

УДК 543.544

## ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА БРОМОСИЛОХРОМЕ

Т.М. Рощина, В.Я. Давыдов, М.С. Тимошик, А.А. Мандругин, Г.Н. Филатова

(кафедра физической химии и радиохимии)

**Исследованы закономерности удерживания разных классов органических соединений (*n*-алканов, простых и сложных эфиров, азот- и хлорсодержащих соединений) на силохроме с химически привитыми бромпропильными группами в условиях газовой хроматографии. Показано, что бромосилохром обладает однородной поверхностью и достаточно высокой селективностью разделения веществ с близкими физико-химическими свойствами, в том числе кислородсодержащих соединений.**

Химически модифицированные кремнеземы (ХМК) занимают ведущее место среди сорбентов для ВЭЖХ, одного из наиболее современных методов инструментального анализа [1, 2]. К преимуществам применения ХМК в газовой хроматографии (ГХ) по сравнению с традиционными неподвижными фазами (НФ) близкого состава, которые закреплены на носителе за счет адсорбционных сил, относятся более высокая термостойкость и нелетучесть, а также возможность работы при повышенных скоростях газа-носителя. Такие свойства способствуют сокращению времени анализа, возможности определения труднолетучих веществ и уменьшению предела обнаружения микропримесей в исследуемой пробе. Однако широкое применение ХМК в аналитической ГХ сдерживается рядом факторов, к которым относятся чувствительность к гидролизу известных коммерческих сорбентов типа «Дюрапак», а также асимметрия хроматографических пиков полярных и реакционноспособных соединений, связанная с влиянием оставшихся после модифицирования неэкранированных силанольных групп на поверхности кремнезема [3]. В то же время в работах [4, 5] показано, что эффективным методом получения однородных даже в отношении реакционноспособных аминосоединений, гидролитически стабильных и достаточно термостойких по сравнению с азотсодержащими НФ адсорбентов, является химическое модифицирование кремнезема  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом, если на поверхности образуется плотная пленка модификатора полимерного типа.

Целью настоящей работы являлось исследование газохроматографических свойств силохрома с химически привитыми бромпропильными группами и оцен-

ка селективности полученного сорбента в отношении ряда классов органических соединений.

Образец бромосилохрома с тонким, полимерного типа, слоем модификатора (концентрация привитых групп 0.7 ммоль/г) получен в АО «Биохиммак». Фракция частиц 0.3–0.5 мм. Исследования выполнены на хроматографе «Хром-5» (Чехия) с применением пламенно-ионизационного детектора и гелия в качестве газа-носителя. Время кондиционирования адсорбента в токе гелия при 180° составило 20 ч. Все адсорбаты вводили медицинским шприцем в виде разведенной паро-воздушной смеси. Определены удерживаемые объемы ( $V_g$ , мл/г), относительные (к *n*-нонану) удерживаемые объемы ( $V_{отн}$ ), логарифмические индексы удерживания Ковача ( $I$ ) и коэффициенты селективности ( $k$ ), равные отношению  $V_g$  выбранных пар соединений.

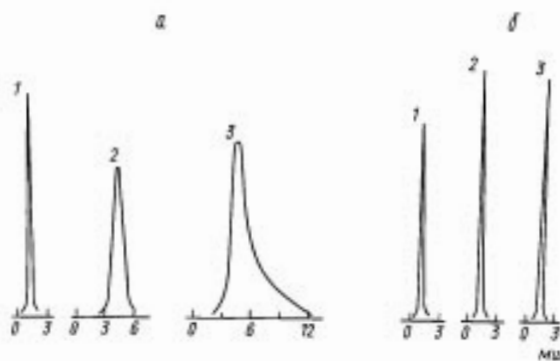


Рис. 1. Хроматограммы *n*-нонана (1), диэтилового эфира (2) и 2-метилпропанола-2 (3) на: а – исходном силохроме; б – бромосилохроме при 130°

Таблица 1

Значения  $V_{отн}$  (к *n*-нонану) на исходном силохроме (1), аминсилохроме (2) и бромсилохроме (3) при 130 °

