

УДК 541.18:543.544

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛИНЕЙНЫХ ОТНОШЕНИЙ ЭНЕРГИЙ СОЛЬВАТАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

Е.П. Нестеренко, В.И. Скорняков, П.Н. Нестеренко, А.В. Иванов

(кафедра аналитической химии; e-mail: paveln@analyt.chem.msu.ru)

Изучена возможность применения метода линейных отношений энергий сольватации (ЛОЭС) с целью изучения характеристик сорбентов для ВЭЖХ на основе сверсшитого полистирола (ССПС). Путем изучения коэффициентов ЛОЭС установлено, что гидрофобные и электростатические взаимодействия вносят наибольшие вклады при удерживании на ССПС. Показано, что введение атомов фтора в состав ССПС увеличивает долю как гидрофобных, так и электростатических взаимодействий в процессе удерживания. На примере разделения смеси ди-*n*-алкилфталатов показана возможность использования фторированных ССПС в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии.

В настоящее время обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ ВЭЖХ) – один из наиболее широко распространенных хроматографических методов, используемых для разделения и определения органических соединений разных классов. Разработка и оптимизация методик разделения сложных смесей – трудоемкая и длительная задача, при решении которой необходимо изменять и подбирать неподвижную фазу или состав элюента. Предсказание удерживания и оптимизация разделения очень важны в современном методе ОФ ВЭЖХ. Как известно, удерживание в ОФ ВЭЖХ представляет собой сложный процесс, зависящий от многих физических и химических характеристик системы, таких как температура, природа растворенных молекул, состав подвижной и неподвижной фаз. К настоящему времени еще не предложена универсальная теория, описывающая удерживание, поэтому для этой цели служит ряд эмпирических моделей удерживания, таких как линейная теория силы растворителя (ТСР) и линейных отношений энергий сольватации (ЛОЭС). Существует также обобщенный метод линейных отношений энергий сольватации, учитывающий обе эти теории, который применяется для описания удерживания в сложных системах с многокомпонентными подвижными фазами [1, 2].

Линейная теория силы растворителя. В работах [3, 4] было показано, что в бинарных водно-органических элюентах, наиболее широко используемых в ОФ ВЭЖХ, удерживание определяемого соединения может быть приблизительно описано с помощью квазилинейных функций зависимости со-

става подвижной фазы от объема органической фракции в элюенте (ϕ):

$$\log k' = \log k'_w - S\phi, \quad (1)$$

где k' – фактор удерживания определяемого соединения при данной концентрации органического растворителя в подвижной фазе, k'_w – коэффициент емкости сорбата в отсутствие органического растворителя (обычно определяется экстраполяцией результатов, полученных в бинарных подвижных фазах, к нулевому значению ϕ), S – параметр, определяющий элюирующую силу растворителя при использовании конкретной неподвижной фазы. Коэффициенты уравнения $\log k'_w$ и S определяются путем измерения удерживания соединения при использовании двух элюентов, отличающихся по концентрации органического растворителя. Данное откалиброванное уравнение можно использовать для предсказания удерживания одного и того же соединения при различном составе элюента. При переходе от одного определяемого соединения к другому уравнение должно быть откалибровано заново для каждого исследуемого соединения. Более совершенным методом является метод линейных отношений энергий сольватации.

Теория линейных отношений энергий сольватации. Концепция теории линейных отношений энергий сольватации (ЛОЭС, *linear solvation energy relationships*) была разработана в [5, 6]. Показано, что для очень большого числа химически различных систем наблюдается линейная зависимость ряда свойств от свободной энергии реакции, свободной

энергии перехода или энергии активации, которые связаны с фундаментальными параметрами, описывающими используемые растворители и растворы. Согласно этой теории хроматографическое удерживание описывается линейной зависимостью между логарифмом коэффициента удерживания ($\lg k'$) и параметрами, описывающими свободную энергию взаимодействия

$$\log k' = c + rR_2 + s\pi_2^* + a \alpha_2^H + b \beta_2^H + vV_x, \quad (2)$$

где индекс "2" указывает на то, что параметр (дескриптор) является характеристикой сорбата, индекс "H" указывает на то, что данные величины описывают способность сорбата к протонным взаимодействиям, V_x – характеристический молярный объем МакГована ($100 \text{ см}^3/\text{моль}$), π – дипольный момент и поляризуемость сорбата, α – способность отдавать электронную пару при образовании водородной связи (основность), β – способность принимать электронную пару при образовании водородной связи (кислотность), R_2 – способность сорбата взаимодействовать с n - и π -электронами. Сорбционные дескрипторы V_x и R_2 могут быть легко рассчитаны, в то время как другие дескрипторы получают экспериментально из жидкость-жидкостного распределения и газовых или жидкостных систем. Каждый параметр, описывающий сорбат, умножается на коэффициент (неизвестная переменная), представляющий различия между подвижной и неподвижной фазами. Коэффициент r уравнения (2) характеризует способность сорбента взаимодействовать с n - и π -электронными парами компонентов пробы, s – поляризуемость, a и b – способность принимать и отдавать электронную пару при образовании водородной связи, v – гидрофобность неподвижной фазы, c – константа. Эти коэффициенты являются параметрами, рассчитываемыми из экспериментальных данных для различных сорбатов и подвижной фазы заданного состава.

