

Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej. Instytut Chemii Podstawowych,
Akademia Medyczna w Lublinie
Kierownik: prof. dr hab. Edward Soczewiński

Maria PRZYBOROWSKA

**Optymalizacja rozdziału niektórych pochodnych chinoliny na żelu
krzemionkowym impregnowanym formamidem**

Оптимализация разделения некоторых производных хинолина на силикагеле
пропитанным формамидом

Optimalization of the Separation of Some Quinoline Derivatives
on Formamide-Impregnated Silica Gel

Ważnym zagadnieniem w chromatografii jest optymalizacja warunków rozdziału substancji należących do grupy związków o zbliżonej budowie. Istnieją możliwości regulowania rozdziału przez zmianę zarówno fazy stacjonarnej, jak i fazy ruchomej. Jak wykazano (1) zmiana stopnia impregnacji żelu krzemionkowego formamidem daje możliwość otrzymania układu podziałowego i polepszenia selektywności rozdziału.

Wydawało się celowe zbadanie wpływu składu eluentu na rozdział grupy związków, pochodnych chinoliny, przy optymalnym stałym stopniu impregnacji żelu krzemionkowego formamidem.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Doświadczenia prowadzono metodą chromatografii cienkowarstwowej w płaskich komorach typu Sandwicz (3, 4), produkcji Zakładu Odczynników Chemicznych PPH POCh w Lublinie. Płytki szklane pokrywano żelem krzemionkowym (Kieselgel Woelm DC — RFN). 20 g żelu z dodatkiem substancji fluoryzującej zawieszano w 50 cm³ 20% roztworu formamidu w acetonie, co stanowi 56% formamidu w stosunku do żelu. Płytki pokrywano warstwą żelu o grubości 0,25 mm (powlekacz firmy Jobling Quicfit), aceton odparowywano w temperaturze pokojowej w czasie 5—10 min. i przechowywano w naczyniach wysyconych parami formamidu. Eluenty organiczne: toluen, benzen, trichloroetylen, chloroform, keton metyloowo-amylowy, al-

kohol n-heptylowy, oraz 5—80% roztwory tych rozpuszczalników w heptanie były wysycane formamidem.

W celu określenia przemieszczenia fazy ruchomej na przygotowane płytki nanoszono wskaźnik barwny (marker), nie zatrzymywany przez fazę stacjonarną (o $R_F = 1,0$). Gdy czoło rozpuszczalnika osiągało dystans 6 cm, nanoszono na linię startu po 2 μ l 0,3% roztworów chinoliny i jej pochodnych oraz marker. Chromatogramy rozwijano na dystansie 16 cm, wywoływano odczynnikami Dragendorffa lub w świetle lampy UV. Nanoszenie badanych substancji za frontem eluentu miało na celu zrównoważenie faz oraz uniknięcie demiksji (6).

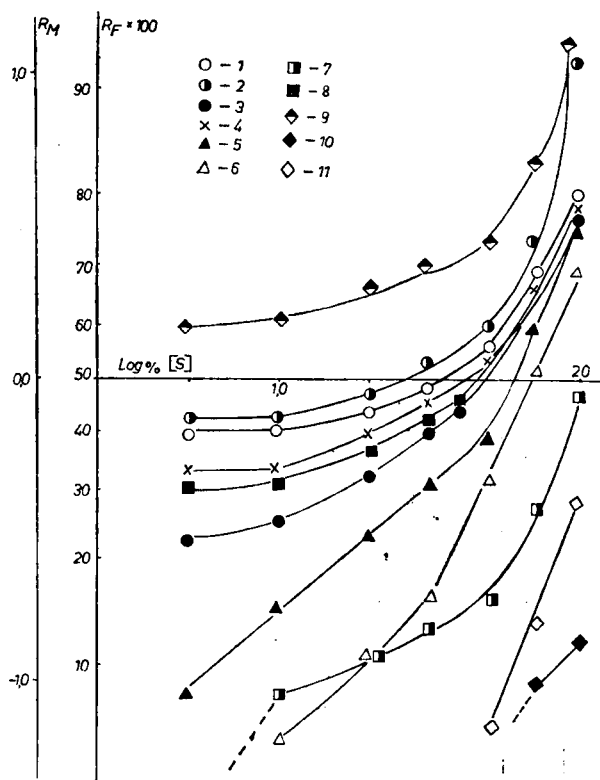
OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzone wcześniej badania wykazały wpływ stopnia impregnacji formamidem żelu krzemionkowego na zmianę selektywności rozdziału niektórych pochodnych chinoliny. Optymalne warunki rozdziału otrzymano przy 56% zawartości formamidu w stosunku do żelu krzemionkowego. Podobne wartości współczynników chromatograficznych otrzymano dla tej grupy pochodnych chinoliny stosując bibulę impregnowaną formamidem. Selektywność rozdziału regulowano dodając kwasu mrówkowego do formamidu stanowiącego fazę stacjonarną (2).

