

ОСОБЕННОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА АМИДНОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ В ЭЛЮЕНТАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЦЕТОНИТРИЛА

Хрисанфова А.О., Чичканова Е.С., Байгильдиев Т.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

E-mail: anna.o.khrisanfova@gmail.com

Ароматические азотсодержащие гетероциклы и их производные являются важным классом органических соединений для анализа. С одной стороны, благодаря полезным свойствам они находят применение в фармацевтике, сельском хозяйстве и металлургии, с другой – являются канцерогенами. Поэтому важным представляется разработка подходов для их определения, основанных на применении чувствительного и многокомпонентного метода хромато-масс-спектрометрии. В первую очередь необходимо изучение особенностей удерживания данных соединений, на основании которых можно делать выбор условий разделения.

Азотсодержащие гетероциклы являются более полярными, чем соответствующие ароматические соединения без гетероатомов, и проявляют основные свойства, т.е. в условиях элюирования могут находиться в протонированной форме. Это приводит к тому, что определение гетероциклов с помощью хорошо разработанного метода обращенно-фазовой ВЭЖХ представляет сложность в силу их слабого удерживания. Учитывая свойства этих соединений, смешанный режим жидкостной хроматографии (mixed-mode), к которому относится гидрофильная хроматография, может быть более подходящим.

Поскольку взаимодействие оснований с силанольными группами может приводить к размыванию заднего фронта хроматографического пика, то в качестве неподвижной фазы выбрали гибридную полярную фазу ВЕН Amide (Waters), характеризующуюся пониженной кислотностью силанольных групп и наличием привитых амидных групп. Подвижная фаза представляла смесь водного раствора и ацетонитрила с высоким содержанием последнего. В таких условиях наряду с механизмом распределения в приповерхностный водный слой может реализовываться механизм адсорбции, затрудняя прогнозирование порядка элюирования на основании только оценки гидрофильности сорбатов.

В данной работе были рассмотрены пяти- и шестичленные ароматические гетероциклы с числом атомов азота от одного до трёх: пиразолы, имидазолы, триазолы, пиридины, пиазины, пиримидины. Использование большого набора соединений, отличающихся количеством гетероатомов, их расположением в цикле, размером цикла, структурой заместителей позволило установить связь их удерживания со структурными особенностями. Варьирование рН элюента – ещё один инструмент, позволяющий делать выводы о характере удерживания соединений, константы диссоциации которых в среде с высоким содержанием ацетонитрила существенно отличаются от таковых в водных растворах. В качестве факторов, благоприятствующих удерживанию азотсодержащих гетероциклов в условиях гидрофильной хроматографии, были отмечены сила оснований ($pK_a(BH^+) > 7$) и кислый рН водной компоненты элюента. Это указывало на преимущественное удерживание аналитов в протонированной форме. Благодаря использованию масс-спектрометрии высокого разрешения для детектирования была достигнута высокая достоверность результатов.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госбюджетной темы № 124041900012-4.