

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Fizycznej

Gabriela CHOJNACKA

Korelacje pomiędzy wielkościami R_M niektórych związków aromatycznych w adsorpcyjnej i podziałowej chromatografii cienkowarstwowej

Корреляция между величинами R_M некоторых ароматических соединений в адсорбционной и распределительной тонкослойной хроматографии.

Correlation between the R_M -Values of Some Aromatics in Adsorption and Partition Thin-Layer Chromatography

Porównanie mechanizmów chromatografii adsorpcyjnej i chromatografii podziałowej wskazuje na istnienie pewnych analogii między tymi procesami [3,4]. W określonym układzie faz stacjonarnych (adsorbent - w chromatografii adsorpcyjnej oraz ciekała faza osadzona na nośniku - w chromatografii podziałowej), wynikiem tych analogii jest liniowa zależność między wielkościami R_M danej substancji w obu rodzajach chromatografii [4-6]. Zależność tę można napisać następująco:

$$R_{M_i} = a R_{M_i}^P + b \quad i = \alpha, \beta, \gamma, \dots \quad (1)$$

W równaniu powyższym R_{M_i} oraz $R_{M_i}^P$ są wielkościami R_M danej substancji uzyskanymi przy zastosowaniu jako fazy ruchomej rozpuszczalnika i odpowiednio w chromatografii adsorpcyjnej i podziałowej. Natomiast wielkości "a" i "b" są stałymi charakterystycznymi dla danej substancji w określonym układzie faz stacjonarnych.

Dotychczasowe badania wskazują na to, że wartości stałych "a" i "b" równania (1) są ściśle związane z mechanizmem adsorpcji oraz podziału poszczególnych substancji w badanych układach chromatograficznych. Stwierdzono, że stała "a" związana jest nie tyle z wielkością, co z rodzajem oddziaływań między badaną substancją i pozostałymi składnikami układów chromatograficznych. Dlatego też dla poszczególnych grup substancji (np. zasad heterocyklicznych, naftoli, naftyloamin) w tym samym układzie faz stacjonarnych stałe "a" mają na ogół bardzo zbliżone wartości. Natomiast stałe "b" różnicują poszczególne substancje, ponieważ nawet dla substancji o bardzo podobnych własnościach mają wartości zdecydowanie różne. Stwierdzono, że analiza zmian stałych "a" i "b" spowodowanych zmianą fazy stacjonarnej w jednym z porównywanych rodzajów chromatografii (przy niezmienionej fazie stacjonarnej w drugim) może dostarczyć wielu cennych danych dotyczących budowy i własności składników badanych układów, przede wszystkim zaś mechanizmu procesów chromatograficznych.

W dotychczasowych badaniach nośnikiem ciekłej fazy stacjonarnej w chromatografii podziałowej była bibuła Whatman nr 4. Mimo wieloletniego stosowania bibuły chromatograficznej jako nośnika ciekłej fazy stacjonarnej, własności jej nie zostały jednoznacznie określone [2]. Należy liczyć się z tym, że w wielu przypadkach oprócz podziału może zachodzić także adsorpcja substancji chromatografowych na bibule jak również proces wymiany jonowej. Z tego powodu mogą nasuwać się wątpliwości, czy liniowa zależność między wielkościami R_M substancji w chromatografii adsorpcyjnej i podziałowej jest rzeczywiście w znacznej mierze związana z występowaniem etapu adsorpcyjnego w procesie podziału, jak to sugerowano w poprzednich pracach [1,4-7]. Dlatego interesujący wydawał się problem, w jakim stopniu zmiana nośnika ciekłej fazy stacjonarnej wpłynie na przebieg badanych zależności.

W niniejszej pracy nośnikiem ciekłej fazy stacjonarnej

była ziemia okrzemkowa, a fazami ruchomymi - czyste rozpuszczalniki oraz roztwory dwuskładnikowe. Chodziło bowiem o stwierdzenie, czy liniowy przebieg korelacji między wielkościami R_M w chromatografii adsorpcyjnej i podziałowej występuje tylko wtedy, gdy stosowane są jednoskładnikowe fazy ruchome, czy też również wówczas, kiedy stosowane są roztwory wieloskładnikowe.

