

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА»**

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

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н., доцент
Шафигулин Роман Владимирович

Самара 2026

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АЦН (ACN) – ацетонитрил (acetonitrile)

БАС – биологически активные соединения

ВЭЖХ –высокоэффективная жидкостная хроматография

ИЖ – ионная жидкость

НФ – неподвижная фаза

ПГУ (PGC) – пористый графитированный углерод (porous graphitic carbon)

ПФ – подвижная фаза

СПС – сверхсшитый полистирол

ТФУ (TFA) – трифторуксусная кислота (trifluoroacetic acid)

SilC16 – гексадецилсиликагель

SilC18 – октадецилсиликагель

$[C_nMIM]^+$ – 1-алкил-3-метилимидазолий катион

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	2
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1. Ионные жидкости: понятие, структура, свойства, зеленая химия	10
1.2. Ионные жидкости в сорбционных и хроматографических процессах.....	12
1.2.1. Добавки к неподвижным фазам	14
1.2.2. Добавки к подвижным фазам	15
1.3. Сорбенты для ВЭЖХ	23
1.3.1 Кремнеземные сорбенты	24
1.3.2 Полимерные сорбенты.....	26
1.3.3 Углеродные сорбенты.....	28
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	30
2.1. Реагенты и оборудование.....	30
2.1.1. Объекты исследования	30
2.1.2. Условия хроматографического эксперимента.....	32
2.1.3. Ионные жидкости	34
2.2. Теоретическая часть.....	36
ГЛАВА 3. СОРБЦИЯ БАС ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗОЛИЕВЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ СОРБЕНТАХ.....	39
3.1. Сорбция флавоноидов на SilC18	39
3.1.1. Водно-ацетонитрильные системы.....	44
3.1.2. Водно-метанольные системы	58
3.2. Сорбция ароматических кислот на SilC18	60
3.2.1. Водно-ацетонитрильные системы.....	62
3.2.2. Водно-метанольные системы	68
3.3. Сорбция флавоноидов и ароматических кислот на SilC16.....	71
3.3.1. Водно-ацетонитрильные системы.....	71
3.4. Сравнение сорбции флавоноидов и ароматических кислот на SilC16 и SilC18	80
ГЛАВА 4. СОРБЦИЯ БАС ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗОЛИЕВЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, НА СПС	84
4.1. Сорбция флавоноидов и ароматических кислот на СПС	84
4.1.1. Водно-ацетонитрильные системы.....	84
4.2. Сорбция бензимидазолов на СПС	98
4.2.1. Водно-ацетонитрильные системы.....	98

ГЛАВА 5. СОРБЦИЯ БАС ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗОЛИЕВЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, НА ПГУ	103
5.1. Сорбция ароматических кислот на ПГУ	105
5.1.1. Водно-ацетонитрильные системы.....	105
5.1.2. Водно-метанольные системы	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	126
ПРИЛОЖЕНИЕ	138

ВВЕДЕНИЕ

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 имидазольных 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 имидазольные 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.

Благодарности

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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Ионные жидкости: понятие, структура, свойства, зеленая химия

В настоящее время в химической и фармацевтической промышленности используют большое число катализаторов и растворителей. Вместе с тем ведутся исследования по разработке и внедрению новых, более эффективных, безопасных и экологически безвредных реакционных сред, которые могут стать альтернативной заменой токсичным и летучим органическим растворителям [1 – 4]. Одними из таких являются ионные жидкости.

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой соли, состоящие только из ионов и находящиеся в жидком состоянии при температуре ниже 100°C. ИЖ, которые плавятся при комнатной температуре, называются «room temperature – ionic liquids» (RTILs) [5]. Как правило, ИЖ состоят из объемного асимметричного органического катиона различной степени замещенности и органического или неорганического аниона (рис. 1.1). Из-за разницы в размерах катионов и анионов связь между двумя компонентами ИЖ слабая, что и обуславливает их низкие температуры плавления по сравнению с обычными солями [1]. Находясь в твердом состоянии, ИЖ представляют собой порошки или воскообразные субстанции белого или светло-желтого цвета, а в жидком – они бесцветны, либо имеют желтоватый оттенок, обусловленный незначительным количеством примесей, оставшихся после синтеза.

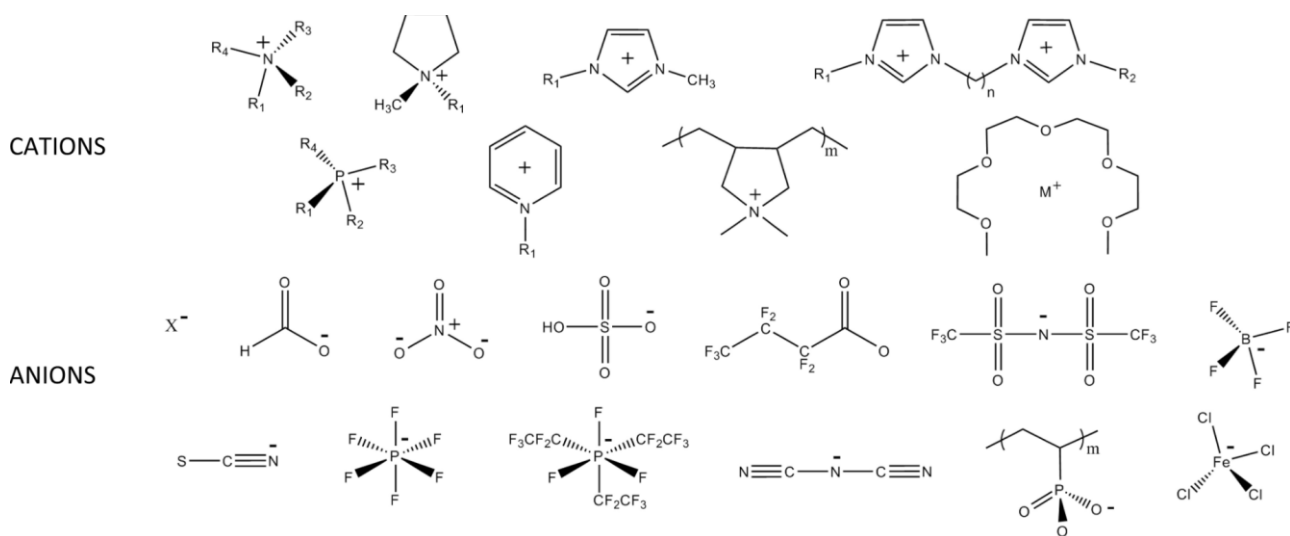


Рис. 1.1. Некоторые катионы и анионы ИЖ [6].

Варьируя состав ИЖ, т.е. подбирая пары катион / анион, можно оказывать большое влияние на их свойства – температуру плавления, термическую стабильность, вязкость, плотность, полярность и т.п. [6, 7]. Изменение длины углеводородных радикалов или введение в состав катиона других органических фрагментов в большей степени сказывается на гидрофильности и гидрофобности данных соединений, а также определяет растворимость ИЖ в менее полярных растворителях [1].

В водно-органических растворах между молекулами ИЖ возникают сильные межмолекулярные взаимодействия (Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, водородные связи, электростатические взаимодействия и т.д.), и при высокой концентрации воды ИЖ начинают диссоциировать на ионные пары или отдельные ионы [4]. Авторы [4] отмечают, что вода обычно более прочно соединяется с анионами, чем с катионами, и часто происходит гидратация анионов. Обычно небольшие анионы (например, галогенид-ионы) полностью гидратированы в бесконечно разбавленном растворе; более крупные анионы (например, тетрафторборатный анион BF_4^-) гидратированы лишь частично.

Благодаря своей ионной природе ИЖ обладают специфическим и уникальным набором физико-химических свойств [2, 7, 8]:

1. Низкие температуры плавления ($T_{\text{пл}} < 100^\circ\text{C}$), обусловленные несимметричностью строения и стерической затрудненностью структуры ИЖ, которая, в свою очередь, усложняет кристаллизацию;
2. Хорошая термическая стабильность: ИЖ начинают разлагаться только при температурах выше 350°C ;
3. Достаточно широкий интервал жидкого состояния;
4. Высокая полярность и электропроводность;
5. Низкое давление паров;
6. Нелетучесть;
7. Низкая вязкость;
8. Настраиваемая кислотность и основность ИЖ;
9. Высокая химическая инертность и способность смешиваться с водой, органическими и неорганическими веществами; кроме того, ИЖ являются отличными растворителями по отношению ко многим веществам;
10. Возможность вторичной переработки ИЖ и их повторного использования несколько раз без потери эффективности;
11. Коммерческая доступность ИЖ;
12. ИЖ относятся к так называемым «зеленым растворителям», которые соответствуют принципам зеленой химии¹ [2]. Они негорючи, малотоксичны, невзрывоопасны и способны разлагаться, попав в окружающую среду. В работах [7, 10, 11] подробно описаны индивидуальные и комбинированные методы очистки и регенерации ИЖ, их характерные

¹ Оценка экологичности ИЖ основана не только на влиянии непосредственно синтеза ИЖ на окружающую среду, но и на учете полного жизненного цикла продукта или процесса, использующего ИЖ, по сравнению с аналогичными продуктами и процессами, использующими альтернативные виды ИЖ [9].

особенности, преимущества и недостатки. Среди них: дистилляция, перекристаллизация, центрифугирование, эмульгирование, мембранное разделение и т.п.

Перечисленные характеристики ИЖ обуславливают их применение в различных областях.

1.2. Ионные жидкости в сорбционных и хроматографических процессах

За последние три десятилетия ИЖ обрели особую популярность среди ученых. В настоящее время ИЖ широко используются в различных областях промышленности и научно-исследовательской деятельности. Сфера таких исследований весьма разнообразна и получила освещение в ряде научных трудов.

ИЖ находят применение в катализе, электрохимии, экстракции, аналитической химии, газовой и жидкостной хроматографии, капиллярном электрофорезе и других областях [2, 7, 12, 13].

Например, известно, что ИЖ характеризуются широким диапазоном электрохимического потенциала, в котором электролит не восстанавливается и не окисляется на электродах (т.е. инертен), называемым электрохимическим окном [14]. Кроме того, за счет сочетания высокой термической и электрической стабильности, а также малой летучести, ИЖ используются в качестве электролитов при разработке электрохимических приборов нового поколения. Так, в работе [15] отмечается применение ИЖ в литиевых и натриевых аккумуляторах, воздушных и литий-серных батареях, а в обзоре [14] сообщается о разработке новых газовых сенсоров, ионселективных, вольтамперометрических датчиков и биосенсоров на основе ИЖ.

ИЖ зарекомендовали себя в качестве систем доставки лекарственных средств в организме человека [16 – 18]. В работе [19] изучается действие ИЖ как противомикробных агентов, а также рассматривается проблема утилизации и переработки старых антибиотиков, потенциальным решением которой также могут стать ИЖ.

Группа авторов [20] запатентовала применение ИЖ для разделения близки кипящих гомо- и гетероазеотропных смесей (вода-этанол и вода-тетрагидрофуран). Предложенный способ превосходит экстрактивную ректификацию с точки зрения затрат энергии.

Отдельная группа исследований направлена на изучение возможного использования ИЖ в качестве новых альтернативных растворителей в органическом и неорганическом синтезе. Эта сфера разработок особенно актуальна в последнее время из-за повышенного внимания к проблемам экологии. Например, Н. Каур занималась синтезом N-, O- и S-гетероциклических соединений [21 – 24] в присутствии ИЖ. При таких условиях синтеза данных гетеросоединений отмечается увеличение выхода конечных продуктов, уменьшение токсичности и сокращение энергетических затрат. Группа авторов [25] разработала метод получения пористых нанокмпозитов на основе α -AlH₃, широко используемых для хранения водорода. Отмечено, что

материал, полученный в среде ИЖ, обладает большей емкостью для хранения водорода и демонстрирует преимущество в способности десорбировать водород. Р. С. Виейэра и Д. Э. Фалви [26] показали, что ИЖ могут использоваться при фотоллизе в качестве переносчиков электронов.

Благодаря высокой термической стабильности и инертности многих ИЖ, а также благодаря гибкости в возможности изменения состава, следовательно, и их свойств в соответствии с условиями и требованиями выполняемой реакции, ИЖ широко используются в катализе. Одним из важнейших преимуществ использования ИЖ является увеличение скорости реакций и улучшение ориентации по сравнению с другими растворителями, поэтому ИЖ имеют огромные возможности для подобных разработок [27, 28]. Каталитические системы с ИЖ можно достаточно просто регенерировать и использовать многократно [29]. Актуальным является изучение каталитических систем с ИЖ как для внедрения их в новые химические процессы, так и для замены уже существующих катализаторов с целью увеличения эффективности и скорости протекающей реакции. Этому направлению исследований посвящен ряд работ. В частности, в статье [30] рассматриваются преимущества катализа с применением тонких пленок ИЖ, а также отмечается использование ИЖ как растворителей для каталитических реакций в органическом синтезе. Интересным является и то, что природа ИЖ может кардинально повлиять на ход каталитической реакции. Так, авторы [31] демонстрируют это на примере реакции взаимодействия толуола и азотной кислоты: они наблюдали нитрование толуола, его окисление до бензойной кислоты и даже галогенирование в присутствии имидазолиевых ИЖ с одинаковыми заместителями в составе катиона, но имеющими разные анионы. В настоящее время активно развивается и биокатализ с участием ИЖ [29].

Важным и перспективным направлением исследований является разделение энантиомеров электрофоретическим методом. Проведение процесса в присутствии хиральных ИЖ позволяет обеспечить высокое и избирательное энантиомерное разрешение, а также определить приемлемые условия эксперимента. Отмечаются работы по энантиоразделению производных фенилэтиламина [32], лекарственных средств [33], энантиомеров аминокислот (триптофан и тирозин), а также β -блокаторов [34, 35] и других соединений. Авторы [36] провели критический обзор и обобщили публикации, относящиеся к этой тематике, за десятилетний период.

Активно ведутся разработки по созданию новых колонок с использованием ИЖ для газовой хроматографии (ГХ). Подобные исследования проводились при определении и разделении эфирных масел и ароматизаторов [37], метиловых эфиров жирных кислот [38, 39] и других классов веществ. Отмечается увеличение чувствительности анализа, улучшение

селективности систем в присутствии ИЖ, а также уменьшение асимметрии хроматографических пиков.

Еще одним методом разделения, который был модифицирован и усовершенствован с помощью ИЖ, является экстракция. Ряд работ посвящен этим исследованиям [40 – 42]. В них изучается и проводится оптимизация условий эксперимента с целью улучшения эффективности разделения как органических соединений, так и ионов металлов, где ИЖ выступают в качестве комплексообразующего реагента с достаточной гидрофобностью.

