

Роль изомерии тетра-4-(метокси)феноксифталоцианинов меди в формировании сорбционных и селективных свойств в условиях газадсорбционной хроматографии

Г. В. Кувшинов,[@] А. А. Артамонов, А. Е. Рассолова, В. Е. Майзлиш

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

[@]E-mail: gmkuvv@gmail.com

Посвящается член-корреспонденту РАН Г. Н. Ворожцову по случаю его 90-летнего юбилея

В работе представлены результаты исследования хроматографических свойств адсорбента Хроматон N-AW, модифицированного изомерами тетра-4-(метокси)феноксифталоцианина меди. В качестве модификаторов использованы орто-, мета- и пара-изомеры, различающиеся пространственным расположением заместителей в макроцикле. Целью исследования являлось установление влияния структуры фталоцианиновых изомеров на удерживание и селективность разделения различных классов органических соединений. Для характеристики сорбционных свойств колонок определялись удельные удерживаемые объемы (V_g) и факторы селективности (α) для ряда азотсодержащих гетероциклов (лутидины, пиколины), ароматических углеводов (ксилолы) и терпенов (лимонен, α -пинен, ментол). Дополнительно проведен термодинамический анализ процесса сорбции на основе уравнения Вант-Гоффа, позволивший рассчитать стандартные энтальпии (ΔH°) и энтропии (ΔS°) сорбции в интервале 50–140 °С. Показано, что все процессы сорбции носят экзотермический характер ($\Delta H^\circ < 0$) и сопровождаются отрицательными энтропийными изменениями ($\Delta S^\circ < 0$), отражающими упорядочивание молекул на поверхности сорбента. Установлено, что колонка с орто-изомером обеспечивает наибольшие по модулю значения ΔH° , что свидетельствует о сильных энтальпийных взаимодействиях, однако сопровождается значительными энтропийными потерями и сниженной селективностью. Пара-изомер характеризуется оптимальным соотношением энтальпийного и энтропийного вкладов, обеспечивая более выраженную селективность при сорбции структурных и хиральных изомеров. Мета-изомер демонстрирует минимальные по модулю значения ΔH° и ΔS° , что указывает на более слабую сорбцию и универсальный, но менее селективный характер взаимодействий. Полученные результаты позволяют сделать вывод о ключевой роли пространственного расположения заместителей в макроцикле фталоцианина меди в формировании хроматографических свойств модифицированных колонок. Практическая значимость работы заключается в возможности целенаправленного выбора изомеров фталоцианина для создания селективных стационарных фаз, применимых при разделении близких по структуре соединений, включая энантиомеры и структурные изомеры.

Ключевые слова: Газовая хроматография, фталоцианин меди, изомер, модифицированный адсорбент, удельный удерживаемый объем, термодинамика сорбции, селективность.

The Role of Isomerism of Tetra-4-(methoxy)phenoxyphthalocyanines of Copper in the Formation of Sorption and Selective Properties under Conditions of Gas Adsorption Chromatography

G. V. Kuvshinov,[@] A. A. Artamonov, A. E. Rassolova, and V. E. Maizlish

Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT), 153000 Ivanovo, Russia

[@]Corresponding author E-mail: gmkuvv@gmail.com

This work presents the results of a study on the chromatographic properties of the Chromaton N-AW adsorbent modified with isomers of copper tetra-4-(methoxy)phenoxyphthalocyanine. The modifiers employed were the ortho-, meta-, and para-isomers, differing in the spatial arrangement of substituents in the macrocycle. The aim of the study was to establish the influence of phthalocyanine isomer structure on retention and selectivity in the separation of various classes of organic compounds. To characterize the sorption properties of the columns, specific retention volumes (V_g) and selec-

tivity factors (α) were determined for a range of nitrogen-containing heterocycles (lutidines, picolines), aromatic hydrocarbons (xylenes), and terpenes (limonene, α -pinene, menthol). In addition, a thermodynamic analysis of the sorption process was performed using the Van't Hoff equation, which allowed the calculation of standard enthalpies (ΔH°) and entropies (ΔS°) of sorption in the 50–140 °C range. It was shown that all sorption processes are exothermic ($\Delta H^\circ < 0$) and accompanied by negative entropy changes ($\Delta S^\circ < 0$), reflecting the ordering of molecules on the adsorbent surface. It was found that the column with the ortho-isomer exhibited the highest absolute ΔH° values, indicating strong enthalpic interactions; however, these were accompanied by significant entropy losses and reduced selectivity. The para-isomer was characterized by an optimal balance of enthalpic and entropic contributions, providing enhanced selectivity in the sorption of structural and chiral isomers. The meta-isomer demonstrated the lowest absolute values of ΔH° and ΔS° , indicative of weaker sorption and a more universal but less selective interaction profile. These findings highlight the key role of the spatial arrangement of substituents in the copper phthalocyanine macrocycle in shaping the chromatographic properties of modified columns. The practical significance of the study lies in the possibility of rational selection of phthalocyanine isomers for the design of selective stationary phases applicable to the separation of closely related compounds, including enantiomers and structural isomers.

Keywords: Gas chromatography, copper phthalocyanine, isomer, modified adsorbent, specific retention volume, sorption thermodynamics, selectivity.

