

Agata MICIAK, Grzegorz BOCZKAJ *

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny,
Politechnika Gdańska

*Autor do korespondencji, e-mail: grzegorz.boczka@gmail.com

Przegląd wybranych rodzajów faz stacjonarnych stosowanych w chiralnej chromatografii gazowej

Streszczenie: Niniejsza praca zawiera przegląd literatury dotyczącej faz stacjonarnych stosowanych do rozdzielania mieszanin związków optycznie czynnych za pomocą techniki chromatografii gazowej. Oprócz faz stacjonarnych komercyjnie dostępnych, tj. pochodne aminokwasów, cyklodekstryny oraz fazy wykorzystujące chelaty metali w pracy scharakteryzowano również nowe – ostatnio opublikowane rozwiązania.

Słowa kluczowe: *chiralne rozdzielenie, chiralne fazy stacjonarne (CSP), chromatografia gazowa (GC)*

A review of selected chiral stationary phases for gas chromatography

Abstract: *This thesis includes a review of literature about stationary phases applied to separate mixtures of optically active compounds with the use of gas chromatography technique. Apart from commercially available stationary phases, that is, derivatives of amino acids, cyclodextrin and phases using metal chelates, new and recently published solutions were also described in this thesis.*

Key words: *chiral separation, Chiral Stationary Phases (CSP), Gas Chromatography (GC)*

1. Wstęp (Introduction)

Chromatografia gazowa określana jest jako jedna z najbardziej rozpowszechnionych technik instrumentalnych stosowanych w chemii analitycznej. Technika ta umożliwia wykorzystanie wielu faz stacjonarnych, których wybór uwarunkowany jest rodzajem analizowanych substancji chemicznych. Godnymi uwagi przykładami rozdzielanych indywidualnie związków chemicznych są związki optycznie czynne (chiralne). Takim mianem określana jest między innymi większość bio-cząsteczek wchodzących w skład organizmów żywych. Należą do nich grupy związków chemicznych takie jak cukry, białka, aminokwasy czy kwasy nukleinowe. Rozdzielanie mieszanin związków optycznie czynnych w dzisiejszych czasach ma kluczowe znaczenie. W tym celu stosowana jest technika chromatografii gazowej oparta na wykorzystaniu chiralnych faz stacjonarnych (*ang. Chiral Stationary Phases, CSP*). Techniki chromatograficzne z zastosowaniem CSP są wykorzystywane stosunkowo często, zarówno w skali analitycznej, jak i preparatywnej. W niniejszej pracy dokonano przeglądu rodzajów wykorzystywanych faz chiralnych, zarówno tych komercyjnie dostępnych, jak i nowych – ostatnio opublikowanych rozwiązań.

2. Chiralne fazy stacjonarne (CSP) do chromatografii gazowej – komercyjnie dostępne (Chiral stationary phases for GC - available commercially)

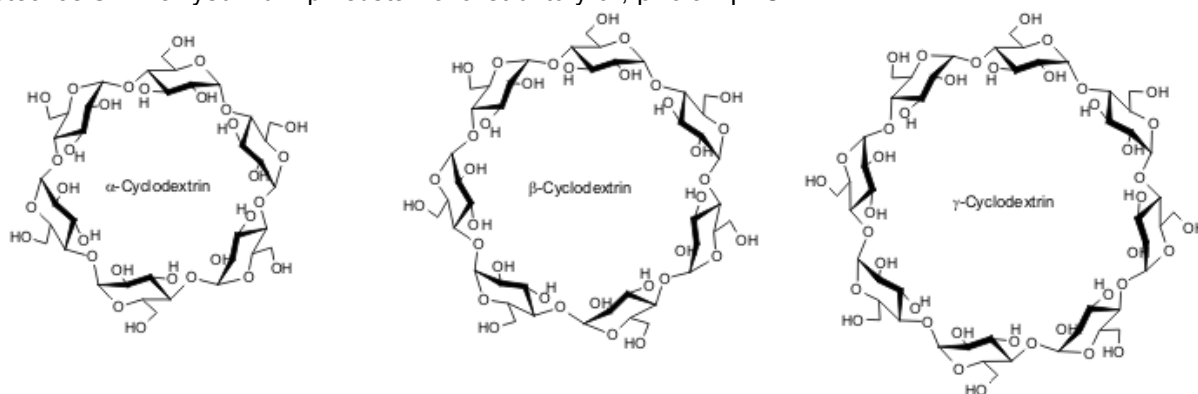
2.1. Pochodne aminokwasów (Derivatives of amino acids)

