

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ СОРБАТОВ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ
УДЕРЖИВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Рузиев И. Х.

Имомова М. С.

Нематова Д. Г.

Самаркандский государственный университет.

E-mail: ruziyev78@inbox.ru

Аннотация

В работе исследовано влияния строение сорбатов на хроматографическое удерживание производных пиримидинона и изохинолина в условиях обращено-фазового варианта ВЭЖХ. Определены факторы удерживания и разделения при различных составах элюента (CH₃CN и H₂O). Изучена зависимость удерживания от концентрации органического модификатора в подвижной фазе. Рассчитаны величины изменения стандартной дифференциальной мольной энергии Гиббса адсорбции гетероциклических азотсодержащих производных пиримидинона и изохинолина.

Ключевые слова: изохинолины, пиримидиноны, ОФ ВЭЖХ, фактор разделения, сорбат, фактор удерживания, поток элюента, ацетонитрил.

Introduction

Высокоэффективная жидкостная хроматография является одним из наиболее перспективных методов, использующихся для анализа биологически активных веществ, в частности, изохинолинов, а также для выявления взаимосвязи “структура-свойство-активность”. Изохинолины широко используются в биохимии и медицине в качестве антиоксидантов, ингибиторов, они входят в состав ряда природных веществ и лекарственных препаратов, обладающих гипотензивным, антибактериальным, противовирусным, противоопухолевым и другими видами фармакологического действия[1]. Поэтому разработка новых методов синтеза, изучения их состава и свойства является актуальной. В теории жидкостной хроматографии к настоящему времени известно значительное число моделей удерживания, связывающих параметры хроматографической системы с различными электронными и физико-химическими характеристиками сорбатов, такими, как поляризуемость, ван-дер-ваальсов объем или площадь поверхности молекул, фактор гидрофобности, индексы молекулярной связанности, молекулярная масса или температура кипения, и др. □□□. Однако, в такой сложной многокомпонентной системе, которую представляет собой хроматографическая колонка, заполненная сорбентом, и через которую движется поток элюента с растворенным в нем сорбатом (или смесью сорбатов) учесть все многообразие взаимодействий в условиях жидкостной хроматографии оказывается достаточно сложно. Поэтому до настоящего времени не создана универсальная модель удерживания, способная в полной мере описать любую хроматографическую систему.

Целью нашей работы явилось изучение влияния структуры сорбатов на удерживание некоторых производных пиримидинона и ряда изохинолина.

Объектами исследования были выбраны пиримидиноны и производные изохинолинового ряда.

Закономерности удерживания азотсодержащих гетероциклических соединений, в частности, производных пиримидинона и производных изохинолинового ряда исследовали в условиях ВЭЖХ.

Как известно, что в этом варианте хроматографии определяющую роль в удерживании сорбатов играют специфические межмолекулярные взаимодействия с подвижной фазой, так как между сорбентом и сорбатом в этом случае будут наблюдаться лишь слабые дисперсионные взаимодействия [3].

Эксперимент был выполнен на жидкостном хроматографе “Agilent 1200 Series Rapid Resolution LC System” с УФ детектором. Детектирование проводили при длине волны 254 нм. Сорбентом служил Eclipse XDB C-18, размер частиц 5 мкм. Размеры хроматографической колонки 4.0x250 мм. Объем подвижной фазы в колонке принимали равным объему удерживания нитрита натрия. В качестве элюентов применяли смесь ацетонитрил – вода с содержанием ацетонитрила от 15 до 40% (по объему). Для приготовления подвижной фазы использовали дистиллированную воду и ацетонитрил. Элюирование проводили в изократическом режиме; объемный расход элюента составлял 400 мкл/мин. Растворы сорбатов (концентрации 10^{-4} моль/л) готовили растворением индивидуальных образцов в соответствующей подвижной фазе; пробу вводили в количестве 20 мкл.

Удерживание производных пиримидинона и производных изохинолинового ряда характеризовали величиной фактора удерживания k

$$k = (t_R - t_M)/t_M.$$

где t_R и t_M - время удерживания сорбата и несорбирующегося компонента (NaNO_2), соответственно;

Полученные данные представлены в табл. 2.

Для изучения влияния природы подвижной фазы на хроматографическое удерживание в качестве элюента применяли смесь ацетонитрила с водой в разных объемных соотношениях (60:40, 70:30, 75:25, 80:20, 85:15).