Введение

Метод газовой хроматографии в последние годы широко используется для исследований.^[1-8] Газоадсорбционная хроматография (ГАХ) представляет собой разделение анализируемых компонентов, которое основано на различном сродстве их к твердому адсорбенту. При хроматографировании многократно повторяется процесс адсорбции, десорбции разделяемых компонентов порами адсорбента и их десорбции в подвижную газообразную фазу. Селективность адсорбента определяется характером и прочностью взаимодействий разделяемых веществ с поверхностью адсорбента. В этой связи для разделения полярных соединений используются адсорбенты с пониженной адсорбционной активностью, а для разделения неполярных веществ – адсорбенты с высокой адсорбционной способностью. Достоинством ГАХ является высокая разделительная способность при анализе смесей газов и паров низкокипящих веществ. Высокая термическая устойчивость и нелетучесть адсорбентов позволяет анализировать высококипящие соединения без снижения чувствительности детекторов. Для ГАХ характерна более высокая скорость массообменных процессов по сравнению с газожидкостной хроматографией, что сокращает время выполнения анализов.^[9-10]

В ГАХ в качестве стационарной фазы применяют различные адсорбенты – высокодисперсные искусственные или природные тела с высокой удельной поверхностью (10–1000 м²/г), поглощающие газы или пары. Адсорбция молекул из газовой фазы происходит за счет межмолекулярных взаимодействий, имеющих электростатическую природу; возможно образование водородной связи, но вклад этого взаимодействия уменьшается с ростом температуры^[11].

В последнее десятилетие внимание исследователей стали привлекать модифицированные фталоцианины.^[12-19] Фталоцианины являются тетраазобензопорфинами, состоящими из изоиндольных колец, соединенные между собой через sp^2 -гибридизованный атом азота, структурно родственны порфиринам. Благодаря наличию координационной полости, способной прочно

координировать ионы металлов, а также реакционных центров на периферии макроцикла, открываются широкие возможности для применения данных соединений.^[12, 20]

В последнее время внимание исследователей привлекают алкилокси- и арилоксизамещенные фталоцианины. Наличие в молекулах фталоцианина указанных заместителей приводит к появлению у них растворимости в органических растворителях и других полезных свойств. Такие соединения находят применение в качестве pH-чувствительных красителей, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний, катализаторов для топливных элементов, материалов для солнечных батарей, а также в качестве модификаторов для адсорбентов в газовой, газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы явилось выявление закономерностей в селективных свойствах адсорбентов для ГАХ, модифицированных *мета*-, *орто*- и *пара*-изомерами тетра-4-(метокси-феноксифталоцианина меди.

Экспериментальная часть

Объекты исследования

Изомеры тетра-4-(2(3,4)-метокси)феноксифталоцианина меди (Т-4-(2(3,4)-МО)FOPc Cu синтезировали по известным методикам.^[21]

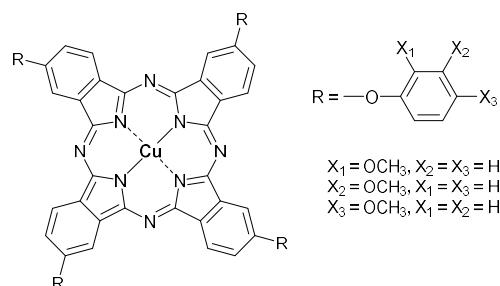


Рисунок 1. Структурная схема изомеров тетра-4-(2(3,4)-метокси)феноксифталоцианинов меди.

Таблица 1. Характеристики приготовленных стационарных фаз.

Состав сорбента	Твердый носитель и неподвижная фаза в колонке, г	Масса неподвижной фазы в колонке (масса модификатора), г
Хроматон N-AW/(Т-4-(2-МО)PhOPc-Cu	3,335	0,103
Хроматон N-AW/(Т-4-(3-МО)PhOPc-Cu	2,742	0,085
Хроматон N-AW/(Т-4-(4-МО)PhOPc-Cu	2,726	0,081

Материалы и реактивы для газохроматографического эксперимента

Для газохроматографического эксперимента в качестве носителя использовался диатомитовый широкопористый адсорбент Хроматон N-AW (ООО «ХромЛаб»). В качестве сорбатов использовали ряд органических соединений – диметилпиридины (лутидины), метилпиридины (пиколины), *n*- и *m*-ксилолы, а также ряд энантиомеров – (2S,3S)-(+)-2,3-бутандиол, (2R,3R)-(-)-2,3-бутандиол, (+)- α -пинен, (-)- α -пинен, (S)-(+)-лимонен, (S)-(-)-лимонен, (1S,2R,5S)-(+)-ментол, (1R,2S,5R)-(-)-ментол. Все сорбаты и сопутствующие реактивы для синтеза и газохроматографического эксперимента приобретались у компании Aldrich. Газохроматографический эксперимент проводили на газовом хроматографе Shimadzu GC-2014 с высокочувствительным пламенно-ионизационным детектором, обеспечивающим регистрацию ионизационного тока в интервале температур от 0 до 400 °С.