Для определения всех констант необходимо получить значения шести параметров, которые можно определить, исследовав удерживание как минимум шести сорбатов, но предпочтительнее использовать не менее 25 различных по природе сорбатов для определения каждого параметра при заданной подвижной фазе. Только в этом случае модель линейных отношений энергий сольватации может быть использована для описания сорбента, предсказания удерживания и оптимизации разделения на данном сорбенте при за-

данной подвижной фазе. Нужно отметить, что модель ЛОЭС, полученная для одной подвижной фазы, не может быть использована для другой подвижной фазы даже на той же самой колонке [2, 7, 8]. Важным достоинством метода линейных отношений энергий сольватации является возможность его использования для теоретического описания неподвижных фаз и их сравнения между собой.

Обобщенный метод ЛОЭС. Недостатками перечисленных методов является ограничение области их применения. Так, метод линейной теории силы растворителя применим только для одного отдельно взятого соединения, а метод линейных отношений энергий сольватации – только для одного растворителя. Поэтому был предложен метод [2], объединяющий эти две теории и получивший название обобщенного метода ЛОЭС.

Так как в методе линейной теории силы растворителя (ЛТСР) параметры $\log k'_w$ и S являются, по сути, параметрами свободной энергии для определенного процесса, в этом случае их можно адаптировать к теории линейных отношений энергий сольватации. Исходя из этого предположения каждый из параметров можно описать методом ЛОЭС:

$$\log k'_w = c_w + v_w V_2 + s_w \pi_2^* + a_w \Sigma \alpha_2^H + b_w \Sigma \beta_2^H + r_w R_2, \quad (3)$$

$$S = c_s + v_s V_2 + s_s \pi_2^* + a_s \Sigma \alpha_2^H + b_s \Sigma \beta_2^H + r_s R_2. \quad (4)$$

Заменой коэффициентов в уравнении метода линейной теории силы растворителя на модели (3) и (4) было получено

$$\log k' = \log k'_w - S\phi = c_w - c_s \phi + v_w V_2 - v_s \phi V_2 + s_w \pi_2^* - s_s \phi \pi_2^* + a_w \Sigma \alpha_2^H - a_s \phi \Sigma \alpha_2^H + b_w \Sigma \beta_2^H - b_s \phi \Sigma \beta_2^H + r_w R_2 - r_s \phi R_2. \quad (5)$$

Это в свою очередь показывает, что каждый коэффициент уравнения ЛОЭС может быть представлен как функция, зависящая от ϕ , т.е. от состава элюента.

Сорбенты на основе сверхсшитого полистирола. Полимерные сорбенты на основе полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ) появились несколько десятков лет назад [9] и традиционно использовались в газовой и некоторых вариантах жидкостной хро-

матографии, например эксклюзионной. Однако полимерные сорбенты для ОФ ВЭЖХ, удовлетворяющие требованиям жесткости и монодисперсности, были получены лишь в конце 1970-х годов, поскольку их развитие протекало медленнее из-за сложности синтеза монодисперсных микрочастиц с воспроизводимыми свойствами и необходимой механической прочностью. Основными характеристиками полимерных сорбентов для ОФ ВЭЖХ, определяющими их свойства, являются: природа мономера, сшивающего реагента и привитых групп, определяющие гидрофобность сорбента и механизм удерживания на нем; содержание сшивающего реагента в полимере или степень сшивки, определяющие механическую прочность и жесткость сорбента, а следовательно, и его применимость в ВЭЖХ (жесткость полимеров возрастает с увеличением числа поперечных связей); а также пористая структура (величина удельной поверхности, объем и диаметр пор) и размер частиц, влияющие на эффективность сорбента [10, 11].

Полимерные сорбенты имеют ряд преимуществ перед химически модифицированными кремнеземами. Прежде всего эти неподвижные фазы более гидролитически стабильны, поэтому их можно использовать в широком интервале pH (для большинства сорбентов от 1 до 13). Они обладают однородной поверхностью: в их структуре отсутствуют сильные адсорбционные центры, подобные силанольным группам в случае химически модифицированных кремнеземов (ХМК). Поэтому использование полимерных сорбентов позволяет избежать таких проблем, как необратимая адсорбция и уширение пиков, которые имеют место в случае ХМК при разделении молекул с основными группами. Недостатки полимерных сорбентов обуславливаются структурой полимерной матрицы. Это, во-первых, зависимость объема сорбента от состава подвижной фазы, так как в отличие от ХМК полимерные сорбенты заметно набухают в органических и водно-органических средах. Во-вторых, колонки, заполненные полимерным сорбентом, уступают по эффективности ХМК: число теоретических тарелок (тт/м) для полимерных сорбентов со средним размером частиц 5 мкм не более 50–60 тыс., тогда как для сорбентов на основе кремнезема с таким размером частиц эта величина может достигать 80 тыс. Следует также отметить, что эффективность в случае полимерных сорбентов сильно зависит от температуры, природы и содержания органического

растворителя в элюенте, времени удерживания и типа разделяемых молекул.

