



УДК 543.544.43

Сорбционные и хроматографические свойства композиционного сорбента на основе высокодисперсного диоксида кремния, жидкого кристалла и ацетилированного β -циклодекстрина в условиях капиллярной газовой хроматографии

Платонов В.И., Онучак Л.А., Костюченко Ю.А.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет», Самара

Поступила в редакцию

Аннотация

Исследованы сорбционные и селективные свойства композиционного сорбента на основе агрегированных наноразмерных частиц диоксида кремния, модифицированных смесью жидкокристаллического 4-н-октилокси-4'-цианобифенила и хирального макроциклического гептакис-(2,3,6-три-О-ацетил)- β -циклодекстрина. Показано, что исследованный сорбент является универсальным изомерселективным сорбентом по отношению к структурным и оптическим изомерам. Разделительные свойства изучены в условиях адсорбционно-абсорбционной газовой хроматографии на кварцевой капиллярной колонке типа SCOT, изготовленной оригинальным методом "аэрозоль-гель" перехода.

Ключевые слова: композиционные сорбенты, наночастицы, диоксид кремния, жидкие кристаллы, циклодекстрины, газовая хроматография, изомерселективность.

Sorption and selective properties of the composite sorbent based on aggregated nano-sized particles of silicon dioxide, modified with a mixture of liquid crystal 4-n-octyloxy-4'-cyanobiphenyl and chiral macrocyclic heptakis-(2,3,6-tri-O-acetyl)- β -cyclodextrin. It is shown that the investigated sorbent is selective with respect to the structural and optical isomers. The separation properties explored in terms of adsorption and absorption of gas chromatography on silica capillary column type SCOT, made the original method based on aerosol-gel transition.

Keywords: composite sorbents, nanoparticles, silicon dioxide, liquid crystals, cyclodextrins, gas chromatography, selectivity

Введение

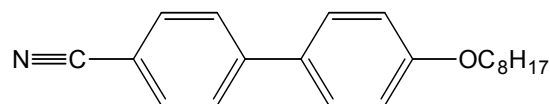
Одним из актуальных направлений развития аналитической газовой хроматографии является получение и исследование новых изомерселективных сорбентов. Применение жидкокристаллических неподвижных фаз, которые являются селективными по отношению к структурным изомерам органических соединений, расширяет возможности газовой хроматографии, однако, их повсеместному внедрению в практику мешает их повышенная летучесть при высоких температурах. Повышение термостабильности сорбента достигается за счет использования

капиллярных колонок типа SCOT (Support Layer Open Tubular), в которых слой адсорбента-носителя, прикрепленный к внутренней поверхности капилляра, модифицируется адсорбционными или фазовыми пленками неподвижной фазы [1-3]. Наряду с разделением структурных изомеров очень важное значение, в частности, для медицины и фармацевтической промышленности, имеет разделение изомеров оптически активных соединений, которые различаются по своей биологической активности. В последние годы в качестве хиральных селекторов неподвижных фаз в газовой хроматографии активно используются циклодекстрины [4]. Сочетание уникальных свойств жидкокристаллических соединений и циклодекстринов в условиях капиллярной газовой хроматографии открывает новые возможности для создания термически стабильных капиллярных колонок типа SCOT для изомерселективного анализа.

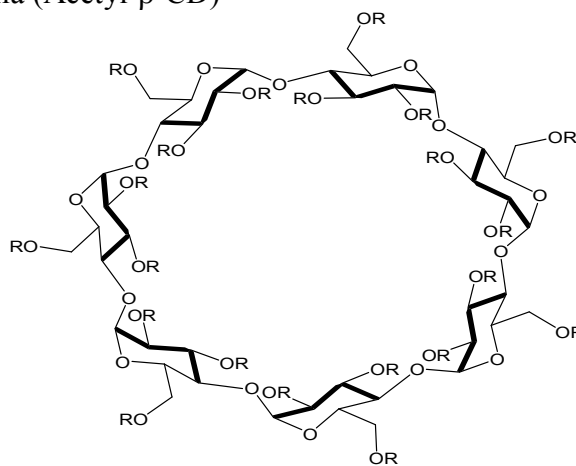
Целью работы являлось изучение сорбционных, селективных и разделительных свойств капиллярной колонки типа SCOT с композиционным микрогетерогенным жидкокристаллическим сорбентом на основе наночастиц диоксида кремния, 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенила и ацетилированного β -циклодекстрина.

