



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013114000/28, 28.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.03.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.03.2013

(45) Опубликовано: 10.09.2014 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2413936 C2 10.03.2011. Кувшинова С.А. и др., Влияние ассоциативного состояния полярных мезогенов на их мезоморфизм и структурную селективность, XVI Международная конференция по химической термодинамике в России; X Международная конференция по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах, Суздаль, Т.2, 06.07.2007. RU 2010129015 A 20.01.2012 . JP 57106858 A 02.07.1982. RU 2356047 C2 20.05.2009

Адрес для переписки:

443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1,
ФГБОУ ВПО "Самарский государственный
университет"

(72) Автор(ы):

Онучак Людмила Артемовна (RU),
Арутюнов Юрий Иванович (RU),
Кураева Юлия Геннадьевна (RU),
Бурматнова Татьяна Сергеевна (RU),
Бурмистров Владимир Александрович (RU),
Кувшинова Софья Александровна (RU),
Литов Константин Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Самарский
государственный университет" (RU)

(54) СПОСОБ АНАЛИЗА СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к газовой хроматографии, в частности к использованию бинарных сорбентов, обеспечивающих разделение близкикопящих структурных и оптических изомеров органических веществ, например, пара- и мета-ксилолов, малополярных и полярных оптически активных форм камфена, пинена, лимонена, бутандиола-2,3 и ментола, и может быть использовано при анализе различных смесей в химической, фармацевтической, медицинской, пищевой и других отраслях промышленности. Способ анализа структурных и оптических

изомеров включает разделение анализируемой смеси на бинарном сорбенте, содержащем супрамолекулярный жидкий кристалл 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол с хиральной добавкой гептакис-(2,3,6-три-О-ацетил)- β -циклодекстрин в количестве 10% от массы жидкого кристалла. Техническим результатом является повышение селективности бинарного сорбента при разделении структурных и оптических изомеров, что позволяет анализировать эти изомеры в одном цикле хроматографического анализа. 3 табл.

RU 2 528 126 C1

RU 2 528 126 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013114000/28, 28.03.2013

(24) Effective date for property rights:
28.03.2013

Priority:

(22) Date of filing: 28.03.2013

(45) Date of publication: 10.09.2014 Bull. № 25

Mail address:

443011, g.Samara, ul. Akademika Pavlova, 1,
FGBOU VPO "Samarskij gosudarstvennyj
universitet"

(72) Inventor(s):

Onuchak Ljudmila Artemovna (RU),
Arutjunov Jurij Ivanovich (RU),
Kuraeva Julija Gennad'evna (RU),
Burmatnova Tat'jana Sergeevna (RU),
Burmistrov Vladimir Aleksandrovich (RU),
Kuvshinova Sof'ja Aleksandrovna (RU),
Litov Konstantin Mikhajlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Samarskij
gosudarstvennyj universitet" (RU)

(54) **METHOD OF ANALYSIS OF STRUCTURAL AND OPTIC ISOMERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an application of binary sorbents, ensuring separation of closely boiling structural and optic isomers of organic substances, for instance, para- and meta-xylenes, low-polar and polar optically active forms of camphene, pinene, limonene, butanediol-2,3 and menthol. A method of analysis of the structural and optic isomers includes separation of an analysed mixture on a binary sorbent, which contains a supramolecular liquid crystal

4-(3-hydroxypropyloxy)-4'-formylasobenzol with a chiral additive heptakis-(2,3,6-tri-O-acetyl)- β -cyclodextrin in an amount of 10% of the liquid crystal weight.

EFFECT: increased selectivity of the binary sorbent in separation of the structural and optic isomers, which makes it possible to analyse the said isomers in one cycle of chromatographic analysis.

3 tbl

Изобретение относится к газовой хроматографии, в частности к использованию бинарных сорбентов, обеспечивающих разделение близкокипящих структурных и оптических изомеров органических веществ, например, пара- и мета-ксилолов, малополярных и полярных оптически активных форм камфена, пинена, лимонена, бутандиола-2,3 и ментола, и может быть использовано при анализе различных смесей в химической, фармацевтической, медицинской, пищевой и других отраслях промышленности.

Известны способы газохроматографического анализа различных структурных изомеров органических веществ, где в качестве неподвижной фазы использовались нематические и смектические жидкие кристаллы (см. Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В., Дмитриева Т.В. Хроматография в системе газ-жидкий кристалл // Успехи химии, 1981. Т. 50. №5. С.943-972).

