УДК 544.543.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.4.6

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ НАНЕСЕНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
НА ПОВЕРХНОСТИ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК С ПОСЛЕДУЮЩИМ
РАЗДЕЛЕНИЕМ ГАЛОГЕНАЛКАНОВ И СПИРТОВ**

© Д. В. Тимофеева, Т. В. Сидорова, Ю. Ю. Гайнуллина*, В. Ю. Гуськов

*Бакирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки-Валиди, 32.**Тел.: +7 (917) 387 04 91.***Email: umashkova@mail.ru*

Изучен новый метод формирования супрамолекулярных структур на внутренней поверхности капиллярной колонки на неподвижной фазе циануровой кислоты. Разработано технологическое устройство для промывки и продува капиллярной колонки. С помощью микроскопа Tescan Mira 3 LMN методом растровой электронной микроскопии исследованы образцы капиллярной колонки на наличие супраструктур. Анализ доказывает присутствие поликристаллического состояния, которое произошло в результате взаимодействия колонки с сорбентом. Исследована энантиоселективность галогеналканов (2-хлорбутана, 2-бромпентана, 1,2-дихлорпропана) и спиртов (2-пентанола) на полученной капиллярной колонке, модифицированной раствором циануровой кислоты. Рассчитаны факторы селективности для изученных оптически активных веществ.

Ключевые слова: капиллярные колонки, «переходник», технологическое устройство, супрамолекулярная структура, разделение энантиомеров, циануровая кислота, разрешение (R_s).

Введение

Способные к хиральному распознаванию адсорбенты и неподвижные фазы находят все большее применение в различных отраслях народного хозяйства. К настоящему моменту создано достаточно много видов хиральных адсорбентов: на основе циклодекстринов, ионных жидкостей, жидких кристаллов, циклофруктанов и т.д. Все они основываются на наличии у адсорбента асимметрического атома углерода. При этом наибольшее распространение получили адсорбенты и неподвижные фазы на основе модифицированных циклодекстринов. Однако зачастую степень энантиоселективности остается недостаточной для полного отделения энантиомеров друг от друга. Часто разделение энантиомеров на таких фазах возможно только при высокой эффективности колонок. Это привело к научной проблеме, на решение которой направлен проект: возможности улучшения существующих хиральных адсорбентов и неподвижных фаз невелики, и требуется разработка принципиально новых классов хиральных поверхностей, хиральных адсорбентов и неподвижных фаз, способных разделять энантиомеры, особенно препаративно [1–3].

Колонки из кварца представляют собой совершенно новый стандарт, отличающийся от насадочных колонок, они обладают высокой гибкостью и чувствительностью для газохроматографического исследования. Способность разделять димерные смеси с близкими молекулярными массами, использование небольших объемов пробы, уменьшение длительности анализа посредством малых времен удерживания веществ – являются огромным

вкладом капиллярных колонок в хроматографии. Исследования по уменьшению времени хроматографического анализа ведутся с начала 1960-х гг. [4–5], но только в последнее десятилетие определены подходы к экспрессному разделению, применимые к рутинным анализам [6]. В связи с дороговизной капиллярных колонок с НЖФ, для нас представляется интересной задачей: создание неподвижной фазы на поверхности кварцевых колонок при помощи технологических устройств.

Экспериментальная часть

Модифицирование циануровой кислоты (2,4,6-тригидрокси-1,3,5-триазина) проводилось из водного раствора путем испарения растворителя при 60°C [7] в соответствии со следующей методикой: в воду объемом 50 мл, подвергнутой дополнительной очистке на деионизаторе ДВ-10UV (ЦветХром, Россия) доведенной до температуры 60°C, добавили 0.995 г измельченной циануровой кислоты. После внесения навески, с помощью магнитной мешалки включалось перемешивание раствора со скоростью 100 оборотов. После того как все кристаллы циануровой кислоты растворились, снизили температуру до комнатной, и оставили раствор на двое суток со скоростью перемешивания 500 оборотов. В качестве хроматографической колонки использовалась капиллярная колонка марки (FS Undeactivated) с партийным номером (Part No: 160–2530-5, производитель – США).

Промывка и последующая забивка колонки осуществлялась при помощи созданного нами в лаборатории технологического устройства на капиллярную колонку диаметром 0.530 мм и дли-

ной 5 м. Устройство состоит из стандартного медицинского шприца, набора термоусадочных трубок различного диаметра REXANT (Китай). Трубки являются изоляционными материалами, обладающие защитой от воздействий окружающей среды и механических воздействий. Процесс термоусадки происходит очень быстро – нужно нагреть трубку до необходимой температуры, и потом немного подождать, когда она остынет до комнатной температуры [8].

