

УДК 54.022:547.1:543.544

**ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ МОЛЕКУЛ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОТРИАЗОЛА
НА ИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ УДЕРЖИВАНИЕ В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ****С.А. Джабиева, С.В. Курбатова, Е.А. Колосова***Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Россия*
E-mail: curbatsv@gmail.com*Статья поступила 1 марта 2016 г.**С доработки — 16 сентября 2016 г.*

Рассчитаны индексы связанности шести порядков для 29 производных бензотриазола. Получены корреляции между индексами связанности, физико-химическими характеристиками и факторами удерживания указанных соединений для условий обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. На основании полученных зависимостей осуществлен прогностический расчет факторов удерживания некоторых производных бензотриазола.

DOI: 10.15372/JSC20170305

Ключевые слова: бензотриазол, высокоэффективная жидкостная хроматография, индексы связанности (индексы Рандича), факторы удерживания.

ВВЕДЕНИЕ

Установление взаимосвязи между структурой соединений и проявляемыми ими свойствами до настоящего времени остается одной из наиболее актуальных проблем в современной теоретической химии и материаловедении в связи с растущими потребностями в создании материалов с требуемыми характеристиками [1–3]. Эффективное проектирование и создание атомных и молекулярных конструкций, гарантирующих наличие определенных свойств у конечного продукта, предполагает решение ряда фундаментальных задач, направленных, прежде всего, на исследование зависимости свойств веществ от пространственного расположения атомов в их молекулах и характера их связывания. Для нахождения таких количественных соотношений между структурой и свойством применяют разные методы математического моделирования, выбор которых определяется типом химических соединений, их агрегатным состоянием и анализируемым свойством. В ряде случаев для характеристики молекул используют физико-химические параметры, отражающие строение косвенным образом, например, сорбционные характеристики, в связи с чем в качестве одного из эффективных путей решения этой проблемы рассматривают установление соотношений между структурой и хроматографическим удерживанием органических соединений ("количественные соотношения структура—удерживание", КССУ, QSRR) [4–7]. Среди дескрипторов, применяемых в разнообразных математических моделях для описания структуры, все большую популярность приобретают топологические индексы (ТИ), являющиеся количественными характеристиками молекулярных графов и представляющие собой различные комбинации элементов разных матриц, по смыслу отражающих тот или иной аспект структуры молекул. Другими словами, ТИ описывают молекулярное строение с учетом типов атомов в молекуле и характера их связывания. Такой способ описания строения посредством исследования порядка взаимодействия атомов в молекуле вполне адекватен

ватно характеризует соединения, поскольку многие их свойства обусловлены, прежде всего, схемами связанности атомов [8—10].

Использование ТИ для характеристики структуры молекул имеет ряд достоинств, к которым относят простоту и быстроту вычисления, эмпирический характер индексов, возможность получать их непосредственно из структурной формулы. Кроме того, многие ТИ достаточно хорошо коррелируют с разнообразными физико-химическими параметрами веществ [7, 11].

Среди множества используемых топологических индексов для решения задач QSRR достаточно часто привлекают индексы связанности (индексы Рандича), введенные в практику теоретической химии еще в прошлом веке, но тем не менее не потерявшие своей популярности до настоящего времени. Индексы связанности (ИС), как известно, рассчитывают путем математической обработки параметров, приписываемых атомам молекулярного скелета с учетом степени разветвления, циклизации, ненасыщенности, наличия гетероатомов, что в конечном итоге характеризует способность молекул к образованию связей [9].

Сравнительно хорошая коррелируемость ИС со многими параметрами молекул является основой их вполне успешного применения для прогнозирования разнообразных физико-химических свойств соединений и, в частности, хроматографического удерживания [6, 11, 12]. В то же время следует отметить, что взаимосвязь ТИ и параметров удерживания изучена преимущественно для условий газовой хроматографии, в которой межмолекулярные взаимодействия (ММВ) ограничены лишь взаимодействием аналита с сорбентом, поэтому при отсутствии специфических взаимодействий в системе такие корреляции имеют, как правило, сравнительно простой характер.

Хроматографический процесс в жидкостной хроматографии (ЖХ) осложнен наличием вполне активного с точки зрения ММВ элюента, поэтому сорбция здесь осуществляется в условиях конкурентных взаимодействий сорбат—сорбент—элюент. Тем не менее топология молекулы в ЖХ должна играть не менее важную роль, чем в газовой хроматографии, особенно при использовании сорбентов с плоской поверхностью, приобретающих в настоящее время все большую популярность в практике ЖХ [13]. К таким сорбентам можно отнести полимерные и углеродные сорбенты, например, сверхсшитый полистирол (ССПС) и пористый графитированный углерод (ПГУ). В качестве основных достоинств ССПС называют его высокую химическую стабильность и гидрофобность, большую сорбционную емкость и совместимость со многими растворителями [14]. Важным качеством ПГУ можно считать его структурную чувствительность при разделении сложных синтетических и природных смесей веществ с близким молекулярным строением — геометрических и позиционных изомеров, диастереомеров, в том числе высокополярных фенолов, аминокислот, пептидов, углеводов, нуклеозидов [15].