Приготовление сорбента

Адсорбент готовили известным способом. Навеску макроцикла растворяли в хлороформе. После чего в раствор добавлялся твердый носитель, и смесь упаривали на водяной бане при постоянном перемешивании до полного испарения растворителя. Для удаления следов хлороформа готовый сорбент сушили 24 часа в вакуумном шкафу при 40 °С и остаточном давлении 2–5 мм. рт. ст. Колонку длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм, предварительно промытую ацетоном, при помощи водоструйного вакуумного насоса и механического вибратора заполняли приготовленным сорбентом и кондиционировали в токе гелия в течение 6 часов при температуре 160 °С. Степень пропитки адсорбента модификатором на всех адсорбентах примерно составлял 3% от итоговой массы колонки. Характеристики приготовленных стационарных фаз представлены в Таблице 1.

Расчет физико-химических величин адсорбции

Первичной расчетной информацией для получения термодинамических параметров сорбции по данным газохроматографического эксперимента служили величины удельных удерживаемых объемов – V_g (м³/кг) сорбатов на исследуемых модификаторах, которые вычисляли по известному выражению:

$$V_g^T = \frac{(\tau_R - \tau_M) \cdot j_3^2 \cdot F_{Pa,Tc}}{W_s},$$

где τ_R и τ_M – время удерживания сорбата и несорбирующегося вещества, соответственно, ч; W_s – масса адсорбента, кг; $F_{Pa,Tc}$ – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки при температуре колонки, T_c и атмосферном давлении P_a , м³/ч; j – фактор коррекции на сжимаемость газовой фазы Джеймса и Мартина:

$$j_3 = \frac{3 \cdot (P_i/P_0)^2 - 1}{2 \cdot (P_i/P_0)^3 - 1},$$

где P_0 – атмосферное давление, кПа; P_i – давление на входе в колонку, кПа.

$$F_{Pa,Tc} = j_3^2 \cdot F_{Pa,Ta},$$

где $F_{Pa,Tc}$ – объемная скорость (м³/ч) газа-носителя на выходе из колонки в момент определения.

Исходя из этого:

$$V_g^T = \frac{(\tau_R - \tau_M) \cdot F_{Pa,Tc}}{W_s}$$

Факторы разделения для различных изомеров определяли, как отношение их приведенных времен удерживания:

$$\alpha_{1,2} = \frac{\tau_{R1}}{\tau_{R2}},$$

τ_{R1} и τ_{R2} – приведенные времена удерживания пар сорбатов.

Следует отметить, что рассчитанные хроматографические характеристики (удельный удерживаемый объем, энтальпия и энтропия сорбции) находятся в прямой пропорциональной зависимости от константы адсорбции и отражают переход молекул сорбата из идеальной газовой фазы в поверхностный слой адсорбента. Таким образом, полученные параметры позволяют охарактеризовать термодинамику процесса сорбции, а не только хроматографическое удержание.^[22,23]

Каждое измерение времени удерживания проводилось не менее трех раз, полученные значения усреднялись. Статистическая обработка экспериментальных данных выполнялась методом наименьших квадратов при построении зависимостей $\ln(V_g)$ от $1/T$. Погрешность определения удельных удерживаемых объемов не превышала 3%, а расчета термодинамических параметров сорбции – 5%.

Результаты и их обсуждение

Проведенные газохроматографические исследования показали, что модификация носителя Хроматон N-AW медьсодержащими фталоцианинами существенно изменяет хроматографические характеристики сорбентов. Наиболее заметное влияние оказывает положение метокси-групп в фенокси-заместителях, что проявляется как в величинах удельных удерживаемых объемов (V_g), так и в селективности разделения различных классов органических соединений (Таблицы 2–7). Сравнение *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров позволило выявить ряд закономерностей, обусловленных структурными особенностями модификаторов и природой взаимодействий сорбат–сорбент.

Таблица 2. Удельные удерживаемые объемы структурных изомеров на стационарной фазе Хроматон N-AW/(Т-4-(2-МО)PhOPc-Cu (*орто*-изомер).

Температура колонки, °C	Сорбаты (t _{кп} , °C)								
	2,3- лутидин (161.2)	2,6- лутидин (144.0)	3,4- лутидин (179.1)	3,5- лутидин (172.2)	2- пиколин (128.0)	3- пиколин (144.0)	4- пиколин (145.4)	м- ксилол (139.1)	п- ксилол (138.3)
50	98,90	41,47	157,09	121,00	26,51	46,64	47,93	23,41	23,03
60	59,50	28,62	94,97	72,72	18,73	32,08	33,24	17,29	17,07
70	37,20	15,36	59,46	46,05	13,21	21,95	22,53	11,96	11,90
80	24,19	12,70	47,25	35,05	9,10	14,59	15,06	8,30	8,24
90	16,32	8,88	30,44	23,38	6,62	10,25	10,61	6,01	5,95
100	11,97	6,63	21,27	16,57	5,08	7,60	7,86	4,50	4,46
110	8,90	5,07	15,38	11,93	3,97	5,78	5,99	3,51	3,48
120	7,16	3,98	12,11	9,59	3,33	4,74	4,93	2,89	2,87
130	6,98	3,90	11,66	9,15	3,22	4,54	4,69	2,53	2,50
140	5,42	3,11	9,00	7,13	2,64	3,67	3,83	2,13	2,11

Таблица 3. Удельные удерживаемые объемы энантиомеров на стационарной фазе Хроматон N-AW/(Т-4-(2-МО)PhOPc-Cu (*орто*-изомер).

