

УДК 543.544.25

А. В. Танеева, В. К. Ильин, В. Ф. Новиков

ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ КРАУН-ЭФИРЫ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ключевые слова: сорбент, сорбат, индексы удерживания, хроматографические факторы полярности, селективность, органические вещества, соединения, экстремальные свойства.

Краун-эфиры обладают специфическими физико-химическими свойствами, так как способны образовывать комплексы с солями щелочных металлов, повышать растворимость труднорастворимых солей в слабополярных органических растворителях, а также изменять состояние ионных пар в растворах различной полярности. Они могут связывать определенные ионы, включая их во внутреннюю полость краун-эфира, при этом в зависимости от объема соответствующего катиона образуются различные структуры комплексов. Краун-эфиры возможно использовать с целью модификации твердых носителей для газовой хроматографии, их прививают на силиконовую основу или на матрицу органического полимера. Для получения гетероцепных сорбентов краун-эфиры полимеризуют, покрывают ими поверхности неорганического твердого носителя. В последнее время для газовой хроматографии в качестве селективных сорбентов находят применение фосфорилированные краун-эфиры, которые позволяют получать сорбенты с регулируемой селективностью разделения смесей за счет введения в структуру молекулы электронодонорных или электроноакцепторных заместителей. Рассмотрены селективные и полярные характеристики фосфорилированных краун-эфиров, используемых в качестве материалов для приготовления на их основе сорбентов для газовой хроматографии органических веществ различной физико-химической природы. Определены логарифмические индексы удерживания стандартных сорбатов и хроматографические факторы полярности для изученного ряда соединений, на основе которых выбран макроциклический сорбент с экстремальными хроматографическими свойствами. Синтезированные краун-эфиры из растворителя нанесли на инертный твердый носитель Хроматон N в количестве 15% от массы последнего. Установлено, что кислородные заместители у атома фосфора молекулы фосфорилированных краун-эфиров способствуют уменьшению логарифмических индексов удерживания по всем стандартным сорбатам. При введении в структуру молекул краун-эфиров атомов кислорода или серы, наоборот, индексы удерживания стандартных сорбатов повышаются, что объясняется различными размерами атомов кислорода и серы. Показано, что наиболее сильное межмолекулярное взаимодействие исследуемых краун-эфиров наблюдается с этанолом, что объясняется образованием водородных связей его гидроксильной группы с неподеленной электронной парой фосфорильного кислорода. Показано, что фосфорилированные макроциклические краун-эфиры могут использоваться для получения на их основе селективных сорбентов для газовой хроматографии.

A. V. Taneyeva, V. K. Ilyin, V. F. Novikov

PHOSPHORYLATED CROWN ETHERS AS SORBENTS FOR THE GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY OF ORGANIC COMPOUNDS

Keywords: sorbent, sorbate, retention indexes, chromatographic polarity factors, selectivity, organic substances, compounds, extremum properties.

Crown ethers have specific physicochemical properties, since they can form complexes with alkali metal salts, enhance the solubility of hardly-soluble salts in low-polarity organic solvents, and change the state of ion pairs in the solutions of different polarity. They can fix certain ions, including them into the internal cavity of the crown ether; at the same time, depending on the volume of the relevant cation, the different structures of complexes are formed. Crown ethers can be used to modify solid supports for gas chromatography – they are anchored onto the silicon base or the organic polymer matrix. To obtain hetero-chain sorbents, crown ethers are polymerized and then are applied to the surfaces of the inorganic solid support. In recent times, as selective sorbents for gas chromatography, phosphorylated crown ether are used that allow obtaining sorbents with the regulable mixture separation selectivity due to introducing electron-donating or electron-accepting substituents into the molecule structure. We have considered the selective and polar characteristics of phosphorylated crown ethers used as the materials to prepare on their basis the sorbents for the gas chromatography of the organic substances of various physicochemical nature. We have also found the logarithmic retention indexes of standard sorbents and the chromatographic polarity factors for the series of compounds studied, on which basis the macrocyclic sorbent with extremum chromatographic properties has been chosen. The synthesized crown ethers from the solvent were applied onto inert solid support Chromaton N in the amount of 15 % of the mass of the latter one. It is found that oxygen substituents in the phosphor atom of the molecule of phosphorylated crown ethers help reduce the logarithmic retention indexes for all standard sorbates. When introducing the atoms of oxygen or sulfur into the structure of crown ether molecules, conversely, the retention indexes of standard sorbates increase, which can be explained by the difference in the sizes of oxygen and sulfur atoms. It is shown that the the strongest intermolecular interaction of the crown ethers under research is observed with ethanol, which is explained by the formation of the hydrogen bonds of its hydroxyl group to the unseparated electron pair of the phosphoryl oxygen. It is shown that phosphorylated macrocyclic crown ethers can be used to obtain on their basis selective sorbents for gas chromatography.

