



УДК 543

Изучение хроматографического поведения некоторых азолов в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии

Комиссарова Н.В., Буланова А.В., Пурыгин П.П., Соколов А.В.

Самарский государственный университет, Самара

Аннотация

Изучено хроматографическое поведение впервые синтезированных азотсодержащих гетероциклических соединений (азолов) с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ. Для исследуемых азолов проверена модель Снайдера-Сочевинского и ее применимость для данного класса соединений

Ключевые слова: азолы, ВЭЖХ, сорбция, модель Снайдера-Сочевинского.

In the present paper chromatographic behavior for the first time synthesized nitrogen-containing heterocycles (azoles) with help reversed-phase HPLC was investigated. The model of Snyder-Sochevinskyi was obtained for investigated azoles. This model can be used for substances of azoles class.

Key words: azoles, HPLC, sorption, the model of Snyder-Sochevinsky)

Введение

Одной из важнейших задач теоретических исследований в хроматографии является разработка наиболее подходящих моделей удерживания веществ, применимых к различным классам соединений. В настоящее время существует несколько моделей: модель Снайдера-Сочевинского, модель Скотта-Кучеры, модель Эльтекова, модель Ланина-Никитина [1-3]. Эти модели основаны на вытеснительном механизме, когда сорбция одних соединений происходит за счет вытеснения с поверхности сорбента молекул других соединений. Модели Ланина-Никитина и Скотта-Кучеры учитывают взаимодействие молекул сорбатов с подвижной фазой, а также межмолекулярные взаимодействия в подвижной фазе [4].

В настоящей работе исследовано хроматографическое поведение некоторых впервые синтезированных азолов в режиме обращенно-фазовой ВЭЖХ. Построена модель Снайдера-Сочевинского, на основе которой изучены особенности сорбции азолов.

Теоретическая часть

В модели Снайдера [1] считается, что однородная поверхность адсорбента полностью покрыта либо молекулами подвижной фазы X, либо молекулами анализируемого вещества S. Адсорбция в этом случае описывается квазихимическим уравнением:

$$S_m + nX_a \Leftrightarrow S_a + nX_m, \quad (1)$$

где $n = \frac{A_S}{A_X}$ – отношение площадей молекул адсорбата S и растворителя X в адсорбционном слое; индексы m и a относятся к подвижным и адсорбированной фазам, соответственно. При адсорбции одной молекулы S в подвижную фазу вытесняется n молекул растворителя X.

По Снайдеру, зависимость фактора удерживания от состава бинарной подвижной фазы выражается уравнением:

$$\lg k = a - n' \cdot \lg X_m, \quad (2)$$

где $n' = \frac{A_S}{A_M}$ – отношение площадей молекул адсорбата S и более сильно адсорбирующегося компонента подвижной фазы (модификатора M).

В модели Сочевинского [2] поверхность адсорбента не однородна, а состоит из дискретных активных центров, между которыми расположены менее активные участки. Адсорбция происходит на активных центрах. Влияние состава бинарной подвижной фазы на удерживание описывается тем же уравнением, что и в теории Снайдера:

$$\lg k = a - n'' \cdot \lg X_m. \quad (3)$$

Однако в модели Снайdera n' – отношение площадей молекул адсорбата и сильно адсорбирующегося компонента подвижной фазы, а в модели Сочевинского n'' – число активных центров адсорбента, участвующих в адсорбции одной молекулы сорбата. В обоих моделях не учитывается взаимодействие между молекулами элюента и молекулами сорбатов.

Так как и в модели Снайdera, и в модели Сочевинского предполагается, что поверхность адсорбента полностью покрыта адсорбционным слоем, то возможно объединить их. Объединенная модель называется моделью Снайdera-Сочевинского. Для этой модели зависимость удерживания от концентрации полярной добавки в ОФ ВЭЖХ можно описать с помощью уравнения [3]:

$$\lg k = a - n \cdot \lg N \quad (4)$$

где k – фактор удерживания сорбата, N – мольная доля полярной добавки в элюенте, а и n – константы.