Температура колонки, °C	Сорбаты (t _{кп} , °C)							
	(2S,3S)- (+)-2,3- бутанди- ол (180.0)	(2R,3R)- (-)-2,3- бутанди- ол (180.7)	(S)-(+)- лимонен (175.0)	(S)-(-)- лимонен (175.0)	(+)-α- пинен (155)	(-)-α- пинен (155)	(1S,2R,5S)- (+)- ментол	(1R,2S,5R)- (-)- ментол
50	169,16	162,51	77,52	79,25	28,63	28,32	-	-
60	92,44	92,14	72,19	77,57	18,62	18,77	358,48	375,34
70	52,91	52,86	31,35	31,77	13,13	12,80	197,01	202,30
80	30,65	30,43	20,00	20,08	8,83	8,62	109,62	113,31
90	21,83	22,80	13,25	13,38	6,26	6,15	64,49	66,53
100	13,91	13,65	8,54	8,55	4,34	4,39	40,07	40,82
110	9,36	9,13	6,41	6,20	3,52	3,39	25,96	27,58
120	6,62	6,57	4,77	4,91	2,80	2,78	18,25	18,46
130	5,76	5,65	4,47	4,60	2,67	2,63	15,39	15,66
140	4,36	4,39	3,36	3,41	2,12	2,06	11,37	11,60

Таблица 4. Удельные удерживаемые объемы структурных изомеров на стационарной фазе Хроматон N-AW/(Т-4-(3-МО)PhOPc-Cu (*мета*-изомер).

Температура колонки, °C	Сорбаты (t _{кп} , °C)								
	2,3- лутидин (161.2)	2,6- лутидин (144.0)	3,4- лутидин (179.1)	3,5- лутидин (172.2)	2- пиколин (128.0)	3- пиколин (144.0)	4- пиколин (145.4)	м- ксилол (139.1)	п- ксилол (138.3)
50	81,79	36,72	188,07	130,44	27,31	48,65	49,17	19,70	18,56
60	51,83	24,10	110,52	78,31	17,96	30,76	31,36	14,03	13,30
70	33,34	16,18	68,42	49,41	12,31	20,49	20,87	9,78	9,28
80	20,50	10,78	40,70	31,27	8,46	13,61	13,99	6,76	6,47
90	14,17	7,51	26,51	20,65	6,04	9,45	9,68	4,83	4,63
100	9,82	5,39	17,80	13,91	4,47	6,76	6,94	3,57	3,42
110	6,98	3,99	12,27	9,75	3,40	4,98	5,14	2,79	2,72
120	5,14	3,02	8,72	6,97	2,66	3,75	3,88	2,25	2,20
130	3,89	2,41	6,42	5,20	2,18	2,97	3,05	1,92	1,87
140	2,99	1,96	4,76	3,89	1,80	2,35	2,42	1,61	1,64

Таблица 5. Удельные удерживаемые объемы энантиомеров на стационарной фазе Хроматон N-AW/(Т-4-(3-МО)PhOPc-Cu (*мета*-изомер).

Температура колонки, °C	Сорбаты (t _{кп} , °C)							
	(2S,3S)- (+)-2,3- бутанди- ол (180.0)	(2R,3R)- (-)-2,3- бутанди- ол (180.7)	(S)-(+)- лимонен (175.0)	(S)-(-)- лимонен (175.0)	(+)-α- пинен (155)	(-)-α- пинен (155)	(1S,2R,5S)- (+)- ментол	(1R,2S,5R)- (-)- ментол
50	175,25	176,13	35,31	46,62	15,25	14,79	-	-
60	88,47	94,95	26,00	31,38	10,62	10,31	246,32	280,10
70	57,89	57,07	17,40	20,80	7,74	7,53	139,02	152,33
80	32,53	32,76	11,35	11,38	5,06	5,07	81,57	79,22
90	16,67	17,48	7,96	7,99	4,07	4,08	45,77	46,09
100	11,10	11,34	5,79	5,79	3,27	3,26	30,68	28,94
110	7,42	7,48	4,37	4,36	2,67	2,68	19,91	17,70
120	5,05	5,12	3,46	3,44	2,23	2,24	15,08	11,61
130	3,73	3,63	2,76	2,78	1,95	1,93	8,07	8,03
140	2,86	2,84	2,27	2,29	1,69	1,70	5,79	5,90

Таблица 6. Удельные удерживаемые объемы структурных изомеров на стационарной фазе Хроматон N-AW/(Т-4-(4-МО)PhOPc-Cu (*пара*-изомер).

Температура колонки, °С	Сорбаты ($t_{\text{кип}}$, °С)								
	2,3-лутидин (161.2)	2,6-лутидин (144.0)	3,4-лутидин (179.1)	3,5-лутидин (172.2)	2-пиколин (128.0)	3-пиколин (144.0)	4-пиколин (145.4)	м-ксилол (139.1)	п-ксилол (138.3)
50	51,99	24,78	124,17	95,27	19,66	35,41	35,86	12,39	11,99
60	38,70	17,10	84,54	61,91	13,62	24,42	25,14	8,70	8,64
70	27,44	12,52	56,77	42,50	10,00	17,36	18,03	6,99	6,88
80	24,08	9,39	37,90	29,21	7,62	23,81	12,83	5,53	5,46
90	13,23	6,91	24,97	19,68	5,60	5,60	9,11	4,29	4,25
100	9,40	5,09	17,05	13,53	4,24	4,24	6,59	3,39	3,30
110	6,94	3,79	12,01	9,55	3,27	4,75	4,90	2,68	2,63
120	5,00	2,95	8,49	6,81	2,55	3,58	3,67	2,18	2,13
130	3,73	2,31	6,15	4,97	2,06	2,74	2,82	1,82	1,78
140	2,84	1,86	4,52	3,69	1,66	2,16	2,20	1,55	1,52

Таблица 7. Удельные удерживаемые объемы энантиомеров на стационарной фазе Хроматон N-AW/(Т-4-(4-МО)PhOPc-Cu (*пара*-изомер).

