

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო  
უნივერსიტეტი

სალომე ფანცულაია

ენანტიომერების ზესწრაფი დაყოფების შესწავლა პოლისაქარიდების  
ბაზაზე მომზადებული ქირალური სტაციონარული ფაზების გამოყენებით  
მაღალეფექტურ სითხურ ქრომატოგრაფიაში

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

ქიმიური ექსპერტიზა

ნაშრომი შესრულებულია ქიმიის მაგისტრის (ქიმიური ექსპერტიზის სპეციალობით)  
აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

ხელმძღვანელი: ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, საქართველოს მეცნიერებათა  
ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი, ფიზიკური და ანალიზური ქიმიის კათედრის  
სრული პროფესორი ბეჟან ჭანკვეტაძე

თბილისი,

2019 წელი

## ანოტაცია

წინამდებარე სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ახალი ქირალური სულფოქსიდების ენანტიომერების დაყოფა პოლისაქარიდების ბაზაზე მომზადებული ქირალური სტაციონარული ფაზების გამოყენებით.

უკანასკნელ პერიოდში სულ უფრო და უფრო დიდი ყურადღება მიიქცია ქირალური გოგირდის ატომის შემცველმა ნაერთებმა, ქირალურმა სულფოქსიდებმა. ქირალური სულფოქსიდები სულ უფრო და უფრო ფართოდ გამოიყენება როგორც მედიცინაში, ასევე აგროქიმიაში.

ჩვენი ექსპერიმენტის მთავარ მიზანს წარმოადგენდა აღნიშნული ქირალური სულფოქსიდების ენანტიომერების დაყოფა რაც შეიძლება მოკლე დროში ქრომატოგრაფიული დაყოფის მაღალი ეფექტურობის შენარჩუნებით. ჩვენ ექსპერიმენტის მსვლელობისას გამოვიყენეთ რამდენიმე სრულიად ახალი ტიპის ქირალური სვეტი და მივადწიეთ ახალი ქირალური სულფოქსიდების ენანტიომერების მაღალეფექტურ ფუძისეულ დაყოფებს 1 წუთზე უფრო მოკლე დროში.

## Summary

Enantioseparation of chiral sulfoxides on totally porous silica coated with polysaccharide-based chiral selectors in ultrafast-high performance liquid chromatography.

The major goal of our study was to separate enantiomers of chiral sulfoxides on totally porous silica particles coated with polysaccharide-based chiral selectors.

Nowdays chiral sulfoxides attract a great attention of chemists since these materials are widely used as pharmaceuticals, agrochemicals, ligands for catalysts, as synthetic intermediates, etc.

The main goal of our experiment was to separate enantiomers of novel chiral sulfoxides with the shortest possible analysis time and high efficiency. We used some new chiral columns and achieved baseline separation of novel sulfoxide enantiomers with the analysis time below 1 minute.

# შინაარსი

ანოტაცია.....	2
1. შესავალი.....	5
2. თეორიული ნაწილი	
2.1 ქრომატოგრაფიის ზოგადი მიმოხილვა.....	6
2.2 მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფია.....	7
2.3 ძირითადი ცნებები მაღალეფექტურ სითხურ ქრომატოგრაფიაში.....	9
2.4 ვან-დეემტერის განტოლება. პიკის გაფართოების მიზეზები.....	11
2.5 პოლისაქარიდების ნაწარმების გამოყენება მაღალეფექტურ სითხურ ქრომატოგრაფიაში.....	13
2.6 ზედაპირულად ფოროვანი სილიკაგელის ბაზაზე მომზადებული პოლისაქარიდული ქირალური სტაციონარული ფაზის უპირატესობები.....	14
3. ექსპერიმენტული ნაწილი	
3.1 ექსპერიმენტში გამოყენებული მასალები და აპარატურა.....	17
3.2 სამუშაოს მიზნები.....	21
3.3 სამუშაოს მსვლელობის პირობები.....	21
4. ანალიზის შედეგები და განსჯა.....	22
5. დასკვნა.....	41
6. გამოყენებული ლიტერატურა.....	42

## შესავალი

თანამედროვე ქიმიაში ქირალური ნივთიერებების ენანტიომერების დაყოფა აქტუალურ საკითხს წარმოადგენს. ამას განაპირობებს ის ფაქტი რომ ხშირ შემთხვევაში ქირალური ნივთიერებების ენანტიომერებს მკვეთრად განსხვავებული ფიზიოლოგიური მოქმედება ახასიათებთ, შესაბამისად საჭიროა ასეთი ნივთიერებების ენანტიომერული სისუფთავის შემოწმება ან მათი ცალკეული სახით მიღება ანუ მათი დაყოფა. ქირალური ბუნების ნივთიერებები გვხვდება ყოველდღიურ ცხოვრებაში სამკურნალწამლო საშუალებათა, საკვების დანამატების, სასოფლო სამეურნეო შხამქიმიკატების და ა.შ სხვა გამოყენებადი პროდუქტების სახით, სწორედ ამიტომ მათ ასეთი დიდი ყურადღება ეთმობა.

ენანტიომერებს აქვთ ერთნაირი ქიმიური შედგენილობა, იდენტური ქიმიური და ფიზიკური თვისებები, ისინი განსხვავდებიან მხოლოდ ქირალური ცენტრის კონფიგურაციით, ანუ მის გარშემო ჩამნაცვლებლების განსხვავებული მდებარეობით სივრცეში, რაც გამოიხატება იმაში, რომ ისინი პოლარიზებული სინათლის სხივის სიბრტყეს აბრუნებენ სხვადასხვა მხარეს. (მარჯვენა ან მარცხენა მხარეს გარკვეული კუთხით).

ხშირ შემთხვევაში ქირალური ნივთიერების ერთ ენანტიომერს აქვს დადებითი ხოლო მეორეს უაროვითი ბიოლოგიური მოქმედება ცოცხალ ორგანიზმზე. შესაბამისად, მათი დაყოფა ერთგვარი აუცილებლობაა. ამის მიღწევა აქირალურ გარემოში შეუძლებელია, ქირალურში კი შესაძლებელი. ენანტიომერების დაყოფისთვის იყენებენ ქრომატოგრაფიულ (ინსტრუმენტულ) მეთოდებს, ძირითადად მაღალეფექტურ სითხურ ქრომატოგრაფიას, ქირალურ გარემოს პოლისაქარიდების საფუძველზე მომზადებული ქირალური სორბენტები წარმოადგენს. მუშაობა შეიძლება როგორც პირდაპირ ისე შებრუნებულფაზიან რეჟიმებში. მოძრავ ფაზას წარმოადგენს სხვადასხვა გამხსნელები და მათი ნარევები.

საკითხის აქტუალობიდან გამომდინარე მნიშვნელოვანია ენანტიომერების დაყოფის ახალი მეთოდების შემუშავება და არსებული მეთოდების გაუმჯობესება. ამის საუკეთესო მაგალითია ახალი ტიპის ქრომატოგრაფიული სვეტები, რომლებშიც სტანდარტული სვეტებისგან განსხვავებით ჩატვირთულია არა სრულად ფოროვან, არამედ ზედაპირულად ფოროვან გლუვ სილიკაგელზე დაფენილი პოლისაქარიდული სელექტორი ე.წ “core-shell” ტიპის მასალა.

## 2. თეორიული ნაწილი

### 2.1 ქრომატოგრაფიის ზოგადი მიმოხილვა

ქრომატოგრაფიას საფუძველი XX საუკუნეში ჩაეყარა, მიხეილ ცვეტის მიერ 1900 წელს ჩატარებული ექსპერიმენტის შემდეგ. მეცნიერის მიზანი იყო ფოთლის ექსტრაქტიდან პიგმენტების - ქლოროფილის, კაროტენების და ქსანტოფილების დაყოფა. რამდენადაც ამ პიგმენტებს სხვადასხვა შეპერილობა აქვთ (შესაბამისად: მწვანე, ნარინჯისფერი და ყვითელი). ცვეტმა ამ მეთოდს ქრომატოგრაფია უწოდა. [ლიტ.1]

ცვეტის ექსპერიმენტის შესწავლამ ცხადყო, რომ მიღებული ქრომატოგრაფიული პრინციპების გამოყენება მრავალნაირად შესაძლებელია, დღესდღეობით ზოგად ტექნოლოგიურ პროგრესთან ერთად ქრომატოგრაფიული მეთოდები და აპარატურა ძალზე მრავალფეროვანი გახდა.

ქრომატოგრაფია არის ქიმიური ნივთიერებების ნარევთა დაყოფის მეთოდი, რომელიც ემყარება საანალიზო ნივთიერებების არათანაბარ განაწილებას ორ, მოძრავ და უძრავ ფაზებს შორის. ნივთიერებათა ნარევები გახსნილია სითხეში, ან აირში და ხდება ნარევის გატარება სტრუქტურირებულ მასალაზე, რომელსაც უძრავი ფაზა ეწოდება, ნარევის უძრავ ფაზაზე გასატარებლად იყენებენ სითხეს, აირს, ან ზეკრიტიკული წნევების მქონე სითხეებს, შესაბამისად გამოყოფენ სითხურ, გაზურ (აირად) და ზეკრიტიკული სითხეების ქრომატოგრაფიას. აპარატურული გაფორმებისა და გამოყენებული უძრავი ფაზების ბუნების მიხედვით, თხევადი ქრომატოგრაფიული პროცესების კლასიფიკაცია შეიძლება შემდეგნაირად მოვახდინოთ: ერთის მხრივ პლანარული, რომელიც მოიცავს თხელფენოვან ქრომატოგრაფიას და ქრომატოგრაფიას ქაღალდზე, ხოლო მეორეს მხრივ სვეტური ქრომატოგრაფია, რომელიც მოიცავს ადსორბციულ, აფინურს, თხევად-თხევად, იონმიმოცვლით და გელ-ქრომატოგრაფიას. [ლიტ.1]

ნარევის შემადგენელი სხვადასხვა კომპონენტები სხვადასხვაგვარად ნაწილდებიან მოძრავ და უძრავ ფაზებს შორის, ამის გამო სხვადასხვა სიჩქარით მოძრაობენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში, შესაბამისად აქვთ განსვავებული შეკავების დროები, ანუ ელუირდებიან გარკვეული თანმიმდევრობით. ესაა ქრომატოგრაფიული დაყოფის პრინციპი. ექსპერიმენტები ტარდება როგორც პრეპარატული, ისე ანალიზური მასშტაბებით. პრეპარატული მეთოდის მიზანია დაყოფილი ნივთიერების გასუფთავება-შეგროვება შემდგომი გამოყენების მიზნით, ხოლო ანალიზური მეთოდის მიზანს ძირითადად ნიმუშის რაოდენობრივი შედგენილობის დადგენა წარმოადგენს.

## 2.2 მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფია.

სითხური ქრომატოგრაფია XX საუკუნის 50-იანი წლებიდან ვითარდება. მოკლე დროში იგი გახდა ორგანულ ნივთიერებათა დაყოფისა და ანალიზის საყოველთაოდ აღიარებული მეთოდი. უფრო მოგვიანებით, განვითარება დაიწყო მაღალეფექტურმა სითხურმა ქრომატოგრაფიამ, რომელიც გამოყენებითი ტემპით არა მხოლოდ შეცვალა კლასიკური სვეტური, თხელფენოვანი და ქაღალდზე ქრომატოგრაფია, არამედ საგრძნობლად ჩამოიტოვა უკან გაზური ქრომატოგრაფიაც. მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფიის სწრაფი განვითარება განაპირობა საკვლევი ნივთიერებების მოლეკულური მასების ფართო სპექტრმა. თუ გაზური ქრომატოგრაფიის გამოყენება შეიძლება 500-600 ნ.ე. მასის მქონე ნივთიერებების ნარეგების დასაყოფად, სითხური ქრომატოგრაფიის გამოყენებისას ეს რიცხვი იზრდება რამდენიმე ასეულიდან მილიონამდე. მათ შორისაა პოლიმერების საკმაოდ რთული მაკრომოლეკულები, ცილები, ნუკლეინის მჟავები და სხვა რთული ნაერთები. ამასთანავე თითქმის ყველა დაყოფა შეიძლება ჩატარდეს ოთახის ტემპერატურასთან ახლოს, ჰაერთან კონტაქტის გარეშე, რაც ძალზე მნიშვნელოვანია 11 ლაბილური ნაერთების, კერძოდ, ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების და ბიოპოლიმერების კვლევისას.

მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფი შედგება ხუთი ძირითადი ნაწილისგან:

- 1) ტუმბო
- 2) ინჟექტორი
- 3) სვეტების თერმოსტატი
- 4) დეტექტორი
- 5) მონაცემების ჩამწერი ხელსაწყო (კომპიუტერი).

თითოეულ ამ ბლოკს აქვს თავისი დანიშნულება: ტუმბო უზრუნველყოფს მოძრაფი ფაზის ნაკადის არსებობას სისტემაში გარკვეული სიჩქარით, ინჟექტორიდან ხდება ნიმუშის შეყვანა სვეტში ანუ ინჟექტირება, თერმოსტატი არის ბლოკი, რომელშიც მოთავსებულია ქრომატოგრაფიული სვეტი მუდმივ ტემპერატურაზე, ხოლო დეტექტორი უზრუნველყოფს ანალიზური სიგნალის დაფიქსირებას და მის გაზომვას. საბოლოო შედეგი კომპიუტერის საშუალებით ჩაიწერება გაუსის მრუდის სახით. აბსცისათა ღერძზე გადაზომილია დრო, ხოლო ორდინატთა ღერძზე სიგნალის ინტენსივობა. ამგვარად ჩაწერილ მონაცემის სურათს ეწოდება ქრომატოგრამა. მაშასადე, ქრომატოგრამა არის გაზომილი სიგნალის ინტენსივობის დროზე დამოკიდებულების გრაფიკი. მიღებული პიკის რეგისტრაციის დროითა და

ფართობით შეგვიძლია მოვახდინოთ ნივთიერებათა იდენტიფიკაცია და მათი კონცენტრაციების შეფასება. მაშასადამე, მოცემული ინსტრუმენტული მეთოდი გვაძლევს საშუალებას ჩავატაროთ როგორც თვისობრივი ასევე რაოდენობრივი ანალიზი. ქრომატოგრამაზე შეკავების დროის ზრდის მიხედვით პიკები ნაწილდება მარცხნიდან მარჯვნივ, ე.ი პირველი პიკი შეესაბამება კომპონენტს, რომელიც ყველაზე პირველი ელუირდა სვეტიდან, ხოლო ყველაზე ბოლო მას, რომელიც სულ ბოლოს, ყველაზე გვიან ელუირდა.

სითხური ქრომატოგრაფია წარმოადგენს ენანტიომერული ანალიზის ერთ-ერთ უძლიერეს მეთოდს, როგორც მათი ანალიზური ასევე პრეპარატიული დაყოფის მიზნით. ენანტიომერული ანალიზი ასევე შესაძლებელია გაზურ ქრომატოგრაფიაშიც, მაგრამ სითხურ ქრომატოგრაფიას, გაზურ ქრომატოგრაფიასთან შედარებით გააჩნია უპირატესობა, გაზური ქრომატოგრაფიისგან განსხვავებით მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფია არააქროლადი და თერმოლაბილური ნივთიერებების ანალიზის საშუალებას იძლევა. ენანტიომერულ ანალიზში გამოიყენება როგორც ნორმალური/პირდაპირი, ისე შებრუნებულფაზიანი ქრომატოგრაფია და პოლარული ორგანული მოძრავი ფაზები. დღეისათვის ქირალური უძრავი ფაზების დიდი არჩევანი არსებობს. ლიტერატურაში 200-მდე ასეთი ფაზაა აღწერილი, ამის მიუხედავად ოპტიმალური სტაციონარული ფაზა არ არსებობს და ამა თუ იმ ქირალური ნივთიერების ენანტიომერების ქრომატოგრაფიული დაყოფა მოითხოვს უშუალოდ საკვლევ კომპონენტზე სელექტორისა და მოძრავი ფაზის მორგებას.

მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფია, როგორც ანალიზის მეთოდი გამოიყენება მრავალ დარგში. სამკურნალწამლო საშუალებათა უმრავლესობა ქირალური ბუნების არის, ამის გამო ბაზარზე გატანამდე უნდა იქნას შემოწმებული და საფუძვლიანად შესწავლილი. საჭიროების შემთხვევაში უნდა მოხდეს ქირალური ბუნების სამკურნალწამლო საშუალების ენანტიომერების დაყოფა და მავნე ზემოქმედების ენანტიომერის მოცილება. ბოლო დროს ენანტიომერულად სუფთა პრეპარატების დამზადება ტენდენციური გახდა. ანალიზის მოცემული მეთოდი აქტუალურია კვების მრეწველობაში, სხვადასხვა ქიმიურ კვლევებში, სასოფლო-სამეურნეო შხამქიმიკატების წარმოებაში და ა.შ.