Эксперимент

Для изготовления колонки типа SCOT использовали микрогетерогенный композиционный сорбент на основе агрегированных частиц диоксида кремния (аэросил А-175), модифицированного смешанной неподвижной фазой на основе смектико-нематического жидкого кристалла 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенила (8 ОЦБ)



с добавкой 10% масс хирального макроциклического *гентакис*-(2,3,6-три-*O*-ацетил)- β -циклодекстрина (Acetyl- β -CD)



, где R = -COCH₃

Молярная масса и температуры переходов смешанного модификатора «8 ОЦБ + 10% масс. Acetyl- β -CD» (без SiO₂), определенные термооптическим (капиллярным) методом, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Молекулярная масса и температуры переходов системы «8 ОЦБ + 10% масс. Acetyl- β -CD»

Молекулярная масса	$t_{Cr-S_A}, ^\circ C$	$t_{S_A-N}, ^\circ C$	$t_{N-I}, ^\circ C$
2034	53 (54)	65 (67)	76 (80)

*) В скобках указаны температурные переходы «чистого» 8 ОЦБ.

Колонку типа SCOT изготавливали в два этапа. Вначале по оригинальной методике, основанной на аэрозоль-гель переходе [5], получали колонку типа PLOT/SiO₂, используя высокодисперсный диоксид кремния (аэросил А-175, $S_{уд}=175$ м²/г, диаметр частиц $d_p=10$ нм) и капилляр из плавленого кварца (10м×0,32мм) фирмы Phenomenex. Модифицирование слоя пористого адсорбента, прикрепленного к внутренней поверхности капилляра, также осуществляли динамическим методом из раствора в хлороформе смеси 8ОЦБ и Acetyl- β -CD. Синтез Acetyl- β -CD осуществлен в одну стадию из исходного β -CD-гидрата (Sigma-Aldrich) ацетилированием с помощью уксусного ангидрида. Полученную капиллярную колонку SCOT/(SiO₂+ 8ОЦБ + Acetyl- β -CD) (10м×0,32мм) кондиционировали при температуре 80°C в течение 10 часов в токе азота. Толщина слоя композиционного сорбента в полый капиллярной колонке составляла 7 мкм.

Эксперимент проводили на газовом хроматографе ГАЛС с пламенно-ионизационным детектором при температурах колонки от 50 до 100°C. Температура испарителя составляла 160°C. В качестве газа-носителя использовали гелий. Среднюю линейную скорость в колонке оценивали из соотношения $\bar{u} = L/t_M$ (где L – длина колонки, t_M – мертвое время). Мертвое время t_M определяли расчетным методом, используя экспериментально найденные времена удерживания пяти *n*-алканов [5].

Эффективность и разделительную способность изготовленной колонки оценивали на основании рассчитанных величин N (высота, эквивалентная теоретической тарелке) и TZ (число разделений), полученных при варьировании \bar{u} от 4 до 24 см/с. Установлено, что минимум функции $N = f(\bar{u})$ соответствует $\bar{u} = 12$ см/с.

В качестве сорбатов использовали *n*-алканы (C₆-C₁₀), циклоалканы (циклогексан, *цис*- и *транс*-декалины, (\pm)-камфены), циклоалкены ((\pm)-лимонены), арены (C₆-C₈), полярные соединения различных классов (метанол, пропанон-2, бутанон-2).

Для исследованных сорбатов в изотермических условиях рассчитывали фактор удерживания k ($k = t'_R / t_M$, t'_R – приведенное время удерживания), фактор разделения структурных и оптических изомеров $\alpha_{1/2} = t'_{R,1} / t'_{R,2}$. Оценку полярности сорбента производили с использования тестовых сорбатов Роршнайдера.

