

На правах рукописи



Разницына Варвара Михайловна

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СТРУКТУРЫ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ
ЖИДКОСТЕЙ НА СОРБЦИЮ КИСЛОРОД- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА НЕПОЛЯРНЫХ СОРБЕНТАХ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Самара — 2026

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет) на кафедре физической химии и хроматографии

Научный руководитель:

Шафигулин Роман Владимирович

к.х.н., доцент, заведующий кафедрой физической химии и хроматографии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева" (Самарский университет)

Официальные оппоненты:

Карпов Сергей Иванович

д.х.н., доцент, профессор кафедры аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)

Канатьева Анастасия Юрьевна

к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории спектральных и хроматографических исследований № 15 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Защита состоится «15» сентября 2026 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам, созданного на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского», по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1641> и в библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского».

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
д.х.н., доцент



Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования определяется возрастающим интересом к изучению физико-химических свойств биологически активных соединений (БАС), таких как бензимидазолы, флавоноиды и ароматические кислоты, обладающих широким спектром биологической активности. Эти вещества проявляют антиоксидантные, противомикробные, антибактериальные и другие полезные свойства, благодаря чему активно используются для создания лекарственных препаратов. В связи с этим одной из важнейших задач аналитической, физической химии и фармации является точная идентификация отдельных соединений в многокомпонентной смеси, а также очистка субстанций от примесей с применением сорбционных технологий. Сложность заключается в структурном многообразии азот- и кислородсодержащих БАС, имеющих в своей структуре как гидрофобные, так и гидрофильные фрагменты, склонные к различным типам взаимодействий с компонентами подвижной и неподвижной фазы. Для понимания механизма сорбции веществ на сорбентах различной природы и последующего успешного предсказания их поведения в ходе хроматографического анализа необходимы знания о термодинамических особенностях процесса сорбции и критического анализа межмолекулярных взаимодействий «сорбат – сорбент». Изучение термодинамических особенностей сорбции обеспечивает возможность выбора известных и разработки новых сорбентов с необходимыми для решения конкретных практических задач свойствами, а также является важным этапом оптимизации условий селективности и эффективности сорбционного процесса.

В последнее время большой интерес ученых привлекают ионные жидкости (ИЖ) – соли, имеющие низкие температуры плавления (ниже 100°C). Применение ИЖ в качестве добавок в сорбционные и хроматографические системы обеспечивает повышение эффективности процесса и изменение селективности разделения многокомпонентных смесей.

Цель работы заключалась в изучении влияния имидазолиевых ионных жидкостей (ИЖ) на сорбцию кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений из водно-органических растворов на неполярных сорбентах.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать взаимосвязь «структура – сорбция» для некоторых бензимидазолов, флавоноидов и ароматических кислот при изучении процесса их сорбции из водно-ацетонитрильных (метанольных) растворов, содержащих имидазолиевые ИЖ, на модифицированных силикагелях (гексадецилсиликагель (SilC16) и октадецилсиликагель (SilC18)), сверхсшитом полистироле (СПС) и пористом графитированном углероде (ПГУ);
2. Изучить влияние структуры катиона и природы аниона имидазолиевых ИЖ, содержащихся в водно-органическом растворе, на сорбцию кислород- и азотсодержащих соединений на неполярных сорбентах различной природы;
3. Оценить применимость различных полуэмпирических сорбционных моделей удерживания для исследуемых сорбатов в системах «неполярный сорбент – водно-органический раствор – имидазолиевая ИЖ» и провести их сравнительный анализ;
4. Изучить термодинамические особенности сорбции исследуемых соединений в системах «неполярный сорбент – водно-органический раствор – имидазолиевая ИЖ»;
5. Исследовать влияние различных по природе и структуре имидазолиевых ИЖ на эффективность хроматографического процесса и селективность разделения кислород- и азотсодержащих соединений.

Научная новизна заключается в том, что в работе впервые:

1. Изучена взаимосвязь между структурой сорбатов и их сорбцией на неполярных сорбентах различной природы из водно-ацетонитрильных (метанольных) растворов, содержащих имидазолиевые ИЖ;

2. Проведён сравнительный анализ процесса сорбции изучаемых соединений на неполярных сорбентах в системах с имидазолиевыми ИЖ различной природы и структуры;
3. Изучено влияние состава водно-органического раствора на сорбционные характеристики исследуемых сорбатов на неполярных сорбентах в системах с имидазолиевыми ИЖ;
4. Рассчитаны термодинамические параметры сорбции исследуемых соединений из водно-органических растворов на неполярных сорбентах (SilC16, SilC18, СПС, ПГУ) в системах с имидазолиевыми ИЖ;
5. Оценено влияние природы и структуры имидазолиевых ИЖ на эффективность хроматографического процесса и селективность разделения флавоноидов, ароматических кислот и некоторых производных бензимидазола.

Теоретическая и практическая значимость работы

Исследование включает в себя экспериментальные данные сорбционных характеристик сорбатов в системах «водно-ацетонитрильный (метанольный) раствор – неполярный сорбент – имидазолиевая ИЖ». В работе проведен расчет термодинамических параметров сорбции (изменение стандартной энтальпии и энтропийной составляющей) соединений в различных системах с ИЖ. Результаты исследования будут способствовать более глубокому пониманию роли ИЖ в процессе сорбции различных по структуре сорбатов на неполярных сорбентах и расширят знания в области физической, аналитической химии и хроматографии.

Методы исследования

Сорбцию изучали методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) с использованием предельно разбавленных растворов исследуемых сорбатов (область Генри).

Основными научными результатами и положениями, которые автор выносит на защиту, являются:

1. Данные о физико-химических характеристиках изучаемых соединений, полученные на основе квантово-механических расчетов. Критический анализ взаимосвязи «структура – сорбция» для флавоноидов, ароматических кислот и бензимидазолов в системах «неполярный сорбент – водно-ацетонитрильный (метанольный) раствор – имидазолиевая ИЖ»;
2. Критический анализ влияния природы аниона и структуры катиона ИЖ, содержащихся в водно-органическом растворе, на сорбцию изучаемых соединений на неполярных сорбентах;
3. Зависимости сорбционных характеристик изучаемых соединений от концентрации ацетонитрила (метанола) в водно-органическом растворе в системах с имидазолиевыми ИЖ;
4. Значения стандартных энтальпий сорбции сорбатов из объемных водно-органических растворов на неполярных сорбентах в системах с ИЖ и энтропийных составляющих процесса. Критический анализ влияния природы аниона и структуры катиона ИЖ, содержащихся в водно-органическом растворе, на термодинамические характеристики сорбции изучаемых соединений на неполярных сорбентах;
5. Величины факторов асимметрии хроматографических пиков БАС, факторов разделения и числа теоретических тарелок в системах «неполярный сорбент – водно-органический раствор – имидазолиевая ИЖ».

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов исследования гарантируется применением современных инструментальных методов и сертифицированного оборудования, согласованностью

экспериментальных данных и расчетных результатов, а также тщательной статистической обработкой и оценкой погрешностей измерений. Все полученные данные демонстрируют высокую сходимость и воспроизводимость.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на IV Всероссийской с международным участием школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2021); VII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 50-летию академической науки на Урале (Пермь, 2022); IV Съезде аналитиков России (Москва, 2022); Девятом Всероссийском симпозиуме и школе-конференции молодых ученых "Кинетика и динамика сорбционных процессов", приуроченные к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета (Сочи, 2022); Всероссийском научно-практическом семинаре «Инновации и «зелёные» технологии в газохимии и нефтепереработке» (Самара, 2022); V Всероссийской с международным участием школы конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2022); VII Всероссийской (с международным участием) научной конференции "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов" (Суздаль, 2023); Всероссийской молодёжной научной конференции с международным участием «XVII Королёвские чтения», посвящённая 35-летию со дня первого полёта МТКС «Энергия-Буран» (Самара, 2023); Всероссийской конференции и школе-конференции молодых ученых "Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях" (Севастополь, 2023); Всероссийской с международным участием школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2023); IV Всероссийской научно-практической конференции «Инновации и «зелёные» технологии» (Самара, 2023); VIII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященная 300-летию Российской академии наук (Пермь, 2024); XX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры - 2024» (Самара, 2024); XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сочи, 2024); III Всероссийской конференции с международным участием и школе молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь, 2025).

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 20 научных трудах, в том числе в 5 статьях – в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации, а также в 15 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальных исследований на базе химического факультета Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, систематизации и интерпретации полученных результатов, написании статей совместно с соавторами, выполнении докладов на конференциях различного уровня.

Исследование выполнено за счет средств государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, шифр проекта FSSS-2026-0007, а также в рамках гранта Российского научного фонда № 23-23-00397.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3 – 5), заключения, списка использованных источников из 149 наименований, приложения. Общий объем диссертации составляет 166 страниц машинописного текста, включая 85 рисунков и 21 таблицу (в том числе 7 рисунков и 16 таблиц в приложении).

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа по своим целям, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение

энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» паспорта специальности 1.4.4 – Физическая химия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведена общая характеристика работы, обоснована ее актуальность, сформулированы цель и задачи исследования, указаны методы исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, перечислены основные полученные результаты и выдвинуты положения, выносимые на защиту.

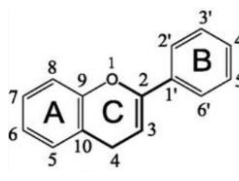
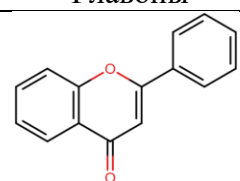
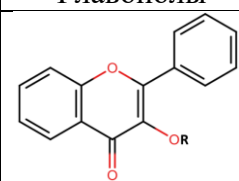
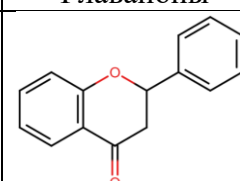
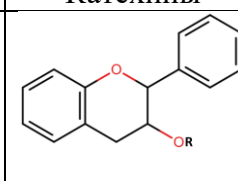
В **первой главе** приводится обзор литературы, в котором отражены особенности сорбции биологически активных соединений на неполярных сорбентах различной природы (модифицированных алкильными группами кремнеземных сорбентах, сверхсшитом полистироле, пористом графитированном углероде). Подробно рассмотрено применение ИЖ в сорбционных и хроматографических процессах, в частности, использование их в качестве модификаторов водно-органических подвижных фаз в жидкостной хроматографии. Обзор научной литературы обосновывает актуальность исследования.

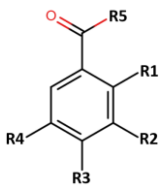
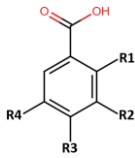
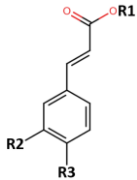
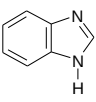
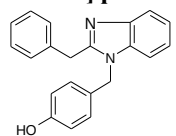
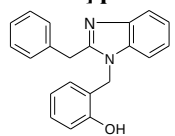
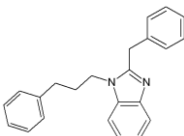
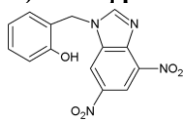
Во **второй главе** дано описание объектов и методов исследования, реагентов и оборудования. Описаны особенности строения и физико-химические свойства исследованных флавоноидов, ароматических кислот, бензимидазолов, рассчитанные методом квантово-химического моделирования. Указаны условия хроматографического эксперимента. Представлены формулы для расчета хроматографических и термодинамических характеристик сорбции.