Przedstawione doświadczenia wskazały na możliwość optymalizacji układu chromatograficznego (przy stałym stopniu impregnacji żelu krzemionkowego formamidem) przez zmianę stężenia rozpuszczalnika aktywnego w fazie ruchomej.

Śledząc zależność $R_F(R_M)$ od stężenia toluenu w heptanie (ryc. 1), można zauważyć, że najwyższe wartości współczynników R_F otrzymano dla akrydyny, następnie kolejno niższe dla 5,6-benzochinoliny > chinoliny > izo-chinoliny > 8-nitrochinoliny > 6-hydroksychinoliny > 4,4'-dipirydyli > fenantroliny. Sekwencja rozdziału badanych związków wskazuje na zależność wartości współczynników chromatograficznych od ich struktury cząsteczkowej. Wyższe wartości współczynników R_F otrzymano dla benzopochodnych chinoliny (efekt objętości cząsteczki), niższe dla pochodnych chinoliny z grupami hydroksylowymi i nitrowymi, najniższe dla związków posiadających dwa atomy azotu heterocyklicznego w cząsteczce, jak np. 4,4'-dipirydyli i fenantrolina.

Przebieg zależności $R_M(R_F)$ od stężenia toluenu w heptanie (ryc. 1) i stężenia benzenu w heptanie (ryc. 2) jest zbliżony. W zakresie stężeń 5—40% obserwuje się małe nachylenie krzywych, co świadczy o silniejszej solwatacji formamidem badanych związków w tym zakresie stężeń. Natomiast przy wyższych stężeniach toluenu i benzenu otrzymano znaczny wzrost wartości współczynników R_F . Dla chloroformu (ryc. 3) obserwuje się bardziej stromy przebieg zależności R_M od stężenia rozpuszczalnika aktywnego dla nitro-, hydroksy- i metoksy-pochodnych chinoliny, co

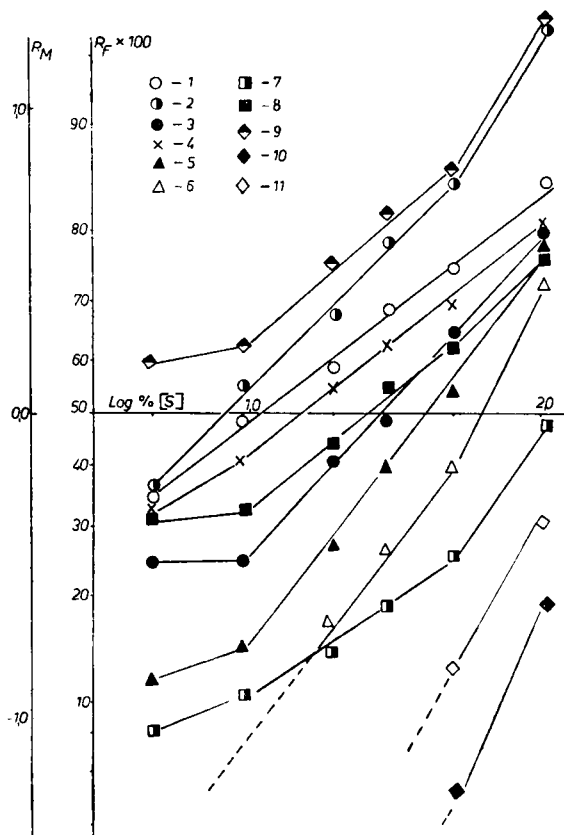


Ryc. 1. Zależność współczynników $R_M(R_F)$ od $\log \% [S]$ toluenu w heptanie; faza stacjonarna: żel krzemionkowy impregnowany formamidem; 1 — chinolina, 2 — 5,6-benzochinolina, 3 — 8-aminochinolina, 4 — izochinolina, 5 — 6-nitrochinolina, 6 — 8-nitrochinolina, 7 — 6-hydroksychinolina, 8 — 6-metoksychinolina, 9 — akrydyna, 10 — fenantrolina, 11 — 4,4'-dipirydył