Обсуждение результатов

Сорбционные и разделительные свойства 8ОЦБ хорошо изучены как с применением насадочных [6], так и капиллярных колонок [2, 3]. Установлено, что с его помощью можно разделять смеси малополярных и полярных изомеров. В трехкомпонентном композиционном сорбенте Acetyl- β -CD выполняет роль хирального

селектора, который призван распознавать пространственную конфигурацию двух оптических изомеров.

Для выяснения характера распределения бинарного модификатора на поверхности частиц SiO₂ было изучено влияние температуры на хроматографическое удерживание (k) сорбатов в интервале температур, включающем кристаллическую (C) (50 - 53°C), смектическую (S_A) (53 — 65°C), нематическую (N) (65 — 76°C) и изотропную (I) (76 — 100°C) фазы бинарного модификатора «8 ОЦБ + Acetyl- β -CD». В таблице 2 показаны факторы удерживания сорбатов k для колонки SCOT/(SiO₂+8ОЦБ+Acetyl- β -CD) при температурах различных фазовых состояний ЖК, кроме того представлены молекулярная масса M_r , температура кипения t_B , и дипольный момент μ исследованных соединений.

Таблица 2. Факторы удерживания k сорбатов на колонке SCOT/(SiO₂+8ОЦБ+Acetyl- β -CD)

Сорбат	M_r	$t_B, ^\circ\text{C}$	μ, D	k		
				S_A	N	I
				(60 °C)	(67°C)	(100°C)
Циклогексан	84.16	81.4	0.3	0.41	0.33	0.12
<i>цис</i> -Декалин	138.25	194.6	0.01	15.31	11.34	3.83
<i>транс</i> -Декалин	138.25	185.5	0	11.68	8.67	2.96
<i>n</i> -Гексан	86.18	68.7	0	0.3	0.25	0.11
<i>n</i> -Гептан	100.21	98.4	0	0.72	0.58	0.22
<i>n</i> -Октан	114.224	125.7	0	1.8	1.38	0.46
<i>n</i> -Нонан	128.26	150.8	0	4.08	3.08	0.92
<i>n</i> -Декан	142.284	174.1	0	9.75	7.1	1.86
Бензол	78.11	80.1	0	0.84	0.66	0.29
Толуол	92.1	110.6	0.36	2.18	1.73	0.65
Этилбензол	106.16	136.2	0.35	4.67	3.66	1.22
<i>пара</i> -Ксилол	106.2	138.4	0.06	6.52	4.31	1.4
<i>мета</i> -Ксилол	106.2	139.1	0.36	6.18	4.43	1.4
Метанол	32.04	64.5	1.7	0.66	0.44	0.15
Ацетон	58.079	56.2	2.84	1.7	1.28	0.7
2-Бутанон	72.12	79.6	2.79	-	-	0.83
(+)-Камфен	157	160	0.26	6.67	4.94	1.52
(-)-Камфен	157	160	0.26	7.08	5.12	1.68
(+)-Лимонен	136.23	178	0.19	11.02	7.51	5.50
(-)-Лимонен	136.23	178	0.19	11.49	7.92	5.56

На рис. 1 представлены зависимости фактора удерживания k n -алканов от температуры.