Разделение энантиомеров можно осуществить только с помощью систем, содержащих хиральный селектор, который призван распознавать пространственную конфигурацию двух идентичных по химическим и физическим свойствам изомеров (см. Алленмарк С. Хроматографическое разделение энантиомеров. М.: Мир, 1991, 268 с).

Особенно сложной проблемой является анализ систем, содержащих наряду с оптическими и другие типы изомеров. Одним из способов получения универсального сорбента с высокой структурной и энантиоселективностью является внесение в жидкокристаллическую систему хиральных добавок. Из большого числа известных хиральных селекторов наиболее широкое применение в хроматографии получили циклодекстрины (см. Шпигун О.А., Ананьева И.А., Буданова Н.Ю., Шаповалова Е.Н. Использование циклодекстринов для разделения энантиомеров // Успехи химии. 2003. Т. 72. №12. С.1167-1180).

Наиболее близким к изобретению по совокупности существенных признаков является способ анализа оптических и структурных изомеров на бинарном сорбенте, содержащем смектико-нематический ЖК 4-н-октилокси-4'-цианобифенил с хиральной добавкой гептакис-(2,3,6-три-О-ацетил)- β -циклодекстрин в количестве 10% от массы жидкого кристалла (см. Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Жосан А.И., Степанова Р.Ф. Способ анализа оптических и структурных изомеров. Патент РФ №2413936 от 10 марта 2011 г. // Бюл. изобр. №7 от 10. 03.2011).

Недостатком известного способа газохроматографического анализа является недостаточно высокая селективность сорбента по отношению к структурным изомерам ксилола и к полярным и малополярным оптически активным изомерам камфена, пинена, лимонена, бутандиола-2,3 и ментола.

Задачей изобретения является повышение селективности бинарного сорбента для разделения структурных и оптических изомеров.

Эта задача решается за счет того, что в способе анализа структурных и оптических изомеров, при котором анализируемую смесь разделяют методом газо-жидкостной хроматографии на бинарном сорбенте, содержащем жидкий кристалл с хиральной добавкой гептакис-(2,3,6-три-О-ацетил)- β -циклодекстрин в количестве 10% от массы жидкого кристалла, причем в качестве жидкого кристалла используют супрамолекулярный жидкий кристалл 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол.

При решении поставленной задачи создается технический результат, заключающийся в повышении энантиоселективности и селективности универсального бинарного сорбента, что позволяет разделять структурные и оптические изомеры в одном цикле газохроматографического анализа.

Это достигается за счет следующих особенностей сорбента.

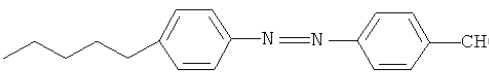
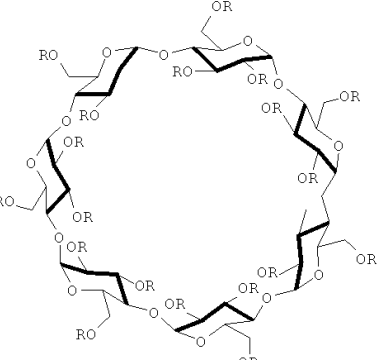
1. Жидкий кристалл 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол (ГПОФАБ) является новым супрамолекулярным смектико-нематическим жидким кристаллом, физико-химические свойства которого существенно отличаются от традиционных (классических) нематических (МЭАБ, АОФ) и смектико-нематических (8ОЦБ) жидких кристаллов. Супрамолекулярные жидкие кристаллы образуются в результате супрамолекулярной самосборки за счет специфических взаимодействий активных заместителей, что, в свою очередь, приводит к существенному ограничению их подвижности и повышению параметра ориентационного порядка.

2. Образование цепочечных ансамблей в супрамолекулярном жидком кристалле за счет специфических взаимодействий комплементарных терминальных заместителей позволяет достичь высокой структурной селективности, чем при использовании классических жидких кристаллов.