«Переходник», иными словами, созданное нами оборудование, представляет собой 4 звена нарезанных кусочков термоусадочных трубок, одно из которых приходится на капиллярную колонку, другое соединяет следующее для промывки кварцевой колонки с помощью обычного медицинского шприца. Заключительным элементом устройства является звено трубки, которое соединяет капиллярную колонку и полимерную трубку вакуумного мембранного насоса LABOPORT KNF N 86 KN.18 для испарения жидкости и удаления раствора с внутренней части колонки с сохранением сорбента на ее стенках.

Устройство является герметичным, легко снимается, но, тем не менее, плотно соединяет звенья термоусадочных трубок между собой. По истечению двух дней, целую кварцевую капиллярную колонку и нарезанные ее кусочки, очистили от загрязнений деионизированной водой по схеме, описанной выше. После, промывали модифицированным раствором циануровой кислоты с последующим отгоном паров воды. В работе по отдуву паров колонки использовали медицинский бинт и клей «Мастер» (Россия, ТУ: 2385-004-49944924-00). На полимерную трубку вакуумного насоса натянули в 2–3 слоя марлю, для испарения паров воды, с сохранением сорбента на стенках колонки. Клей использовали для закупорки концов капиллярной колонки с одной стороны, чтобы в нее не проникал воздух из комнаты.

Готовую колонку поместили в газовый хроматограф для газохроматографического разделения. Подготовленные образцы капиллярной колонки по вышеизложенной методике отправили на анализ в Институт проблем сверхпластичности металлов РАН.

Результаты и их обсуждение

Исследование проводилось на газовом хроматографе Хромос-ГХ-1000 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором при скорости газа-носителя гелия (марки А, Реторта, Россия, CAS №7440-59-7) 3 мл/мин в диапазоне температур 70–120°C. Изучалась энантиоселективность следующих аналитов: 2-хлорбутана, 2-бромпентана, 1,2-дихлорпропана и 2-пропанола. (CAS №78-86-4, 78-76-2 и 625-29-6; все – Sigma-Aldrich, США, чистота >98%).

Колонка должна обеспечивать разделение анализируемых веществ в интервале концентраций, который определен динамическим диапазоном де-

тектора. Нижний предел для колонки – это количество вещества, которое может зарегистрировать используемый детектор. А верхний предел определен самой колонкой – это количество вещества, которое можно ввести колонку без потери ее эффективности. Под потерей эффективности понимают ее уменьшение на определенный процент от первоначального значения при перегрузке. Можно принять, что колонка перегружена, когда ее первоначальная эффективность, измеренная при малом количестве пробы, уменьшается на 30% при увеличении массы пробы [9], т.е. если в колонку ввести большее количество вещества – она будет перегружена, условия равновесия «газ – жидкость» в ней будут нарушены, произойдет ухудшение ее разделительных свойств, и вещества анализируемой смеси не будут разделены.

Разделение двух соседних пиков характеризуется разрешением R_s . Разрешение является мерой полноты разделения двух веществ. Разрешение двух хроматографических пиков (R_s) принимает во внимание не только места их расположения, но и учитывает величины ширины [3] пиков на половине их высот $w_{0.5(1)}$ и $w_{0.5(2)}$:

$$R_s = \frac{1,18(t_{R2} - t_{R1})}{w_{0.5(1)} + w_{0.5(2)}} \quad (1)$$

Если различие времен удерживания ($t_{R2} - t_{R1}$) двух пиков сравнительно большое, а ширина оснований $w_{0.5(1)} + w_{0.5(2)}$ мала, тогда разрешение пиков хорошее. Два вещества могут быть идентифицированы, если для них $R_s = 0,5$. Величины $R_s \geq 2$ следует избегать из-за большой продолжительности анализа [10].

Таким образом, наилучшее разделение для 2-хлорбутана наблюдается при температуре термостата $t = 85^\circ\text{C}$ с фактором селективности $\alpha = 1,31$, с разрешением $R_s = 0,455$ (рис. 1).

Рис. 1. Хроматограмма разделения 2-хлорбутана при температуре термостата 85°C с фактором селективности $\alpha = 1,31$ ($R_s = 0,455$).