Температура колонки, °С	Сорбаты ($t_{\text{кип}}$, °С)							
	(2S,3S)-(+)-2,3-бутандиол (180.0)	(2R,3R)-(-)-2,3-бутандиол (180.7)	(S)-(+)-лимонен (175.0)	(S)-(-)-лимонен (175.0)	(+)- α -пинен (155)	(-)- α -пинен (155)	(1S,2R,5S)-(+)-ментол	(1R,2S,5R)-(-)-ментол
50	170,48	126,56	35,05	36,77	14,57	12,64	-	-
60	60,55	65,98	23,10	22,58	8,95	8,59	135,66	164,20
70	36,16	37,20	14,03	15,20	6,47	5,90	77,83	84,79
80	23,81	23,30	8,55	10,72	4,61	4,31	51,24	53,50
90	16,95	17,36	7,32	7,11	3,54	3,34	33,69	35,01
100	9,62	9,57	5,33	5,25	2,72	2,60	21,99	22,98
110	6,50	6,33	3,98	3,96	2,23	2,13	14,95	14,81
120	4,59	4,61	3,03	3,05	1,80	1,78	10,33	10,82
130	3,41	3,48	2,45	2,44	1,61	1,58	7,33	7,65
140	2,63	2,69	2,00	1,99	1,40	1,38	5,44	5,57

Таблица 8. Термодинамические параметры адсорбции на приготовленных стационарных фазах (50–140°C).

Сорбаты	Хроматон N-AW/(Т-4-(2-МО)PhOPc-Cu		Хроматон N-AW/(Т-4-(3-МО)PhOPc-Cu		Хроматон N-AW/(Т-4-(4-МО)PhOPc-Cu	
	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)
2,3-лутидин (161.2)	-45,86	-241,66	-38,71	-223,76	-33,34	-207,69
2,6-лутидин (144.0)	-40,09	-230,91	-31,70	-210,14	-32,94	-212,95
3,4-лутидин (179.1)	-40,89	-222,78	-43,33	-231,18	-41,05	-224,57
3,5-лутидин (172.2)	-41,26	-226,04	-41,95	-229,48	-40,10	-224,01
2-пиколин (128.0)	-36,17	-222,16	-28,90	-204,08	-32,35	-213,01
3-пиколин (144.0)	-39,25	-227,03	-34,37	-215,21	-37,83	-224,35
4-пиколин (145.4)	-39,14	-226,47	-34,56	-215,44	-35,38	-217,30
м-ксилол (139.1)	-35,74	-221,71	-25,11	-195,79	-27,39	-201,56
п-ксилол (138.3)	-35,55	-221,22	-20,77	-184,90	-27,03	-200,62
(S)-(+)-лимонен(175.0)	-48,69	-250,94	-30,24	-205,47	-42,33	-239,20
(S)-(-)-лимонен(175.0)	-49,55	-253,26	-29,89	-204,58	-41,34	-235,80
(+)- α -пинен (155)	-38,99	-230,41	-21,87	-187,66	-36,24	-227,82
(-)- α -пинен (155)	-39,41	-231,78	-21,82	-187,51	-34,88	-224,49
(2S,3S)-(+)-2,3-бутандиол(180.0)	-52,57	-258,24	-41,94	-231,92	-56,19	-270,93
(2R,3R)-(-)-2,3-бутандиол(180.7)	-51,02	-253,73	-43,16	-235,01	-50,88	-255,72
(1S,2R,5S)-(+)-ментол	-40,62	-207,34	-56,23	-260,59	-45,62	-221,34
(1R,2S,5R)-(-)-ментол	-41,13	-193,46	-49,34	-244,06	-47,13	-205,46

Наибольшие значения V_g наблюдаются для колонки, модифицированной *орто*-изомером тетра-4-(2-метокси)феноксифталоцианина меди. Данный результат объясняется пространственной ориентацией заместителей, затрудняющих образование плоской конъюгированной системы и приводящих к частичной дезориентации макроцикла на поверхности носителя. В результате на поверхности формируются локальные центры с повышенной энергией взаимодействия, обеспечивающие сильное удерживание сорбатов. Однако при этом поверхность остается неоднородной, что снижает эффективность селективного различения близких по структуре молекул.

В противоположность этому, *пара*-изомер демонстрирует наименьшие значения удерживаемых объемов, но наиболее высокие коэффициенты селективности. Регулярное расположение метокси-групп в *пара*-положении способствует образованию упорядоченной, более симметричной поверхности модификатора, обеспечивающей специфичные взаимодействия с функциональными группами сорбатов при относительно меньшем общем энергопоглощении. Такая особенность проявляется, в частности, в разделении изомерных и хиральных соединений, где различие в удерживании достигает наибольших величин.