В конце 1960-х годов был предложен способ синтеза полистирольных сорбентов, отличающийся от синтеза других ПС-ДВБ сорбентов. Он заключается в дополнительном сшивании предельно набухшего в дихлорэтаноле сополимера стирола с 0,7% дивинилбензола монохлордиметиловым эфиром в присутствии катализатора Льюиса: $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ [12–15]. Полученный таким образом полимер имеет структуру, принципиально отличающуюся от структуры ПС-ДВБ сорбентов. В этом случае практически все бензольные кольца исходной полистирольной цепи дополнительно связываются друг с другом посредством жестких метиленовых мостиков, и степень сшивки получаемого таким образом сорбента составляет более 100%. Сверхсшитые полимерные сорбенты (ССПС) представляют собой нейтральные гидрофобные полимеры, поверхность которых может быть модифицирована различными группами. Их пористую структуру можно регулировать в процессе синтеза; ССПС может иметь моно- и бимодальное распределение пор, диаметр которых варьируется от микропор с $D_{пор}$ около 10 Å до макропор с $D_{пор}$ около 1000 Å [16–18]. Эти сорбенты обладают высокой удельной поверхностью (более 1000 м²/г), достаточно большим объемом пор (до 1,1 см³/г) и обеспечивают количественное извлечение многих органических и неорганических соединений из больших объемов водных растворов [19, 20]. Сорбенты на основе ССПС имеют высокую термическую устойчивость и используются в газовой хроматографии. Они совместимы с любыми органическими растворителями и не претерпевают изменений во всем диапазоне pH и ионных сил используемых подвижных фаз. ССПС характеризуются очень низкой плотностью упаковки полимерных цепей в пространстве при сохранении механической прочности, поэтому большая часть высокоразвитой внутренней поверхности этого материала доступна сорбирующимся молекулам [14, 21].

Целью настоящей работы было изучение хроматографических свойств сорбентов на основе ССПС и фторированной модификации с помощью теории ЛОЭС, а также сравнение свойств с аналогичными сорбентами с низкой степенью сшивки.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Использовали хроматографическую систему, состоящую из емкости для элюента, насоса

высокого давления “Beckman” 114М (США), инжектора “Rheodyne” 7125 (США) с петлей объемом 25 мкл, спектрофотометрического детектора “Micro-UVIS” 20 (“Carlo Erba Instruments”, Италия), стальной хроматографической колонки (75×2 мм) и системы обработки данных “Мультихром” (“Амперсент”, Россия). Пробы вводили с помощью стеклянного микрошприца (“Hamilton”, США) объемом 25 мкл.

Реагенты и растворы. Использовали сорбенты на основе сверхсшитого полистирола HNM KM1/021, MN KS R508, MN KS R505, MN KS R505, фторированный XeF₂, а также ПС-ДВБ сорбент PLRP. Характеристики использованных сорбентов представлены в табл. 1.

В качестве элюентов для ВЭЖХ использовали водно-ацетонитрильные смеси разного состава, приготовленные из хроматографически чистого ацетонитрила (“Реахим”, Россия) и дистиллированной воды. Для изучения хроматографических свойств использовали следующие соединения: фенол, *o*-крезол, *m*-крезол, *p*-аминофенол, *p*-хлорфенол, *p*-иодфенол, *o*-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол, 3-хлор-4-метилфенол, пентахлорфенол, *m*-метоксифенол, 3,4-диметилфенол, *o*-нитрофенол, *m*-нитрофенол, *p*-нитрофенол, *p*-цианофенол, толуол, этилбензол, *p*-диэтилбензол, *n*-пропилбензол, *n*-бутилбензол, *n*-пентилбензол, *n*-нонилбензол, диметилфталат, диэтилфталат, ди-*n*-пропилфталат, ди-*n*-бутилфталат, ди-*n*-пентилфталат, ди-*n*-гексилфталат, бензол, нафталин, антрацен, флуорен, *p*-терфенил, хризен, бромбензол, *o*-дихлорбензол, бензиловый спирт, бензальдегид, ацетофенон, бензофенон, метоксибензол, бензонитрил, *p*-нитротолуол, нитробензол, дивинилбензол, резорцин, пирогаллол, β-нафтол, пиридин (все реагенты имели квалификацию не ниже

“ч.д.а.”). Стандартные растворы всех соединений готовили в метаноле (1 мг/мл).

Результаты и их обсуждение

Сравнительная характеристика сорбентов методом ЛОЭС. Для описания удерживания на сорбентах было предложено использовать модель ЛОЭС как наиболее оптимальную из известных. На каждом сорбенте исследовали удерживание от 18 до 30 модельных соединений (табл. 2), для чего использовали элюент, состоящий из 60 об.% ацетонитрила и 40 об.% воды. Определяли коэффициенты удерживания и с помощью статистического Windows-приложения SPSS 12.0.1 методом линейной регрессии рассчитывали коэффициенты уравнения ЛОЭС (табл. 3).