Za jako jedne z pierwszych chiralnych faz stacjonarnych do chromatografii gazowej uznane zostały fazy opracowane już w 1966 roku [1]. Są to fazy zawierające pochodne aminokwasów oraz wykorzystujące zdolność tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy nimi, a substancją analizowaną, co jednocześnie wpływa na zwiększenie efektywności procesu rozdzielania. Upochodnionymi aminokwasami wykorzystywanymi do tego typu faz stacjonarnych były estry laurylowe N-trifluoroacetylo-L-izoleucyny oraz estry cykloheksylowe N-trifluoroacetylo-L-walilo-L-waliny [1]. Po przeprowadzeniu analizy chromatograficznej wykorzystującej wspomniane fazy - stwierdzono, że jako pierwsze z pary, z kolumny eluowane są pochodne aminokwasów o konfiguracji przeciwnej do obecnej w fazie stacjonarnej, czyli o konfiguracji D. Po nich natomiast eluowane są pochodne o konfiguracji L.

2.2. Cyklodekstryny (Cyclodextrins)

Chiralnymi fazami stacjonarnymi stosowanymi w chromatografii gazowej są fazy powstałe na bazie cyklodekstryn (CD). Są to najczęściej stosowane rozwiązania, mające na celu rozdzielanie substancji optycznie czynnych. Spowodowane jest to nie tylko osiąganiem zadowalających rezultatów analiz chromatograficznych, ale także korzystną ceną oraz dostępnością na rynku.

Cyklodekstryny to cykliczne oligosacharydy składające się z sześciu (α -CD), siedmiu (β -CD) lub ośmiu (γ -CD) jednostek D-glukozy, połączonych wiązaniami alfa-1,4-glikozydowymi [2]. Mają kształt toroidalnych pierścieni, których wewnętrzna średnica wynosi odpowiednio (w przybliżeniu) 4,5 Å, 7 Å oraz 8,5 Å. Należy wspomnieć, że strukturę CD można zaliczyć do struktur elastycznych. Za tę właściwość odpowiedzialne są mostki glikozydowe, znajdujące się pomiędzy sztywnymi jednostkami glukopiranozowymi w cząsteczce [3]. Dodatkowo, w strukturze znajdują się grupy funkcyjne odpowiedzialne za hydrofobowo – hydrofilowy charakter cząsteczki. Powierzchnia zewnętrzna CD charakteryzuje się hydrofilowością, natomiast wnęka cząsteczek posiadają charakter hydrofobowy. Cechy te umożliwiają tworzenie kompleksów inkluzyjnych (typu „gość – gospodarz”) pomiędzy analitem, a chiralną częścią (wnęką) cyklodekstryny. Jednocześnie umożliwia to identyfikację poszczególnych enancjomerów. Dzięki odmiennym rozmiarom średnic wnęk cyklodekstryn - ma miejsce selektywność kompleksowania. Selektywność, w przypadku zastosowania cyklodekstryn jest uwarunkowana również oddziaływaniami zachodzącymi pomiędzy substancją analizowaną, a samą fazą stacjonarną [2]. Poza tym, zależy ona również od rozmiaru cząsteczek substancji poddanej analizie, obecności poszczególnych grup funkcyjnych i występujących między nimi oddziaływaniami. Dodatkowo, rozdzielanie związków optycznie czynnych wspomaganie jest poprzez tworzenie się wiązań wodorowych pomiędzy analitem, a grupami hydroksylowymi występującymi w cząsteczce CD. Na rysunku 1 przedstawiono struktury α -, β - oraz γ - CD.



Rys. 1. Struktury α -, β -, γ - cyklodekstryn [4].
Fig. 1. Structure of α -, β -, γ - cyclodextrine [4].

2.3. Chelaty metali (Metal chelates)

Kolejnym rodzajem chiralnych faz stacjonarnych są fazy wykorzystujące chelaty metali, oparte na wiązaniach koordynacyjnych [1]. W tym przypadku wykorzystywanymi związkami są optycznie czynne substancje chemiczne, w skwalenie:

- dikarbonyl rodu (I) [3-(trifluoroacetylo)-(1R)-kamforan],
- metal (II) bis [3-(trifluoroacetylo)-(1R)-kamforan],
- metal (II) bis [3-(heptafluorobutanal)-(1R)-kamforan].