Авторы [43] рассмотрели области применения различных пористых и непористых неорганических материалов, содержащих ковалентно привитые имидазолиевые ИЖ. Привитые ИЖ способны изменять и улучшить свойства твердых тел, такие как смачиваемость, смазочные свойства, эффективность разделения и электрохимический отклик. В связи с этим описано применение полученных материалов в каталитических реакциях, органическом синтезе, технологиях разделения и электрохимии. М. Н. Сэфат с соавторами [44] синтезировали материал с иммобилизованной ИЖ (N-(3-силикапропил)имидазолий гидросульфат) и использовали полученный материал в качестве твердых кислотных катализаторов для синтеза α -аминонитрилов, которые удалось использовать в дальнейшем повторно без какой-либо дополнительной обработки и регенерации. А. П. Гупта с коллегами [45] применили золь-гель метод для синтеза мезопористых кремниевых ионогелей с иммобилизованной ИЖ 1-этил-3-метилимидазолий тетрафторборат [EMIM][BF₄]. Отмечается, что полученные ионогели имеют очень низкую плотность, что объясняется чрезвычайно быстрым гелеобразованием (~1 мин) в присутствии ИЖ.

Таким образом, благодаря своим уникальным свойствам ИЖ зарекомендовали себя как перспективные модификаторы систем в различных отраслях науки и техники. За последние годы спектр областей их использования значительно расширился и стал более разнообразным, но важно отметить, что он не ограничивается перечисленными разработками. Рассмотрим подробнее применение ИЖ в сорбционных и хроматографических процессах.

1.2.1. Добавки к неподвижным фазам

В ВЭЖХ сорбент играет определяющую роль в удерживании исследуемых соединений. Современные исследования сосредоточены на разработке высокоспецифичных сорбентов и на улучшении характеристик существующих материалов методами поверхностной модификации. Широко применяются функционализированные силикагели и полимерные сорбенты. Немало исследований посвящено иммобилизации ИЖ на кремнеземных сорбентах. Впервые подобный сорбент для ВЭЖХ был использован лишь в начале этого века. Очевидно, что после связывания с твердым носителем пара катион / анион больше не представляет собой истинную ИЖ [46] и не

обладает всеми свойствами, присущими чистым ИЖ [47]. Например, Ц. Ван с коллегами [47] синтезировали кремнеземные стационарные фазы, модифицированные ИЖ на основе алкилимидазолий бромида. Предварительная оценка неподвижной фазы для ВЭЖХ была проведена с использованием ароматических карбоновых кислот в качестве модельных соединений. Отмечается улучшение селективности разделения смеси кислот. По-видимому, это связано с тем, что при разделении кислот методом жидкостной хроматографии на модифицированной поверхности сорбента реализуются различные взаимодействия, включая ионный обмен и электростатические взаимодействия. Авторы [48, 49] предполагают, что аналиты также подвергаются различным взаимодействиям в растворе (включая гидрофобные, электростатические, диполь-дипольные, водородные связи, ионный обмен и π - π взаимодействия) в подобных системах. Ими разработан метод синтеза и модификации силикагеля ИЖ. Полученный сорбент был исследован по отношению к различным аналитам, включая кислотные, основные и нейтральные соединения, в частности, описано разделение неорганических анионов и изомеров алкилбензолов методом ОФ ВЭЖХ [48]. В литературе также описано разделение полиароматических углеводов [49], пептидов [50] при использовании ИЖ в качестве модификаторов неподвижных фаз в условиях ОФ ВЭЖХ.

1.2.2. Добавки к подвижным фазам

Одним способом повлиять на эффективность хроматографического разделения является подбор оптимального состава водно-органического элюента. Большое значение имеют природа и содержание органического растворителя, а также различные добавки в водно-органический элюент. Часто анализ проводится в присутствии буферных растворов и кислот, которые снижают рН подвижной фазы и препятствуют диссоциации аналитов. В настоящее время ИЖ используются в качестве альтернативных добавок к водно-органическому элюенту в жидкостной хроматографии.

Как уже отмечалось, ИЖ находят место для использования в методах разделения – газовой хроматографии (ГХ), электрофоретических методах, экстракции и жидкостной хроматографии (ЖХ) – зачастую не как чистые растворители, а как добавки, т.е. разбавляются в водных или водно-органических растворах. Это связано с тем, использование чистых ИЖ в качестве растворителей является достаточно дорогостоящим и экономически невыгодным процессом. Кроме того, ИЖ имеют достаточно высокую вязкость и плотность, которая затрудняет работу с ними в жидкостной хроматографии. Указанную трудность компенсируют особенности строения ИЖ и их способность смешиваться с водой, органическими и неорганическими веществами.

Результаты литературного анализа показали, что внедрение ИЖ в водные и водно-органические элюенты оказывает огромное влияние на ход хроматографического анализа.

Известно, что в адсорбционном варианте ОФ ВЭЖХ реализуются как неспецифические (дисперсионные, в меньшей степени индукционные), так и специфические (диполь-дипольные, водородная связь) взаимодействия [51]. Основную роль в удерживании играют диполь-дипольные взаимодействия полярных молекул элюента. В результате сильного притяжения молекул подвижной фазы друг к другу наблюдается так называемый гидрофобный эффект [52, 53]: растворенные вещества взаимодействуют с компонентами подвижной и неподвижной фазы, при этом, чем менее полярно и более гидрофобно определяемое вещество, тем сильнее оно вытесняется компонентами подвижной фазы на неподвижную фазу и, следовательно, сорбируется дольше. Другими словами, происходит сольвофобное вытеснение менее полярных молекул из полярной среды элюента [52]. Таким образом, преимущество анализа, проводимого в условиях ОФ ВЭЖХ, заключается в возможности предсказать очередность выхода веществ, поскольку порядок элюирования адсорбатов в общем случае совпадает с увеличением их гидрофобности. Однако следует помнить, что в качестве стационарной фазы в ОФ ВЭЖХ зачастую используют силикагели с привитыми группами. Сложная структура поверхности на основе диоксида кремния обусловлена наличием остаточных силанолов, которые также вносят свой вклад в удерживание аналитов. В ряде случаев происходит образование отрицательного слоя на поверхности стационарной фазы, что, в свою очередь, затрудняет анализ многих лекарственных препаратов и других биологически активных веществ, имеющих основной характер [54, 55]. Введение ИЖ в элюент позволяет решить указанную проблему. Кроме того, использование ИЖ в качестве модификаторов ПФ дает возможность для хроматографического определения как кислых, так и основных и даже нейтральных соединений [56].

Однако механизм удерживания соединений в условиях ОФ ВЭЖХ в системах с ИЖ сложный и до конца не установлен. Предполагается [57, 58], что ИЖ ведут себя как двойные модификаторы с катионным и анионным характером одновременно: на поверхности неподвижной фазы могут адсорбироваться как катионы ИЖ, так и анионы ИЖ, образуя положительно или отрицательно заряженный бислой соответственно. Это, в свою очередь, приводит к различным специфическим и гидрофобным взаимодействиям ИЖ как с растворенными веществами, так и с сорбентом. Предполагается, что ИЖ покрывают поверхность неподвижной фазы, чтобы подавить остаточные свободные силанолы на поверхности силикагеля и, таким образом, улучшить форму пика. При этом часть ИЖ движется с подвижной фазой и взаимодействует с определяемыми веществами: анионы ИЖ соединяются с катионами аналитов, чтобы сделать их более сорбируемыми, тогда как катионы ИЖ, наоборот, отталкивают положительно заряженные аналиты, уменьшая их сорбцию. Такой подход объясняет улучшение анализа основных соединений. В случае же определения соединений, имеющих кислую реакцию, механизм разделения и эффект от добавления ИЖ должен значительно отличаться [57, 59].

Катионы ИЖ способны образовывать с аналитами водородные связи и вступать в электростатические, ион-дипольные и π - π -взаимодействия, изменяя электрофоретические и хроматографические характеристики разделяемых соединений и, тем самым, регулируя эффективность и селективность разделения [35]. При определенных условиях анализа возможны случаи динамического модифицирования сорбента ионными жидкостями и реализация варианта гидрофильной хроматографии (HILIC) [60 – 62]. Отмечается, что ИЖ могут образовывать ионные пары различной степени гидрофобности с анализируемыми веществами, которые дальше участвуют в процессе сорбции [63, 64]. Наконец, может происходить конкурентная сорбция между ИЖ и анализируемыми веществами на границе раздела фаз [65]. Таким образом, ИЖ поддерживают ряд важных межмолекулярных взаимодействий при разделении соединений в условиях ОФ ВЭЖХ; в системах с ИЖ реализуется сложный механизм удерживания, включающий различные типы взаимодействий.

Рассмотрим конкретные примеры практического использования ИЖ в качестве специфических добавок в элюент при проведении анализа методом ВЭЖХ.

Так, целью работы группы авторов [66] было изучение возможного применения имидазольных ИЖ в ОФ ВЭЖХ для разделения катехоламинов. Отмечено, что между катехоламинами (веществами, содержащими $-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$ группы) и ИЖ возникают межмолекулярные взаимодействия, влияющие на сорбцию аналитов. С одной стороны, предполагается, что наличие связей между анализируемыми веществами и ионами ИЖ, находящимися в водно-органической подвижной фазе, приводит к уменьшению сорбции исследуемых сорбатов. С другой стороны, предполагается, что ионы ИЖ покрывают поверхность силикагелевой стационарной фазы. Возникающие при этом силы притяжения или отталкивания, зависящие от заряда аналитов и от концентрации добавляемой ИЖ, также влияют на факторы удерживания сорбатов. Установлено, что в начале, когда концентрация добавки на неподвижной фазе выше, чем в ПФ, времена удерживания увеличиваются; далее, с увеличением количества ИЖ в ПФ, наблюдается уменьшение времени анализа. Таким образом, механизм разделения с участием ИЖ сложный и зависит от ряда факторов. Отмечено, что добавление ИЖ в ПФ способствует уменьшению размытия хвостовой части пиков.

Ученые [67] установили, что тетрафторборатные алкилимидазольные ИЖ при добавлении в элюент в ВЭЖХ анализе при определении гетероциклических ароматических аминов, известных своим мутагенным действием, значительно улучшают форму пиков и способствуют подавлению шумов (вплоть до 360%) по сравнению с анализом, проводимым без добавок в ПФ. Предполагается, что это связано с тем, что ИЖ способны экранировать остаточные силанольные группы на октадецилсиликагелевой колонке SilC18. Практическая применимость и

значимость предложенного метода анализа продемонстрирована при анализе мясного детского питания.

В работе [61] обнаружено, что в условиях ОФ ВЭЖХ внедрение ИЖ 1-гексил-3-метилимидазолий хлорида ($[\text{C}_6\text{MIM}][\text{Cl}]$) в состав элюента также блокирует остаточные силанольные группы на поверхности октадецилсиликагелевого сорбента, что приводит к увеличению эффективности при разделении аминокислот и витаминов по сравнению с их разделением в отсутствие ИЖ. Отмечается, что блокировка этих групп осуществляется за счет возникновения электростатических контактов НФ с имидазольевым катионом ИЖ. Кроме того, не исключается возможность образования ассоциатов за счет специфических π - π -взаимодействий между определяемыми веществами и ИЖ, что также влияет на время удерживания определяемых соединений.

Авторы [68] осуществили анализ различных β -блокаторов на силикагелевой колонке с привитыми октадецильными группами SilC18 с водно-органическими ПФ, содержащими ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат ($[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$) и триэтиламин (ТЕА). Сравнение результатов показало, что ИЖ $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ значительно превосходит классическую добавку ТЕА, улучшая не только эффективность разделения, но и форму пиков в таких анализах.

Подобные исследования позже провели ученые [69]. Они изучили эффективность введения в ПФ шести ИЖ на основе имидазола (а именно хлоридов и тетрафторборатов 1-этил-, 1-бутил- и 1-гексил-3-метилимидазолия) при разделении десяти β -блокаторов. Полученные результаты сравнили с анализом, проводимым в присутствии триэтиламина (ТЕА) и диметилноктиламина. Авторами отмечается, что все эти добавки способны блокировать остаточные силанольные группы колонок на основе диоксида кремния, о чем свидетельствует улучшенная форма пика сорбатов. При этом установлено, что чем больше по объему катион вводимой в систему ИЖ, тем меньше асимметрия пиков. Среди модификаторов, изученных в этой работе, меньшие по размеру (ТЕА, $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$ и $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$), по-видимому, менее эффективны. В свою очередь те, которые имеют больший размер ($[\text{C}_6\text{MIM}][\text{BF}_4]$), значительно улучшают форму пика по сравнению с водно-органическими подвижными фазами в отсутствие специфических добавок.

В статье [70] описано одновременное разделение одиннадцати флуоресцентных отбеливающих агентов на основе 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфоновой кислоты с различным количеством групп сульфоновой кислоты в составе методом ВЭЖХ. В работе изучались водно-органические ПФ на основе ацетонитрила и метанола, содержащие различные ИЖ (например, тетрабутиламмоний тетрафторборат ($[\text{TBA}][\text{BF}_4]$)). Предложенный авторами метод был применен для анализа целевых аналитов в образцах бумаги и показал удовлетворительные результаты: низкие пределы обнаружения исследуемых веществ, широкий

диапазон линейности и высокие коэффициенты детерминации. Кроме того, отмечено, что возможный механизм разделения этих веществ может включать в себя не только взаимодействие катионов ИЖ и анализируемых анионов, но и конкуренцию между катионами ИЖ и полярной группой аналитов за силанольные группы неподвижной фазы на границе раздела фаз.

Известно, что в настоящее время красители находят широкое применение в текстильной промышленности в качестве сенсibilизаторов фотопроводимости. Отмечается их использование и во многих других областях. В связи с этим из-за разнообразного спектра применения красители все чаще обнаруживаются в сточных водах, что создает потенциальную опасность экологии и загрязняет окружающую среду. При этом эти вещества довольно сложно полностью выделить и удалить из-за их высокой растворимости. Следовательно, определение и разделение красителей в воде стало важной и актуальной проблемой. Предполагается, что перспективным является проведение такого анализа методом ВЭЖХ. Так, в работе [71] сообщается о первом хроматографическом методе разделения ионных красителей в пробах воды с использованием ИЖ. Показано, что добавление ИЖ на основе имидазола (1-этил-3-метилимидазолий тетрафторбората ([EMIM][BF₄])) в элюент обеспечивает простой, быстрый (разделение аналитов было достигнуто за 12 минут), воспроизводимый и эффективный прием разделения различных красителей (метиленового синего, нейтрального красного, метилового оранжевого и кислотного оранжевого) методом ОФ ВЭЖХ.

Одновременным определением и разделением катионов щелочных и щелочноземельных металлов (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) занимались авторы [72]. В ходе работы они сравнили эффект от добавления в ПФ имидазолиевых ИЖ, отличающихся как углеводородными заместителями в составе катиона, так и имеющими различные анионы. При выборе оптимальных условий анализа оценивалось влияние природы и концентрации каждой ИЖ на быстроту и эффективность разделения, а также учитывалась температура колонки, выбор органического компонента ПФ и эффект от скорости потока элюента. Отмечается значительное уменьшение шумов при введении в систему ИЖ. Установлено, что наилучшие результаты анализа и низкие пределы обнаружения катионов были достигнуты при использовании в качестве ПФ азотной кислоты с добавлением ИЖ 1-гексил-3-метилимидазолий гексафосфата ([C₆MIM][PF₆]) при 25 °С. Эффективность и применимость предложенного метода ионной хроматографии была подтверждена при анализе образцов сточных вод.