Положительные значения коэффициента v для всех представленных сорбентов указывают на гидрофобность неподвижной фазы, причем наиболее гидрофобны сверхсшитые полистирольные сорбенты MN KS/R505 и MN KS/R508, поскольку для них очень велика доля углерода по сравнению с долей других элементов. По своим гидрофобным свойствам этот ССПС близок к графиту (оба сорбента имеют плотный каркас сшитых между собой ароматических колец), поэтому наибольший вклад в удерживание на полистирольных сорбентах вносят гидрофобные взаимодействия. Положительные значения коэффициента r указывают на то, что определенный вклад во взаимодействие сорбент-сорбат вносят π - π - и π - n -электронные взаимодействия. Отрицательные значения в свою очередь указывают на отсутствие таких взаимодействий, что может быть обусловлено структурой сорбентов. Коэффициент s , описывающий полярность и поляризуемость, положителен только для MN KS/

Таблица 1

Характеристики используемых сорбентов

Название	Тип сорбента	$S_{уд}$, м ² /г	d_r , мкм	$d_{пор}$, Å
HNM KM1/021	сверхсшитый полистирольный сорбент	1000	3	1500
PLRP-S	полистирольный сорбент	414	5	100
MN KS/R508	сверхсшитый полистирольный сорбент	–	5	–
MN KS/R505	сверхсшитый полистирольный сорбент Direct MN	–	10	–
Фторированный MN KS/R505	сверхсшитый полистирольный сорбент Direct MN, фторированный XeF ₂	–	10	–

Таблица 2

Дескрипторы модельных соединений. Подвижная фаза $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (60:40) [6, 8, 23]

Модельное соединение	R_2	π_2^*	$\Sigma \alpha^{\text{H}_2}$	$\Sigma \beta^{\text{H}_2}$	V_x
Бензол	0,610	0,52	0	0,14	0,7164
Толуол	0,601	0,52	0	0,14	0,8573
Этилбензол	0,613	0,51	0	0,15	0,9982
Бромбензол	0,882	0,73	0	0,09	0,8914
Нафталин	1,340	0,92	0	0,20	1,0854
Антрацен	2,290	1,34	0	0,26	1,4540
Флуорен	1,588	1,03	0	0,20	1,3565
Бензальдегид	0,818	1,00	0	0,39	0,8730
<i>n</i> -Нитротолуол	0,870	1,11	0	0,38	1,0315
Бензиловый спирт	0,803	0,87	0,33	0,56	0,9160
Ацетофенон	0,818	1,01	0	0,48	1,0139
Бензофенон	1,447	1,50	0	0,50	1,4808
<i>o</i> -Дихлорбензол	0,872	0,78	0	0,04	0,9612
Нитробензол	0,871	1,11	0	0,28	0,8906
Бензонитрил	0,742	1,11	0	0,33	0,8711
β -Нафтол	1,520	1,08	0,61	0,40	1,1440
Диметилфталат	0,780	1,41	0	0,88	1,4288
Резорцин	0,980	1,00	1,10	0,58	0,8340
<i>o</i> -Крезол	0,840	0,86	0,52	0,30	0,9160
<i>n</i> -Крезол	0,820	0,87	0,57	0,32	0,9160
2,4,6-Трихлорфенол	1,010	1,24	0,820	0,08	1,1420

Продолжение табл. 2

Модельное соединение	R_2	π_2^*	$\Sigma \alpha_2^H$	$\Sigma \beta_2^H$	V_x
2,4-Динитрофенол	1,200	1,50	0,10	0,55	1,1240
2-Хлорфенол	0,853	0,88	0,32	0,31	0,8975
Дивинилбензол	1,280	0,50	0	0,15	0,6000
Фенол	0,805	0,89	0,60	0,31	0,7751
<i>n</i> -Цианофенол	0,940	1,63	0,79	0,29	1,0389
Пентахлорфенол	1,220	0,87	0,96	0,01	1,3871
3-Метил-4-хлорфенол	0,920	1,02	0,65	0,23	1,0382
<i>n</i> -Хлорфенол	0,915	1,08	0,67	0,20	0,9152
<i>n</i> -Йодфенол	1,380	1,22	0,68	0,20	0,9218
<i>o</i> -Нитрофенол	1,015	1,05	0,05	0,37	0,9253
<i>m</i> -Нитрофенол	1,050	1,57	0,79	0,23	1,0266
<i>p</i> -Нитрофенол	1,070	1,72	0,82	0,26	1,0303
<i>n</i> -Пропилбензол	0,604	0,50	0,00	0,15	1,1390
<i>n</i> -Бутилбензол	0,600	0,51	0,00	0,15	1,2800
<i>n</i> -Метоксифенол	0,900	1,17	0,57	0,48	0,9750
Пиридин	0,631	0,84	0,00	0,52	0,6753

R505, из чего следует, что на этой неподвижной фазе должны удерживаться полярные соединения, в то время как для остальных сорбентов это менее характерно. Одновременно прослеживается рост значения коэффициента s при увеличении степени сшивки. Также показано, что каждый из приведенных сорбентов обладает в той или иной мере кислотными и основными свойствами.

Наряду с гидрофобными значительный вклад в удерживание различных сорбатов на ССПС могут вносить электростатические взаимодействия. Наличие атомов фтора в составе модифицированного

сверхсшитого полистирола не только изменяет силу электростатических взаимодействий, но и влияет на гидрофобность сорбента и распределение π -электронной плотности по сравнению с исходным ССПС.