Dependence of $R_M(R_F)$ coefficients on $\log \%$ of [S] toluene in heptane; stationary phase: formamide-impregnated silica gel; 1 — quinoline, 2 — 5,6-benzoquinoline, 3 — 8-aminoquinoline, 4 — isoquinoline, 5 — 6-nitroquinoline, 6 — 8-nitroquinoline, 7 — 6-hydroxyquinoline, 8 — 6-methoxyquinoline, 9 — acridine, 10 — phenanthroline, 11 — 4,4'-dipyridyl

wskazuje na silniejsze oddziaływanie solwatacyjne (typu mostka wodorowego) tych substancji z chloroformem. Dla wszystkich pochodnych chinoliny wartości współczynników R_F w całym zakresie stężeń chloroformu są wyższe niż benzenu i toluenu, sekwencja rozdziału pozostała nie zmieniona.

Duże zróżnicowanie wartości współczynników $R_F(R_M)$ i dobrą selektywność rozdziału otrzymano dla ketonu metyloowo-amyłowego (ryc. 4) w zakresie stężeń 5—40%. Przy wyższych stężeniach ketonu metyloowo-



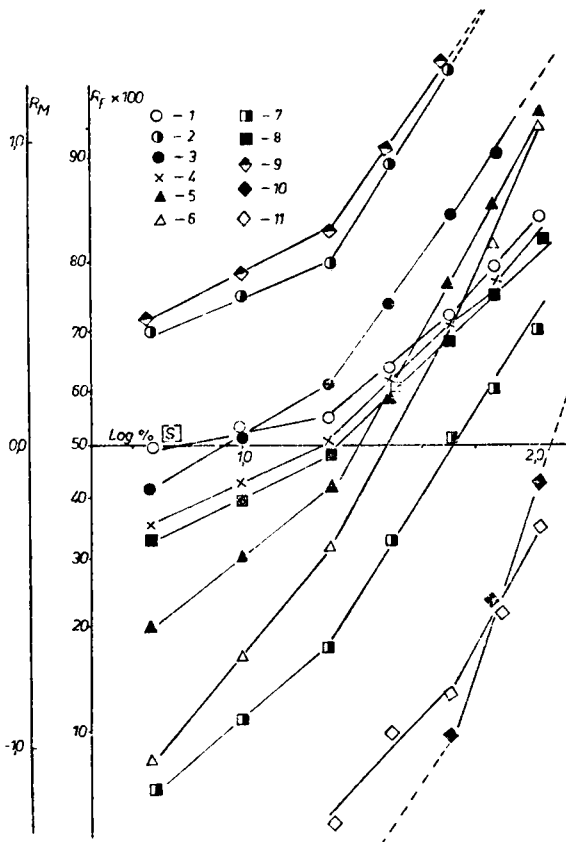
Ryc. 2. Zależność współczynników $R_M(R_F)$ od $\log \% [S]$ benzenu w heptanie; faza stacjonarna: żel krzemionkowy impregnowany formamidem; pozostałe oznaczenia jak na ryc. 1

Dependence of $R_M(R_F)$ coefficients on $\log \%$ of $[S]$ benzene in heptane; stationary phase: formamide-impregnated silica gel; further denotations as in Fig. 1

-amylowego przebieg zależności $R_M(R_F)$ od stężenia był bardziej stromy, co świadczy o dużej sile elucyjnej ketonu. Nawet dla fenantroliny i 4,4'-dipirydyłu otrzymano bardzo wysokie wartości R_F w porównaniu do poprzednio stosowanych eluentów. Obserwuje się zmianę sekwencji rozdziału badanych związków. Krzywa zależności $R_F(R_M)$ od składu ketonu metylowo-amylowego dla fenantroliny przebiega wyżej od krzywych dla 4,4'-dipirydyłu, 8-nitrochinoliny i 6-hydroksychinoliny. Zależność $R_F(R_M)$ od stężenia alkoholu n-heptylowego przedstawiono na ryc. 5. Wysokie wartości współczynników R_F otrzymano dla akrydyny i 5,6-benzochinoliny — duże cząsteczki z jednym azotem heterocyklicznym są silnie solwatowane przez eluent o własnościach zarówno protonodonorowych, jak