CZEŚĆ DOSWIADCZALNA

Wyznaczono wartości R_F (chromatografia adsorpcyjna) oraz R_F^P (chromatografia podziałowa) dla akrydyfy, β -naftochinolin, 8-nitrochinolin, 8-aminochinolin, chinolin, izochinolin, 1-naftyloaminy, 2-naftyloaminy oraz aniliny. Jako fazy ruchome zastosowano następujące rozpuszczalniki: dekalinę, czterochloroetylen, czterochlorek węgla, trójchloroetylen, benzen, toluen oraz ksylen, jak również roztwory dwuskładnikowe o różnych stężeniach, składające się z czterochlorku węgla i trójchloroetylenu oraz czterochlorku węgla i toluenu.

Wielkości R_F wyznaczano metodą cienkowarstwowej chromatografii adsorpcyjnej. Jako adsorbent zastosowano tlenek glinowy o powierzchni właściwej $\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ (wg BET), wyprodukowany przez firmę Woelm. Adsorbent ten nie zawierał żadnych środków wiążących, a pH jego 10% wodnej suspensji było równe 7,5. Substancje наносzono na warstwy adsorbentu o grubości 0,3 mm, aktywowane przez 2 godz. w temp. 135°C . Chromatogramy rozwijano na dystansie 16 cm.

Wartości R_F^P wyznaczano metodą cienkowarstwowej chromatografii podziałowej, stosując glikol etylenowy jako ciekłą fazę stacjonarną. Nośnikiem tej fazy była ziemia okrzemkowa do CCW firmy E. Merck. Chromatogramy rozwijano techniką wstępującą na dystansie 16 cm rozpuszczalnikami wysyconymi uprzednio glikolem etylenowym.

Wszystkie pomiary prowadzone w pomieszczeniu termostatowanym w temp. 25°C .

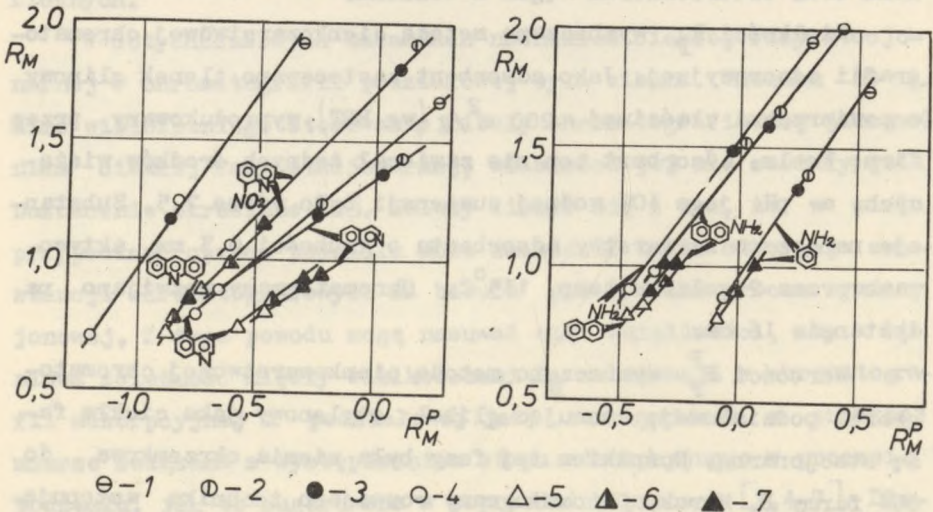
Wyznaczone w powyższy sposób wartości R_F i R_F^P (będące

średnią arytmetyczną co najmniej trzech pomiarów różniących się o $\pm 0,02 R_F$) przeliczono na wartości R_M oraz R_M^P korzystając z równania Bate-Smitha i Westalla,

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyniki badań przedstawiono w postaci zależności $R_M = f(R_M^P)$, odkładając na osi rzędnych wartości R_M danej substancji w chromatografii adsorpcyjnej, zaś na osi odciętych wartości R_M^P tej substancji w chromatografii podziałkowej, przy czym w obu rodzajach chromatografii fazą ruchomą był ten sam rozpuszczalnik.

W przypadkach gdy fazami ruchomymi były czyste rozpuszczalniki, dla wszystkich substancji chromatografowanych wykresami badanej zależności są dwie proste (ryc. 1). Na jednej z nich układają się punkty odpowiadające rozpuszczalnikom będącym związkami aromatycznymi, na drugiej zaś - odpowiadające pozostałym rozpuszczalnikom. Podobne wyniki uzyskano wcześniej, gdy nośnikiem ciekłej fazy stacjonarnej była bibuła [1].