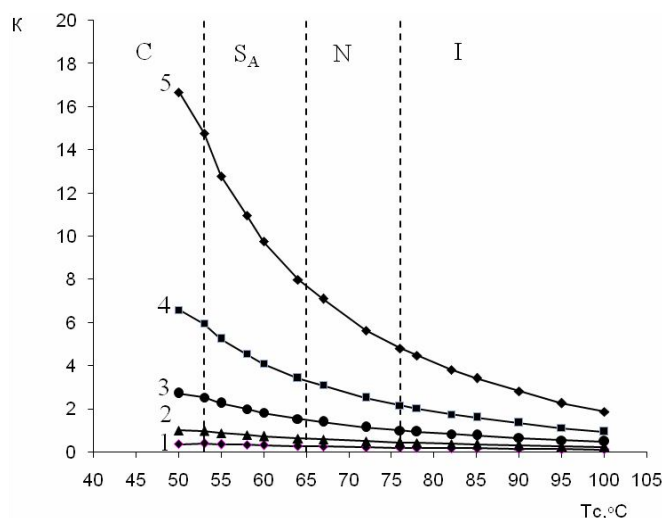


Рис. 1. Температурные зависимости фактора удерживания k n -алканов на колонке SCOT/(SiO₂+8OCB+Acetyl- β -CD): 1 – n -гексан, 2 – n -гептан, 3 – n -октан, 4 – n -нонан, 5 – n -декан. (Пунктирными линиями обозначены температуры фазовых переходов для бинарного модификатора «8OCB+Acetyl- β -CD»).

Для n -алканов, также как и для большинства других изученных сорбатов, фазовые переходы на кривых $k=f(T)$ проявляются слабо, что свидетельствует о преимущественно адсорбционно-абсорбционном механизме удерживания сорбатов, при котором на удерживание сорбатов влияет не только растворение в пленке неподвижной фазы, но и адсорбция на поверхности носителя, вследствие малой толщины плёнки смешанного модификатора. Для бициклического 2,2-диметил-3-метиленбицикло[2,2,1]гептана (камфена) и 4-изопропенил-1-метилциклогексена (лимонена) фазовые переходы, происходящие в тонком слое плёнки смешанного модификатора, нанесенного на твердую поверхность адсорбента-носителя, выражены более заметно в виде изломов и максимума вблизи температуры нематико-изотропного перехода, рис. 2.

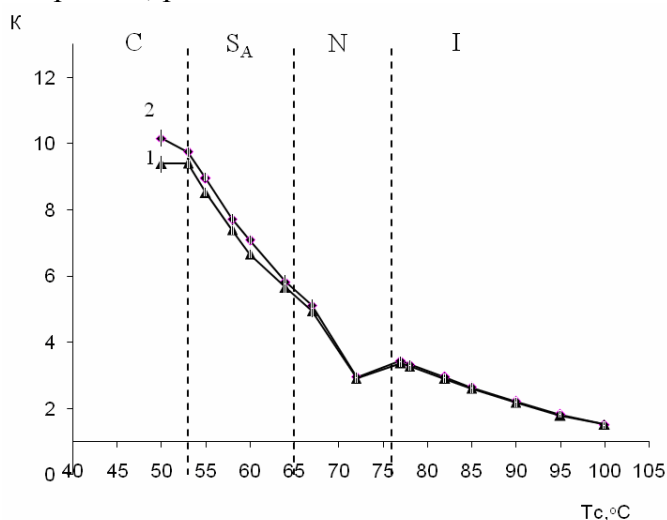


Рис. 2. Температурные зависимости фактора удерживания k изомеров камфена на колонке SCOT/(SiO₂+8OCB+Acetyl- β -CD): 1-(+)-камфен; 2-(-)-камфен

Из рис. 2 видно, что (-)-камфен на изготовленной колонке SCOT/(SiO₂+8OCB+Acetyl- β -CD) удерживается сильнее, чем (+)-камфен.

Энантиселективность проявляется только в температурных областях C , S_A и N , тогда как при переходе в I фазу смешанного модификатора она исчезает. Следовательно, наличие структурной организации смектического и нематического типа в тонких плёнках модификатора обеспечивает образование комплексов включения по типу «гость-хозяин» между молекулами сорбата и Acetyl- β -CD и, соответственно, энантиселективность сорбента. При повышении температуры происходит переход ЖК в изотропную фазу, что усиливает сольватационные эффекты «макроцикл-ЖК». Это затрудняет взаимодействие сорбатов с макроциклическим Acetyl- β -CD. Изготовленная колонка обладает достаточно высокой энантиселективностью по отношению к малополярным соединениям. В интервале температур 50-76 °C энантиселективность по отношению к оптическим изомерам камфена изменялась в пределах $\alpha_{-/+}=1,02-1,08$, а к оптическим изомерам лимонена $\alpha_{-/+}=1,04-1,06$, табл. 3.