Объектами исследования являлись кислород- и азотсодержащие БАС (табл. 1): 1 – катехин; 2 – лютеолин; 3 – кверцетин; 4 – рутин; 5 – цинарозид; 6 – гесперидин; 7 – галловая кислота; 8 – феруловая кислота; 9 – бензойная кислота; 10 – кверцитрин; 11 – изорамнетин; 12 – изорамнетин-3-O-Glc; 13 – нарингенин; 14 – прунин; 15 – салициловая кислота; 16 – кофейная кислота; 17 – хлорогеновая кислота; 18 – ванилин; 19 – п-нитробензойная кислота; 20 – ванилиновая кислота; 21 – коричная кислота; 22 – п-кумаровая кислота; 23 – (-)-EGCG; 24 – 1-бензимидазол; 25 – 4-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенол; 26 – 2-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенол; 27 – 2-бензил-1-(3-фенилпропил)-1H-бензимидазол; 28 – 2-[(4,6-динитробензимидазол-1-ил)метил]фенол.

Таблица 1

Структурные формулы исследуемых соединений

Флавоноиды	Флавоны	Флавонолы	Флаваноны	Катехины
				
	2. Лютеолин 5,7,3',4'=-OH 5. Цинарозид 5,3',4'=-OH, 7=-OGlc	3. Кверцетин 5,7,3',4'=-OH, R=-H 4. Рутин 5,7,3',4'=-OH, R=-Glc-Rha 10. Кверцитрин 5,7,3',4'=-OH, R=-Rha 11. Изорамнетин 5,7,4'=-OH, 3'=-OCH ₃ , R=-H 12. Изорамнетин-3-O-Glc 5,7,4'=-OH, 3'=-OCH ₃ , R=-Glc	6. Гесперидин 5,3'=-OH, 4'=-OCH ₃ , 7=-OGlc-Rha 13. Нарингенин 5,7,4'=-OH 14. Прунин 5,4'=-OH, 7=-OGlc	1. Катехин 5,7,3',4'=-OH, R=-H 23. (-)-EGCG (эпигаллокатехин галлат) 5,7,3',4',5'=-OH, R=-gallate

Ароматические кислоты 	Бензойные кислоты 		Коричные кислоты 
	7. Галловая кислота $R_1=-H, R_2, R_3, R_4=-OH, R_5=-OH$ 9. Бензойная кислота $R_1, R_2, R_3, R_4=-H, R_5=-OH$ 15. Салициловая кислота $R_1=-OH, R_2, R_3, R_4=-H, R_5=-OH$ 18. Ванилин $R_1, R_2=-H, R_3=-OH, R_4=-OCH_3, R_5=-H$ 19. <i>n</i> -Нитробензойная кислота $R_1, R_2, R_4=-H, R_3=-NO_2, R_5=-OH$ 20. Ванилиновая кислота $R_1, R_2=-H, R_3=-OH, R_4=-OCH_3, R_5=-OH$		8. Феруловая кислота $R_1=-H, R_2=-OCH_3, R_3=-OH$ 16. Кофейная кислота $R_1=-H, R_2, R_3=-OH$ 17. Хлорогеновая кислота $R_1=-quinat, R_2, R_3=-OH$ 21. Коричная кислота $R_1, R_2, R_3=-H$ 22. <i>n</i> -Кумаровая кислота $R_1, R_2=-H, R_3=-OH$
Бензимидазолы	24. 1-бензимидазол 	25. 4-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенол 	26. 2-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенол 
	27. 2-бензил-1-(3-фенилпропил)-1H-бензимидазол 	28. 2-[(4,6-динитробензимидазол-1-ил)метил]фенол 	

Эксперимент проводили на жидкостных хроматографах «Милихром А-02» и Varian Prostar с УФ-спектрофотометрическим детектором при длинах волн 254, 280 и 300 нм. В качестве сорбента использовали коммерческие колонки:

- Диасфер-110-С16 («БиоХимМак», Россия);
- Luna C18(2) («Phenomenex», США) (SilC18);
- «ProntoSil» 120-5-С18 AQ («ЭкоНова», Россия);
- «MMN1 Purolite» с неполярным монодисперсным сверхсшитым полистиролом;
- «Hypercarb™» Porous Graphitic Carbon HPLC Column (Thermo Scientific, США).

Температура колонки поддерживалась с помощью твердотельного электрического термостата (диапазон рабочих температур – 30 ÷ 80°C (±0.3°C)). Скорость потока элюента варьировалась в зависимости от условий эксперимента и используемой колонки (50 ÷ 500 мкл/мин). Элюирование осуществляли в изократическом режиме с использованием водно-ацетонитрильных и водно-метанольных элюентов различного количественного состава (вода / органический модификатор – 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 50/50, 30/70, 20/80, 10/90, 5/95 об.%). Для создания pH среды (pH=2) добавляли 0,1 об.% трифторуксусной кислоты (ТФУ). В качестве специфических модификаторов водно-органических элюентов использовали имидазолиевые ионные жидкости (ИЖ), отличающиеся природой аниона и структурой углеводородного заместителя в катионе имидазолия (концентрация добавляемой ИЖ – 2,64 ммоль/л):

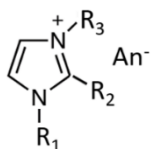


Рис. 1. Структура
имидазолиевых
ионных жидкостей
(R₁, R₂, R₃ –
алкильные
заместители).

- 1-бутил-2,3-диметилимидазолий бромид [C₄dMIM][Br];
- 1-бутил-3-метилимидазолий бромид [C₄MIM][Br];
- 1-гексил-3-метилимидазолий бромид [C₆MIM][Br];
- 1-децил-3-метилимидазолий бромид [C₁₀MIM][Br];
- 1-метил-3-октилимидазолий бромид [MC₈IM][Br];
- 1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборат [C₄dMIM][BF₄];
- 1-гексил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C₆MIM][BF₄];
- 1-октил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C₈MIM][BF₄];
- 1-децил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C₁₀MIM][BF₄].

По экспериментально полученным временам удерживания сорбатов (t_R) были рассчитаны факторы удерживания (k) соединений в каждой хроматографической системе. Мертвое время (t_M) определяли по системному пику:

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M}. \quad (1)$$

Изменение стандартной энергии Гиббса (ΔG_T^0) связано с фактором удерживания (k) через фазовое отношение хроматографической колонки следующим образом:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_c = -RT \ln \frac{k}{\varphi} = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж / (моль·К); T – температура эксперимента, К; φ – фазовое отношение колонки, рассчитываемое как отношение объема стационарной фазы V_s к свободному объему колонки V_M ($\varphi = V_s/V_M$); ΔH^0 и ΔS^0 – изменение стандартной энтальпии и энтропии процесса перехода сорбата из объемного водно-органического раствора в фазу сорбента.

В небольшом интервале рабочих температур зависимость $\ln k$ от $1/T$ линейна и для расчета стандартных термодинамических характеристик можно использовать следующее выражение:

$$\ln k = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} + \ln \varphi = \frac{-\Delta H^0}{RT} + A, \quad (3)$$

где $A = \left(\frac{\Delta S^0}{R} + \ln \varphi \right)$ – энтропийная составляющая процесса (величина пропорциональная величине изменения стандартной энтропии).

Модель Снайдер-Сочевинского описывается уравнением, отражающим зависимость логарифма фактора удерживания ($\log k$) от логарифма мольной доли органического модификатора подвижной фазы ($\log X_m$):

$$\log k = a - n \log X_m, \quad (4)$$

где a – константа, характеризующая компоненты растворителя; n – число молекул органического модификатора, вытесняемых при сорбции одной молекулой сорбата; X_m – мольная доля органического модификатора подвижной фазы.

Третья глава посвящена изучению сорбции кислородсодержащих БАС на модифицированных гекса- и октадецильными группами кремнеземных сорбентах.

Системы «SilC18 – водно-ацетонитрильные элюенты – ИЖ»

Установлено, что агликоны флавоноидов сорбируются на SilC18 сильнее гликозидов флавоноидов (рис. 2а). Вероятно, реализуется распределительный механизм удерживания флавоноидов в исследуемой хроматографической системе. Происходит выталкивание менее полярных молекул флавоноидов на границу раздела за счет гидрофобного эффекта полярного элюента и дальнейшее проникновение определенной части молекул в слой SilC18. Флавоновый каркас молекул проникает во внутреннее пространство SilC18, а углеводный заместитель, склонный к специфическим взаимодействиям с компонентами водно-органического элюента, располагается над его поверхностью.

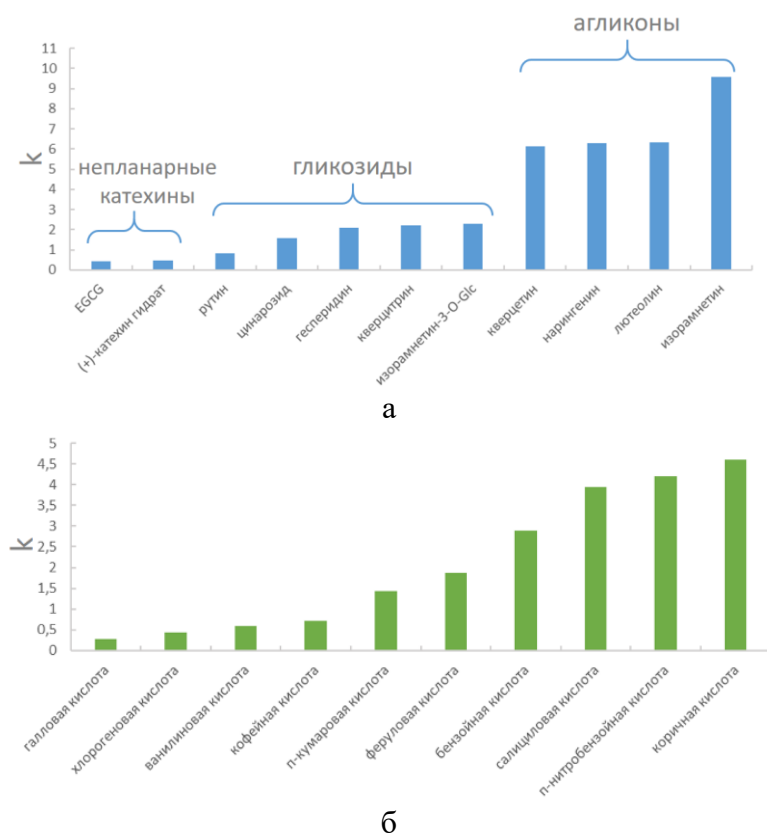


Рис. 2. Порядок элюирования флавоноидов (а) и ароматических кислот (б) на SilC18 ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

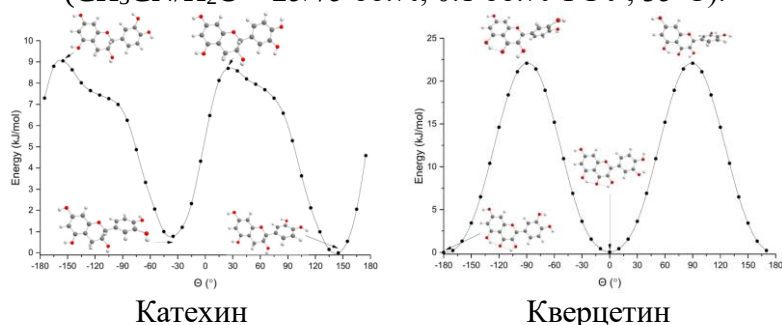


Рис. 3. Энергетическое распределение структурных конформаций молекул катехина и кверцетина в зависимости от угла в среде ацетонитрила.

Корреляция между логарифмом фактора удерживания ($\log k$) и дипольным моментом (μ) молекулы прослеживается как в ряду бензойных и коричных кислот (за исключением феруловой и ванилиновой кислот, содержащих эфирную группу) (рис. 4б), так и в ряду некоторых флавоноидов за исключением катехина, рутина и (-)-EGCG (рис. 4а).

