

## ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ АНАЛИЗАХ

Р.А.КИРАКОЗОВА

Институт микробиологии НАН Армении, 378510, г. Абовян

Проведена сравнительная оценка разделительной способности сорбентов для газожидкостной хроматографии, содержащих производные бета-циклодекстрина в качестве неподвижной жидкой фазы. Отмечено повышение эффективности и селективности колонки при использовании ее для разделения различных органических соединений.

Ստուգանալիզի ևն սուրբեր կրողների բաժանիչ ունակությունը գազ-հեղուկային քրոմատոգրաֆիայի սլաշմաններում, որտեղ գրգես անշարժ հեղուկային ֆազու պարունակում են բետա-ցիկլոդեքստրին (բետա-Գ): այդ 1 արված, որ բետա-Գ-ի օգտագործման շնորհիվ րաբորանում 1 բաժանիչ խողովակների արդյունավետությունը և սելեկտիվությունը սուրբեր օրգանական նյութերի հայտնաբերման համար:

The comparative study of the various beta-cyclodextrins, containing carriers for the gas-liquid chromatographic separation of the several organic compounds has been developed. The efficiency and selectivity of the carriers have been increased due to the cyclodextrin using.

### *Циклодекстрины - газожидкостная хроматография.*

Уникальная способность циклодекстринов (ЦД) образовывать инклюзионные комплексы может быть успешно применена для хроматографического разделения различных органических соединений в том числе и рацемических смесей [5]. При этом их можно использовать также для исследования продуктов асимметрического синтеза и биотрансформации, а также стереоспецифических ферментативных реакций методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Считается, что для решения этой задачи определенную роль могут сыграть как свободные ЦД, так и их некоторые производные, используемые в качестве неподвижной жидкой фазы [4].

В данной статье приводятся результаты изучения разрезляющих свойств некоторых производных бета-ЦД при их применении в качестве жидкой фазы в условиях ГЖХ.

**Материал и методика** Бета-ЦД был получен в лаборатории биотрансформации нашего института. Синтез гептакис (2,6-ди-О-гептил-; -бутил-; -гексил)-бета-циклодекстрина осуществлен согласно описанному методу [3].

Метилсвые эфиры аминокислот приготовлены по модифицированному методу [1].

В качестве носителя использовался Chromaton N-AW-HMDS с нанесенной на него жидкой фазой состава 5% OV-17 с различным содержанием производных бета-ЦД. Носитель контрольной колонки содержал только 5% OV-17.

Анализ производился на хроматографе серии "ЦБЕТ-100" в работе использовались: ацетон и бензол хроматографической чистоты и реактивы отечественного производства марки "хч" и "чдв".

**Результаты и обсуждение.** Среди синтезированных производных бета-ЦД предварительный анализ позволил выбрать гептакис-(2,6-ди-О-гептил)-бета-ЦД, который в дальнейшем был использован для разделения и идентификации различных углеводов, спиртов, альдегидов, некоторых ароматических соединений, а также эфирных масел и метиловых эфиров аминокислот.

Анализ углеводов показал что они удерживаются слабее на носителе, содержащем производное ЦД, чем на контрольном сорбенте. Несмотря на это, введением в состав носителя ЦД удастся произвести более тонкий анализ использованных соединений. Так, число сопутствующих веществ идентифицированных в углеводах от ундекана до пентадекана, несколько больше, чем в контрольном эксперименте. С другой стороны, эта закономерность не наблюдается в случае с циклогексаном и деканом (табл. 1)

В случае с алифатическими спиртами от C<sub>1</sub> до C<sub>8</sub>, а также этил-ацетатом, ацетоном, бутилацетатом, толуолом, кислотом, бензолом никаких существенных отклонений не было отмечено. В то же время колонка с производным ЦД позволила обнаружить в бромгептане, кроме основного вещества, 6 сопутствующих соединений, а колонка с контрольной жидкой фазой - всего лишь 2 примеси.