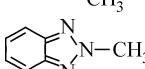
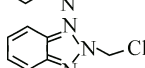
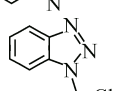
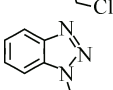
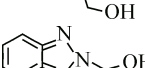
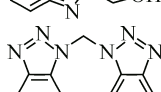
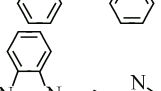
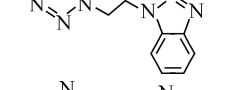
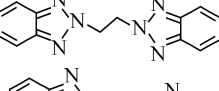
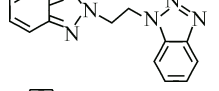
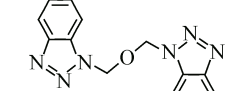
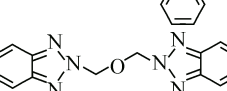
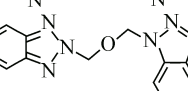
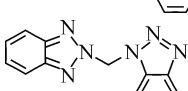
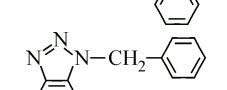
Целью настоящей работы явилось исследование взаимосвязи между топологическими, физико-химическими и хроматографическими характеристиками ароматических гетероциклических соединений на примере производных бензотриазола. Эти вещества представляют интерес не только с точки зрения установления связи между топологией молекул и физико-химическими характеристиками, но и в связи с широким спектром практических свойств, к числу которых можно отнести их антикоррозионное и каталитическое действие, возможность использования в качестве ионных жидкостей, материалов с нелинейными оптическими свойствами, для создания координационных полимеров и пр. [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

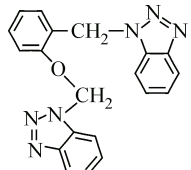
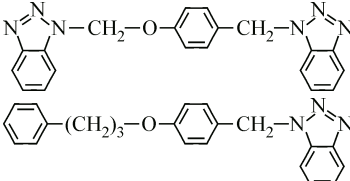
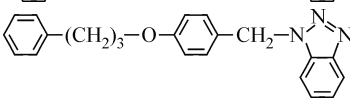
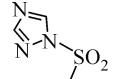
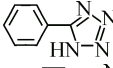
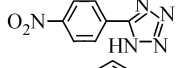
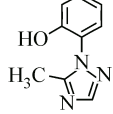
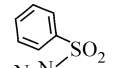
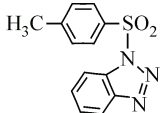
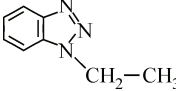
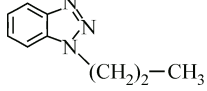
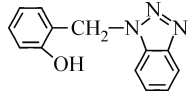
Методика расчета. С использованием программы HyperChem версии 8.0.8 полуэмпирическим методом AM1 с полной оптимизацией геометрии молекул были рассчитаны мольный объем (V), дипольный момент (μ), поляризуемость (α), липофильность ($\lg P$), молярная рефракция (MR), площадь поверхности молекул (S_{grid}) производных бензотриазола, значения которых приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Некоторые физико-химические характеристики исследованных соединений

| № | Формула | $S_{\text{grid}}, \text{Å}^2$ | $V, \text{Å}^3$ | $\lg P$ | MR, $\text{см}^3/\text{моль}$ | $\alpha, \text{Å}^3$ | μ, D |
|----|---|-------------------------------|-----------------|---------|-------------------------------|----------------------|-----------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 |  | 278,7 | 376,7 | 1,09 | 40,16 | 14,29 | 1,79 |
| 2 |  | 298,2 | 444,7 | 0,86 | 40,17 | 16,12 | 3,86 |
| 3 |  | 304,3 | 451,7 | 1,27 | 38,98 | 16,12 | 0,77 |
| 4 |  | 334,6 | 487,1 | 1,94 | 43,62 | 18,05 | 2,43 |
| 5 |  | 326,4 | 475,9 | 1,53 | 44,8 | 18,06 | 2,24 |
| 6 |  | 324,1 | 493,1 | 1,19 | 45,95 | 18,5 | 3,87 |
| 7 |  | 317,5 | 469,1 | 1,19 | 40,08 | 16,76 | 4,95 |
| 8 |  | 439,2 | 702,7 | 1,91 | 87,31 | 29,63 | 4,89 |
| 9 |  | 462,5 | 774,5 | 1,85 | 78,06 | 32,17 | 6,17 |
| 10 |  | 488,2 | 784,6 | 2,36 | 75,99 | 31,47 | 0,74 |
| 11 |  | 469,9 | 770,7 | 1,95 | 77,18 | 31,47 | 3,63 |
| 12 |  | 483,8 | 784,2 | 2,12 | 93,17 | 32,1 | 4,25 |
| 13 |  | 502,6 | 808,4 | 2,93 | 76,66 | 32,1 | 4,70 |
| 14 |  | 489,0 | 791,7 | 2,52 | 77,84 | 32,1 | 6,18 |
| 15 |  | 449,9 | 715,3 | 2,32 | 71,99 | 29,63 | 5,17 |
| 16 |  | 410,7 | 652,3 | 2,64 | 64,78 | 25,78 | 3,20 |
| 17 |  | 421,8 | 676,0 | 2,35 | 66,47 | 26,42 | 4,91 |