мета-Изомер занимает промежуточное положение, сочетая умеренные значения удерживания и селективности. Его поверхность характеризуется чередованием локальных центров различной энергии, что обеспечивает баланс между удерживающей способностью и избирательностью. Таким образом, структура модификатора напрямую коррелирует с энергетическим рельефом поверхности сорбента и, как следствие, с его хроматографическими свойствами.

Термодинамические аспекты сорбции

Изучение температурных зависимостей V_g показало, что для всех систем характерно линейное изменение величины $\ln(V_g)$ от $1/T$, что подтверждает применимость уравнения Вант-Гоффа и термодинамическую обратимость процессов сорбции (Рисунки 2–4). Анализ наклонов этих зависимостей указывает на различия в энтальпийном вкладе сорбции.

При анализе температурных зависимостей $\ln(V_g)$ от $1/T$ (Рисунки 2–4) наблюдается, что линейность сохраняется не во всех случаях: с ростом температуры наклон прямых уменьшается. Это, вероятно, связано с тем, что при повышении температуры вклад специфических взаимодействий (π - π -комплексирование, донорно-акцепторные взаимодействия атома азота с медным центром фталоцианина) уменьшается, а все больший вклад начинают вносить слабые дисперсионные силы. Дополнительно возможно частичное снижение активности поверхности модификатора (деактивация отдельных центров), что также отражается на уменьшении энтальпийного вклада в сорбцию.

Полученные значения свидетельствуют, что процесс сорбции во всех системах носит экзотермический характер ($\Delta H^\circ < 0$), сопровождаясь отрицательными энтропийными изменениями ($\Delta S^\circ < 0$), что указывает

на упорядочивание молекул сорбатов на поверхности адсорбента при взаимодействии с активными центрами фталоцианиновых фаз.

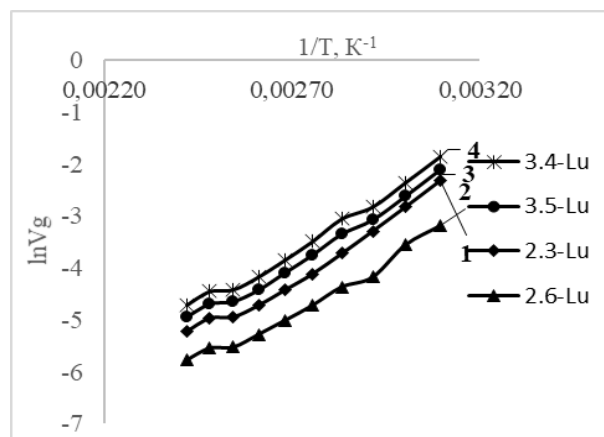


Рисунок 2. Логарифм удельного удерживаемого объема от обратной температуры колонки изомерных лутидинов для стационарной фазы Хроматон N-AW/(T-4-(2-MO)PhOPc-Cu.

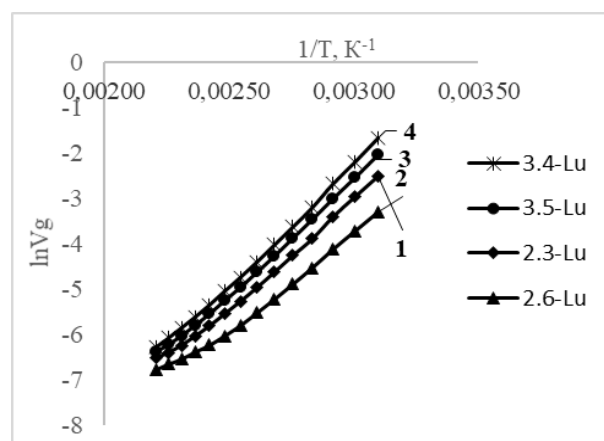


Рисунок 3. Логарифм удельного удерживаемого объема от обратной температуры колонки изомерных лутидинов для стационарной фазы Хроматон N-AW/(T-4-(3-MO)PhOPc-Cu.

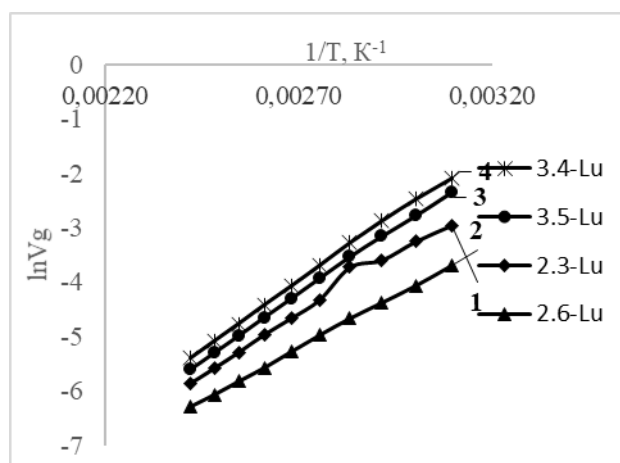


Рисунок 4. Логарифм удельного удерживаемого объема от обратной температуры колонки изомерных лутидинов для стационарной фазы Хроматон N-AW/(T-4-(4-MO)PhOPc-Cu.

Таблица 9. Факторы селективности для исследуемых пар сорбатов на приготовленных стационарных фазах.