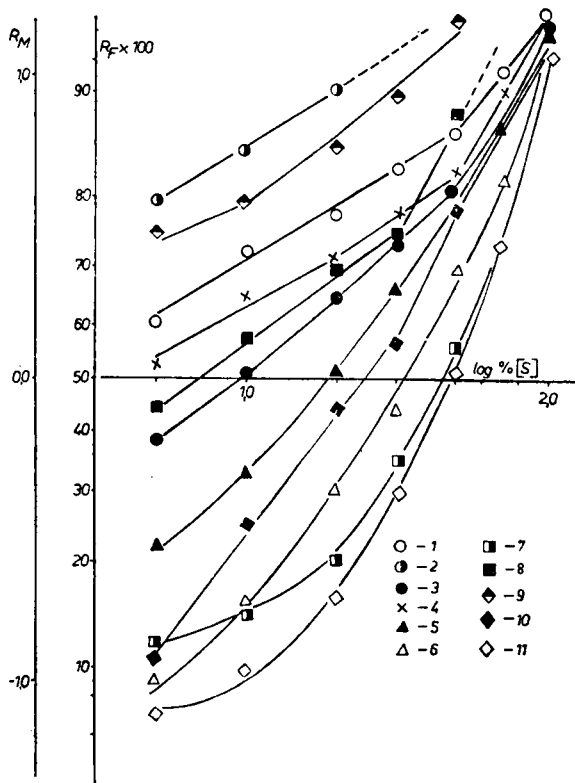
i protonoakceptorowych. Natomiast nitropochodne chinoliny, fenantrolina i 4,4'-dipirydył, wykazują znacznie niższe wartości współczynników R_F , nawet przy wysokim stężeniu alkoholu. Następuje wprawdzie liniowy wzrost wartości współczynników chromatograficznych wraz ze wzrostem stężenia alkoholu n-heptylowego, ale selektywność rozdzielania w tym układzie jest znacznie gorsza w całym zakresie stężeń.

Porównując wartości współczynników chromatograficznych otrzymanych wcześniej przy rozdzielaniu tych związków na bibule impregnowanej formamidem (2) i obecnie na żelu krzemionkowym impregnowanym formamidem, należy zwrócić uwagę, że wartości R_F dla tych samych eluentów były niższe w przypadku chromatografii cienkowarstwowej.



Ryc. 3. Zależność współczynników $R_M(R_F)$ od log \% [S] chloroformu w heptanie; faza stacjonarna: żel krzemionkowy impregnowany formamidem; pozostałe oznaczenia jak na ryc. 1

Dependence of $R_M(R_F)$ coefficients on log \% [S] chloroform in heptane; stationary phase: formamide-impregnated silica gel; further denotations as in Fig. 1

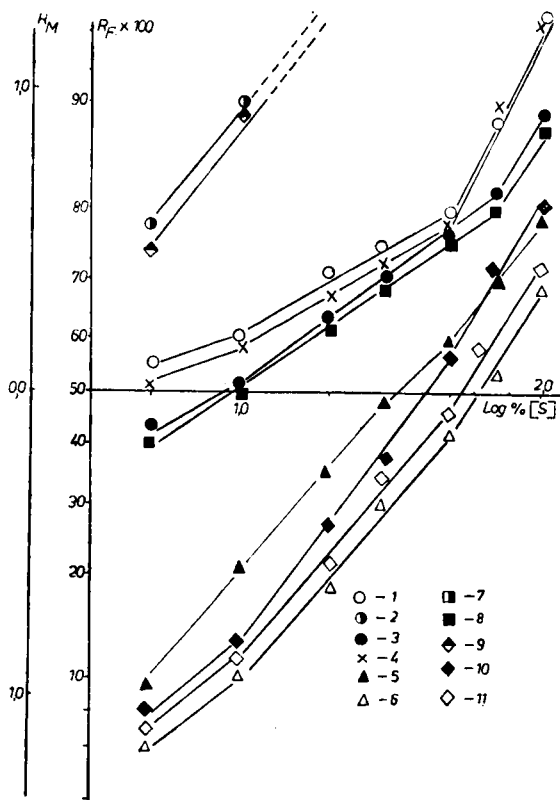


Ryc. 4. Zależność współczynników $R_M(R_F)$ od $\log \% [S]$ ketonu metyloamylowego w heptanie; faza stacjonarna: żel krzemionkowy impregnowany formamidem; pozostałe oznaczenia jak na ryc. 1