Введение

Макроциклические полиэфиры, в частности, краун-эфиры обладают специфическими физико-химическими свойствами, так как способны образовывать комплексы с солями щелочных металлов, повышать растворимость труднорастворимых солей в слабополярных органических растворителях, а также изменять состояние ионных пар в растворах различной полярности [1]. Они могут связывать определенные ионы, включая их во внутреннюю полость краун-эфира, при этом в зависимости от объема соответствующего катиона образуются различные структуры комплексов [2]. В табл.1 приведены диаметры внутренних полостей краун-эфиров.

Таблица 1 – Диаметр полости краун-эфиров

№п.п.	Краун-эфир	Диаметр полости, Å
1	14-краун-4	1,2 - 1,5
2	15-краун-5	1,7 - 2,2
3	18-краун-6	2,6 - 3,2
4	21-краун-7	3,4 - 4,3
5	24-краун-8	4,0 - 4,2

В условиях газо-жидкостной хроматографии полярные растворители могут образовывать комплексы с краун-эфиром, которые состоят из вместе удерживаемых двух или более молекул. В этом случае структурная связь молекул поддерживается электростатическими силами, которые отличаются от ковалентных связей [3,4]. Краун-эфиры возможно использовать с целью модификации твердых носителей для газовой хроматографии, их прививают на силиконовую основу или на матрицу органического полимера [5-10]. Для получения гетероцепных сорбентов краун-эфиры полимеризуют, покрывают ими поверхности неорганического твердого носителя. Кроме того, изготавливают сорбенты на основе осажденных солей, которые образуются с фосформолибденовой или фосфорновольфрамовой кислотами [11,12].

На основе краун-эфиров получены новые типы сорбентов в результате иммобилизации путем реакции 4.4-диаминодибензо-18-краун-6 с эпоксисоединениями на поверхности инертного твердого носителя. В этом случае образовывалось тонкое покрытие на основе эпоксикраун-смола, прочно закрепленное на поверхности твердого носителя. Большой ассортимент привитых и гетероцепных сорбентов получен на основе бензимидазола [13,14]. Интересные результаты получены в результате химического взаимодействия дибензо-18-краун-6 с силихромом С-120. Кроме того, краун-эфиры хорошо прививаются на поверхность твердого носителя Хромосорба путем смешивания поли-2,3-эпоксипропилметакрилата с аминобензокраун-эфиром или нитробензокраун-эфиром в тетрагидрофуране [15].

С 1982 года краун-эфиры стали использоваться в газовой хроматографии в качестве селективных сорбентов. В частности, рассмотрены общие хроматографические свойства 18-краун-6, который наносил-

ся на инертный твердый носитель Хезасорб N-AW в количестве 14% от массы. При температурах от 40 до 80⁰С проводилось разделение углеводов, бензола, гексана и циклогексана с хорошей селективностью [16]. Высокая селективность разделение полихлорфенолов была получена при использовании дибензо-18-краун-6, нанесенного в количестве 5% от массы твердого носителя [17].

Краун-эфиры наносили также на поверхность графитированной термической сажи и на карбохром с целью проведения исследования химии поверхности [18, 19]. Кроме того, на основе хроматографических данных изучались термодинамические характеристики процесса адсорбции органических соединений различной физико-химической природы и зависимости их от строения макроциклических молекул и металла- комплексобразователя. Газохроматографическим методом установлена возможность взаимодействия краун-эфиров, нанесенных на адсорбент в количествах, значительно превышающих емкость монослоя с органическими молекулами по типу «гость-хозяин» и определены термодинамические характеристики такого взаимодействия.

Оценивали термодинамические характеристики межмолекулярных взаимодействий необлученного и облученного дибензо-18-краун-6 с молекулами органических соединений. Было показано, что значения констант Генри для всех исследованных соединений на облученных образцах выше, чем на необлученных, при этом установлено, что термостойкость облученного образца более высокая [20 - 23].