Сорбаты ($t_{\text{кип}}$, °C)	α (t , °C)		
	Хроматон N-AW/(T-4-(2-MO) PhOPc-Cu	Хроматон N-AW/(T-4-(3-MO) PhOPc-Cu	Хроматон N-AW/(T-4-(4-MO) PhOPc-Cu
3,4-лутидин (179.1) – 3,5-лутидин (172.2)	1,35 (80)	1,44 (50)	1,41 (60)
4-пиколин (145.4) – 3-пиколин (144.0)	1,05 (140)	1,18 (160)	1,86 (80)
3-пиколин (144.0) – 2,6-лутидин (144.0)	1,43 (70)	1,33 (50)	2,54 (80)
м-ксилол (139.1) – п-ксилол (138.4)	1,02 (50)	1,13 (150)	1,03 (50)
3-пиколин (144.0) – п-ксилол (138.4)	2,03 (50)	2,62 (50)	4,36 (80)
3-пиколин (144.0) – м-ксилол (139.1)	2,00 (50)	2,47 (50)	4,30 (80)
2,6-лутидин (144.0) – п-ксилол (138.4)	1,80 (50)	1,98 (50)	2,07 (50)
3-пиколин (144.0) – 2-пиколин (129.0)	1,76 (50)	1,78 (50)	3,13 (80)
2-пиколин (129.0) – 4-пиколин (145.4)	1,81 (50)	1,80 (50)	1,85 (60)
(2S,3S)-(+)-бутандиол (180.0) – (2R,3R)-(-)-2,3-бутандиол (180.7)	1,05 (50)	1,07 (60)	1,35 (50)
(+)- α -пинен (155.0) – (-)- α -пинен (155.0)	1,04 (70)	1,03 (60)	1,15 (50)
(S)-(+)-лимонен (175.0) – (S)-(-)-лимонен (175.0)	1,08 (60)	1,32 (50)	1,25 (80)
(1R,2S,5R)-(-)-ментол – (1S,2R,5S)-(+)-ментол	1,05 (50)	1,25 (120)	1,21 (50)

Для *орто*-изомера характерны наиболее отрицательные значения ΔH° , достигающие $-45 \dots -49$ кДж/моль для гетероциклических оснований (2,3-лутидин, 2,6-лутидин) и $-48 \dots -50$ кДж/моль для терпенов (лимонен, α -пинен). Это указывает на преобладание специфических взаимодействий между сорбатами и функциональными группами фталоцианина. Одновременно значения ΔS° в этой системе наиболее низкие ($-230 \dots -253$ Дж/моль·К), что отражает значительное упорядочивание молекул при адсорбции. Таким образом, сорбция в колонке с *орто*-изомером обусловлена сильным энтальпийным вкладом, но сопряжена с потерей энтропии.

пара-Изомер демонстрирует несколько меньшие по модулю значения ΔH° ($-27 \dots -42$ кДж/моль), что указывает на более слабые взаимодействия с сорбатами. Однако при этом энтропийные потери также менее выражены ($-200 \dots -240$ Дж/моль·К по сравнению с *орто*-изомером). Такая комбинация приводит к более «сбалансированному» удерживанию и, что особенно важно, к большей селективности в отношении структурных и хиральных изомеров. Например, для пары (S)-(+)- и (S)-(-)-лимоненов разница в ΔH° составляет около 1 кДж/моль, тогда как для *орто*-изомера различия менее выражены.

Для *мета*-изомера значения ΔH° в большинстве случаев занимают промежуточное положение ($-29 \dots -43$ кДж/моль), а величины ΔS° оказываются наименее отрицательными ($-185 \dots -230$ Дж/моль·К). Это свидетельствует о более слабом взаимодействии с сорбатами и меньшей степени упорядочивания адсорбированных молекул. Таким образом, удерживание в колонке с *мета*-изомером в большей степени определяется не энтальпийным, а энтропийным фактором, что может способствовать универсальности в разделении веществ различной природы, но снижает селективность к близким по структуре соединениям.

Селективные свойства приготовленных стационарных фаз

Факторы селективности для полученных сорбентов представлены в Таблице 9.

Наибольшее удерживание зафиксировано для азотсодержащих гетероциклов (лутидины, пиколины), что обусловлено возможностью комбинированных π - π и донорно-акцепторных взаимодействий атома азота с медным центром фталоцианина. Для неполярных углеводородов (ксилолы, α -пинен, лимонен) удерживание значительно слабее и определяется в основном дисперсионными силами.

Особый интерес представляет хиральное распознавание. Во всех случаях фиксируются различия в сорбции энантиомеров, однако выраженность эффекта различна. *орто*-Изомер демонстрирует низкие значения α (1,05–1,08), *мета*-изомер – умеренные (до 1,32), тогда как *пара*-изомер обеспечивает наибольшие значения (до 1,35 для 2,3-бутандиола и 1,25 для лимонена). Это свидетельствует о том, что регулярное распределение заместителей в *пара*-положении формирует локальные асимметричные поля, способствующие в том числе и хиральной селективности.

Выводы

Таким образом, проведенное исследование подтверждает, что структура фталоцианинового модификатора является определяющим фактором в формировании сорбционных и разделительных свойств хроматографических колонок.

орто-Изомер (Хроматон N-AW/(T-4-(2-MO)PhOPc-Cu) обеспечивает максимальное удерживание за счет сильных энтальпийных взаимодействий, но обладает низкой селективностью из-за значительных энтропийных ограничений.

