

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

JORENS KVIESIS

POLIMERIZĒTIES SPĒJĪGO
VIRSMAS AKTĪVO VIELU HROMATOGRĀFIJA

Promocijas darba kopsavilkums
Dr. ķīm., zinātniskā grāda iegūšanai ķīmijas zinātņu nozares
fizikālās ķīmijas apakšnozarē

Rīga, 2006

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē laika posmā no 2001. gada līdz 2006. gadam.

Darbs veikts ar „Doktorantu un jauno zinātnieku pētniecības darba atbalsts Latvijas Universitātē” ESS2004/3 (Līguma Nr. 2004/0001/VPD1/ESF/PIAA/04/NP/3.2.3.1/0001/0063) finansiālu palīdzību.

Darba raksturs: promocijas darbs ķīmijas nozarē fizikālās ķīmijas apakšnozarē

Zinātniskais vadītājs: asoc. prof., Dr. ķīm., Pēteris Mekšs

Darba recenzenti:

Dr. habil. ķīm., prof. M. Kļaviņš (Latvijas Universitāte)

Dr. habil. ķīm. A. Andersons (Latvijas Ķīmijas Žurnāls)

Dr. ķīm. H. Kažoka (Latvijas Organiskās Sintēzes institūts)

Darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares habilitācijas un promocijas padomes sēdē 2007. gada 28. februārī
Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē Kr. Valdemāra ielā 48.

Ar disertāciju un tās kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā, Kalpaka bulvārī 4 un Latvijas Akadēmiskajā bibliotēkā, Rūpniecības ielā 10.

IEVADS

Klasiskās hromatogrāfijas likumsakarības ir spēkā arī augstefektīvajā šķidrumu hromatogrāfijā (AEŠH) - metodē, kurā eksperimenta apstākļu izvēle ir specifiska un atkarīga no sorbenta veida, kustīgās fāzes dabas, tās sastāva un citiem parametriem.

Jaunsintezētu organisko savienojumu pētījumi šķidrumu hromatogrāfijā galvenokārt saistīti ar likumsakarību meklējumiem starp to sorbciju, struktūru un fizikāli ķīmiskajām īpašībām. Izmantojot esošās pētnieciskās atziņas, iespējams risināt uzdevumus, kas balstīti uz hromatogrāfisko izdalīšanas parametru funkcionālo atkarību meklējumiem, tādējādi radot iespēju vadīt izdalīšanas procesu, optimizēt to un sekmīgi izmantot atsevišķu komponentu noteikšanai paraugos.

Darba **mērķis** bija izpētīt maleīnskābes atvasinājumu analīzes iespējas ar apgrieztās, tiešās fāzes un jonapmaiņas AEŠH metodēm un novērtēt sorbātu hidrofobo un hidrofilo īpašību ieguldījumu izdalīšanas parametru lielumos, izmantojot Reķera hidrofobitātes konstanšu aditivitātes, hidrofobi-lipofilās bilances, Laņina kvaziķīmiskā līdzsvara, kā arī Levina vienotā adsorbcijas centra modeļus.

Darba **uzdevumos** ietilpa:

- sorbciju raksturojošo parametru mērījumi ar dažādām AEŠH metodēm,
- piemērotu hromatogrāfiskās analīzes apstākļu izstrāde oligomaleātu maisījuma identificēšanai,
- iegūto rezultātu izmantošana sorbcijas likumsakarību izvērtēšanai un mērķtiecīgai analīzes apstākļu izvēlei.

Pētījuma **aktualitāti** noteica nepieciešamība pēc dubultsaiti saturošu nejonisko un katjonās dabas maleīnskābes atvasinājumu analīzes metodēm, kā arī vajadzība kontrolēt to sintēzes iznākumu un sastāvu.

Pētījuma novitāte saistīta ar AEŠH izmantošanu pirmo reizi sintezētu maleīnskābes atvasinājumu sorbcijas likumsakarību noteikšanā, izmantojot silikagelu, oktadecilsilikagelu un karboksigrupas saturošus sorbentus un tiem piemērotus kustīgās fāzes sastāvus.

Darba **praktiskā nozīme** saistīta ar maleīnskābes atvasinājumu pielietojuma iespējām virsmas aktīvo vielu iegūšanā - to polimerizācijas procesā rodas stabilas emulsijas ar zemu virsmas spraigumu starp disperso fāzi un dispersijas vidi. Pateicoties šādai īpašībai, emulsijas ir spējīgas veidot pret apkārtējās vides iedarbību noturīgus lateksus un gala rezultātā paaugstina no polimēriem iegūto izstrādājumu kvalitāti.

Hromatogrāfiskie pētījumi šo savienojumu analīzē iezīmē sorbcijas likumsakarību

sistematizāciju daudzkomponentu sistēmās, kas virzīta uz praktisku tās pielietojumu, risinot ekoloģiskas un tehnoloģiskas problēmas. Īpaši nozīmīgi tas ir pirmo reizi sintezētu savienojumu sorbcijas raksturošanai un identitātes apstiprināšanai, jo nodrošina pāreju no empīriskās pieejas apstākļu izvēlē uz likumsakarību izmantošanu, radot pamatu bezstandarta kvalitatīvai analīzei.

Disertācijas saturu veido ievads, literatūras apskats, eksperimentālā daļa, rezultāti un to izvērtējums, literatūras saraksts un pielikumi.

Literatūras apskatā izklāstītas virsmas aktīvo vielu noteikšanas metodes ar tiešās un apgrieztās fāzes, kā arī jonapmaiņas AEŠH apstākļiem. Aprakstīti likumsakarības pētījumi starp analizējamo savienojumu sorbciju, to struktūru un fizikāli-ķīmiskajām īpašībām.

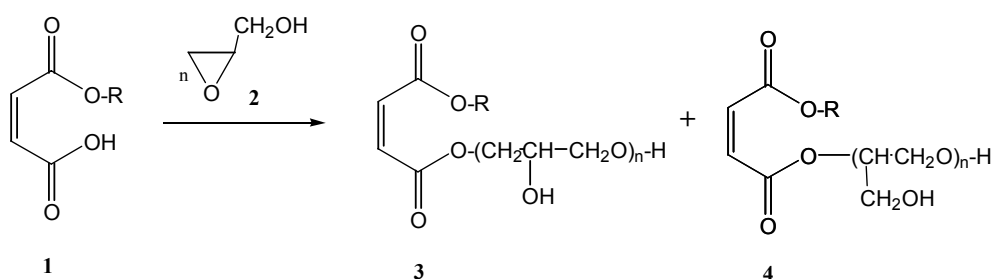
Eksperimentālajā daļā aprakstīta izmantotā aparatūra, hromatogrāfisko mērījumu metodika, aprēķinos lietotās izteiksmes un modeļu vienādojumi.

Rezultātu daļā izvērtēta vairāku sorbcijas sistēmu piemērotība maleīnskābes atvasinājumu kvalitatīvai analīzei, kā arī sniegts sorbcijas raksturlielumu un pētīto sistēmu efektivitātes novērtējums pret pētītajiem savienojumiem.

REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

1. Meleīnskābes diesteru atvasinājumu hromatogrāfija

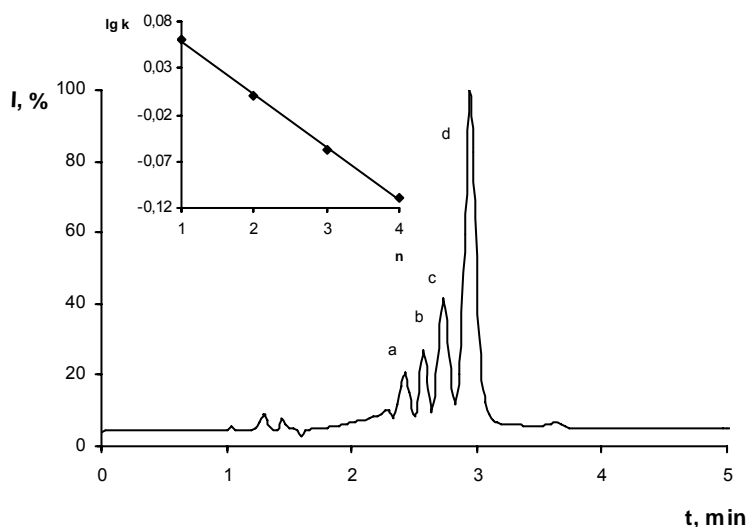
Maleīnskābes hemiestera un glicidola sakausēšanas reakcijā iegūts alkil(politrihidroksipropil)maleātu maisījumu. Iegūto kompozīciju veido savienojumi ar hidrofobu aizvietotāju un atšķirīgu hidrofilo daļu – 2,3-dihidroksipropil grupu vai poli(2-hidroksipropiloksi) grupām (**3**) un 1,3-dihidroksiprop-2-il grupu vai poli(1-hidroksimetiletiloksi) grupām (**4**) (1. att.).



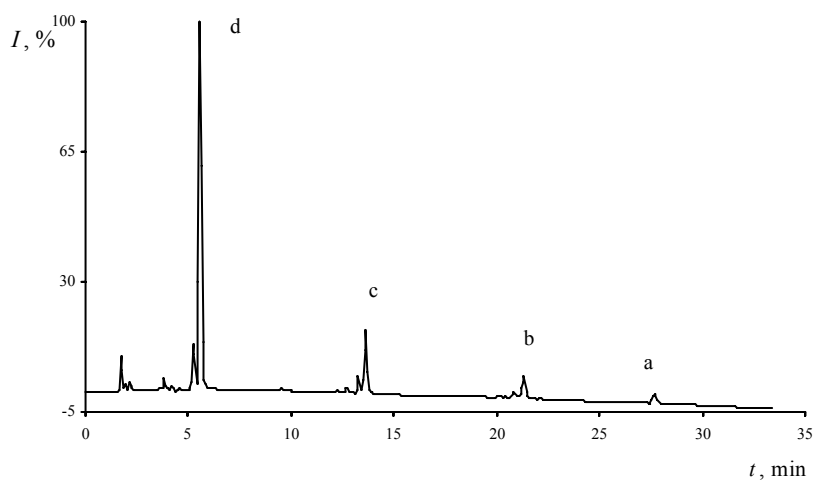
1. att. Alkil(politrihidroksipropil)maleātu (**3,4**) veidošanās un to struktūrformulas. $R = C_{12}H_{25}$; $R = C_{16}H_{33}$; $R = C_{18}H_{37}$; $n = 1-4$.

Analīzes veicot AEŠH apgrieztās fāzes (AF) apstākļos, savienojumu rindā, kuras locekļi atšķiras ar nemainīgu struktūras elementu skaitu, novēro lineāru sakarību starp parametru $\lg k$ un šo struktūras elementu skaitu. Pētītajā alkil(politrihidroksipropil)maleātu rindā šāda sakarība tika atrasta, apstiprinot maisījuma komponentu piederību noteiktai oligomēru rindai. Konstatēts, ka, par kustīgo fāzi izmantojot metanolu, oligomaleātu rinda no kolonnas izdalās pievienoto etoksipropilgrupu skaita samazināšanās secībā, sākot ar $n = 4$ (vislielākais –OH grupu skaits) un beidzot ar $n = 1$ (2. att.).

AEŠH AF sistēmā oligomēru izšķiršanas vērtība R_S ir ap 1,0. Oligomēru pilnīga atdalīšana ($R_S > 1,5$) panākta ar tiešās fāzes sorbentu, par kustīgo fāzi lietojot propan-2-ola/dietilētera/n-heksāna šķīdumu (3. att.).



2. att. Heksadecil(polihidroksipropil)maleāta oligomēru (3+4) hromatogramma, kas iegūta apgrieztās fāzes apstākļos, par kustīgo fāzi izmantojot metanolu, bet par nekustīgo - Zorbax SB-C18. Joslu izdalīšanas secība atbilst pievienoto 2-hidroksipropil grupu skaita samazinājumam: $n = 4$ (a), $n = 3$ (b), $n = 2$ (c), $n = 1$ (d).

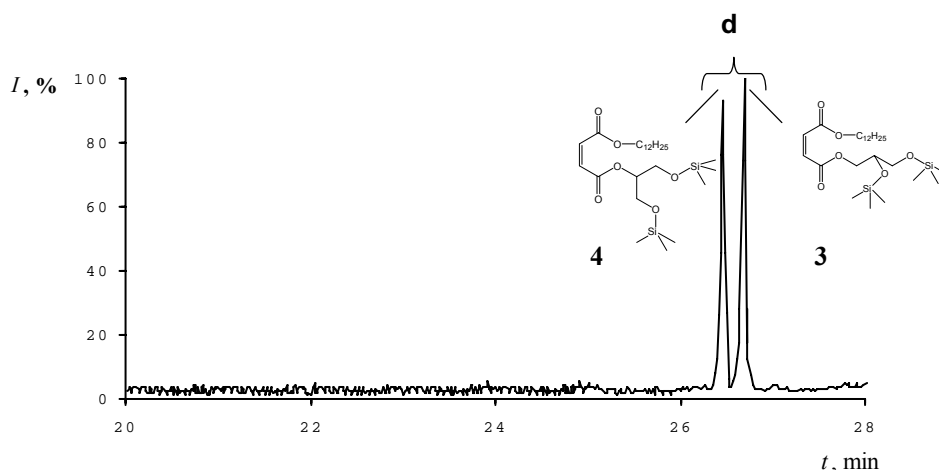


3. att. Dodecil(polihidroksipropil)maleātu (3 + 4) hromatogramma, kas iegūta tiešās fāzes apstākļos ar Zorbax RX-SIL, par kustīgo fāzi lietojot 2-propanola/n-heksāna/dietilētera šķidumu 40 min gradienta 5/35/60 \rightarrow 40/0/60 apstākļos. Joslu izdalīšanas secība atbilst pievienoto 2-hidroksipropil grupu skaitam $n=1$ (d), $n=2$ (c), $n=3$ (b), $n=4$ (a) pētītajos oligomēros.

Izvēlētajos adsorbcijas apstākļos, savienojumi, izdalās to polaritātes pieauguma secībā ar maksimālo izdalīšanas laiku tetramēriem ($n = 4$), pie kam oligomēri ar augstāku hidroksipropiloksigrupu skaitu par $n = 4$ netika konstatēti.