## 2.3 ძირითადი ცნებები მაღალეფექტურ სითხურ ქრომატოგრაფიაში

**ნიმუში** - საანალიზო ნივთიერება, უფრო ხშირად ნივთიერებათა ნარევი.

**უძრავი (სტაციონარული) ფაზა** - ეს არის განსაზღვრული შედგენილობის და სტრუქტურის ადსორბციული უნარის მქონე მასალა. მასზე ხდება საანალიზო ნივთიერების კომპონენტების შეკავება განსხვავებული დროით. (უფრო ვრცლად უძრავი ფაზების შესახებ მომდევნო თავებში იქნება განხილული)

**მოძრავი ფაზა (ელუენტი)** - არის ორგანული, არაორგანული გამხსნელი ან მათი ნარევი. მოძრავი ფაზის მიწოდება ხდება უწყვეტად ქრომატოგრაფიული ანალიზის პროცესის განმავლობაში. ის აიძულებს კომპონენტებს გადაადგილდნენ სისტემაში ინიცირების მომენტიდან. მოძრავი ფაზა პოლარული ან არაპოლარული ბუნებისაა და ეს დამოკიდებულია იმაზე თუ რა ამოცანა აქვს მკვლევარს შესასრულებელი.

**შეკავების დრო  $t_R$**  - არის დროის მონაკვეთი ნიმუშის სვეტში შეყვანის მომენტიდან დეტექტორში გავლის ჩათვლით. ქრომატოგრამაზე მას შეესაბამება პიკის მაქსიმუმის მართობი აბსცისათა ღერძზე. საანალიზო ნივთიერების ყველა კომპონენტს აქვს სხვადასხვა შეკავების დრო, რომელიც არაა დამოკიდებული ნიმუშის რაოდენობაზე, სამაგიეროდ  $t_R$  მოძრავი ფაზის წრფივი სიჩქარის ფუნქციაა, იგი სვეტის სიგრძეზეა დამოკიდებული.[ლიტ.2] მისი გამოთვლა შეიძლება ფორმულით:

$$t_R = t_0 + t_R' \quad [\text{განტ.1}]$$

სადაც  $t_0$  არის არაადსორბირებადი კომპონენტის ელუირების დრო;

$t_R'$  არის სტაციონარულ ფაზაზე ყოფნის დრო კომპონენტისთვის.

**შეკავების მოცულობა  $V_R$**  - შეკავების ზოგადი პარამეტრია, ის მოძრავი ფაზის მილილიტრების რიცხვია, რომელიც უნდა გავატაროთ სვეტში, რათა ნიმუში ელუირდეს. იგი გამოითვლება ფორმულით:

$$V_R = F t_R \quad [\text{განტ.2}]$$

სადაც  $F$ - მოძრავი ფაზის მოცულობითი სიჩქარეა [მლ/წთ]. სითხეების არაკუმშვადობის გამო

$F = v$  სადაც  $v$  მოძრავი ფაზის ხაზოვანი სიჩქარეა.[ლიტ.2]

**სვეტის მკვდარი მოცულობა  $V_M$**  - არის სვეტში მოძრავი ფაზის საერთო მოცულობა დეტექტორის ფანჯრის (კიუვეტის მოცულობის) ჩათვლით .[ლიტ.2]

$$V_M = t_0 F \quad [\text{განტ.3}]$$

**შეკავების ფაქტორი k** – არის შეკავების ძირითადი პარამეტრი და უფრო მისაღებია ნივთიერების დახასიათება მის მიხედვით, რადგან ის არაა დამოკიდებული მოძრავი ფაზის სიჩქარეზე და სვეტის სიგრძეზე. თუ მოძრავი ფაზა ნელა გადაადგილდება ან სვეტი გრძელია მაშინ ერთნაირად იზრდება  $t_0$  და შესაბამისად  $t_R$  -იც.

$$k = (t_R - t_0) / t_0 \quad [\text{განტ.4}]$$

სხვაგვარად რომ ვთქავთ, k წარმოადგენს ნივთიერების მოლური კონცენტრაციების ფარდობას სტაციონარულ და მოძრავ ფაზებში. სასურველია პარამეტრი k იყოს  $1 \div 5$  შუალედში, თუ  $k < 1$  ნიშნავს, რომ ნიმუშმა სვეტი ძალიან მალე გაიარა ანუ არ შეკავდა სტაციონარულ ფაზაზე, ხოლო თუ  $k > 5$  ნიშნავს, რომ ანალიზს სჭირდება დიდი დრო, რაც კომერციული და სხვა ფაქტორების თვალსაზრისით არაა სასურველი. თუ ადსორბენტი წვრილფოროვანია მაშინ k-ს აქვს დიდი მნიშვნელობა, ნაკლებად ფოროვან და უფრო ადსორბენტებზე k მცირეა. [ლიტ.2]

**დაყოფის ფაქტორი ანუ სელექტიურობა  $\alpha$**  - შეკავების ფაქტორების ფარდობაა, შესაბამისად თუ კომპონენტებს აქვთ ერთნაირი k-ს მნიშვნელობა ისინი ვერ დაიყოფა.

$$\alpha = k_2 / k_1 \quad [\text{განტ.5}]$$

სადაც  $k_2 > k_1$  თუ  $\alpha = 1$ , ნიშნავს რომ ნარევი არ დაიყო.  $\alpha$ -ზე გავლენას ახდენს სტაციონარული და მოძრავი ფაზები, მათი ცვლილებით  $\alpha$  იცვლება.

**გარჩევითობა  $R_s$**  - არის პარამეტრი, რომელიც გვიჩვენებს ორი მეზობელი პიკის გარჩევის, გამიჯვნის დონეს. ის გამოითვლება მეზობელი პიკების მაქსიმუმებს შორის მანძილის ფარდობით პიკების სიგანეების ჯამთან:

$$R_s = 2(t_{R2} - t_{R1}) / (W_1 + W_2) \quad [\text{განტ.6}]$$

$$\text{ან } R_s = 1.18(t_{R2} - t_{R1}) / (W(1/2)_1 + W(1/2)_2) \quad [\text{განტ.7}]$$

სადაც  $W$  არის პიკის სიგანე ფუძესთან ხოლო  $W(1/2)$  არის პიკის სიგანე პიკის ნახევარ სიგანეზე. თუ  $R_s = 1.25$  მაშინ დაყოფა სრულია, თუ  $R_s > 1.5$  ნიშნავს, რომ ანალიზს სჭირდება დიდი დრო. ხოლო თუ  $R_s < 1.25$  ნიშნავს, რომ პიკები ან არ დაიყო საერთოდ ან დაიყო ნაწილობრივ (არაფუძისეულად). [ლიტ.2]

**თეორიული თეფშების რიცხვი N** - ამ პარამეტრით ფასდება სვეტის ეფექტურობა. სვეტი არის გარკვეული სიგრძის და დიამეტრის მქონე მეტალის მილი, რომელშიც ჩატვირთულია სტაციონარული ფაზა. ქრომატოგრაფში ის თერმოსტატის ბლოკშია მოთავსებული და სწორედ მისი საშუალებით ხდება დაყოფის პროცესის ჩატარება. ცნება თეორიული თეფში აღებულია გადადენის თეორიიდან. ქრომატოგრაფიული სვეტის მათემატიკური

ექვივალენტი წარმოადგენს სვეტს თეფშებით, რომელთაგან თითოეულზე ხდება კომპონენტის წონასწორული განაწილება თეფშსა და მოძრავ ფაზას შორის. თეორიული თეფშების რიცხვი დამოკიდებულია სვეტის სიგრძეზე. მისი გამოთვლა შეიძლება ორი გზით:

$$N=16(tr/W)^2 \quad [\text{განტ.8}]$$

$$\text{ან } N=5.54(tr/W1/2)^2 \quad [\text{განტ.9}]$$

$$N=L/H$$

სადაც  $L$  არის სვეტის სიგრძე,  $H$  არის თეორიული თეფშების ექვივალენტური სიმაღლე\* (ტექსტში გამოყენებულია შემოკლება *თეთს*)\* [ლიტ.2]

თეორიული თეფშების ექვივალენტური სიმაღლე  $H$  – არის მანძილი, რომელზედაც მიიღწევა ქრომატოგრაფიული წონასწორობა. ის უკუპროპორციულ დამოკიდებულებაშია თეორიული თეფშების რიცხვთან.[ლიტ.2]

$$H=L/N \quad [\text{განტ.10}]$$

$$H=A+B/u+Cu \quad (\text{ვან-დეემტერის განტოლება}) \quad [\text{განტ.11}]$$

ქრომატოგრამა - საანალიზო ნივთიერების სიგნალის დროზე დამოკიდებულების გრაფიკი.

ქრომატოგრაფი - ხელსაწყო, რომელსაც იყენებენ ნარევთა დაყოფის მიზნით.

## 2.4 ვან-დეემტერის განტოლება. პიკის გაფართოების მიზეზები.

ქრომატოგრაფიული დაყოფის პროცესის კინეტიკური ანუ სიჩქარის თეორია პირველად დაამუშავა ჯ. ვან-დეემტერმა. მან კინეტიკური მოდელების გამოყენებით გამოიყვანა თეორიული თეფშების ექვივალენტური სიმაღლის გამოსათვლელი განტოლება, რომელიც საბოლოო სახით მოცემულია წინა თავში [განტ.11] ამ განტოლებაში გვაქვს სამი კოეფიციენტი,  $A, B$  და  $C$ , მათ ვან-დეემტერის კოეფიციენტებს უწოდებენ.  $A$  არის გრიგალისებური დიფუზიის კოეფიციენტი, ის განპირობებულია იმით, რომ ნიმუშის ზოგიერთი მოლეკულა სვეტს გაივლის სწორხაზოვნად, ზოგი კი გარკვეულ გადახვევებს განიცდის.  $B$  არის გასწვრივი ანუ გრძივი დიფუზიის კოეფიციენტი, სხვაგვარად რომ ვთქვათ

მოდრავ ფაზაში ნიმუშის მოლეკულების დიფუზიის კოეფიციენტი. C კოეფიციენტი ასახავს წინააღმდეგობას მასის გადატანის მიმართ. C კოეფიციენტის მნიშვნელობა დამოკიდებულია ნაკადის მოცულობით სიჩქარეზე. გარდა ამისა, სტაციონარული ფაზის ნაწილაკების ზომების შემცირებით C კოეფიციენტიც მცირდება. ტემპერატურის გაზრდაც ასევე ამცირებს ამ ეფექტს. საბოლოო ჯამში ეს კოეფიციენტები იწვევენ ქრომატოგრაფიული ზონის გაფართოებას. თუ შევადარებთ განტ.10 და განტ.11-ს დავინახავთ, რომ N და H უკუპროპორციულ დამოკიდებულებაშია ერთმანეთთან, შესაბამისად N-ის გაზრდა ნიშნავს H-ის შემცირებას, რისი მიღწევაც შეიძლება ვან-დეემტერის კოეფიციენტების შემცირებით.[ლიტ.2] A,B და C კოეფიციენტები შემცირდება თუ გაუმჯობესდება მასის გადატანის კინეტიკა, კერძოდ, თუ შემცირდება საანალიზო მოლეკულების მიერ გასავლელი გზის სიგრძე (დიფუზიური გზის მანძილი). ამის მიღწევის საშუალებას გვაძლევს ზედაპირულად ფოროვანი ნაწილაკები, სიღრმეში ფორების არ არსებობის გამო შემცირებულია დიფუზიური გზის მანძილი.

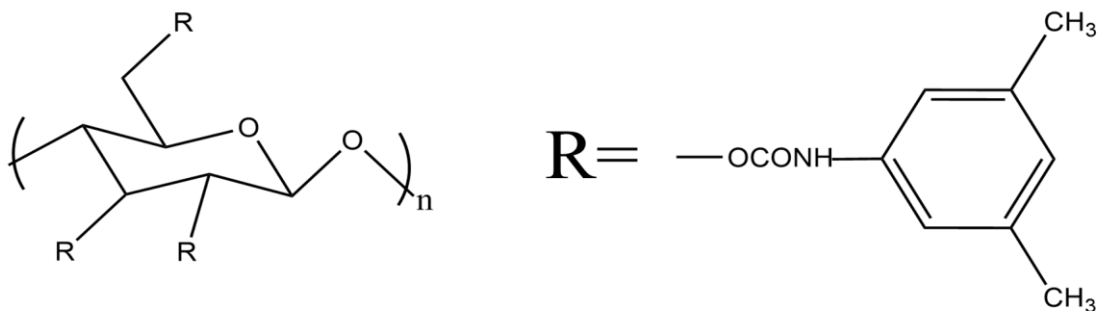
ზოგადად, რაც უფრო ვიწროა ქრომატოგრაფიული პიკი, მით უკეთესია, ეს არა მარტო ანალიზის მცირე დროს, არამედ თეორიული თეფშების მაღალ რიცხვს შეესაბამება (ეს ჩანს განტ.8 და განტ.9-დან.). მაშასადამე, კარგი შედეგები რომ მივიღოთ, ამისათვის უნდა შევამციროთ ვან-დეემტერის განტოლებაში A, B და C კოეფიციენტები. მათი შემცირების შესაბამისად შემცირდება H(თთვის), ანუ გაიზრდება N რაც დაყოფის ეფექტურობის საზომია. ვან-დეემტერის განტოლებაში სიმბოლო u არის ელუენტის წრფივი სიჩქარე [მკმ/წმ]. მას ალგებრულად უკავშირდება B და C კოეფიციენტები, ამათგან უფრო მნიშვნელოვანია C, რადგანაც ის მრავლდება u-ზე. ე.ი თუ სვეტის ეფექტურობის გაზრდა გვინდა უნდა შევამციროთ C და A. B-ს წილი ნაკლებია და მისი შემცირებით H მნიშვნელოვნად არ მცირდება, რადგან განტ.11-ში B იყოფა u-ზე. A კოეფიციენტი შემცირება შეიძლება სტაციონარული ფაზის ერთგვაროვნების ხარისხის გაზრდით. ხოლო თუ შევამცირებთ ნაწილაკების ზომებს, ან ფორიანობას, შემცირდება C კოეფიციენტი, ეს უკანასკნელი კი იმას ნიშნავს, რომ მოძრავი ფაზის მაღალ სიჩქარეებზე სვეტის ეფექტურობა მკვეთრად არ შემცირდება.[ლიტ.3][ლიტ.4]

## 2.5 პოლისაქარიდების ნაწარმების გამოყენება მაღალეფექტურ სითხურ ქრომატოგრაფიაში

სითხურ ქრომატოგრაფიაში გამოსაყენებლად პოლისაქარიდული ქირალური ფაზები პირველად დასინთეზებულ იქნა ჰესესა და ჰაგელის მიერ 1973 წელს მიკროკრისტალური ცელულოზის ტრიაცეტატის სახით. ცნობილია 100-ზე მეტი ქირალური სელექტორი, მაგრამ ყველაზე გამოყენებადი და კომერციულად ხელმისაწვდომი ქირალური სვეტების უმეტესობაც დამზადებულია პოლისაქარიდული ქირალური სელექტორების გამოყენებით. ეს გამოწვეულია იმით, რომ ამ ტიპის ქირალური სელექტორები აკმაყოფილებენ ძირითად კრიტერიუმებს, რაც აუცილებელია ენანტიომერული დაყოფის შესასრულებლად. ეს კრიტერიუმებია: წარმოქმნას მოლეკულათაშორის (გარდამავალი) კომპლექსები ქირალურ საანალიზო ნივთიერებებთან, უნდა ჰქონდეს თვისება, გამოყენებული იქნას უნივერსალურად სხვადასხვა მოძრავ ფაზებში: პოლარულ-ორგანული ფაზები, არაპოლარული-ორგანული, ორგანული ფაზა/წყლის ნარევი და ზეკრიტიკული სითხეები. ასევე უნდა გააჩნდეს მრავალრიცხოვანი განსხვავებული სტრუქტურების მქონე ქირალური ნივთიერებების ენანტიოსელექტიური გარჩევის/გამოცნობის უნარი, გამოსადეგი უნდა იყოს მიკრო და ნანო მასშტაბის დაყოფის მეთოდებისთვის, ასევე ანალიზური და პრეპარატიული დაყოფებისთვისაც. ქირალური სელექტორის მოსამზადებელი მასალები და რეაგენტები ხელმისაწვდომი უნდა იყოს.[ლიტ.1]

პოლისაქარიდული ტიპის სელექტორებიდან ცნობილია ამილოზას და ცელულოზას ნაწარმები. თვალსაჩინოებისთვის მოვიტანოთ ცელულოზა ტრის(3,5-დიმეთილფენილ კარბამატი)-ს სტრუქტურა. [სურ.1]

სურ.1



ამილოზა ტრის(3,5-დიმეთილფენილ კარბამატის) შემთხვევაში იქნებოდა განსხვავება გლიკოზიდურ ბმებში, ანუ თუ ცელულოზას შემთხვევაში ელემენტარული რგოლები β-1,4 ბმებითაა დაკავშირებული, ამილოზაში გვაქვს α-1,4 გლიკოზიდური ბმები. შემოკლებით ამ

სელექტორებს უწოდებენ CDMPC და ADMPC შესაბამისად. რა საკვირველია, არსებობს ამილოზას და ცელულოზას სხვა ნაწარმები, რომლებიც სელექტორებად გამოიყენება. ისინი განსხვავდებიან ერთმანეთისგან ჩამნაცვლებელი ჯგუფებით.

## **2.6 ზედაპირულად ფოროვანი სილიკაგელის ბაზაზე მომზადებული პოლისაქარიდული ქირალური სტაციონარული ფაზის უპირატესობები**

ფორიანი ზედაპირის მქონე გლუვი სილიკაგელის სარჩულზე მომზადებულ სვეტებს აღმოაჩნდა მნიშვნელოვანი უპირატესობები ტრადიციულ მთლიანად ფორიან სილიკაგელის სარჩულზე მომზადებულ სვეტებთან შედარებით.