Авторы [73] разработали новый подход для определения катионов щелочных металлов (Li⁺, Na⁺, K⁺) и катиона аммония (NH₄⁺) с использованием имидазолиевых ИЖ в качестве добавок в элюент. Отмечается, что ИЖ при этом выступает как фоновый поглотитель УФ лучей при детектировании. При оптимальных хроматографических условиях разделение катионов происходило в течение 13 минут. Кроме того, этот метод был успешно применен для анализа

минеральной воды. Полученные результаты оказались точными и имели удовлетворительную сходимость и воспроизводимость, что доказывает практическую значимость предложенного метода.

Эти же ученые [73] пришли к аналогичным выводам об эффективности использования ИЖ при обнаружении двухзарядных катионов металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) в условиях ионной хроматографии с непрямым УФ-детектированием [74]. Установлено, что с увеличением длины алкильного заместителя в имидазольном катионе ИЖ времена удерживания аналитов уменьшаются. Успешное разделение катионов было достигнуто за 14 минут при использовании ИЖ 1-амил-3-метилимидазолий тетрафторбората ([AMIM][BF₄]).

Группой исследователей [75] был предложен метод определения ртути и ее солей методом ОФ ВЭЖХ при добавлении ИЖ на основе имидазола в водно-метанольный элюент. Оптимальное разделение аналитов на октадецилсиликагелевой колонке SilC18 достигнуто при градиентном элюировании в присутствии ИЖ 1-октил-3-метилимидазолия хлорида ([C₈MIM][Cl]) за 12 минут. При этом фиксируется возможность разделения как органически, так и неорганически связанной ртути в пределах одного хроматографического закола. Предложенный метод показал высокую чувствительность и точность при анализе реальных сложных образцов (морепродуктов, чеснока и т.п.).

В статье [76] рассматривается эффект от добавления ИЖ в ПФ при разделении флавоноидов (растительных полифенолов). Зафиксировано значительное улучшение разрешения и селективности при введении в систему ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат ([BMIM][BF₄]). Такой эффект объясняется образованием водородных связей между модификатором и аналитом.

Авторы [77] провели анализ эфедринов методом ВЭЖХ. Они изучили поведение норэфедрина, эфедрина, псевдоэфедрина и метилэфедрина на октадецилсиликагелевой колонке SilC18 с добавлением ИЖ на основе имидазола (1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторбората [BMIM][BF₄]) в состав элюента. В ходе исследования было установлено, что ИЖ оказывает значительное влияние на разделение этих соединений: наблюдается улучшение разрешения, уменьшение хвостов и, в целом, ширины пиков. Время удерживания аналитов сначала увеличивается, а затем уменьшается с увеличением концентрации ИЖ. Данный эффект можно объяснить возникающей конкуренцией между катионами имидазолия ИЖ и полярными группами аналитов за остаточные силанольные группы на поверхности силикагеля, а также образованием слабой двухслойной электронной структуры на октадецилсиликагелевой колонке.

Статья [78] направлена на исследование поведения выбранных алкалоидов с помощью ОФ ВЭЖХ в системах, содержащих ИЖ в качестве специфических добавок в элюент. Кроме того, в работе оценено влияние использования различных стационарных фаз на разделение аналитов.

Установлено, что внедрение ИЖ в водно-органическую ПФ приводит к уменьшению размытия хвостовой части пиков, повышению эффективности системы и увеличению ее разрешения. С точки зрения этих параметров оптимальным является проведение анализа в присутствии ИЖ 1-бутил-2,3-диметилимидазолия тетрафторбората ([BdMIM][BF₄]) в состав ПФ. Отмечается, что повышение концентрации ИЖ также положительно сказывается на анализе.

Анализ нуклеотидов в тканях и клетках организма широко используется в биохимических, медицинских и фармакологических исследованиях. Контроль этих веществ ведется также и в пищевой промышленности. Нуклеотиды могут быть количественно определены с помощью ВЭЖХ анализа и капиллярного электрофореза. В статье [79] описано первое применение семи ИЖ на основе 1-алкил-3-метилимидазолия в качестве модификаторов ПФ на колонке SilC18 для разделения пяти нуклеотидов. Фиксируется улучшение разрешения и симметрии пиков при анализе в присутствии ИЖ. Предполагается, что возможный механизм разделения включает взаимодействия между нуклеотидами и ИЖ.

Анализ основных лекарственных средств в ОФ ВЭЖХ все еще остается проблемой для аналитиков. Это связано с тем, что на поверхности стационарной фазы возможно образование отрицательно заряженного слоя. Одним из современных методов решения указанной проблемы является введение в систему веществ, имеющих двойственную природу, например, ионных жидкостей. Так, в работе [55] изучен эффект добавления ИЖ 1-гексил-3-метилимидазолий тетрафторбората ([HMIM][BF₄]) в водно-ацетонитрильную ПФ для разделения группы β -адренолитических препаратов. В отсутствие модификатора наблюдаются неудовлетворительные результаты, поскольку не удаётся достичь разделения изучаемых соединений из-за активности остаточных силанолов на поверхности сорбента. При внедрении в хроматографическую систему ИЖ [HMIM][BF₄] и катион, и анион ИЖ адсорбируются на стационарной фазе. Отмечается, что сила катионной адсорбции значительно выше. Это, в свою очередь, приводит к блокировке свободных силанолов, препятствуя их взаимодействию с катионными основными соединениями. Следовательно, преимущественно катионы лекарственных средств испытывают гидрофобное взаимодействие с неполярной колонкой, что даёт значительно меньшее время удерживания и улучшенные профили пиков (они значительно более узкие и более симметричные). Это также приводит к снижению расхода ацетонитрила в среднем на 10–15%.

Исследователи [80] разработали быстрый, специфический и чувствительный аналитический метод определения в пробах окружающей среды фторхиноловых антибиотиков – фармацевтических отходов, способных вызывать аллергические реакции у людей, а также развитие устойчивых к антибиотикам штаммов бактерий. Для разделения упомянутых веществ авторами [80] было предложено использовать ОФ вариант ВЭЖХ на колонке с октадецилсиликагелевой стационарной фазой SilC18 и водно-органической ПФ с добавлением

ИЖ на основе имидазола. Отмечается, что среди протестированных в работе ИЖ лучшим модификатором ПФ при данных условиях разделения является ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат ([BMIM][BF₄]). Установлено, что эта ИЖ значительно сокращает время анализа (с 34 минут при использовании ТЕА до 14 минут) и обеспечивает разделение соединений с высокой эффективностью. Кроме того, предложенный способ был протестирован при анализе нескольких образцов воды и показал воспроизводимые результаты.

В статье [63] предложен аналитический метод одновременного определения йодид- и йодат-анионов (I^- и IO_3^- соответственно) методом ОФ ВЭЖХ с ультрафиолетовым детектированием. Процесс осуществляли с использованием имидазолиевых ИЖ в качестве добавок в водно-метанольную ПФ. Установлено, что оптимально использовать ИЖ 1-гексил-3-метилимидазолий тетрафторборат ([HMIM][BF₄]) в качестве специфической добавки к элюенту. В работе обсуждены соответствующие механизмы обнаружения и разделения указанных анионов: предполагается, что имидазолиевые ИЖ действуют одновременно как реагенты ионной пары, так и как поглотители длин волн ультрафиолетового спектра. Простота, точность и надежность предложенного метода в практических целях была продемонстрирована при анализе лекарственных средств и различных напитков.

Позже эти же ученые [63] разработали аналитический метод одновременного обнаружения и определения тиоцианат- (SCN^-) и йодид- (I^-) ионов в ВЭЖХ с УФ детектированием и изложили его суть в работе [81]. Установлено, что оптимальное разделение по времени и характеру пиков было достигнуто при введении в состав ПФ ИЖ 1-амил-3-метилимидазолия тетрафторбората ([AMIM][BF₄]). Однако стоит учитывать, что по мере увеличения концентрации ИЖ (с 0,1 до 0,5 ммоль/л) отмечается ее действие как элюента. В свою очередь, это улучшает элюирующую способность ПФ и сокращает время удерживания анализируемых анионов, но заметно увеличивает фоновый шум на хроматограмме.

Определение и разделение изомеров, зачастую, является трудноосуществимой задачей. Ученые [82] провели хроматографическое разделение о-, м-, п-аминобензойной кислоты на октадецилсиликагелевом сорбенте SilC18. Определение изомеров проводили при УФ детектировании. В качестве модификатора элюента использовали ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат ([BMIM][BF₄]). Отмечено заметное улучшение разделения изомеров за счет взаимодействия между ИЖ и аналитами. В результате проделанной работы был предложен вариант быстрого (анализ занимает 4 минуты), эффективного и точного анализа, который можно применять на практике.

В работе [83] было изучено влияние двух имидазолиевых ионных жидкостей (1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборат ([BdMIM][BF₄]) и 1-бутил-3-метилимидазолий бромид ([BMIM][Br])) как добавок в водно-ацетонитрильный элюент на селективность и эффективность

разделения бензимидазола и его производных методом ОФ ВЭЖХ. В ходе работы рассчитаны термодинамические характеристики сорбции указанных сорбатов на октадецилсиликагеле, а также рассмотрена применимость полуэмпирических моделей Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера для описания удерживания указанных соединений в соответствующих системах.

Таким образом, анализ литературных источников показал, что в мире ведутся активные разработки в областях, связанных с изучением влияния ИЖ на хроматографический анализ и разделение различных классов соединений. Отмечается положительный эффект от использования подобных модификаторов ПФ в ВЭЖХ: наблюдается сокращение времени анализа, улучшение селективности разделения и эффективности процесса подобных систем, уменьшение фонового шума, а также улучшение характеристик хроматографических пиков. Такой эффект, по-видимому, объясняется блокировкой остаточных силанольных групп кремнеземного сорбента, конкурентной сорбцией между ионами ИЖ и аналитами на границе раздела фаз, изменением гидрофобного эффекта водно-органического растворителя, а также образованием ионных пар различной степени гидрофобности между ионами ИЖ и аналитами. Следовательно, выбранная тема является актуальной и имеет высокий потенциал для дальнейших исследований.

1.3. Сорбенты для ВЭЖХ

ВЭЖХ является одним из наиболее используемых аналитических методов качественного и количественного анализа. ВЭЖХ позволяет разделять, идентифицировать, концентрировать и проводить количественное определение отдельных компонентов сложных смесей веществ [84, 85]. Этот метод получил широкое распространение за счет высокой селективности и чувствительности, экспрессности, возможности автоматизации процесса хроматографирования, а также интеграции с другими методами, например, масс-спектрометрией.

Усовершенствование и развитие более точных и эффективных методик качественного и количественного ВЭЖХ-определения соединений в многокомпонентных смесях требует внедрения новых подходов, заключающихся в подборе оптимальных стационарных фаз, а также предполагает введение в подвижные фазы специфических добавок, влияющих на удерживание аналитов.

Выбор сорбента, а именно размер частиц, структура и свойства его поверхности, в наибольшей степени определяет свойства хроматографической системы и вид жидкостной хроматографии. При этом существует принципиальное различие между процессами, протекающими на поверхности полярных (нормально-фазовая ВЭЖХ) и неполярных сорбентов (обращенно-фазовая ВЭЖХ).

При сорбции из неполярных растворов на полярных поверхностях взаимодействие между молекулами сорбата с поверхностью сорбента осуществляется благодаря кулоновским силам и образованию водородных связей. В обращенно-фазовом режиме ВЭЖХ в объеме полярной подвижной фазы происходит ассоциация молекул сорбата за счет сольвофобных взаимодействий (гидрофобного эффекта) [86 – 88]. Молекулы аналитов ориентируются и выталкиваются на границу раздела фаз гидрофобным фрагментом; удерживание в этом случае реализуется за счет слабых дисперсионных сил, т.е. обращенно-фазовый вариант ВЭЖХ основан на различной сорбции веществ в зависимости от их структуры на неполярных сорбентах из водно-органических растворов. Таким образом, при исследовании удерживания соединений на неполярных поверхностях важными параметрами сорбатов являются объем молекулы, площадь поверхности, поляризуемость, дипольный момент и их способность вступать в специфические взаимодействия с подвижной фазой.

Анализ соединений методом ОФ ВЭЖХ с похожей химической структурой, близкими физико-химическими параметрами молекул или полярных соединений затруднителен, поскольку приводит к перекрыванию хроматографических пиков. В связи с этим выбор оптимальных условий хроматографического разделения и разработка препаративных методик качественного и количественного определения соединений в многокомпонентных смесях является важной и актуальной задачей. Особое внимание уделяется выбору сорбента, так как он во многом определяет эффективность и селективность процесса разделения, а также скорость анализа. Эти факторы зависят не только от природы сорбента, но и от размера его частиц. Меньшие частицы обеспечивают более высокое разрешение, однако могут потребовать повышения давления в системе. В связи с этим современные исследования направлены на разработку новых материалов с оптимизированными размерами частиц и формами.

1.3.1 Кремнеземные сорбенты

Кремнеземные сорбенты, в частности силикагель, являются одними из наиболее распространенных материалов, используемых в жидкостной хроматографии для разделения и анализа веществ. Их популярность обусловлена тем, что кремнеземные сорбенты доступны и обладают развитой, однородной поверхностью, а также химически инертны по отношению к компонентам элюента и пробы.

Одной из особенностей силикагеля является наличие гидроксильной поверхности, имеющей свободные и связанные силанольные и силоксановые функциональные группы (рис. 1.2).

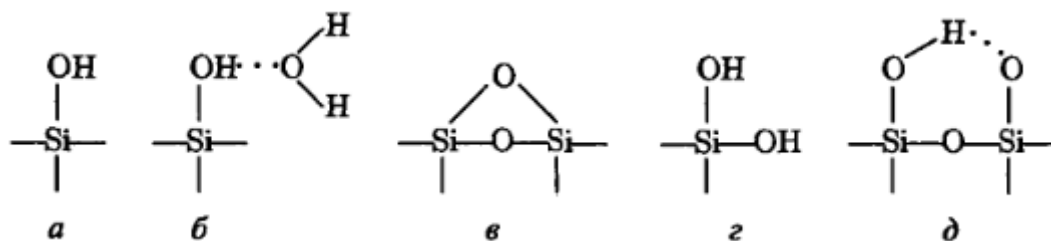


Рис. 1.2. Виды функциональных групп на поверхности кремнеземного сорбента [53]:

а – свободная OH-группа, б – связанная OH-группа, в – силоксановая функциональная группа, г – геминальная OH-группа, д – реакционноспособная OH-группа.

Поверхность силикагеля можно модифицировать, например, алкильными группами: бутильными C₄, октильными C₈, гексадецильными C₁₆, октадецильными C₁₈, тем самым увеличивая гидрофобность сорбента (рис. 1.3). Это способствует более эффективному взаимодействию поверхности сорбента с анализируемыми органическими молекулами. Однако из-за стерических препятствий эти реакции функционализации поверхности обычно происходят менее чем с половиной доступных силанолов [89, 90].