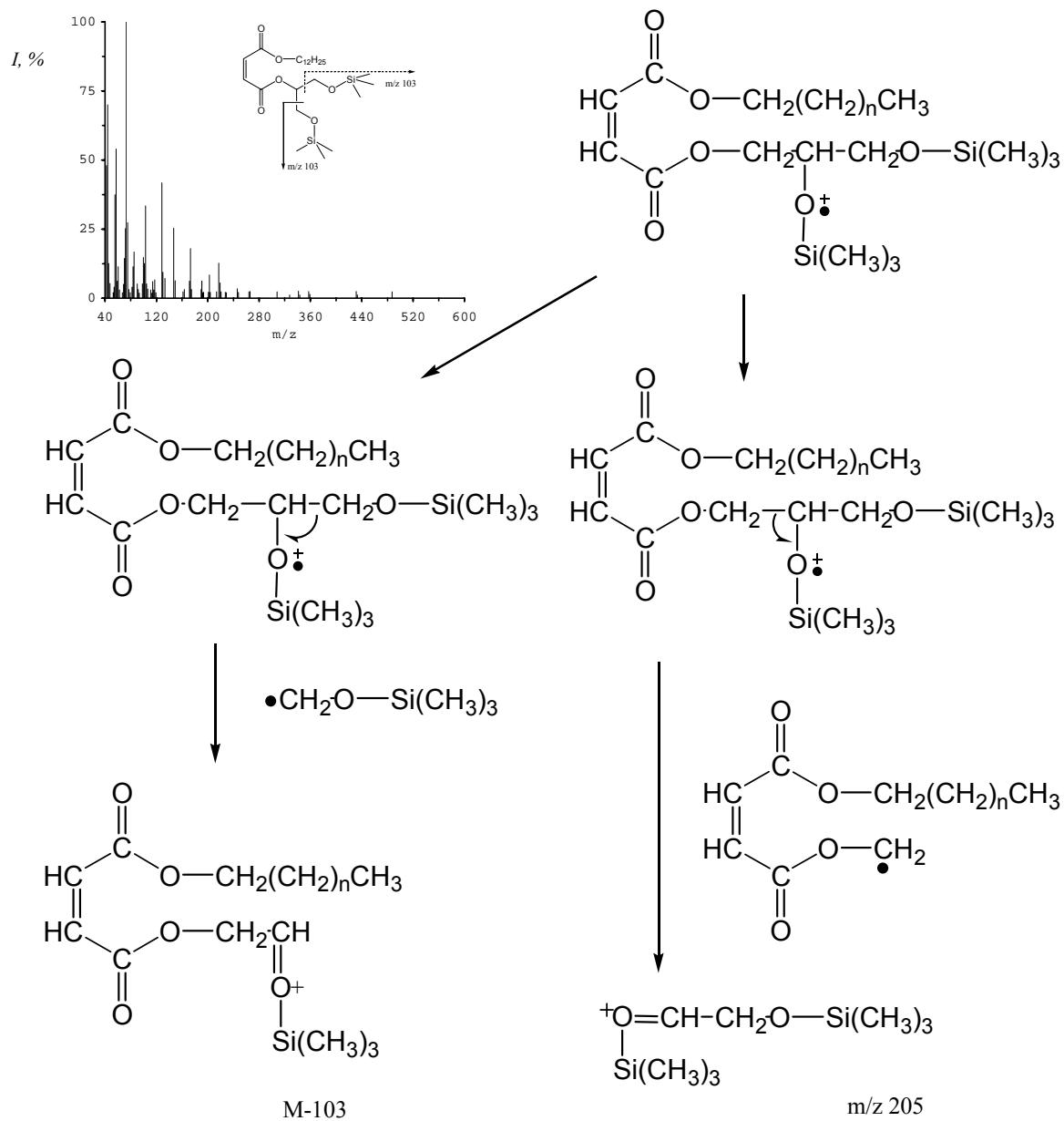
Veiktais pētījums parāda, ka atrastie analīzes apstākļi piemēroti oligomēru un to homologu analīzēm, kuros homologiskās pakāpe $n \leq 4$. Katra homologa saturs kompozīcijā aprēķināts ar joslu augstuma normalizācijas metodi. Alkil(politrihidroksipropil)maleātu maisījums satur aptuveni 68% monomēru, 12% dimēru, 5% trimēru un 1% tetramēru.

Lai gūtu papildu apstiprinājumu iegūto savienojumu uzbūvei, no reakcijas maisījuma tika preparatīvi izdalīti atsevišķi homologi TF AEŠH apstākļos un pārvērsti atbilstošos trimetilsilil- atvasinājumos (TMS). Ar augstas izšķiršanas kapilāro kolonnu *DB-5MS* atdalītām vielām (skat. 4. att.) atbilstošie masspektri apstiprināja sagaidāmo oligomaleātu uzbūvi. Masspektros novērotās *M-15* un *M-103* līnijas norādīja uz maleīnskābes diesteru TMS atvasinājumu molekulārā jona masu (5. att.)



4. att. Heksadecil(1,3-dihidroksi)propil (4) un heksadecil(2,3-dihidroksi)propil (3) maleātu TMS atvasinājumu maisījuma (d) (3. att.) hromatogramma, kas iegūta ar augstas izšķiršanas kapilāro kolonnu *DB-5MS*.

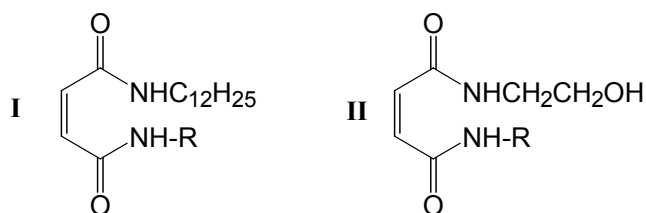
Masspektu līnijas norāda, ka jonu veidošanās notiek, lādiņam rodoties uz ar TMS saistītajiem skābekļa atomiem un nevis tiem skābekļa atomiem, kas atrodas karboksilgrupās (5. att.).



5. att. TMS atvasinājuma masspektrs un iespējamie jonu ar m/z (M-103) un m/z 205 veidošanās ceļi.

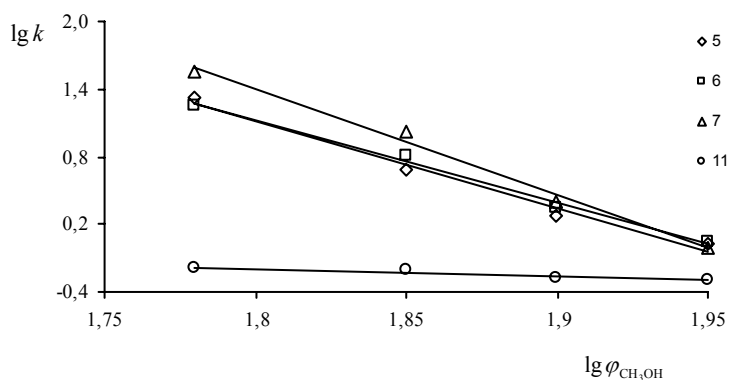
2. Maleīnskābes diamīdu atvasinājumu analīze un sorbcijas pētījumi AF apstākļos

Maleīnskābes diamīdu (6. att.) sorbcijas parametri noteikti, izmantojot vairākus ar oktadecilgrupām hidrofobizētus silikagela sorbentus un metanolu, acetonitrilu un tetrahidrofurānu saturošas kustīgās fāzes.

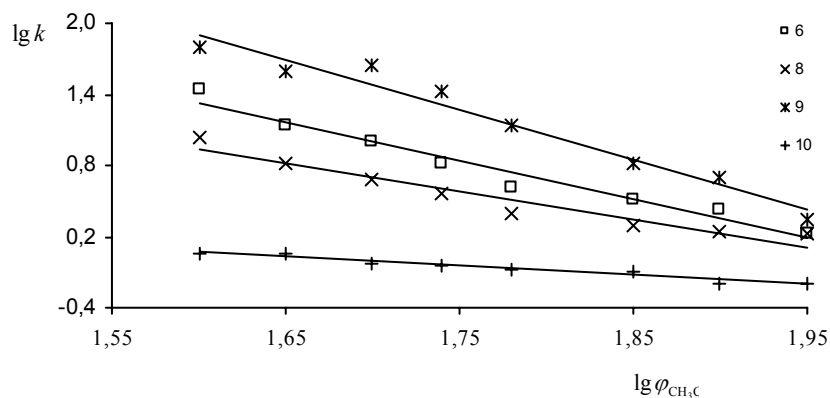


6. att. Maleīnskābes diamīdu atvasinājumi. **I**: R $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**5**); $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**6**); $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**7**); $-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ (**8**); $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**9**); **II**: R $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (**10**); $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (**11**).