При объеме 4 мкл вводимой пробы 1,2-дихлорпропана (рис. 2) наилучшее разделение наблюдается при температуре 110°C с фактором селективности $\alpha = 1,37$ и разрешением $R_s = 0,544$.

Для 2-бромпентана (рис. 3) и 2-пентанола (рис. 4) энантиоселективность обнаруживается при температурах 105°C ($\alpha = 1.52$) и 110°C ($\alpha = 1.42$) соответственно. Значения разрешений R_s для энантиомеров приведены в табл.

Рис. 2. Хроматограмма разделения 1,2-дихлорпропана при температуре 110°C с фактором селективности $\alpha = 1,37$ ($R_s = 0.544$).

Рис. 3. Хроматограмма разделения 2-бромпентана при температуре термостата 105°C с разрешением $R_s = 0.476$ ($\alpha = 1.52$).

Рис. 4. Хроматограмма разделения 2-пентанола при температуре 110°C с разрешением $R_s = 0.367$ ($\alpha = 1.42$).

Посредством метода растровой электронной микроскопии на исследуемые образцы капиллярной колонки (модифицированной и исходной) было нанесено токопроводящее покрытие в виде пленки металла. При помощи микроскопа Tescan Mira 3 LMN обнаружено, что в случае исходного образца излом по виду представляет собой аморфный материал (рис. 5). Во втором образце, (рис. 6) излом отличается тем, что в нем присутствует многоступенчатый скол, который характерен для хрупкого разрушения поликристаллического материала.

Рис. 5. Исходная капиллярная колонка под микроскопом Tescan Mira 3 LMN.

Рис. 6. Модифицированная капиллярная колонка под микроскопом Tescan Mira 3 LMN.

Таким образом, доказано, что во втором образце в результате диффузионных процессов произошло взаимодействие циануровой кислоты и материала капилляра, в результате чего аморфная структура материала капилляра перешла в поликристаллическое состояние. Исходя из полученных

данных, можно предположить наличие супрамолекулярных структур на поверхности кварцевой капиллярной колонки, способных к разделению оптически активных веществ в широком интервале температур.

Таблица

Значения факторов селективности α , а также разрешение R_1 для разделяемых пар энантиомеров на неподвижной фазе капиллярной колонки

t , °C	V , мкл	α	R_s (разрешение)
2-Хлорбутан			
70	5	1.27	0.439
80	5	1.18	0.406
85	5	1.31	0.455
90	4	1.31	0.448
	5	1.26	0.401
95	5	1.31	0.442
100	4.5	1.27	0.406
100	5	1.30	0.384
2-Бромпентан			
90	3	1.14	0.327
105	2	1.52	0.476
110	5	1.51	0.365
120	7	1.31	0.334
2-Пентанол			
110	5	1.41	314
110	10	1.42	367
120	10	1.29	309
1,2-Дихлорпропан			
110	1	1.29	0.506
110	2	1.27	0.460
110	4	1.37	0.544

Полученные данные коррелируют с ранее установленным влиянием полостей на способность супраструктур гетероциклических соединений, таких как циануровая кислота [11–19], к хиральному распознаванию. На предложенной неподвижной фазе капиллярной колонки были проведены успешные разделения рацематов спиртов и 2-галогензамещенных алканов методом газовой хроматографии. Благодаря высокой энантиоселективности исследуемая неподвижная фаза на стенках капиллярной колонки позволила осуществить полное разделение 2-хлорбутана, 2-бромпентана, 1,2-дихлорпропана и 2-пропанола на кварцевой капиллярной колонке длиной 5 м с удовлетворительной воспроизводимостью результатов.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-10181).