Jako metale (II) wykorzystywane są magnez, kobalt oraz nikiel [5]. Wykorzystanie tego typu związków służyło niegdyś rutynowemu rozdzielaniu substancji - enancjomerów zawierających w swojej budowie atomy azotu, tlenu czy siarki. Jednak, wraz z pojawieniem się faz stacjonarnych na bazie cyklodekstryn – stosowanie faz zawierających chelaty metali, odeszło w niepamięć.

3. Chiralne fazy stacjonarne (CSP) do chromatografii gazowej – nowe rozwiązania (*Chiral stationary phases for GC - new solutions*)

3.1. Modyfikowane cyklodekstryny (*Modified Cyclodextrins*)

Wykorzystując bardzo dobre właściwości enancjoselektywne cyklodekstryn – opracowano nową chiralną fazę stacjonarną. Jest to faza oparta na β -cyklodekstrynach funkcjonalizowanych chlorometoksymetanem (*ang. heptakis(2,3,6-tri-O-methoxymethyl)- β -cyclodextrin*), która umożliwia analizę lotnych związków chemicznych, takich jak 2-hydroksypropionian metylu, 2-hydroksypropionian etylu czy 2-metylosulfopropionian metylu [6]. Zadowolający efekt rozdzielczy jest spowodowany polepszeniem właściwości hydrofobowych oraz efektu sterycznego cząsteczek, dzięki nowo wprowadzonym grupom – CH_2OCH_3 .

Kolejną nowo otrzymaną fazą stacjonarną jest faza zsyntezowana poprzez selektywną funkcjonalizację pierścieni β -cyklodekstryn za pomocą grup pirydynowych. Fazą tą jest pirydyl β -CD [6]. Założono, że wprowadzenie owych grup spowoduje ułatwienie tworzenia kompleksów inkluzyjnych oraz poprawi inne oddziaływania pomiędzy fazą stacjonarną, a substancją analizowaną.

Otrzymano również chiralną fazę stacjonarną - zawierającą β -cyklodekstryny funkcjonalizowane tiofenem (*ang. thiophene heterocyclic β -CD*) [6]. Stwierdzono, że wprowadzenie pierścieni heterocyklicznych pozwoli uzyskać znaczną poprawę zdolności chiralnego rozpoznawania przez struktury cyklodekstryn.

3.2. Chirasil-DexVal-C₁₁ (*Chirasil-DexVal-C₁₁*)

Chiralną fazą stacjonarną należącą do nowych rozwiązań jest *Chirasil-DexVal-C₁₁* [7]. Faza ta powstała w wyniku połączenia enancjoselektywnego diamidu L-waliny (DA) wraz z permetylowanymi β -cyklodekstrynami. W celu uzyskania binarnej CSP dokonano syntezy wspomnianych związków wraz z selektorami polisiloksanowymi. Do przeprowadzenia procesu zastosowano kwas heksachloroplatynowy (H_2PtCl_6), spełniający rolę katalizatora podczas zachodzącej reakcji hydrosililowania.

Głównie wykorzystywanymi do tej pory chiralnymi fazami stacjonarnymi były *Chirasil-Val*, wykazująca właściwości enancjoselektywne w przypadku pochodnych aminokwasów oraz *Chirasil-Dex*, wykazująca enancjoselektywność w kierunku nieupochodnionych alkoholi, ketonów oraz węglowodorów. Przykładowo, w celu syntezy pojedynczej CSP (*Chirasil-Val*), jako katalizator wykorzystywany jest kwas heksachloroplatynowy. Synteza ta w pierwszym etapie polega na reakcji amidu L-walino-tert-butyłowego z chlorkiem 10-undecenoilu oraz metylooksiiranem. Natomiast w drugim etapie procesu następuje reakcja powstałego produktu z dimetylo-hydrometylo-polisiloksanem, co pozwala na uzyskanie oczekiwanego produktu końcowego [7].

Nowo powstała *Chirasil-DexVal-C₁₁* łączy właściwości enancjoselektywne wspomnianych faz pojedynczych, co czyni ją bardziej uniwersalną oraz umożliwia częstsze wykorzystywanie podczas analiz chemicznych obejmujących związki optycznie czynne.