На основе газохроматографических исследований проведена оценка вновь синтезированных краун-эфиров и охарактеризовано их межмолекулярное взаимодействие с органическими веществами различной физико-химической природы [24]. Полимерные краун-эфиры использовали также и в капиллярной газовой хроматографии, в частности для разделения низкомолекулярных спиртов [25].

В последнее время для газовой хроматографии в качестве селективных сорбентов находят применение фосфорилированные краун-эфиры, которые позволяют получать сорбенты с регулируемой селективностью разделения смесей за счет введения в структуру молекулы электронодонорных или электроноакцепторных заместителей [26], которые синтезируются по методикам, опубликованным в литературе [27]. Структура синтезированных соединений установлена данными ИК и ЯМР спектроскопии, состав краун-эфиров подтвержден элементарным анализом, а конформация макроцикла определена методом рентгеноструктурного анализа [28].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали фосфорилированные краун-эфиры, структуры которых представлены на рис. 1.

Синтезированные краун-эфиры наносили на инертный твердый носитель Хроматон-N в количестве 15% от массы. Полученный таким образом сорбент загружали в хроматографическую колонку, помещали в термостат газового хроматографа и кондиционировали при температуре 120⁰С в течение

5 часов. Определяли времена удерживания стандартных сорбатов, в качестве которых использовали нормальные алканы и полярные вещества. Были рассчитаны логарифмические индексы удерживания Ковача и хроматографические факторы полярности [29,30].

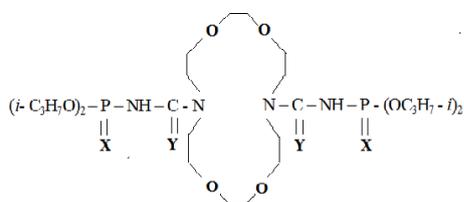


Рис. 1 - Структуры фосфорилированных краун-эфиров, где Y и X=O; S

$$J_x - J_n = ax + by + cz + du + es \quad (1)$$

где J_x – индексы удерживания стандартных сорбатов на колонке с исследуемым сорбентом; J_n – индексы удерживания стандартных сорбатов на колонке с неполярной неподвижной фазой скваланом; x, y, z, u, s – характеристика полярности сорбентов; a, b, c, d, e – характеристика полярности стандартных сорбатов

Обсуждение результатов

В табл.2. приведены физико-химические и хроматографические свойства макроциклических фосфорилированных краун-эфиров и их логарифмические индексы удерживания.

Как видно из таблицы, при наличии двух кислородных заместителей у атома фосфора (табл.2, вещество 1) наблюдаются самые низкие значения логарифмических индексов удерживания по всем стандартным сорбатам. Более высокие значения логарифмических индексов удерживания наблюдаются при наличии кислорода и серы у атома фосфора (табл.2, вещество 2), что, очевидно, определяется разными размерами атомов кислорода и серы. При этом наиболее сильное межмолекулярное взаимодействие характерно с этанолом, способным образовывать межмолекулярные водородные связи с неподеленной электронной парой атома кислорода, а также с акцептором электронов нитрометаном и сильным донором электронов пиридином.

Таблица 2 — Физико-химические и хроматографические свойства макроциклических фосфорилированных краун-эфиров

№ пп	y	x	T _{пл} , °C	Логарифмические индексы удерживания сорбата				
				бензол	этанол	метилэтилкетон	нитрометан	пиридин
1	0	0	143-144	895	982	876	1078	1023
2	S	0	135-137	1062	1265	1054	1346	1378
3	S	S	129-132	910	978	884	1098	1146
4	0	S	107-108	926	998	896	1108	1156

Таким образом, физико-химическая природа и пространственное положение заместителей оказывает неоднозначное влияние на хроматографические свойства фосфорилированных краун-эфиров. При этом наличие парных заместителей в боковой цепи молекулы краун-эфира снижает энергия межмолекулярного взаимодействия в системе сорбат-сорбент, а наличие асимметричных радикалов, наоборот, усиливает это взаимодействие. Наиболее высокие величины индексов удерживания по всем стандартным сорбатам характерны для фосфорилированного краун-эфира, имеющего в структуре своей молекулы атомы кислорода и серы. При этом атом кислорода находится на определенном удалении от макроцикла, а атом серы непосредственно соприкасается с ним.