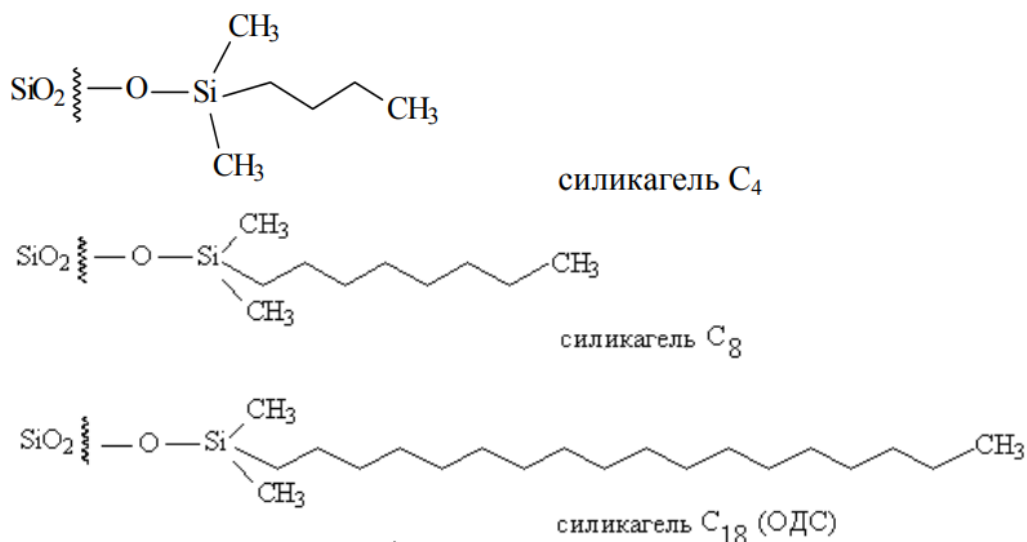


Рис. 1.3. Схематичное изображение поверхности силикагеля с привитыми алкильными группами [91].

Силикагели с привитыми алкильными группами являются классическими и наиболее распространенными сорбентами в ВЭЖХ, в частности, сорбенты на основе C₁₈-групп являются стандартом в ОФ ВЭЖХ благодаря своей универсальности и высокой селективности [78, 92, 93]. Тем не менее, указанные сорбенты могут эффективно работать в узком диапазоне pH (pH=2÷8). Это обусловлено влиянием компонентов водно-органической подвижной фазы на немодифицированную поверхность сорбента и наличием остаточных свободных силанольных групп, проявляющих кислотные свойства и склонных к специфическим взаимодействиям с аналитами. Указанные проблемы зачастую возникают при анализе основных соединений, к которым относятся многие фармацевтические соединения и БАС [93]: при анализе этих

соединений наблюдаются размытые, наслаивающиеся, асимметричные хроматографические пики.

Таким образом, большинство подобных стационарных фаз требуют дополнительной реакции «эндкеппирования». Эндкеппинг, зачастую, проводят кипячением сорбента в избытке триметилхлорсилана или гексаметилдисилазана, способных активно взаимодействовать с остаточными поверхностными силанольными группами [94, 95]. Однако даже после эндкеппинга многие силанолы все еще остаются на поверхности [78].

Помимо алкильных групп, к силикагелям прививают нитрильные группы, полигексаметиленгуанидиновые [96], бензилхлородиметилсилановые [97], амидные группы [98], фталоцианины [99] и даже различные полимеры [100].

Также стоит отметить использование специализированных сорбентов, таких как сорбенты для хиральной хроматографии, которые позволяют разделять оптические изомеры [101]. Эти сорбенты часто содержат специфические функциональные группы, способствующие образованию взаимодействий с хиральными молекулами.

Таким образом, разработка неподвижных фаз, которые увеличивают срок службы колонки в неблагоприятных условиях, в основном при более высоком рН и повышенных температурах, а также обладают специфическими характеристиками для разделения определенного класса соединений, является актуальным направлением исследований. Сравнение различных типов сорбентов также включает оценку их стоимости и доступности. Некоторые специализированные сорбенты могут быть значительно дороже традиционных силикагелей, что ограничивает их применение в рутинных анализах. Тем не менее, высокая эффективность и селективность таких материалов могут оправдать затраты в случаях, требующих точного разделения компонентов.

1.3.2 Полимерные сорбенты

Не менее перспективными стационарными фазами в ВЭЖХ являются гидрофобные микро- и мезопористые полимерные сорбенты, например, полиметилметакрилаты, полиэтиленгликоли, а также сверсшитый полистирол (СПС), разработанный и полученный Даванковым В. А. и Цюрупой М. П. [94, 95, 102]. В свою очередь, такие сорбенты стабильны во всем диапазоне рН. Кроме того, СПС не содержит остаточных силанольных групп, которые способствуют размытию хроматографических пиков [92, 103 – 105]. Основным структурным элементом полимерной сетки СПС является пространственно неплоской цикл, образованный сшивающими мостиками и отрезками цепей между ними (рис. 1.4, рис. 1.5). Однако в грануле СПС нет ни поверхности как границы раздела двух фаз, ни стенок пор [106]. Поры СПС – это лишь пространство между рыхло упакованными полимерными цепями [106]. СПС представляет

собой ажурную молекулярную сетку с высокой подвижностью и большой внутренней удельной поверхностью (до $1000\div1300\text{ м}^2/\text{г}$). Этот сорбент обладает специфической способностью набухать в любых средах.



Рис. 1.4. Структура наименее напряженного цикла в сетке СПС [107].

При сорбции соединений на СПС из водно-органических растворов в условиях ОФ ВЭЖХ дополнительный вклад в удерживание вносят π,π -взаимодействия с ароматическими фрагментами полистирольной сетки. Этот эффект особенно прослеживается для сорбатов с кратными связями, а также для сорбатов, имеющих электроно-избыточные или электроно-дефицитные плоские ароматические фрагменты. Нельзя исключать и эксклюзионный механизм: сорбент на основе СПС обладает узким распределением пор по размерам (около $2,0\text{--}4,0\text{ нм}$ в диаметре; объем пор составляет $0,3\text{--}0,7\text{ см}^3/\text{г}$ в зависимости от условий синтеза [106]). При изменении степени сшивки и природы сшивающего агента можно регулировать размер «пор». Однако с увеличением степени сшивки уменьшается сорбционный объем СПС и, следовательно, уменьшается сорбционная активность.

Термодинамическим исследованиям сорбции методом ОФ ВЭЖХ посвящены работы [102, 109 – 111], в которых рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса некоторых ароматических соединений при сорбции их на неполярных сорбентах, в том числе сверхсшитом полистироле и модифицированных кремнеземных сорбентах.

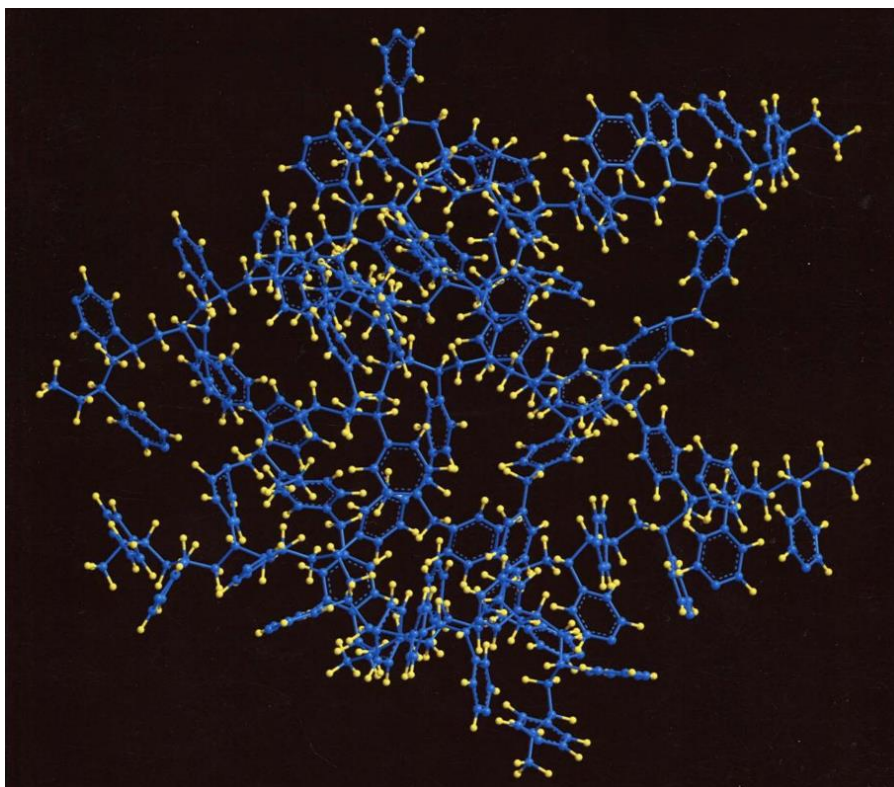


Рис. 1.5. Схематическое пространственное изображение фрагмента трехмерной сверхсшитой полимерной полистирольной матрицы [108].

1.3.3 Углеродные сорбенты

Пористый графитированный углерод (ПГУ) Нурсcarb™ представляет особый интерес в качестве сорбента в ВЭЖХ, поскольку отличается высокой селективностью, механической стойкостью и химической инертностью, может эффективно работать в широком диапазоне pH подвижной фазы и при более высоких температурах колонки (вплоть до 200°C) по сравнению с другими сорбентами [112 – 114]. Кроме того, преимуществом поверхности ПГУ является возможность реализации нормально-фазового и обращенно-фазового вариантов элюирования в условиях одного и того же анализа [115]. Считается, что поверхность углеродного сорбента плоская и не содержит каких-либо функциональных групп, способных к специфическим взаимодействиям с аналитами в растворе [113, 116]. Углеродные сорбенты, как и полимерные сорбенты, не обладают эффектом силанольного притяжения в отличие от классических и наиболее распространенных неподвижных фаз в ОФ ВЭЖХ – модифицированных кремнеземных сорбентов, при использовании которых бывает затруднительно поделить гидрофильные и полярные соединения. ПГУ, напротив, отличается высокой селективностью по отношению к гидрофильным и полярным соединениям, геометрическим и пространственным изомерам, анионам. В литературе описано удерживание полимерных добавок [117], бензола и его производных [115], структурных изомеров n-алкил- и пентилбензолов [116], производных анилина [118], различных гетероциклических соединений [119, 120], изомерных дипиридилов

[121], углеводов [122 – 125], пептидов [126], s-триазинов [127], 1,2,4,5-триазинов и арил- и гетерозамещенных 1,3,4-оксадиазолов [128, 129], гетеро- и алициклических производных тиафена [130] на ПГУ.

Многие авторы отмечают увеличение селективности разделения многокомпонентных смесей на ПГУ по сравнению с модифицированными силикагелями [116, 127, 131]. В некоторых работах наблюдается аномальное удерживание аналитов и изменение порядка их элюирования на Нупercarb™, не коррелирующее с гидрофобностью исследуемых соединений [127, 132, 133].

При сорбции веществ на ПГУ реализуется несколько типов взаимодействий: Удерживание на углеродном сорбенте определяется, в основном, гидрофобным эффектом и способностью анализируемой молекулы взаимодействовать с плоской поверхностью графитоподобного сорбента. Так, плоские молекулы исследуемых соединений могут более эффективно приближаться к поверхности ПГУ, и, следовательно, удерживаются сильнее своих конформационно подвижных аналогов [116]. Это отмечено для изомерных ксилолов, бисфенолов [113]. Кроме того, поляризуемость поверхности ПГУ дополнительно усиливает дисперсионные взаимодействия с аналитами. Поверхность графита чувствительна к электронной плотности аналитов, к электронодонорному или электроноакцепторному характеру функциональных групп аналитов, к их числу, положению и стерическим ограничениям в молекуле [113]. В работе [134] отмечено, что усложнение структуры аналита (появление в его структуре любого дополнительного заместителя) приводит к увеличению его удерживания на ПГУ в отличие от октадецилсиликагеля.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реагенты и оборудование

2.1.1. Объекты исследования

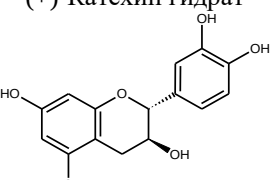
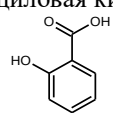
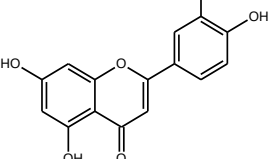
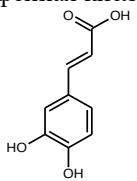
Объектами исследования являлись 28 азот- и кислородсодержащих биологически активных соединений, относящихся к различным классам:

- бензимидазолы, синтезированные сотрудниками кафедры неорганической химии химического факультета Самарского университета под руководством профессора З.П. Белоусовой [135];
- коммерческие стандарты (чистота > 98 %) флавоноидов и ароматических кислот «Sigma-Aldrich» (Германия), «abcr» (Германия) и «BLDpharm» (Китай). В работе изучены производные бензойной и коричной кислот, а также флавоноиды, относящиеся к различным классам, а именно катехины, флавоны, флавонолы, флаваноны, имеющие различные заместители и сахарные остатки (моно- и дигликозиды).

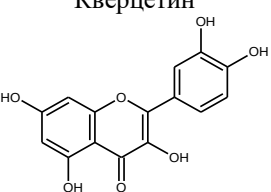
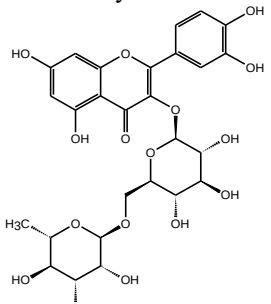
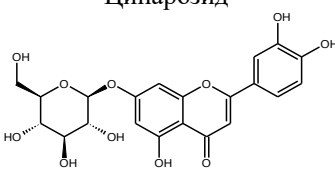
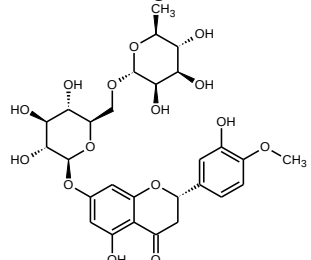
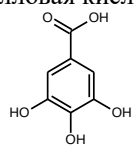
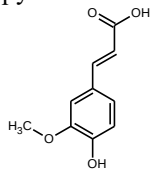
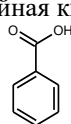
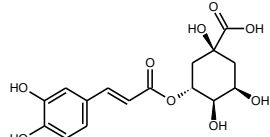
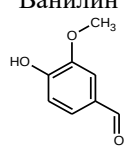
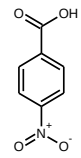
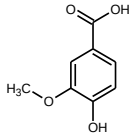
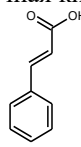
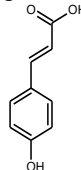
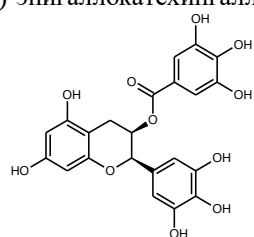
Структурные формулы и некоторые физико-химические параметры исследуемых сорбатов приведены в табл. 2.1. Расчёт молекулярных параметров сорбатов проводили путём квантово-химического моделирования структур молекул с последующей дополнительной обработкой оптимизированных структур (табл. П1). Квантово-химическое моделирование осуществляли при помощи программного обеспечения Gaussian 09 с применением функционала плотности B3LYP и базиса CC-pVDZ и учётом растворителя – ацетонитрила, методом самосогласованного реакционного поля SCRF (Self-Consistent Reaction Field)².