Для получения характеристики сорбентов методом ЛОЭС на фторированном ССПС MN KS/R505 и немодифицированном MN KS/R505 изучали удерживание модельных соединений (табл. 2) с различными наборами дескрипторов. Тот факт, что только два коэффициента (v и r) уравнения (2) положительны (табл. 4), говорит о том, что в данных условиях удерживание происходит преимущественно за счет π - π - и

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты уравнения ЛОЭС для исследованных сорбентов. Подвижная фаза $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (60:40)

Сорбент	Коэффициенты уравнения ЛОЭС для исследованных сорбентов					
	<i>c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>v</i>
KS/R 505	-0,80±0,39	-0,42±0,18	0,44±0,49	1,08±0,68	-1,79±0,50	1,53±0,33
KS/R 508	-0,13±0,63	1,65±1,22	-0,79±0,58	-0,58±0,33	-0,84±0,51	1,44±0,50
PLRP-S	0,52±0,29	1,15±0,22	-0,39±0,18	-0,21±0,13	-1,73±0,30	0,70±0,28
HNM	-0,43±0,21	0,86±0,17	-0,28±0,11	-0,59±0,10	-1,89±0,22	0,90±0,23
SiO ₂ -ферроцен [24]	-0,72±0,06	0,40±0,03	0,12±0,04	-0,55±0,07	-2,31±0,09	0,70±0,08

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты уравнений ЛОЭС для немодифицированного и фторированного ССПС. Подвижная фаза $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (60:40)

Сорбент	Коэффициенты уравнений ЛОЭС для немодифицированного и фторированного ССПС					
	<i>c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>v</i>
KS/R 505	-0,81±0,39	-0,42±0,18	0,44±0,49	1,08±0,68	-1,79±0,50	1,53±0,33
Fluor KS/R505	-0,26±0,08	0,30±0,07	-0,16±0,09	0,53±0,11	-1,09±0,13	1,17±0,12

гидрофобных взаимодействий. Эти данные хорошо коррелируют с полученными ранее, из которых видно, что гидрофобные взаимодействия сильнее в случае немодифицированного ССПС. Большая полярность проявляется в случае фторированного сорбента, поскольку фтор является не только индуктивным акцептором, но и мезомерным донором, перераспределяющим электронную плотность бензольных колец полимерной матрицы сорбента.

Для оценки механизма удерживания на ССПС было проведено сравнение с литературными данными по изучению удерживания методом ЛОЭС на силикагеле, модифицированном ферроценом [24]. Этот сорбент был выбран потому, что на ССПС возможно удерживание металлов и, вероятно, механизм этого процесса схож с удерживанием железа в структуре

ферроцена, а также потому, что привитые молекулы ферроцена образуют на поверхности сорбента структуру, сходную со структурой ССПС – большое количество близко расположенных ароматических колец. Сравнение с полученными данными для сорбентов на основе сверхсшитого полистирола показало, что силикагель с привитым ферроценом имеет гидрофобную поверхность (значение коэффициента *v* уравнения (2) для сорбента положительно), и по величине вклада гидрофобных взаимодействий близок к полистирольному сорбенту PLRP. Это связано с тем, что на поверхности модифицированного силикагеля находятся ароматические кольца, способные к перераспределению электронной плотности. Положительное значение коэффициента *r* указывает на то, что определенный вклад во взаимодействие сорбент-сорбат вносят π-π-

и π - n -электронные взаимодействия. Если для серии полимерных сорбентов на основе полистирола и сверхсшитого полистирола наблюдался рост коэффициента s при увеличении степени сшивки (т.е. рост полярности и поляризуемости сорбента, что было обусловлено увеличением электронной плотности за счет уплотнения бензольных колец в пространстве), то для силикагеля, модифицированного ферроценом, положительное значение параметра s определяется тем, что сами молекулы ферроцена достаточно поляризуемы. Также показано, что по сравнению с полимерными сорбентами силикагель с привитыми группами ферроцена обладает наиболее основными свойствами, что связано с наличием в его молекулах атомов железа.

В ходе работы были предприняты попытки описания и сравнения гидрофобности фторированного ССПС в различных условиях. Для этого рассчитывали $\alpha(n_c)$ – инкремент удерживания, или увеличение удерживания, вызванное добавлением в структуру модельного соединения одной метиленовой группы – например, для удерживания ряда алкилбензолов из следующего уравнения:

$$\lg k' = \text{const} + \alpha(\text{CH}_2)n_c, \quad (6)$$

где $\alpha(\text{CH}_2)$ – тангенс угла наклона зависимости $(\lg k' - C_n)$ – можно рассматривать как меру селективности или сродства сорбента к алкильным группам. Проведенные расчеты показывают (рис. 1), что наибольшие значения $\alpha(\text{CH}_2)$ фторированный ССПС имеет при понижении концентрации ацетонитрила в подвижной фазе. Такие соединения, как n -алкилбензолы и ди- n -алкилфталаты являются удобными модельными соединениями, поскольку по их удерживанию часто сравнивают селективность сорбентов для ОФ ВЭЖХ. На рис. 2, 3 представлены хроматограммы смесей различных n -алкилбензолов и ди- n -метилфталатов на фторированном ССПС.