Таблица 3. Факторы разделения оптических изомеров на колонке SCOT/(SiO₂+8ОЦБ+Acetyl- β -CD)

$T, ^\circ C$	$\alpha_{-/+}$	
	камфены	лимонены
50	1.081	1.057
53	1.036	1.041
60	1.062	1.043
67	1.034	1.054
76	1.020	1.061

В подтверждение вышеизложенного следует указать на то, что и структурная *para*-*meta*-селективность с повышенной сорбцией более анизометричного *para*-изомера наблюдается только в температурной области S_A мезофазы, табл. 4. В этой же таблице приведены значения $\alpha_{n/m}$ для ранее исследованных колонок с 8ОЦБ.

Таблица 4. Значения *para*-*meta*-селективности ($\alpha_{n/m}$) колонок с сорбентами на основе жидкого кристалла 8 ОЦБ

№	Колонка	$\alpha_{n/m}$			
		(C)	(S_A)	(N)	(I)
1	Капиллярная колонка SCOT/(SiO ₂ +8ОЦБ+Acetyl- β -CD)	1.026 (50 ⁰ C)	1.055 (58 ⁰ C)	0.899 (76 ⁰ C)	0.996
2	Капиллярная колонка SCOT/(SiO ₂ +8ОЦБ) [2]	1.041 (50 ⁰ C)	1.043 (64 ⁰ C)	1.023 (75 ⁰ C)	1.000 (85 ⁰ C)
3	Наполненная колонка с 8ОЦБ [6]	–	1.058 (64 ⁰ C)	1.038 (75 ⁰ C)	1.000 (85 ⁰ C)

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что если значения $\alpha_{n/m}$ в температурном интервале области S_A фазы сопоставимы для колонок с адсорбционно-абсорбционным (№1) и распределительным механизмом удерживания (№2 и №3), то в области N фазы $\alpha_{n/m}$ для исследованной колонки SCOT/(SiO₂+8ОЦБ+Acetyl- β -CD) становится меньше единицы, что обусловлено усилением сольватации 8ОЦБ с Acetyl- β -CD.

Температурные зависимости фактора удерживания k для *цис*- и *транс*-декалинов на исследованной колонке представлены на рис. 3.

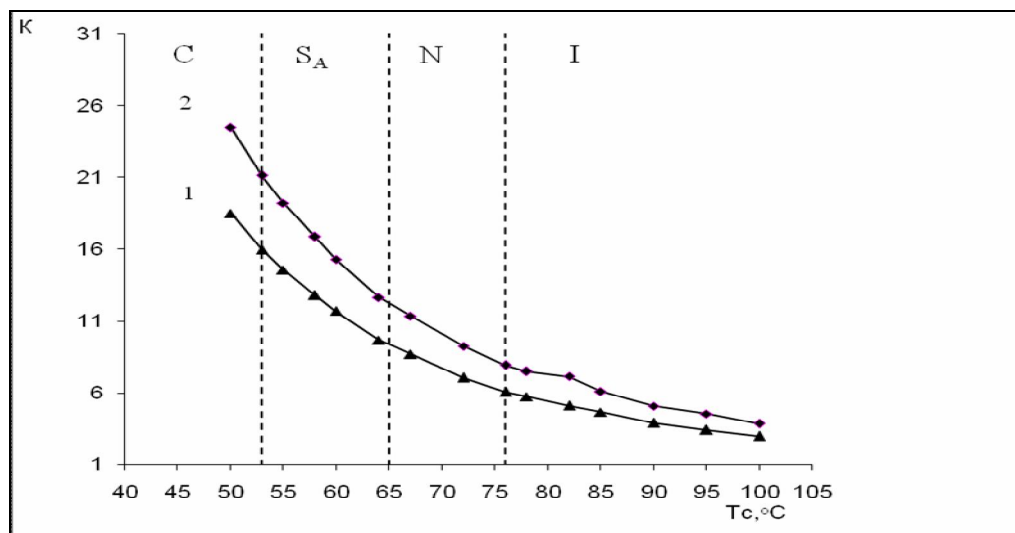


Рис. 3. Температурные зависимости фактора удерживания k изомеров декалина на колонке SCOT/(SiO₂+8ОЦБ+Acetyl-β-CD):
1-*транс*-декалин; 2-*цис*-декалин