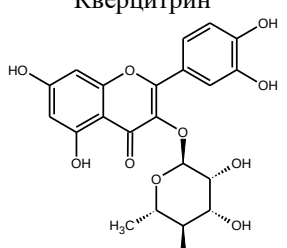
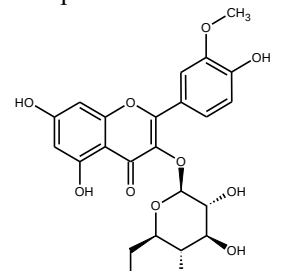
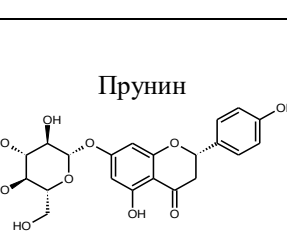
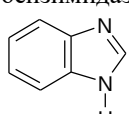
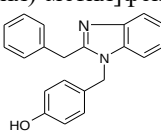
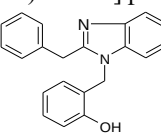
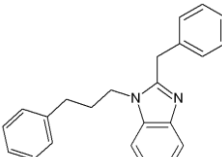
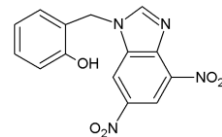
Таблица 2.1

Структурные формулы и некоторые физико-химические параметры исследуемых соединений

№	Название и структурная формула	μ	α	V	S	№	Название и структурная формула	μ	α	V	S
1	(+)-Катехин гидрат 	6.89	207.32	251.12	284.13	15	Салициловая кислота 	5.27	131.32	120.69	144.41
2	Лютеолин 	6.78	270.26	237.02	265.72	16	Кофейная кислота 	6.11	202.17	159.09	192.59

² Квантово-химические расчеты выполнены сотрудником кафедры физической химии и хроматографии Самарского университета К.Ю. Виноградовым.

3	Кверцетин 	6.30	286.14	243.89	271.26
4	Рутин 	6.47	484.63	499.75	547.40
5	Цинарозид 	13.72	376.15	369.42	416.33
6	Гесперидин 	11.82	415.26	520.54	579.41
7	Галловая кислота 	9.41	148.37	136.75	165.03
8	Феруловая кислота 	7.10	222.42	177.42	213.85
9	Бензойная кислота 	6.55	123.39	115.14	140.04
17	Хлорогеновая кислота 	7.07	286.07	300.56	345.90
18	Ванилин 	4.19	130.31	140.96	171.78
19	<i>n</i>-Нитробензойная кислота 	4.40	121.23	137.58	166.95
20	Ванилиновая кислота 	5.12	128.79	148.54	180.31
21	Коричная кислота 	2.84	146.30	144.61	175.75
22	<i>n</i>-Кумаровая кислота 	4.79	159.85	152.21	185.85
23	(-)-EGCG (-)-эпигаллокатехингаллат 	2.83	358.01	376.04	426.74

10	Кверцитрин 	11.56	369.71	371.26	416.74
11	Изорамнетин 	1.10	305.13	261.78	293.01
12	Изорамнетин-3-O-Glc 	9.21	397.57	395.17	439.10
13	Нарингенин 	4.44	234.80	237.22	271.50
14	Прунин 	7.38	341.23	370.07	422.05
24	1-бензимидазол 	—	92.45	129.12	140.53
25	4-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенол 	—	260.32	348.95	326.03
26	2-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенол 	—	260.32	346.60	332.20
27	2-бензил-1-(3-фенилпропил)-1H-бензимидазол 	—	—	—	—
28	2-[(4,6-динитробензимидазол-1-ил)метил]фенол 	—	—	—	—

Примечание: Дальнейшая нумерация сорбатов соответствует табл. 2.1.

Растворы сорбатов готовили путем растворения навесок сухих индивидуальных веществ в метаноле.

2.1.2. Условия хроматографического эксперимента

Исследования проводили в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Все эксперименты выполняли в линейной области изотермы сорбции (область Генри) с использованием предельно разбавленных растворов сорбатов. Подтверждением этому являлись симметричные хроматографические пики сорбатов и

неизменность их времени выхода (в пределах ошибки эксперимента) при увеличении и уменьшении объема вводимой пробы в 3 раза от экспериментально используемой в работе.

Эксперименты выполняли на жидкостных хроматографах Милихром А-02 («ЭкоНова», Россия) и Varian Prostar (США). Детектирование проводили при различных длинах волн спектрофотометрического детектора в УФ области (254, 280, 300 нм).

В работе использовались следующие коммерческие хроматографические колонки, заполненные неполярными сорбентами:

- Диасфер-110-С16 («БиоХимМак», Россия) – размер колонки 250×4 мм, размер зерна 5 мкм, удельная площадь поверхности – $300 \text{ м}^2/\text{г}$;
- Luna C18(2) («Phenomenex», США) – размер колонки 250×3 мм, размер зерна 5 мкм;
- «ProntoSil» 120-5-С18 AQ («ЭкоНова», Россия) – размер колонки – 75×2 мм, размер зерна 5 мкм, удельная площадь поверхности – $300 \text{ м}^2/\text{г}$;
- «MMN1 Purolite» с неполярным монодисперсным сверхсшитым полистиролом³ – размер колонки – 150×4.6 мм, размер частиц 3.2 мкм, степень сшивки 150%, удельная площадь поверхности – около $1000 \text{ м}^2/\text{г}$;
- «Hypercarb™» Porous Graphitic Carbon HPLC Column (Thermo Scientific, США) – размер колонки 50×2.1 мм, размер частиц 5 мкм, удельная площадь поверхности $120 \text{ м}^2/\text{г}$.

Температура колонки поддерживалась с помощью твердотельного электрического термостата (диапазон рабочих температур – $30 \div 80^\circ\text{C}$ ($\pm 0.3^\circ\text{C}$)). На выходе из хроматографической колонки установлено пневмосопротивление, нивелирующее давление и предотвращающее закипание элюента при высокой температуре колонки.

Хроматографические эксперименты проводили в изократическом режиме элюирования. Скорость потока элюента варьировалась в зависимости от условий эксперимента и используемой колонки ($50 \div 500$ мкл/мин). Использовали водно-ацетонитрильные и водно-метанольные смеси в достаточно широком диапазоне концентраций (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 приготовления подвижных фаз использовали деионизированную воду, полученную на мембранном деионизаторе ДМЭ 1Б (БМТ, Россия), а также ацетонитрил производства «Panreac Applichem» (Германия) и «Криохром» (Россия) и метанол производства «J. T. Baker» (Польша) для хроматографии. Растворители фирмы «Криохром» были квалифицированы ос.ч сорт 0, зарубежных производителей – квалификации «для ВЭЖХ».

³ Хроматографическая колонка любезно предоставлена на кафедру физической химии и хроматографии Самарского университета глубокоуважаемым д.х.н., профессором В.А. Даванковым.

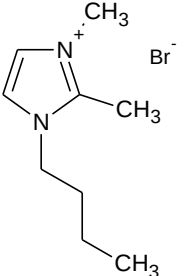
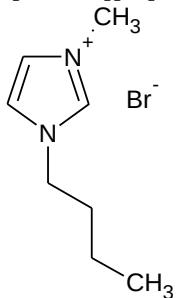
Для создания pH среды добавляли 0,1 об.% трифторуксусной кислоты (ТФУ) («Sigma-Aldrich», Германия) ($\text{pH} \approx 2$). Перед началом хроматографического анализа элюенты дегазировали на ультразвуковой установке «МЭЛФИЗ» (Россия).

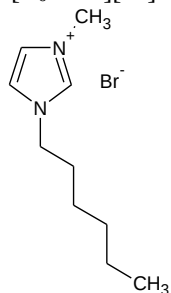
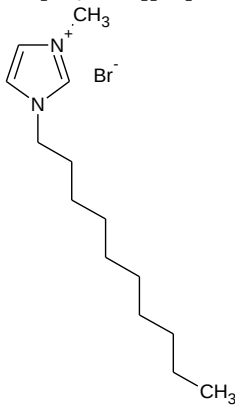
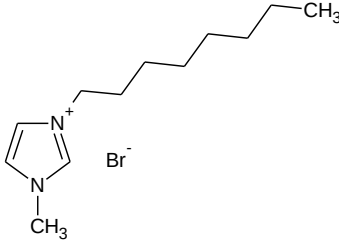
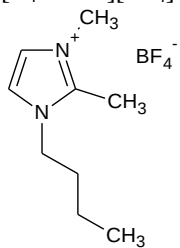
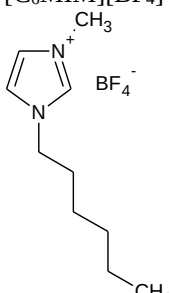
2.1.3. Ионные жидкости

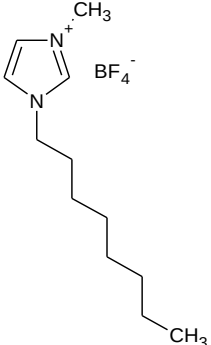
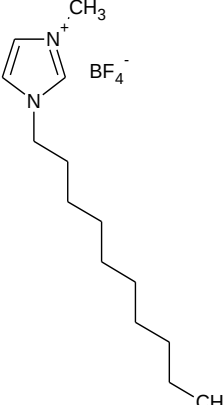
В качестве специфических добавок к водно-органическому элюенту были использованы следующие коммерческие имидазолиевые ИЖ (чистота $> 96\%$) производства «Sigma-Aldrich» (Германия), «abcr» (Германия) и «BLDpharm» (Китай), отличающиеся природой аниона и структурой катиона (табл. 2.2). Растворы ИЖ готовили путем растворения соответствующих навесок в водно-органическом элюенте с последующей ультразвуковой обработкой. Наиболее оптимальная экспериментально установленная концентрация ИЖ – 2.64 ммоль/л.

Таблица 2.2

Ионные жидкости и их некоторые физико-химические параметры

Название и структурная формула	Mr, г/моль	Т.пл., °C [136]	ρ , г/см ³ [136]	LogP [137]	Rotable Bond Count	Heavy Atom Count	$E_T(30)$, ккал·моль ⁻¹ [138]
1-бутил-2,3-диметилимидазолий бромид [C ₄ dMIM][Br] 	233.15	104	1.294 (25°C)	4.223	3	12	–
1-бутил-3-метилимидазолий бромид [C ₄ MIM][Br] 	219.12	65-75	1.300 (25°C)	3.590	3	11	51.61

1-гексил-3-метилимидазолий бромид [C₆MIM][Br] 	247.18	-54.9	1.230 (25°C)	4.728	5	13	50.5
1-децил-3-метилимидазолий бромид [C₁₀MIM][Br] 	303.28	30	1.130 (25°C)	7.004	9	17	—
1-метил-3-октилимидазолий бромид [MC₈IM][Br] 	275.23	-61.9	1.170 (25°C)	5.866	7	15	—
1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборат [C₄dMIM][BF₄] 	240.05	38-40	1.198 (20°C)	5.298	3	16	49.4
1-гексил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C₆MIM][BF₄] 	254.08	-82	1.149 (20°C)	6.200	5	17	53.6

1-октил-3-метилимидазолий тетрафторборат $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$ 	282.13	–81–88	1.107 (20°C)	7.338	7	19	52.4
1-децил-3-метилимидазолий тетрафторборат $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BF}_4]$ 	310.18	–4	1.064 (25°C)	8.476	9	21	–

2.2. Теоретическая часть

По экспериментально полученным временам удерживания сорбатов (t_R) были рассчитаны факторы удерживания (k) соединений в каждой хроматографической системе. Мертвое время (t_M) определяли по времени выхода системного пика, возникающего как отклик на изменение давления при вводе пробы.

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

Время удерживания компонентов определяли, как среднюю величину из 5 параллельных экспериментов. Ошибка, рассчитываемая как среднеквадратическое отклонение, в определении факторов удерживания не превышала 3 %.

На основании данных хроматографического эксперимента в линейной области изотермы Генри, были рассчитаны термодинамические характеристики процесса сорбции исследуемых соединений из водно-органических элюентов на поверхности неполярных сорбентов.

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

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

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^o и ΔS^o – 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 [139]:

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

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

Энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект описывается следующим уравнением [140]:

$$\Delta H^o = \beta \Delta S^o + \Delta G_\beta^o, \quad (4)$$

где ΔG_β^o – изменение свободной энергии взаимодействия при температуре эксперимента; β – температурная компенсация.

Полуэмпирические модели Снайдера-Сочевинского (5), Сочевинского-Вахтмейстера (6) и Скотта-Кучеры (7) использовались для изучения влияния состава элюента на сорбцию исследуемых органических соединений.

Модель Снайдера-Сочевинского основана на представлениях о конкурентной сорбции на поверхности сорбента и изначально была разработана для нормально-фазового варианта хроматографии с локализованной сорбцией с образованием водородных связей. В настоящее время эта модель применяется и для описания механизма удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ. Модель Снайдера-Сочевинского описывается уравнением, отражающим зависимость логарифма фактора удерживания ($\log k$) от логарифма мольной доли органического модификатора подвижной фазы:

$$\log k = a - n \log X_m, \quad (5)$$

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 [141 – 143].

Для описания удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ используется уравнение Сочевинского-Вахтмейстера:

$$\log k = \log k_w - S\varphi, \quad (6)$$

где $\log k_w$ – логарифм фактора удерживания соединений при 100%-ом содержании воды в водно-органическом элюенте; S – угловой коэффициент, указывающий на интенсивность изменения фактора удерживания сорбатов от концентрации органического модификатора; φ – объемная доля органического модификатора в элюенте [141, 143 – 146].

Модель Скотта-Кучеры учитывает взаимодействия молекул сорбатов с подвижной фазой, а также межмолекулярные взаимодействия в подвижной фазе. Основное уравнение модели Скотта–Кучеры:

$$1/k = A + B\varphi, \quad (7)$$

где φ – объемная доля органического модификатора в элюенте, A и B – эмпирические константы. Эта зависимость во многих случаях хорошо описывает антибатность изменения удерживания адсорбата с увеличением содержания модификатора в подвижной фазе и происходящее при этом последовательное блокирование активных центров однородной поверхности адсорбента молекулами модификатора.