Ryc. 1. Zależność pomiędzy wielkościami R_M w chromatografii adsorpcyjnej i podziałkowej, otrzymane w przypadku jednoskładnikowych faz ruchomych: 1 - dekaliny, 2 - czterochloroetyleny, 3 - czterochloro węgla, 4 - trójchloroetyleny, 5 - benzenu, 6 - toluenu, 7 - ksylenu; fazy stacjonarne: tlenek glinowy obrotowy firmy Woelm i glikol etylenowy

Wzajemne położenie obu prostych jest ściśle związane z charakterem chemicznym, wielkością cząsteczek substancji, jak również z usytuowaniem w nich grup funkcyjnych (możliwością ich oddziaływania z pozostałymi składnikami układów chromatograficznych). Im większa jest cząsteczka substancji, tym wyraźniejsze jest rozsuniecie odpowiadających jej prostych. Analogiczna zależność występuje pomiędzy wzajemnym położeniem tych prostych a aktywnością i położeniem grup funkcyjnych (tab. 1).

Tab. 1. Wartości stałych "a" i "b", uzyskane przy zastosowaniu jednoskładnikowych faz ruchomych

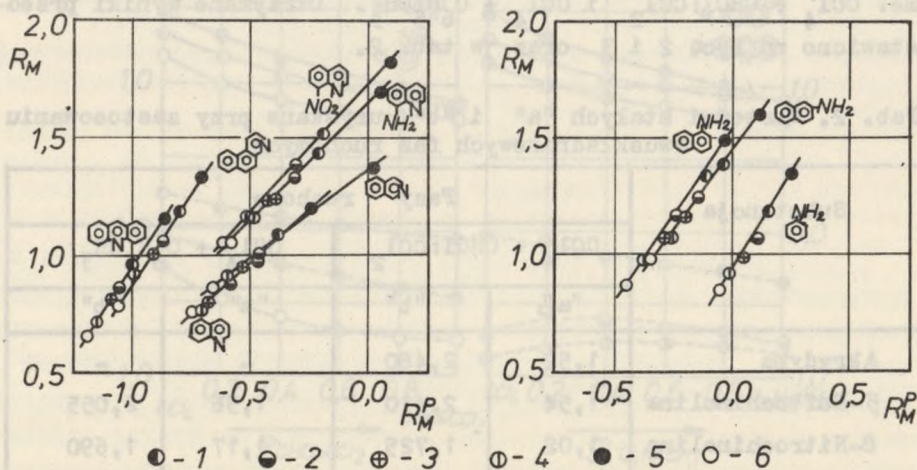
Substancja	Rozpuszczalniki alifatyczne		Rozpuszczalniki aromatyczne	
	"a"	"b"	"a"	"b"
Akrydyna	1,52	2,475	1,61	2,000
β -Naftochinolina	1,26	1,980	1,19	1,720
8-Nitrochinolina	0,72	1,725	1,06	1,645
8-Aminochinolina	0,98	1,640	0,96	1,455
Chinolina	0,92	1,455	0,81	1,180
Izochinolina	0,76	1,360	0,64	1,010
1-Naftyloamina	1,38	1,530	1,32	1,380
2-Naftyloamina	1,33	1,435	1,32	1,325
Anilina	1,56	0,945	1,45	0,900

Wydaje się, że przyczyn przedstawionego na ryc. 1 przebiegu korelacji między wielkościami R_M zasad heterocyklicznych oraz amin aromatycznych w chromatografiach: adsorpcyjnej i podziałkowej należy szukać przede wszystkim we własnościach tych substancji. Wszystkie substancje badane w niniejszej pracy zawierają atomy azotu (8-nitrochinolina także tlen), posiadające wolne pary elektronowe, i dlatego mogą tworzyć silne wiązanie wodorowe z innymi substancjami. Być może, że tak specyficzny przebieg korelacji między wielkościami R_M i R_M^P powoduje oddziaływanie cząsteczek substancji z wysycającą fazą ruchome ciekła: fazą stacjonarną (solvatacja cząsteczkami glikolu etylenowego).