3.3. Ciecze jonowe (*Ionic Liquids*)

Nowatorskim rozwiązaniem w dziedzinie chiralnych faz stacjonarnych do GC jest zastosowanie niektórych cieczy jonowych [8]. Ze względu na właściwości takie jak wysoka polarność, wysoka lepkość, niska palność, zanedbywalna prężność par, a także wysoka stabilność termiczna – zostało nadane im miano przyjaznych środowisku związków chemicznych, których stosowanie wpisuje się w ideę „zielonej chemii”. Obiecujący pod względem rozwoju w tym kierunku jest fakt, że istnieje spora liczba możliwych kombinacji kationów i anionów, które są zdolne utworzyć ciecze jonowe. Stanowią one bardzo dobre rozpuszczalniki dla wielu substancji chemicznych, przez co znajdują zastosowanie w kolumnach chromatograficznych – rozpuszczając poszczególne substancje chemiczne mogą jednocześnie stanowić fazę stacjonarną.

Istnieją dwa główne sposoby, według których ciecze jonowe mogą zostać wykorzystane w GC. Ciecz jonową można wykorzystać do rozdzielania mieszanin związków optycznie czynnych w przypadku, gdy jest ona chiralna bądź, gdy w achiralnej cieczy jonowej zostanie rozpuszczony chiralny selektor.

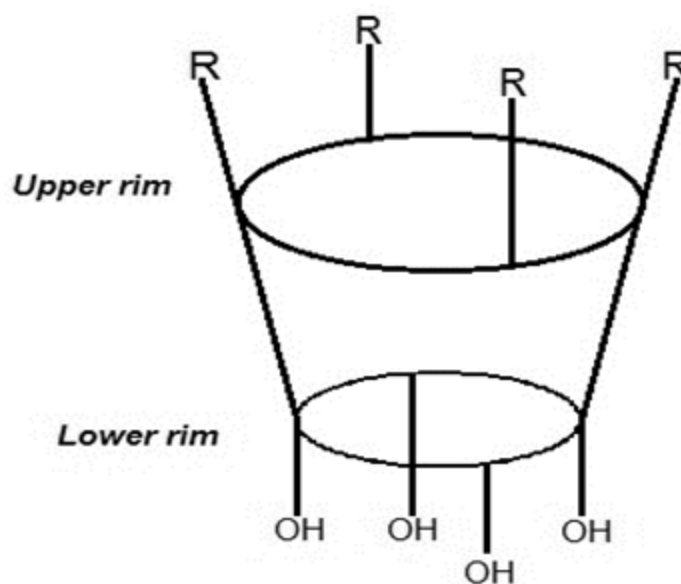
Przykładowymi związkami chemicznymi stosowanymi do tego celu są (z ang.):

- (1*S*,2*R*)-(+)-*N,N*-dimethylephedrinium-bis(trifluoromethanesulfon)imide,
- (1*R*,2*S*)-(-)-dimethylephedrinium-bis(trifluoromethanesulfon)imide,
- (1*S*,2*S*)-(+)-*N,N*-dimethylpseudoephedrinium-bis(trifluoromethanesulfon)imide.

Zastosowanie CSP oparte na wymienionych związkach chemicznych zapewnia skuteczne rozdzielanie enancjomerów alkoholi, dioli, sulfotlenków oraz epoksydów [8].

3.4. Kaliksareny (Calixarenes)

Nowym rozwiązaniem w przypadku chiralnych faz stacjonarnych są również kaliksareny [9]. Są to związki o cząsteczkach zbudowanych z cyklicznie ułożonych jednostek fenylowych z centralną luką. Otrzymywane są podczas reakcji kondensacji formaldehydu oraz *p*-podstawionych fenoli. Często określane są jako trzecia generacja supramolekularnych receptorów, zaraz po cyklodekstrynach oraz eterach koronowych – stosowanych głównie w chromatografii cieczowej (ang. *Liquid Chromatography, LC*) [10]. Na rysunku 2 przedstawiono schemat budowy kaliksarenu. Dolną obręcz cząsteczki (ang. *Lower rim*) stanowią fenolowe grupy hydroksylowe, natomiast górną obręcz (ang. *Upper rim*) stanowią *para*-podstawniki pierścieni fenolowych.



Rys. 2. Schemat struktury cząsteczki kaliksarenu.

Fig. 2. Structure diagram of calixarene molecule.