დაწვრილებით განვიხილოთ ახალი ტიპის სტაციონარული ფაზის [3] უპირატესობები. თავიდან ნაწილაკების საშუალო ზომა იყო 100 მკმ-ის ფარგლებში, შემდეგ ზომა შემცირდა 50-40 მკმ-დე, შემდეგ 20, 10, 5 . ბოლოს უკვე მიღებული იყო ნაწილაკები 1 მკმ-ზე ნაკლები ზომით, თუმცა ასეთი ნაწილაკები არაეფექტური აღმოჩნდა, ვინაიდან ასეთი მცირე ზომის ნაწილაკებს არ გააჩნიათ ფორები და ასეთი სტრუქტურის ნაწილაკები კარგი დაყოფის შესაძლებლობას არ იძლევა. ფოროვანი სილიკაგელი არის ორი ტიპის : 1) ფოროვანი ზედაპირის მქონე გლუვი სილიკაგელი და 2) სრულად ფოროვანი სილიკაგელი. მისი ნაკლია ის რომ ვან-დეემტერის C და A წევრები არის მაღალი. ეს პრობლემა გადაწყდა სიახლის გამოჩენით, ეს სიახლე იყო ზედაპირულად ფოროვანი გლუვი სილიკაგელის ე.წ Core-shell ტიპის ნაწილაკები, რომელთაც დიდი წარმატება მოიპოვეს ქრომატოგრაფიაში იყო 2.7 მკმ ზომის, აქედან 1.7 გლუვი ზედაპირი და მასზე დაფენილი 0.5 მკმ სისქის ფოროვანი სტრუქტურა.

როგორც ვიცით არსებობს კონცენტრაციული პროფილის ორი თავისებურება, რომლებიც ძალიან მნიშვნელოვანია სვეტის ეფექტურობისათვის. ეს არის პიკის მაქსიმუმი ანუ ქრომატოგრამაზე მაქსიმალური კონცენტრაციის წერტილი და პიკის სიგანე. ეს მნიშვნელოვანია სვეტის ეფექტურობისა და გარჩევითობისათვის. შეიძლება პიკის მაქსიმუმები ძალიან კარგად იყვნენ განცალკევებულები, მაგრამ ისეთი სიგანე ჰქონდეთ რომ კომპონენტები შეიძლება დაუყოფელნი დარჩნენ. გარჩევითობა ზოგადად არის ორი სიგნალის გაყოფის შესაძლებლობა, გარჩევითობა რომ დამაკმაყოფილებელი იყოს ორი მეზობელი პიკი ფუძისეულად უნდა იყოს გამოყოფილი ერთმანეთისაგან. ასეთი გამიჯვნა დამოკიდებულია მოძრავი და სტაციონარული ფაზის აღნაგობაზე და სელექტიურობაზე.

ქრომატოგრაფიაში სვეტის ეფექტურობა განისაზღვრება თეორიული თეფშების რიცხვით. სვეტის ეფექტურობა რომ იყოს მაღალი ამისათვის უნდა გაიზარდოს თეორიული თეფშების რიცხვი, პიკები კი უნდა იყოს ვიწრო და რაც შეიძლება მაღალი. სვეტში არის ოთხი წყარო იმისა რომ მოხდეს პიკის გაფართოვება. გვაქვს ორი სახის დიფუზია და მასის გადაადგილების წინააღმდეგობა და გვაქვს კიდევ ერთი წყარო დინების არაერთგვაროვნება. გრიგალისებური დიფუზია გამოწვეულია სვეტის არათანაბარი შევსებით და ნაწილაკთა არაერთგვაროვნებით. გრიგალისებური დიფუზიის და დინების არაერთგვაროვნების ეფექტი მინიმალურია, როცა სვეტი თანაბრად არის შევსებული მცირე დიამეტრის ნაწილაკებით და ნაწილაკების ზომები დაახლოებით თანაბარია. რაც შეეხება გრძივ დიფუზიას, ეს არის ნიმუშის მოლეკულების განაწილება მოძრავ ფაზაში. ეს ეფექტი სითხურ ქრომატოგრაფიაში მცირეა ვინაიდან სითხეებში დიფუზიის კოეფიციენტები დაბალი მნიშვნელობისაა. ეს ეფექტი მაშინ არის შესამჩნევი, როდესაც ნიმუში დიდი დროის მანძილზე რჩება სვეტში. სიჩქარე ისე უნდა შეირჩეს მოძრავი ფაზის, რომ გრძივი დიფუზიის გავლენა იყოს მინიმალური. რაც შეეხება მასის გადატანის წინააღმდეგობას, თუ სტაციონარულ ფაზას გამოვიყენებთ ნაწილაკების მცირე ზომით და თხელი ფორებით, მაშინ მცირდება ამ ეფექტის გავლენა. სვეტის ტემპერატურის მომატებითაც მცირდება ეს ეფექტი, ვინაიდან მცირდება სიბლანტე. ე.ი , იმისათვის რომ გავაუმჯობესოთ სვეტის ეფექტურობა, პირველ რიგში, უნდა გავზარდოთ  $N$ , ამისათვის კი უნდა შევამციროთ  $H$ , ამ უკანასკნელისთვის კი უნდა შევამციროთ  $A$  და  $C$  კოეფიციენტები.

ზედაპირულად ფოროვანი ქირალური სელექტორის (ზფქს) ტიპის სვეტისთვის  $A$  კოეფიციენტის მნიშვნელობა შემცირებულია, შესაბამისად მცირდება  $H$ -ც, ეს ყველაფერი კი ხელს უწყობს თეორიული თეფშების რიცხვის გაზრდას, ე.ი ამით იზრდება სვეტის ეფექტურობა. ეს არის ზედაპირულად ფოროვანი გლუვი სილიკაგელის (ზფგს) ერთ-ერთი უპირატესობა.

მასის გადაადგილების წინააღმდეგობა როგორც აღვნიშნეთ იზრდება ნაწილაკები ზომის გაზრდით, core-shell ნაწილაკებს აქვს მცირე ზომა და შესაბამისად აქ  $C$  კოეფიციენტის მნიშვნელობაც მცირეა.

დიფუზია მყარ ზედაპირზე არსებული თხელი ფოროვანი გარსის შემთხვევაში არის უფრო ჩქარი, ვიდრე მთლიანად ფოროვანი ნაწილაკისთვის. ამასთანავე დიფუზიის ამგვარმა აჩქარებამ შეიძლება განაპირობოს სტაციონარულ ფაზასა და მოძრავ ფაზას შორის ნიმუშის განაწილების წონასწორობის სწრაფი მიღწევა. ამ ტიპის სვეტების წარმატების მიზეზი გახდა თეორიული თეფშების ექვივალენტური სიმაღლის (თთეს) მცირე მნიშვნელობა, ე.ი მათი

ეფექტურობა რაც განპირობებული იყო გრძივი დიფუზიისა და გრიგალისებური დიფუზიის მცირე მნიშვნელობით.

ზფგს ტიპის სვეტის უპირატესობა გამოიკვეთება ანალიზების მოძრავი ფაზის მაღალ სიჩქარეზე ჩატარებისას. საერთოდ ანალიზის სიჩქარის გაზრდისას თეორიული თეფშების სიმაღლე იზრდება, შესაბამისად იკლებს სვეტის ეფექტურობა ანუ თეორიული თეფშების რიცხვი, თუმცა ზფგს ტიპის სვეტის შემთხვევაში ანალიზის სიჩქარის გაზრდისას თეორიული თეფშების სიმაღლე გაცილებით ნელა იზრდება, რაც საშუალებას იძლევა ჩატარდეს ანალიზები მაღალ სიჩქარეზე ეფექტურობის მინიმალური დანაკარგით, ახალი ტიპის სვეტების გამოყენება საშუალებას გვაძლევს ეფექტურობის დაკარგვის გარეშე ჩავატაროთ ანალიზები გაცილებით სწრაფად, რაც დროის ეკონომიის საშუალებას იძლევა.

ნათლად ჩანს ზფგს-ის ტიპის სვეტების პოტენციალი და უპირატესობა ტრადიციული ფორიანი სილიკაგელის სვეტებთან შედარებით, განსაკუთრებით ანალიზის მაღალ სიჩქარეებზე. მაღალია თეორიული თეფშების რიცხვი, მცირეა ენანტიომერების შეკავების დრო და სვეტის ეფექტურობა ნაკლებადაა დამოკიდებული მოძრავი ფაზის ნაკადის ხაზოვან სიჩქარეზე.



### 3.ექსპერიმენტული ნაწილი

#### 3.1 ექსპერიმენტში გამოყენებული აპარატურა და მასალები.

##### ექსპერიმენტში გამოყენებული ხელსაწყო:

ულტრა მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფი(შემოკლებით UHPLC), Agilent 1290 სერიის. ჩვეულებრივი მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფისგან იგი განსხვავდება იმით, რომ აქვს ძლიერი ტუმბო, რომელიც 1200-მდე ბარ წნევას ავითარებს, რაც საშუალებას გვაძლევს ვიმუშაოთ მოძრავი ფაზის ნაკადის მაღალ სიჩქარეებზე. ნაკადის სიჩქარის გაზრდა ზრდის უკუწნევას, რომელსაც მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფები ხშირად ვერ უძლებენ, მაგალითად ისეთები, რომელთა ტუმბოსთვის წნევის ლიმიტი 400 ან 600 ბარია. ასეთი ტუმბოებით ნაკადის მაღალ სიჩქარეებზე მუშაობა შეუძლებელია.

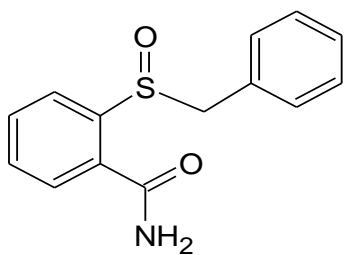
რადგან ჩვენი ექსპერიმენტის ძირითადი მიზანი იყო, რომ შეგვემცირებინა ქირალური სულფოქსიდების ენანტიომერების ელუირების დრო, ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი პარამეტრი იყო მოძრავი ფაზის ნაკადის სიჩქარის გაზრდა. თავდაპირველად ანალიზებს ვატარებდით მაქსიმალურ სიჩქარეზე 5მლ/წთ-ზე, შემდეგ მოხდა ხელსაწყოს ოპტიმიზაცია, კერძოდ, საშუალება გვქონდა გვემუშავა ახალი ტიპის ტუმბოთი, რომელიც საშუალებას გვაძლევდა გაგვეზარდა სიჩქარე 10მლ/წთ-მდე.

##### ექსპერიმენტში გამოყენებული საანალიზო ნივთიერებები:

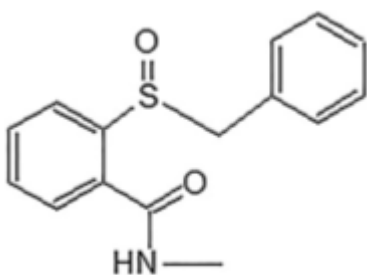
არაკომერციული ქირალური სულფოქსიდები 2-(ბენზილსულფინილ)-ბენზამიდი, 2-(3-ბრომბენზილსულფინილ)-ბენზამიდი, 2-(ბენზილსულფინილ)-ნ-მეთილბენზამიდი, 2-(ბენზილსულფინილ)-ნ-ნ-დიმეთილბენზამიდი, 2-(2-მეთილბენზილსულფინილ)-ბენზამიდი, 2-(3-მეთილბენზილსულფინილ)-ბენზამიდი, 2-(4-მეთილბენზილსულფინილ)-ბენზამიდი დასინთეზდა ჩვენს ლაბორატორიაში. [26]

ქვემოთ მოყვანილია ჩვენს მიერ გამოყენებული სულფოქსიდების ქიმიური სახელწოდებები და სტრუქტურები:

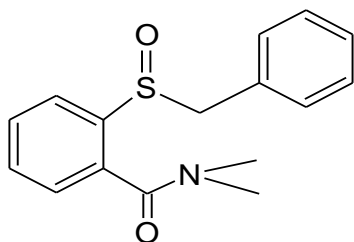
- 1) 2-(ბენზილსულფინილ)-ბენზამიდი



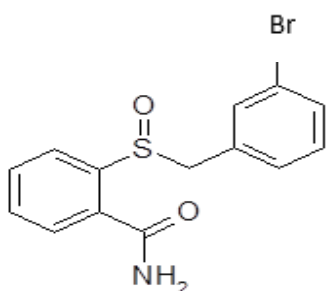
2) 2-(ბენზილსულფინილ)-N-მეთილბენზამიდი



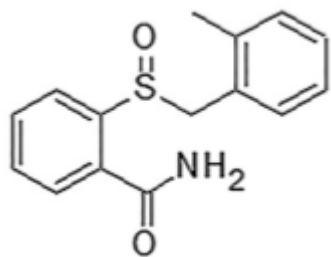
3) 2-(ბენზილსულფინილ)-N,N-დიმეთილბენზამიდი



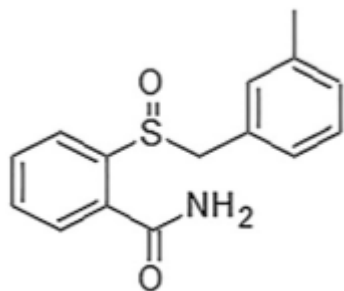
4) 2-(3-ბრომბენზილსულფინილ)-ბენზამიდი



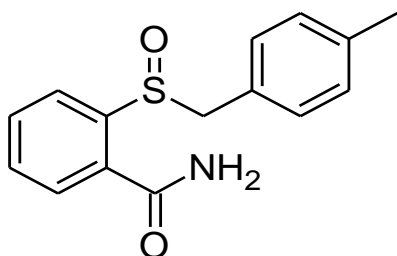
5) 2-(2-მეთილბენზილსულფინილ)-ბენზამიდი



6) 2-(3-მეთილბენზილსულფინილ)-ბენზამიდი



7) 2-(4-მეთილბენზილსულფინილ)-ბენზამიდი



**ექსპერიმენტში გამოყენებული სვეტები:**

- 1) 0.1% CC4 on CS 2.6-100 30x2.1 მმ
- 2) 1% CC4 on CS 2.6-100 30x2.1 მმ
- 3) 0.1% SP4 on 3-1000 P6 30x2.1 მმ
- 4) 0.1% SP4 on 3-1000 P6 10x2.1 მმ
- 5) 0.1% CC4 on CS-2.6-100 10x2.1 მმ
- 6) 5% SP4 on 3-1000 P6 10x2.1 მმ
- 7) 5 მმ 2% Cell-4 CS-2,6-100 + 15 მმ 3-1000-APS

8) 10 მმ 2% Cell-4 CS-2.6-100 + 10 მმ 3-1000 APS

9) 0.1% CC4 on CS-2.6-449 30x4.6 მმ

10) 0.5% CC4 on CS-2.6-449 30x4.6 მმ

11) 0.5% SP4 on 3-1000 P6 30x4.6 მმ

12) 2% CC4 on CS-2.6-449 30x4.6 მმ

13) 2% CC4 on CS-2.6-100 30x4.6 მმ

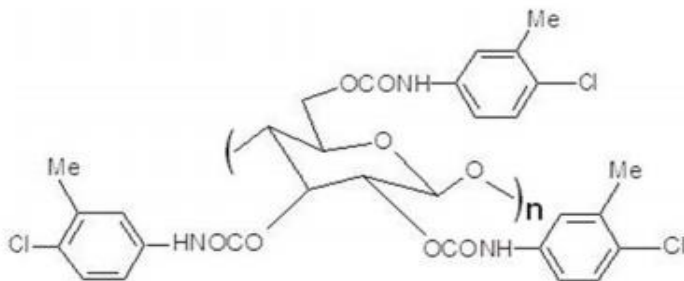
14) 2% SP4 on Daiso-Amino-3-1000 30x4.6 მმ

15) 5% CC4 on CS-2.6-449 30x4.6 მმ

16) 5% SP4 on 3-1000 P6 30x4.6 მმ

17) 1% CS-2.6-449 100x4.6 მმ

18) 1% FP-3-1000 100x4.6 მმ



SP-4 ცელულოზა ტრის-(4-ქლორ-3-მეთილფენილკარბამატი)

სვეტის აღწერაში მითითებული 0,1% და 1% ასახავს სვეტის შემადგენლობაში არსებულ ქირალური სელექტორის პროცენტულ შემცველობას, რაც საკმაოდ მცირეა სტანდარტულ სვეტებთან შედარებით. 2,6 და 3 მკმ არის ნაწილაკების ზომა, 100, 449 და 1000Å გვიჩვენებს

ფორების ზომებს ( 1 ანგსტრემი  $10^{-8}$  რიგისაა). ექსპერიმენტში გამოყენებული გვაქვს მოკლე სვეტები სიგრძით 3სმ და 1სმ, შიგა დიამეტრით 2,1 და 4,6მმ.