Сорбция флавоноидов в системах на SilC18 из водно-ацетонитрильных растворов с ИЖ меньше или сопоставима с сорбцией в системах без ИЖ (рис. 5). Для большинства флавоноидов наблюдается увеличе-

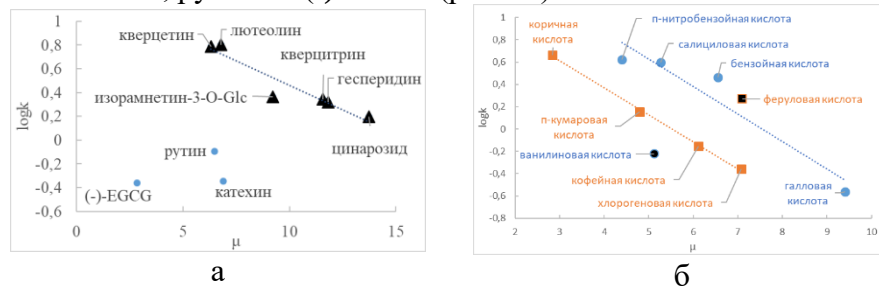


Рис. 4. Зависимость факторов удерживания флавоноидов (а) и ароматических кислот (б) от их дипольных моментов на SilC18.

Строение агликоновой части молекул также влияет на сорбцию исследуемых флавоноидов на SilC18. Было проведено дополнительное сканирование энергии кверцетина и катехина в зависимости от угла вращения по C-C связи между ароматическими кольцами в среде ацетонитрила (рис. 3). Исходя из квантово-химических расчетов установлено, что кверцетин преимущественно находится в планарном состоянии ($<10^\circ$), а для катехина предпочтителен угол около 145° . Таким образом, кверцетин глубже проникает в слой SilC18 благодаря своей планарности, усиливая сорбцию на неполярном сорбенте, по сравнению с катехином.

Природа и расположение заместителей у производных бензойной кислоты приводят как к увеличению, так и к уменьшению сорбции исследуемых кислот относительно бензойной кислоты, в то время как появление дополнительных заместителей в структуре коричной кислоты приводит к уменьшению удерживания исследуемых ароматических кислот относительно коричной кислоты на SilC18 (рис. 2б).

ние сорбции на SiC18 в системах с ИЖ с увеличением длины алкильного заместителя в катионе ИЖ $[C_nMIM]^+$ (рис. 5а). Вероятно, это связано с изменением гидрофобного эффекта: чем крупнее катион имидазолия, тем сильнее проявляется его космотропный эффект, обусловленный сольватацией углеводородного заместителя катиона ИЖ [1]. Происходит структурирование сетки водородных связей водно-ацетонитрильного раствора и увеличение сорбции флавоноидов на SiC18 относительно фазы без ИЖ. Влияние бромидных ИЖ на удерживание ароматических кислот не выражено какими-либо закономерностями, но для большинства кислот сорбция на SiC18 в системах с ИЖ снижается либо сопоставима с системой без ИЖ (рис. 5б). По-видимому, это связано с тем, что помимо влияния гидрофобного эффекта, существенное влияние на ароматические кислоты оказывают специфические взаимодействия их с компонентами элюента.

Для большинства флавоноидов и ароматических кислот сорбция на SiC18 в системах с бромидными ИЖ ($[C_{10}MIM][Br]$ и $[C_6MIM][Br]$) выше, чем в системах с соответствующими тетрафторборатными ИЖ ($[C_{10}MIM][BF_4]$ и $[C_6MIM][BF_4]$) (рис. 5в, г), поскольку бромид-ион характеризуется более выраженным космотропным эффектом по сравнению с тетрафторборатным анионом [1]. Водно-ацетонитрильные системы с бромидными ИЖ будут более структурированы, следовательно, интенсивность вытеснения соединений на границу раздела фаз будет выше, по сравнению с системами с тетрафторборатными ИЖ.

Наблюдается увеличение сорбции флавоноидов и ароматических кислот на SiC18 в системах с ИЖ в следующем ряду: $[C_{4d}MIM][Br] < [C_4MIM][Br] < [C_{4d}MIM][BF_4]$ (рис. 5д, е). Вероятно, катион $[C_{4d}MIM]^+$ обладает более выраженным хаотропным эффектом, чем $[C_4MIM]^+$. Сорбция исследуемых соединений на SiC18 выше в системах с тетрафторборатными ИЖ ($[C_{4d}MIM][Br] < [C_{4d}MIM][BF_4]$) при использовании ИЖ, содержащих дополнительную метильную группу во 2 положении имидазольного кольца. Вероятно, это связано с более хаотропным эффектом катиона $[C_{4d}MIM]^+$, превалирующим над вкладом анионов в эти эффекты.

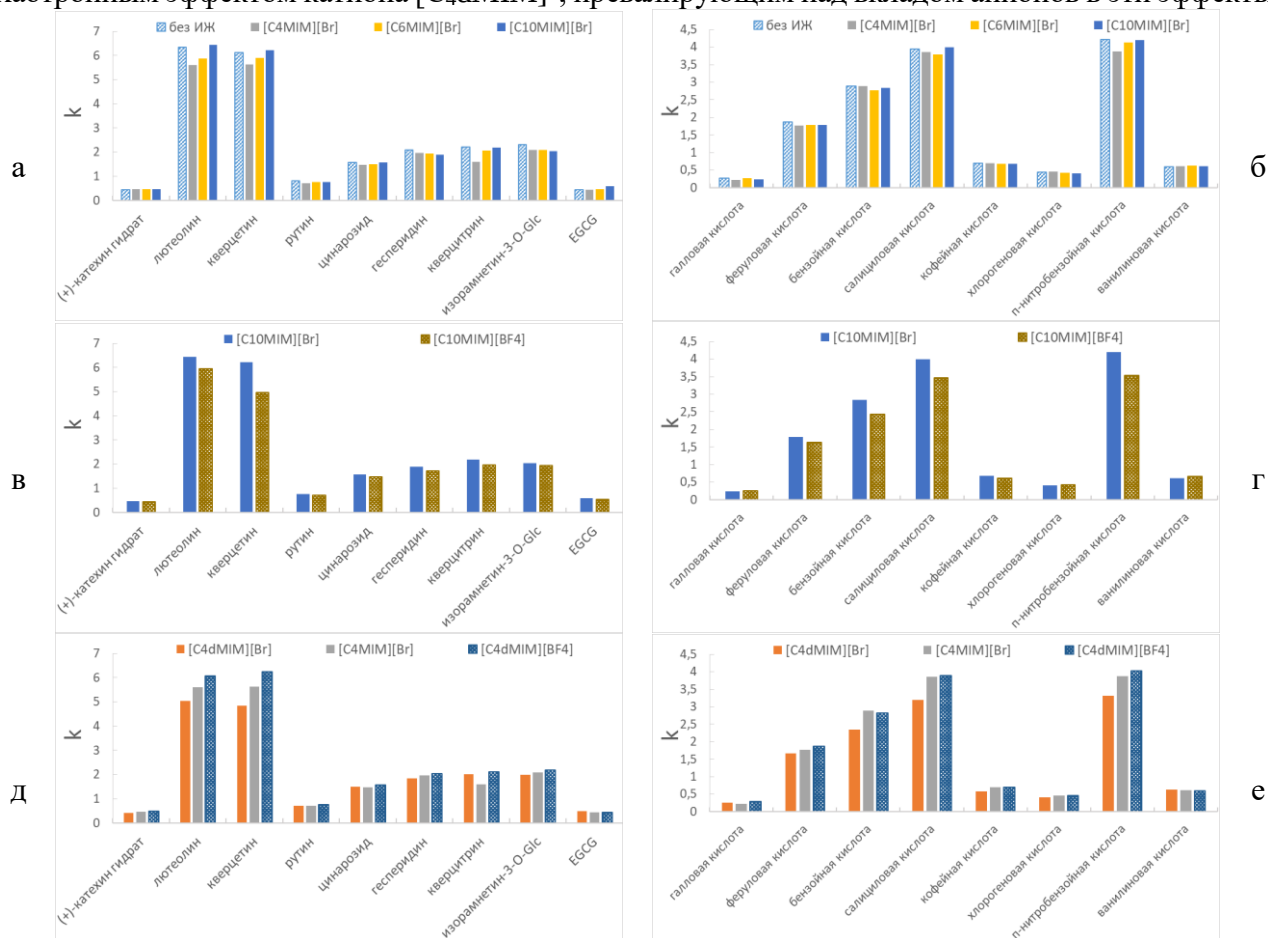
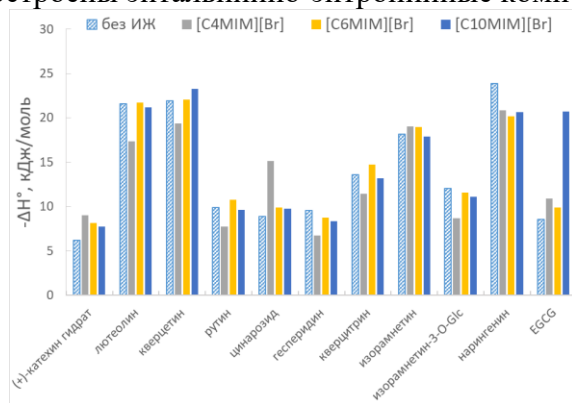


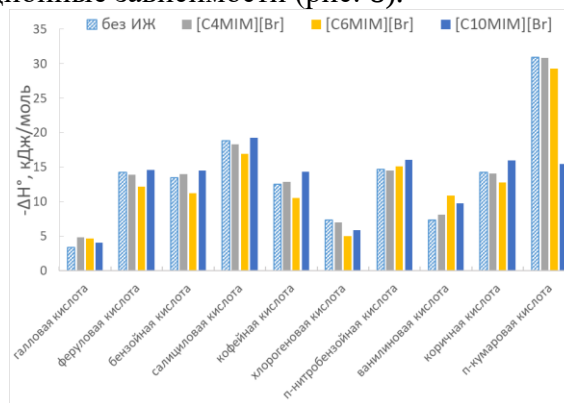
Рис. 5. Диаграммы по факторам удерживания флавоноидов (а,в,д) и ароматических кислот (б,г,е) на SiC18 с бромидными и тетрафторборатными ИЖ (CH_3CN/H_2O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Из анализа концентрационных зависимостей фактора удерживания флавоноидов от мольной доли ацетонитрила в элюенте ($\log k / \log X_m$) установлено, что агликоны и гликозиды флавоноидов имеют близкие значения угловых коэффициентов в рамках полуэмпирической сорбционной модели удерживания Снайдера-Сочевинского как в системах с ИЖ, так и без ИЖ. Это косвенно указывает на схожий механизм сорбции этих соединений на SilC18 из водно-ацетонитрильных элюентов. Их сорбция, вероятно, обусловлена неспецифическими взаимодействиями с SilC18, а также влиянием гидрофобного эффекта полярного элюента. Можно предположить, что взаимодействие сорбатов с сорбентом в основном осуществляется за счет флавонового каркаса молекул. Однако, наличие объемных углеводных заместителей у гликозидов флавоноидов приводит к некоторым специфическим пространственным ориентациям их относительно кремнеземного сорбента, а также к усилению специфических взаимодействий молекул флавоноидов с полярными компонентами водно-ацетонитрильного элюента. За счет этого на графиках $\log k / \log X_m$ наблюдаются некоторые отклонения от линейности на фазах с содержанием ацетонитрила более 30 об.%. Особенно это проявляется для рутина (сорбат № 4) (рис. 6), отклоняющегося также от зависимости фактора удерживания от дипольного момента (рис. 4а) и обладающего высокой поляризуемостью. Наблюдается закономерность уменьшения угловых коэффициентов модели Снайдера-Сочевинского с увеличением длины алкильной цепи при одинаковом расположении заместителей в катионе ИЖ ($[C_4MIM][Br] > [C_6MIM][Br] > [C_{10}MIM][Br]$).