Tak jak w przypadku wspomnianych wcześniej cyklodekstryn, tak i tutaj - w celu rozdzielania substancji oraz identyfikacji poszczególnych enancjomerów – wykorzystywane jest tworzenie kompleksów inkluzyjnych (typu „gość – gospodarz”). Właściwości kompleksowania cząsteczek zależne są między innymi od wielkości pierścienia kaliksarenu oraz rodzaju przyłączonych grup funkcyjnych. Chiralne kaliksareny przyciągają coraz większą uwagę ze względu na swój potencjał enancjoselektywny. Znajdują one zastosowanie podczas rozdzielania pochodnych aminokwasów, alkoholi oraz amin [9].

3.5. Cyklofruktan (Cyclofructan)

Cyklofruktany (CF) to związki chemiczne należące do niewielkiej grupy makrocyclicznych oligosacharydów składających się najczęściej z sześciu (CF6), siedmiu (CF7) bądź ośmiu (CF8) jednostek D-fruktofuranozy. Każda taka jednostka zawiera cztery centra stereogeniczne oraz trzy grupy hydroksylowe. Istnieje możliwość przeprowadzenia grup hydroksylowych zawartych w cząsteczkach CF, w pochodne zawierające grupy alifatyczne oraz aromatyczne. W związku z tym dochodzi do powstania między innymi pochodnych takich jak (z ang.):

- *per-O*-methylated cycloinulohexaose (PM-CF6),
- *per-O*-methylated cycloinuloheptose (PM-CF7),
- 4,6-di-*O*-pentyl cycloinulohexaose (DP-CF6).



Pochodne te, z powodzeniem mogą stanowić nową klasę chiralnych faz stacjonarnych. Skupia ona wokół siebie wiele uwagi ze względu na strukturalne podobieństwo do cyklodekstryn, które wykazują doskonałą enancjoselektywność oraz zdolność rozdzielczą w szerokim zakresie związków chiralnych. Wykorzystując wymienione fazy stacjonarne możliwe jest rozdzielanie związków chemicznych takich jak alkohole, estry, β -laktamy oraz pochodne aminokwasów. Faza stacjonarna PM-CF7 charakteryzuje się wyższą selektywnością wobec β -laktamów, natomiast PM-CF6 wykazuje wyższe współczynniki selektywności wobec pochodnych aminokwasów. Porównując PM-CF6 wraz z DP-CF6 stwierdzono, że DP-CF6 charakteryzuje się mniejszą zdolnością rozdzielczą w przypadku większości rozdzielanych enancjomerów [11, 12].

3.6. MOFs (Metal Organic Frameworks)

MOFs (*ang. Metal Organic Frameworks*) to nowatorskie rozwiązanie w przypadku chiralnych faz stacjonarnych [13]. Jest to rodzaj mikroporowatych materiałów o sieciach krystalicznych zbudowanych z jonów bądź klastrow metalu połączonych z cząsteczkami organicznymi za pomocą wiązań mostkowych. Synteza tych związków zachodzi na ogół w łagodnych warunkach, umożliwiających uzyskanie pożądanego struktury, a także ewentualne ich doskonalenie na poziomie molekularnym.

Fazy te, stosowane w kolumnach pakowanych charakteryzowały się jednak niską sprawnością oraz wysokim kosztem produkcji [14]. Rozwiązaniem tego problemu było zastosowanie MOFs w kolumnach kapilarnych. Przykładem takiej fazy stacjonarnej jest faza określana symbolem MIL-101 [13]. Spełnia ona tu swoją rolę dając zadowalające rezultaty, co zostało potwierdzone poprzez doskonały wynik rozdzielania izomerów ksylenu oraz etylobenzenu. MIL-101 posiada w swojej strukturze jony chromu. Charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą, zawierającą pory o wielkości mieszczącej się w zakresie 2,9–3,4 nm. Dodatkowo jest to faza stacjonarna odznaczająca się wysoką stabilnością termiczną [13]. Oprócz niej otrzymano również inne fazy stacjonarne, uzyskane poprzez wykorzystanie różnych chiralnych ligandów (np. D-kwas kamforowy, L-alanina, L-prolina, L-leucyna) oraz jonów metali (cynku, niklu, miedzi, manganu, kadmu, kobaltu, indu oraz potasu). Większość z nich charakteryzuje się dobrymi właściwościami enancjoselektywnymi [15]. Jednocześnie związki zawierające w swojej strukturze jony miedzi lub cynku charakteryzują się wyższą zdolnością rozdzielania, niż w przypadku struktur zawierających inne jony metali.