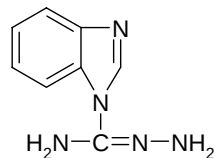
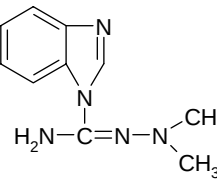
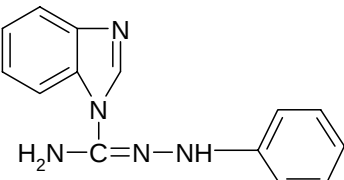
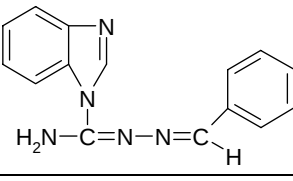
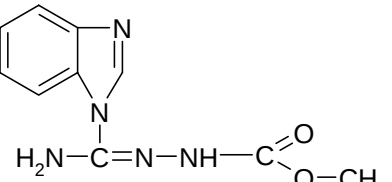
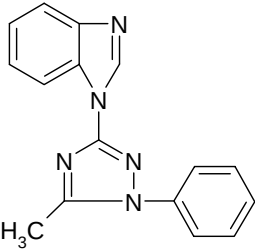
Эксперимент

Анализ исследуемых соединений проводили в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ на микроколоночном жидкостном хроматографе "Милихром-1" со спектрофотометрическим детектором при длине волны 254 нм. Применяли колонку Ultrasep ES 100RP18 (120×4 мм, диаметр частиц 4 мкм) с привитыми октадецильными группами. В качестве подвижной фазы использовали смесь

ацетонил-вода с различными объемными соотношениями. Пробы готовили растворением кристаллических образцов в воде и ацетонитриле. Объем вводимых проб составил 4 мкл, при скорости расхода подвижной фазы 100 мкл/мин. В качестве несорбирующегося вещества использовали нитрит натрия.

Объектами исследования служили впервые синтезированные азотсодержащие гетероциклические соединения. Структурные формулы и названия исследуемых соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные формулы исследуемых соединений

№ соединения	Структура соединения	Название соединения
1		1H-бензимидазол-1-карбогидразонамид
2		N ¹ ,N ¹ -диметил-1H-бензимидазол-1-карбогидразонамид
3		N ¹ -фенил-1H-бензимидазол-1-карбогидразонамид
4		N ¹ -бензилиден-1H-бензимидазол-1-ил карбогидразонамид
5		N ¹ -карбметокси-1H-бензимидазол-1-ил карбогидразонамид
6		3-(1H-бензимидазол-1-ил)-5-метил-1-фенил-1H-1,2,4-триазол

Факторы удерживания исследуемых соединений, полученные для различных подвижных фаз, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Факторы удерживания исследуемых соединений

№	Соотношение ацетонитрил:вода, об. %							
	80:20	70:30	60:40	50:50	40:60	30:70	20:80	10:90
1	3,06	4,01	4,15	4,32	4,36	4,47	4,53	5,20
2	3,42	4,5	5,21	5,25	5,42	7,20	9,37	10,32
3	3,13	4,31	4,49	6,03	6,23	7,41	8,00	12,16
4	3,53	4,35	6,04	7,375	10,31	-	-	-
5	2,40	3,47	3,52	3,57	4,04	4,17	5,06	9,10
6	4,49	5,53	7,27	11,05	21,57	-	-	-

Обсуждение результатов

Для исследуемых азолов были построены графики зависимости логарифма фактора удерживания ($\lg k$) от логарифма мольной доли модификатора подвижной фазы ($\lg X_m$). Значения $\lg X_m$ $\lg k$ приведены в таблице 3. Ниже приведены расчетные параметры линейного уравнения Снайтера – Сочевинского для исследуемых соединений.