В табл.3. приведены хроматографические факторы полярности стандартных сорбатов, полученные для фосфорилированных краун-эфиров.

Таблица 3 - Хроматографические факторы полярности фосфорилированных краун-эфиров: x – бензол; y – этанол; z – метилэтилкетон; u – нитрометан; s – пиридин

№ пп	y	x	T _{пл} , °C	ЯМР м.д.	Факторы полярности (100°C)				
					x	y	z	s	u
1	0	0	143-144	-4	2,52	6,00	3,52	6,24	10,21
2	S	0	135-137	-7	4,24	8,38	5,28	8,98	13,80
3	S	S	129-132	57	2,68	5,96	3,60	6,48	4,55
4	0	S	107-108	55	2,93	6,47	3,86	6,78	4,96

Как видно из табл. 3, наиболее высокие значения хроматографических факторов полярности наблюдаются для фосфорилированных краун-эфиров, где имеется атомы серы и кислорода (табл.3, соед.2) При этом эти значения являются относительно высокими для всех исследуемых сорбатов, т.е. краун-эфиры способны вступать в межмолекулярные взаимодействия как электронодонорной, так и электроноакцепторной природы, а также способны образовывать достаточно прочные межмолекулярные водородные связи (фактор у).

На рис. 2 приведены зависимости хроматографического фактора полярности (x) от фактора полярности (y) для исследуемых сорбентов. Точки 4-10 получены на основе литературных данных [31].

Как видно из рис. 2, исследуемые фосфорилированные краун-эфиры характеризуются достаточно высокими значениями хроматографических факторов полярности по (y), что свидетельствует о гидроксильной селективности исследуемого ряда сорбентов по отношению к разделению протоноакцепторных веществ.

При этом наиболее высокая гидроксильная селективность наблюдается для фосфорилированного краун-эфира, содержащего в структуре молекулы атомы кислорода и серы (табл.3, в-во 2). Хроматографические факторы полярности этого макроцикла приближаются к величинам факторов полярности широко применяемых в газовой хроматографии сорбентов, полученных на основе 1,2,3- Трис(β-цианэтокси)пропана и β,β'- оксидипропионитрила.

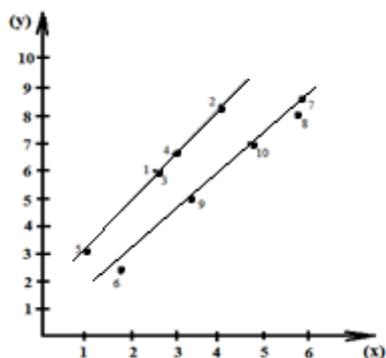


Рис. 2 – Зависимость хроматографического фактора полярности (x) (бензол) от фактора полярности (y) (этанол) для исследуемых сорбентов (точки 4-10 получены из литературных источников [28]): 1-3 – данные таблицы; 4 – диаза-18-краун-6; 5 – полипропиленгликоль; 6 – полифениловый эфир [21]; 7 – 1,2,3-Трис(β -цианэтокси)пропан; 8 – β , β' - оксидипропионитрил; 9 – полиэтиленгликоль-4000; 10 – этиленгликольсукцинат

Выводы

Таким образом, исследуемые фосфорилированные макроциклические краун-эфир являются перспективными веществами для получения на их основе селективных сорбентов со специфическими свойствами, обусловленными наличием различных заместителей и структурными особенностями молекулы.

Литература

1. К.Д. Педерсон, К.Х. Френсдорф, Успехи химии, 42,3,492-510 (1973)
2. М. Хираока, Краун-соединения, свойства и применение, Мир, Москва, 1986. 286с.
3. W.H.Watson. J. Ogr. Chem., 49, 347-349 (1984)
4. И.К.Хмельницкий, Е.Д.Макаров, Д.А.Карцева, Журнал прикладной химии, 79, 4, 578-582 (2006)
5. О.В.Маркова, Дисс. канд. хим. наук, С.-Петербург, 2000, 164 с.
6. К.В. Яцимирский, А.Г. Кольчинский, В.В. Павлищук, Г.Г. Таланова, Синтез макрохимических соединений. Наук. Думка, Киев, 1987. 280с.
7. В.Т.Иванов, А.М. Шкраб, Мембраноактивные комплексы, Наука, Москва, 1987. 463с.

