [2] Witkiewicz // J. Chromatogr. 1982. 251. P. 311–337.
- [3] Schnur J.M., Martire D.E. // Anal. Chemistry. 1971. 43. No. 10. P. 1201–1203.
- [4] Miyata I., Kishimoto H. // Yakugaku zasshi. 1978. 98. No. 6. P. 689–695.
- [5] Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю. // Журн. физ. химии. 1998. 72. №9. С. 1724.
- [6] Онучак Л.А., Муханова И.М., Соколова Е.П., Гарькин В.П. // Журн. физ. химии. 2002. 76. №9. С. 1654–1659.
- [7] Онучак Л.А. // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. 2000. 43. №6. С. 30–35.

Поступила в редакцию 27/IX/2004;
в окончательном варианте — 27/IX/2004.

**EFFECT OF CHOLESTERYC ETHER
OF *p*-PENTYLOXYBENZOIC ACID MESOMORPHIC
STATE ON ITS SORPTION PROPERTIES AND
SELECTIVITY IN RELATION TO VARIOUS POLARITY
COMPOUNDS**

© 2004 R.F. Stepanova, L.A. Onuchak, O.S. Buckova²

The effect of cholesteryc ether of *p*-pentyloxybenzoic acid mesomorphic state on its sorption properties and selectivity in relation to *n*-alkanes (C_6 – C_{10}), benzene and its derivatives (toluene, ethylbenzene, xylenes, 1,3,5-trimethylbenzene), alcohols (C_2 – C_6) with normal and isomeric structure, and selectivity to isomeric xylenes and alcohols separation is studied by the gas chromatography method. Due to small contribution of specific interactions in retention, division of normal and isomeric structure alcohols on columns with cholesteric ChPB as well as xylene isomers occurs on the basis of their structure.

Paper received 27/*IX*/2004.

Paper accepted 27/*IX*/2004.

²Stepanova Raisa Fedorovna, Onuchak Ludmila Artiomovna (onuchak@ssu.samara.ru), Buckova Ol'ga Sergeevna, Dept. of General Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russia.