Konstatēts, ka šo savienojumu optimālai ($1 < k < 10$) hromatogrāfiskai izdalīšanai jālieto kustīgās fāzes ar augstu organiskā modifikatora saturu. Novērots, ka optimālas savienojumu k vērtības izdodas sasniegt ar 70–80% metanola ūdens šķīdumiem kustīgajā fāzē (7. att.). Samazinot metanola saturu eluentā līdz 40 – 50 %, k vērtības ievērojami pieaug, kas apgrūtina maleīnskābes diamīdu analīzi. Kustīgās fāzes stiprums minēto vielu analīzē ar 60 – 70% CH_3OH atbilst aptuveni 50 – 60% CH_3CN ūdens šķīdumiem (8. att.).



7. att. Maleīnskābes diamīdu atvasinājumu kapacitātes faktora ($\lg k$) vērtību atkarība no metanola satura ($\lg \varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$) kustīgajā fāzē. Maleīnskābes dodecildiamīds: **5** – 2-hidroksietil, **6** – 2-(2'-hidroksietoksi)etil, **7** – 2-metoksietil; maleīnskābes 2-hidroksietildiamīds: **11** – ort-butil.



8. att. Maleīnskābes diamīdu kapacitātes ($\lg k$) faktora atkarība no acetonitrila satura ($\lg \varphi_{\text{CH}_3\text{CN}}$) kustīgajā fāzē. Maleīnskābes dodecildiamīds: **6** – 2-(2'-hidroksietoksi)etil, **8** – tris(hidroksimetil)metil, **9** – benzil; maleīnskābes 2-hidroksietildiamīds; **10** – para-hlorfenil.

Analizēto maleīnskābes diamīdu izdalīšanas faktoru k vērtības ir atšķirīgas, lietojot dažādu marķu apgrieztās fāzes sorbentus. Augstākas k vērtības par sorbentiem *Nucleosil 100-5 C18* un *Nova-Pak C18* iegūtas ar sorbentu *Zorbax C18*, acetonitrils/ūdens un metanols/ūdens sistēmās. Savienojumu k vērtības ir ievērojami mazākas sistēmā, par organisko modifikatoru lietojot metanolu. Tas, iespējams, ir saistīts ar atšķirīgo dažādu sorbentu selektivitāti pret atdalāmajām vielām, ko nosaka ar silikagelu saistītās organiskās daļas saturs un brīvo silanolgrupu koncentrācija.

Kolonnu teorētisko šķīvju skaits N_{teor} pret pētītajiem maleīnskābes diamīdiem liecina par organisko modifikatoru ietekmi uz pētīto sistēmu efektivitāti. Augstāki efektivitātes rādītāji novēroti maleīnskābes diamīdiem, ja kustīgās fāzes sastāvā izmantots acetonitrils.

Noteiktā maleīnskābes diamīdu izdalīšanas faktoru atkarība no tetrahidrofurāna satura kustīgajā fāzē, rāda, ka šī organiskā piedeva eluentā nav piemērota šo vielu analīzei.

Visiem lietotajiem eluentu sastāviem vismazākās k vērtības ir diamīdiem, kuru sastāvā polāro grupu skaits pārsniedz mazpolāro (hidrofobo) aizvietotāju skaitu.

Pārbaudīts sorbātu hidrofobo un hidrofilo īpašību ieguldījums izdalīšanas parametru lielumos, izmantojot Rekerā hidrofobitātes konstanšu aditivitātes, hidrofobi-lipofilās bilances un hidrofobitāti raksturojoša kritērija izteiksmes. Noteikts, ka neveidojas stingri korelatīva sakarība starp izdalīšanas faktora un hidrofobitāti raksturojošiem lielumiem.

Aplūkojot adsorbciju kā kvaziķīmisku un apgriezenisku apmaiņas procesu, savienojumu izdalīšana aprakstīta ar Laņina vienādojumu:

$$\frac{1}{k} = \left(\frac{1}{\Phi K_S} \right) \cdot \left(1 + \frac{K_{SM} M_m}{L} \right) \cdot \left[1 + (K_M - 1) M_m - \frac{K_{SM} S_m M_m}{L^2} - \frac{K_{MM} M_m (1 - L^2)}{L^2} \right], \quad (1)$$

kur K_S – sorbāta molekulu sorbcijas kvaziķīmiskā līdzsvara konstante; K_M – modifikatora sorbcijas līdzsvara konstante; K_{SM} – sorbāta un modifikatora asociācijas līdzsvara konstante šķīdumā; K_{MM} – modifikatora pašasociācijas līdzsvara konstante; S_m , L , M_m – sorbāta, ūdens un modifikatora mola daļas kustīgajā fāzē; Φ – tilpuma attiecība starp kustīgo un nekustīgo fāzēm (apgrieztās fāzes sorbentu īpašībām tiek pieņemta par 0,3).

Novirzes no lineārās sakarības liecina par specifisko un nespecifisko sorbāta un kustīgās fāzes molekulu mijiedarbības samērojamību ar nespecifisko sorbāta molekulu mijiedarbību ar hidrofobo nekustīgās fāzes virsmu. Pētīto savienojumu izdalīšanas faktoru korelācijas analīzes dati liecina, ka nelineāra sakarība starp $1/k$ un N (modifikatora mola daļa) izskaidrojama ar to, ka bez sorbātu (S) un modifikatora (M) adsorbcijas–desorbcijas kvaziķīmiskajos procesos (K_S , K_M) monomolekulārajā sorbcijas slānī, iespējama asociātu veidošanās starp sorbāta un modifikatora molekulām (S-M), ko raksturo K_{SM} vērtības.

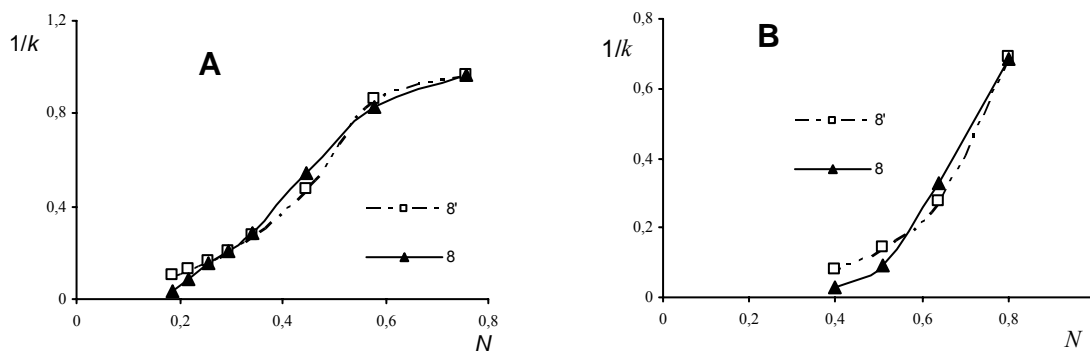
Modifikatora un ūdens savstarpējā mijiedarbība būtiski palielina hidrofobā efekta ieguldījumu, kas atspoguļojas sorbāta sorbcijas konstantes K_S skaitliskajās vērtībās (1. tab.). Pētītajās sistēmās modifikatoru molekulu pašasociācija K_{MM} ir neievērojama.