мета-Изомер (Хроматон N-AW/(Т-4-(3-МО)PhOPc-Cu) демонстрирует сбалансированные характеристики и может рассматриваться как универсальный вариант для широкого круга задач.

пара-Изомер (Хроматон N-AW/(Т-4-(4-МО)PhOPc-Cu), несмотря на относительно слабое удерживание, обеспечивает наивысшую селективность, включая выраженное хиральное распознавание, что делает его наиболее перспективным модификатором для приготовления стационарных фаз.

Список литературы

References

- Vallecillos L., Marce R.M., Borrull F. *Atmospheric Pollution Research* **2024**, 15, 101949.
- Salehi R., Dadashian F., Abedi M., Eliassi A. *Heliyon* **2025**, 11, e42071.
- Kutluay S., Ece M.S. *Separation and Purification Technology* **2025**, 359, 130874.
- Silveira D.M.S., de Oliveira J.B., Binatti I., Pedrosa E.F., de Oliveira Patricio P.S., de Souza P.P. *Green Analytical Chemistry* **2025**, 13, 100275.
- Li X., Xia T., Lei Q. *Fusion Engineering and Design* **2025**, 114801.
- Zaitseva E.A., Dolgonosov A.A., Dolgonosov A.M. *Sorption and chromatographic processes [Сорбционные и хроматографические процессы]* **2022**, 22(5), 598–611.
- Kuvshinov G.V., Monakhov L.O., Semeikin A.S., Batrakova A.A., Koifman O.I. *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Chemistry Journal)* **2023**, LXVII, 123–132.
- Kholin A.Yu., Kolosova E.A., Kurbatova S.V. *Sorption and chromatographic processes [Сорбционные и хроматографические процессы]* **2023**, 23, 789–799.
- Golbert K.A., Vigdergauz M.S. *Introduction to Gas Chromatography*. 3rd Ed., Moscow: Khimiya, **1990**. 352 p. [Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. *Введение в газовую хроматографию*. 3-е изд., перераб. и доп. М: Химия, **1990**. 352 с.]
- Experimental Methods in Adsorption and Molecular Chromatography* (Kiselev A.V., Dreving V.P., Eds.), Moscow University Press, **1973**. 447 p. [Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии (Киселев А.В., Древинг В.П., ред.), М: Изд-во Моск. ун-та, **1973**. 447 с.]
- Yashin Ya.I., Yashin E.Ya., Yashin A.Ya. *Gas Chromatography*, Moscow: TransLit, **2009**. 512 p. [Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. *Газовая хроматография*, М: ТрансЛит, **2009**. 512 с.]
- Shaposhnikov G.P., Kulnich V.P., Maizlish V.E. *Modified phthalocyanines and their structural analogs* (Koifman O.I., Ed.), Moscow: Krasand, **2012**. 480 p. [Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. *Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги* (Койфман О.И., ред.), М: Красанд, **2012**. 480 с.]
- Znoyko S.A., Maizlish V.E., Koifman O.I. *ChemChemTech* **2023**, 67(1), 6–35. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246701.6859>.
- Perevalov V.P., Vinokurov E.G., Zuev K.V., Vasilenko E.A., Tsivadze A.Yu. *Surface physicochemistry and protection of materials [Физикохимия поверхности и защита материалов]* **2017**, 53, 115 – 131.
- Znoyko S.A., Tolstykh N.A., Mikhailova A.I., Novikov I.V., Vashurin A.S., Maizlish V.E. *J. Gen. Chem. [ЖОХ]* **2020**, 90, 1885 – 1892.
- Znoyko S.A., Malyasova A.S., Kostrova E.A., Mikhailova A.I., Vashurin A.S., Maizlish V.E., Khelevina O.G., Ivanova P.M., Zrilova Y.A., Mishchenko D.V. *Macroheterocycles* **2020**, 13, 269 – 276.
- Dubinina T.V., Tychinsky P.I., Gorbunova E.A., Belousov M.S. *Macroheterocycles* **2021**, 14, 14 – 39.
- Petrov O.A., Maksimova A.A., Rassolova A.E., Gamov G.A., Maizlish V.E. *J. Phys. Chem. [Ж. Физ. Хим.]* **2023**, 97, 1290 – 1296.
- Gorbunova E.A., Kononenko N.E., Korovkina Y.N., Dubinina T.V., Milaeva E.R. *Bulletin of Moscow University. Ser. 2. [Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия]* **2024**, 65, 476 – 512.
- Berezin B.D. *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*, Moscow: Nauka, **1978**. 378 p. [Березин Б.Д. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов*, М.: Наука, **1978**. 378 с.]
- Smirnova A.I., Kulev V.A., Rassolova A. E., Maizlish V.E., Kholodkov I.V., Yablonskii S.V., Tikhomirova T.V., Aleksandriiskii V.V., Abramov I.G., Glukhovskoy E.G., Usol'tseva N.V. *Liq. Cryst. and their Appl* **2022**, 22, 37–54.
- Kiselev A.V. *Adsorption from Gas Mixtures*. Moscow: Chemistry, **1986**. 306 p. [Киселев А.В. *Адсорбция из газовых смесей*. М: Химия, **1986**. 306 с.]
- Ruthven D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: Wiley, **1984**. 433 p.

Received 11.09.2025

Accepted 01.10.2025