Расчет значения факторов асимметрии пиков (A_{10}) в исследуемых системах с разными органическими модификаторами проводили на 10% высоты пика по формуле [147]:

$$A_{10} = \frac{b_{0.1}}{a_{0.1}}, \quad (8)$$

где $a_{0.1}$ – расстояние от фронта пика до перпендикуляра, опущенного из максимума, на 10% высоты пика; $b_{0.1}$ – расстояние от максимума до конца пика. Величина A_{10} , равная или близкая к 1, свидетельствует о высокой степени симметрии пика; меньше 1 говорит о его тыловом размытии; больше 1, наоборот, – о размытии хвостовой части пика.

Разрешение (R) рассчитывается по следующей формуле [147]:

$$R = 1.18 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{0.5\ 2} + w_{0.5\ 1}}, \quad (9)$$

где $w_{0.5}$ – ширина пика на половине его высоты.

Коэффициент разделения (α) рассчитывается по уравнению [147]:

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1}, \quad (10)$$

Число теоретических тарелок (ЧТТ) N рассчитывается по следующему уравнению [147]:

$$N = 5.54 \left(\frac{t_R}{w_{0.5}} \right)^2. \quad (11)$$

ГЛАВА 3. СОРБЦИЯ БАС ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗОЛИЕВЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ СОРБЕНТАХ

3.1. Сорбция флавоноидов на SilC18

Влияние структуры флавоноидов на их сорбцию на модифицированных кремнеземных сорбентах (взаимосвязь «структура – сорбция»)

На рис. 3.1. приведена сравнительная диаграмма факторов удерживания исследуемых флавоноидов в порядке их возрастания на SilC18. Значения факторов удерживания флавоноидов на SilC18 приведены в табл. П2.

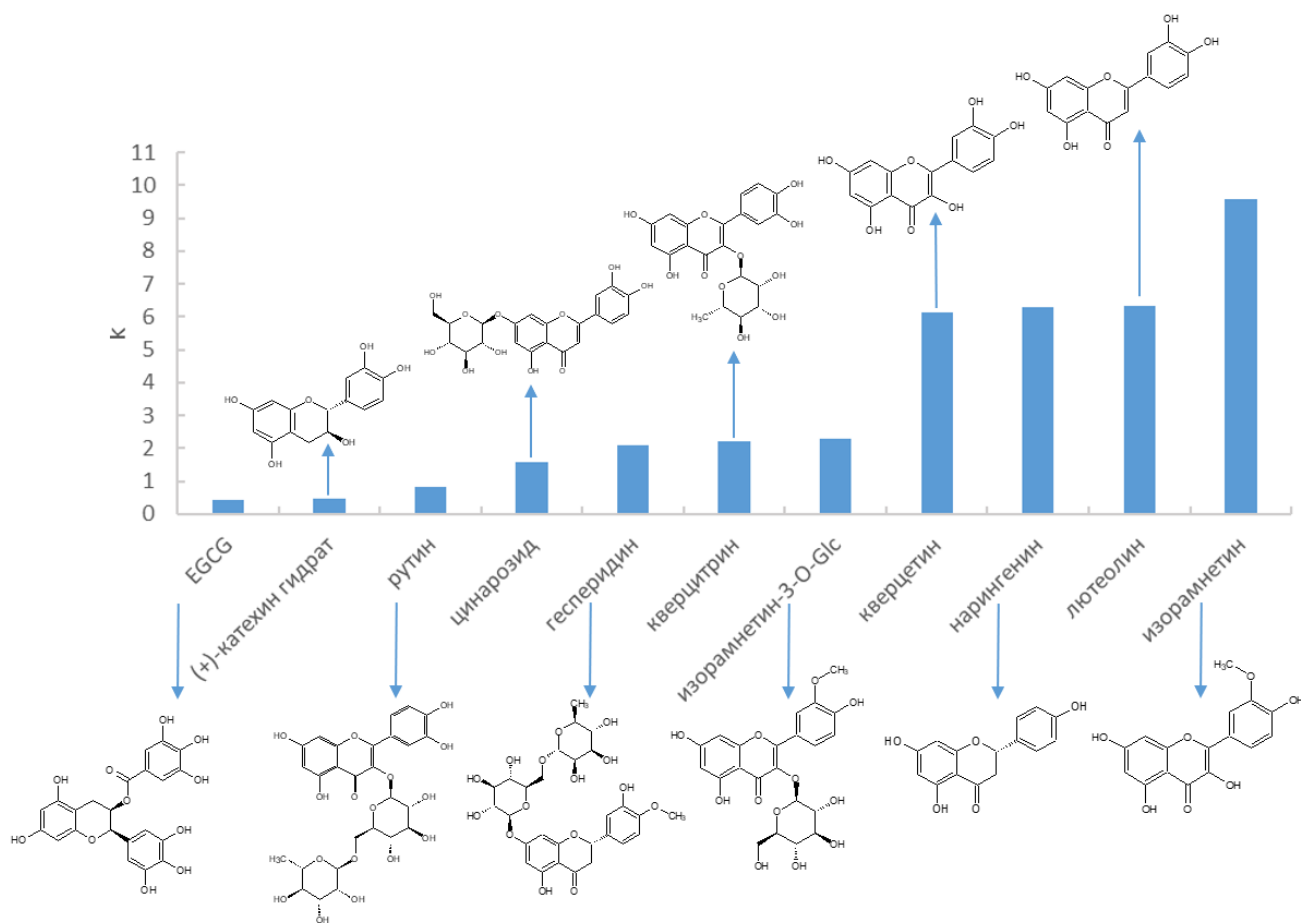


Рис. 3.1. Факторы удерживания флавоноидов на октадецилсиликагеле SilC18
(CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Порядок элюирования сорбатов на модифицированных кремнеземных сорбентах SilC16 и SilC18 практически не меняется в зависимости от природы и структуры имидазолиевых ИЖ, добавляемых в водно-органический элюент. Незначительные изменения наблюдаются для некоторых слабосорбируемых сорбатов. Флавоноиды интересны и сложны с точки зрения изучения их сорбции на неполярных сорбентах из водно-органических растворов. Несмотря на то, что флавоноиды отличаются структурным многообразием, они имеют родственное строение

и близкие физико-химические параметры молекул, что усложняет их разделение в условиях ОФ ВЭЖХ. Кроме того, эти объекты достаточно гидрофобны за счет наличия ароматических структур, но в то же время склонны к специфическим взаимодействиям с компонентами полярного элюента из-за наличия большого количества гидроксильных групп, связанных с атомами углерода ароматического кольца. Обычно для подавления их диссоциации используются добавки кислот или кислых буферов в водно-органический элюент. В настоящей работе было изучено влияние добавок имидазольных ИЖ на сорбцию и хроматографическое поведение флавоноидов различной структуры.

Установлено, что во всех системах как с ИЖ, так и без ИЖ агликоны флавоноидов (кверцетин, нарингенин, лютеолин и изорамнетин) сорбируются на силикагеле гораздо сильнее гликозидов флавоноидов (рутин, цинарозид, гесперидин, кверцитрин, изорамнетин-3-O-Glc). Вероятно, реализуется распределительный механизм сорбции флавоноидов в исследуемых хроматографических системах. Происходит выталкивание менее полярных молекул флавоноидов на границу раздела из полярного водно-органического элюента (реализация гидрофобного эффекта полярного элюента) [53] и дальнейшее проникновение определенной части молекул в слой модифицированного силикагеля. Можно предположить, что флавоновый каркас молекул проникает во внутреннее пространство гекса- и октадецилсиликагеля, а углеводный заместитель располагается над его поверхностью. Вероятно, сорбция неплоских и конформационно подвижных гликозидов флавоноидов протекает не только в слое сорбента, но и на поверхности за счет углеводного заместителя. Углеводный фрагмент молекулы способен к специфическим взаимодействиям с компонентами водно-органического элюента, за счет чего снижается степень проникновения агликоновой части молекулы в слой сорбента, и сорбция таких производных флавоноидов уменьшается, по сравнению с агликонами. Подобный механизм можно сопоставить с известным в литературе, так называемым «поплавочным» механизмом удерживания [148].

Отмечено, что моногликозидные производные флавоноидов сорбируются в условиях ОФ ВЭЖХ сильнее дигликозидных производных (например, дигликозид рутин элюируется раньше моногликозидов кверцитрина и изорамнетин-3-O-Glc). Это можно объяснить тем, что более объемный гликозидный заместитель сильнее взаимодействует с компонентами водно-органического элюента и не позволяет агликоновой части соответствующих молекул глубже проникать в объем октадецилсиликагеля. Исключение составляет пара сорбатов №№ 5 и 6 (цинарозид / гесперидин). Обе молекулы имеют углеводные заместители в 7 положении и элюируются практически одновременно. По-видимому, это связано с различным строением агликоновой части этих соединений.

Реализуемый распределительный механизм удовлетворительно описывает сорбцию в ряду родственных флавоноидов, относящихся к классу флавонов (лютеолин и цинарозид (сорбаты №№ 2, 5)) и флавонолов (кверцетин, рутин, кверцитрин, изорамнетин-3-O-Glc (сорбаты №№ 3, 4, 10, 12 соответственно)). Установлено, что появление в структуре флавоноида более объемного полярного углеводного заместителя приводит к уменьшению сорбции соответствующих флавоноидов на октадецилсиликагеле: кверцетин > изорамнетин-3-O-Glc > кверцитрин > рутин. Кверцитрин (сорбат № 10) сорбируется слабее изорамнетин-3-O-Glc (сорбат № 12), вследствие различий не только в гликозидном фрагменте, но и во флавоновом каркасе молекулы в 3' (5') положении (-ОН и -ОСН₃ группы).

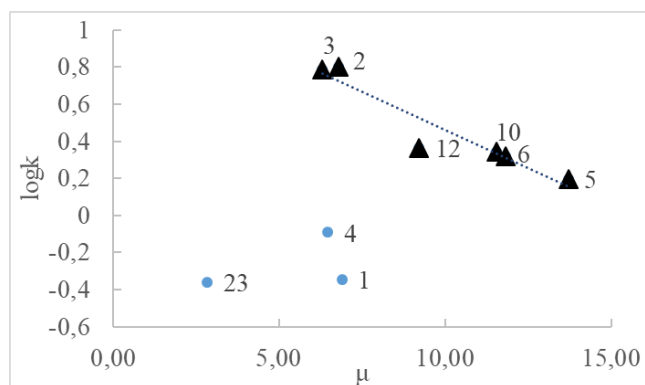


Рис. 3.2. Зависимость факторов удерживания некоторых флавоноидов от их дипольных моментов в системах без ИЖ на октадецилсиликагеле (Si18, CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

При рассмотрении зависимости между фактором удерживания и дипольным моментом флавоноидов (рис. 3.2) наблюдается корреляция для большинства рассматриваемых соединений, включая флавоноиды различных классов (флавоны, флавонолы и флаваноны). Из корреляционной зависимости выбиваются производные катехинов (сорбаты №№1 и 23) и рутин (сорбат № 4), относящийся к флавонолам. Рутин не входит в корреляционную зависимость за счет наличия объемного углеводного полярного заместителя, способного интенсивно взаимодействовать с компонентами полярного элюента. По-видимому, сорбция рутина на октадецилсиликагеле будет снижаться относительно других исследуемых флавонолов.

Молекулы (+)-катехин гидрата (сорбат №1) и кверцетина (сорбат №3) относятся к разным подклассам флавоноидов (катехинам и флавонолам соответственно), при этом обе молекулы не содержат в своей структуре гликозидных заместителей и имеют близкие величины молекулярного объема и дипольных моментов (табл. 2.1). На рис. 3.3а и рис. 3.3б приведена визуализация их структур в программе Chemcraft.

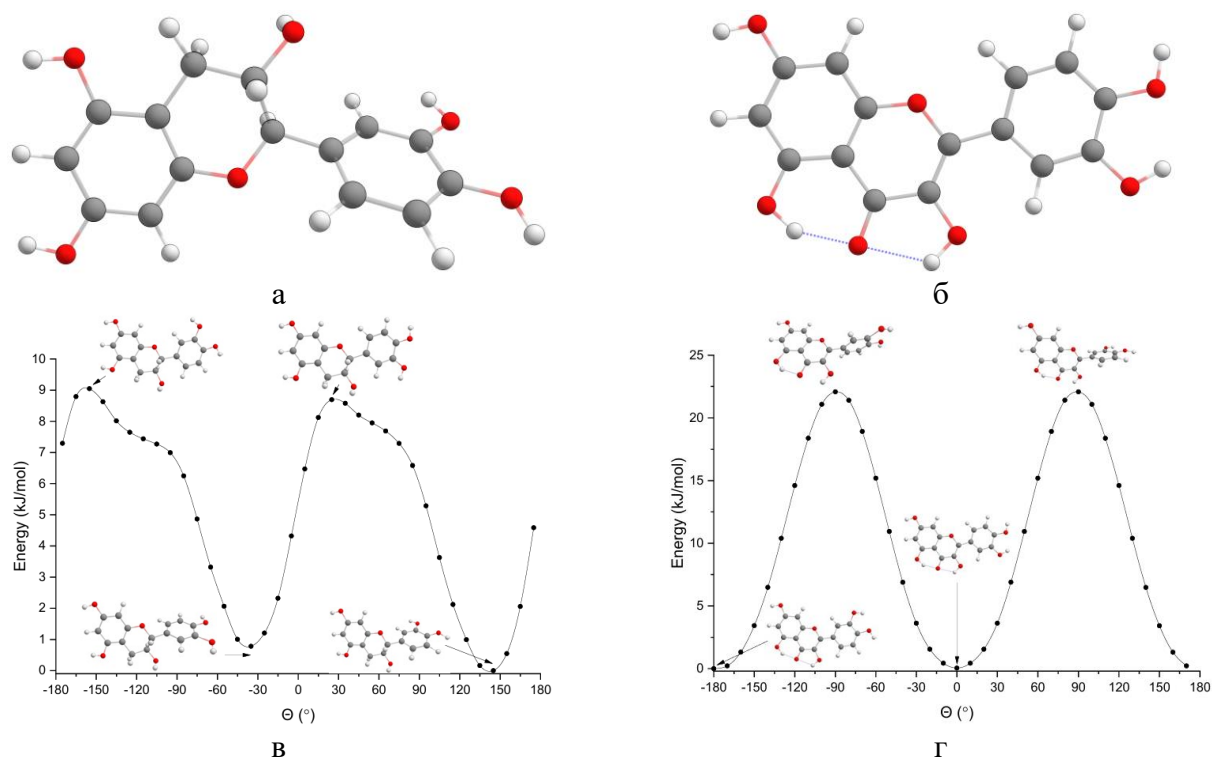


Рис.3.3. Визуализация структур молекул катехина (а) и кверцетина (б) в программе Chemcraft и энергетическое распределение структурных конформаций молекул катехина (в) и кверцетина (г) в зависимости от угла в среде ацетонитрила [65].