Результаты исследования ССПС показали [22], что этот тип сорбентов проявляет высокое сродство к фенильной группе, что свидетельствует о значительном вкладе π - π -взаимодействий в механизм удерживания на этом сорбенте. Метод, аналогичный вышеописанному, может быть использован, если для характеристики сорбентов в качестве стандартов применяют ароматические соединения.

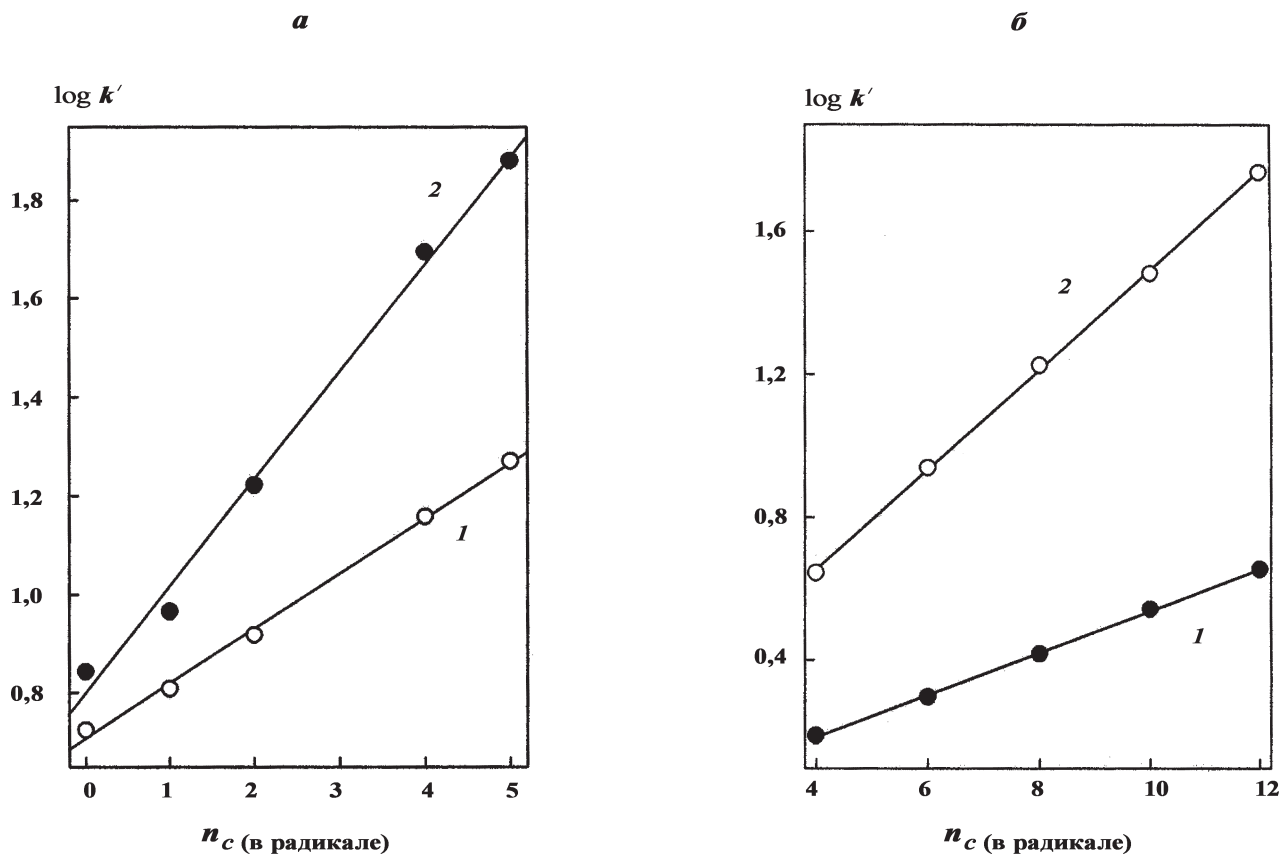


Рис. 1. Зависимость удерживания алкилбензолов (а) и диалкилфталатов (б) от количества атомов углерода в боковой цепи при использовании в качестве элюента смеси $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$: 1 – 70:30, 2 – 60:40