3. Бинарный сорбент, содержащий супрамолекулярный жидкий кристалл (ГПОФАБ) с хиральной добавкой гептаakis-(2,3,6-три-О-ацетил)-β-циклодекстрин (Acetyl-β-ЦД), обладает высокой энантиоселективностью к разделению оптических изомеров. Это связано с тем, что ассоциированная смектическая структура супрамолекулярного жидкого кристалла способствует взаимодействию молекул сорбата с хиральной полостью макроциклической добавки по принципу комплексообразования типа «гость-хозяин».

Пример конкретного выполнения способа

В предлагаемом способе в качестве неподвижной фазы использовали смесь смектико-нематического супрамолекулярного жидкого кристалла (ГПОФАБ) с хиральной добавкой (Acetyl-β-ЦД) в количестве 10% от массы жидкого кристалла.

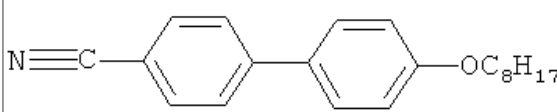
Таблица 1			
Структурные формулы и физико-химические характеристики объектов исследования			
Структурная формула	Сокращение	М, г/моль	Температура плавления/температуры фазовых переходов, °С
 <p>4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол</p>	ГПОФАБ	284	C91 S _A 135 N 141 I
 <p>гептаakis-(2,3,6-три-О-ацетил)-β-циклодекстрин</p> <p>R = -COCH₃</p>	Acetyl-β-ЦД	2034	175-178

В качестве твердого носителя использовали отмытый кислотой хроматон NAW зернением 0,125-0,160 мм. Масса твердого носителя составила 4,4083 г, а масса неподвижной фазы - 0,4004 г. Процент пропитки составил 9,08%. Жидкий кристалл ГПОФАБ и Acetyl-β-ЦД были взяты в соотношении 90,92:9,08 по массе соответственно. Масса жидкого кристалла ГПОФАБ составила 0,3604 г, масса Acetyl-β-ЦД - 0,04 г. Для нанесения компонентов неподвижной фазы на твердый носитель был использован

хлороформ. Жидкий кристалл и модифицированный β -циклодекстрин растворяли в разных колбах в небольшом количестве хлороформа, затем полученные растворы смешивали и приливали к твердому носителю так, чтобы он был полностью погружен в раствор. Осторожно вращая колбу, удаляли растворитель при нагревании на песчаной бане, чтобы температура раствора не превышала температуру кипения растворителя. Полученным сорбентом (хроматон NAW с нанесенной на него неподвижной фазой ГПОФАБ - Acetyl- β -ЦД) заполнили стальную колонку длиной 1,17 м и внутренним диаметром 3 мм.

Перед заполнением колонку промывали последовательно дистиллированной водой и ацетоном, затем высушивали при комнатной температуре в течение двух дней и заполняли приготовленным сорбентом. Колонку кондиционировали в потоке газ-носителя - водорода (расход 5 см³/мин) в течение полутора часов при температуре 100°C.

В известном способе в качестве неподвижной фазы использовали смектико-нематический жидкий кристалл 4-н-октилокси-4'-цианобифенил (8ОЦБ) с хиральной добавкой Acetyl- β -ЦД в количестве 10% от массы жидкого кристалла. В таблице 2 приведена структурная формула и физико-химические характеристики жидкого кристалла 8ОЦБ.

Таблица 2		
Структурная формула и физико-химические характеристики жидкого кристалла 8ОЦБ		
Структурная формула	М, г/моль	Температуры фазовых переходов, °С
	307	C 54 S _A 67 N 78 I

В качестве твердого носителя использовали отмытый кислотой хроматон NAW зернением 0,125-0,160 мм. Масса твердого носителя составила 3,4123 г, а масса неподвижной фазы - 0,3412 г. Процент пропитки составил 10%. Жидкий кристалл 8ОЦБ и Acetyl- β -ЦД были взяты в соотношении 90,91:9,09 по массе соответственно. Масса 8ОЦБ составила 0,3102 г, масса Acetyl- β -ЦД - 0,03 г. Жидкий кристалл и модифицированный β -циклодекстрин растворяли в разных колбах в небольшом количестве хлороформа, затем полученные растворы смешивали и приливали к твердому носителю в колбе. После удаления растворителя при нагревании колбы на водяной бане при температуре ниже температуры кипения растворителя бинарный сорбент 8ОЦБ - Acetyl- β -ЦД использовали для заполнения колонки длиной 1,0 м и внутренним диаметром 3 мм.

