

5. Власова О.Л., Плотникова П.В., Писарев О.А., Панарин Е.Ф.//Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2007. Т5. №2. С.32-39.
6. Власова О.Л., Плотникова П.В., Groшикова А.Р., Писарев О.А., Панарин Е.Ф. // Материалы Международной конференции Медбиотек-3 . Москва, Авиаиздат, 2006. с.22.
7. Peters T. All about albumin: Biochemistry, Genetics and Medical Applications. Academic Press, San Diego, CA, 1996. 456p.

Грошикова Анна Родионовна - научный сотрудник лаборатории биологически активных полимеров, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург

Писарев Олег Александрович - зав. лаб. полимерных наносистем и биотехнологических продуктов, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург

Панарин Евгений Фёдорович - директор института, зав. лаборатории биологически активных полимеров, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург

Leschinskaya Anastasia P. - junior research worker, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences

Pisarev Oleg A. - laboratory chief, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences

Panarin Eugenie F. - institute director, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences



УДК 543.544.5

Сорбция производных изатина сверхсшитыми полистиролами из водно-органических растворов

Власова Ю.В., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.,
Пурыгин П.П., Туманин А.Н.

Самарский государственный университет, Самара

Поступила в редакцию 26.11.2010 г.

Аннотация

Исследованы особенности сорбции производных изатина на сверхсшитом полистироле (ССПС) из водно-цетонитрильного раствора. Показано, что их сорбция обусловлена дисперсионными и π - π -взаимодействиями сорбатов с неполярным ССПС.

Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография, изатины, сверхсшитый полистирол

Sorption of synthesized derivatives of isatin on the hypercrosslinked polystyrene was investigated. It was shown that their sorption is caused by dispersive and specific interaction.

Keywords: high performance liquid chromatography, isatins, hypercrosslinked polystyrene

Введение

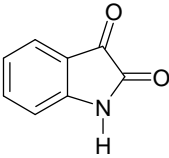
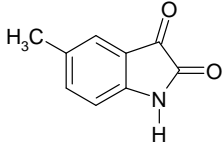
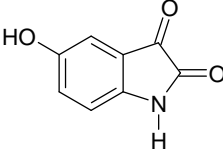
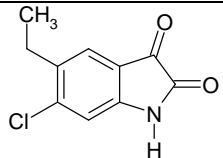
В настоящее время обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ ВЭЖХ) является мощным аналитическим методом анализа сложных смесей соединений, а также широко применяется для изучения физико-химических исследований механизмов сорбции различных типов соединений на неполярных поверхностях из полярных растворов. В качестве неподвижных фаз в ОФ ВЭЖХ обычно применяют модифицированные силикагели (Sil-C18, Sil-C16 и т.д.), которые отлично подходят для этих целей [1-4]. Однако химическая и энергетическая неоднородность этих сорбентов несколько сужает область их применения или доставляет экспериментатору дополнительные сложности. Применение сверхшитых полистиролов (ССПС) позволяет решить некоторые задачи гораздо быстрее и легче чем на классических модифицированных силикагелях. Сверхшитые полистиролы обладают механической прочностью и химической инертностью [6]. Дополнительный вклад в энергию сорбции π - π -взаимодействий позволяет достичь высокой селективности в анализе ароматических соединений различной структуры [7]. Изучение закономерностей сорбции впервые синтезированных соединений на ССПС поможет в дальнейшем в выборе методик хроматографического разделения сложных смесей соединений на ССПС из полярных элюентов.

Целью настоящей работы – изучение сорбции изатинов из водно-ацетонитрильного элюента на нейтральном сверхшитом полистироле методом ВЭЖХ.