Отмечается, что неплоская молекула (+)-катехин гидрата сорбируется на октадецилсиликагеле значительно меньше молекулы кверцетина, являющейся плоской структурой [65]: их факторы удерживания отличаются в 13 раз при одинаковых условиях хроматографирования. По-видимому, это связано с тем, что в молекуле кверцетина реализуется внутримолекулярная водородная связь между карбонильным кислородом (в положении 4) и находящимися рядом гидроксильными группами (в положениях 3 и 5). Происходит дезактивация гидроксильных групп в молекуле кверцетина и ослабление специфических взаимодействий с полярными фрагментами водно-органического элюента [65].

Значительная разница в удерживании, возможно, связана и с реализацией специфических конформаций у молекул катехина и кверцетина. Для выявления наиболее энергетически устойчивой конформации было проведено дополнительное сканирование энергии кверцетина и катехина в зависимости от угла вращения по С-С связи между ароматическими кольцами в среде ацетонитрила. Полученное энергетическое распределение приведено на рис. 3.3в и 3.3г. Основываясь на распределении Больцмана для дискретных значений энергетического распределения, можно сделать вывод, что более половины молекул кверцетина находятся в планарном или почти планарном состоянии с двугранным углом менее 10° ; доля молекул с двугранным углом более 20° , составляет менее 15%. Для катехина наблюдается противоположная картина: наиболее выгодным энергетическим состоянием является

двугранный угол 145° , а также чуть более лёгкое вращение относительно С-С связи. Таким образом, с применением квантово-химических расчетов показано, что молекула кверцетина является более планарной молекулой, по сравнению с молекулой катехина. Вероятно, при сорбции молекула кверцетина будет ориентирована на границе раздела фаз таким образом, что ее проникновение в слой октадецилсиликагеля будет более глубоким, по сравнению с более конформационно подвижной и непланарной молекулой катехина. Это и может привести к усилению сорбции молекулы кверцетина на неполярном сорбенте, по сравнению с катехином. Таким образом, удерживание флавоноидов на октадецилсиликагеле во многом зависит от строения агликоновой части молекулы.

Молекула EGCG (сорбат № 23) сорбируется слабее всех исследуемых флавоноидов в изучаемых хроматографических системах, но при этом характеризуется самым низким дипольным моментом и достаточно высоким объемом. Можно предположить, что слабое удерживание EGCG также связано с непланарностью структуры и усилением специфических взаимодействий ароматических гидроксильных групп в галлатном заместителе с водно-органической подвижной фазой.

Влияние имидазольных ИЖ на сорбцию сорбатов на октадецилсиликагеле

Влияние природы и структуры ИЖ на сорбцию сорбатов в условиях ОФ ВЭЖХ может быть рассмотрено с некоторых критических позиций:

- исходя из литературных данных наиболее часто упоминаемый механизм действия ИЖ – это блокировка остаточных силанольных групп модифицированного кремнезема, приводящая к увеличению гидрофобности сорбента. Однако при высоком содержании воды в водно-органическом элюенте (более 50 об.%) привитые углеводородные октадецильные группы будут находиться не в щеточной, а в жидкостно-подобной конформации [53]. Эти неполярные группы будут сокращать свою поверхность (углеводородные заместители будут «переплетаться» между собой) под воздействием полярного компонента элюента (воды), и, тем самым, будет происходить экранирование силанольных групп кремнезема. Таким образом, проникновение катиона имидазолия ИЖ внутрь сорбента в данной конформации будет затруднительно и настоящий механизм мало реализуем (рис. 3.4).

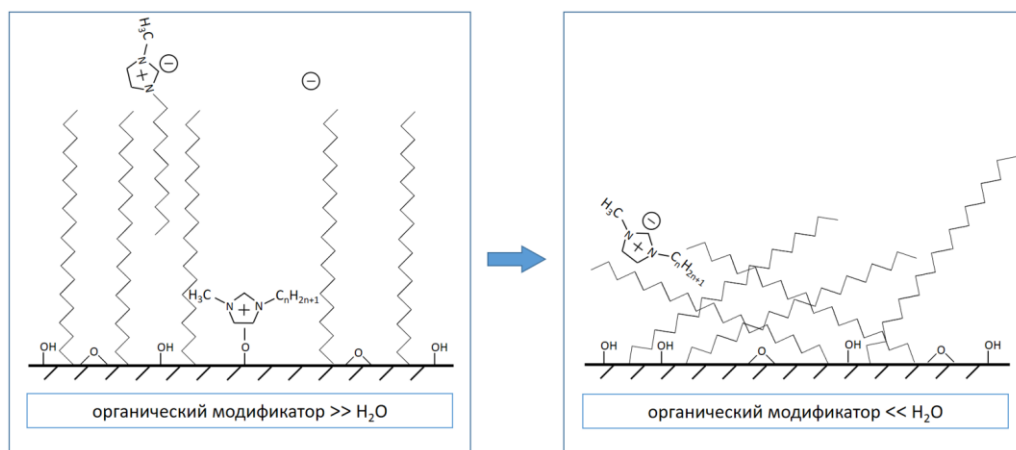


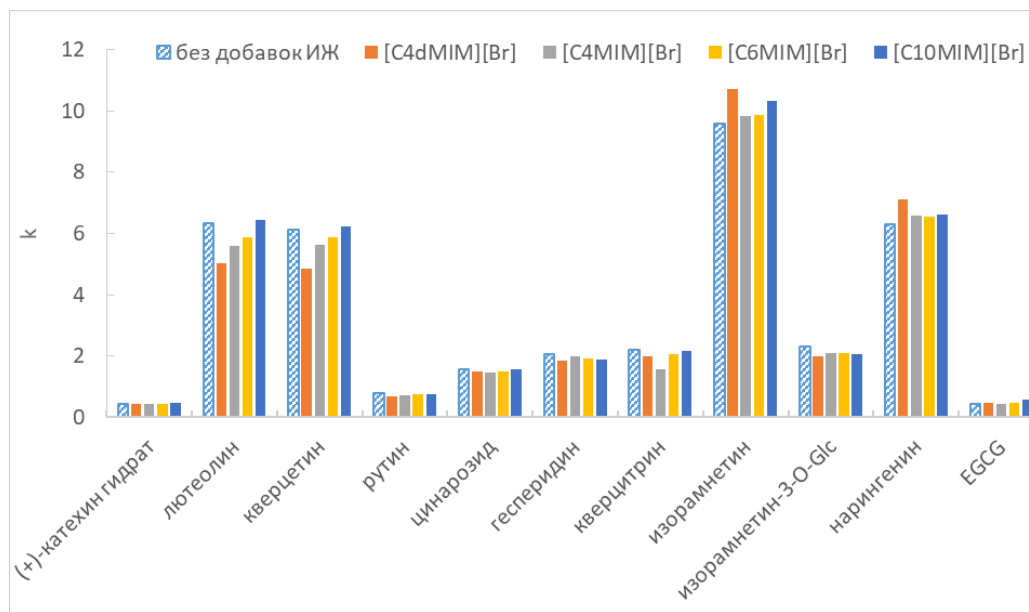
Рис. 3.4. Механизм действия ИЖ на модифицированных кремнеземных сорбентах SilC16 и SilC18.

- возникновение конкурентной сорбции между ионами ИЖ и сорбатами в слое сорбента, что может привести к уменьшению удерживания сорбатов в системах с ИЖ, по сравнению с системой без ИЖ [68].
- возможность реализации ион-парного механизма удерживания за счет образования ионных пар между положительно заряженными объемными имидазольными фрагментами ИЖ и отрицательными фрагментами молекул сорбатов. Такой механизм действия ИЖ зависит от pH элюента: при подкислении подвижной фазы анализируемые соединения будут находиться не в диссоциированной форме, а в молекулярном виде, поэтому реализация этого механизма маловероятна.
- возможность изменения гидрофобного эффекта в системе, так как ИЖ являются солями (катион и анион ИЖ могут обладать как космотропным, так и хаотропным эффектом), а также возможна специфическая и неспецифическая сольватации в фазе полярного водно-органического элюента. Эти процессы могут привести к дополнительной структурированности сетки водородных связей элюента и изменить интенсивность выталкивания сорбатов на границу раздела фаз.

Все закономерности рассматриваются с применением фактора удерживания сорбатов k .

3.1.1. Водно-ацетонитрильные системы

На рис. 3.5 представлена сравнительная диаграмма по факторам удерживания флавоноидов на октадецилсиликагеле в системах с бромидными имидазолиевыми ИЖ различной степени гидрофобности (табл. П2).



а

Рис. 3.5. Диаграмма по факторам удерживания флавоноидов на SiC18 с бромидными ИЖ (SiC18, CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Для большинства флавоноидов наблюдается тенденция к увеличению сорбции на октадецилсиликагеле в системах с бромидными ИЖ в следующем ряду: [C₄MIM][Br] ≈ [C₆MIM][Br] < [C₁₀MIM][Br] (исключением является сорбат № 6 – гесперидин). Относительно системы без ИЖ факторы удерживания флавоноидов в системах с ИЖ [C₄MIM][Br] и [C₆MIM][Br] ниже. В системе с ИЖ [C₁₀MIM][Br] факторы удерживания флавоноидов сопоставимы с таковыми в системе без ИЖ, но также есть тенденция к незначительному уменьшению сорбции для большинства сорбатов (кроме изорамнетина и нарингенина (сорбаты №№ 11, 13 соответственно)). Эти же два сорбата имеют наибольшую сорбцию в системе с бромидной ИЖ, содержащей дополнительную метильную группу в катионе имидазолия [C₄dMIM][Br].

Эти закономерности можно объяснить, во-первых, конкурентной сорбцией между молекулами сорбатов и ИЖ. Достаточно гидрофобные и объемные имидазолиевые ИЖ могут вытеснять молекулы сорбатов в объемную фазу элюента за счет конкуренции на границе раздела фаз. Сорбция в этом случае будет снижаться, что и наблюдается в ходе настоящего эксперимента. Влияние ИЖ на сорбцию исследуемых флавоноидов не согласуется с вышеприведенными объяснениями, так как более гидрофобные молекулы ИЖ должны интенсивнее вытеснять молекулы флавоноидов с поверхности сорбента в объемную фазу. Таким образом, данный подход к описанию сорбции флавоноидов в системах с ИЖ не совсем корректный.

Во-вторых, в системах с ИЖ происходит изменение влияния гидрофобного эффекта на процесс вытеснения флавоноидов на границу раздела фаз. Вероятно, в системах с исследуемыми ИЖ происходит деструктурирование сетки водородных связей водно-ацетонитрильного раствора

за счет сольватации анионов и катионов ионной жидкости. Это и приводит к изменению интенсивности влияния гидрофобного эффекта на процесс вытеснения молекул сорбатов в фазу сорбента, и, соответственно, к изменению факторов удерживания относительно системы без ИЖ. Для большого массива различных по природе и структуре ИЖ автором [149] показано, что чем объемнее катион ИЖ (в нашем случае катион имидазолия), тем выше его космотропный эффект в водной среде. Это связано с эффектом гидрофобной гидратации углеводородного заместителя ИЖ молекулами воды. По-видимому, в водно-ацетонитрильном растворе этот эффект будет несколько изменен за счет молекул ацетонитрила, также способных к сольватации углеводородного заместителя. В настоящем исследовании прослеживается тенденция: чем больше катион имидазолия, тем больше его космотропное действие на водно-ацетонитрильный раствор. Это согласуется и с сорбцией сорбатов в соответствующих системах с ИЖ: факторы удерживания для большинства флавоноидов возрастают в системах в следующем порядке: $[C_4MIM][Br] \approx [C_6MIM][Br] < [C_{10}MIM][Br]$.

На рис. 3.6 приведены сравнительные диаграммы факторов удерживания флавоноидов для систем с ИЖ с различными анионами: $[C_{10}MIM][Br]$ – $[C_{10}MIM][BF_4]$ и $[C_6MIM][Br]$ – $[C_6MIM][BF_4]$.

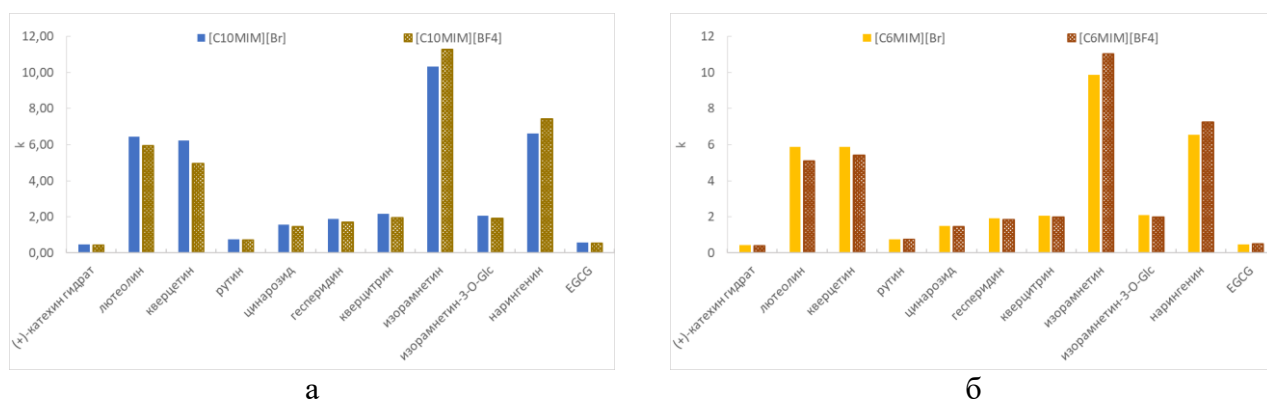


Рис. 3.6. Диаграммы по факторам удерживания флавоноидов на SilC18 с ИЖ с различными анионами (SilC18, CH_3CN/H_2O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Показано, что для большинства флавоноидов сорбция в системах с бромидными ИЖ ($[C_{10}MIM][Br]$ и $[C_6MIM][Br]$) выше, чем в системах с тетрафторборатными ИЖ ($[C_{10}MIM][BF_4]$ и $[C_6MIM][BF_4]$) (рис. 3.6а и рис. 3.6б). Это связано с тем, что бромид-ион характеризуется более выраженным космотропным эффектом, по сравнению с тетрафторборатным ионом [149]. Водно-ацетонитрильные системы с бромидными ИЖ ($[C_{10}MIM][Br]$ и $[C_6MIM][Br]$) будут более структурированы и интенсивность выталкивания флавоноидов на границу раздела фаз будет выше, по сравнению с системами с тетрафторборатными ИЖ. Исключением являются нарингенин и изорафнетин.

Специфические закономерности сорбции отмечены для флавоноидов в системах с ИЖ, имеющими дополнительные алкильные заместители в имидазольном фрагменте – $[C_4MIM][Br]$, $[C_4dMIM][BF_4]$ и $[C_4dMIM][Br]$ (рис. 3.7).