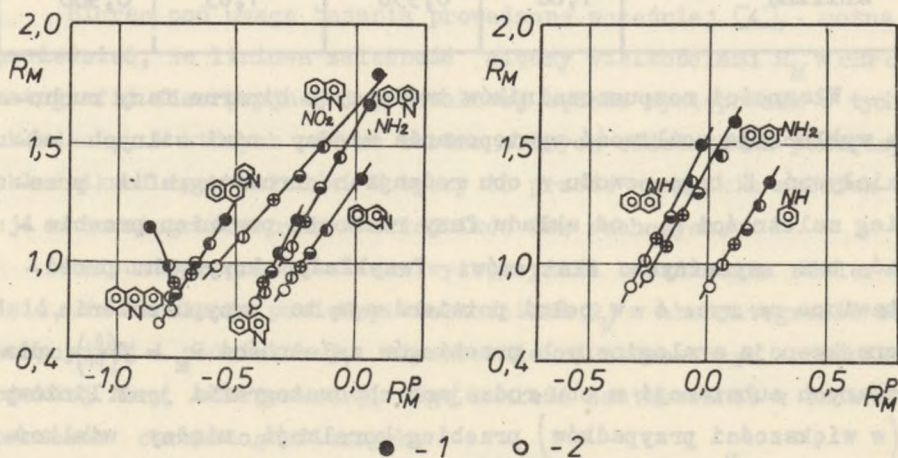
Patrząc od strony chromatografii adsorpcyjnej, można znaleźć inne wytłumaczenie występowania dwóch prostych, będących wykresem zależności $R_M = f(R_M^P)$ dla jednej substancji. Właściwości powierzchni tlenku glinowego [8] powodują, że w przypadku tego adsorbentu znacznie większy (niż w przypadku innych adsorbentów) wpływ na energię adsorpcji ma obecność w cząsteczce adsorbentu wiązań π . Wiązania te lokalizowane są na miejscach aktywnych powierzchni, mających charakter kwasów Lewisa (jony Al^{+3}). Na tego rodzaju miejscach lokalizowane są także grupy funkcyjne ($=N$ i $-NH_2$) stosowanych w badaniach substancji. Dodatkowym czynnikiem, mogącym mieć także pewien wpływ na adsorpcję badanych substancji i rozpuszczalników aromatycznych (a więc i na ich wielkości R_M), jest identyczna (płaska) orientacja w stosunku do powierzchni tlenku glinowego cząsteczek substancji i węglowodorów aromatycznych. Biorąc to wszystko pod uwagę, należy spodziewać się znacznie większej konkurencji w warstwie powierzchniowej tlenku glinowego ze strony węglowodorów aromatycznych niż alifatycznych, a więc i niższej adsorpcji substancji chromatografowanych. Obecność dodatkowych grup funkcyjnych (np. $-NO_2$ w 8-nitrochinolinie) lokalizowanych na innego rodzaju miejscach aktywnych znacznie zmniejsza konkurencyjne działanie cząsteczek aromatycznych faz ruchomych. Potwierdzają to również badania korelacji między wielkościami R_M i R_F^P fenolu i naftoli, dla których niezależnie od charakteru chemicznego rozpuszczalnika wykresem badanej zależności jest jedna prosta [1] (ryc. 2).

Zestawione w tab. 1 wartości stałych "a" i "b" w pełni potwierdzają wyciągnięte wcześniej wnioski [1, 5, 6]. Wyraźnie bowiem widać, że stałe "a" są związane z charakterem chemicznym i wielkością cząsteczek substancji chromatografowanych. Pewne ich zróżnicowanie w obrębie tej samej grupy związków chemicznych spowodowane jest takimi czynnikami, jak wspomniana już wyżej wielkość cząsteczki, odmienne usytuowanie grup funkcyjnych, obecność innych podstawników, przeszkód ste-

rycznych itp. Nie podlega również dyskusji różnicujący charakter stałych "b" (tab. 1).