Повышенное удерживание *цис*-декалина по сравнению с *транс*-декалином обеспечивается достаточно высокой полярностью молекул смешанного модификатора, а не структурными факторами. Поэтому значение $\alpha_{\text{цис/транс}}$ в широком интервале температур изменяется мало: от $\alpha_{\text{цис/транс}}=1,327$ при 50 °C до $\alpha_{\text{цис/транс}}=1,297$ при 100 °C.

Полярность композиционного сорбента в колонке SCOT/(SiO₂+8ОЦБ+Acetyl-β-CD) при температуре 100 °C оценивали на основании констант Роршайдера, представленных в табл. 5.

Таблица 5. Константы Роршайдера для колонок с сорбентами на основе 8ОЦБ (100 °C)

№	Колонка	Константы Роршайдера				
		х бензол	у этанол	z бутанон- 2	и нитрометан	s пиридин
1	SCOT/(SiO ₂ +8ОЦБ+Acetyl-β-CD)	0.82	4.33	3.62	3.22	3.04
2	Капиллярная колонка SCOT/(SiO ₂ +8ОЦБ)[2]	1.27	2.28	2.05	3.16	3.61
3	Наполненная колонка с 8ОЦБ [6]	1.37	2.21	2.16	3.30	2.35

Анализ представленных данных показывает, что микрогетерогенный композиционный сорбент в колонке №1 SCOT/(SiO₂+8ОЦБ+Acetyl-β-CD) более полярен, чем композиционные сорбенты в колонках №2 и №3 на основе «чистого» 8ОЦБ, вследствие присутствия в нем полярных добавок Acetyl-β-CD и SiO₂. Об этом свидетельствуют повышенные значения констант u и z , обусловленные усилением ориентационных и специфических взаимодействий с сорбатами. Очевидно, что при понижении температуры $T < 100$ °C способность сорбента к проявлению ориентационных и специфических взаимодействий увеличивается. Этому способствует также возникновение упорядочности в смешанном модификаторе и,

вследствие этого, увеличение доступности 21 ацетильных групп у входа в полость макроцикла. Это приводит к росту полярности модифицированного адсорбента в колонке. Так, например, относительное удерживание циклогексана по отношению к *n*-гексану при температуре 60 °С $\alpha_{ц/гс} = 1,37$ (табл. 5), тогда как при температуре 100 °С $\alpha_{ц/гс} = 1,09$. Относительное удерживание метанола $\alpha_{м/гс} = 2,20$ (60 °С), тогда как при температуре 100 °С $\alpha_{м/гс} = 1,36$ (табл. 2).

Как известно, разделительные свойства хроматографических колонок зависят не только от селективности сорбента, но и от эффективности колонки. В области оптимальной скорости газа носителя ($\bar{u} = 12$ см/с) высота, эквивалентная теоретической тарелке, изменялась (в зависимости от природы сорбата) в пределах $H = 0,6-4$ мм (55 °С), что соответствует числу теоретических тарелок $N = 2500-16700$. Разделительные свойства колонки оценивали также на основании числа TZ, показывающего максимальное количество пиков, которые могут регистрироваться на хроматограмме между пиками последовательных гомологов. В качестве таких гомологов нами были выбраны попарно *n*-гептан/*n*-октан и *n*-октан/*n*-нонан. Для изготовленной колонки параметр TZ имел значение от 5 до 6, из чего можно сделать вывод о том, что она обладает высокими разделительными свойствами ввиду её высокой емкости и большой длины по сравнению с насадочными колонками.

На рис. 4 представлена хроматограмма девятикомпонентной модельной смеси углеводородов, полученная на колонке SCOT/(SiO₂+8ОЦБ+Acetyl-β-CD) в режиме программирования температуры. Произошло полное разделение *n*- и *o*-ксилола, а также *цис*- и *транс*-декалина.