#### ექსპერიმენტში გამოყენებული ელუნტები:

- 1) აცეტონიტრილი
- 2) ჰექსან/იზოპროპანოლი 90/10
- 3) მეთანოლი
- 4) ჰექსანი/ეთანოლი

### 3.2 სამუშაოს მიზნები:

ჩვენი სამუშაოს ძირითადი მიზნები:

- 1) გაგვეხორციელებინა დაყოფა რაც შეიძლება მოკლე დროში.
- 2) ერთმანეთისთვის შეგვედარებინა სრულად ფოროვანი და ზედაპირულად ფოროვანი ტიპის ქირალური სტაციონარული ფაზები.
- 3) გვემუშავა მოძრავი ფაზის ნაკადის მაღალ სიჩქარეებზე, სწრაფი დაყოფების მისაღებად და დავკვირვებოდით სვეტის ეფექტურობას.
- 4) სვეტის შიგა დიამეტრის გავლენა
- 5) ნაწილაკების ფორების ზომების გავლენა
- 6) დეტექტირების სიხშირის გავლენა

### 3.3 სამუშაოს მსვლელობის პირობები

ექსპერიმენტის დაწყებამდე მოვახდინეთ ჩვენი საანალიზო სუფოქსიდების ხსნარის მდომარეობაში გადაყვანა, თუ რომელ ფაზაში ვმუშაობდით იმის მიხედვით ვხსნიდით ან აცეტონიტრილში ან ჰექსან/იზოპროპანოლის ნარევიში. ტალღის სიგრძე იყო 220ნმ, ვმუშაობდით 5, 10, 20, 40, 80 და 160 ჰერცებზე. ანალიზის მსვლელობისას ვცვლიდით

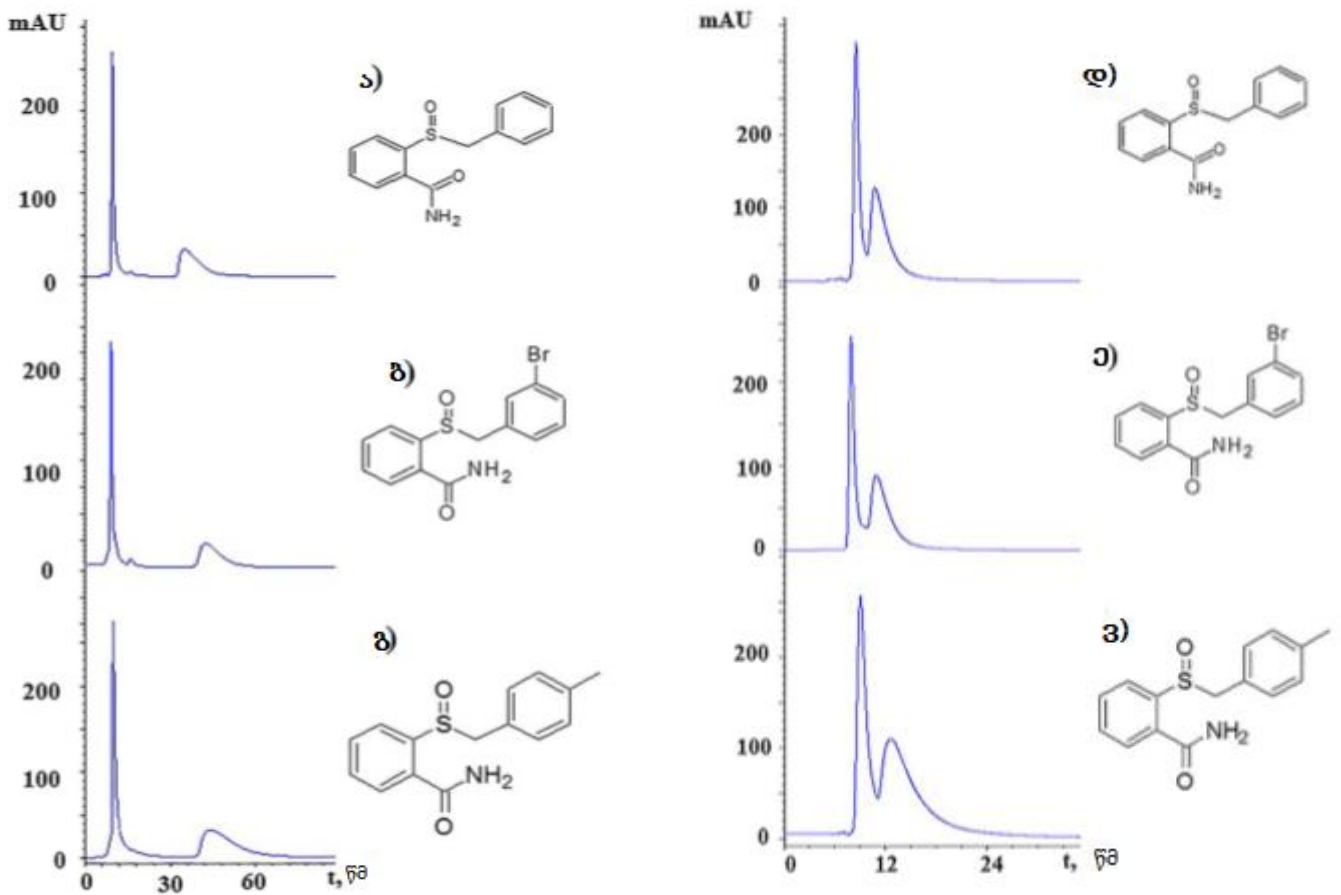
მოდრავი ფაზის ნაკადის სიჩქარეებს 0.1-9.5 მლ/წთ.

## 4 ანალიზის შედეგები და განსჯა

### 4.1 ქირალური საანალიზო ნივთიერების და მოძრავი ფაზის შერჩევა.

ექსტრემალურად სწრაფი დაყოფების მისაღებად (რამოდენიმე წამი) ქირალურ სელექტორს უნდა გააჩნდეს მაღალი გამოცნობის უნარი საანალიზო ნივთიერების მიმართ. ამ მიზნით, ექსპერიმენტის მსვლელობისას შერჩეული იყო ქირალური სულფოქსიდები, რომელიც დასინთეზდა ჩვენს კათედრაზე. [28-29]

2-(ბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის, 2-(3-ბრომბენზილსულფინილ)-ბენზამიდისა და 2-(4-მეთილბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის დაყოფა 30x2,1მმ განზომილების მქონე სვეტზე 2,6 მკმ ნაწილაკების ზომით და 1%იანი ქირალური სელექტორის შემცველობით ცელულოზატრის (4-ქლორო-3-მეთილფენილკარბამატი) ნაჩვენებია ნახ.1 (ა-გ), მოძრავ ფაზად გამოყენებულია აცეტონიტრილი. სამივე შესწავლილი სულფოქსიდისთვის მიიღებოდა ფუძისეული დაყოფა 1 წუთზე ნაკლებ საანალიზო დროში, მაღალი დაყოფის ფაქტორების ფარგლებში. ქირალური სტაციონარული ფაზები, რომელიც გამოყენებული იყო მოცემულ შრომაში შეიცავენ 95%ით ნაკლებ ქირალურ სელექტორს ვიდრე კომერციულად ხელმისაწვდომი სვეტები იგივე ქირალური სელექტორით. თუმცა მაღალი სელექტივობის გამო მეორე ენანტიომერი ელუირდებოდა შედარებით გვიან, რაც ასევე უარყოფით ზეგავლენას ახდენდა თეორიული თეფშების რიცხვზე, განსაკუთრებით მეორე პიკისთვის. პიკის ფორმების გაუმჯობესების გამო და ანალიზის გზის შემცირებისთვის აუცილებელი იყო ქირალური სელექტორის შემცველობის და სვეტის სიგრძის შემცირება.



**ნახ.1.** 2-(ბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის (ა,დ), 2-(3-ბრომბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის (ბ,ე) და 2-(4-მეთილბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის (გ,ვ) ენანტიომერების დაყოფა 0,1% CC4 on CS-2.6-100 30x2.1 მმ და 1% CC4 on CS-2.6-100 30x2.1 მმ სვეტებზე, მოძრავ ფაზად აცეტონიტრილის გამოყენების შემთხვევაში (1მლ/წთ). ქრომატოგრამები ჩაწერილია 200 ნმ, დეტექტორის სიხშირე 80 ჰერცი.

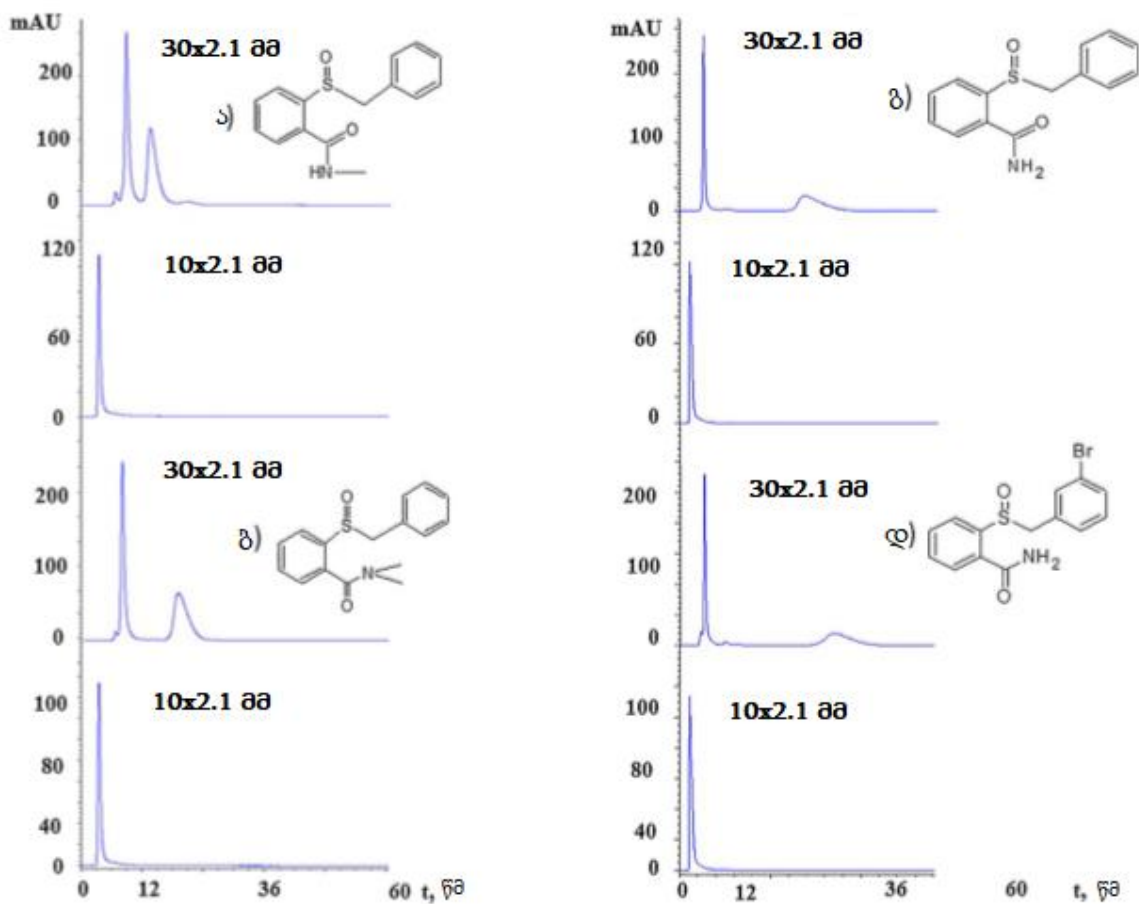
#### 4.2 ქირალური სელექტორის შემცველობის გავლენა

ქირალურ სტაციონარულ ფაზაში ქირალური სელექტორის შემცველობა შემცირდა 1%-დან 0,1%-მდე. ნახ.1 დ-ვ გვიჩვენებს, რომ ელუირების დრო 2-(ბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის, 2-(3-ბრომბენზილსულფინილ)-ბენზამიდისა და 2-(4-მეთილბენზილსულფინილ)-ბენზამიდისთვის შემცირდა 50-60 წამიდან 20-25 წმ-მდე, მაგრამ ამ შემთხვევაში არ მიიღებოდა ფუძისეული დაყოფა. ამ მიზნით ექსპერიმენტის განმავლობაში შესწავლილი იყო სხვადასხვა შესაძლებლობები: მოძრავი და უძრავი ფაზების ოპტიმიზაცია, მოძრავი ფაზის

ნაკადის სიჩქარის ცვლილება, სვეტის განზომილებისა და ქირალური სელექტორის შემცველობის ცვლილება.

### 4.3 სვეტის სიგრძე

სვეტის სიგრძის შემცირებამ 30მმ-დან 10-მმ-მდე ანალიზის დრო შეამცირა 3 წამამდე, თუმცა ამ პირობებში ენანტიომერების დაყოფა ვერ დავინახეთ. ნახ.2

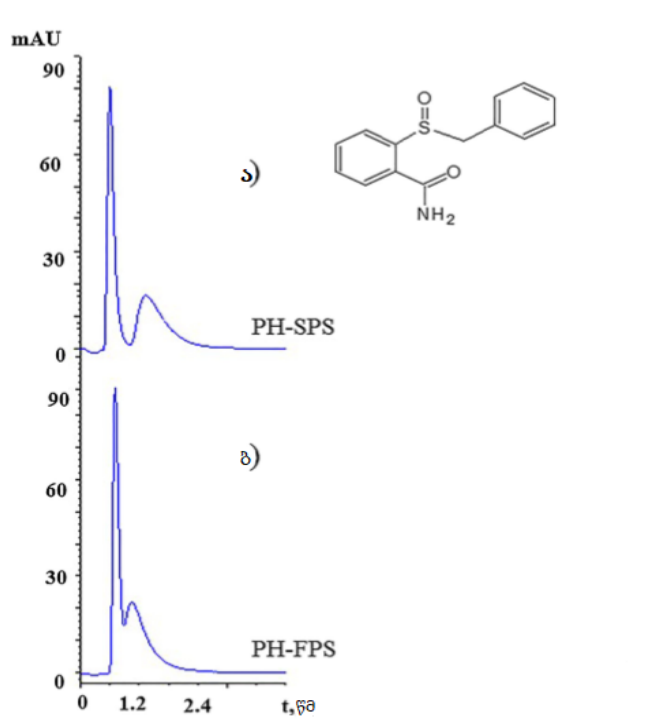


**ნახ.2.** 2-(ბენზილსულფინილ)-ნ-მეთილბენზამიდი (ა), 2-(ბენზილსულფინილ)-ნ-ნ-დიმეთილბენზამიდი (ბ), 2-(ბენზილსულფინილ)-ბენზამიდი (გ) და 2-(3-ბრომბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის (დ) ენანტიომერების დაყოფაზე სვეტის სიგრძის შემცირების გავლენა 30 მმ-დან 10-მმ-მდე. სრულად ფოროვანი სვეტი 0,1% ქირალური სელექტორის შემცველობით. მოძრავ ფაზად გამოყენებულია აცეტონიტრილი (1 მლ/წთ), ქრომატოგრამები ჩაწერილია 200ნმ ტალღის სიგრძეზე, დეტექტორების სიხშირე 160 ჰერცი.



#### 4.4 ზედაპირულად ფოროვანი და სრულად ფოროვანი ნაწილაკების შედარება

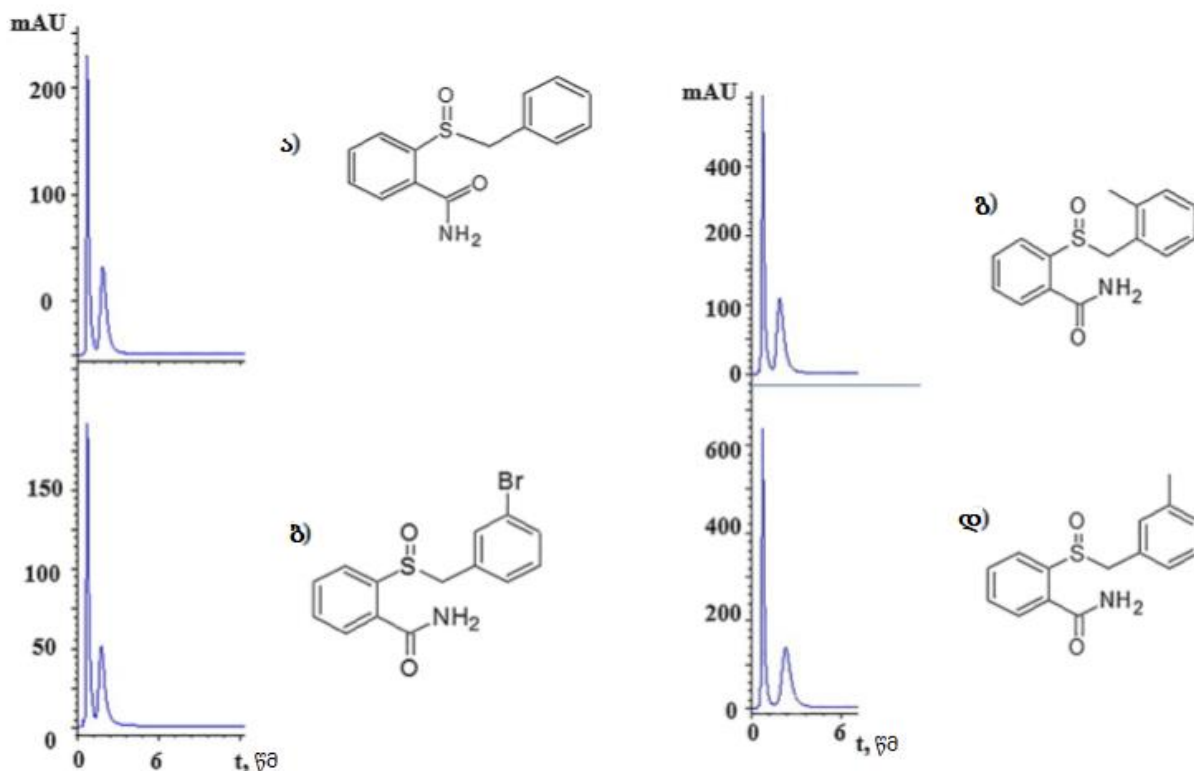
ექსპერიმენტულად დადასტურებულია 100 ნმ ნომინალური ფორების ზომის სრულად ფოროვანი სილიკაგელის გამოყენების უპირატესობა პოლისაქარიდების ბაზაზე მომზადებული ქირალურ სელექტორთან კომბინაციაში. ამის საპირისპიროდ, ამ კვლევაში გამოყენებულ ზედაპირულად ფოროვან სილიკაგელს ჰქონდა 10 ნმ ნომინალური ფორების ზომა. ფორების ზომებს შორის მნიშვნელოვანი განსხვავება უნდა იყოს პასუხისმგებელი იმ მცირე მოსალოდნელ უპირატესობაზე, რომელსაც გვთავაზობს ზედაპირულად ფოროვანი სილიკაგელი. თუ გავითვალისწინებთ მცირე ფორების ზომას, ამ კვლევაში გამოყენებულ ზედაპირულად ფოროვან სილიკაგელს ძალიან მცირე რაოდენობის ქირალური სელექტორის ჩატევა შეუძლია. ეს მცირე რაოდენობა დიდი ალბათობით გადანაწილებული იქნება მის გარე ზედაპირზე და ზედაპირულ ფორებში. ზედაპირულად ფოროვანი სილიკაგელის ბაზაზე მომზადებული პოლისაქარიდული ქირალური სელექტორის ეს აშკარა უარყოფითი თვისება შეიძლება გადაიქცეს უპირატესობად, იმ შემთხვევაში როდესაც გვესაჭიროება მცირე რაოდენობა სორბენტისა. ეს კი მნიშვნელოვანია სწრაფი დაყოფისთვის. ეს უპირატესობა ჩანს ნახ.3. ამ ნახაზიდან ასევე აღსანიშნავია რომ ფუძისეული დაყოფა მივიღეთ 3 წამზე ნაკლებ დროში.