Таблица 3. Значения логарифмов мольной доли модификатора и логарифмов факторов удерживания исследуемых азолов

$\lg X_m / \lg k_i$	-0,238	-0,352	-0,469	-0,593	-0,730
$\lg k_1$	-0,388	-0,072	-0,040	-0,004	0,003
$\lg k_2$	-0,240	0,031	0,146	0,151	0,176
$\lg k_3$	-0,355	-0,006	0,028	0,249	0,272
$\lg k_4$	-0,030	0,002	0,251	0,380	0,574
$\lg k_5$	-0,975	-0,222	-0,206	-0,190	-0,064
$\lg k_6$	0,029	0,189	0,371	0,612	0,951

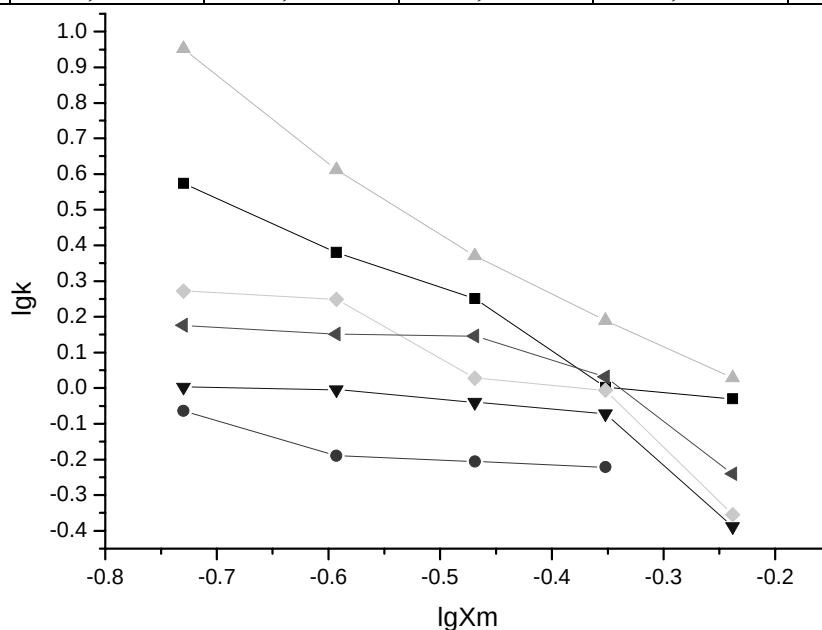
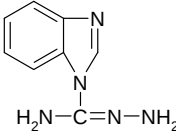
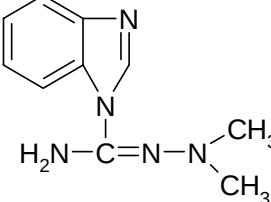
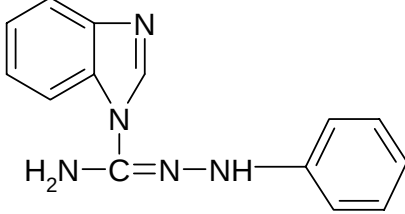
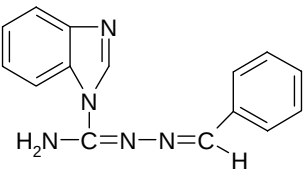
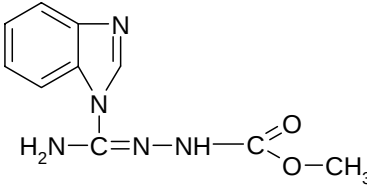
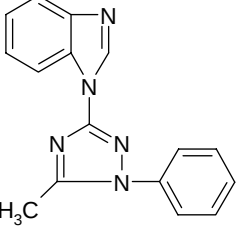


Рис. 1 Зависимость между логарифмом фактора удерживания и логарифмом мольной доли модификатора для исследуемых азолов

В модели Снайдера-Сочевинского коэффициент n показывает, какое количество молекул органического модификатора вытесняется в объемную фазу с поверхности сорбента одной молекулой сорбата. Для исследуемых азолов значения коэффициента n' изменяются в пределах от одного до двух. Увеличение объема молекулы связано с увеличением n . Однако, коэффициент n' для соединения 5 больше, чем для соединения 4, хотя объем молекулы соединения 4 больше объема молекулы соединения 5. Это можно объяснить тем, что дипольный момент для соединения 4 ($\mu = 3,47$) больше, чем для соединения 5 ($\mu = 2,34$). То есть соединение 4 более склонно к специфическим взаимодействиям с подвижной фазой и менее склонно к неспецифическим взаимодействиям с неподвижной фазой.