О к о н ч а н и е т а б л . 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|---|-------|--------|-------|--------|-------|------|
| 18 |  | 563,3 | 970,8 | 3,44 | 104,25 | 41,76 | 5,55 |
| 19 |  | 598,7 | 1005,9 | 3,44 | 104,25 | 41,76 | 5,76 |
| 20 |  | 640,8 | 1061,4 | 4,81 | 105,21 | 41,58 | 2,92 |
| 21 |  | 342,7 | 516,2 | -1,14 | 44,35 | 14,39 | 1,50 |
| 22 |  | 301,0 | 452,1 | 1,68 | 44,44 | 15,97 | 2,41 |
| 23 |  | 329,9 | 504,5 | 1,63 | 51,76 | 17,81 | 1,47 |
| 24 |  | 342,8 | 525,3 | 0,80 | 50,48 | 18,18 | 0,87 |
| 25 |  | 411,1 | 659,8 | 3,16 | 67,74 | 26,94 | 2,49 |
| 26 |  | 431,8 | 699,1 | 1,50 | 83,9 | 25,57 | 1,85 |
| 27 |  | 329,3 | 499,0 | 1,20 | 44,91 | 17,95 | 3,86 |
| 28 |  | 359,5 | 552,6 | 1,67 | 49,44 | 19,79 | 3,87 |
| 29 |  | 415,9 | 667,7 | 2,35 | 66,47 | 26,42 | 2,59 |

Расчет индексов связанности нулевого—пятого порядков производных бензотриазола осуществляли по известным формулам [17]:

индекс связанности нулевого порядка

$${}^0\chi = \sum (\delta_i)^{-1/2},$$

индекс связанности первого порядка

$${}^1\chi = \sum_{q=1}^K (\delta_i \delta_j)^{-1/2},$$

где δ_i, δ_j — значения δ для двух атомов связи q ; i, j — атомы, формально связанные в молекуле рассматриваемой связью; K — общее число связей в молекуле.

Значения ИС ${}^0\chi$ — ${}^5\chi$ производных бензотриазола

| № | ${}^0\chi$ | ${}^1\chi$ | ${}^2\chi$ | ${}^3\chi$ | ${}^4\chi$ | ${}^5\chi$ | № | ${}^0\chi$ | ${}^1\chi$ | ${}^2\chi$ | ${}^3\chi$ | ${}^4\chi$ | ${}^5\chi$ |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1 | 4,704 | 2,725 | 1,829 | 1,232 | 0,789 | 0,492 | 16 | 8,744 | 5,255 | 3,364 | 2,256 | 1,659 | 1,178 |
| 2 | 5,651 | 3,122 | 2,202 | 1,517 | 0,915 | 0,605 | 17 | 9,115 | 5,389 | 3,902 | 2,688 | 1,930 | 1,273 |
| 3 | 5,651 | 3,122 | 2,289 | 1,387 | 0,967 | 0,605 | 18 | 14,434 | 8,655 | 5,793 | 4,173 | 2,737 | 1,527 |
| 4 | 6,562 | 3,842 | 2,442 | 1,668 | 1,075 | 0,768 | 19 | 14,434 | 8,649 | 6,256 | 3,468 | 2,596 | 1,416 |
| 5 | 6,562 | 3,842 | 2,458 | 1,830 | 1,343 | 0,771 | 20 | 14,084 | 8,923 | 6,316 | 3,657 | 3,019 | 1,910 |
| 6 | 5,805 | 3,307 | 2,219 | 1,604 | 1,022 | 0,646 | 21 | 6,217 | 3,164 | 1,655 | 1,267 | 0,718 | 0,406 |
| 7 | 5,805 | 3,307 | 2,202 | 1,454 | 0,968 | 0,653 | 22 | 5,728 | 3,258 | 2,035 | 1,283 | 0,794 | 0,292 |
| 8 | 10,009 | 5,981 | 4,056 | 3,107 | 2,171 | 1,483 | 23 | 6,059 | 3,372 | 2,161 | 1,371 | 0,803 | 0,299 |
| 9 | 10,716 | 6,482 | 4,573 | 3,396 | 2,312 | 1,601 | 24 | 7,176 | 3,895 | 2,032 | 1,345 | 0,823 | 0,601 |
| 10 | 10,716 | 6,482 | 4,569 | 3,206 | 2,159 | 1,376 | 25 | 8,446 | 4,971 | 3,355 | 2,103 | 1,502 | 1,206 |
| 11 | 10,716 | 6,482 | 4,334 | 3,260 | 2,347 | 1,464 | 26 | 10,148 | 5,382 | 3,369 | 2,269 | 1,892 | 1,443 |
| 12 | 11,125 | 6,559 | 4,618 | 3,267 | 2,490 | 1,456 | 27 | 6,358 | 3,698 | 2,394 | 1,720 | 1,173 | 0,629 |
| 13 | 11,125 | 6,559 | 4,584 | 3,069 | 2,416 | 1,393 | 28 | 7,065 | 4,198 | 2,801 | 1,856 | 1,294 | 0,804 |
| 14 | 11,125 | 6,559 | 4,601 | 3,168 | 2,434 | 1,430 | 29 | 9,115 | 5,395 | 3,771 | 2,593 | 1,888 | 1,102 |
| 15 | 10,009 | 5,981 | 4,280 | 3,008 | 2,397 | 1,412 | | | | | | | |