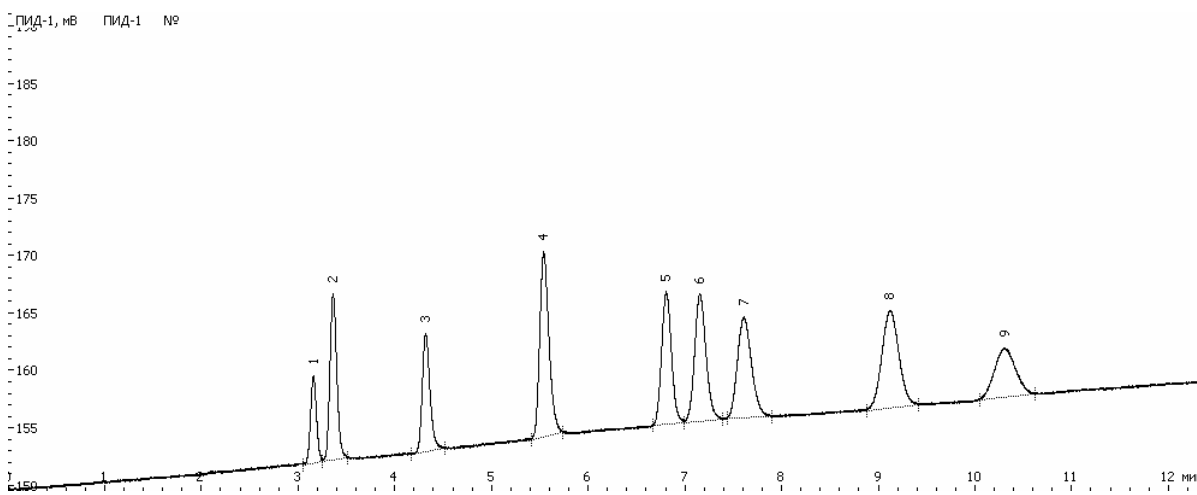


Рис. 4. Хроматограмма разделения смеси углеводородов различных классов на колонке SCOT/(SiO₂+8ОЦБ+Acetyl-β-CD) (10 м×0,32 мм), при программировании температур: от 50 до 100 °С, (5 °С/мин, деление потока 1:50, $u = 11,7$ см/с): 1 — *n*-гексан; 2 — циклогексан; 3 — бензол; 4 — толуол; 5 — этилбензол; 6 — *n*-ксилол; 7 — *o*-ксилол; 8 — *транс*-декалин; 9 — *цис*-декалин

На рис. 5 представлены хроматограммы смесей оптических изомеров камфена ($R_s = 0,44$) и лимонена ($R_s = 0,48$).