ნახ. 3. 2-(ბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის ენანტიომერების შედარებითი დაყოფა 10x2.1მმ განზომილების მქონე ზედაპირულად ფოროვან და სრულად ფოროვანი სვეტების

გამოყენების შემთხვევაში, 0,1% ქირალური სელექტორის გამოყენების შემთხვევაში. მოძრავი ფაზა ჰექსანი/იზოპროპანოლი 90/10 (5მლ/წთ სიჩქარით). ქრომატოგრამები ჩაწერილია 200ნმ ტალღის სიგრძეზე, დეტექტორების სიხშირე 160 ჰერცი.

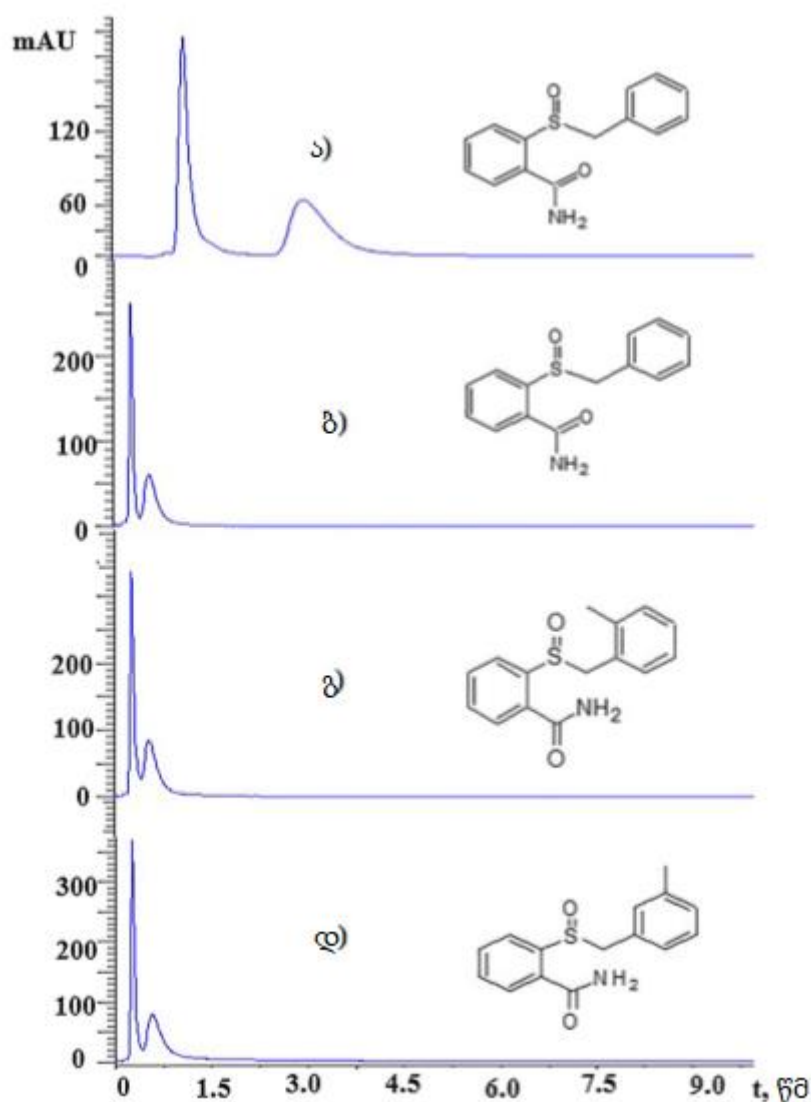
იმისთვის რომ გაგვეზარდა სრულად ფოროვანი სილიკაგელის ბაზაზე მომზადებული ქირალური სელექტორის შესაძლებლობა ტემპერატურის გაზრდამ ხელი შეუწყო პიკის ფორმის გაუმჯობესებას (გაძლიერებული მასის გადატანის გამო). ასევე ენანტიომერების შეკავების დროის შემცირების გამო რამდენიმე დაყოფა ჩატარდა 70 °C. შედეგები რომელიც წარმოდგენილია ნახ.4-ზე აჩვენებს, რომ ექსპერიმენტის ჩატარება ამ მიმართულებით მოსალოდნელს ხდის მივიღოთ ენანტიომერების ფუძისეული დაყოფა 3 წამზე ნაკლებ დროში.



**ნახ. 4.** 2-(ბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის(ა), 2-(3-ბრომბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის (ბ), 2-(2-მეთილბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის (გ) და 2-(3-მეთილბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის (დ) ენანტიომერების დაყოფა 70 °C-ზე, 5% SP4 on 3-1000-P6 10x2.1 მმ. მოძრავი ფაზა აცეტონიტრილი (4.5 მლ/წთ). ქრომატოგრამები ჩაწერილია 200ნმ ტალღის სიგრძეზე, დეტექტორების სიხშირე 160 ჰერცი.

#### 4.5 ფუძისეული დაყოფების მიღება 1,5 წამამდე ნაკლებ დროში

ქირალური სელექტორის ბუნების, ქირალური სელექტორის შემცველობის, სვეტის სიგრძის, სილიკაგელის მორფოლოგიის და ასევე მოძრავი ფაზის შედგენილობისა და ნაკადის სიჩქარის ერთდროულმა ოპტიზაციამ შესალებლობა მოგვცა მიგველო ენანტიომერების ფუძისეული დაყოფა 1,5 წამში. მაგალითისთვის, 2-(ბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის დაყოფა განხორციელდა 1%იანი ზედაპირულად ფოროვანი სილიკაგელის ბაზაზე მომზადებული ქირალური სელექტორის გამოყენების შემთხვევაში (30x2 მმ), თუმცა სვეტის უკუწნევა იყო მაღალი და ანალიზის დრო შეადგენდა დახლოებით 4,5 წამს (ნახ.5. ა). ქირალური სელექტორის შემცველობის შემცირებამ 0,1%მდე, სვეტის სიგრძის შემცველობის შემცირებამ 10მმ-მდე და ჰექსანი/იზოპროპანოლის (90/10 v/v) ჩანაცვლებით აცეტონიტრილით ჩანაცვლებით ანალიზის დასრულების დრო შემცირა 1,3 წამამდე (ნახ. 6. ბ-დ).



**ნახ. 5.** ქირალური სულფოქსიდების ენანტიომერების სწრაფი დაყოფები. მოძრავი ფაზად გამოყენებული იყო ჰექსანი/იზოპროპანოლი 90/10 (ა) და აცეტონიტრილი (ბ-დ). მოძრავი ფაზის ნაკადის სიჩქარე 5მლ/წთ (ა) და 6,5 მლ/წთ (ბ-დ). 30x2,1 მმ (ა) 10x2,1მმ (ბ-დ) ქირალური სვეტები შევსებულია ზედაპირულად ფოროვანი ნაწილაკებით, ქირალური სელექტორის შემცველობა 1% (ა) და 0,1% (ბ-დ). ქრომატოგრამები ჩაწერილია 200ნმ ტალღის სიგრძეზე, დეტექტირების სიხშირე 160 ჰერცი.

#### 4.6 სეგმენტური სვეტები

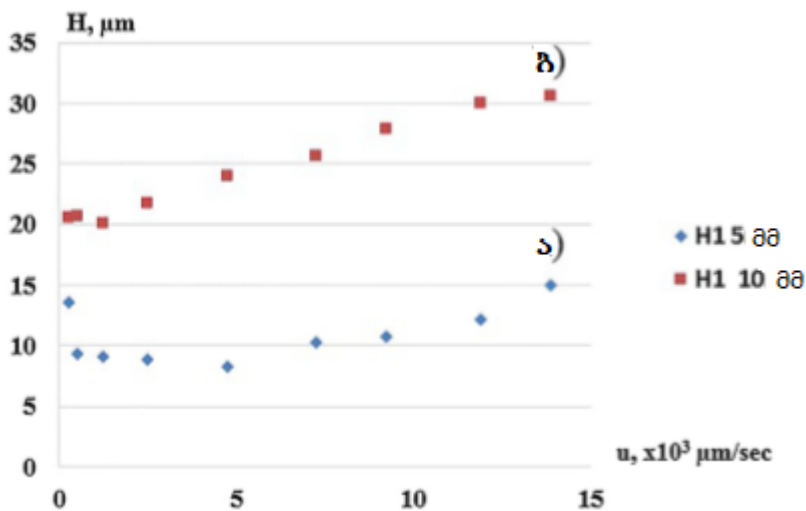
განვიხილოთ კიდევ ერთი ახალი ტიპის სვეტი, რომელიც ჩვენი ექსპერიმენტის მსვლელობისას გამოვიყენეთ :

5 მმ 2% Cell-4 CS-2,6-100 + 15 მმ 3-1000-APS

10 მმ 2% Cell-4 CS-2.6-100 + 10 მმ 3-1000 APS

სიახლეს წარმოადგენს ის ფაქტი, რომ სვეტის სიგრძე არის 20 მმ, მაგრამ ქირალური სელექტორი მხოლოდ 5 მმ და 10 მმ-ზეა დაფენილი, დანარჩენი 15 და 10 მმ აქირალურია. რადგან ჩვენთვის სწორედ ეს 5 მმ-ია მნიშვნელოვანი, გამოდის რომ სვეტის სიგრძე რეალურად არის 5მმ. აღსანიშნავია ის ფაქტიც რომ 1 სმ-ზე მოკლე სვეტის დამზადება ძალიან დიდ სირთულეებთან არის დაკავშირებული, ხოლო აღნიშნული სვეტი, როგორც უკვე აღვნიშნე, 2-ჯერ უფრო პატარაა. ამ კონცეფციის მიხედვით, აქირალური ნაწილი მზადდება შედარებით დიდი ნაწილაკებით, რაც ხელს უწყობს შემცირდეს სვეტში წარმოქმნილი უკუწნევა, რომელიც საშუალებას იძლევა, რომ ექსპერიმენტი ჩატარდეს მოძრავი ფაზის ნაკადის მაღალ სიჩქარეებზე და შესაბამისად მიღებულ იქნას დაყოფები რეკორდულად მცირე დროში.

ქირალური სულფოქსიდების ენანტიომერების დაყოფა, შეჯამებულია ცხრილ 1-ზე. ასევე ვან დემეტერის მრუდები აჩვენებს რომ სვეტის ეფექტურობა უმჯობესდება ქირალური სეგმენტის სიგრძის შემცირებით. (ნახ.6)



**ნახ. 6** ვან დემეტერის დამოკიდებულება 2-(3-ბრომბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის პირველი პიკისთვის, სვეტის სიგრძე 20 x 2 მმ, 2%-იანი ქირალური სელექტორის შემცველობით, რომლის 5 მმ (ა) და 10 მმ (ბ) სეგმენტზე ჩატვირთულია ზედაპირულად ფოროვანი ნაწილაკები ნომინალური ზომით 2.6 მკმ, ნომინალური ფორების ზომა 10 ნმ. მოძრავი ფაზა- აცეტონიტრილი, დეტექტორის ტალღის სიგრძე 220 ნმ, სიხირე 80 ჰც.

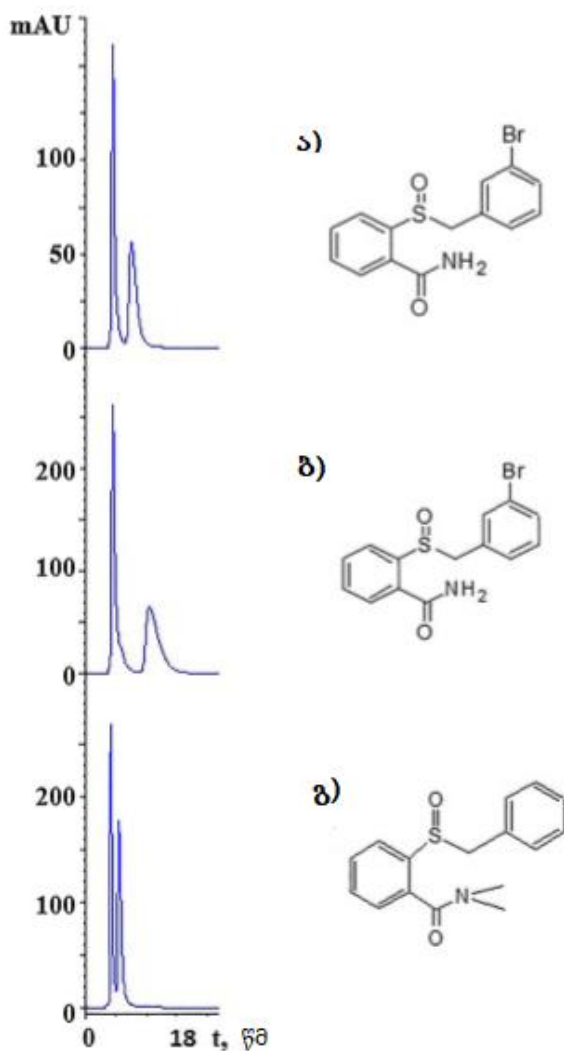
2-(ბენზილსულფინილ)-ბენზამიდი								
სვეტი	t <sub>1</sub> , წმ	t <sub>2</sub> , წმ	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	α	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	R <sub>s</sub>
20 მმ APS silica	4.98	4.98	0.11	0.11	1.0	18400	18400	-
5მმ chiral SPS + 15მმ APS silica	5.40	8.20	0.19	0.80	4.2	109709	36782	1.67

10მმ chiral SPS + 10მმ APS silica	5.40	11.40	0.38	1.93	5.1	49392	16258	2.67
20მმ chiral SPS	16.38	35.40	0.42	2.06	5.0	18050	9400	2.76
2-(3-ბრომბენზილსულფინილ)-ბენზამიდი								
20მმ APS silica	4.98	4.98	0.11	0.11	1.0	16050	16050	-
5მმ chiral SPS silica + 15მმ APS silica	5.36	9.04	0.18	0.98	5.6	113104	35482	2.04
10მმ chiral SPS silica + 10მმAPS silica	5.34	12.50	0.33	2.13	6.4	45865	11624	2.56
20 მმ chiral SPS silica	15.18	38.40	0.38	2.77	7.1	21100	14000	4.06