Индекс связанности второго порядка рассчитывали по формуле

$${}^2\chi = \sum_{q=1}^L (\delta_i \delta_j \delta_k)^{-1/2},$$

где i, j, k — атомы молекулы, образующие две соседние связи; L — число таких двух соседних связей. При этом δ_i определяли как $\delta_i = Z_i - h_i$, где Z_i — число электронов валентной оболочки; h_i — число атомов водорода, связанных с атомом i .

Индексы связанности более высоких порядков рассчитывали по аналогичным формулам. Полученные значения ИС приведены в табл. 2.

Методика эксперимента. Хроматографический эксперимент проводили на жидкостном хроматографе "Varian ProStar" с УФ-спектрофотометрическим детектором ProStar 325 и плунжерным насосом ProStar 210 при длине волны 254 нм. В качестве адсорбентов использовали октадецилированный силикагель (ОДС) "Astec" фирмы Sigma-Aldrich (размеры колонки 4,0×150 мм, размер частиц сорбента 5 мкм, удельная площадь поверхности 320 м²/г, размер пор 110 Å), коммерческий сверхсшитый полистирол (ССПС) марки MMN1 (размеры колонки 150×4,6 мм, размер зерен сорбента 5 мкм) и ПГУ — гиперкарб (размеры колонки 50×3 мм, размер зерен сорбента 5 мкм). Элюирование осуществляли в изократическом режиме при комнатной температуре. В качестве подвижной фазы применяли смеси ацетонитрил—вода с концентрацией ацетонитрила от 25 до 75 % (об). Объемная скорость потока элюента составляла 500 мкл/мин. Растворы сорбатов готовили растворением сухих индивидуальных веществ в подходящих растворителях. Объем вводимой пробы составлял 20 мкл. В качестве несорбирующегося вещества использовали нитрит натрия.

Удерживание веществ характеризовали величиной фактора удерживания (k), рассчитанной по известной формуле [18]:

$$k = (t_R - t_M)/t_M,$$

где t_R — время удерживания исследуемого вещества; t_M — время удерживания несорбирующегося компонента.

Величины фактора удерживания некоторых веществ на исследованных сорбентах представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Значения фактора удерживания некоторых производных бензотриазола на разных сорбентах

| № веще- ства | Фактор удерживания k при различных соотношениях ацетонитрил—вода в элюенте | | | | | | | | | | |
|-----------------|--|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | ОДС | | | | ССПС | | | ПГУ | | | |
| | 3:1 | 1:1 | 2:3 | 1:3 | 3:1 | 1:1 | 2:3 | 3:1 | 1:1 | 2:3 | 1:3 |
| 1 | 0,80 | 0,88 | 0,96 | 1,98 | 1,61 | 2,96 | 3,53 | 0,82 | 1,09 | 1,90 | 4,86 |
| 5 | 0,53 | 1,52 | 2,58 | 8,36 | 4,56 | 16,15 | 34,57 | 1,56 | 4,55 | 8,43 | 25,24 |
| 6 | 0,61 | 0,67 | 0,86 | 1,69 | 1,63 | 3,04 | 4,73 | 0,82 | 1,33 | 1,94 | 5,43 |
| 7 | 0,44 | 0,74 | 0,86 | 1,66 | 1,62 | 3,04 | 4,60 | 0,85 | 1,27 | 2,04 | 5,41 |
| 12 | 0,98 | 2,00 | 3,08 | 14,09 | 5,07 | 23,89 | 55,37 | 3,32 | 9,65 | 21,24 | 111,13 |
| 14 | 0,99 | 2,24 | 3,05 | 14,85 | 5,14 | 20,64 | 65,18 | 3,01 | 9,31 | 21,49 | 81,19 |
| 15 | 0,99 | 2,12 | 3,03 | 14,84 | 5,09 | 21,91 | 86,60 | 3,26 | 9,73 | 19,44 | — |
| 16 | 0,96 | 1,62 | 1,91 | 17,03 | 2,19 | 16,57 | — | 0,75 | 11,15 | — | — |
| 17 | 0,70 | 1,42 | 2,65 | 9,67 | 3,75 | 12,18 | 25,02 | 2,69 | 5,87 | 16,32 | 82,48 |
| 18 | 0,94 | 5,79 | 6,61 | 55,06 | 19,83 | 80,23 | — | 23,56 | 12,08 | 25,16 | — |
| 19 | 0,94 | 4,02 | 8,62 | — | 27,69 | 67,89 | — | 29,54 | 10,41 | — | — |
| 20 | 0,70 | 1,05 | 1,97 | 11,27 | 4,00 | 9,57 | — | 2,84 | 8,06 | 16,95 | — |
| 29 | 0,81 | 1,82 | 3,46 | 16,26 | 4,83 | 13,74 | 34,53 | 4,33 | 10,87 | 31,91 | — |