Анализ метиловых эфиров аминокислот показал, что аминокислоты с ароматическими циклами сильнее удерживаются на колонке с бета-ЦД, в то время как удерживание остальных изученных веществ на обеих колонках остается неизменным. Ни в том, ни в другом случае не удалось обнаружить каких-либо примесей в эфирах аминокислот (табл.2)

Чувствительности колонки с производным бета-ЦД по сравнению с контрольной в отношении структурных изомеров лейцина (табл.2)

Таблица 1 Разделение различных углеводов с применением 2,6-ди-О-гептил-бета-ЦД в условиях ГЖХ (пламенно-ионизационный детектор, газ-носитель гелий, расход 30 мл/мин, температура колонок 160° температура испарителя 210°)

Соединение	Время удерживания, С		Число сопутствующих пиков	
	с бета-ЦД	контроль	с бета-ЦД	контроль
Гексан	21	21	0	0
Гептан	23	23	0	0
Циклогексан	23	23	1	2
Декан	31	33	2	3
Ундекан	37	42	6	5
Додекан	50	54	3	2
Тридекан	64	74	5	2
Тетрадекан	94	107	5	4
Пентадекан	135	158	7	5

Следует также отметить, что не удалось в данных условиях эксперимента осуществить энантиоселективное разделение рацематов вышеуказанных аминокислот. Тем не менее, налицо факт селек-

Таблица 2. Идентификация различных аминокислот и их производных (условия см. табл. 1)

Метилэстеры аминокислот	Время удерживания, С	
	колонка с бета-ЦД	колонка без бета-ЦД
Метил-DL-Валин	30	30
Метил-DL-Лейцин	44	48
Метил-L-Изолейцин	42	48
Метил-DL-Треонин	60	60
Метил-Бензоил-DL-Метионин	56	64
Метил-N-ацетил-DL-α-Аланин	83	88
Метил-DL-Лизин	104	112
Метил-DL-Метионин	168	160
Метил-DL-β-Фенил-α-Аланин	304	288

Анализ различных эфирных масел установил присутствие достаточно большого количества сопутствующих веществ во всех исследуемых объектах. Однако в случае с лимонцем, терпинеолом и цедреном особенно ярко проявляется более высокая разрешающая способность носителя с производным бета-ЦД. С другой стороны, данная колонка была несколько менее эффективной при анализе санталола (табл.3).

Таблица 3. Определение степени чистоты различных эфирных масел (указаны см табл. 1)

Эфирное масло	Число разрешенных пиков	
	колонка с бета-ЦД	колонка без бета-ЦД
Лимонен	11	10
Цитронеллол	10	10
Шалфейное	13	13
Лавандовое	10	10
Гингалсол	13	14
Геранилацетат	13	11
Терпинеол	13	12
Сенталол	9	14
Цедрен	18	10
Цинеол	6	5
Ментон	15	16

В тех случаях, когда количество разделенных пиков оставалось неизменным, отмечалось ухудшение разделения пиков на колонке без содержания производного бета-ЦД.

Таким образом, исходя из приведенных данных, можно заключить, что феномен инклюзии различных веществ с ЦД может значительно изменять основные характеристики хроматографического разделения и в достаточной степени улучшать их. Для иллюстрации приведем значение обобщенного критерия разделения, подсчитанного [2] для орто- и мета- изомеров нитроанилина. Для колонки с содержанием производного бета-ЦД он составил 3.3, а для контрольной колонки - 1.5, то есть исследуемая колонка по качеству разделения значительно превосходит контрольную.

Данные исследования будут продолжены в условиях капиллярных колонок, а также высокоскоростной жидкостной хроматографии с целью выяснения энтальпийно-энтропийных свойств полученных производных.

Выполнение данной работы частично финансировалось грантами МНО (Сороша) RY 1000 и Ассоциации ИНТАС ЕС 93-3512

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абалян В.А. Авт. канд. дисс., 18. П., 1982
2. Бякирев Д.А., Шушунова А.А. Руководство по газовой хроматографии. 105, М., 1987
3. King W.A. In: Carbohydr. Res., 192, 51-60, 1989
4. King W.A. In: New trends in cyclodextrins and derivatives. Ed D. Duchene. Paris Editions de Sante, 553-594, 1991.
5. Бякирева-Касуманова Е. In: Cyclodextrins and their industrial uses. Ed D. Duchene. Paris Editions de Sante, 259-297, 1987

Поступила 25.X.1994