Garo virkņu maleīnskābes atvasinājumu solvatācijas konstante K_{SM} ūdens/metanola sistēmā ir ievērojami augstāka par vērtībām ūdens/acetoneitrils sistēmā. Novērotais iezīmē strauju sakarības $1/k$ - N kāpumu (9. att. **B**). Augstās metanola koncentrācijās maleīnskābes atvasinājumu mijiedarbība ar kustīgo fāzi palielinās, un to sorbcija ūdens/metanola sistēmā kļūst vājāka par novēroto ūdens/acetoneitrila sistēmā (9. att. **A**). Ņemot vērā mijiedarbības, kas izraisa šķīdumā asociātu veidošanos, vienādojums (1) labi apraksta nelineāru sakarību eksperimentāliem punktiem, par modifikatoru izmantojot CH_3CN un CH_3OH .

1. tabula

Kvaziķīmisko līdzsvara konstanšu vērtības pie dažādām kustīgo fāžu acetonitrils/ūdens un metanols/ūdens attiecībām

Sorbāts	K_M	K_{MM}	K_{SM}	K_S	$1/k$	K_M	K_{MM}	K_{SM}	K_S	$1/k$
	Acetonitrils/ūdens					Metanols/ūdens				
5	51	0,95	0,090	260	0,36	420	5,0	290	$8,9 \cdot 10^5$	0,52
6	73	0,99	0,34	490	0,38	400	3,9	260	$8,9 \cdot 10^5$	0,46
7	3,2	0,01	37	850	0,37	800	0,00	100	$8,9 \cdot 10^5$	0,40
8	75	2,2	0,17	260	0,58	52	0,57	0,80	$1,0 \cdot 10^3$	0,24
9	10	0,16	5,6	800	0,11	17	0,37	15	$5,0 \cdot 10^3$	0,22
10	0,78	0,0	0,83	3,8	1,4	120	2,1	0,26	280	1,2
11	0,56	0,0	0,35	2,4	1,5	170	3,9	0,29	240	1,8

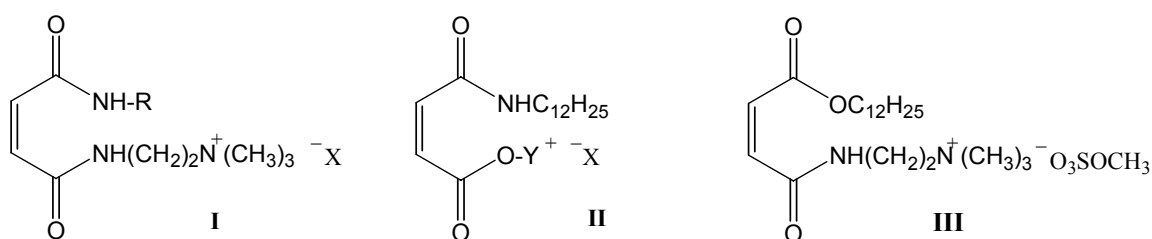


9. att. *cis-N-Dodecil-N'-(2-hidroksimetil-1,3-dihidroksiprop-2-il)butēndiamīda (8)* izdalīšanas faktoram apgriezto vērtību $1/k$ atkarība no: **A** – acetonitrila mola daļas; **B** – metanola mola daļas (**8** – eksperimentālā sakarība, **8'** – aprēķinātā sakarība).

3. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četraizvietotā amonija grupām

sorbcija AF apstākļos ar jonogēnu kustīgo fāzi

Izpētīta vairāku četrreizvietoto amonija sāļu (10. att.) sorbcija sistēmā oktadecilsilikagels/metanols/fosfāta buferšķīdums. Pētīto savienojumu izdalīšanas faktoru vērtības rāda, ka izpētes objektu hromatogrāfiska izdalīšana iespējama ar eluentiem, kuros organiskās piedevas daļa pārsniedz 70 % . Iespējams, ka to nosaka hidrofobās alkilgrupas pētītajos maleīnskābes atvasinājumos.

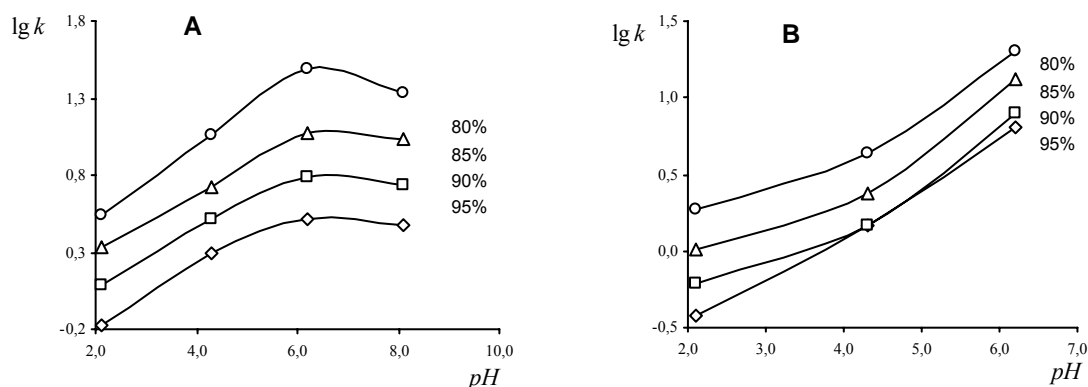


10. att. Maleīnskābes četrreizvietotā amonija atvasinājumi. **I:** $X = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$, $R = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (**12**) $X = \text{CH}_3\text{OSO}_3$, $R = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (**12a**); $X = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$, $R = \text{C}_6\text{H}_5$ (**13**); **II:** $X = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$, $Y = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ (**14**); $X = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$, $Y = (\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ (**15**); **III:** (**16**).

Novērots, ka, palielinot organiskās modifikatora tilpuma daļu eluentā, izdalīšanas faktora vērtības k samazinās visiem pētītajiem maleīnskābes atvasinājumiem. Izdalīšanas faktora atkarība no metanola koncentrācijas $\lg \varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ir gandrīz lineāra - 0,990 – 0,999 visā izpētītajā pH intervālā. Izdalīšanas faktoros jūtami ietekmē arī pH – to vērtības palielinās, eluentam mainoties no skāba uz bāzisku (11. att.).

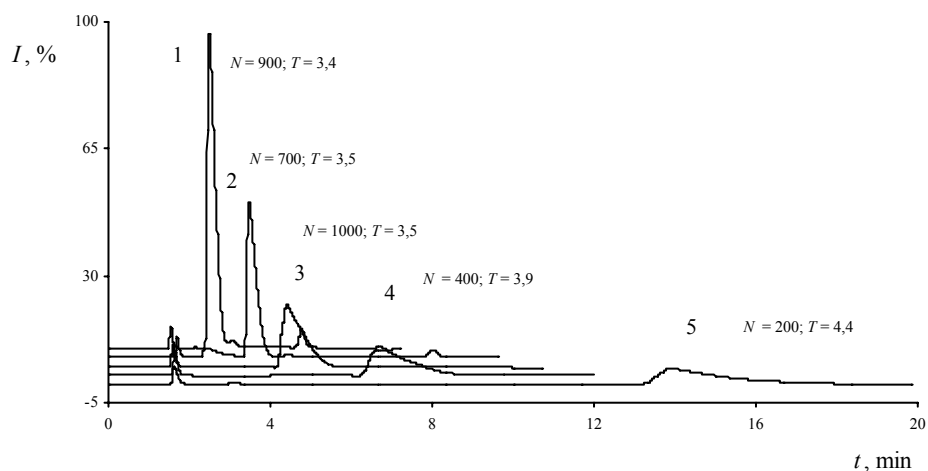
Kolonnas efektivitāte N_{teor} pret pētītajiem maleīnskābes atvasinājumiem ir 200-1500 teorētisko šķīvju, ja kolonnas izmēri ir $4,6 \times 150 \text{ mm}$, un ir ievērojami atkarīga no kustīgās fāzes sastāva – to būtiski ietekmē metanola tilpumsdaļa un ūdens fāzes pH (12. att.).