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенностью строения молекул азотистых гетероциклов является взаимодействие неподеленных электронных пар гетероатома и электронов циклической системы, а также высокая степень делокализации π -электронов [16]. Наличие одного или двух бензотриазольных фрагментов, природа и положение заместителя — в ароматическом кольце или у одного из трех атомов азота бензотриазольного фрагмента — все эти факторы оказывают существенное влияние на перераспределение электронной плотности и обуславливают различия в физико-химических характеристиках исследованных соединений, что иллюстрируют представленные в табл. 1 данные. В зависимости от строения молекул значения физико-химических характеристик производных бензотриазола варьируют в сравнительно широких пределах, значительным оказывается и диапазон изменения топологических параметров этих соединений (см. табл. 2).

В целом изменение ИС для производных бензотриазола носит вполне закономерный характер. Из литературы известно, что с увеличением порядка связанности значения ИС, как правило, монотонно уменьшаются, поскольку более высокий порядок индекса, соответствующий меньшей формальной связанности между атомами, образующими рассматриваемую цепочку связей, приводит к топологическому и геометрическому "удалению" атомов друг от друга [19]. Другими словами, уменьшение χ фактически отражает уменьшение взаимного влияния атомов в молекуле внутри ее топологического пространства.

Для изомерных соединений ИС оказываются вырожденными, однако с ростом n вырождение снимается (в основном, начиная с $n = 3$), увеличивая, таким образом, дискриминирующую способность ИС к изомерам производных бензотриазола (табл. 4).

Следует, однако, заметить, что величина $\Delta^n\chi$ изменяется немонотонно с изменением порядка индекса. Так, для пар изомеров **9**, **11** и **10**, **11** максимальными оказываются значения $\Delta^2\chi$, а для сочетания веществ **9**, **10** — значение $\Delta^5\chi$; для соединений **18**, **19** — значение $\Delta^3\chi$ и т.д. В то же время разными у соответствующих изомеров являются и значения электронных параметров (см. табл. 1), что является результатом внутримолекулярных взаимодействий в этих соединениях.

В целом значения ИС разных порядков изменяются практически симбатно физико-химическим параметрам молекул, что иллюстрируют приведенные на рис. 1 корреляции.