Эксперимент

В настоящей работе объектами исследования явились производные изатина, синтезированные на кафедре органической химии Самарского государственного университета. Структура и чистота соединений подтверждены ИК- и ЯМР-методами. Название и структуры исследуемых изатинов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные формулы исследованных изатинов

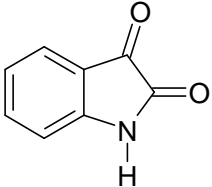
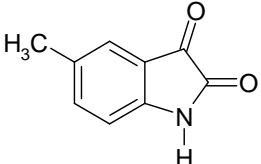
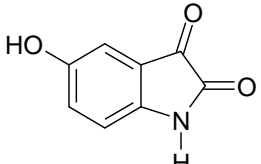
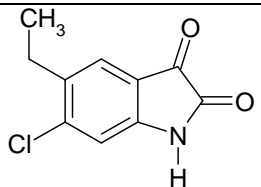
№	Название	Структура
1	1Н-индол-2,3-дион	
2	5-метил-1Н-индол-2,3-дион	
3	5-гидрокси-1Н-индол-2,3-дион	
4	6-хлор-5-этил-1Н-индол-2,3-дион	

Эксперимент выполнен на жидкостном хроматографе «ЦветЯуза» (НПО Химавтоматика, г. Москва, Россия), укомплектованном изократическим насосом фирмы Стайер и УФ-спектрофотометрическим детектором ЯУЗА-4Ф с диапазоном длин волн 220-280 нм. Объем петли 10 мкл. Применяли хроматографическую колонку со сверхсшитым полистиролом (ССПС) марки MMN1 PUROLITE (150*4.6 мм, диаметр частиц 5 мкм). Хроматографический эксперимент проводили в обращенно-фазовом режиме ВЭЖХ (элюент: ацетонитрил/вода (40/60, об. %)). Дегазирование элюента проводили с помощью ультразвука. Объемная скорость элюента 500 мкл/мин. Объем вводимых проб составлял 10 мкл. Обработку хроматографических данных проводили в программе «Zlab».

На основании хроматографического эксперимента определяли факторы удерживания k и изменение свободной энергии адсорбции Гиббса ($\delta(\Delta G)_{i,st}$).

Для расчета физико-химических параметров молекул сорбатов применяли программу *HyperChem 7.0 Professional* в рамках метода РМЗ с полной оптимизацией геометрии молекул. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-химические и энергетические параметры изатинов

	MR, Å ³	α , Å ³	μ , D	V, Å ³	- Егидр, ккал/моль
	38.69	14.85	4.61	442.87	3.27
	43.74	16.69	4.80	495.58	2.15
	40.39	15.49	5.55	464.20	10.10
	53.14	20.45	3.92	581.05	1.68

Обсуждение результатов

Для изучения механизмов сорбции различных соединений на сверхсшитом полистироле (ССПС) целесообразно рассмотреть корреляционные модели «хроматографическое удерживание – физико-химическое свойство». Эти корреляционные модели достаточно хорошо показывают сущность удерживания различных соединений, обладающих разными заместителями.

В таблице 3 представлены структура и факторы удерживания соединений. На рис. 1 представлена корреляционная зависимость $\lg k$ от поляризуемости (α).

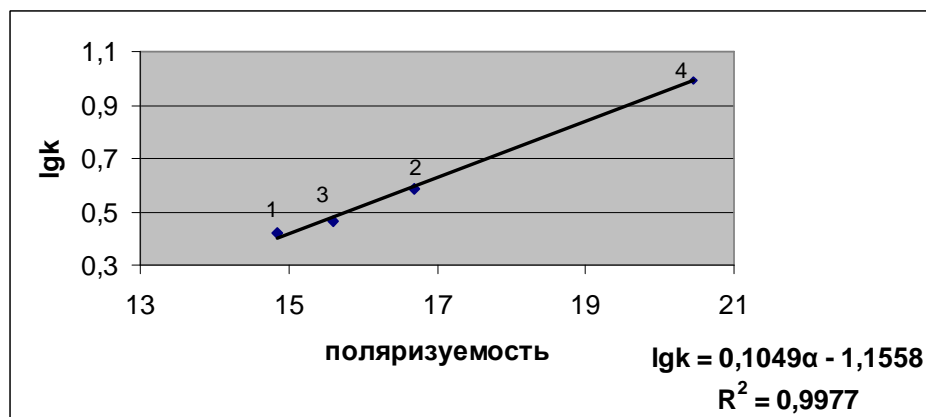


Рис. 1. Зависимость логарифма фактора удерживания изатинов от поляризуемости

Таблица 3. Структура и факторы удерживания соединений (подвижная фаза ацетонитрил/вода (40/60, об. %))