3.7. POFs (Porous Organic Frameworks)

POFs (*ang. Porous Organic Frameworks*) to również nowatorskie rozwiązanie stosowane jako jedna z chiralnych faz stacjonarnych w GC [16]. Są to struktury zbudowane z jednostek organicznych, połączonych silnymi wiązaniami kowalencyjnymi, powstałymi podczas reakcji sprzęgania bądź kondensacji z pierwiastkami takimi jak wodór, bor, węgiel, azot czy siarka [17]. Stanowią one nową klasę porowatych materiałów tworzących CSP o unikalnych właściwościach, takich jak duża powierzchnia właściwa, stała porowatość, wysoka wytrzymałość termiczna oraz chemiczna, a także niska gęstość.

W dalszym ciągu trwają badania nad zwiększeniem selektywności rozdzielania mieszanin racemicznych, a także udoskonaleniem powtarzalności i odtwarzalności wyników analiz w odniesieniu do szerszego zakresu związków chiralnych.

3.8. POCs (Porous Organic Cages)

POCs (*ang. Porous Organic Cages*) zdefiniowane jako trwałe, stałe porowate cząsteczki organiczne zyskały wiele zainteresowania jako nowe chiralne fazy stacjonarne. Powstają w wyniku reakcji kondensacji 1,3,5-triformylobenzenu, tri(4-formylofenylo)aminy bądź 1,3,5-tri-(4-formylofenylo)benzenu z aminami [18]. Ze względu na rodzaj wykorzystanej do syntezy aminy - otrzymywane są różnego rodzaju struktury POC.

Przykładem jednej z nich, powstającej podczas kondensacji 1,3,5-triformylobenzenu z (1R,2R)-1,2-bis(4-fluorofenylo)etano-1,2-diamią jest tzw. CC10, będąca odpowiednikiem struktury określonej wzorem sumarycznym $C_{120}H_{84}N_{12}F_{12}$ [18, 19]. Korzystnymi właściwościami cząsteczek POC jest między innymi stosunkowo dobra stabilność termiczna (w przypadku CC10 - 230°C) oraz chemiczna, a także rozpuszczalność w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych. Dobra rozpuszczalność umożliwia przygotowanie cienkiej warstwy filmu doskonale nadającego się do zastosowania jako faza stacjonarna w kolumnach kapilarnych. Struktury te stosowane są do rozdzielania chiralnych alkoholi, estrów, ketonów, eterów, epoksydów, czy kwasów organicznych [18]. POC wykazują wyjątkowe właściwości chiralnego rozpoznawania, charakteryzują się wysoką rozdzielczością oraz dobrą powtarzalnością wykonywanych kolumn.

3.9. CNMS (Chiral Nematic Mesoporous Silica)

CNMS (*ang. Chiral Nematic Mesoporous Silica*), czyli chiralna nematyczna mezoporowata krzemionka to nowe rozwiązanie stosowane w przypadku analiz substancji optycznie czynnych techniką chromatografii gazowej. Materiał mezoporowaty charakteryzuje się wieloma niezwykłymi właściwościami, takimi jak jednolity rozmiar porów, mieszczący się w zakresie 2–50 nm, duża powierzchnia właściwa, wysoka stabilność termiczna oraz chemiczna. CNMS może być stosowana w wysokotemperaturowej GC [20], w temperaturach powyżej 350°C.

CNMS została wytworzona w procesie wysokotemperaturowej kalcynacji chiralnego nematycznego filmu, który uprzednio został utworzony poprzez syntezę nanokrystalicznej celulozy wraz z tetrametoksyloksyanem [21]. Faza ta znajduje zastosowanie do rozdzielania wielu związków organicznych. Zapewnia sukcesywną selektywność wobec węglowodorów alifatycznych, węglowodorów aromatycznych, policyklicznych węglowodorów aromatycznych oraz wykazuje doskonałą zdolność rozpoznawania związków chiralnych należących do grup takich jak alkohole, aldehydy oraz pochodne aminokwasów. Zaletami wspomnianej fazy stacjonarnej jest zdecydowanie dostępność celulozy, niezbędnej do utworzenia CNMS, a także jej odnawialność w naturze [22]. Ponadto proces produkcji spełnia kryteria ekonomiki procesu wytwarzania kolumn, co stanowi o potencjale ich komercjalizacji.