**ცხრილი. 1** ქირალური სულფოქსიდების ენანტიომერების დაყოფის შედეგები სეგმენტურ სვეტებზე.

ასევე, ამ სვეტებისთვის მიღებულია ზოგიერთი სწრაფი დაყოფა, რომელიც წარმოდგენია

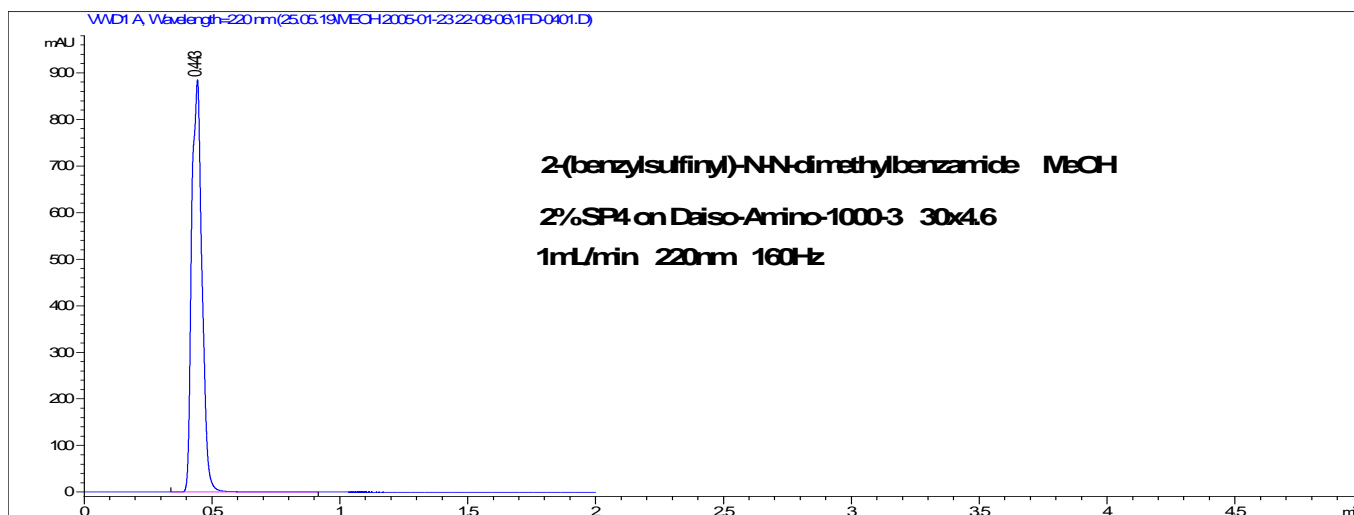
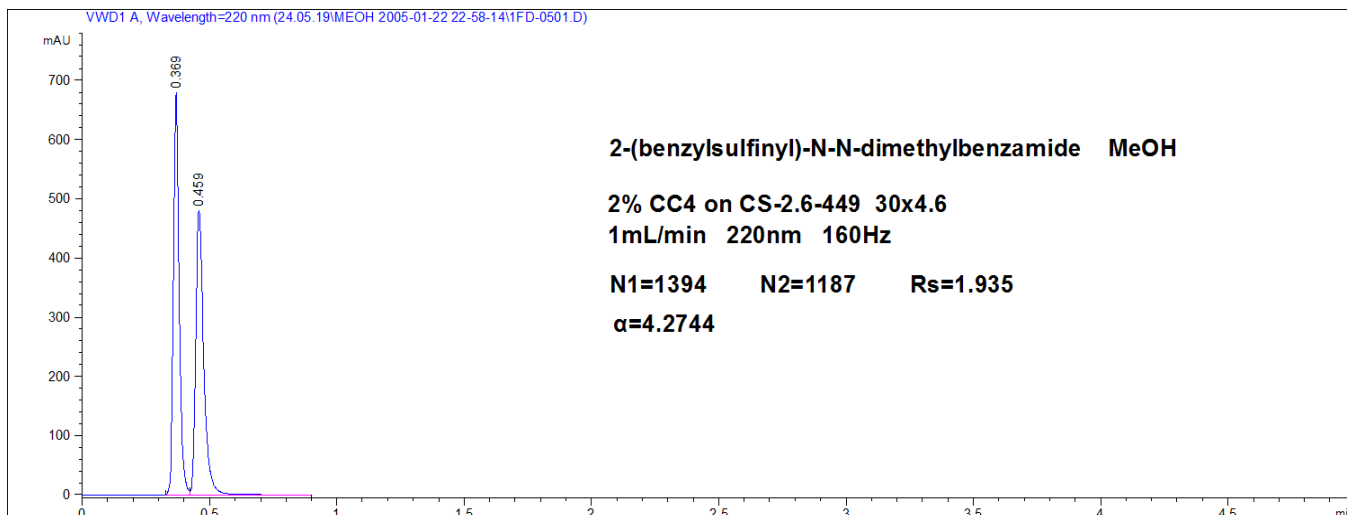
ნახ. 7-ზე



**ნახ. 7.** ქირალური სულფოქსიდების ენანტიომერების სწრაფი დაყოფები, სეგმენტურ ქირალურ სვეტებზე, სადაც ქირალური სელექტორი 5 მმ (ა) და 10 მმ (ბ,გ) ნაწილზე.

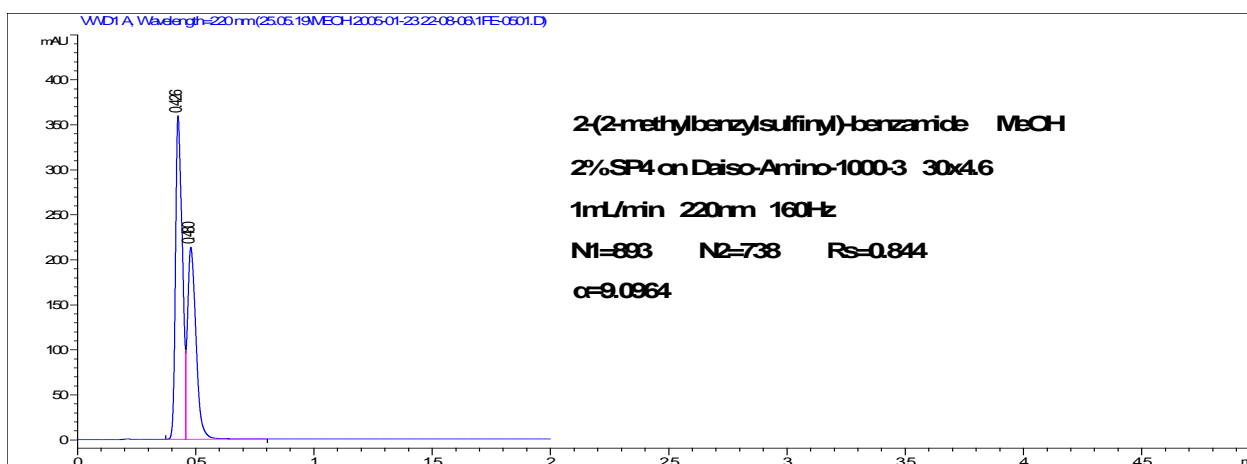
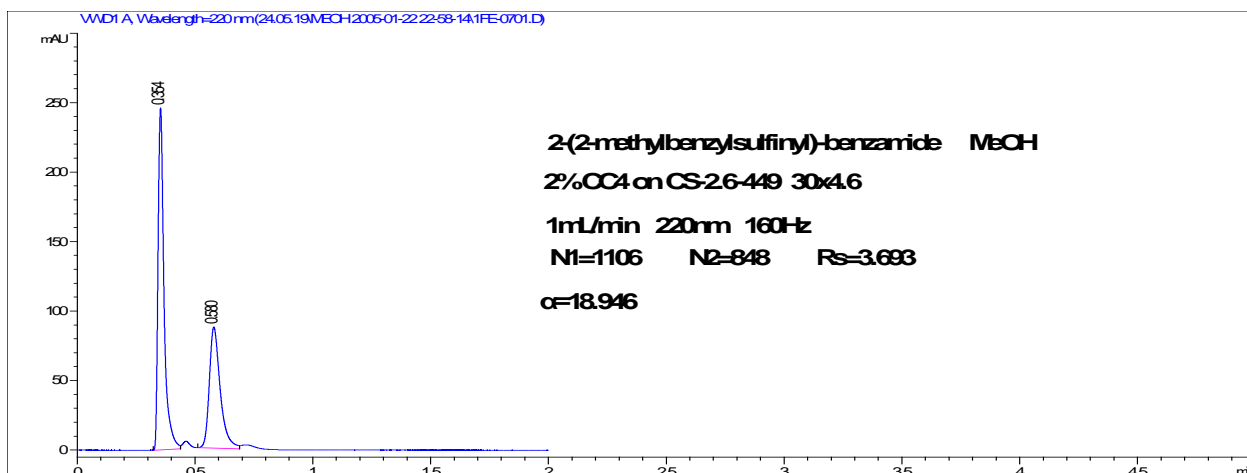
#### 4.7 სვეტების შევსება და მიღებული სვეტების შედეგები

გარდა ზემოთ განხილული სვეტებისა, ფიზიკური და ანალიზური ქიმიის კათედრაზე საშუალება გვქონდა, შეგვევსო სხვადასხვა სიგრძის სვეტები სხვადასხვა ქირალური ადსორბენტებით. მასალად გამოყენებული გვაქვს, როგორც სრულად ფოროვანი, ასევე ზედაპირულად ფოროვანი ნაწილაკები. როგორც ქვემოთ მოყვანილი ქრომატოგრამებიდან ჩანს, უპირატესობას ავლენს კორუმელის ტიპის სვეტები ნახ.8, 9.



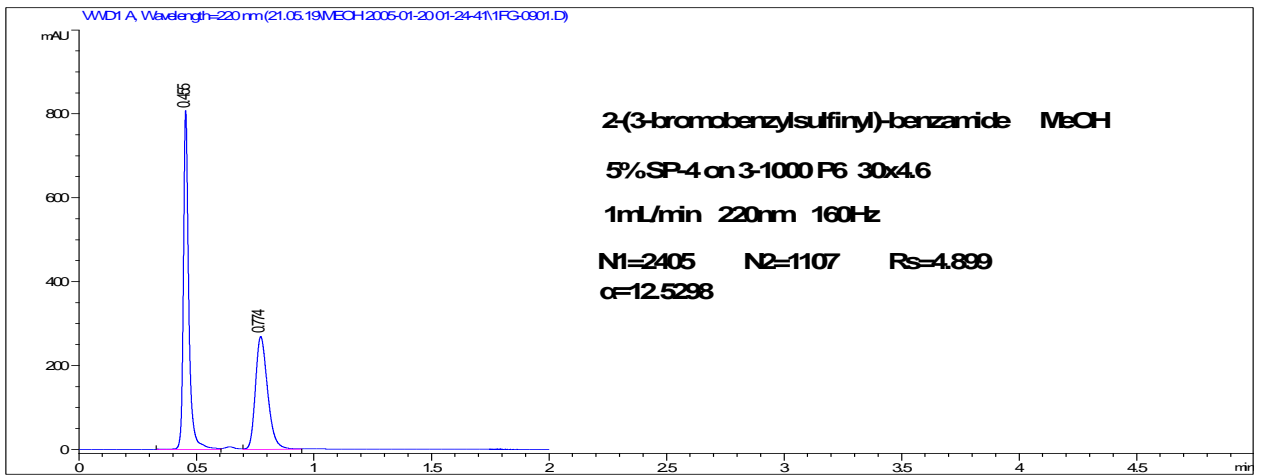
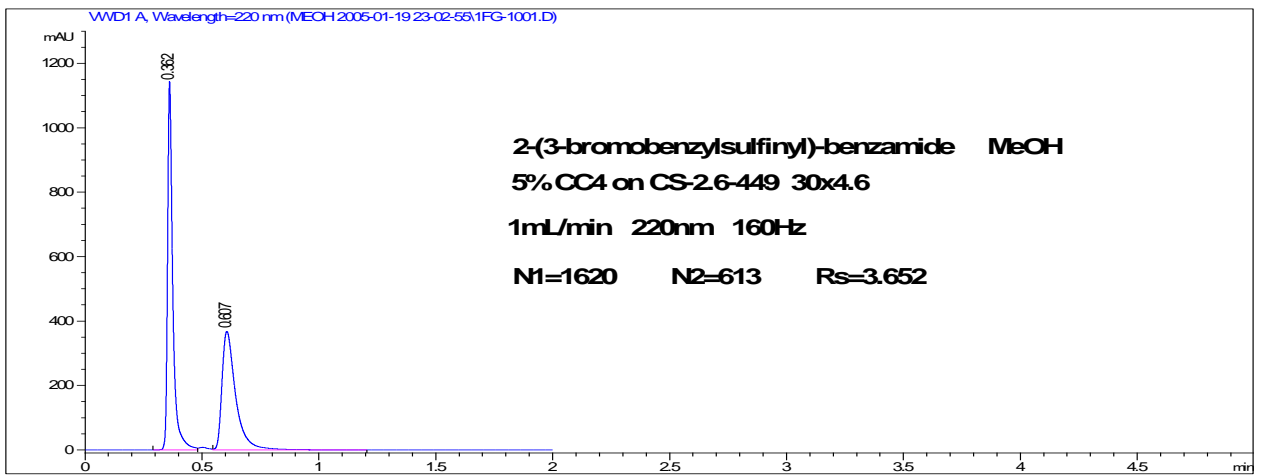
**ნახ. 8.** 2-(ბენზილსულფინილ)-ნ-ნ-დიმეთილბენზამიდის ენანტიომერების დაყოფა სრულად ფოროვან და ზედაპირულად ფოროვან სვეტებზე სიგრძით 30x4.6 მმ, ქირალური სელექტორის შემცველობა არის 2%. მოძრავი ფაზა მეთანოლი, ქრომატოგრამები ჩაწერილია 220ნმ ტალღის სიგრძეზე, დეტექტორების სიხშირე 160 ჰერცი.





**ნახ. 9.** 2-(2-მეთილბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის ენანტიომერების დაყოფა სრულად ფოროვან და ზედაპირულად ფოროვან სვეტებზე სიგრძით 30x4.6 მმ, ქირალური სელექტორის შემცველობა არის 2%. მოძრავი ფაზა მეთანოლი, ქრომატოგრამები ჩაწერილია 220ნმ ტალღის სიგრძეზე, დეტექტირების სიხშირე 160 ჰერცი.

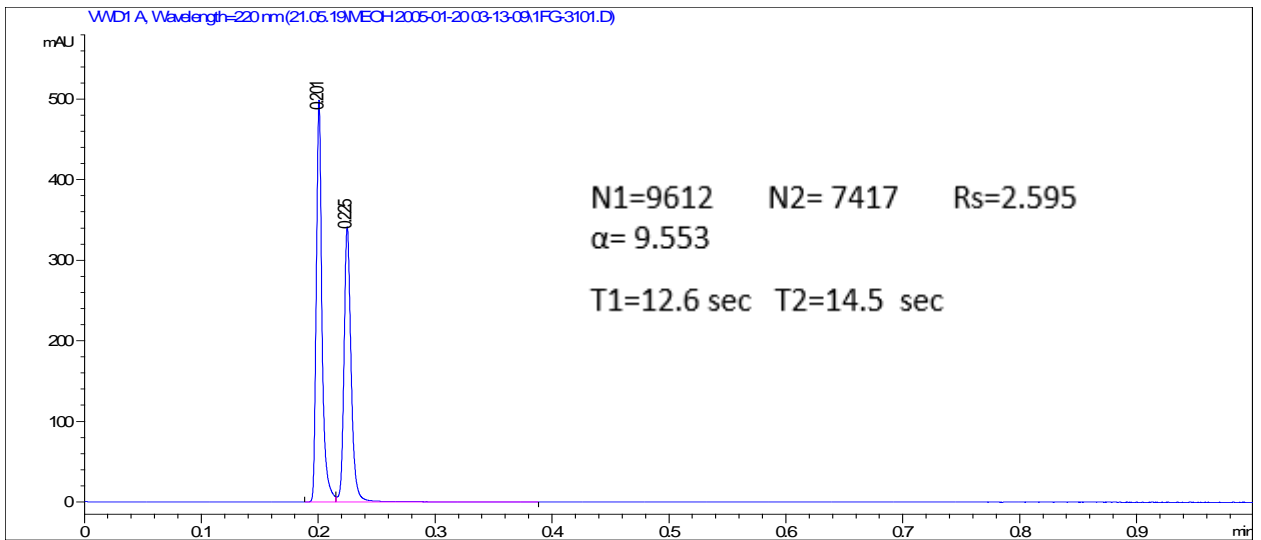
როდესაც გავზარდეთ ქირალური სელექტორის შემცველობა და უკვე შეადგენს 5%-ს, ამ შემთხვევაში გამოიკვეთა სრულად ფოროვანი სვეტის შედარებით მცირე უპირატესობა. ნახ.



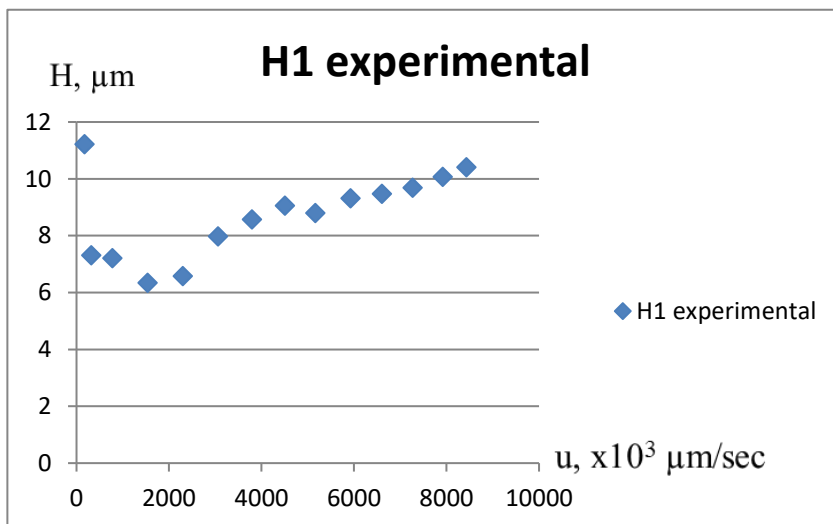
**ნახ. 10.** 2-(3-ბრომბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის ენანტიომერების დაყოფა სრულად ფოროვან და ზედაპირულად ფოროვან სვეტებზე სიგრძით 30x4.6 მმ, ქირალური სელექტორის შემცველობა შეადგენს 5%-ს. მოძრავი ფაზა მეთანოლი, ქრომატოგრამები ჩაწერილია 220ნმ ტალღის სიგრძეზე, დეტექტირების სიხშირე 160 ჰერცი.