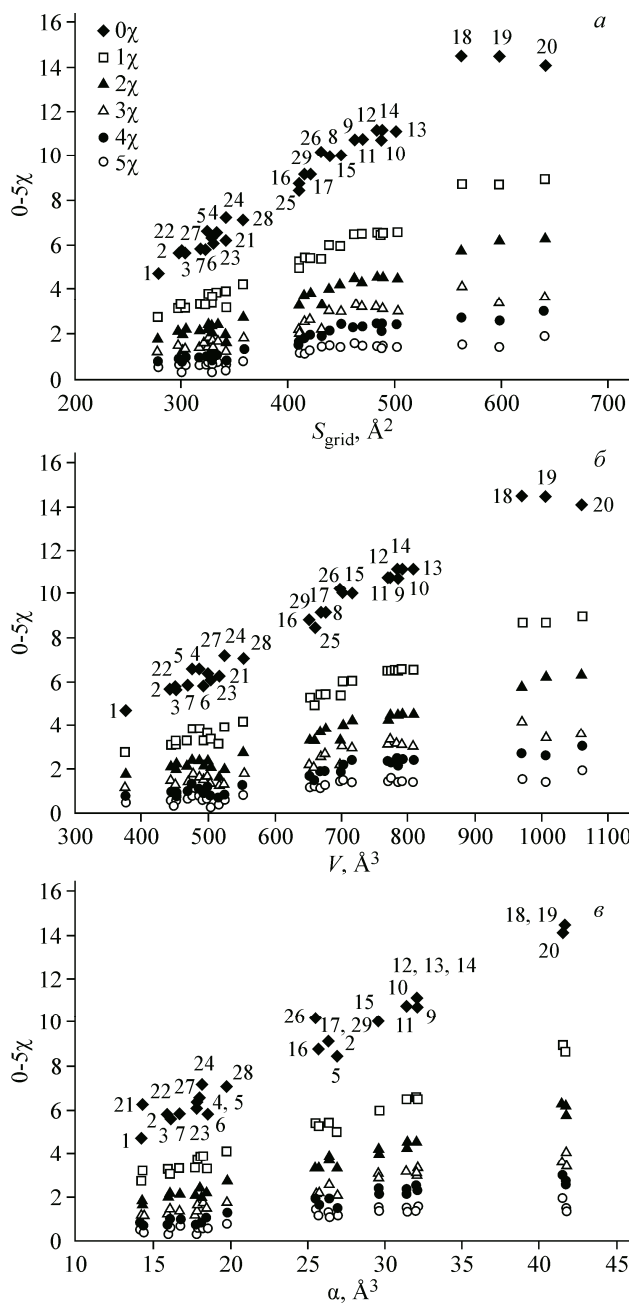


Рис. 1. Корреляция между ИМС $0-5\chi$, площадью поверхности (а), объемом молекулы (б) и поляризуемостью (в)

Строгость корреляций при этом оказывается различной и определяется как природой коррелируемой физико-химической характеристики, так и порядком ИС. Анализ корреляционных уравнений показал, что максимальной коррелирующей способностью обладают ИС с нулевого по третий порядок (корреляционный коэффициент r при этом варьирует от 0,811 до 0,989). Из описанных в литературе корреляций такого рода, представленных преимущественно для углеводородов различного строения, следует, что ТИ, как правило, коррелируют с параметрами, приблизительно аддитивными, такими как температура кипения, теплота образования, либо с параметрами, пропорциональными ван-дер-ваальсову объему молекул [20]. Для ароматических гетероциклов примеры соответствующих зависимостей в литературе нами не найдены.

Очевидно, что структура молекул органических соединений, помимо их физико-химических свойств, определяет, в том числе, и величины хроматографического удерживания. При этом корреляционные соотношения между структурными и хроматографическими параметрами представляют собой пример линейного соотношения свободных энергий (ЛССЭ) и определяются типом межмолекулярных взаимодействий, возникающих в хроматографической колонке [1]. В условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) удерживание, как известно, определяется конкурентными взаимодей-

ствиями молекул analyта с поверхностью неполярного сорбента (преимущественно дисперси-

Т а б л и ц а 4

Значения разности (Δ) ИМС 0—5 порядков для изомерных веществ

| Соединения | $\Delta^0\chi$ | $\Delta^1\chi$ | $\Delta^2\chi$ | $\Delta^3\chi$ | $\Delta^4\chi$ | $\Delta^5\chi$ | Соединения | $\Delta^0\chi$ | $\Delta^1\chi$ | $\Delta^2\chi$ | $\Delta^3\chi$ | $\Delta^4\chi$ | $\Delta^5\chi$ |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 2—3 | 0 | 0 | 0,087 | 0,130 | 0,052 | 0,0001 | 10—11 | 0 | 0 | 0,235 | 0,054 | 0,188 | 0,088 |
| 4—5 | 0 | 0 | 0,016 | 0,162 | 0,268 | 0,003 | 12—13 | 0 | 0 | 0,034 | 0,198 | 0,074 | 0,063 |
| 6—7 | 0 | 0 | 0,017 | 0,150 | 0,053 | 0,007 | 12—14 | 0 | 0 | 0,017 | 0,099 | 0,056 | 0,026 |
| 8—15 | 0 | 0 | 0,224 | 0,099 | 0,226 | 0,071 | 13—14 | 0 | 0 | 0,017 | 0,099 | 0,018 | 0,037 |
| 9—10 | 0 | 0 | 0,004 | 0,190 | 0,153 | 0,225 | 19—18 | 0 | 0 | 0,463 | 0,705 | 0,141 | 0,111 |
| 9—11 | 0 | 0 | 0,239 | 0,136 | 0,035 | 0,137 | 17—29 | 0 | -0,006 | 0,131 | 0,095 | 0,042 | 0,171 |

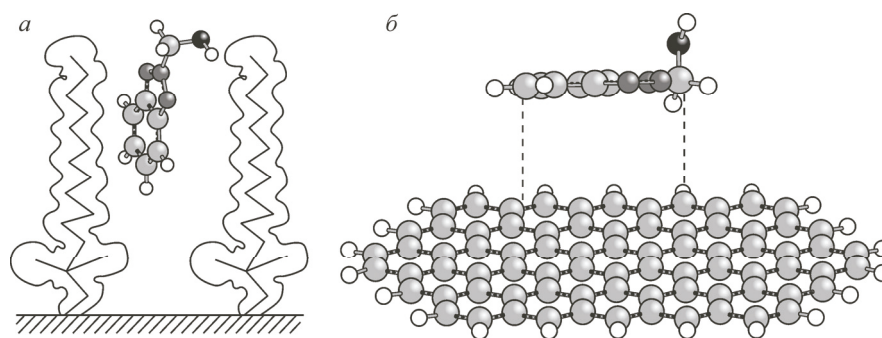


Рис. 2. Удерживание молекулы 1-(хлорметил)-1*H*-бензотриазола на поверхности ОДС (а) и ПГУ (б)

онные ММВ) и полярными компонентами подвижной фазы (как правило, индукционные или ориентационные ММВ). При сорбции на ССПС и ПГУ могут также проявляться дополнительные к указанным специфические π — π -взаимодействия между ароматическими фрагментами сорбатов и сверхсшитого полистирола или электростатические взаимодействия между полярными молекулами адсорбатов и индуцированными зарядами на поверхности ПГУ. При этом если в случае сорбентов на основе модифицированных силикагелей в качестве возможного механизма удерживания рассматриваются как адсорбционный, так и распределительный варианты, то на углеродных и полимерных сорбентах удерживание осуществляется исключительно за счет адсорбции на поверхности [21].