3.10. Asfalteny (Asphaltenes)

Nowym rozwiązaniem w przypadku chiralnych faz stacjonarnych są również asfalteny. Jest to grupa substancji wchodzących w skład surowej ropy naftowej, stanowiących policykliczne węglowodory aromatyczne wraz z przyłączonymi, w sposób peryferyjny, łańcuchami alifatycznymi. Właściwości fizykochemiczne asfaltenów charakteryzowane są głównie poprzez nierozpuszczalność w poszczególnych n-alkanach, takich jak n-pentan, n-heksan czy n-heptan lub izo-oktan. Rozpuszczalność natomiast wykazują m.in. w toluenie, tetrahydrofuranie (THF), benzenie czy chlorowanych rozpuszczalnikach organicznych [23, 24]. Asfalteny to substancje o barwie brązowej, a nawet czarnej, co uwarunkowane jest rodzajem zastosowanego rozpuszczalnika, a także rodzajem frakcji, z której zostały one wyizolowane. Określane jako substancje polarne zawierające w swojej strukturze heteroatomy siarki, azotu, tlenu oraz śladowe ilości metali takich jak wanad, nikiel czy żelazo [23, 24].

Ze względu na właściwości frakcji asfaltenowych, takich jak wysoka polarność, selektywność, a także stosunkowo wysoka stabilność termiczna (co najmniej do 380°C), mogą one stanowić fazy stacjonarne wykorzystywane w chromatografii gazowej. Do tej pory wykazano jej przydatność do rozdzielania szerokiego spektrum lotnych związków organicznych. Jednocześnie, ze względu na występowanie w jej składzie cząsteczek o zróżnicowanej strukturze i złożonej budowie, w tym cząsteczek zawierających asymetryczne atomy węgla – uzasadnione jest również oczekiwanie zdolności do rozdzielania mieszanin związków optycznie czynnych od tego rodzaju faz. Ponadto zaletą jest dostępność pozostałościowych frakcji naftowych, z których możliwe jest wyizolowanie asfaltenów, niski koszt ich produkcji, a także wpisanie się powyższych substancji w ideę „zielonej chemii”. W pracy [25] przedstawiono wyniki badań wstępnych, wykazujące możliwość uzyskania rozdzielania wybranych mieszanin enancjomerów.

4. Podsumowanie (Summary)

W niniejszej pracy dokonano przeglądu literatury dotyczącej wybranych faz stacjonarnych stosowanych do rozdzielania mieszanin związków optycznie czynnych za pomocą techniki chromatografii gazowej. Przegląd ten umożliwił scharakteryzowanie stosowanych rodzajów chiralnych faz stacjonarnych, zarówno tych komercyjnie dostępnych, jak i nowych, ostatnio opublikowanych rozwiązań. Mimo dostępności na rynku faz stacjonarnych takich jak pochodne aminokwasów, cyklodekstryny czy chelaty metali, zapewniających bardzo dobre rozdzielanie analizowanych substancji, w dalszym ciągu poszukiwane są coraz to nowsze fazy stacjonarne typu CSP. Analizując przegląd literatury ukierunkowany w stronę nowatorskich rozwiązań, należy zauważyć, że istnieje wiele koncepcji, w których drzemie potencjał wykorzystania ich w przyszłości na poziomie komercyjnym.

Podziękowania (Acknowledgements)

Praca finansowana w ramach realizacji projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (Program LIDER, edycja V, nr projektu: LIDER/036/573/L-5/13/NCBR/2014) pt. *Badania nad otrzymywaniem i właściwościami sorbentów wytwarzanych z asfaltów.*