ЛИТЕРАТУРА

1. Scriba G.K.E. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2002. Vol. 27. №3–4. Pp. 373–399.
2. Шашков М. В., Сидельников В. Н. Энантиоселективность новых хиральных неподвижных фаз на основе пиридиниевых и имдазоловых ионных жидкостей // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. №2. С. 220–227.
3. Хроматографические методы анализа / под ред. О. А. Шпигуна. М.: МГУ, 2007. 109 с.
4. Giddings J. C. Theory of Minimum Time Operation in Gas Chromatography // Anal. Chem. 1962. Vol. 34. №3. Pp. 314–319.
5. Purnell J. H. and Quinn C. P. An Approach to Higher Speed in Gas–Liquid Chromatography // In Gas Chromatography, Assembly Rooms, Edinburgh. 1960. Pp. 184–198.
6. Cramers C. A., Janssen H. G., Leclercq P. A. et al. High-speed gas chromatography: an overview of various concepts // J. Chromatogr. A. 1999. Vol. 856. №1–2. Pp. 315–329.
7. Gainullina Yu. Yu., Timofeeva D. V., Ivanov S. P. et al. Separating Enantiomers of Haloalkanes and Alcohols on a Stationary Phase Based on the Supramolecular Structure of Melamine with Induced Chirality // J. Phys. Chem. A. 2019. Vol. 93. №6. Pp. 1007–1012.
8. Термоусадочные трубки (термоусадка). URL: <https://videoglaz.ru/rashodnye-materialy/rexant/rexant-nabor-termousadochnyh-trubok-5-standart-29-0105>
9. Поликапиллярные колонки для экспрессного разделения. URL: <http://www.j-analytics.ru/journal/article/4378>
10. Оптимизация разрешения хроматографических пиков. URL: https://studopedia.ru/9_210875_razreshenie-hromatograficheskikh-pikov-i-effektivnost-kolonki.html
11. Гайнуллина Ю. Ю., Гуськов В. Ю. Адсорбция органических молекул на поверхности модифицированных меламином сорбентов по данным обращенной газовой хроматографии // Вестник БашГУ. 2017. Т. 22. №3. С. 707–712.
12. Гайнуллина Ю. Ю., Гуськов В. Ю. Исследование энантиоселективности сорбентов на основе супрамолекулярных структур по отношению к энантиомерам лимонена // Вестник БашГУ. 2017. Т. 22. №3. С. 690–693.
13. Гуськов В. Ю., Гайнуллина Ю. Ю., Кудашева Ф. Х. Термодинамические характеристики адсорбции органических молекул на поверхности бромированного полистирольного сорбента // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. №2. С. 65–69.
14. Гуськов В. Ю., Сухарева Д. А., Арсланова И. В. и др. Газохроматографическое разделение энантиомеров 2-хлорбутана и 2-бромбутана на адсорбенте Carbolblack C, модифицированном циануровой кислотой // ж-л аналит. химии. 2017. Т. 72. №10. С. 917–923.
15. Zhao H., Li Y., Chen D. et al. Investigating the Co-Adsorption Behavior of Nucleic-Acid Base (Thymine and Cytosine) and Melamine at Liquid/Solid Interface // Nanoscale Research Letters. 2016. Vol. 11. P. 552.
16. Jensen S., Greenwood J., Baddeley C. J. et al. STM investigation on the formation of oligoamides on Au {111} by surface-confined reactions of melamine with trimesoyl chloride // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. №17. Pp. 8630–8636.
17. Greenwood J., Früchtl H. A., Baddeley C. J. Ordered growth of upright melamine species on Ni (111): a study with scanning tunneling microscopy and reflection absorption infrared spectroscopy // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116. №11. Pp. 6685–6690.
18. Silly F., Shaw A. Q., Castell M. R. et al. Melamine structures on the Au (111) surface // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. Pp. 11476–11480.
19. Uemura S., Aono M., Komatsu T. et al. Two-dimensional self-assembled structures of melamine and melem at the aqueous solution–Au(111) interface // Langmuir. 2011. Vol. 27. №4. Pp. 1336–1340.

Поступила в редакцию 18.04.2019 г.

После доработки – 01.10.2019 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.4.6

DEVELOPMENT OF METHODS FOR APPLYING SUPRAMOLECULAR STRUCTURES ON THE SURFACE OF CAPILLARY COLUMNS FOLLOWED BY THE SEPARATION OF HALOALKANES AND ALCOHOLS

© D. V. Timofeeva, T. V. Sidorova, Yu. Yu. Gainullina*, V. Yu. Guskov

*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (917) 387 04 91.***Email: umashkova@mail.ru*