Были рассчитаны термодинамические характеристики сорбции флавоноидов и ароматических кислот на SilC18 из водно-ацетонитрильных растворов (рис. 7, табл. 2), а также построены энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости (рис. 8).



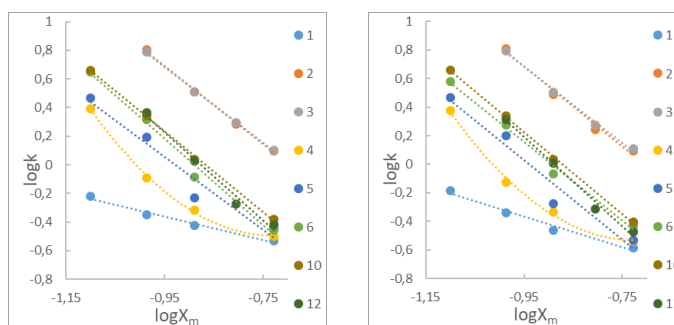
Флавоноиды



Ароматические кислоты

Рис. 7. Диаграммы по величинам энтальпии сорбции в системах с ИЖ (SilC18, CH_3CN/H_2O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35÷55°C).

При изучении влияния ИЖ на энтальпию сорбции флавоноидов на SilC18 не выявлено монотонных закономерностей. Значения энтальпии сорбции большинства флавоноидов ниже в системах с ИЖ $[C_4MIM][Br]$, что объясняется хаотропным эффектом ионов этой ИЖ, деструктурирующих водно-ацетонитрильный элюент и снижающих гидрофобный эффект. Для флавоноидов прослеживается термодинамическая компенсация процесса их перехода из водно-ацетонитрильного элюента в слой SilC18 практически для всех систем с ИЖ и без ИЖ. Наиболее ярко она выражается для систем с ИЖ, имеющими длинные углеводородные



Без ИЖ

$[C_{10}MIM][Br]$

Рис. 6. Концентрационные зависимости логарифма фактора удерживания флавоноидов от логарифма мольной доли ацетонитрила в рамках модели Снайдера-Сочевинского на SilC18.

заместители и структурирующими сетку водородных связей водно-ацетонитрильного элюента. Таким образом, при введении ИЖ в водно-ацетонитрильный раствор механизм сорбции флавоноидов на SilC18 не меняется относительно системы без ИЖ.

Для большинства ароматических кислот величины энтальпии сорбции увеличиваются при использовании ИЖ: $[C_6MIM][Br] < [C_4MIM][Br] < [C_{10}MIM][Br]$, что, вероятно, также связано с космотропным и хаотропным эффектом ионов ИЖ. Для ароматических кислот термодинамическая компенсация прослеживается гораздо слабее, чем для флавоноидов. Для некоторых кислот, например, в системах с объемными ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ и $[C_{10}MIM][BF_4]$ прослеживаются зависимости, близкие к изоэнтальпийным (рис. 8).

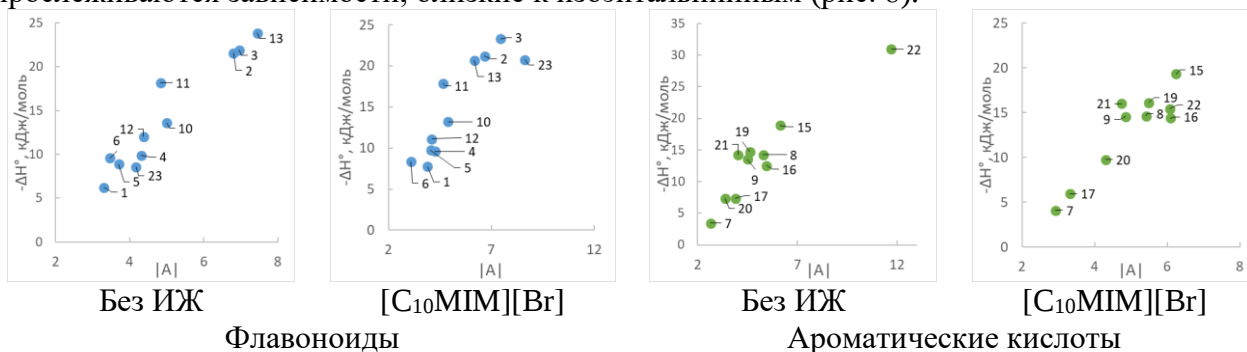


Рис. 8. Энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости сорбатов на SilC18.

Для большинства флавоноидов в системах с ИЖ симметричность пиков улучшается. При этом присутствие ИЖ может менять не только симметрию пика флавоноида, но и природу размытия хроматографической зоны. Эффективность хроматографического процесса на SilC18 увеличивается в системах с ИЖ, содержащими объемные катионы имидазолия $[C_{10}MIM]^+$, $[C_4dMIM]^+$ относительно фазы без ИЖ.

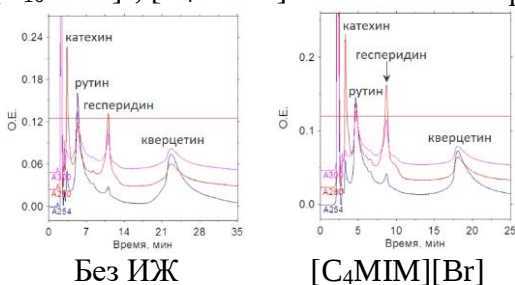


Рис. 9. Хроматограммы смеси флавоноидов на SilC18 (CH_3CN/H_2O – 20/80 об.%, без ТФУ, 45°C).

Хроматографический анализ флавоноидов без подкисления водно-ацетонитрильного элюента также возможен (рис. 9). Однако влияние имидазолиевых ИЖ на эффективность процесса в этом случае неоднозначно: для каждого сорбата эффект от добавления ИЖ различный. Отмечается, что в отсутствии ТФУ сорбция рассматриваемых флавоноидов в системе «SilC18 – водно-ацетонитрильный элюент – имидазолиевая ИЖ» меньше, чем в системе с ТФУ.

Системы «SilC18 – водно-метанольные элюенты – ИЖ»

Работа с водно-метанольными фазами на SilC18 с добавлением тетрафторборатных ИЖ выявила нестабильность давления и времен удерживания ароматических кислот в этих хроматографических системах. Вероятно, тетрафторборатный анион подвергается гидролизу или каким-либо другим процессам в водно-метанольной среде.

Установлено, что введение в водно-метанольный элюент бромидных ИЖ приводит к значительному увеличению сорбции ароматических кислот на SilC18 по сравнению с системой без ИЖ (рис. 10) в отличие от водно-ацетонитрильных систем. Наблюдается тенденция к уменьшению сорбции кислот на SilC18 в системах с бромидными ИЖ (с одинаковым расположением заместителей) в следующем порядке: $[C_4MIM][Br] > [C_6MIM][Br] > [C_{10}MIM][Br]$ (кроме салициловой кислоты).

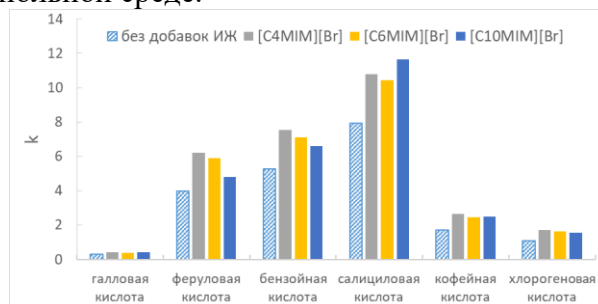


Рис. 10. Диаграмма по факторам удерживания ароматических кислот на SilC18 (CH_3OH/H_2O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Это можно рассмотреть с двух критических позиций. Во-первых, механизм сорбции в водно-метанольных растворах, вероятно, связан с конкуренцией между кислотами и ИЖ на границе раздела фаз. Во-вторых, гидрофобные ИЖ вытесняют кислоты с активных центров сорбента, снижая удерживание. Вероятно, в водно-метанольных системах на SilC18 эти ИЖ сильно структурируют водородные связи элюента, но тенденция обратная водно-ацетонитрильным системам: катион $[C_{10}MIM]^+$ является более хаотропным, а $[C_4MIM]^+$ – более космотропным.

Для флавоноидов в водно-метанольных системах не наблюдается монотонной закономерности изменения сорбции в зависимости от длины углеводородного заместителя в катионе ИЖ, в отличие от водно-ацетонитрильных систем.

Сравнение систем «SilC16 – водно-ацетонитрильные элюенты – ИЖ» и «SilC18 – водно-ацетонитрильные элюенты – ИЖ»

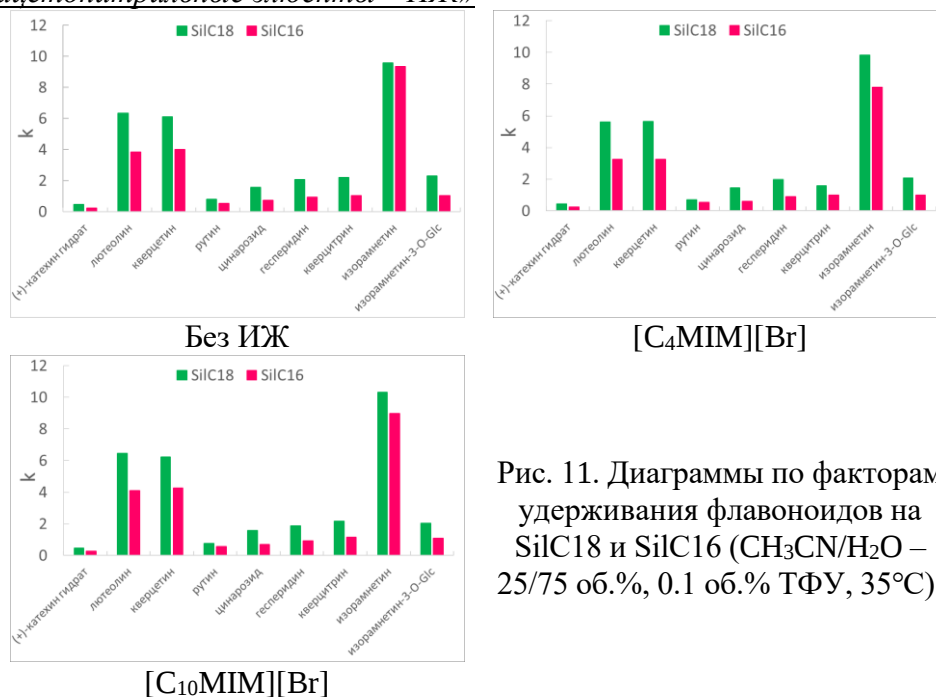


Рис. 11. Диаграммы по факторам удерживания флавоноидов на SilC18 и SilC16 (CH_3CN/H_2O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Установлено, что порядок элюирования кислородсодержащих БАС на SilC16 и SilC18 в рассматриваемых системах с ИЖ и без ИЖ совпадает. При этом сорбция всех исследуемых флавоноидов и ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов на октадецилсиликагеле выше, чем на

гексадецилсиликагеле (SilC18 > SilC16), что обусловлено усилением гидрофобных взаимодействий между аналитом и поверхностью кремнеземного сорбента с увеличением длины привитой алкильной цепи сорбента (рис. 11).