Izmērītās asimetrijas faktoru vērtības ir 2,8 – 5,3 robežās, kas norāda uz starpmolekulāro iedarbību dažādību, realizējoties sorbcijas procesam. Bez hidrofobajām iedarbībām, iespējams, notiek –NH– grupu iesaistīšanās ūdeņraža saišu veidošanā ar sorbenta virsmas skābajām silanolgrupām. Palielinoties vides bāziskumam, šis ieguldījums pieaug, kas ir īpaši izteikts pie pH = 6,2.



11. att. Izdalīšanas faktora $\lg k$ atkarība no kustīgās fāzes pH lietojot dažādas metanola koncentrācijas: **A** – dodecil- N -[2-(N',N',N' -trimetilamonio)etil]maleamāta metilsulfātam (**16**), **B** – [2-(N,N,N -trimetilamonio)etil]- N' -dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonātam (**15**).

Maleīnskābes atvasinājumu C=O grupas un dažādie virsmas silanoli var veidot atšķirīgas enerģijas ūdeņraža saites, kas var sniegt noteiktu ieguldījumu mijiedarbību dažādībā un joslu asimetrijas lielumā. To palielināšanā nav izslēgtas arī četraizvietotā N^+ un $Si-O^-$ mijiedarbības.



12. att. Maleīnskābes četraizvietotā amidestera hromatogramma iegūta ar dažādām metanola koncentrācijām. {2-[2'-(N,N,N -trimetilamonio)etoksi]etil}- N' -dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāts (**14**): 1 – 95%; 2 – 90%; 3 – 85%; 4 – 80%; 5 – 75%. Kolonna ZORBAX SB-C18 (4.6×150 mm), par kustīgo fāzi izmantots CH_3OH un tā 0,01 M KH_2PO_4 ūdens šķīdumi (pH =2,1).

Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četraizvietotā amonija grupām sorbcijas raksturošanai apgrieztās fāzes apstākļiem izmantots Levina piedāvātais modelis, kas atšķirībā no Sočevinska vienādojuma ietver abu kustīgās fāzes komponentu ietekmi. Šajā modelī absorbcija aplūkota kā līdzsvars starp molekulām šķīdumā un uz atsevišķiem adsorbcijas centriem uz sorbenta virsmas. Pieņemot, ka adsorbcijas centru koncentrācija nemainās, mainoties kustīgās fāzes sastāvam, apstākļos, kad aktīvie komponenti pilnībā tos solvatējuši, vienotā adsorbcijas centra modeli apraksta vienādojums:

$$\lg k = a_0 + a_1 \lg \varphi_1 + a_2 \lg \varphi_2, \quad (2)$$

kur φ_1 un φ_2 – kustīgās fāzes komponentu tilpuma daļas kustīgajā fāzē;

a_0 , a_1 un a_2 – vienādojuma koeficienti.

Vienādojuma koeficientu aprēķināšanai izmantotas eksperimentāli noteiktās izdalīšanas faktoru vērtības pie dažāda kustīgās fāzes ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$) sastāva φ un dažādām buferšķīduma pH vērtībām.

Vienādojuma koeficients a_2 atspoguļo tiešās fāzes mehānisma ieguldījumu (aktīvais komponents – ūdens). Napolāriem sorbātiem tā vērtības ir tuvas nullei, bet, sorbātiem ar polārām grupām, a_2 kļūst atšķirīgs no nulles un salīdzināms ar a_1 . Aprēķinātās koeficienta a_2 vērtības pētītajiem savienojumiem relatīvi maz atšķiras no nulles, kas liecina par polāro grupu vāju iesaistīšanos sorbcijas procesā (2. tab.). No tā var secināt, ka savienojumu sorbciju, galvenokārt, nosaka to sastāvā esošās hidroforbās grupas.

Iekļaujot regresijas vienādojumā ne tikai metanola, bet arī ūdens tilpuma daļas, līdztekus korelācijas koeficientu vērtību pieaugumam, palielinās arī F faktora vērtības. Veicot interpolāciju, ar sakarības (2) palīdzību iespējams noteikt savienojumu izdalīšanas faktora vērtības pie jebkuras modifikatora koncentrācijas.

Sorbcijas mehānismu raksturojošie koeficienti AF apstākļos aprēķināti ar Levina (A) un Sočevinska (B) vienādojumiem, par kustīgo fāzi izmantojot metanola/ūdens šķīdumus (pH=4,3), bet par nekustīgo Zorbax SB-C18

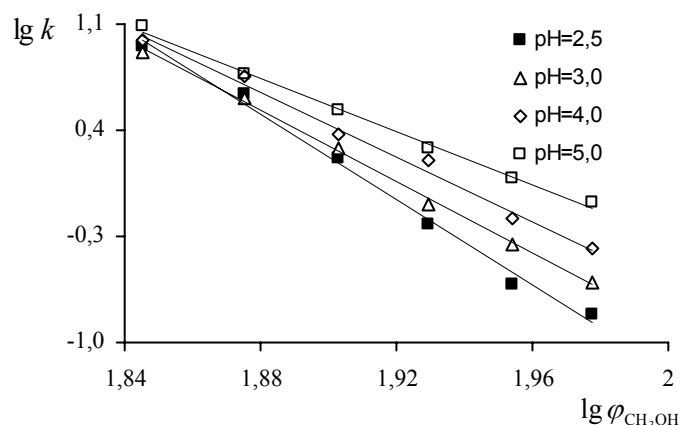
Sorbāts	A					B			
	$\lg k = a_0 + a_1 \lg \varphi_1 + a_2 \lg \varphi_2$					$\lg k = a_0 + a_1 \lg \varphi_1$			
	$-a_0$	$-a_1$	$-a_2$	r	F	a_0	$-a_1$	r	F
12	1,3	13	0,94	0,996	664	-0,080	7,7	0,953	80
12a	1,3	13	0,94	0,996	664	-0,080	7,7	0,953	80
14	0,57	9,2	0,35	0,976	114	-0,16	8,3	0,965	109
15	1,1	12	0,75	0,985	126	0,05	6,7	0,956	88
16	0,46	13	0,36	0,997	560	0,040	11	0,993	438

4. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četraizvietotā amonija grupām sorbcija AF jonu pāru veidošanās apstākļos

Jonu pāru AEŠH apstākļos izpētīta izdalīšanas faktoru atkarība no metanola koncentrācijas eluentā un pH. Par jonu pāri veidojošo reaģentu lietots nātrija heksānsulfonāts.

Savienojumu izdalīšanai nepieciešams augsts organiskās daļas saturs kustīgajā fāzē. Palielinot organiskās piedevas tilpuma daļu eluentā, izdalīšanas faktora vērtības samazinās visiem pētītajiem maleīnskābes atvasinājumiem. Maleīnskābes atvasinājumu izdalīšanas faktoru atkarība no metanola satura kustīgajā fāzē veido lineāru sakarību ($r = 0,990 - 0,999$) starp $\lg k$ un $\lg \varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (13. att.). No sakarības izriet, ka palielinot eluenta pH vērtību no 2,1 līdz 5,0, sorbcija uz modificētās sorbenta virsmas norisinās vājāk. Pievienojot jonu pāru reaģentu kustīgai fāzei, izdalīšanas faktoru vērtības ir vidēji par 10 % lielākas.

No izpētītajām sistēmām augstāko efektivitāti pret analizētajiem savienojumiem izdevās sasniegt, izmantojot jonu pāru sistēmas. Analizējamo savienojumu optimālai izdalīšanai ($1 < k < 10$) var lietot kustīgās fāzes ar 80% metanola šķīdumu.