Ryc. 2. Zależność $R_M = f(R_M^P)$ otrzymana przy zastosowaniu dwuskładnikowych faz ruchomych $CCl_4 + CHCl_3 : CCl_2$ o następujących stężeniach (wyrażonych w ułamkach objętościowych): 1 - 0, 2, 2 - 0,4, 3 - 0,6, 4 - 0,8, 5 - CCl_4 , 6 - $CHCl_3 : CCl_2$; fazy stacjonarne: obojętny tlenek glinowy i glikol etylenowy



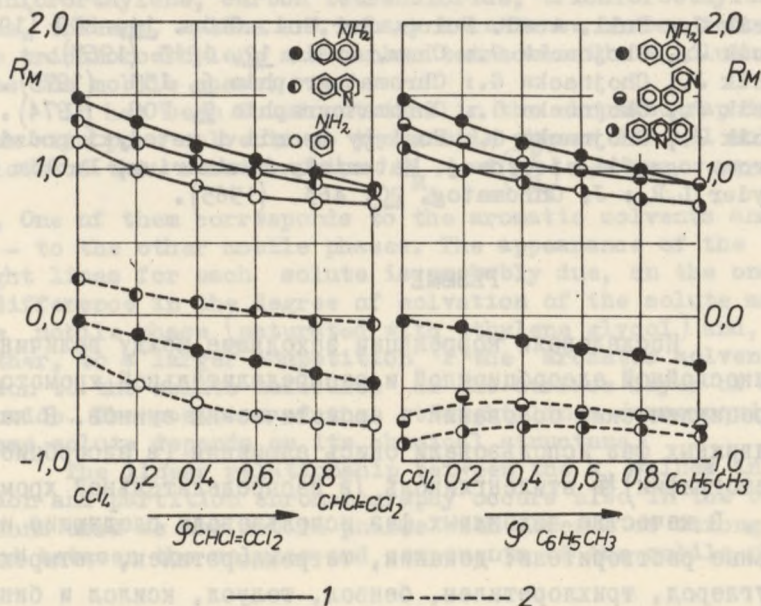
Ryc. 3. Zależność R_M od R_M^P otrzymana przy zastosowaniu jako faz ruchomych: 1 - czterochloru węgla, 2 - toluenu oraz ich mieszanin dwuskładnikowych; stężenia binarnych faz ruchomych, ich oznaczenia oraz fazy stacjonarne identyczne jak na ryc. 2

W drugiej części niniejszej pracy badano korelacje między wielkościami R_M i R_M^P , stosując dwuskładnikowe fazy ruchome: $CCl_4 + CHCl:CCl_2$ i $CCl_4 + C_6H_5CH_3$. Otrzymane wyniki przedstawiono na ryc. 2 i 3 oraz w tab. 2.

Tab. 2. Wartości stałych "a" i "b", uzyskane przy zastosowaniu dwuskładnikowych faz ruchomych

Substancja	Fazy ruchome			
	$CCl_4 + CHCl:CCl_2$		$CCl_4 + C_6H_5CH_3$	
	"a"	"b"	"a"	"b"
Akrydyna	1,52	2,480	-	-
β -Naftochinolina	1,54	2,410	1,56	2,055
8-Nitrochinolina	1,02	1,725	1,17	1,690
8-Aminochinolina	0,99	1,660	1,86	1,615
Chinolina	0,89	1,420	2,00	1,700
Izochinolina	0,76	1,370	1,490	1,360
1-Naftyloamina	1,60	1,520	1,85	1,515
2-Naftyloamina	1,38	1,445	1,76	1,405
Anilina	1,88	0,930	1,63	0,900

Własności rozpuszczalników tworzących binarne fazy ruchome wykluczają możliwość występowania między nimi silnych oddziaływań. Z tego powodu w obu rodzajach chromatografii przebieg zależności R_M od składu fazy ruchomej powinien przebiegać bez wyraźnych ekstremów. Przykłady krzywych przedstawione na ryc. 4 w pełni potwierdzają to przypuszczenie. Konsekwencją analogicznych przebiegów zależności $R_M = f(\psi_1)$ dla badanych substancji w obu rodzajach chromatografii jest liniowy (w większości przypadków) przebieg korelacji między wielkościami R_M i R_M^P także wówczas, gdy fazami ruchomymi są roztwory dwuskładnikowe. Pewne odchylenia wykazuje jedynie akrydyna i β -naftochinolina w układach, w których jako fazy ruchome zastosowano roztwory toluenu w czterochlorku węgla.