Таблица 2

Значения энтальпии сорбции ($-\Delta H^\circ \pm \Delta(\Delta H)$, кДж/моль) в системах с ИЖ в ряду флавоноидов на кремнеземных сорбентах (SilC18 / SilC16, CH_3CN/H_2O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35÷55°C)

SilC18					
	Кверцетин	Рутин	Кверцитрин	Изорамнетин	Изорамнетин-3-O-Glc
Без ИЖ	21.9 ± 0.5	9.9 ± 0.2	13.6 ± 0.2	18.2 ± 0.5	12.0 ± 0.2
$[C_4dMIM][Br]$	21.3 ± 0.5	12.8 ± 0.2	13.9 ± 0.3	23.1 ± 0.6	12.9 ± 0.3
$[C_4MIM][Br]$	19.4 ± 0.3	7.8 ± 0.1	11.4 ± 0.2	19.0 ± 0.5	8.7 ± 0.1
$[C_6MIM][Br]$	22.1 ± 0.5	10.8 ± 0.2	14.8 ± 0.4	18.9 ± 0.4	11.6 ± 0.2
$[C_{10}MIM][Br]$	23.3 ± 0.6	9.6 ± 0.2	13.2 ± 0.2	17.9 ± 0.3	11.1 ± 0.2
$[MC_8IM][Br]$	25.4 ± 0.7	12.1 ± 0.2	17.1 ± 0.5	20.5 ± 0.6	13.8 ± 0.3
$[C_4dMIM][BF_4]$	23.1 ± 0.5	9.5 ± 0.1	13.5 ± 0.2	21.1 ± 0.6	11.7 ± 0.2
$[C_6MIM][BF_4]$	23.1 ± 0.5	15.2 ± 0.3	10.7 ± 0.2	22.4 ± 0.6	9.7 ± 0.2
$[C_8MIM][BF_4]$	24.8 ± 0.6	14.7 ± 0.2	13.2 ± 0.2	25.5 ± 0.8	11.0 ± 0.2
$[C_{10}MIM][BF_4]$	17.5 ± 0.5	13.5 ± 0.2	10.2 ± 0.2	23.5 ± 0.6	12.9 ± 0.2

SilC16					
	Кверцетин	Рутин	Кверцитрин	Изорафнетин	Изоафнетин-3-O-Glc
Без ИЖ	21.8 ± 0.5	12.1 ± 0.1	15.9 ± 0.2	20.8 ± 0.6	12.6 ± 0.2
[C ₄ MIM][Br]	20.8 ± 0.5	9.7 ± 0.1	15.2 ± 0.2	20.4 ± 0.4	11.8 ± 0.2
[C ₆ MIM][Br]	20.0 ± 0.4	12.7 ± 0.2	16.0 ± 0.3	19.4 ± 0.4	12.2 ± 0.2
[C ₁₀ MIM][Br]	24.2 ± 0.4	13.1 ± 0.2	18.3 ± 0.4	21.6 ± 0.6	14.4 ± 0.3
[MC ₈ IM][Br]	23.1 ± 0.6	11.6 ± 0.2	16.1 ± 0.3	22.1 ± 0.6	14.0 ± 0.2
[C ₄ dMIM][BF ₄]	15.6 ± 0.2	12.4 ± 0.1	16.8 ± 0.3	15.7 ± 0.2	14.2 ± 0.3

Флавоноиды и ароматические кислоты имеют близкие значения термодинамических параметров сорбции на SilC18 и SilC16 (табл. 2). При этом значения энтальпии сорбции флавоноидов из водно-ацетонитрильных растворов без ИЖ, а также в системах с бромидными ИЖ, содержащими катион имидазолия [C_nMIM]⁺, выше на SilC16 по сравнению с SilC18 (SilC18 < SilC16). Для ароматических кислот наблюдаются аналогичные закономерности.

Четвертая глава описывает сорбцию кислород- и азотсодержащих соединений на полимерном сорбенте – сверхсшитом полистироле (СПС).

Кислородсодержащие БАС

Установлено, что флавоноиды и большинство ароматических кислот необратимо сорбируются на СПС из водно-метанольных растворов. В водно-ацетонитрильных системах на СПС практически необратимо сорбируются агликоны флавоноидов. Более объемные дигликозидные производные флавоноидов удерживаются на СПС слабее моногликозидных производных. При этом возможна реализация эксклюзионного механизма сорбции, отличающегося, однако, от классического: более крупные молекулы будут не полностью проникать в поры СПС, поэтому интенсивность дисперсионных взаимодействий сорбатов с ароматической сеткой сорбента, а следовательно, и их сорбция, будет снижаться.

Поскольку СПС не обладает эффектом силанольного притяжения в отличие от кремнеземных сорбентов, то в системах с ИЖ без подкисления водно-ацетонитрильного элюента вероятно образование ионных пар различной степени гидрофобности между анализируемыми веществами и ИЖ, что приводит к увеличению сорбции флавоноидов относительно системы без ИЖ (рис. 12). Следует учитывать, что не все образующиеся ионные пары будут способны проникнуть в поры СПС, что приводит к уменьшению взаимодействий сорбатов с ароматической сеткой СПС и снижению удерживания соединений ([C₆MIM][Br] ≈ [MC₈IM][Br] > [C₁₀MIM][Br]).

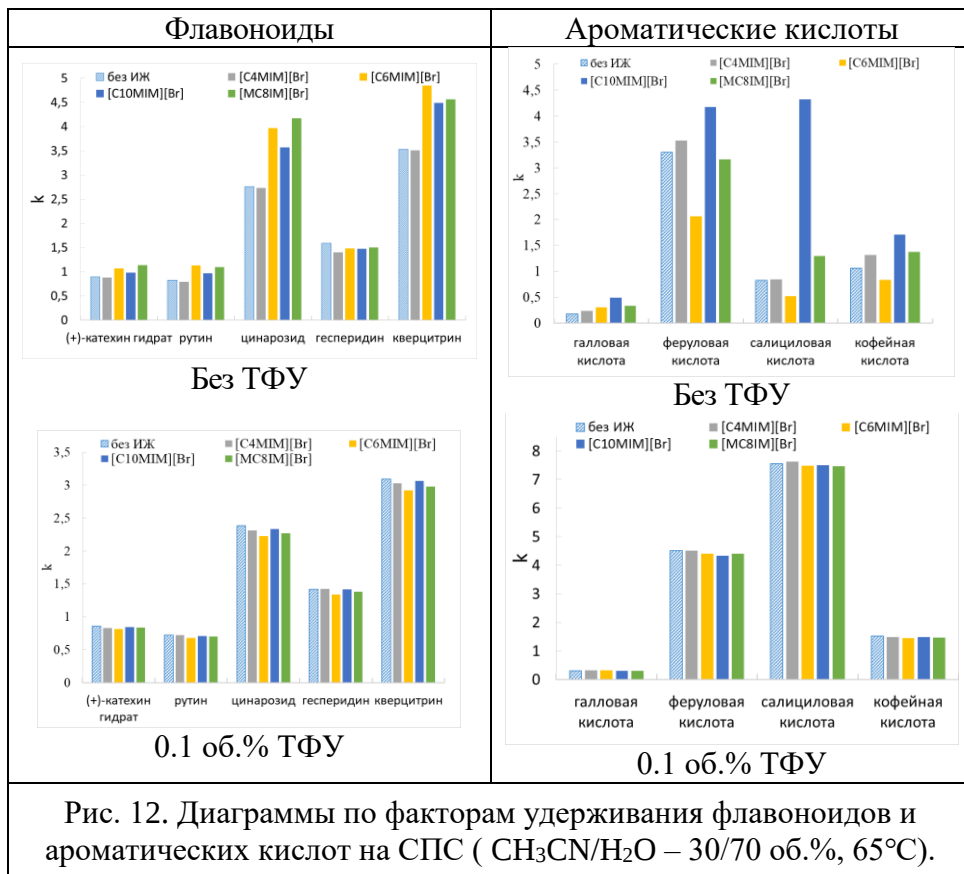
При подкислении водно-ацетонитрильного элюента влияние бромидных ИЖ на сорбцию флавоноидов снижается. При этом факторы удерживания флавоноидов уменьшаются при добавлении всех используемых бромидных ИЖ по сравнению с системой без ИЖ, что, вероятно, объясняется конкурентной сорбцией флавоноидов и ИЖ на границе раздела фаз.

При анализе флавоноидов и ароматических кислот в системах «СПС – водно-ацетонитрильный элюент – тетрафторборатная ИЖ» наблюдаются широкие и несимметричные хроматографические зоны исследуемых БАС.

Установлено, что ароматические кислоты начинают сильно удерживаться в системе с ИЖ [C₁₀MIM][Br] в отсутствие ТФУ в водно-ацетонитрильной подвижной фазе (рис. 12). Вероятно, это связано с образованием гидрофобных ионных пар между ИЖ и ароматическими кислотами. Образующиеся ионные пары могут проникать в поры СПС и сорбироваться там дольше, поскольку они меньше по объему, чем ионные пары ИЖ с флавоноидами. Добавление ТФУ в водно-ацетонитрильный элюент переводит все кислоты в нейтральную форму, и прямое действие ИЖ на сорбаты снижается. Образование ионных пар в этом случае маловероятно; более вероятна конкурентная сорбция бромидных ИЖ и сорбатов на межфазной границе. Наблюдается незначительное снижение удерживания ароматических кислот на СПС по сравнению с системами

без ИЖ при подкислении водно-ацетонитрильного элюента, аналогичное поведению флавоноидов.

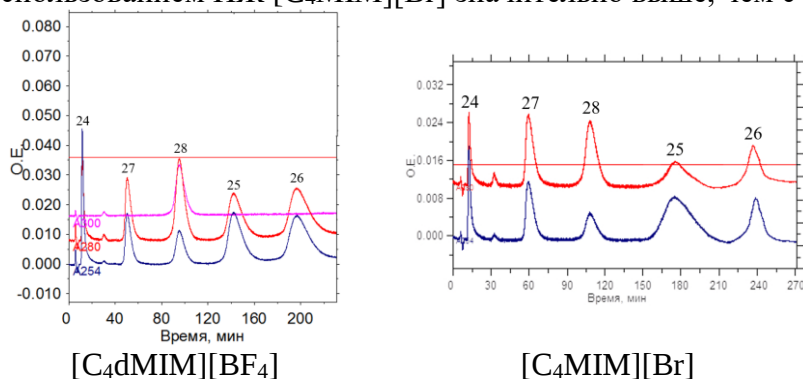
Салициловая кислота сорбируется сильнее остальных исследуемых ароматических кислот на СПС во всех рассматриваемых хроматографических системах при добавлении ТФУ в водно-ацетонитрильный элюент. В отсутствие ТФУ ее сорбция на СПС снижается относительно феруловой и кофейной кислот, молекулы которых склонны к делокализации электронной плотности, приводящей к



появлению дополнительных специфических взаимодействий сорбатов с ароматической сеткой СПС и, соответственно, к усилению их сорбции. Закономерности изменения удерживания феруловой и кофейной кислот в отсутствие ТФУ в системе с ИЖ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$ аналогичны тем, что наблюдаются в системах с добавлением ТФУ в подвижную фазу. Вероятно, объемный катион имидазолия этой ИЖ образует термодинамически стабильную ионную пару с этими ароматическими кислотами. Это препятствует возникновению специфической делокализации электронной плотности в молекулах феруловой и кофейной кислот.

Азотсодержащие БАС

Природа имидазолиевой ИЖ не влияет на порядок элюирования бензимидазолов, но существенно изменяет времена выхода соответствующих сорбатов: сорбция бензимидазолов с использованием ИЖ $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}]$ значительно выше, чем с ИЖ $[\text{C}_4\text{dMIM}][\text{BF}_4]$ (рис. 13).