13. att. Dodecil-N-[2-(N', N',N'-trimetilamonio)etil]maleamāta metilsulfāta (**16**) lg k atkarība no $\lg \varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$, kas iegūta ar dažādām eluenta pH vērtībām.

Lai raksturotu hromatogrāfiskās sistēmas brīvās enerģijas maiņu, pārejot savienojumam no sistēmas ar pH = 2,1 sistēmā ar pH = 5,0 jonu pāru apstākļos, tika aprēķinātas Gibbsa enerģijas izmaiņas $\Delta(\Delta G)$ vērtības:

$$-\Delta(\Delta G)_{IP} = RT \ln \frac{k_{pH=5,0}}{k_{pH=2,1}}, \quad (3)$$

kur $k_{pH=5,0}$ un $k_{pH=2,1}$ izdalīšanas faktoru vērtības jonu pāru sistēmās attiecīgi ar pH = 5,0 un pH = 2,1.

Iegūtās vērtības raksturo sorbcijas brīvās enerģijas starpību, lietojot atšķirīga sastāva kustīgo fāzi (3. tab.). Pozitīvās sorbcijas brīvās enerģijas izmaiņas vērtības norāda, ka izmantotajā metanola koncentrāciju intervālā maleīnskābes N'-dodecil-[2-(N'',N'',N''-trimetilamonio)etil]diamīda 4-metilbenzolsulfonāts (**12**) un dodecil-N-[2-(N',N',N'-trimetilamonio)etil]maleamāta metilsulfāts (**16**), salīdzinājumā ar pārējiem savienojumiem, patērē mazāk iekšējās enerģijas sorbcijas realizēšanai. Maleīnskābes amīdesteru {2-[2'-(N, N, N-trimetilamonio)etoksi]etil}-N'-dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāta (**14**) un [2-(N, N, N-trimetilamonio)etil]-N'-dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāta (**15**) gadījumā savienojuma adsorbcijas enerģija pārsniedz iespējamus entropijas zudumus ($|\Delta H_{ads}| > |T\Delta S_{ads}|$ pie pH 5,0 un, kad $\Delta H_{ads} < 0$, tad $\Delta G_{ads} < 0$). Šajā gadījumā savienojumi, pārejot no kustīgās fāzes ar pH = 5,0 uz pH = 2,1, būtiski maina sorbcijas spēju, izdaloties no

kolonnas vēlāk. Kustīgās fāzes īpašības izpaužas arī apstākļi, ka sorbcijas enerģija kļūst zemāka, palielinot metanola saturu kustīgajā fāzē.

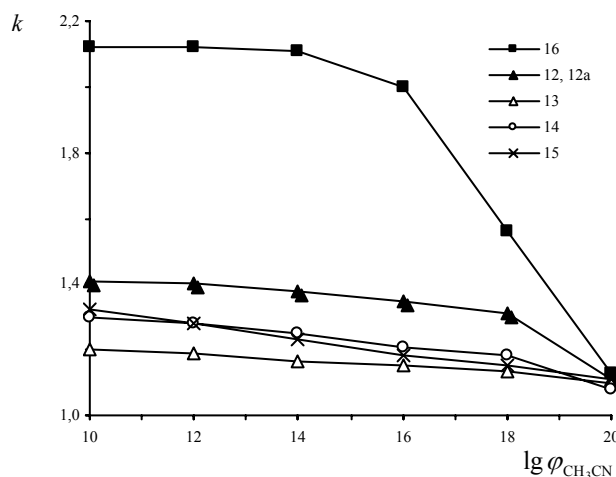
3. tabula

Pētīto savienojumu $\Delta(\Delta G)$ (kJ/mol) vērtības, kas ir iegūtas AF AEŠH apstākļos ar jonu pāru reaģenta klātbūtni

Sorbāts	$\varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$, tilp. %					
	95	90	85	80	75	70
12	3,0	2,5	1,8	1,7	1,3	0,7
16	4,8	3,7	3,1	2,5	2,1	2,0
15	- 2,4	- 1,8	- 1,7	- 1,8	- 2,0	- 1,5
14	- 2,2	- 2,1	- 1,9	- 1,8	- 2,2	- 1,8

5. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četraizvietotā amonija grupām sorbcija AEŠH katjonapmaiņas apstākļos

Izvērtējot kustīgās fāzes satura izmaiņas, novērots, ka acetonitrils būtiski samazina savienojumu izdalīšanas laikus un joslu asimetrijas rādītājus, ja par kustīgo fāzi lieto acetonitrila/citrāta buferšķīdumu maisījumus. Savienojumu izdalīšanas laiki, palielinot acetonitrila koncentrāciju, samazinās nelineāri ($r = 0,57 - 0,97$). Pie 20% CH_3CN , savienojumi izdalās tuvu novietotu, relatīvi simetrisku joslu veidā. Palielinot eluenta pH, palielinās izdalīšanas faktoru k vērtības, ja pārējo komponentu sastāvs nemainās. Pārbaudītajā pH vērtību intervālā augstākās k vērtības novērotas ar $\text{pH} = 5,5$, kas skaidrojams ar jonapmaiņas pieaugošo ieguldījumu sorbcijas procesā. Domājams, ka augstākas k vērtības uzrāda bāziskākie no maleīnskābes četraizvietotā amonija sāļiem.



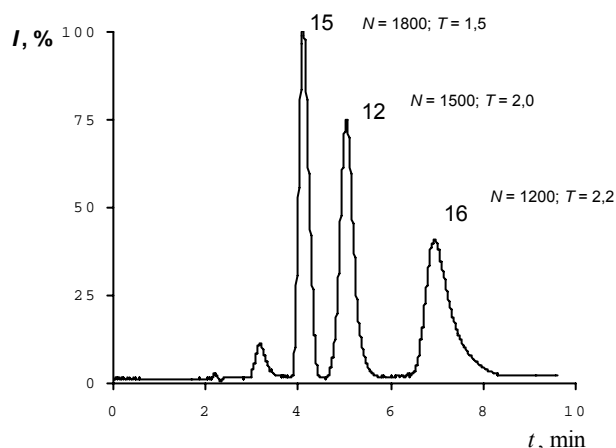
14. att. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četraizvietotā amonija grupām (12-16) izdalīšanas faktora k atkarība no organiskā modifikatora koncentrācijas, par kustīgo fāzi izmantojot $\text{CH}_3\text{CN}/10 \text{ mM Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ šķīdumu ($\text{pH} = 4,0$).

Apstākļos, pie kuriem joniskās karboksilgrupas (COO^-) sorbenta matricā atrodas daļēji jonizētā stāvoklī, novērots zems jonapmaiņas ieguldījums praktiski visiem savienojumiem, izņemot dodecil-N-[2-(N',N',N'-trimetilamonio)etil]maleamāta metilsulfātu (**16**) (14. att.). Buferšķīdumus saturošu eluentu lietošana ar $\text{pH} > 5,0$ nav piemērota, jo šādos apstākļos savienojumu joslas izdalās vēlu ($k > 10$) un ir asimetriskas. Šos nevēlamos efektus iespējams samazināt, ja palielina buferšķīduma un organiskā modifikatora koncentrāciju kustīgajā fāzē. Tomēr, palielinot acetonitrila koncentrāciju līdz 20%, samazinās izdalīšanas laiki katjonās dabas maleīnskābes atvasinājumiem.