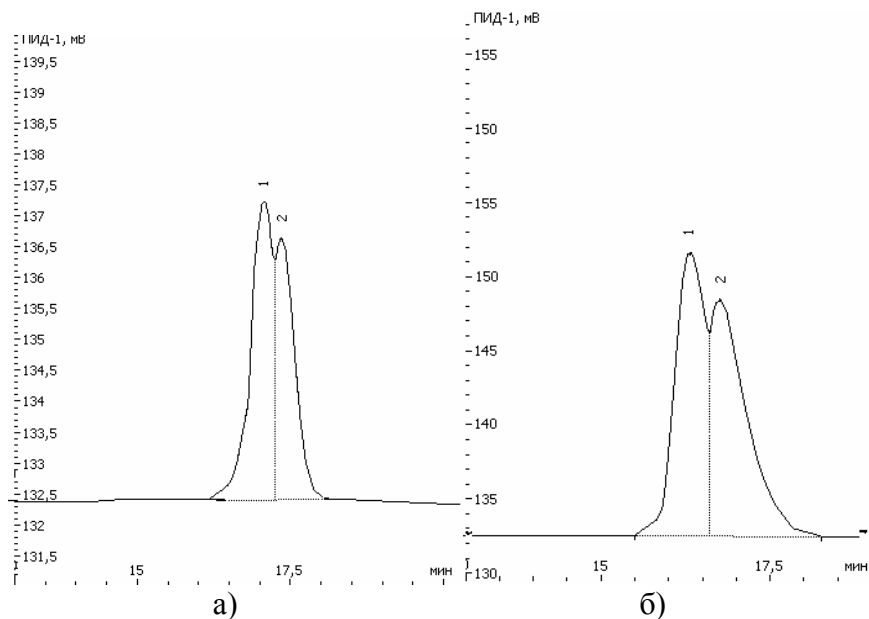


Рис. 5. Хроматограммы смесей оптических изомеров камфена (а, 60°C) и лимонена (б, 80°C), на колонке SCOT/(SiO₂+8ОЦБ+Acetyl-β-CD) (10 м×0,32 мм), деление потока 1:50, \bar{u} = 12,7 см/с: 1 – (+)-изомер, 2 – (-)-изомер.

Заключение

Таким образом, композиционные сорбенты на основе наночастиц диоксида кремния, жидких кристаллов и производных циклодекстринов являются универсальными изомерселективными сорбентами для газовой хроматографии. Применение современных нанотехнологий для производства капиллярных колонок позволяет получать высокоэффективные колонки типа SCOT для изомерселективного анализа. Преимуществами колонки типа SCOT со смешанным модификатором «ЖК+Acetyl-β-CD» является также высокая термостабильность и большой срок эксплуатации (изготовленная колонка не меняет своих разделительных свойств по отношению к оптическим изомерам в течение двух лет).

Работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Список литературы

1. Онучак Л.А., Платонов И.А., Муханова И.М., Шаймарданов Ф.Ф., Смирнов П.В. Хроматографические свойства открытой капиллярной колонки с аэросилом, модифицированным нематическим 4-метокси-4'-этоксiazоксибензолом // Журн. аналит. химии. 2009. Т.64. №7. С.744-749.
2. Жосан А.И., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И. Сорбционные и хроматографические свойства открытой капиллярной колонки с аэросилом, модифицированным смектико-нематическим 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенилом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып. 3. С. 492-500.
3. Онучак, А.И. Жосан, Ю.И. Арутюнов, М.В. Кошлец. Сорбционные и селективные свойства композиционного жидкокристаллического сорбента на основе

4-*n*-октилокси-4'-цианобифенила в условиях капиллярной газовой хроматографии // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. №4. С. 40-49.

4. Карцова Л. А., Маркова О. В. Молекулярное распознавание в хроматографии. Использование макроциклов в составе хроматографических фаз. Учебное пособие. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. Ун-та. – 2004. – 142 с.

5. Платонов И.А., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Марфугина Н.И., Смирнов П.В. Способ формирования слоя адсорбента на внутренней поверхности капиллярных колонок и устройство для его осуществления // Патент РФ № 2325639// Бюллетень изобретения №15 от 27.05.2008.

6. Степанова Р.Ф., Онучак Л.А. Газохроматографический анализ полярных соединений с использованием жидкокристаллической неподвижной фазы 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенил // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т.3. Вып. 5. С.529-534.

Онучак Людмила Артемовна – д.х.н., профессор, зав.кафедрой, ГОУ ВПО "Самарский государственный университет", химический факультет, кафедра физической химии и хроматографии, Самара

Платонов Владимир Игоревич – аспирант, ГОУ ВПО "Самарский государственный университет", химический факультет, кафедра физической химии и хроматографии, Самара

Костюченко Юлия Александровна – студент, ГОУ ВПО "Самарский государственный университет", химический факультет, кафедра физической химии и хроматографии, Самара

Onuchak Lydmila A. – Prof., Head, Samara State University, Chemistry faculty, department of physical chemistry and chromatography, Samara

Platonov Vladimir I. – Graduate Student, Samara State University, Chemistry faculty, department of physical chemistry and chromatography, Samara.

Kostyuchenko Jullia A. – Student, Samara State University, Chemistry faculty, department of physical chemistry and chromatography, Samara