Адсорбат	1	2	3
Бензол	0.31	0.29	0.20
Толуол	0.67	0.55	0.45
Этилбензол	1.26	0.96	0.86
Диэтиловый эфир	2.75	0.15	0.66
Диоксан	17.50*	0.56	5.16
Пропанол-2	5.60	0.60	0.96
2-Метилпропанол-2	6.83	0.71	1.38
Ацетонитрил	1.69	0.28	0.42
Нитрометан	0.69	0.37	0.27
Хлорбензол	0.64	0.83	0.59
<i>o</i> - Хлортолуол	1.17	1.55	1.11
<i>m</i> - Хлортолуол	1.32	1.66	1.25
<i>n</i> - Хлортолуол	1.36	1.66	1.26
Дихлорметан	0.17	0.14	0.07
Хлороформ	0.25	0.32	0.12
Тетрахлорметан	0.23	0.22	0.15

\* Измерения проводили при 150°.

С целью оценки изменения свойств поверхности силохрома при модифицировании  $\gamma$ -бромпропилтрихлорсиланом в качестве основных адсорбентов сравнения использовали исходный силохром С-120 с удельной поверхностью 98 м<sup>2</sup>/г и аминсилохром с близкой концентрацией привитых аминопропильных групп (0.7 ммоль/г) [4]. Как видно из табл.1, введение функциональных радикалов приводит к сильному уменьшению параметров удерживания всех адсорбатов, способных к образованию водородных связей. Это говорит о достаточно полном замещении или экранировании оставшихся после модифицирования силанольных групп. Модифицирование сопровождается значительным улучшением симметричности хроматографических пиков кислородсодержащих соединений (рис. 1). Естественно это положительно сказывается на хроматографических характеристиках модифицированного кремнезема, особенно если рассматривать возможность его практического использования в аналитической химии. Однако природа функциональной группы по-разному влияет на механизм удерживания. На бромсилохроме молекулы, в состав которых вхо-

дят кислород или нитрильная группа, удерживаются значительно сильнее, чем на аминсилохроме, хотя различия в значениях  $V_{отн}$  бензола и алкилбензолов относительно невелики. По-видимому, для объяснения закономерностей межмолекулярного взаимодействия таких соединений с поверхностью ХМК следует рассмотреть некоторые отличия в свойствах привитых органических функциональных групп.

С одной стороны, аминопропильные радикалы могут взаимодействовать с остаточными SiOH-группами поверхности, образуя «арочную» структуру привитого слоя [2]. Тем самым уменьшается участие в адсорбции как SiOH, так и NH<sub>2</sub>-групп. Бромсодержащие радикалы вряд ли могут достаточно эффективно экранировать оставшиеся SiOH-группы. С другой стороны, бромпропильные группы являются в отличие от NH<sub>2</sub>-групп достаточно сильными электрофилами. Все это может сказываться на величинах удерживания молекул со свободными электронными парами. Например,  $V_{отн}$  диоксана в  $\approx 10$  раз больше на бромсилохроме, чем на аминированном образце. Следует отметить, что высокое сродство бромпропильного радикала к азотсодержащим соединениям не позволило получить хроматографический пик пиридина даже при 170°, что можно объяснить взаимодействием органического основания с бромпропильной группой [6].

Различия в специфичности ХМК можно проиллюстрировать данными по удерживанию хлорпроизводных насыщенных и ароматических углеводов

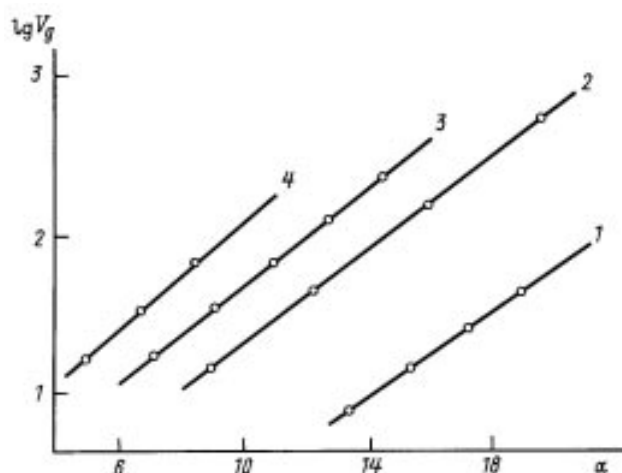


Рис. 2. Зависимость  $\lg V_g$  от поляризуемости молекул  $\alpha$  (Å<sup>3</sup>) при 150° для *n*-алканов (1 – гептан, октан, nonан, декан), простых эфиров (2 – диэтиловый, дипропиловый, дибутиловый, дипентиловый), сложных эфиров (3 – метилацетат, этилацетат, пропилацетат, бутилацетат, пентилацетат) и *n*-спиртов (4 – этиловый, пропиловый, бутиловый) на бромсилохроме