На фазах с большим содержанием воды тепловые эффекты при сорбции бензимидазолов выше в системах с бромидной ИЖ $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}]$. Это связано с меньшей склонностью этой бромидной ИЖ к модифицированию поверхности СПС, по сравнению с тетрафторборатной ИЖ. С увеличением содержания

ацетонитрила в элюенте, больший вклад в космотропный эффект вносит бромидная ИЖ, структурируя подвижную фазу, уменьшая при этом гидрофобность системы в целом (табл. 3).

Энтальпийно-энтропийная компенсация прослеживается только в системах с ИЖ $[C_4MIM][Br]$ на фазах с 60 и 70% содержанием ацетонитрила.

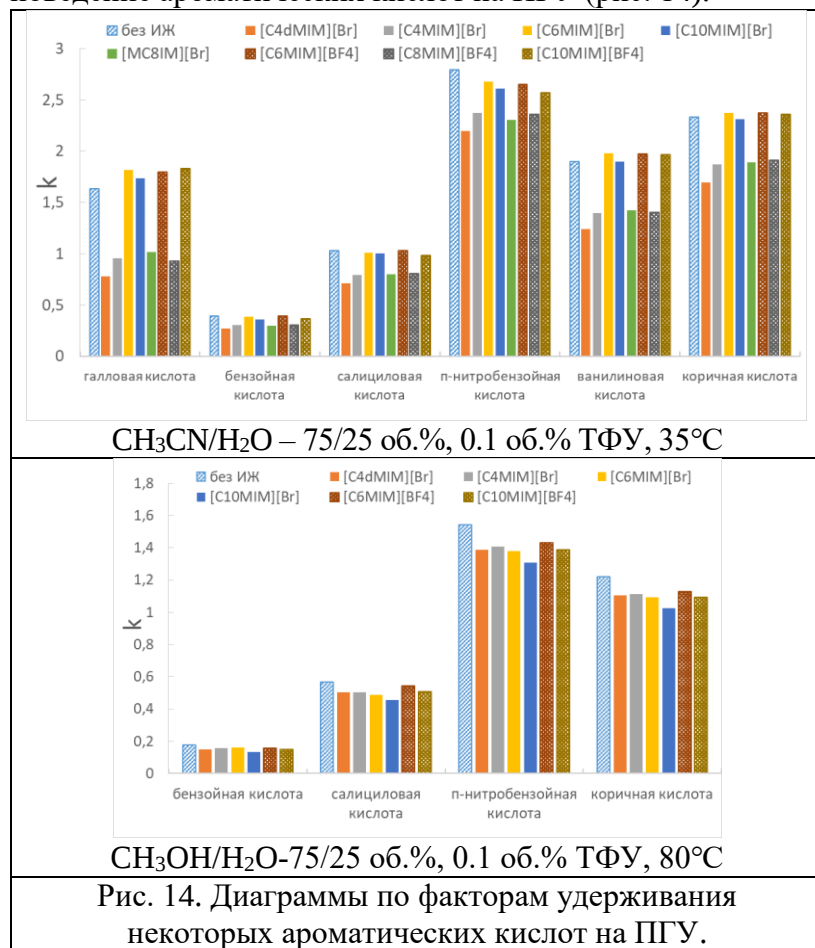
Таблица 3

Значения энтальпии сорбции ($-\Delta H^\circ \pm \Delta(\Delta H)$, кДж/моль) производных бензимидазола на СПС в системах с ИЖ (СПС, $CH_3CN - 50 \div 70$ об.%, без ТФУ, $55 \div 75^\circ C$)

	$CH_3CN / H_2O - 50 / 50$, об.%		$CH_3CN / H_2O - 60 / 40$, об.%		$CH_3CN / H_2O - 70 / 30$, об.%	
№*	$[C_4dMIM][BF_4]$	$[C_4MIM][Br]$	$[C_4dMIM][BF_4]$	$[C_4MIM][Br]$	$[C_4dMIM][BF_4]$	$[C_4MIM][Br]$
24	3.8 ± 0.1	7.2 ± 0.2	1.3 ± 0.1	5.2 ± 0.1	3.9 ± 0.1	3.5 ± 0.1
25	6.5 ± 0.1	19.2 ± 0.6	6.8 ± 0.1	13.9 ± 0.4	7.6 ± 0.2	6.4 ± 0.1
26	6.8 ± 0.2	31.0 ± 1.1	7.2 ± 0.2	14.2 ± 0.4	8.0 ± 0.2	6.8 ± 0.1
27	4.6 ± 0.1	14.4 ± 0.3	6.0 ± 0.1	10.8 ± 0.3	6.5 ± 0.2	5.4 ± 0.1
28	8.1 ± 0.2	2.1 ± 0.1	7.9 ± 0.2	20.5 ± 0.6	8.6 ± 0.3	6.1 ± 0.1

*Номера сорбатов соответствуют табл. 1.

В пятой главе рассматривается влияние имидазольевых ИЖ на хроматографическое поведение ароматических кислот на ПГУ (рис. 14).



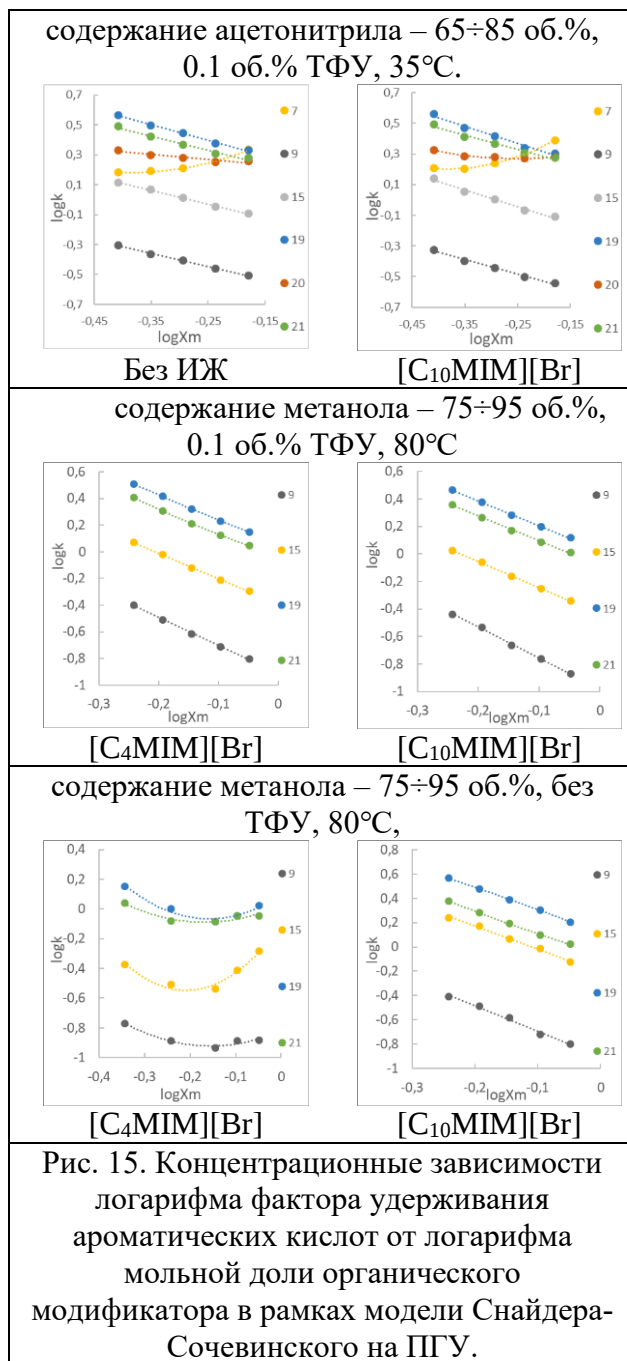
Сорбция ароматических кислот в водно-ацетонитрильных системах с бромидными ИЖ на ПГУ изменяется в ряду: $[C_4dMIM][Br] < [C_4MIM][Br] < [C_{10}MIM][Br] < [C_6MIM][Br]$. Вероятно, происходит деструктурирование водородных связей в водно-ацетонитрильном элюенте за счет менее объемных и обладающих более хаотропным эффектом катионов ИЖ, что снижает интенсивность вытеснения сорбатов на поверхность ПГУ и уменьшает их сорбцию. В системах с тетрафторборатными ИЖ большую роль в процессе структурированности водно-ацетонитрильного элюента играет тетрафторборатный анион, обладающий ярко выраженным хаотропным эффектом ($[C_8MIM][BF_4] < [C_{10}MIM][BF_4] < [C_6MIM][BF_4]$) [1].

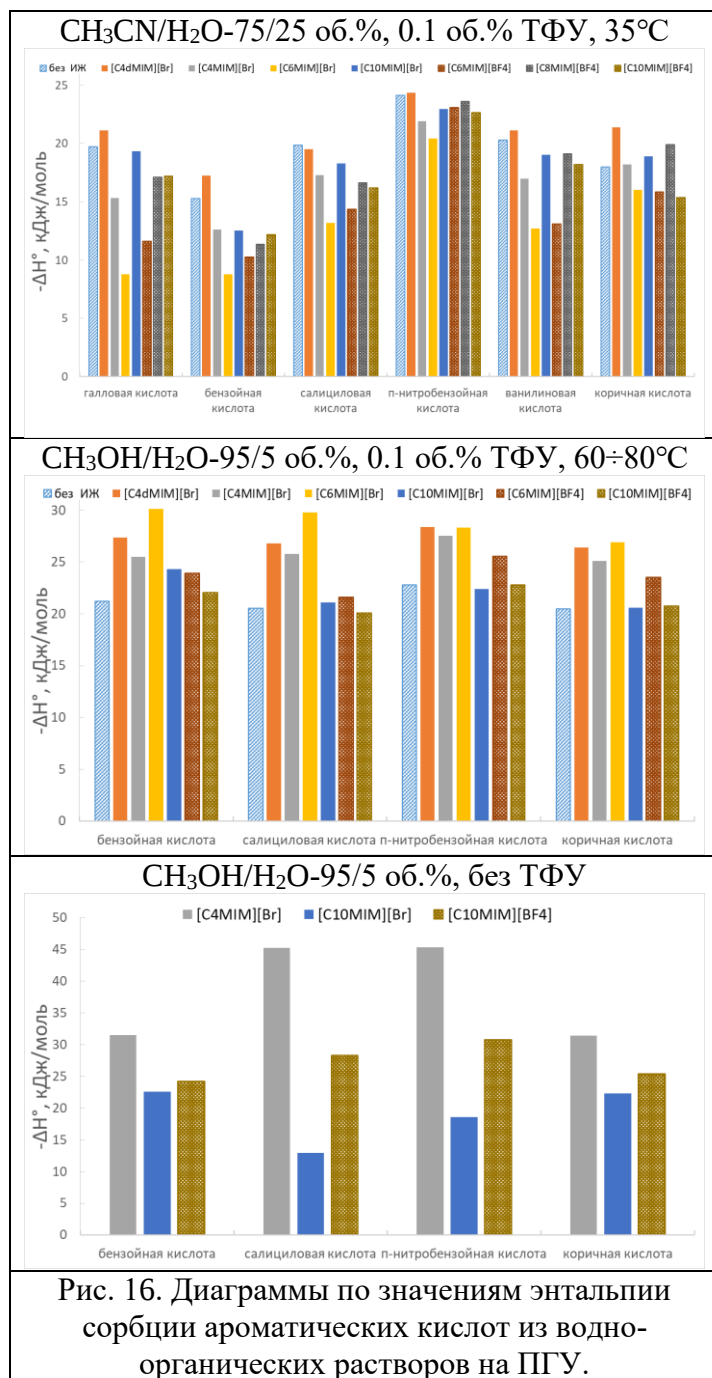
При изучении концентрационных зависимостей логарифма фактора удерживания от логарифма мольной доли органического модификатора ($\log k' / \log X_m$) (рис. 15) установлено, что сорбция сильнополярной галловой кислоты (сорбат № 7) на ПГУ возрастает при увеличении концентрации ацетонитрила в водно-органическом элюенте: она становится наиболее удерживаемой среди всех изучаемых кислот в системах с ИЖ $[C_6MIM][Br]$, $[C_{10}MIM][Br]$, $[C_6MIM][BF_4]$, $[C_{10}MIM][BF_4]$. Это поведение нетипично для ОФ ВЭЖХ. Вероятно, при большом содержании ацетонитрила в элюенте на поверхности графитоподобного адсорбента образуется слой ацетонитрила, и сорбция галловой кислоты происходит за счет гидрофильного механизма. Реализация гидрофильного варианта ВЭЖХ (HILIC) для ароматических кислот на ПГУ также

возможна при сорбции их из водно-метанольных элюентов в отсутствие ТФУ в системах с ИЖ, содержащих имидазольные катионы малого объема (рис. 15). Для водно-метанольных систем с ТФУ все рассматриваемые зависимости $\log k / \log X_m$ имеют линейный характер, что свидетельствует о реализации гидрофобного механизма удерживания кислот на ПГУ.