Atdalīšanas selektivitāti būtiski ietekmē atšķirības savienojumu hidrofobitātē. Dodecilgrupas aizstāšana pret benzilgrupu samazina k pie visām pētītajām pH vērtībām, kā rezultātā selektivitāte maleīnskābes N'-dodecil-[2-(N'',N'',N''-trimetilamonio)etil] diamīda 4-metilbenzolsulfonāta (**12**) un maleīnskābes N'-benzil-[2-(N'',N'',N''-trimetilamonio)etil]diamīda 4-metil- benzolsulfonāta (**13**) pārim ir lielāka par 2.

Kolonnas CM300 ($6 \mu\text{m}$, $100 \times 4,6 \text{ mm}$) efektivitāte pret pētītajiem savienojumiem ir 200 – 2900 teorētisko šķīvju robežās un ir atkarīga no kustīgās fāzes sastāva. (15. att.).

Joslu asimetrijas faktoru vērtības T ir robežās starp 1,1 – 3,8. Palielinoties kustīgās fāzes pH, novērota to samazināšanās.



15. att. Maleīnskābes četrreizvietotā amonija sāļu (12, 15 un 16) hromatograma, kas iegūta ar CM300 (6 μm , 100 \times 4,6 mm), par kustīgo fāzi izmantojot 10% CH_3CN /0,001 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ šķīduma (pH =4,0).

Pētīto maleīnskābes atvasinājumu hromatogrāfijā par piemērotāko jāatzīst AF jonu pāru metodi, kuru lietojot, iegūst simetriskākas joslas un augstāku efektivitāti salīdzinājumā ar jonu apmaiņas metodi.

SECINĀJUMI

1. Alkil(politrihidroksipropil)maleātu homologus, kas veidojas reakcijā starp 1,2-epoksiropān-1-olu (glicidolu) un alkilbutēndioātiem (alkilmaleātiem), var pilnīgi atdalīt adsorbcijas hromatogrāfijas apstākļos uz silikagela kā sorbenta, par kustīgo fāzi lietojot propan-2-ola/*n*-heksāna/dietilētera gradientu (5/35/60→40/0/60) 40 minūšu laikā. Izmantojot sililēšanas reakciju ar N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamīdu iespējams atdalīt alkil(poli-2-hidroksipropiloksil) maleātus no alkil(poli-1-hidroksimetiletiloksil) atvasinājumiem ar kapilāro gāzu hromatogrāfiju un identificēt tos masspektrometriski.

2. Maleīnskābes diamīdu optimāla hromatogrāfiska izdalīšana iespējama uz oktadecilsilikagela ar augstu (> 70 %) organiskā modifikatora (CH_3OH un CH_3CN) koncentrāciju kustīgajā fāzē. Sistēmas efektivitāte pret pētītajiem maleīnskābes diamīdiem ir 3000 – 20000 teor. šķ. uz kolonnas 1 metru. Līdztekus ar sorbātu un modifikatoru adsorbcijas-desorbcijas kvaziķīmiskajiem līdzsvāriem monomolekulārajā sorbcijas slānī iespējama arī asociātu veidošanās starp sorbāta un modifikatora molekulām.

3. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četraizvietotā amonija grupām hromatografiskā analīze iespējama sistēmā oktadecilsilikagels/metanols/fosfāta buferšķīdums, un to izdalīšanas faktora k vērtības pieaug, samazinoties metanola koncentrācijai kustīgajā fāzē pie visām pārbaudītajām pH vērtībām. Sistēmas efektivitāte ir atkarīga no organiskā modifikatora koncentrācijas un buferšķīduma pH. Savienojumu sorbciju galvenokārt nosaka to sastāvā esošie hidrofobās dabas aizvietotāji.

4. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četraizvietotā amonija grupām kvalitatīvai raksturošanai ir izmantojama jonu pāru hromatogrāfijas metode sistēmā oktadecilsilikagels/metanols/citrāta buferšķīdums, par jonu pārus veidojošo reaģentu izmantojot nātrija heksānsulfonātu. Šo savienojumu rindā $\lg k$ vērtība ir lineāri atkarīga no organiskā modifikatora satura kustīgajā fāzē.

5. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četraizvietotā amonija grupām hromatografiskā analīze ir iespējama ar vājā tipa karboksil grupas saturošu jonu apmaiņas sorbentu (*CM300 WAX*) un izokrātisku kustīgās fāzes sastāvu – 10-20% $\text{CH}_3\text{CN}/0,001M$ nātrija citrāts, pH intervālā 3,5 – 5,5. Jonu apmaiņas apstākļos sorbcijas raksturlielumi samazinās, palielinoties kustīgās fāzes pH un CH_3CN koncentrācijai. Izmantotajā jonapmaiņas sistēmā efektivitāte ir robežās no 2000 – 29000 teor. šķ. uz kolonnas 1 metru.

Pētījumu rezultāti publiskoti šādās publikācijās un tēžu krājumos:

1. *Kviesis J., Mekšs P., Zicmanis A., Klimenkovs I., Leicunaite J., Amelina J.* Study of maleic diamide sorption in conditions of the reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 2004, 1, 58–66.
2. *Kviesis J., Mekšs P., Zicmanis A., Leicunaite J.* Study of physicochemical regularities of maleic diamide derivative sorption in conditions of the reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 2004, 3, 258–266.
3. *Kviesis J., Katkeviča S., Mekšs P., Zicmanis A.* High-performance liquid and gas chromatography-mass spectrometry of promising surfactants – alkyl(polyglycerolyl)

- maleates. Latvijas Ķīmijas Žurnāls. 2005, 4, 364–374.
4. *Kviesis J., Mekšs P.* Katjonaktīvo maleīnskābes atvasinājumu sorbcija apgrieztās fāzes augstefektīvās šķidrumu hromatogrāfijas apstākļos, izmantojot jonogēnas kustīgās fāzes. Latvijas Ķīmijas Žurnāls. 2006, 2, 134–140.
 5. *Kviesis J., Mekšs P., Zicmanis A.* HPLC quaternary ammonium surfactants on microparticulate weak cation – exchange materials. Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 2006, 4, (pieņemta un apstiprināta publicēšanai).
 6. *Zicmanis A., Klimenkova I., Mekšs P., Kviesis J., Guyot A.* Reactions of Maleisoimides with Amines and Alcohols. In: 10th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry, Vienna, Austria, September 3-6, 2003. Vienna, 2003, p. PO-209.
 7. *Kviesis J., Katkeviča S., Zicmanis A., Mekšs P.* Identification of maleic acid 2,3-epoxyprop-1yl alkildiester by gas chromatography – massspectrometry method. International conference EcoBalt 2004, Riga, May 6-7, 2004, p. 49-50.
 8. *Kviesis J., Leicunaite J., Mekšs P.* Separation of maleic amidesters and diamides by reversed – phase high – pressure liquid chromatography. International conference EcoBalt 2005, Riga, May 5-6, 2005, p. 16-18.
 9. *Leicunaite J., Kviesis J., Mekšs P.* Ion – pair high – performance liquid chromatography of the quaternary maleic acid derivatives. International conference EcoBalt 2006, Riga, May 11-12, 2006, p. 111-112.
 10. *Kviesis J., Mekšs P., Selezņovs R.* Virsmas aktīvo vielu augstefektīvā šķidrumu hromatogrāfija. Ģeogrāfija, Ģeoloģija, Vides zinātnes, Rīga, Latvijas Universitātes 63. Zinātniskā konference 2005, 182.-184. lpp.
 11. *Leičūnaite J., Kviesis J., Začs D., Mekšs P.* Katjono virsmas aktīvo vielu hromatogrāfija jonapmaiņas apstākļos. Ģeogrāfija, Ģeoloģija, Vides zinātnes, Rīga, Latvijas Universitātes 64. Zinātniskā konference 2006, 243.-245. lpp.