Ryc. 4. Zależność $R_M = f\left(\frac{V_1}{V_1+V_2}\right)$ dla faz ruchomych $\text{CCl}_4 + \text{CHCl}_3:\text{CCl}_2$ oraz $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; 1 - chromatografia adsorpcyjna, 2 - chromatografia podziałowa; fazy stacjonarne analogiczne jak na ryc. 1-3

Biorąc pod uwagę badania prowadzone wcześniej [4], można powiedzieć, że liniowa zależność między wielkościami R_M w chromatografii adsorpcyjnej i podziałowej będzie występowała w tych układach, w których nie ma bardzo silnych oddziaływań pomiędzy składnikami tych układów. Dotyczy to przede wszystkim substancji chromatografowanych i składników faz ruchomych.

Reasumując przedstawione wyżej wyniki badań można stwierdzić, że korelacje pomiędzy wielkościami R_M w chromatografii adsorpcyjnej i podziałowej, niezależnie od stosowanego nośnika ciekłej fazy stacjonarnej, mogą znaleźć zastosowanie w badaniu procesów chromatograficznych.

PISMIENNICTWO

1. Chojnacka G.: Podstawy podziałowej i adsorpcyjnej chromatografii cieczowej. PAN, Warszawa 1973.
2. Kowalczyk J., Pompowski T.: Wiad.Chem. 14, 577 (1960).

3. Ościk J.: Bull. Acad. Polon. Ser. Sci. Chim. 14, 879 (1966).
4. Ościk J., Chojnacka G.: Chem. Anal. 12, 1213 (1967).
5. Ościk J., Chojnacka G.: Chromatographia 6, 133 (1973).
6. Ościk J., Chojnacka G.: Chromatographia 7, 708 (1974).
7. Ościk J., Chojnacka G.: Postępy teorii i metodyki podziałowej chromatografii cieczowej. Materiały Seminarium, Lublin 1969.
8. Snyder L.R.: J. Chromatog. 20, 463 (1965).

РЕЗЮМЕ

Исследовали корреляции заходящие между величинами R_M в тонкослойной адсорбционной и распределительной хроматографии гетероциклических оснований и ароматических аминов. В качестве неподвижных фаз использовали окись алюминия (в адсорбционной хроматографии) и этиленгликоль (в распределительной хроматографии). В качестве подвижных фаз использовали следующие индивидуальные растворители: декалин, тетрахлорэтилен, четырёххлористый углерод, трихлорэтилен, бензол, толуол, ксилол и бинарные растворители представляющие собой смеси четырёххлористого углерода с трихлорэтиленом и четырёххлористого углерода с толуолом. Констатировали, что когда в качестве подвижных фаз использовали индивидуальные растворители, тогда для всех исследуемых веществ зависимость $R_{M_c} = f(R_{M_c}^P)$ представляет собой две прямые. Одна прямая соответствует ароматическим, а вторая остальным подвижным фазам. Исследования показали, что положение этих прямых соответствующих отдельным веществам зависит от свойств и строения этих веществ. Вероятно, причиной выступления этих прямых является разность степени сольватации молекул хроматографированных веществ в подвижной фазе и сильная адсорбция молекул ароматических растворителей на поверхности окиси алюминия. Показано также, что зависимость заходящая между величинами R_M в адсорбционной и распределительной хроматографии является прямолинейной в том случае, когда в качестве подвижной фазы использовано бинарные растворители.

SUMMARY

The correlation between the R_M values measured both in adsorption and partition TLC has been investigated for a number of substances such as heterocyclic bases and aromatic amines. Aluminium oxide was used as the adsorbent, and ethylene glycol as the liquid stationary phase. Decahydronaphthalene,

tetrachloroethylene, carbon tetrachloride, trichloroethylene, benzene, toluene, xylene and binary solutions: carbon tetrachloride + trichloroethylene and carbon tetrachloride + toluene were used as the mobile phase.

It has been found out that in the chromatographic systems with pure solvents as the mobile phases for all solutes, the plots of the relationships $R_{M_1} = f(R_{M_1}^P)$ are two straight lines. One of them corresponds to the aromatic solvents and the other - to the other mobile phases. The appearance of the two straight lines for each solute is probably due, on the one hand, to a difference in the degree of solvation of the solute molecule in the mobile phase (saturated with ethylene glycol) and, on the other, to a larger competition of the aromatic solvents in relation to the solute molecules on the surface layer of aluminium oxide. The position of the straight lines corresponding to the same solute depends on its chemical structure.

The linear relationship between the R_M values in adsorption and partition chromatography occurs also in the binary solutions used as the mobile phases with absence of strong interactions between the solutes and components of the mobile phases.