Т а б л и ц а 2

Значения  $\Delta I$  для разных сорбентов

Адсорбат	OV-210 [3]	Полипропиленмин [3]	XF-1150 [3]	Аминосилохром	Бромосилохром
Бензол	146	122	308	26	12
<i>n</i> -Бутанол	238	425	520	–	444
Метилэтилкетон	358	–	470	–	445
Нитрометан	468	263	669	271	246
Пиридин	310	224	528	191	–
Диоксан	283	–	471	147	487

(табл. 1). Порядок выхода галоидсодержащих соединений на исходном силохроме и аминосилохроме такой же, как и на известных полярных сорбентах: среди хлорпроизводных метана удерживание  $\text{CHCl}_3$  наибольшее, а время элюирования хлортолуолов коррелирует с ростом дипольного момента этих соединений [7]. Достаточно сильные нуклеофильные свойства  $\text{NH}_2$ -группы объясняют более высокие параметры удерживания многих исследованных галоидсодержащих соединений по сравнению с исходным носителем и особенно с бромосилохромом. На бромосилохроме рост удерживания хлорпроизводных метана соответствует увеличению полярности молекулы и поэтому сильнее адсорбируется  $\text{CCl}_4$ . Различия в селективности сорбентов с различными функциональ-

ными группами, определяющие порядок выхода соединений, можно использовать при анализе примесей.

В газовой хроматографии общепринятым подходом к классификации и сравнению НФ является расчет разностей индексов удерживания стандартных веществ на исследуемой НФ ( $I_{\text{нф}}$ ) и сквалане ( $I_{\text{скв}}$ )

$$\Delta I = I_{\text{нф}} - I_{\text{скв}} .$$

Анализ значений  $\Delta I$  на исследованных в работе ХМК и некоторых популярных в газовой хроматографии НФ показал, что аминосилохром наиболее близок по хроматографическим свойствам к полипропиленмину [3] (табл.2). В то время как бромосилохром по условной хроматографической полярности занимает промежуточное положение между фторсодержащей НФ OV-210 и нитрилсиликоном XF-1150. Для последней НФ характерны сильные донорноакцепторные взаимодействия со всеми молекулами, у которых отрицательный или положительный заряд локализован на отдельных связях или атомах [3]. К особенностям как модифицированных, так и исходного силохромов относятся очень низкие  $\Delta I$  для бензола (на исходном носителе  $\Delta I$  бензола равно 55).

Достаточная однородность поверхности бромосилохрома позволила использовать этот адсорбент для исследования закономерностей удерживания ряда классов кислородсодержащих соединений. Зависимости  $\lg V_g$  от числа атомов углерода в молекуле ( $n$ ) или полярности ( $\alpha$ ) представляют собой прямые и почти параллельные линии (рис.2, табл. 3).

Это говорит, во-первых, об аддитивности вклада каждой функциональной группы в удерживание, а во-вторых, о близкой селективности разделения гомоло-

Т а б л и ц а 3

Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении  $\lg V_g = a + b \cdot n$  на бромосилохроме для веществ разных классов при  $150^\circ$  ( $n$  – число атомов углерода в молекуле)

Вещество	$a$	$b$	$R^*$
<i>n</i> -Алканы	-0.95	0.26	1.000
Простые эфиры	0.097	0.26	0.998
Сложные эфиры	0.407	0.28	1.000
<i>n</i> -Спирты	0.610	0.30	0.998

\* $R$  – коэффициент корреляции.

