

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ КОМПЛЕКСОВ «ГОСТЬ-ХОЗЯИН» МЕТОДОМ ОФ ВЭЖХ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ В ПОДВИЖНУЮ ФАЗУ

Олейниц Е.Ю., Культид Кабрера Х.М., Дейнека В.И.

НИУ БелГУ, 308015, Белгород, ул. Победы, 85

oleinits_e@bsuedu.ru

Константы образования комплексов «гость-хозяин» определяются различными методами, включая обращенно-фазовую ВЭЖХ. Для этого в подвижную фазу добавляется циклодекстрин в необходимой концентрации и контролируется зависимость фактора удерживания «гостя» от концентрации циклодекстрина при постоянном содержании органического модификатора в подвижной фазе.

Если выполняются следующие условия: 1) комплекс образуется в мольном соотношении 1:1; 2) стационарная фаза не модифицируется циклодекстрином; 3) комплекс включения не сорбируется на стационарной фазе, то для расчета константы комплексообразования может быть использовано уравнение (1).

$$\frac{k_0}{k_i} = K \cdot [\text{ЦД}] + 1, \quad (1)$$

где: K – константа комплексообразования, $[\text{ЦД}]$ – молярная концентрация циклодекстрина, k_0 и k_i – факторы удерживания сорбата в подвижной фазе без добавок циклодекстрина и при заданной концентрации в подвижной фазе, $[\text{ЦД}]$, моль/л.

При исследовании комплексообразования кверцетина, кемпферола, лютеолина и апигенина были получены зависимости в соответствии с уравнением (1), если в качестве «хозяина» добавляли β -циклодекстрин. Однако при замене β -циклодекстрина на гидроксипропил- β -циклодекстрин (ГП- β -ЦД) и на метил- β -циклодекстрин (М- β -ЦД) прямолинейную зависимость по уравнению (1) получить не удавалось, рис.1.

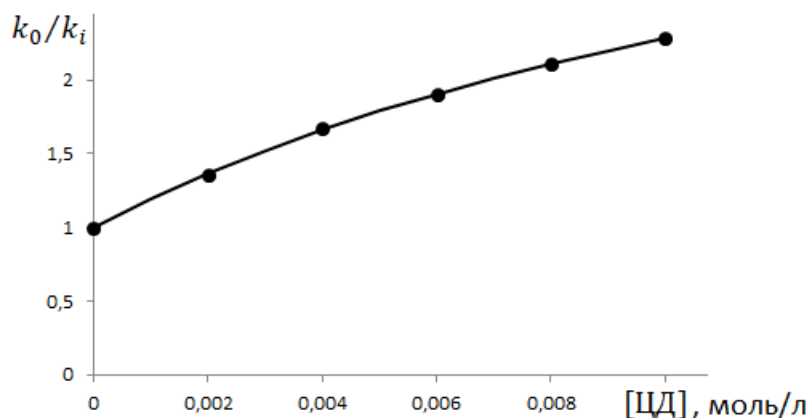


Рис. 1. Зависимость соотношения факторов удерживания $\frac{k_0}{k_i}$ от молярной концентрации гидроксипропил- β -циклодекстрина.

Отклонение от линейности характерно не только для наших результатов, но и очевидно в ряде опубликованных работ. Это отклонение может свидетельствовать о несоблюдении ранее указанных условий 1) –3). Если предположить, что в следствие увеличения липофильности молекулы «хозяина» возможна сорбция комплекса включения на поверхности сорбента, то выражение для зависимости удерживания от концентрации циклодекстрина становится более сложным:

$$\frac{k_0}{k(i)} = \frac{k_0(1 + K[\text{ЦД}])}{k_0 + k_2 \cdot K \cdot [\text{ЦД}]} = \frac{1 + K[\text{ЦД}]}{1 + k_2/k_0 \cdot K \cdot [\text{ЦД}]}, \quad (2)$$

где: K – константа комплексообразования, $k(i)$ – фактор удерживания флавоноида при различной концентрации циклодекстрина, k_0 – фактор удерживания флавоноида вне комплекса включения, k_2 – фактор удерживания комплекса включения.

УДК 544.72:544.174:546.27.18

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БОРОФОСФАТОВ ДЛЯ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ

Утеева Ж.Д., Гуськов В.Ю., Изибаева Д.В.

Уфимский университет науки и технологии. Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди 32.

uteeva_zhanna@mail.ru

Разработка новых хиральных адсорбентов для энантиоселективного распознавания молекул остается большой задачей в аналитической, физической и органической химии. Адсорбция на таких адсорбентах представляет перспективный путь к разделению рацемических смесей, так как такой процесс может быть эффективным, масштабируемым, а также позволит создать такие условия, при котором адсорбент может быть регенерирован. В качестве перспективных хиральных адсорбентов можно выделить класс цеолитоподобных борофосфатов.

Цеолитоподобные борофосфаты представляют собой класс микропористых кристаллических материалов, обладающих регулярной системой нанопор и каналов, структурно аналогичных природным цеолитам. Хиральность в таких материалах возникает из-за взаимного несимметричного расположения атомов в кристаллической структуре в виде спиралей. Это так называемая "спиральная хиральность" или "хиральность каркаса". Каркас может быть построен из спирально закрученных цепочек, состоящих из чередующихся VO_4 и PO_4 тетраэдров. Эти спирали могут быть закручены только по часовой стрелке (правые, P) или против часовой стрелки (левые, M).

В данной работе представлены результаты по способности к хиральному распознаванию трех цеолитоподобных борофосфатов $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$, $\text{Co}_{1.28}(\text{NH}_4)_{0.44}(\text{BP}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_{2.41}$, $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}]$, полученные методом обращенной газовой хроматографии по отношению к энантиомерам α -пинена и лимонена.

Анализ изотерм адсорбции $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$ показал, что при адсорбции энантиомеров α -пинена при температуре 80 °С коэффициент энантиоселективности составил 1.23, изотермы адсорбции имели III тип по классификации БЭТ, однако при температуре 120 °С изотерма адсорбции изменила свой вид на I тип по классификации БЭТ, при этом наибольший коэффициент энантиоселективности составил 1.23. Изучении адсорбции энантиомером лимоненов было возможно только при более высоких температурах. Коэффициент энантиоселективности составил 1.15 при температуре 130 °С, изотерма адсорбции имела I тип по классификации БЭТ.

Изучение адсорбции энантиомеров на адсорбенте $\text{Co}_{1.28}(\text{NH}_4)_{0.44}(\text{BP}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_{2.41}$ показало следующие результаты. По отношению к энантиомерам α -пинена наибольший коэффициент энантиоселективности составил 1.19 при температуре 70 °С. Сильнее удерживался α -(-)-пинена. Изотерма адсорбции относилась к III типу по классификации БЭТ. По отношению к энантиомерам лимонена наблюдалось более высокое значение коэффициента энантиоселективности 1.45 при температуре 65 °С.

Анализ изотерм адсорбции энантиомеров на цеолитоподобном материале $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}]$ показал, что сильнее адсорбируется (-) форма. Значение адсорбции (-)- α -пинена составило 9.0 мкмоль/г, тогда как значение адсорбции (+)- α -пинена – 6.3 мкмоль/г. Коэффициент энантиоселективности составил 1.42. По отношению к энантиомерам лимонена коэффициент энантиоселективности по значениям адсорбции составил 1.09