Dependence of $R_M(R_F)$ coefficients on $\log \%$ of $[S]$ methylamyl ketone in heptane; stationary phase: formamide-impregnated silica gel; further denotations as in Fig. 1

Otrzymane dane mogą wskazywać, że w chromatografii cienkowarstwowej na żelu krzemionkowym impregnowanym formamidem występuje mieszany mechanizm retencji — podziałowy i adsorpcyjny, powodujący obniżenie wartości współczynników chromatograficznych i lepszą selektywność rozdziału.

Przeprowadzone badania świadczą, że układy podziałowe, wytworzone przez impregnowanie żelu krzemionkowego formamidem, są przydatne do rozdziału chinoliny i jej pochodnych. Optymalizację układu uzyskuje się przy zastosowaniu szeregu różnych eluentów i zmiany stężenia rozpuszczalnika aktywnego. Otrzymane wyniki posiadają aspekt analityczny oraz mogą być przeniesione do badań metodą chromatografii kolumnowej wysokosprawnej.



Ryc. 5. Zależność współczynników $R_M(R_F)$ od $\log \% [S]$ alkoholu n-heptylowego w heptanie; faza stacjonarna: żel krzemionkowy impregnowany formamidem; pozostałe oznaczenia jak na ryc. 1

Dependence of $R_M(R_F)$ coefficients on $\log \%$ of $[S]$ n-heptyl alcohol in heptane; stationary phase: formamide-impregnated silica gel; further denotations as in Fig. 1

PIŚMIENNICTWO

1. Przyborowska M.: Badania możliwości zastosowania żelu krzemionkowego jako nośnika formamidu do chromatografii podziałowej ciecz—ciecz. *Chem. Anal.* **27**, 125, 1982.
2. Przyborowska M.: Wpływ niektórych podstawników na rozdział chromatograficzny pochodnych chinoliny i akrydyny w kwaśnych układach formamidowych. *Chem. Anal.* **21**, 449, 1976.
3. Soczewiński E.: Simple Device for Continous Thin-layer Chromatography. *J. Chromatogr.* **133**, 443, 1977.
4. Soczewiński E.: Komora do ciągłego rozwijania chromatogramów cienkowarstwowych w sposób analogiczny do chromatografii kolumnowej. *Chem. Anal.* **23**, 515, 1978.
5. Stahl E., Becker G., Brüderle V.: Formamid-Imprägnierung von Kieselgelschichten über die Gasphase. *J. Chromatogr.* **129**, 41, 1976.

6. Wawrzynowicz T., Soczewiński S.: Solvent Demixing Effects in Continuous Thin-layer Chromatography and Their Elimination. *J. Chromatogr.* **169**, 191, 1979.

Otrzymano 3 II 1983.

РЕЗЮМЕ

Проведены хроматографические исследования разделения некоторых производных хинолина на силикагеле пропитанном формамидом. Содержание 56% формамида по отношению к силикагелю, способствует возникновению распределительной системы пригодной для разделения такого типа соединений. Одновременное модифицирование подвижной фазы, путем изменения концентрации активного растворителя (бензол, хлороформ, амиловый спирт), делает возможным подбор оптимальных систем, имеющих аналитическое значение для разделения ряда производных хинолина.

SUMMARY

Chromatographic investigations on the separation of some quinoline derivatives on silica gel impregnated with formamide were carried out. 56% of formamide content in silica gel ensures the formation of a liquid — liquid partition system useful for the separation of the investigated compounds. The modification of the concentration of an active solvent (benzene, chloroform, n-heptyl alcohol etc.) in the mobile phase permits to choose optimal systems suitable for the analytical separation of quinoline derivatives.