Т а б л и ц а 4

**Значения  $V_{отн}$  (*n*-нонану) и коэффициентов селективности  $k$  для ряда пар соединений  
на бромосилохроме при 130°**

Адсорбат	M	$T_{кип}$ °C	$\mu, D$	$V_{отн}$	$k$
1. <i>n</i> -Пропанол	60	97.8	1.66	1.26	4.85
2. <i>n</i> -Гептан	100	98.4		0.26	
1. Метилэтилкетон	72	79.5	2.75	1.69	2.82
2. Этанол	46	78.3	1.68	0.60	
1. 2-Метилпропанол-2	74	82.2	1.66	1.38	1.44
2. Пропанол-2	60	82.4	1.68	0.96	
1. Бензол	78	80.1		0.20	1.33
2. Циклогексан	84	81.4		0.15	
1. Пропанол-2	60	82.4	1.68	0.96	2.29
2. Ацетонитрил	41	81.6	3.37	0.42	
1. Диоксан	88	101.3		5.16	19.1
2. Нитрометан	61	101.2	3.17	0.27	
1. Пропанол-1	60	97.8	1.66	1.26	1.31
2. Пропанол-2	60	82.4	1.68	0.96	
1. Ацетон	58	56.2	2.78	0.84	7.00
2. Хлороформ	119.5	61.0	1.15	0.12	

гов всех изученных классов органических веществ. Известно, что дисперсионные составляющие энергии взаимодействия в основном определяются поляризуемостью молекул [1]. В связи с этим сопоставление параметров удерживания соединений групп В и Д (по классификации А.В. Киселева [1]) и *n*-алканов, способных только к дисперсионному притяжению, с близкими значениями  $\alpha$  позволяет оценить вклад специфических межмолекулярных взаимодействий адсорбат – адсорбент.

Из рис. 2 следует, что специфическое взаимодействие, величина которого пропорциональна расстоянию между линиями зависимости  $\lg V_g$  от  $\alpha$  для молекул с функциональными группами и *n*-алканов, растет при переходе от простых эфиров к сложным и далее к ряду спиртов нормального строения.

Интересно, что подобная последовательность изменения характеристик адсорбции в зависимости от природы функциональной группы была отмечена ранее

и на немодифицированном силохроме, однако роль специфических взаимодействий в последнем случае значительно больше [8].

Корреляционные уравнения, связывающие  $\lg V_g$  с  $n$  или  $\alpha$ , можно использовать для идентификации анализируемых веществ, предсказания параметров удерживания других членов гомологических рядов, а также для подбора подходящего адсорбента с требуемой селективностью разделения компонентов, в состав которых входят различные полярные функциональные группы. На бромосилохроме были определены коэффициенты селективности  $k$  для ряда пар соединений (табл. 4). Полученные результаты говорят о возможности использования силохроме с привитыми бромпропильными радикалами для разделения изомеров и веществ с практически одинаковыми температурами кипения или близкими дипольными моментами  $\mu$  (например, метилэтилкетона и этанола, 2-метилпропанола-2 и пропанола-2).

Таким образом, бромосилохром отличается достаточно высокой хроматографической селективностью к веществам с близкими физико-химическими свойствами, в том числе к кислородсодержащим соединениям. Принимая во внимание очень низкий уровень шума химически связанной бромпропильной фазы до температуры 200° по сравнению с популярными в газовой хроматографии полисилоксановыми НФ и симметричность хроматографических пиков даже весьма полярных кислородсодержащих соединений, можно сделать вывод о возможности применения нового адсорбента в аналитической практике. Прочное и однородное покрытие предполагает расширение областей использования бромосилохрома в качестве полупродукта для дальнейшего модифицирования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киселев А. В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М., 1986.
2. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М., 1986.
3. Руководство по газовой хроматографии. Т. 2. М., 1988.
4. *Давыдов В. Я., Рощина Т. М., Хрусталева Н. М., Мандругин А. А.* //ЖФХ. 1993. **67**. С. 2428.
5. *Roshchina T. M., Davydov V. Y., Khrustaleva N. M., Mandrugina A. A., Gurevich K. B.* // Adsorbtion Science and Technology. 1997. **15**. С. 147.
6. *Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А.* Начала органической химии. Т. 1. М., 1969. С. 224.
7. *Рощина Т. М., Ланин С. Н., Авдеева О. В., Власенко Е. В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1994. **35**. С. 406.
8. *Кокунова Е. Ю., Ланин С. Н., Никитин Ю. С., Шония Н. К.* // ЖФХ. 1993. **67**. С. 1680.

Поступила в редакцию 31.10.96