Установлено, что практически для всех водно-ацетонитрильных систем с ИЖ (кроме системы с ИЖ $[C_4dMIM][Br]$) величины энтальпий сорбции ароматических кислот на ПГУ ниже, по сравнению с системой без ИЖ (рис. 16). Таким образом, механизм действия ИЖ на сорбцию ароматических кислот на ПГУ основан либо на конкурентной сорбции, либо на изменении гидрофобного эффекта подвижной фазы. Установлено, что система с ИЖ $[C_{10}MIM][BF_4]$ характеризуется меньшими энтальпиями процесса, по сравнению с системой с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$. Это связано с более сильным хаотропным эффектом аниона BF_4^- , по сравнению с бромид-ионом Br^- .

Установлено, что добавление ИЖ в водно-метанольный элюент приводит к увеличению величин энтальпии процесса перехода ароматических кислот из объемной фазы в слой углеродного сорбента, по сравнению с водно-ацетонитрильными системами (рис. 16). К росту значений энтальпии также приводит и проведение анализа без добавки ТФУ в водно-метанольный элюент. Таким образом, природа органического растворителя по-разному влияет на структурированность сетки водородных связей водно-органического растворителя, и добавляемые ИЖ будут оказывать на ее структурированность / деструктурированность различный эффект. Водно-метанольные системы с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ и $[C_{10}MIM][BF_4]$ обладают приблизительно одинаковыми и наименьшими величинами энтальпии процесса. Водно-метанольные системы с 0,1 об.% ТФУ и ИЖ $[C_6MIM][Br]$ и $[C_4dMIM][Br]$ характеризуются наибольшими величинами энтальпии сорбции ароматических кислот на ПГУ. Вероятно, что в водно-метанольных элюентах более объемные имидазольные ИЖ ($[C_{10}MIM][Br]$ и $[C_{10}MIM][BF_4]$) характеризуются менее выраженным космотропным эффектом, по сравнению с менее объемными ИЖ. Гидрофобный эффект в системах с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ и $[C_{10}MIM][BF_4]$ будет несколько снижен, и интенсивность выталкивания ароматических кислот на поверхность Hypercarb™ уменьшается. По этим причинам и энтальпия процесса в системах с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ и $[C_{10}MIM][BF_4]$ будет снижаться. Таким образом, закономерности изменения энтальпий в водно-метанольных системах противоположны закономерностям в водно-ацетонитрильных системах.





Были получены хроматограммы смеси ароматических кислот на ПГУ из водно-ацетонитрильных и водно-метанольных элюентов (рис. 17).

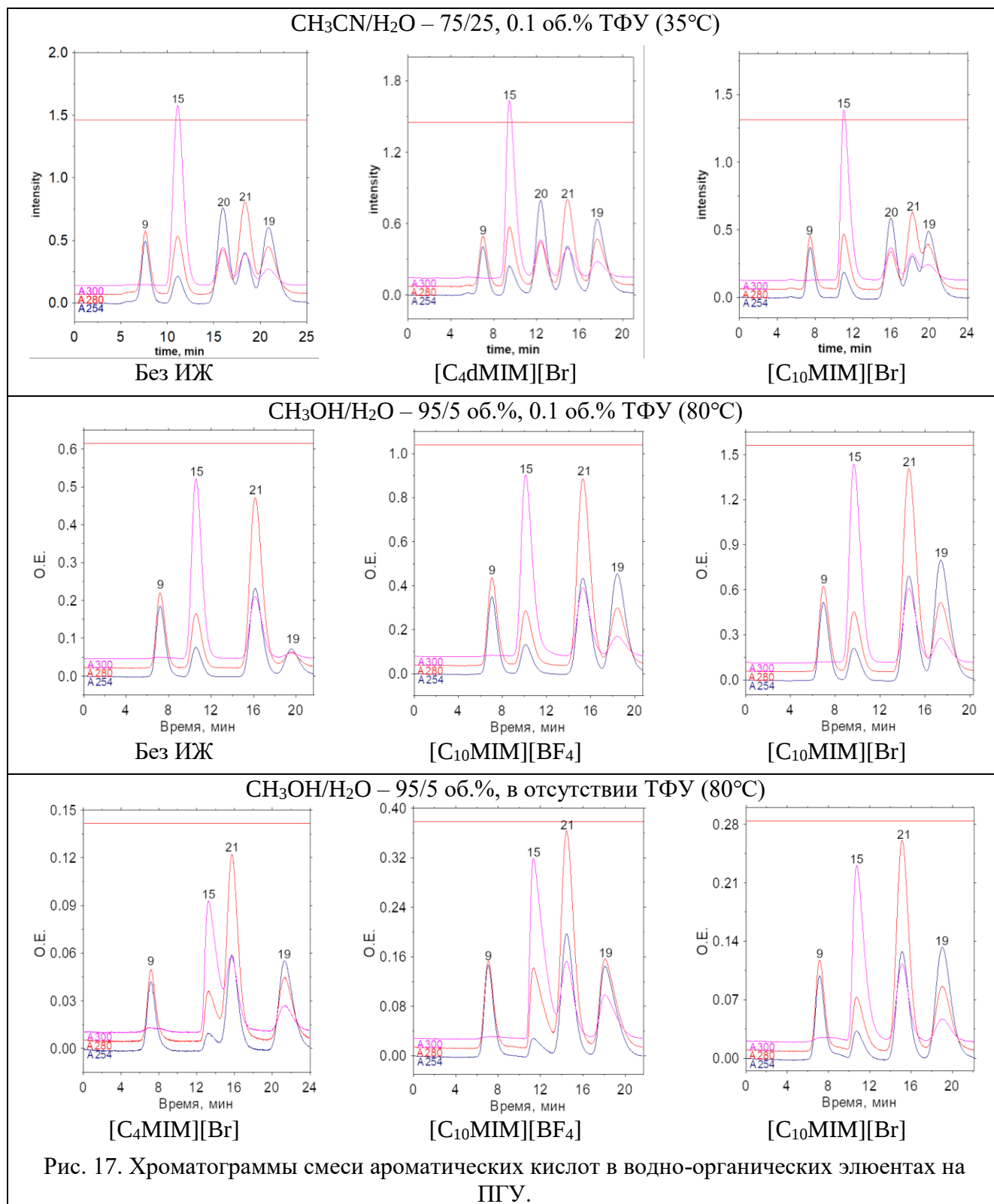
Водно-ацетонитрильные системы с ТФУ и бромидными ИЖ с короткими углеводородными заместителями ([C₄dMIM][Br] и [C₄MIM][Br]) характеризуются высокой селективностью разделения и меньшим временем хроматографического анализа ароматических кислот на ПГУ по сравнению с системой без ИЖ. В водно-ацетонитрильных системах, содержащих гидрофобные ИЖ ([C₁₀MIM][Br] и [C₁₀MIM][BF₄]), наблюдается ухудшение разделения смеси кислот, связанное с наложением хроматографических пиков.

Водно-метанольные системы, напротив, характеризуются лучшим разделением и меньшим временем анализа ароматических кислот при добавлении этих объемных ИЖ [C₁₀MIM][Br] и [C₁₀MIM][BF₄] при подкислении водно-органического элюента.

Хроматографический анализ смеси кислот из водно-ацетонитрильного элюента в отсутствие ТФУ на ПГУ продемонстрировал неудовлетворительный результат. В водно-метанольных системах без ТФУ были получены хроматограммы смеси четырех кислот в системах с ИЖ [C₄MIM][Br], [C₁₀MIM][Br], [C₁₀MIM][BF₄]. В этих системах наблюдается хвостовое размытие

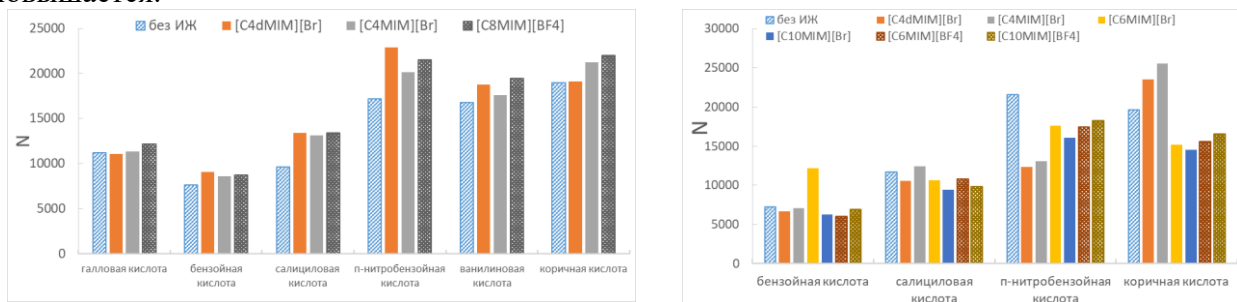
хроматографического пика салициловой кислоты (сорбат №15). Тем не менее анализ ароматических кислот в системе с ИЖ [C₁₀MIM][Br] без подкисления водно-метанольного элюента сопоставим с анализом при подкислении водно-метанольного элюента.

Таким образом, природа органического модификатора, вероятно, по-разному влияет на изменение космотропного и хаотропного эффектов ионов ИЖ: добавляемые ИЖ будут оказывать на структурированность сетки водородных связей водно-органического элюента различный эффект.



При анализе ароматических кислот на ПГУ показано, что системы с ИЖ, имеющими короткие углеводородные заместители ($[\text{C}_4\text{dMIM}][\text{Br}]$ и $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}]$), позволяют значительно повысить эффективность хроматографического процесса по сравнению с системой без ИЖ в водно-ацетонитрильном элюенте (рис. 18). Для большинства водно-метанольных систем эффективность процесса уменьшается при добавлении ИЖ. Вероятно, это связано с природой органического растворителя, по-разному сольватирующего анализируемые соединения и ИЖ. Использование водно-метанольных элюентов с ИЖ без подкисления элюента не приводит к

ухудшению селективности разделения сильнополярных кислот, а эффективность процесса повышается.