5. Literatura (Literature)

1. V. Schurig, *Separation of enantiomers by gas chromatography*, Journal of Chromatography A, 21 (2012) 495.
2. ftp://ftp.mnnet.com/english/Flyer_Catalogs/Chromatography/GC/ChiralFlyer_content_website.pdf (dostępne dnia: 25.11.2016r.)
3. H. Dodziuk, *Introduction to supramolecular chemistry*, Kulwer Academic Publishers, (2002) 43.
4. <https://bli-biotech-research.wikispaces.com/Shehla> (dostępne dnia: 28.11.2016r.)
5. V. Schurig, *Resolution of enantiomers and isotopic compositions by selective complexation gas chromatography on metal complexes*, Chromatographia, 13 (1980) 263.
6. Y. Xiaoa, Siu-Choon Ng, T.T. Yang Tan, Y. Wang, *Recent development of cyclodextrin chiral stationary phases and their applications in chromatography*, Journal of Chromatography A, 1269 (2012) 64.
7. P.A. Levkin, A. Levkina, V. Schurig, *Combining the Enantioselectivities of L-Valine Diamide and Permethylated β -Cyclodextrin in One Gas Chromatographic Chiral Stationary Phase*, Analytical Chemistry, 78 (2006) 5143.
8. J. Ding, T. Welton, D.W. Armstrong, *Chiral ionic liquids as stationary phases in gas chromatography*, Analytical Chemistry, 76 (2004) 6819.
9. G. Gubitz, M.G. Schmid, *Chiral Separation by Chromatographic and Electromigration Techniques*, Biopharm Drug Dispos., Institute of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology, Karl-Franzens University, 22 (2001) 302.
10. A. Sirit, M. Yilmaz, *Chiral Calixarenes*, Turkish Journal of Chemistry, 33 (2009) 159.
11. Y. Zhang, Z.S. Breitbach, C. Wang, D.W. Armstrong, *The use of cyclofructans as novel chiral selectors for gas chromatography*, Analyst, 135 (2010) 1076.
12. Y. Zhang, D.W. Armstrong, *4,6-Di-O-pentyl-3-Otrifluoroacetyl/propionyl cyclofructan stationary phases for gas chromatographic enantiomeric separations*, Analyst, 136 (2011) 2931.
13. Zhi-Yuan Gu, Xiu-Ping Yan, *Meta-Organic Framework MIL-101 for High-Resolution Gas-Chromatographic Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene*, Angewandte Chemie International Edition, 49 (2010) 1477.
14. Zhi-Yuan Gu, Cheng-Xiong Yang, Na Chang, Xiu-Ping Yan, *Metal-organic frameworks for analytical chemistry: from sample collection to chromatographic separation*, Accounts of Chemical Research, 45 (2012) 734.
15. V. Schurig, W. Burkle, *Extending the scope of enantiomer resolution by complexation gas chromatography*, Journal of the American Chemical Society, 104 (1982) 7573.
16. Cheng-Xiong Yang, Chang Liu, Yi-Meng Cao, Xiu-Ping Yan, *Facile room temperature solution-phase synthesis of a spherical covalent organic framework for high-resolution chromatographic separation*, Chemical Communications, 51 (2015) 12254.
17. Sheng-Ming Xie, Li-Ming Yuan, *Recent progress of chiral stationary phases for separation of enantiomers in gas chromatography*, Journal of Separation Science, 40 (2017) 124.
18. Jun-Hui Zhang, Sheng-Ming Xie, Bang-Jin Wang, Pin-Gang He, Li-Ming Yuan, *Highly selective separation of enantiomers using a chiral porous organic cage*, Journal of Chromatography A, 1426 (2015) 174.
19. S.M. Xie, J.H. Zhang, N. Fu, B.J. Wang, L. Chen, L.M. Yuan, *A chiral porous organic cage for molecular recognition using gas chromatography*, Analytica Chimica Acta, 903 (2016) 156.
20. M. Raimondo, G. Perez, M. Sinibaldi, A.D. Stefanis, A.A.G. Tomlinson, *Mesoporous M41S materials in capillary gas chromatography*, Chemical Communications, 15 (1997) 1343.
21. J.H. Zhang, S.M. Xie, M. Zhang, M. Zi, P.G. He, L.M. Yuan, *Novel inorganic mesoporous material with chiral nematic structure derived from nanocrystalline cellulose for high-resolution gas chromatographic separations*, Analytical Chemistry, 86 (2014) 9595.
22. Kevin E. Shopsowitz, Hao Qi, Wadood Y. Hamad, Mark J. MacLachlan: *Free-standing mesoporous silica films with tunable chiral nematic structures*, Nature, 468 (2010) 422.

23. D. Chruszczyk, G. Boczkaj: *Techniki i metody wyodrębniania, rozdzielania i oznaczania frakcji asfaltenowej w rafineryjnych strumieniach procesowych*, Camera Separatoria, 7 (2015) 5.
24. G. Boczkaj, M. Momotko, D. Chruszczyk, A. Przyjazny, M. Kamiński, *Novel stationary phases based on asphaltenes for gas chromatography*, Journal of Separation Science, 39 (2016) 2527.
25. A. Miciak, M. Momotko, M. Plata-Gryl, G. Boczkaj, *Badania właściwości asfaltenowej fazy stacjonarnej do rozdzielania mieszanin związków optycznie czynnych techniką chromatografii gazowej*, Camera Separatoria, 9 (2017) 5.