№ соединений	Структура соединений	Фактор удерживания (k)
1		2.618
2		3.866
3		2.937
4		9.854

Анализируя эту зависимость можно сделать выводы о том, что в системе «изатин-ССПС-водно-ацетонитрильный раствор» основной вклад в хроматографическое удерживание сорбатов вносят дисперсионные взаимодействия их с сорбентом. Введение в молекулы сорбатов гидрофобных заместителей и заместителей с большой поляризуемостью (соединения № 2 и №4) значительно увеличивает их удерживание на ССПС из водно-ацетонитрильного элюента. Это связано с тем, что увеличиваются поляризуемости сорбатов и, следовательно, усиливаются дисперсионные взаимодействия их с неполярным ССПС.

При введение в молекулу изатина гидроксильной группы (соединение №3, $\mu=4,61$ D, $E_{\text{гидр}} = -3,27$ ккал/моль) следовало бы ожидать уменьшения хроматографического удерживания относительно изатина (соединение № 1, $\mu=5,55$ D, $E_{\text{гидр}} = -10,10$ ккал/моль), так как, оно склонно к сильным специфическим взаимодействиям с компонентами элюента. Однако соединение № 3 удерживается сильнее соединения № 1. Очевидно, сорбция исследуемых изатинов на ССПС обусловлена несколькими типами взаимодействий сорбат-сорбент. Во-первых, дисперсионными взаимодействиями сорбатов с неполярной ажурной сеткой сорбента, во – вторых, π - π - взаимодействиями бензольных колец сорбатов с π -системами сверхсшитого полистирола, а, в третьих образованием специфической водородной связи гидроксильной группы с π -электронами ароматических колец ССПС. Вследствие совокупности этих взаимодействий более полярное соединение № 3 сорбируется сильнее соединения № 1 на сверхсшитом полистироле.

Факторы удерживания сорбатов хорошо коррелируют и с другими физико-химическими параметрами молекул исследуемых соединений. Так, на рис. 2 представлены зависимости фактора удерживания от объема молекул и их молекулярной рефракции.

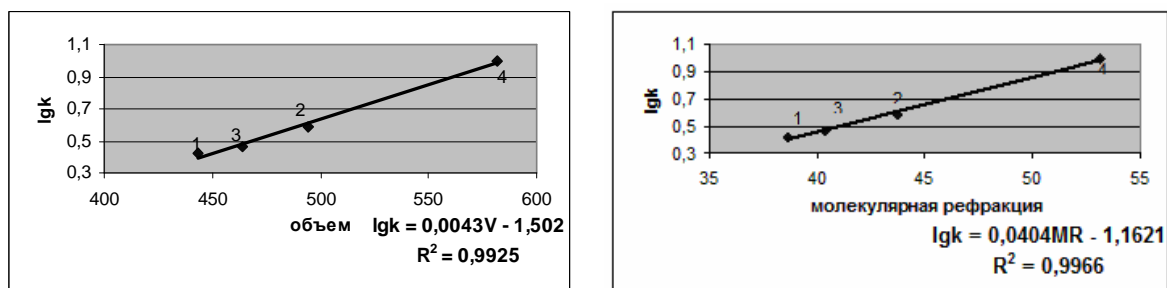


Рис. 2. Корреляционные зависимости факторов удерживания от некоторых физико-химических параметров изатинов

Коэффициенты корреляции этих зависимостей высокие, что позволяет использовать эти модели для описания удерживания исследуемых изатинов, и, соответственно, веществ, принадлежащих этому классу соединений.

На рис.3 представлена зависимость теоретически рассчитанных факторов удерживания от полученных по экспериментальным данным. Видно, что эти значения коррелируют с высоким коэффициентом корреляции.