Таблица 4. Коэффициенты уравнения Снайдера-Сочевинского для исследуемых азолов

№ соединения	Структура соединения	a	n	r
1		0,424	0,679	0,804
2		1,152	1,218	0,993
3		0,543	1,219	0,934
4		0,383	1,297	0,985
5		1,039	1,485	0,788
6		0,455	1,859	0,993

Значения n' можно также рассчитать квантово-механическим путем с помощью программы HyperChem 7.0. для этого проводится оптимизация геометрии исследуемой молекулы, на основе которой можно сделать вывод о пространственном строении молекулы. Молекулы соединений 1, 3, 4, 6 являются плоскими. Отношения площадей азольных колец сорбатов и молекулы ацетонитрила приведены в таблице 5.

Таблица 5. Отношение площадей азольных колец сорбатов и молекулы ацетонитрила

№ соединения	n (полученное из уравнения Снайдера – Сочевинского)	n (полученное квантово-механическим способом)
1	0,68	1,09
2	1,22	0,95
3	1,22	1,09
4	1,30	1,82
5	1,49	0,95
6	1,86	1,73

Из таблицы видно, что значения n для соединений 4 и 9 практически совпадают. Обе эти молекулы являются плоскими и имеют достаточно большие значения поляризуемости ($\alpha = 31,39$ и $\alpha = 29,55$, соответственно), то есть площадь соприкосновения этих молекул с сорбентом будет большой и молекулы ложатся на сорбент всей своей поверхностью. Молекулы 1 и 7 также являются плоскими, но значения n , рассчитанных двумя способами, для них не совпадают. Это можно объяснить меньшими значениями поляризуемости этих соединений по сравнению с соединениями 4 и 9. Квантово-механические значения n соединений 1 и 7 оказываются больше, чем n' по Снайдеру-Сочевинскому. Таким образом, на расположение молекул этих соединений влияют ориентационные взаимодействия с подвижной фазой.

Заключение

Исследовано хроматографическое поведение впервые синтезированных азотсодержащих гетероциклических соединений в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ. Построены зависимости между логарифмом фактора удерживания и логарифмом мольной доли модификатора в подвижной фазе. На основе построенных зависимостей получены значения коэффициента n из уравнения Снайдера-Сочевинского. Значения коэффициента n свидетельствуют о том, что одна молекула исследуемого соединения может вытеснять 1-2 молекулы модификатора с поверхности сорбента. Сделаны выводы о преимущественной ориентации молекул сорбатов на поверхности сорбента, главным образом азольными кольцами.

Список литературы

1. Буланова А.В., Полякова Ю.Л. Хроматография в медицине и биологии. Самара. Изд-во: «Самарский университет», 2003. с.54.

2.Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии / Под ред. А. Хеншен и др. – М.: Мир, 1988. – 688 с.

3.Соловова Н.В., Курбатова С.В., Белоусова З.П., Осокин Д.П. Жидкостная хроматография некоторых производных пятичленных гетероциклов // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. 2002. №4 (26). – С. 113-119.

4.Соловова Н.В., Курбатова С.В., Белоусова З.П. Хроматографическое поведение некоторых производных азотистых гетероциклов. // Журн. физ. химии. 2004. – Т. 78. №1. – С.91-95.

Комиссарова Наталья Валентиновна - аспирант кафедры общей химии и хроматографии СамГУ

Буланова Анджела Владимировна - д.х.н., профессор кафедры общей химии и хроматографии СамГУ, Самара

Пурыгин Петр Петрович - д.х.н., профессор кафедры органической химии СамГУ, Самара,

Соколов Андрей Владимирович - к.х.н., ассистент кафедры органической химии СамГУ, Самара

Komissarova Natalya V. - aspirant of the Common Chemistry and Chromatography Chair's SSU, Samara

Bulanova Andgela V. - d.c.s, professor of the Common Chemistry and Chromatography Chair's SSU, Samara

Purygin Petr P. - d.c.s., professor of the Organic Chemistry Chair's SSU, Samara

Sokolov Andrei V. - c.c.s., assistant of the Organic Chemistry Chair's SSU, Samara