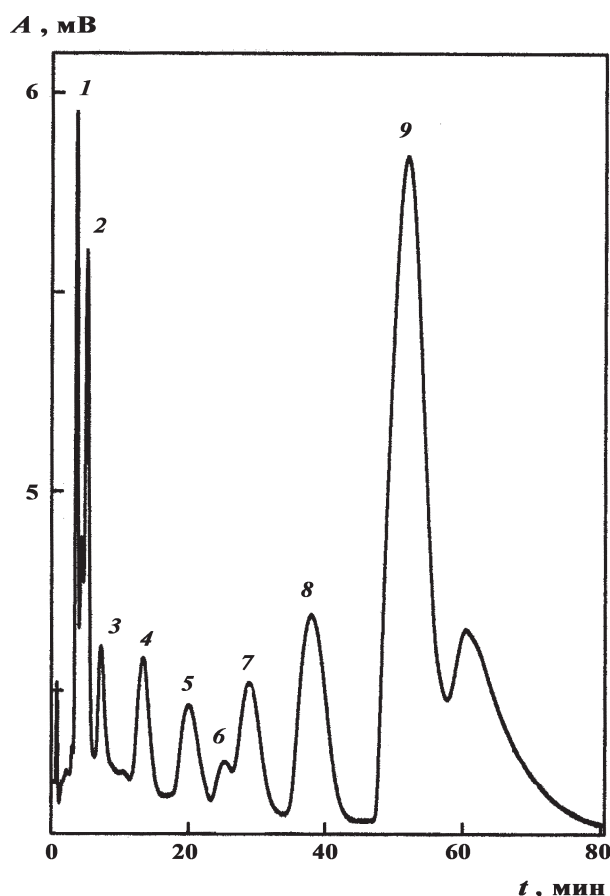


Рис. 2. Хроматограмма смеси *n*-алкилбензолов (колонка: фторированный ССПС, 75×2 мм; элюент: CH₃CN–H₂O, 70:30; скорость потока 0,2 мл/мин): 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – этилбензол, 4 – *n*-пропилбензол, 5 – *n*-бутилбензол, 6 – *n*-пентилбензол, 7 – *n*-гексилбензол, 8 – *n*-октилбензол, 9 – *n*-нонилбензол

В данном случае зависимость приобретает следующий вид:

$$\lg k' \text{ const } \alpha_{\pi} n_{\pi}, \quad (7)$$

где α_{π} – характеристика относительной силы π - π -взаимодействий сорбатов с разными сорбентами. Чтобы оценить силу π - π -взаимодействий на фторированном ССПС-сорбенте, получили значения k' ряда полиароматических соединений, содержащих в структуре от одного до пяти конденсированных колец. Сорбаты выбирали таким образом, чтобы форма их молекул была близка к плоской, и тем самым роль структурной селективности или “стерического” распознавания была минимальна. При выполнении этого условия зависимость $\lg k'$ от числа π -электронов в молекуле сорбата (n_{π}) близка к линейной (рис. 4). Сильное удерживание ароматических соединений на ССПС и значительный вклад π - π -взаимодействий в механизм удержива-

ния объясняется, во-первых, тем, что макросетчатые сверхсшитые полимерные сетки характеризуются очень низкой плотностью упаковки полимерных цепей в пространстве, поэтому большая часть высокоразвитой внутренней поверхности этого материала доступна сорбирующимся молекулам, т.е. контакт сорбат–сорбент может быть более тесным, чем в случае других неподвижных фаз. Во-вторых, в процессе реакции “сшивания” цепей полистирола метиленовыми группами помимо образования структур типа дифенилметана возможно образование сопряженных или даже конденсированных ароматических систем. Косвенным подтверждением этого может служить цвет сорбентов на основе ССПС.

Описанные подходы можно использовать как для предсказания удерживания модельных соединений в ряду гомологов, так и для сравнения различных сорбентов между собой и описания их характеристик.

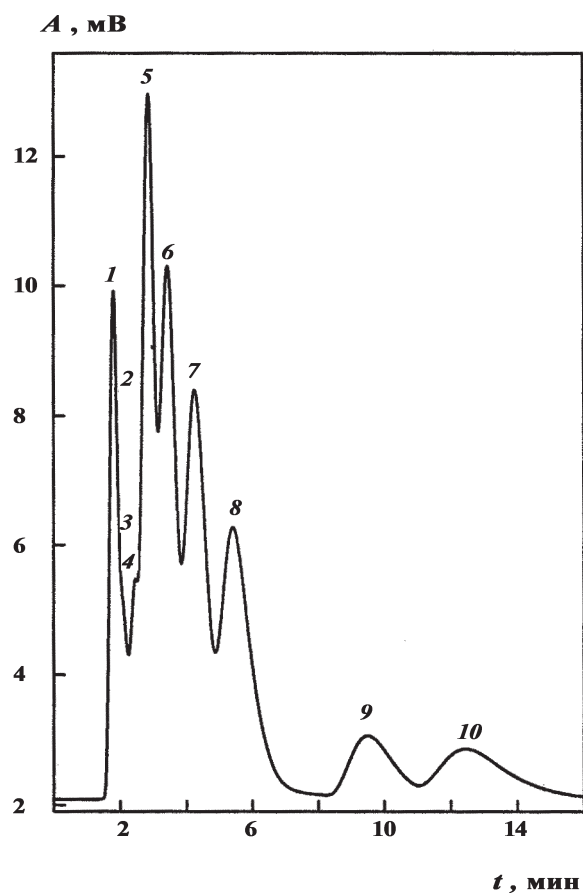


Рис. 3. Хроматограмма смеси ди-*n*-алкилфталатов (условия см. в подписи к рис. 2) :
 1 – диметилфталат, 2 – диэтилфталат, 3 – ди-*n*-пропилфталат, 4 – ди-*n*-бутилфталат,
 5 – ди-*n*-пентилфталат, 6 – ди-*n*-гексилфталат, 7 – ди-*n*-гептилфталат, 8 – ди-*n*-октилфталат,
 9 – ди-*n*-децилфталат, 10 – ди-*n*-ундецилфталат