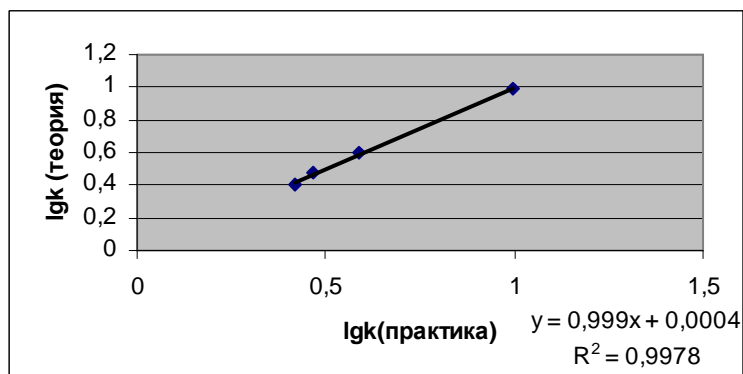


Рис. 3. Зависимость теоретически рассчитанных по уравнению $lgk = 0,1049\alpha - 1,1558$ от полученных из экспериментальных данных

Для изучения сорбции соединений на различных поверхностях рассчитывают энергетические вклады различных заместителей в молекуле, что позволяет предсказывать хроматографическое удерживания сложных по структуре сорбатов. Так, в таблице № 4 приведены разности свободных энергий сорбции производных изатина (стандарт – соединение №1).

Видно, что метильная группа (соединение № 2) вносит больший энергетический вклад в сорбцию, чем гидроксильная группа (соединение № 3). Введение гидрофобной этильной группы и заместителя с большой поляризуемостью (атома хлора) в молекулу сорбата (соединение № 4) приводит к значительному увеличению энергии сорбции на неполярном ССПС.

Таким образом, на сорбцию изатинов на нейтральном сверхсшитом полистироле из водно-ацетонитрильного элюента сильно влияют дисперсионные взаимодействия, а также специфические π - взаимодействия ароматических колец ССПС с молекулами сорбатов.

Таблица 4. Разность дифференциальных мольных свободных энергий сорбции Гиббса ($\delta(\Delta G)_{i,st}$)

№	Структура	$-(\delta(\Delta G)_{i,st})$, Дж/моль
1		0
2		965
3		284
4		3283

Данная работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Список литературы

1. Шафигулин Р.В., Егорова К.В., Буланова А.В. Сорбция катехинов в условиях обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. 2010. Т.84. № 8. С. 1561-1567.

2. Шафигулин Р.В., Буланова А.В., Туманин А.Н., Пурыгин П.П. Удерживание некоторых производных индола в условиях обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т.9. Вып.1. С.99-103.

3. Сайфутдинов Б.Р., Курбатова С.В., Емельянова Н.С. Термодинамика сорбции производных 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина в обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 4. С. 760-766.

4. Курбатова С.В., Сайфутдинов Б.Р., Ларионов О.Г., Мешковая В.В. Зависимость удерживания от строения производных некоторых ароматических гетероциклов в обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 557-564.

5. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.

6. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука. 1977. 235 с.

7. Сайфутдинов Б.Р., Даванков В.А., Ильин М.М., Курбатова С.В. Закономерности сорбции некоторых ароматических гетероциклов из растворов на нанопористом сверхсшитом полистироле // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 9. С. 1750-1756.

Власова Юлия Владимировна – магистр кафедры физической химии и хроматографии, Самарский государственный университет, тел. (846)334-54-47, факс (846)334-54-17

Шафигулин Роман Владимирович - к.х.н., кафедры общей химии и хроматографии, Самарский государственный университет, тел. (846)334-54-47, факс (846)334-54-17

Буланова Анджела Владимировна – д.х.н., профессор кафедры общей химии и хроматографии, Самарский государственный университет, г. Самара

Пурегин Петр Петрович – д.х.н., профессор кафедры органической химии Самарский государственный университет, Самара

Туманин Александр Николаевич - ассистент кафедры органической химии, Самарский государственный университет, г. Самара

Vlasova Yuliy V. – magistr of department physical chemistry and chromatography, Samara State University, Samara

Shafigulin Roman V. - Candidate of science Chemistry, assistant of department physical chemistry and chromatography, Samara State University, E-mail: shafiro@mail.ru

Bulanova Andgela V. - doctor of science Chemistry, professor of department physical chemistry and chromatography, Samara State University, Samara

Purigin Petr P. - doctor of science Chemistry, professor of department organic chemistry, Samara State University, Samara

Tumanin Alexander N. - assistant of department organic chemistry, Samara State University, Samara