Перед заполнением колонку промывали последовательно дистиллированной водой и ацетоном, затем высушивали при комнатной температуре в течение двух дней и заполняли приготовленным сорбентом. Колонку кондиционировали при условиях, описанных для предлагаемого способа.

Селективность исследуемых бинарных жидкокристаллических сорбентов с хиральной добавкой Acetyl- β -ЦД оценивали по значениям фактора разделения для структурных и оптических изомеров:

$$\alpha_{1/2} = \frac{t_{R_1} - t_M}{t_{R_2} - t_M},$$

где $t_{R_1} > t_{R_2}$ - времена удерживания исследуемых изомеров, мин.; t_M - мертвое время или время удерживания несорбирующегося вещества (метана), мин.

Эксперименты проводили на хроматографе Цвет-500 с пламенно-ионизационным детектором. Обработку результатов измерения проводили с использованием программно-аппаратного комплекса «Мультихром», ЗАО «Амперсенд», версия 1,5х, г. Москва.

5 Результаты экспериментов сведены в таблицу 3.

Таблица 3				
Сравнительные экспериментальные данные для колонок с бинарными сорбентами				
№п/п	Фактор разделения изомеров, $\alpha_{1/2}$	Предлагаемый способ, колонка с ГПОФАБ-Acetyl- β -ЦД	Известный способ, колонка с 8ОЦБ-Acetyl- β -ЦД	
10	1	Структурные изомеры: пара- и мета-ксилолы	$T_c=98^\circ\text{C}$, 1,18	$T_c=72^\circ\text{C}$, 1,042
15	2	Оптические изомеры малополярные: Камфен, -/+	$T_c=90^\circ\text{C}$, 1,63	$T_c=100^\circ\text{C}$, 1,152
		Пинен, +/-	$T_c=100^\circ\text{C}$, 1,10	$T_c=100^\circ\text{C}$, 1,013
		Лимонен, +/-	$T_c=90^\circ\text{C}$, 1,75	$T_c=100^\circ\text{C}$, 1,015
15	3	Оптические изомеры полярные: Бутандиол-2,3, -/+	$T_c=100^\circ\text{C}$, 1,13	$T_c=100^\circ\text{C}$, 1,002
		Ментол, -/+	$T_c=98^\circ\text{C}$, 1,33	$T_c=100^\circ\text{C}$, 1,002

Как видно из приведенных в таблице 3 данных предлагаемый способ с новым бинарным сорбентом на основе супрамолекулярного жидкого кристалла ГПОФАБ и хиральной макроциклической добавки Acetyl- β -ЦД обладает высокой способностью к разделению структурных изомеров ($\alpha_{п/м}$ увеличилось в 1,13 раза по сравнению с известным способом) и уникальной энантиоселективностью как к малополярным оптическим изомерам (камфен, пинен, лимонен), так и к полярным оптическим изомерам (ментол, бутандиол-2,3). Порядок удерживания правовращающих и левовращающих изомеров на бинарном сорбенте и, следовательно, их разделение определяется механизмом взаимодействия энантиомеров либо со структурой жидкого кристалла, либо по принципу комплексообразования типа «гость-хозяин» с Acetyl- β -ЦД. Так, фактор разделения для изомеров камфена увеличился в 1,41 раза, а для изомеров пинена - в 1,72 раза по сравнению с известным способом.

Использование предлагаемого способа анализа структурных и оптических изомеров методом газожидкостной хроматографии с бинарным сорбентом, содержащим супрамолекулярный жидкий кристалл ГПОФАБ с хиральной добавкой Acetyl- β -ЦД в количестве 10% от массы жидкого кристалла позволяет значительно повысить селективность при разделении как структурных изомеров пара- и мета-ксилолов, так и малополярных и полярных оптически активных изомеров камфена, пинена, лимонена, бутандиола-2,3 и ментола.

Формула изобретения

Способ анализа структурных и оптических изомеров путем разделения анализируемой смеси методом газожидкостной хроматографии на бинарном сорбенте, содержащем жидкий кристалл с хиральной добавкой гептакис-(2,3,6-три-О-ацетил)- β -циклодекстрин в количестве 10% от массы жидкого кристалла, отличающийся тем, что в качестве жидкого кристалла используют супрамолекулярный жидкий кристалл 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол.

45