На рис. 2 приведена иллюстрация возможного механизма удерживания молекулы производного бензотриазола поверхностью модифицированного силикагеля и ПГУ.

Очевидно, что при адсорбции на плоской поверхности ПГУ топология молекулы сорбата должна была бы играть определяющую роль, если бы не конкурентное влияние полярного элюента, способного взаимодействовать как с молекулами аналита, так и с поверхностью сорбента. Наличие гетероатомов в исследованных производных бензотриазола способствует проявлению сильных специфических взаимодействий с молекулами ацетонитрила, использованного нами в качестве модификатора подвижной фазы. Из теории ЖХ следует, что увеличение концентрации органического модификатора в подвижной фазе, как правило, практически пропорционально уменьшает удерживание в связи с усилением взаимодействий сорбатов с элюентом. Однако, несмотря на то, что основные модели хроматографического удерживания в ВЭЖХ предполагают линейную зависимость между удерживанием и составом элюента, эти взаимодействия в случае полифункциональных аналитов с несколькими активными центрами приводят к отклонению от такой зависимости и несколько нивелируют роль топологии в удерживании на плоской поверхности [18, 22].

В табл. 5 приведены корреляционные коэффициенты зависимости фактора удерживания производных бензотриазола на ПГУ и ССПС при различных соотношениях ацетонитрил—вода в элюенте от ИС различных порядков. Из полученных данных следует, что максимальное значение коэффициента корреляции R^2 соответствует зависимости между фактором удерживания на ПГУ и ИС при незначительном содержании ацетонитрила в элюенте (25 %), т.е. для случая минимально возможного влияния элюента на сорбцию. Увеличение концентрации модификатора существенно ухудшает качество корреляции, так же как и переход от хроматографирования на ПГУ к ССПС.

Определяющую роль в сорбции на ССПС играет значительный вклад π -взаимодействий ароматических систем молекул сорбатов и сорбента по сравнению с вкладом топологии молекул, в то время как отсутствие таких взаимодействий на плоской поверхности ПГУ усиливает влияние топологического фактора. Подтверждением данного факта является практическое отсутствие аналогичных корреляций для ОДС, удерживание на котором, как уже было показано, не зависит от топологии молекул.

На основании полученных зависимостей и с учетом высказанных предположений о влиянии элюента и специфических взаимодействий на роль топологии в удерживании мы попыта-

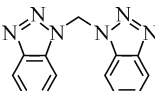
Т а б л и ц а 5

Корреляционные коэффициенты зависимости вида $k = a\chi + b$ для сорбции производных бензотриазола на ПГУ и ССПС при разных соотношениях ацетонитрил—вода в элюенте

| Коррелируемые параметры | | R^2 | a | $-b$ | Коррелируемые параметры | | R^2 | a | $-b$ |
|---|----------|--------|---------|--------|---|----------|--------|--------|--------|
| $k_{ПГУ}$ (элюент АЦН—вода 1:1, об.) | 0 χ | 0,6577 | 0,837 | 0,372 | $k_{ССПС}$ (элюент АЦН—вода 1:1) | 0 χ | 0,4686 | 4,055 | 16,024 |
| | 1 χ | 0,6291 | 1,523 | 1,251 | | 1 χ | 0,4913 | 7,732 | 22,258 |
| | 2 χ | 0,5957 | 2,020 | 0,509 | | 2 χ | 0,4533 | 10,119 | 17,969 |
| | 3 χ | 0,698 | 3,598 | 2,092 | | 3 χ | 0,4782 | 17,102 | 23,471 |
| | 4 χ | 0,6746 | 4,360 | 1,024 | | 4 χ | 0,3294 | 17,497 | 12,147 |
| | 5 χ | 0,6433 | 7,517 | 1,478 | | 5 χ | 0,2086 | 24,586 | 7,376 |
| $k_{ПГУ}$ (элюент АЦН—вода 1:3) | 0 χ | 0,7680 | 11,319 | 35,48 | $k_{ССПС}$ (элюент АЦН—вода 2:3) | 0 χ | 0,7055 | 6,196 | 14,549 |
| | 1 χ | 0,9255 | 26,875 | 76,453 | | 1 χ | 0,7934 | 14,130 | 34,430 |
| | 2 χ | 0,9266 | 36,105 | 66,089 | | 2 χ | 0,7583 | 18,393 | 27,216 |
| | 3 χ | 0,9576 | 51,716 | 66,660 | | 3 χ | 0,7584 | 25,974 | 26,527 |
| | 4 χ | 0,9271 | 60,456 | 47,851 | | 4 χ | 0,8137 | 31,409 | 19,195 |
| | 5 χ | 0,9657 | 105,940 | 57,074 | | 5 χ | 0,7450 | 52,327 | 20,592 |