იმის გათვალისწინებით, რომ შერჩეული ქირალური სულფოქსიდებისთვის დიდი დიამეტრის მქონე სვეტებმა გამოავლინა უკეთესი ქრომატოგრაფიული სურათი, ექსპერიმენტული შედეგები გაგრძელდა ქიმიური კინეტიკის შესწავლით.

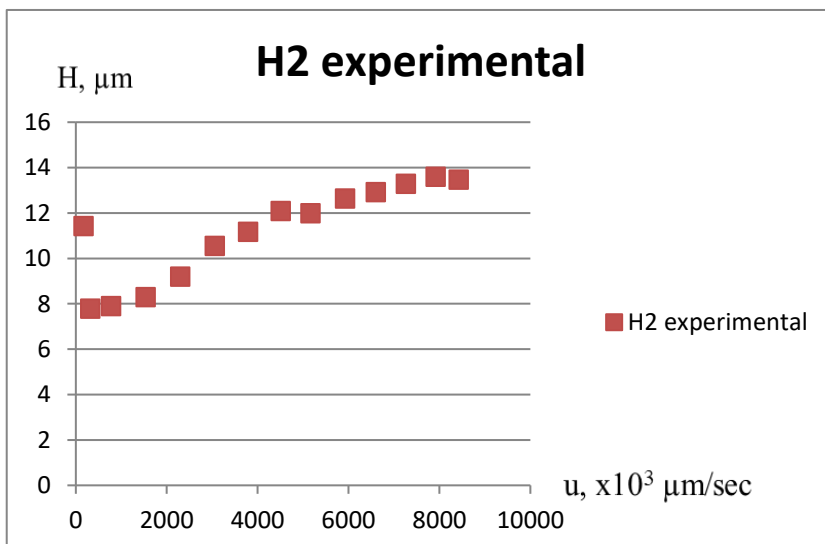
ვან დეემტერის მრუდი აგებულია 2-(3-ბრომბენზილსულფინილ)-ბენზამიდისთვის, მოძრავი ფაზის ნაკადის სიჩქარე ვცვალეთ 0,1 მლ/წთ-დან 6 მლ/წთ-მდე ნახ.11-ა და 0,1 მლ/წთ-დან 8.5 მლ/წთ-მდე ნახ.11-ბ, როგორც ქრომატოგრამადან ჩანს ფუძისეული დაყოფა შენარჩუნებულია მაქსიმალურ სიჩქარეზე 14.5 წამში (ა) და 6 წამში (ბ). სვეტის სიგრძე არის 100 მმ შიგა დიამეტრით 4,6 მმ, ქირალური სელექტორის შემცველობაა 1% კორემელის ტიპის. (1% CS-2.6-449 100x4.6 მმ) (ა) და 5% SP-4 on 3-1000 P6 30x4.6 (ბ)



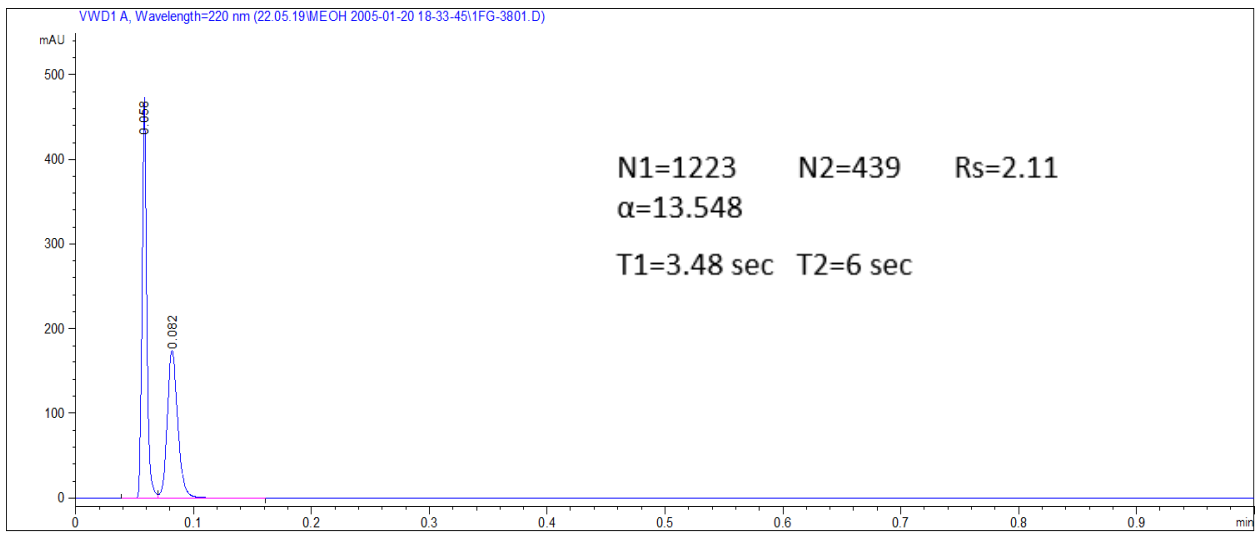
**ნახ.11-ა.** 2-(3-ბრომბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის ენანტიომერების დაყოფა, 1% CS 2.6-449 100x4.6 სვეტზე, მოძრავი ფაზა მეთანოლი (6 მლ/წთ), ქრომატოგრამები ჩაწერილია 220ნმ ტალღის სიგრძეზე, დეტექტორების სიხშირე 160 ჰერცი.



A, μm	B, μm <sup>2</sup> /sec	C, sec, <sup>-1</sup>
5.299424	887.7693	0.000624

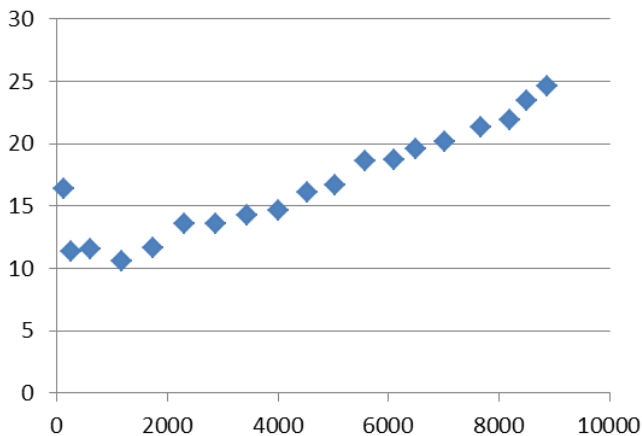


A, μm	B, μm <sup>2</sup> /sec	C, sec, <sup>-1</sup>
27.54941	449.4558	0.000815



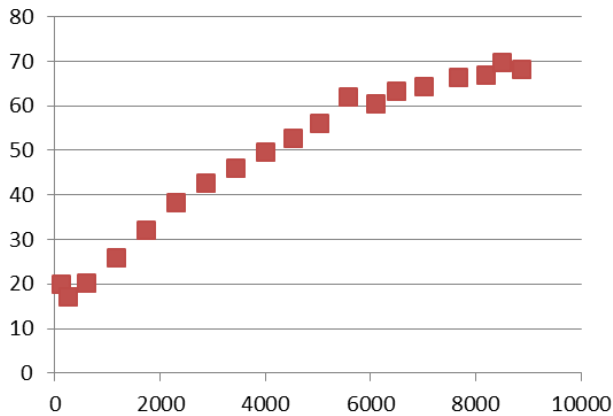
**ნახ.11-ბ.** 2-(3-ბრომბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის ენანტიომერების დაყოფა, 5% SP-4 on 3-1000 P6 30x4.6 სვეტზე, მოძრავი ფაზა მეთანოლი (8,5 მლ/წთ), ქრომატოგრამები ჩაწერილია 220ნმ ტალღის სიგრძეზე, დეტექტორების სიხშირე 160 ჰერცი.

### H1 experimental



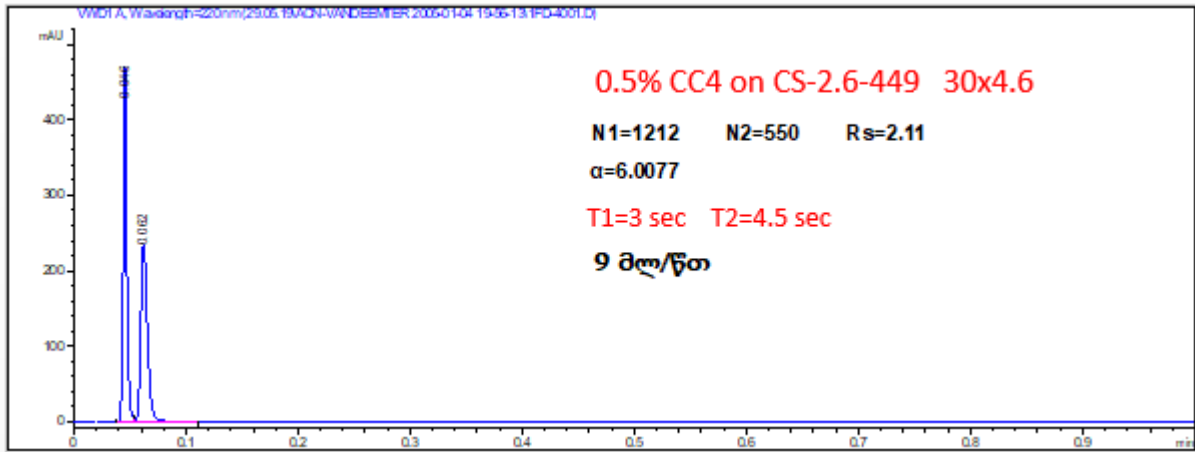
	A, $\mu\text{m}$	B, $\mu\text{m}^2/\text{sec}$	C, $\text{sec}^{-1}$
◆ H1 experimental	8,061955	951,8481	0,001752

### H2 experimental



	A, $\mu\text{m}$	B, $\mu\text{m}^2/\text{sec}$	C, $\text{sec}^{-1}$
■ H2 experimental	24,54262	-1062,25	0,005619

2-(ბენზილსულფინილ)-ნ-ნ-დიმეთილბენზამიდის ენანტიომერების დაყოფა, მოძრავი ფაზის ნაკადის სიჩქარე 9მლ/წთ. ანალიზის დრო შეადგენს 4,5 წამს, სვეტი საშუალებას იძლევა მივიღოთ ენანტიომერების ფუძისეული დაყოფა, ეფექტურობის შენარჩუნებით. ნახ.12



**ნახ.12.** 2-(ბენზილსულფინილ)-ნ-ნ-დიმეთილბენზამიდი ენანტიომერების დაყოფა, მოძრავი ფაზა აცეტონიტრილი (9 მლ/წთ). მეთანოლი, ქრომატოგრამები ჩაწერილია 220ნმ ტალღის სიგრძეზე, დეტექტორების სიხშირე 160 ჰერცი.

#### 4.7 სვეტის შიგა დიამეტრის გავლენა

განვიხილოთ სვეტის შიგა დიამეტრის გავლენა ქირალური სულფოქსიდების ენანტიომერების დაყოფაზე. მოძრავ ფაზად გამოვიყენეთ მეთანოლი, სვეტის სიგრძე შეადგენდა 100 მმ. იმისთვის რომ სვეტებზე, შიგა დიამეტრით 4.6 და 2.1მმ, მოცულობითი სიჩქარეები ყოფილიყო თანაბარი, სვეტი, რომლის შიგა დიამეტრი იყო უფრო დიდი მოითხოვდა მოძრავი ფაზის ნაკადის უფრო მაღალ სიჩქარეზე მუშაობას. როდესაც 4.6 მმ შიგა დიამეტრის მქონე სვეტზე ვიმუშავებთ 1 მლ/წთ სიჩქარით, ამ შეთხვევაში 2.1მმ-იან სვეტზე მოძრავი ფაზის ნაკადის სიჩქარე შეადგენდა 0.21 მლ/წთ-ს. მოძრავი ფაზის ნაკადის სიჩქარე შიგა დიამეტრის ცვლილებისას გამოითვლება შემდეგი ფორმულით:

$$F_{c2} = F_{c1} \cdot (d_{c2}/d_{c1})^2 \cdot (dp_1/dp_2)$$

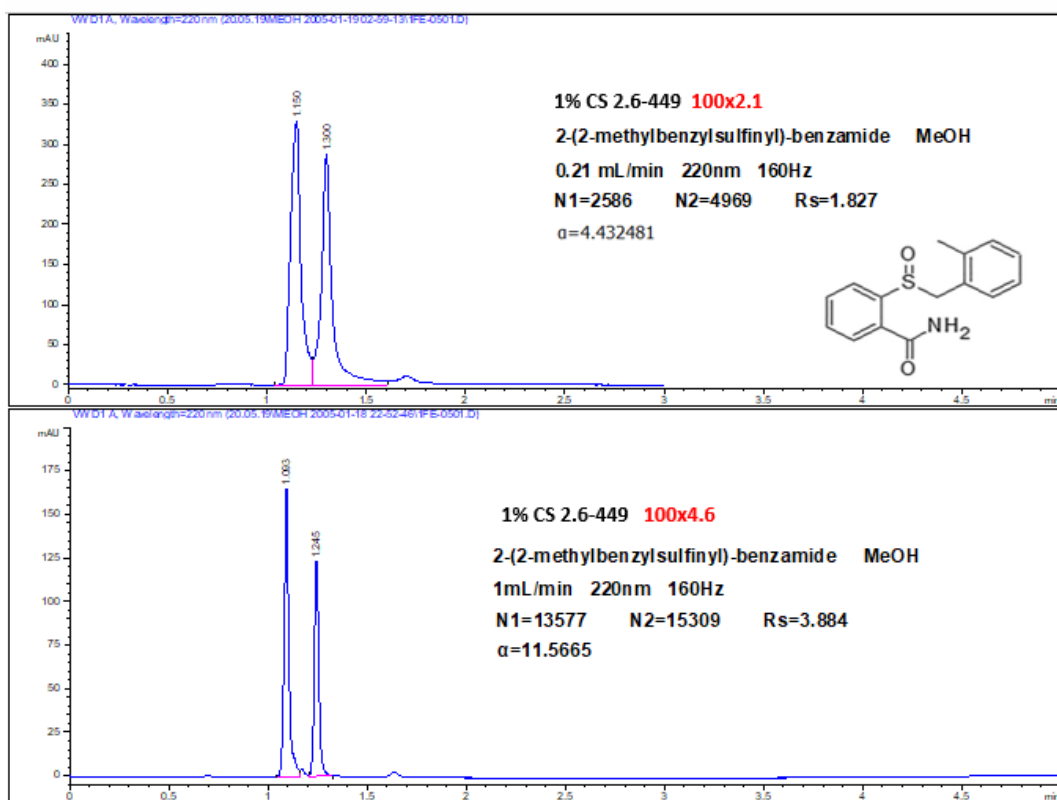
სადაც:

F- ნაკადის სიჩქარე (მლ/წთ)

$d_c$ - სვეტის დიამეტრი (მმ)

$d_p$ - ნაწილაკების დიამეტრი (მკმ)

2-(2-მეთილბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის შემთხვევაში როგორც ნახ. 13-დან ჩანს ფუძისეული დაყოფა გვაქვს იმ შემთხვევაში, როდესაც სვეტის შიგა დიამეტრი 4.6 მმ-ს შეადგენდა.

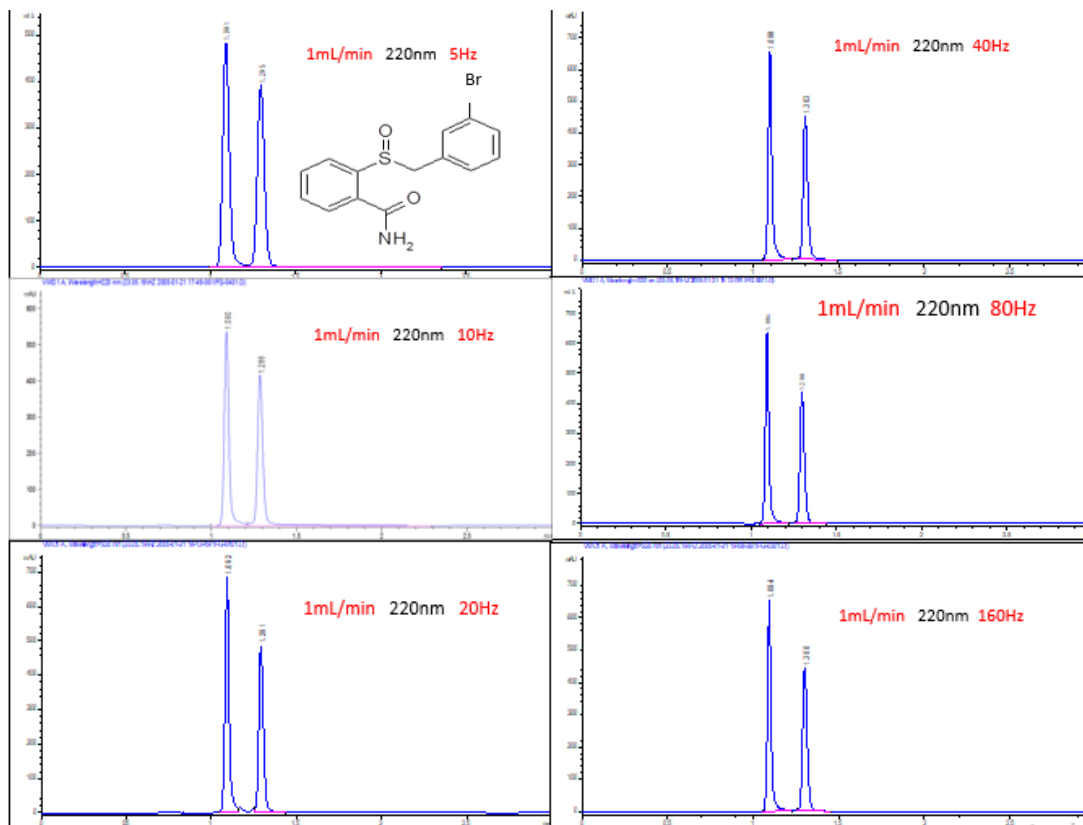


**ნახ. 13.** 2-(2-მეთილბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის ენანტიომერების დაყოფა, სვეტის სიგრძე 100მმ, შიგა დიამეტრით 2,1 და 4,6მმ შესაბამისად. მოძრავი ფაზა მეთანოლი. ქრომატოგრამები ჩაწერილია 220 ნმ ტალღის სიგრძეზე, დეტექტირების სიხშირე 160 ჰერცი.