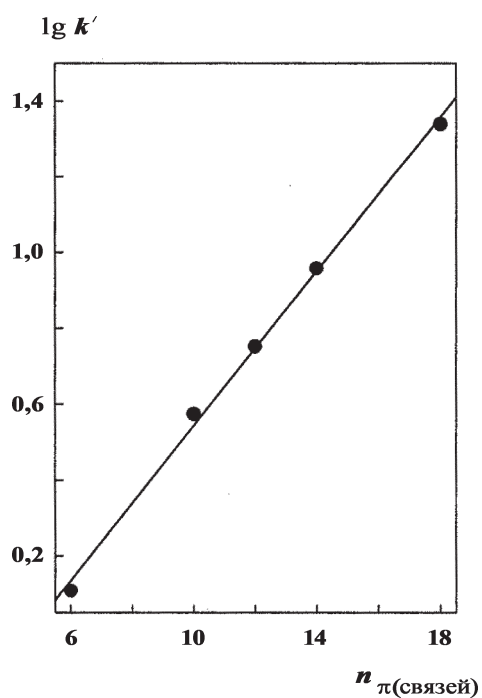


Рис. 4. Зависимость удерживания алкилбензолов от количества ароматических атомов углерода (π -связей) соединения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang A., Tan L.C., Carr P.W. // J. Chromatogr. A. 1999. **848**. P. 21.
2. Wang A., Carr P.W. // J. Chromatogr. A. 2005. **965**. P. 3.
3. Valko K., Snyder L.R., Glajch J.L. // J. Chromatogr. A. 1993. **656**. P. 501.
4. Oumada F.Z., Roses M., Bosch E., Abraham M.H. // Anal. Chim. Acta. 1999. **382**. P. 301.
5. Kamlet M.J., Abboud J.-L.M., Abraham M.H., Taft R.W. // J. Org. Chem. 1983. **48**. P. 2877.
6. Abraham M.H. // Chem. Soc. Rev. 1993. P. 73.
7. Abraham M.H., Poole C.F., Poole S.K. // J. Chromatogr. A. 1999. **842**. P. 79.
8. Abraham M.H., Treiner C., Roses M. // J. Chromatogr. A. 1996. **752**. P. 243.
9. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М., 1977.
10. Tanaka N., Araki T. // Advances in Chromatography. 1989. **30**. P. 81.
11. Tanaka N., Ebata T., Hashizume K. // J. Chromatogr. A. 1989. **475**. P. 195.
12. Белякова Л.Д., Василевская О.В., Цурюпа М.П., Даванков В.А. // ЖФХ. 1996. **70**. С. 1476.
13. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // Pure Appl. Chem. 1989. **61**. P. 1881.
14. Даванков В.А., Волынская А.В., Цурюпа М.П. // Высокомо-мол. соед. В. 1980. **22**. С. 746.
15. Tsyurupa M.P., Maslova L.A., Andreeva A.I. // React. Polym. 1995. **25**. P. 69.
16. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // React. Funct. Polym. 2002. **53**. P. 193.
17. Davankov V., Tsyurupa M., Ilyin M., Pavlova L. // J. Chromatogr. A. 2002. **965**. P. 65.
18. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // React. Funct. Polym. 2006. **66**. P. 768.
19. Хрящевский А.В., Нестеренко П.Н., Тихомирова Т.И. и др. // ЖАХ. 1997. **52**. С. 485.
20. Хрящевский А.В., Подловченко М.Б., Нестеренко П.Н., Шнигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 196.
21. Davankov V.A., Sychiov C.S., Ilyin M.M., Sochilina K.O. // J. Chromatogr. A. 2003. **987**. P. 67.
22. Penner N.A., Nesterenko P.N., Ilyin M.M. etc. // Chromatographia. 1999. **50**. P. 611.
23. Abraham M.H., Chadha H.S., Leitao R.A.E. etc. // J. Chromatogr. A. 1997. **766**. P. 35.
24. Huai Q.Y., You J.M., Wang Q., Zuo Y.M. // Chromatographia. 2003. **57**. P. 709.

Поступила в редакцию 15.06.07

THE APPLICATION OF THE LINEAR SOLVENT ENERGY RELATIONSHIPS METHOD TO THE CHARACTERISATION OF HYPER CROSS-LINKED POLYSTYRENE STATIONARY PHASES

E.P. Nesterenko, V.I. Skornyyakov, P.N. Nesterenko, A.V. Ivanov

(Division of Analytical Chemistry)

The possibility of using the Linear Solvent Energy Relationships theory for the characterisation of hyper cross-linked polystyrene HPLC stationary phases was investigated. Studying the LSER coefficients it was shown that the major contribution into the retention of analytes on the HPLC is given by hydrophobic and electrostatic interactions. It was shown that modification of the stationary phase with fluorine increases both hydrophobic and electrostatic interactions in the retention mechanism. The possibility of using fluorinated hyper cross-linked polystyrene for the separation of alkylbenzenes and di-alkylphthalates mixtures was shown.