Т а б л и ц а 6

Результаты прогнозируемых величин фактора удерживания некоторых исследованных веществ

| Соединение | Сорбент ПГУ, элюент АЦН—вода 1:3 | | | Сорбент ССПС, элюент АЦН—вода 2:3 | | |
|--|----------------------------------|-----------|--------------|-----------------------------------|-----------|--------------|
| | $k_{расч}$ | $k_{эсп}$ | $\Delta, \%$ | $k_{расч}$ | $k_{эсп}$ | $\Delta, \%$ |
| 4  | 24,29 | 24,28 | 0,04 | 19,60 | 32,29 | 39,30 |
| 8  | 100,04 | 100,01 | 0,03 | 57,01 | 43,69 | 30,49 |
| 13  | 90,5 | 87,20 | 3,78 | 52,30 | 56,48 | 7,40 |

лись рассчитать значения фактора удерживания некоторых производных бензотриазола. Из данных, представленных в табл. 6, следует вполне удовлетворительное соответствие рассчитанных и экспериментальных значений фактора удерживания аналитов на ПГУ при минимальном содержании ацетонитрила в элюенте. Значительные расхождения в этих данных для ССПС, как уже отмечалось, могут быть результатом влияния специфических взаимодействий аналита с ароматическими фрагментами поверхности сорбента или с ацетонитрилом, концентрация которого в данном случае выше, чем в эксперименте с ПГУ. К сожалению, уменьшение содержания ацетонитрила в подвижной фазе до 25 % приводит к необратимой сорбции указанных соединений на ССПС, поэтому провести сопоставление данных при одинаковых количественных составах элюента не представлялось возможным.

Таким образом, можно заключить, что поскольку взаимодействие в системе сорбат—сорбент является по существу результатом контактирования структурных фрагментов молекул с поверхностью сорбента, исследование топологии молекул с учетом особенностей хроматографической системы в целом дает возможность предсказания хроматографического поведения вещества, а следовательно, прогнозирующего расчета как хроматографических, так других физико-химических характеристик.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по гранту № 4.110.2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heberger K. // J. Chromatogr. A. – 2007. – **1158**. – P. 273.
2. Avramopoulos A., Otero N., Karamanis P. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2016. – **120**. – P. 284.
3. Filipic S., Ruzic D., Vucicevic J., Nikolic K., Agbaba D. // J. Pharm. & Biomed. Anal. – 2016. – **127**. – P. 101.
4. Kritikos N., Tsantili-Kakoulidou A., Loukas Y.L., Dotsikas Y. // J. Chromatogr. A. – 2015. – **1403**. – P. 70.
5. De Matteis C.I., Simpson D.A., Euerby M.R., Shaw P.N., Barrett D.A. // J. Chromatogr. A. – 2012. – **1229**. – P. 95.
6. Polyakova Yu., Long Mei Jin, Ro K.H. // Bull. Korean Chem. Soc. – 2006. – **27**, N 2. – P. 211.
7. Bodziocha K., Duranda A., Kaliszan R., Baczek T., Heydena Y. // Talanta. – 2010. – **81**. – P. 1711.
8. Estrada E. // J. Phys. Chem. A. – 2002. – **106**. – P. 9085.
9. Smolenskii E.A., Shivalova E.V., Maslova L.K. et al. // J. Math. Chem. – 2009. – **45**. – P. 1004.
10. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
11. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. – 2002. – **76**, № 2. – С. 344.
12. Курбатова С.В., Финкельштейн Е.Е., Колосова Е.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 150.
13. Polyakova Y.L., Row K.H. // Chromatographia. – 2007. – **65**. – P. 59.
14. Davankov V.A., Sychov C.S., Ilyin M.M., Sochilina K.O. // J. Chromatogr. A. – 2003. – **987**. – P. 67.
15. Pereira L. // J. Liq. Chromatogr. & Relat. Technol. – 2008. – **31**. – P. 1687.
16. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. – М.: Мир, 1996.
17. Руврэ Д. В кн. Химические приложения топологии и теории графов/ Под ред. Р. Кинга. – М.: Мир, 1987.
18. Шату В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. – Рига: Зинатне, 1988.
19. Красных Е.Л., Портнова С.В. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 3. – С. 466.
20. Tueros M., Castro E.A., Toropov A.A. // J. Mol. Model. – 2001. – **7**. – P. 178.
21. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003.
22. Курбатова С.В., Харитонова О.В., Финкельштейн Е.Е. // Журн. физ. химии. – 2008. – **82**, № 11. – С. 1932.