8. Э.Вевер, Ф.Флигтле, Р. Хильгенфельд, Химия комплексонов «гость-хозяин»: Синтез, структура и применение, Мир, Москва, 1988. 511с.
9. Золотов Ю.А., ЖВХО им. Д.И.Менделеева, 30, 5, 584 (1985)
10. H.Okamura, S. Aoyama, M. Hiraoka, Preprints of 8th Fall Meeting of Chemical Societies in Chuba. 1977, P.7/
11. E.Blasius E., К.Р. Jensen, Pure and Appl. Chem., 54, 2115 (1982)
12. E.Blasius, Pure and Appl. Chem. 27, 107-127 (1980)
13. K.Jadu, M.C.Saucher, Macrimol. Chem., 2, 4, 311 (1981)
14. М.С.Вигдергауз, Р.В.Вигалок, Г.В.Дмитриева, Успехи химии, 50, 3, 943-972 (1981)
15. В.А. Черноплекова, К.И. Сакодынский, Практика хроматографического анализа. Научные труды. Москва, 31-39 (1991)
16. N.Y.Kovaleva, Chromatography-85. (Pros., Budapest, Junc.11-14. 1985). Abstracts, Budapest,1986. P.473-484.
17. E.B.Zagorevskaya, N.V. Kovaleva, G.Chromatogr., 365, 1, P.7 (1986)
18. V.A.Chernoplekova (JUPAC Conf. Phys. Org. Chem. Ang., 190, Israel.) Abstracts, Israel,1990, P.152
19. A.Kohoutova, S.Smolkova-Kenlemansova, G. Chromatogr., 471, N1, P.139 (1989)
20. Л.В.Дарда, Макроциклические соединения – перспективные реагенты в технологии тонкого органического синтеза: Обз. информ. ИРЕА, НИИТЭХИМ, Москва, 1986.
21. L.A.Kartsova, V.F.Stolyarov B.V, Zh. Anal. Khim. 48, 4, P.582 (1993)
22. X.C.Zhou, R. Fu., Z.R Reng, J. Chromatogr., 662. P.203 (1984)
23. Л.А.Карцова, А.А.Макаров, А.М.Попова, Журнал аналитической химии, 62, 3, 270-276 (2007)
24. J.Brown, G.Chromatogr., 10, 284-293 (1963)
25. В.Ф.Новиков, М.С.Вигдергауз, С.Х.Нуртдинов, Н.М.Исмагилова, Журнал аналитической химии, 34, 12, 2399-2403 (1979)
26. А.Ф. Маклакова, В.Ф.Новиков, Н.Г.Забиров, Н.Ф.Беляев, М.С.Вигдергауз, Хроматографический журнал, 3, 50-56 (1994)
27. Э.Г.Яркова, Н.Р.Сафиуллина, И.Г.Чистякова, Н.Г.Забиров, Ф.Ф.Шамсвалеев, В.А.Щербакова, Р.А.Черкасов, Ж.общей химии, 60, 9, 2005-2011 (1990)
28. А.Н.Чехлов, Н.Г.Забиров, Р.А.Черкасов, И.В.Мартынов, Изв. АН СССР, сер. хим., С.2851 (1989)
29. О.Р. Каратаев, А.В.Танеева, А.А.Карташова, В.Ф.Новиков Основы газохроматографического анализа. Казан. гос. энерг. ун-т, Казань, 2013. 244с.
30. В.Ф.Новиков, Журнал физической химии, 67, 4, 848-853 (1993)
31. Я.И.Яшин, Физико-химические основы хроматографического разделения. «Химия», Москва, 1976. 215с.

© А. В. Танеева, канд. хим. наук, доцент КГЭУ alinataneeva@mail.ru; В. К. Ильин, докт. техн. наук, проф. КГЭУ, ilyinvk@mail.ru; В. Ф. Новиков, докт. хим. наук, проф. КГЭУ, npo_aist@mail.ru.

© А. В. Taneeva – Candidate of chemical Sciences, Associate Professor, Kazan state power engineering university, alinataneeva@mail.ru; В. К. Ilyin, Doctor of technical Sciences, Professor, Kazan state power engineering university, ilyinvk@mail.ru; В. Ф. Novikov, Doctor of chemical Sciences, Professor, Kazan state power engineering university, npo_aist@mail.ru.