A new method of forming supramolecular structures on the inner surface of the capillary column on the stationary phase of cyanuric acid was studied. A technological device was developed for washing and blowing a capillary column. The adapter consists of four links of cut pieces of heat shrinkable tubes. The cyanuric acid was modified from an aqueous solution by evaporation of the solvent at 60 °C. Using a Tescan Mira 3 LMH microscope, the samples of a capillary column were studied for the presence of suprastructures by the method of the electron microscopy. The separation of two adjacent peaks was characterized by the resolution R_s . The analysis proved the presence of a polycrystalline state, which occurred as a result of the interaction of the column with the sorbent. Enantioselectivity of haloalkanes (2-chlorobutane, 2-bromopentane, 1,2-dichloropropane) and alcohols (2-pentanol) on the resultant capillary column modified by solution of cyanuric acid was studied. The coefficients of selectivity and the separation of enantiomers were calculated. The best separation for 2-chlorobutane was observed at a thermostat temperature $T = 85$ °C with a selectivity factor $\alpha = 1.31$, with a resolution of $R_s = 0.455$. The highest coefficient of selectivity for 1,2-dichloropropane was obtained at 110 °C with a selectivity factor $\alpha = 1.37$, with a resolution of $R_s = 0.544$. Enantioselectivity for 2-bromopentane and 2-pentanol was observed at temperatures $T = 105$ °C ($\alpha = 1.52$) and $T = 110$ °C ($\alpha = 1.42$), respectively.

Keywords: capillary columns, adapter, technological device, supramolecular structure, separation of enantiomers, cyanuric acid, resolution (R_s).

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Scriba G.K.E. J. Pharm. Biomed. Anal. 2002. Vol. 27. No. 3–4. Pp. 373–399.
2. Shashkov M. V., Sidel'nikov V. N. Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2017. Vol. 17. No. 2. Pp. 220–227.
3. Khromatograficheskie metody analiza [Chromatographic methods of analysis]. Ed. O. A. Shpiguna. Moscow: MGU, 2007.
4. Giddings J. C. Anal. Chem. 1962. Vol. 34. No. 3. Pp. 314–319.
5. Purnell J. H. and Quinn C. P. In Gas Chromatography, Assembly Rooms, Edinburgh. 1960. Pp. 184–198.
6. Cramers C. A., Janssen H. G., Leclercq P. A. J. Chromatogr. A. 1999. Vol. 856. No. 1–2. Pp. 315–329.
7. Gainullina Yu. Yu., Timofeeva D. V., Ivanov S. P. J. Phys. Chem. A. 2019. Vol. 93. No. 6. Pp. 1007–1012.
8. Termousadochnye trubki (termousadka). URL: <https://videoglaz.ru/rashodnye-materialy/rexant/rexant-nabor-termousadochnyh-trubok-5-standart-29-0105>
9. Polikapillyarnye kolonki dlya ekspressnogo razdeleniya. URL: <http://www.j-analytics.ru/journal/article/4378>
10. Optimizatsiya razresheniya khromatograficheskikh pikov. URL: https://studopedia.ru/9_210875_razreshenie-hromatograficheskikh-pikov-i-effektivnost-kolonki.html
11. Gainullina Yu. Yu., Gus'kov V. Yu. Vestnik BashGU. 2017. Vol. 22. No. 3. Pp. 707–712.
12. Gainullina Yu. Yu., Gus'kov V. Yu. Vestnik BashGU. 2017. Vol. 22. No. 3. Pp. 690–693.
13. Gus'kov V. Yu., Gainullina Yu. Yu., Kudasheva F. Kh. Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2014. Vol. 14. No. 2. Pp. 65–69.
14. Gus'kov V. Yu., Sukhareva D. A., Arslanova I. V. zh-l analit. khimii. 2017. Vol. 72. No. 10. Pp. 917–923.
15. Zhao H., Li Y., Chen D. et al. Investigating the Co-Adsorption Behavior of Nucleic-Acid Base (Thymine and Cytosine) and Melamine at Liquid/Solid Interface. Nanoscale Research Letters. 2016. Vol. 11. Pp. 552.
16. Jensen S., Greenwood J., Baddeley C. J. et al. STM investigation on the formation of oligoamides on Au {111} by surface-confined reactions of melamine with trimesoyl chloride. J. Phys. Chem. Pp. 2011. Vol. 115. No. 17. Pp. 8630–8636.
17. Greenwood J., Früchtl H. A., Baddeley C. J. J. Phys. Chem. Pp. 2012. Vol. 116. No. 11. Pp. 6685–6690.
18. Silly F., Shaw A. Q., Castell M. R. J. Phys. Chem. Pp. 2008. Vol. 112. Pp. 11476–11480.
19. Uemura S., Aono M., Komatsu T. Langmuir. 2011. Vol. 27. No. 4. Pp. 1336–1340.

*Received 18.04.2019.**Revised 01.10.2019.*