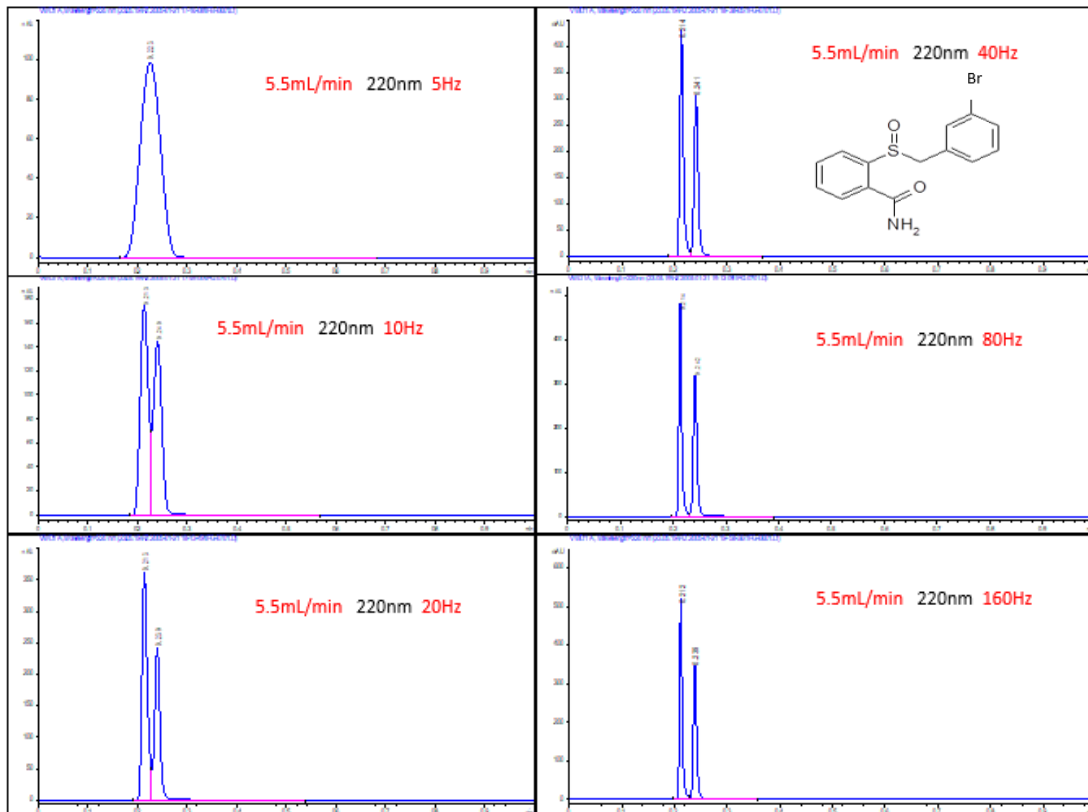
#### 4.8 დეტექტირების სიხშირის გავლენა

ექსპერიმენტის მსვლელობისას შევისწავლეთ დეტექტირების სიხშირის გავლენა, ვიმუშავეთ 5, 10, 20, 40, 80 და 160 ჰერცებზე. როგორც ნახ.14-ა. ჩანს დაბალი მოძრავი ფაზის ნაკადის სიჩქარეზე 2-(3-ბრომბენზილსულფინილ)-ბენზამიდის შემთხვევაში ენანტიომერების დაყოფას ვხედავთ დაბალ და მაღალ სიხშირეებზეც, ხოლო როდესაც

მოძრავი ფაზის სიჩქარე გავზარდეთ 5,5 მლ/წთ-მდე ენანტიომერების დაყოფა ვერ დავინახეთ ყველაზე დაბალ სიხშირეზე (5 ჰც), სიხშირის გაზრდით კი ნელ-ნელა მივაღწიეთ ფუძისეულ დაყოფას ნახ.14-ბ



ნახ.14-ა



ნახ.14-ბ

ცნობილია, რომ რაც მეტია დეტექტორის მონაცემების ჩაწერის სიჩქარე, ანუ სიხშირე, მით უკეთესია იგი, იმ გამონაკლისი შემთხვევების გარდა, როგორცაა საბაზისო ხაზის ხმაურის გაზრდა, რაც ერთგვარი არასასურველი ეფექტია. ჩვენი მიზანი იყო იმის ჩვენება, რომ დაბალ სიჩქარეებზე მუშაობისას დაბალი სიხშირის დეტექტორიც გამოდგება, მაგრამ მაღალ სიჩქარეებზე მუშაობისას სწორი ქრომატოგრაფიული სურათის მისაღებად უნდა გამოვიყენოთ მაღალი სიხშირის დეტექტორი. მით უმეტეს, როცა ვიყენებთ ბევრი უპირატესობის მქონე „Core-Shell“ ტიპის სვეტებს. ეს უპირატესობები არ გამოჩნდება თუკი ქრომატოგრაფიული დაყოფის პროცესი სწორედ არ იქნება აღწერილი. ალბათ ჩნდება კითხვა, რა განსხვავებაა დეტექტორის სიხშირეებს შორის? დავიწყეთ იმით, რა არის ქრომატოგრაფიული პიკი? პიკი ეს არის წერტილთა ერთობლიობა. დეტექტორის ანალიზური სიგნალი ჩამწერ მოწყობილობაზე წერტილებით აღიქმება. ჰერცი წამის შებრუნებული სიდიდეა, მაშასადამე დეტექტორის სიხშირე გვიჩვენებს 1წამში დაფიქსირებული წერტილების (სიგნალების) რაოდენობას. რაც მეტია დეტექტორის სიხშირე მით მეტი სიგნალის დაფიქსირება ესწრება დროის მონაკვეთში.



## 5. დასვნა

როგორც არსებული კვლევა აჩვენებს, ქირალური საანალიზო ნივთიერების სწორი შერჩევა, სვეტის განზომილებების, სტაციონარული და მოძრავი ფაზების და სხვა ექსპერიმენტული პარამეტრების (მოძრავი ფაზის ნაკადის სიჩქარე, ტემპერატურა და ა.შ.) ოპტიმიზაცია შესაძლებელს ხდის ენანტიომერების დაყოფა მივიღოთ რამდენიმე წამში (1,5 წმ). თუმცა გასათვალისწინებელია, რომ ზესწრაფი დაყოფების მიღება ვერ მოხერხდება უმეტესობა ქირალური საანალიზო ნივთიერებებით და მათი სწორი შერჩევა საკმაოდ დიდ დროს მოითხოვს. გარდა ამისა, ყურადღება უნდა მიექცეს შესაძლო თეორიულ ზღვარს მივიღოთ უსწრაფესი ქირალური დაყოფები. სულ მცირე ერთი ქრომატოგრაფიული აქტი მაინც (ადსორბცია-დესორბცია) უნდა განხორციელდეს ქირალურ სელექტორსა და ქირალურ საანალიზო ნივთიერებას შორის, რომ მივაღწიოთ ენანტიომერების ნაწილობრივ დაყოფას მაინც. ეს დრო დამოკიდებულია საანალიზო ნივთიერების ტიპზე, ქირალურ სტაციონარულ ფაზასა და მოძრავი ფაზის შემადგენლობაზე, მაგრამ ეს დრო მაინც რამდენიმე ასეულ მილიწამს შეადგენს. ასე რომ, სწორედ ეს თეორიული ლიმიტი წარმოადგენს ზღვარს პრაქტიკულად მივაღწიოთ ენანტიომერების უმოკლეს დაყოფებს ქირალურ ქრომატოგრაფიაში.

## 6. გამოყენებული ლიტერატურა:

- [1] N. Khundadze, S. Pantsulaia, C. Fanali, T. Farkas, B. Chankvetadze  
On our way to sub-second separations of enantiomers in high-performance liquid chromatography, *Chromatogr. A* 1572 (2018) 37–43.
- [2] B. Chankvetadze, C. Yamamoto, Y. Okamoto, Very fast enantioseparations in HPLC using cellulose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) as chiral stationary phase, *Chem. Lett.* 32 (2003) 850–851.
- [3] B. Chankvetadze, C. Yamamoto, N. Tanaka, K. Nakanishi, Y. Okamoto, Enantioseparations on monolithic silica capillary column modified with cellulose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate), *J. Sep. Sci.* 27 (2004) 905–911. [3] B. Chankvetadze, C. Yamamoto, M. Kamigaito, N. Tanaka, K. Nakanishi, Y. Okamoto, High-performance liquid chromatographic enantioseparations on capillary columns containing monolithic silica modified with amylose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate), *J. Chromatogr. A* 1110 (2006) 46–52.
- [4] B. Chankvetadze, I. Kartoziya, J. Breitzkreutz, Y. Okamoto, G. Blaschke, Effect of organic solvent, electrolyte salt and a loading of cellulose tris(3,5-dichlorophenylcarbamate) on silica gel on enantioseparation characteristics in CEC, *Electrophoresis* 22 (2001) 3327–3334.
- [5] D. Belder, M. Ludwig, L.-W. Wang, M.T. Reetz, Enantioselective catalysis and analysis on a chip, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 2463–2466.
- [6] S. Nagl, P. Schulze, M. Ludwig, D. Belder, Progress in microchip enantioseparations, *Electrophoresis* 30 (2009) 2765–2772.
- [7] S. Thürmann, C. Lotter, J.J. Heiland, B. Chankvetadze, D. Belder, Chip-based high-performance liquid chromatography for high-speed enantioseparations, *Anal. Chem.* 87 (2015) 5568–5576.
- [8] Q. Kharashvili, G. Jibuti, T. Farkas, B. Chankvetadze, Further proof to the utility of polysaccharide-based chiral selectors in combination with superficially porous silica particles as effective chiral stationary phases for separation of enantiomers in high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 1467 (2016) 163–168.
- [9] L. Bezhitashvili, A. Bardavelidze, T. Ordjonikidze, T. Farkas, M. Chity, B. Chankvetadze, Effect of pore-size optimization on the performance of polysaccharide-based superficially porous chiral stationary phases for separation of enantiomers in high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 1482 (2017) 32–38.
- [10] M.D. Dolzan, D.A. Spudeit, Z.S. Breitbach, W.E. Barber, G.A. Micke, D.W. Armstrong, Comparison of superficially porous and fully porous silica supports used for a cyclofructan hydrophilic interaction liquid chromatographic stationary phase, *J. Chromatogr. A* 1365 (2014) 124–130.
- [11] D.C. Patel, Z.S. Breitbach, M.F. Wahab, C.L. Barhate, D.W. Armstrong, Gone in seconds: praxis, performance, and peculiarities of ultrafast chiral liquid chromatography with superficially porous particles, *Anal. Chem.* 87 (2015) 9137–9148.
- [12] A. Cavazzini, N. Marchetti, R. Guzzinati, M. Pierini, A. Ciogli, D. Kotoni, I. D'Acquarica, C. Villani, F. Gasparrini, Enantioseparation by ultra-high-performance liquid chromatography, *TrAC—Trends Anal. Chem.* 63 (2014) 95–103.

- [13] D.C. Patel, M. Farooq Wahab, D.W. Armstrong, Z.S. Breitbach, Advances in high-throughput and high-efficiency chiral liquid chromatographic separations, *J. Chromatogr. A* 1467 (2016) 2–18.
- [14] O.H. Ismail, A. Ciogli, C. Villani, M. De Martino, M. Pierini, A. Cavazzini, D.S. Bell, F. Gasparrini, Ultra-fast high-efficiency enantioseparations by means of a teicoplanin-based chiral stationary phase made on sub-2 μm totally porous silica particles of narrow size distribution, *J. Chromatogr. A* 1427 (2016) 55–68.
- [15] M. Catani, O.H. Ismail, A. Cavazzini, A. Ciogli, C. Villani, L. Pasti, C. Bergantin, D. Cabooter, G. Desmet, F. Gasparrini, D. Bell, Rationale behind the optimum efficiency of columns packed with new 1.9 μm fully porous particles of narrow particle size distribution, *J. Chromatogr. A* 1454 (2016) 78–85.
- [16] O.H. Ismail, L. Pasti, A. Ciogli, C. Villani, J. Kocergin, S. Anderson, F. Gasparrini, A. Cavazzini, M. Catani, Pirkle-type chiral stationary phase on core-shell and fully porous particles: are superficially porous particles always the better choice toward ultrafast high-performance enantioseparations? *J. Chromatogr. A* 1466 (2016) 96–104.
- [17] M. Catani, O.H. Ismail, F. Gasparrini, M. Antonelli, L. Pasti, N. Marchetti, S. Felletti, A. Cavazzini, Recent advancements and future directions of superficially porous chiral stationary phases for ultrafast high-performance enantioseparations, *Analyst* 142 (2017) 555–566.
- [18] O.H. Ismail, M. Antonelli, A. Ciogli, C. Villani, A. Cavazzini, M. Catani, S. Felletti, D.S. Bell, F. Gasparrini, Future perspectives in high efficient and ultrafast chiral liquid chromatography through zwitterionic teicoplanin-based 2-μm superficially porous particles, *J. Chromatogr. A* 1520 (2017) 91–102.
- [19] A. Ciogli, O.H. Ismail, G. Mazzocanti, C. Villani, F. Gasparrini, Enantioselective ultra high performance liquid and supercritical fluid chromatography: the race to the shortest chromatogram, *J. Sep. Sci.* 41 (2018) 1307–1318.
- [20] M. Catani, S. Felletti, O.H. Ismail, F. Gasparrini, L. Pasti, N. Marchetti, C. De Luca, V. Costa, A. Cavazzini, New frontiers and cutting edge applications in ultra high performance liquid chromatography through latest generation superficially porous particles with particular emphasis to the field of chiral separations, *Anal. Bioanal. Chem.* 410 (2018) 2457–2465.
- [21] C.L. Barhate, E.L. Regalado, N.D. Contrella, J. Lee, J. Jo, A.A. Makarov, D.W. Armstrong, C.J. Welch, Ultrafast chiral chromatography as the second dimension in two-dimensional liquid chromatography experiments, *Anal. Chem.* 89 (2017) 3545–3553.
- [22] D.C. Patel, Z.S. Breitbach, J. Yu, K.A. Nguyen, D.W. Armstrong, Quinine bonded to superficially porous particles for high-efficiency and ultrafast liquid and supercritical fluid chromatography, *Anal. Chim. Acta* 963 (2017) 164–174.
- [23] G. D’Orazio, R. Kakava, A. Volonterio, S. Fanali, B. Chankvetadze, An attempt for fast separation of enantiomers in nano-liquid chromatography and capillary electrochromatography, *Electrophoresis* 38 (2017) 1932–1938.
- [24] D.C. Patel, M.F. Wahab, T.C. O’Haver, D.W. Armstrong, Separations at the speed of sensors, *Anal. Chem.* 90 (2018) 3349–3356.
- [25] C.J. Welch, Are we approaching a speed limit for the chromatographic separation of enantiomers? *ACS Cent. Sci.* 3 (2017) 823–829.

- [26] G. Pinna, M.C. Bellucci, L. Malpezzi, L. Pisani, S. Superchi, A. Volonterio, M. Zanda, An umpolung sulfoxide reagent for use as a functionalized benzyl carbanion equivalent, *Tetrahedron* 67 (2011) 5268–5281.
- [27] B. Chankvetadze, E. Yashima, Y. Okamoto, Chloro-methyl-phenylcarbamate derivatives of cellulose as chiral stationary phases for high performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 670 (1994) 39–49.
- [28] T. Khatiashvili, R. Kakava, I. Matarashvili, H. Tabani, C. Fanali, A. Volonterio, T. Farkas, B. Chankvetadze, Separation of enantiomers of selected chiral sulfoxides with cellulose tris(4-chloro-3-methylphenylcarbamate)-based chiral columns in high-performance liquid chromatography with very high separation factor, *J. Chromatogr. A* 1545 (2018) 59–66.
- [29] Z. Shedania, R. Kakava, A. Volonterio, T. Farkas, B. Chankvetadze, Separation of enantiomers of novel chiral sulfoxides in high-performance liquid chromatography with polysaccharide-based chiral selectors and aqueous-methanol as mobile phases, *J. Chromatogr. A* 1557 (2018) 62–74.