CH₃CN/H₂O-75/25 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 35°C

CH₃OH/H₂O-95/5 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 80°C

Рис. 18. Диаграмма эффективности хроматографического процесса ароматических кислот на ПГУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам выполненного диссертационного исследования можно сделать следующие **выводы**:

1. Показано, что планарные молекулы флавоноидов сорбируются на кремнеземных сорбентах и СПС сильнее, чем более объемные и конформационно подвижные структуры. Гликозиды флавоноидов сорбируются слабее, чем соответствующие агликоны. Для большей выборки соединений наблюдается корреляция между сорбцией и дипольным моментом молекул. Механизм сорбции соединений на кремнеземных сорбентах различен по сравнению с полимерным и углеродным сорбентами: на СПС и ПГУ сорбция зависит от способности молекул к делокализации электронной плотности, усиливающей специфические взаимодействия с сорбентом.

2. Установлено, что присутствие ИЖ в водно-органическом элюенте не меняет порядок элюирования исследуемых БАС на кремнеземных сорбентах и ПГУ. Сорбция большинства соединений в системах «неполярный сорбент – водно-органический элюент – ИЖ» зависит от космотропного и хаотропного эффектов ИЖ. Бромид-ион и крупные катионы имидазолия [C_nMIM]⁺ обладают более выраженным космотропным эффектом. Это приводит к изменению гидрофобного эффекта, структурированию сетки водородных связей водно-органического элюента и увеличению сорбции. Механизм сорбции в системах с ИЖ на кремнеземных сорбентах одинаков (SiC18 > SiC16). Механизм действия имидазолиевых ИЖ на сорбцию исследуемых соединений на СПС зависит от pH элюента. Установлено, что в нейтральной среде возможно образование ионных пар между сорбатами и ИЖ, а также дальнейшая их сорбция в сочетании с эксклюзионным эффектом: более крупные образующиеся ионные пары могут не проникнуть в поры СПС, что приводит к уменьшению сорбции (системы с ИЖ [C₁₀MIM][Br]). В кислой среде, вероятно, происходит конкурентная сорбция между сорбатами и ИЖ на границе раздела фаз. На ПГУ ИЖ могут как снижать, так и увеличивать сорбцию в зависимости от их состава. В системах с бромидными ИЖ с маленькими хаотропными катионами наблюдается снижение сорбции веществ на ПГУ за счет деструктурирования сетки водородных связей водно-органического элюента ([C₄dMIM][Br] < [C₄MIM][Br] < без ИЖ ≈ [C₁₀MIM][Br] < [C₆MIM][Br]).

3. Сорбция большинства соединений на кремнеземных сорбентах описывается полуэмпирическими сорбционными моделями удерживания Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера в исследуемом диапазоне составов элюента. Угловые коэффициенты этих моделей уменьшаются при использовании бромидных ИЖ по сравнению с системой без ИЖ: [C₄MIM][Br] > [C₆MIM][Br] > [C₁₀MIM][Br]. На ПГУ при высоком содержании органического модификатора возможны отклонения от линейности в рамках рассматриваемых моделей, что связано с изменением механизма сорбции (гидрофильный

механизм). Аналогичный эффект наблюдается в водно-метанольных элюентах без ТФУ; в кислой водно-метанольной среде зависимости остаются линейные.

4. Агликоны флавоноидов характеризуются более высокими значениями энтальпии сорбции по сравнению с их гликозидными производными. Для флавоноидов прослеживается термодинамическая компенсация процесса их перехода из водно-ацетонитрильного элюента в слой кремнеземного сорбента практически для всех систем с ИЖ и без ИЖ; для некоторых ароматических кислот в этих системах наблюдаются зависимости, близкие к изоэнтальпийным. ИЖ увеличивают энтальпию сорбции ароматических кислот ($[C_6MIM][Br] < [C_4MIM][Br] < [C_{10}MIM][Br]$), что, вероятно, связано с космотропным и хаотропным эффектами ионов ИЖ. На СПС для флавоноидов также прослеживается термодинамическая компенсация. Вероятно, введение ИЖ не вносит принципиально новых специфических взаимодействий при сорбции флавоноидов на СПС. Природа ИЖ и состав водно-органического элюента существенно изменяют величины суммарных стандартных энтальпий процесса перехода бензимидазолов из объемного раствора в фазу СПС. Нитропроизводное бензимидазола имеет аномально высокие величины энтальпий сорбции, так как проявляет склонность к специфическим взаимодействиям с ароматическими структурами СПС во всех изучаемых системах с ИЖ. Установлено, что на энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости на ПГУ влияет как природа имидазолиевой ИЖ, так и состав водно-ацетонитрильного элюента. В водно-ацетонитрильных системах с ИЖ значения энтальпии сорбции ароматических кислот уменьшаются по сравнению с системой без ИЖ; в водно-метанольных системах, напротив, наблюдается увеличение энтальпии сорбции ароматических кислот в системах с ИЖ относительно фазы без ИЖ.

5. Показано, что ИЖ (особенно более объемные и гидрофобные $[C_{10}MIM]^+$ и $[C_{4d}MIM]^+$) улучшают симметрию пиков большинства флавоноидов и повышают эффективность хроматографического процесса на кремнеземных сорбентах. На ПГУ, напротив, менее объемные ИЖ сокращают время анализа при одновременном увеличении селективности разделения. Эффективность хроматографического процесса на ПГУ в водно-ацетонитрильных системах повышается, тогда как в водно-метанольных системах чаще снижается.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao H. Are ionic liquids kosmotropic or chaotropic? An evaluation of available thermodynamic parameters for quantifying the ion kosmotropicity of ionic liquids // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*. 2006. V. 81. № 6. P. 877-891.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Минобрнауки России и базы Scopus:

1. **Разницына В.М.,** Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Изучение сорбции некоторых бензимидазолов на сверхсшитом полистироле из растворов, содержащих имидазолиевые ионные жидкости, методом ОФ ВЭЖХ // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2022. Т. 58. № 6. С. 630-637. (**Raznitsyna V.M.,** Shafigulin R.V., Bulanova A.V. The Study of the Sorption of Some Benzimidazoles on Hyper-Cross-Linked Polystyrene from Solutions Containing Imidazolium Ionic Liquids by RP HPLC // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022. V. 58. № 6. P. 1171-1177).

2. **Разницына В.М.,** Шафигулин Р.В., Виноградов К.Ю., Буланова А.В. Влияние структуры имидазолиевых ионных жидкостей на хроматографическое поведение некоторых флавоноидов в условиях ОФ ВЭЖХ // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23. № 4. С. 592-605.

3. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Виноградов К.Ю., Буланова А.В.** Влияние имидазолиевых ионных жидкостей на хроматографическое поведение некоторых ароматических кислот в условиях ОФ ВЭЖХ // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 6. С. 602-611. (**Raznitsyna V.M., Shafigulin R.V., Vinogradov K.Yu., Bulanova A.V.** The Influence of Imidazolium Ionic Liquids on the Chromatographic Behavior of Some Aromatic Acids under Reverse-Phase High-Performance Liquid Chromatography Conditions // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2023. V. 59. № 6. P. 1113-1122).

4. **Raznitsyna V.M., Shafigulin R.V., Vinogradov K.Yu., Kurkin V.A., Bulanova A.V.** Sorption of flavonoids and aromatic acids on hypercrosslinked polystyrene in systems with addition of imidazolium ionic liquids; [Сорбция флавоноидов и ароматических кислот на сверхсшитом полистироле в системах с добавками имидазолиевых ионных жидкостей] // Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssessy 2024. V. 24. № 5. P. 682-694.

5. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Виноградов К.Ю., Буланова А.В.** Сорбция флавоноидов из водно-ацетонитрильных растворов, содержащих имидазолиевые ионные жидкости, на октадецилсиликагеле в условиях ОФ ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24. № 6. С. 975-993.

Список научных работ, опубликованных в трудах конференций, симпозиумов и других научных мероприятий:

1. **Разницына В.М., Копылова А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.** Влияние имидазолиевых ионных жидкостей на термодинамику сорбции бензимидазола и его производных из водно-ацетонитрильных растворов на сверхсшитом полистироле // IV Всероссийская с международным участием школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». 2021. С. 141.

2. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Куркин В.А., Буланова А.В.** Исследование сорбции из жидких растворов некоторых флавоноидов методом ВЭЖХ // VII Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященная 50-летию академической науки на Урале. 2022. С. 104.

3. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Куркин В.А., Буланова А.В.** Жидкостная хроматография некоторых флавоноидов с применением имидазолиевых ионных жидкостей в качестве модификаторов подвижных фаз // IV Съезд аналитиков России. 2022. С. 450.

4. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Куркин В.А., Буланова А.В.** ОФ ВЭЖХ модельных смесей флавоноидов с подвижными фазами, содержащими ионные жидкости // Девятый Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых "Кинетика и динамика сорбционных процессов", приуроченные к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета. 2022. С. 138-139.

5. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Куркин В.А., Буланова А.В.** Использование имидазолиевых ионных жидкостей в анализе некоторых флавоноидов методом ОФ ВЭЖХ // Всероссийский научно-практический семинар «Инновации и «зелёные» технологии в газохимии и нефтепереработке». 2023. С. 79-81.

6. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Куркин В.А., Буланова А.В.** Влияние длины алкильного радикала катиона имидазолиевой ионной жидкости на разделение смеси флавоноидов методом ОФ ВЭЖХ // V Всероссийская с международным участием школа конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». 2022. С. 182.

7. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Куркин В.А., Буланова А.В.** Изучение сорбции ароматических кислот и флавоноидов из водно-ацетонитрильных растворов,

содержащих ионные жидкости, на неполярных сорбентах // VII Всероссийская (с международным участием) научная конференция "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов". 2023. С. 405-406.

8. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.** Сорбция некоторых ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов, содержащих имидазолиевые ионные жидкости // Всероссийская молодёжная научная конференция с международным участием «XVII Королёвские чтения», посвящённая 35-летию со дня первого полёта МТКС «Энергия-Буран». 2023. Т. 1. С. 417-418.

9. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Виноградов К.Ю., Буланова А.В.** Влияние структуры имидазолиевых ионных жидкостей на хроматографическое удерживание некоторых ароматических кислот в условиях ОФ ВЭЖХ // Всероссийская конференция и школа-конференция молодых ученых "Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях". 2023. С. 44-45.

10. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Куркин В.А., Буланова А.В.** Влияние природы аниона имидазолиевой ионной жидкости на удерживание флавоноидов в условиях ОФ ВЭЖХ // Всероссийская с международным участием школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». 2023. С. 258.

11. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Куркин В.А., Буланова А.В.** Исследование хроматографического поведения флавоноидов методом ОФ ВЭЖХ // IV Всероссийская научно-практическая конференция Инновации и «зелёные» технологии. 2024. С. 141-144.

12. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.** Термодинамические характеристики сорбции фенольных кислот на НурперcarbTM из растворов, содержащих ионные жидкости, методом ОФ ВЭЖХ // VIII Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященная 300-летию Российской академии наук. 2024. С. 67.

13. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.** Влияние имидазолиевых ионных жидкостей на хроматографическое поведение флавоноидов в системе со сверхсшитым полистиролом // XX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры - 2024». 2024. Т. 2. С. 115.

14. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Барышникова В.С., Куркин В.А., Буланова А.В.** Влияние природы ионных жидкостей на удерживание ароматических кислот на НурперcarbTM в условиях ОФ ВЭЖХ // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 2024. Т. 4. С. 49.

15. **Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.** Влияние имидазолиевых ионных жидкостей на сорбцию ароматических кислот и флавоноидов на неполярных сорбентах // III Всероссийская конференция с международным участием и школа молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях». 2025. С. 194.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н., доценту Шафигулину Роману Владимировичу за помощь и поддержку на всех этапах выполнения диссертационной работы, д.х.н., профессору Булановой Анджеле Владимировне за ценные советы при написании статей.