Факторы удерживания и факторы разделения исследуемых соединений представлены соответственно в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 Времена и факторы удерживания исследованных сорбатов при использовании различных подвижных фаз

№	Подвижные фазы ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$)									
	60/40		70/30		75/25		80/20		85/15	
	t_R , с	k	t_R , с	k	t_R , с	k	t_R , с	K	t_R , с	k
1	185,2	0,066	196,0	0,108	202,4	0,148	208,6	0,187	232,3	0,262
2	193,1	0,102	202,0	0,130	208,4	0,182	220,5	0,254	256,7	0,408
5	190,4	0,092	204,0	0,141	209,6	0,190	221,4	0,262	268,0	0,467
3	203,4	0,177	215,7	0,208	220,4	0,256	238,0	0,352	315,0	0,736
4	232,1	0,322	254,0	0,432	316,4	0,796	390,2	1,212	806,6	3,426

Таблица 2 Факторы разделения $\alpha_{A/B}$ исследуемых сорбатов при использовании подвижных фаз различного состава.

Подвижные фазы (H ₂ O/CH ₃ CN)									
60/40		70/30		75/25		80/20		85/15	
A/B	$\alpha_{A/B}$	A/B	$\alpha_{A/B}$	A/B	$\alpha_{A/B}$	A/B	$\alpha_{A/B}$	A/B	$\alpha_{A/B}$
1/4	1,405	2/5	1,086	4/5	1,308	3/5	1,447	2/5	1,146
3/5	1,386	3/2	1,201	2/5	1,037	2/5	1,026	3/2	1,564
5/2	1,105	4/5	1,181	4/5	1,256	4/5	1,307	4/5	1,068
2/3	1,280	5/1	1,246	5/1	1,074	5/1	1,037	5/1	1,474

Из анализа табл. 1 и 2 видно, что наилучшей селективностью к исследуемым соединениям обладает система с объемным содержанием органического модификатора (CH₃CN) в элюенте равным 15 %.

Экспериментально показано, что при содержании в элюенте 40% ацетонитрила сорбаты быстрее элюируются из колонки, что сопровождается пониженной селективностью такой хроматографической системы к рассматриваемым соединениям. Увеличение концентрации воды с 60 до 85% приводит к возрастанию характеристик удерживания и высокой селективностью такой системы к изучаемым соединениям, в чем наглядно можно убедиться, обратившись к таблице 1.

Анализируя таблицу 1 и 2 видно, что при постоянной концентрации ацетонитрила в элюенте удерживание сильно зависит от природы заместителей и от их взаимного расположения.

На хроматографическое удерживание сильно влияет также, расположение заместителей в молекуле (о-, м- и п- изомеры). Выявлено, что сорбаты несимметричного строения вымываются медленнее из колонки, чем симметричного строения (табл.3). Это связано с образованием внутримолекулярных водородных связей в молекулах несимметричного строения, что приводит к уменьшению специфических взаимодействий этих сорбатов с компонентами подвижной фазы, вследствие чего увеличиваются дисперсионные взаимодействия с неполярным сорбентом.

Таблица 3 Факторы удерживания структурных изомеров

п/н	Название соединения	фактор удерживания k
1	6-бром-2,3-пентаметиленихиназолон	0,498
2	8-бром-2,3-пентаметиленихиназолон	0,276

Анализируя таблицу 3 видно, что при постоянной концентрации ацетонитрила в элюенте удерживание сильно зависит от природы заместителей и от их взаимного расположения.

Таким образом, исследование влияние структуры сорбатов на хроматографическое удерживание и сорбции азотсодержащих некоторых производных изохинолина методом ВЭЖХ на неполярном сорбенте показало, что наиболее выраженное разделение смеси производных азотсодержащих гетероциклов протекает при соотношении компонентов бинарной подвижной фазы ацетонитрил/вода (15/85 % об.).

Литература

1. Шахидоятов Х.М., Хаджиниязов Х.У. Функционально-замещённые пиримидины. – Ташкент, 2012. – С.251-266
2. Сахартова О.В., Шатц В.Д. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне. 1988. 390с.
3. Рузиев И.Х., Мухамадиев Н.К. Модели хроматографического удерживания производных ряда изохинолина. Научный вестник. СамГУ - 2019, №1 (113). 113-119с.