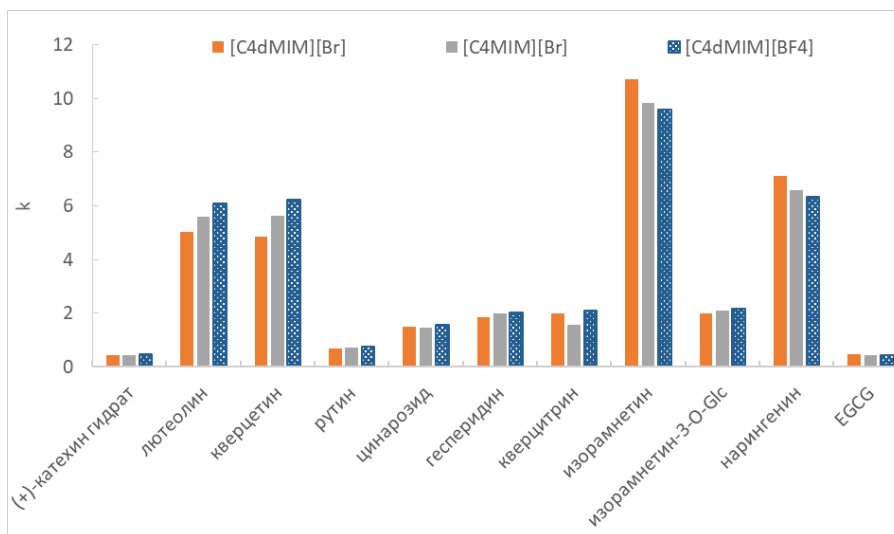


Рис. 3.7. Диаграмма по факторам удерживания флавоноидов на SilC18 с ИЖ: $[C_4MIM][Br]$, $[C_4dMIM][BF_4]$ и $[C_4dMIM][Br]$ (SilC18, CH_3CN/H_2O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Для большинства флавоноидов прослеживается увеличение сорбции в системах с ИЖ в следующем ряду: $[C_4dMIM][Br] < [C_4MIM][Br] < [C_4dMIM][BF_4]$. Таким образом, можно предположить, что для бромидных имидазолиевых ИЖ катион $[C_4dMIM]^+$ будет обладать более выраженным хаотропным эффектом для водно-ацетонитрильного элюента, чем $[C_4MIM]^+$. Интересно, что в системе с тетрафторборатной ИЖ $[C_4dMIM][BF_4]$ флавоноиды сорбируются сильнее, чем в системах с бромидными ИЖ ($[C_4dMIM][Br]$ и $[C_4MIM][Br]$). Таким образом, ИЖ $[C_4dMIM][BF_4]$ проявляет большую способность к структурированию водно-ацетонитрильного раствора и усилению гидрофобного эффекта. Однако для некоторых соединений закономерности противоположные – изорамнетин, нарингенин. Отмечено, что поведение этих двух сорбатов в системах с бромидными ИЖ, содержащими катион $[C_nMIM]^+$ ($n = 4, 6, 10$) (рис. 3.5), также противоположно относительно других исследуемых флавоноидов. Этот эффект требует дополнительного осмысления и проведения дополнительных экспериментов.

Сорбционные полуэмпирические модели удерживания в системе с водно-ацетонитрильным элюентом

При анализе концентрационных зависимостей факторов удерживания флавоноидов в изучаемых хроматографических системах были использованы полуэмпирические модели Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера. Для большинства флавоноидов (кроме рутина (сорбат № 4)) были получены линейные зависимости с удовлетворительными коэффициентами детерминации (рис. 3.8).

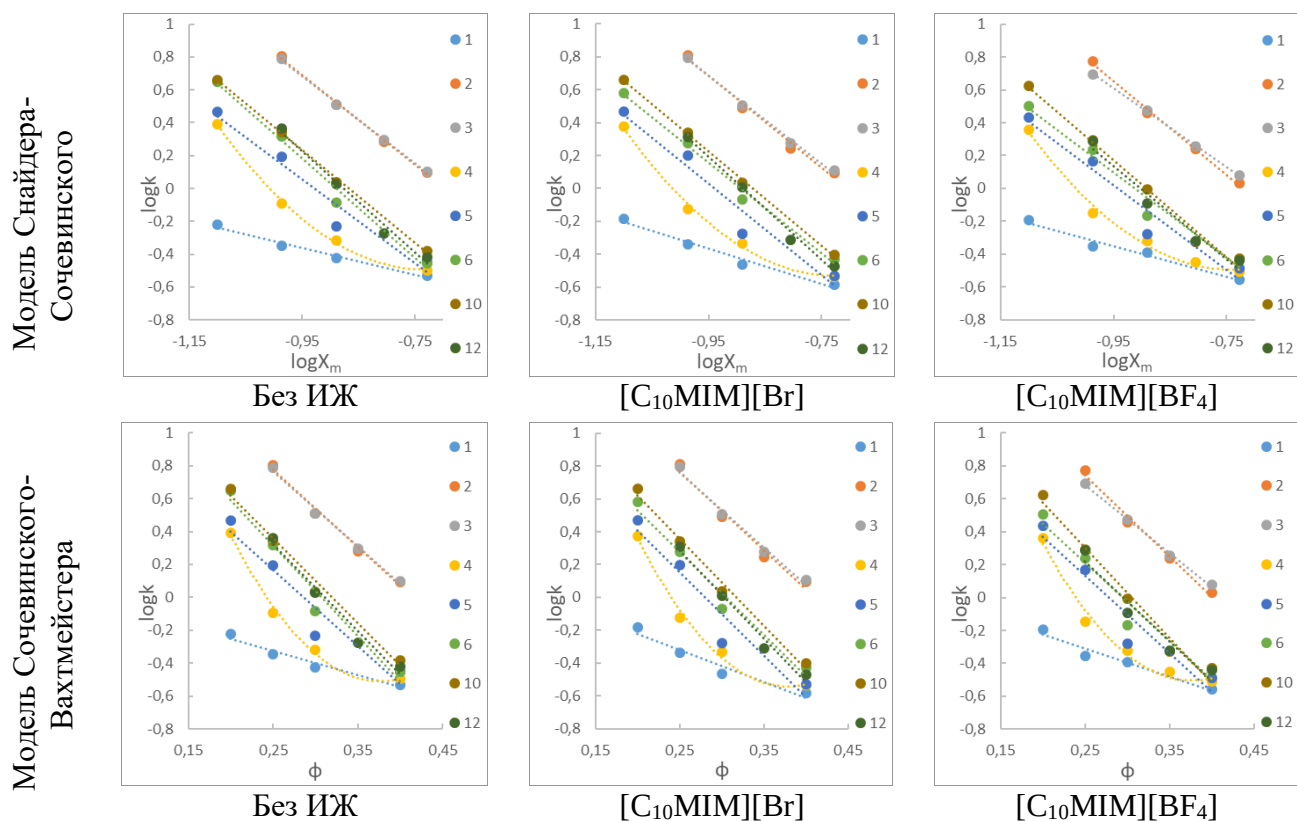


Рис. 3.8. Зависимости в координатах Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера для некоторых флавоноидов в различных системах на SilC18 (содержание ацетонитрила – 20÷40 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Из анализа линейных зависимостей видно, что сорбция рутина, выбивающегося из зависимости фактора удерживания от дипольного момента (рис. 3.2), не удовлетворительно описывается с помощью используемых полуэмпирических моделей. На основании линейных зависимостей были получены уравнения и определены угловые коэффициенты соответствующих моделей (табл. ПЗ).

Концентрационные зависимости для агликонов флавоноидов характеризуются более высокими коэффициентами детерминации, по сравнению с флавоноидами, содержащими сахарные заместители. Вероятно, углеводные заместители будут усиливать специфические взаимодействия с полярными компонентами водно-ацетонитрильного элюента, и за счет этого будут некоторые отклонения от линейности на фазах с содержанием ацетонитрила более 30 об.% (особенно это проявляется для рутина (сорбат № 4)). Однако при сравнении угловых коэффициентов модели Снайдера-Сочевинского для агликонов и гликозидов флавоноидов (лютеолин, кверцетин, цинарозид, гесперидин, кверцитрин и изорамнетин-3-О-гликозид (сорбаты №№ 2, 3, 5, 6, 10, 12 соответственно)) видно, что их коэффициенты примерно одинаковы ($n \pm 0,3$). При этом разница в объемах, например, для пары сорбатов №№ 3 и 6 (кверцетин / гесперидин), значительная. Это косвенно указывает на то, что в целом механизм удерживания этих сорбатов одинаковый. Предполагается, что сорбция флавоноидов в основном связана с неспецифическими

взаимодействиями с октадецилсиликагелем, а также с влиянием гидрофобного эффекта полярного элюента. Можно предположить, что взаимодействия с сорбентом будут в основном осуществляться за счет флавонового каркаса молекул. Однако наличие объемных углеводных заместителей у гликозидов флавоноидов будет приводить к некоторым специфическим пространственным ориентациям их относительно сорбента. Наименьшими значениями угловых коэффициентов характеризуются катехин и EGCG (сорбаты №№ 1 и 23, соответственно). Эти молекулы не планарные и, вероятно, их ориентация на границе раздела будет сильно отличаться от ориентации планарных молекул кверцетина и лютеолина

На рис. 3.9 представлены сравнительные диаграммы по угловым коэффициентам в некоторых исследуемых системах.

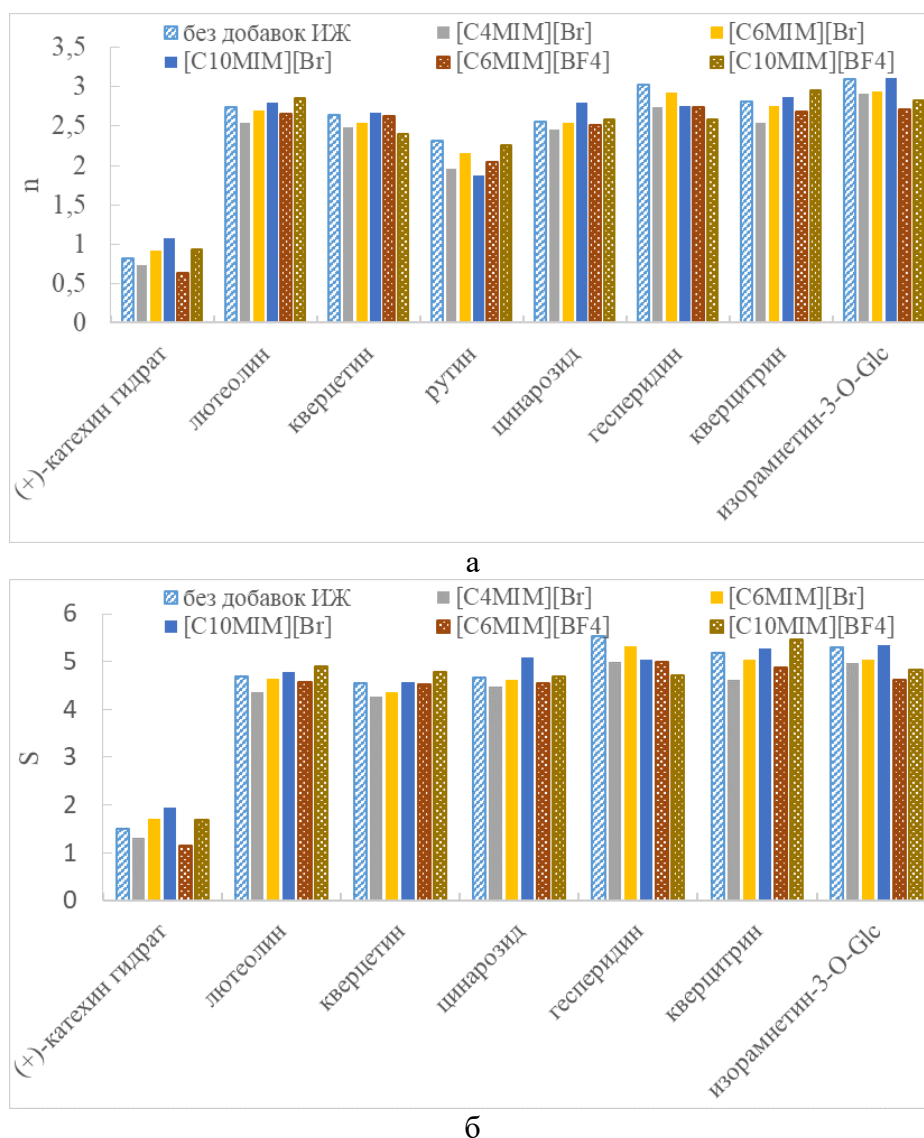


Рис. 3.9. Угловые коэффициенты для флавоноидов, полученные по моделям Снайдер-Сочевинского (а) и Сочевинского-Вахтмейстера (б), для систем с различными имидазолиевыми ИЖ (SilC18, содержание ацетонитрила – 20÷40 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Установлено, что значения угловых коэффициентов соответствующих сорбционных полуэмпирических моделей удерживания значительно различаются в системах с разными ИЖ и

в системе без ИЖ. Для флавоноидов прослеживается тенденция к увеличению угловых коэффициентов в системах с ИЖ в следующем ряду: $[C_4MIM][Br] < [C_6MIM][Br] < [C_{10}MIM][Br]$. Аналогично, в тетрафторборатных системах большие значения угловых коэффициентов наблюдаются в системах с более гидрофобными ИЖ ($[C_{10}MIM][BF_4] < [C_6MIM][BF_4]$). Таким образом, можно сделать вывод о том, что структура ИЖ сильно влияет на их сорбцию на октадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильного элюента. Добавление ИЖ к водно-ацетонитрильному элюенту позволяет либо ослаблять сорбцию, либо усиливать ее на октадецилсиликагеле относительно системы без ИЖ. При этом механизм удерживания остается прежним и связан в основном с конкурентной сорбцией и гидрофобным эффектом подвижной фазы. Таким образом, с помощью имидазолиевых ИЖ можно изменять элюирующую силу водно-ацетонитрильных элюентов, а на основании полученных уравнений можно прогнозировать сорбцию исследуемых флавоноидов на октадецилсиликагеле.

Влияние имидазолиевых ИЖ на эффективность хроматографических систем

В работе исследовано влияние имидазолиевых ИЖ на эффективность хроматографического процесса в системе с октадецилсиликагелем SilC18 с применением водно-ацетонитрильных элюентов. На рис. 3.10 показана диаграмма по асимметрии хроматографических пиков (A_{25}) и числу теоретических тарелок (N) для флавоноидов.

Установлено неоднозначное влияние ИЖ в элюенте на размытие хроматографических пиков. Для большинства флавоноидов в системах с ИЖ симметричность пиков улучшается. Интересно, что присутствие ИЖ может менять не только симметрию пика флавоноида, но и природу размытия хроматографической зоны. Если в системах без ИЖ происходит размытие фронта, то в зависимости от структуры добавляемой ИЖ. может наблюдаться как фронтальное, так и тыловое размытие хроматографических зон флавоноидов. Изменение числа теоретических тарелок в зависимости от природы и структуры используемой ИЖ также неоднозначно. Например, для изорамнетин-3-О-гликозида, имеющего сахарный остаток, эффективность резко падает во всех системах с ИЖ, по сравнению с системой без ИЖ. Для агликонов флавоноидов эффективность процесса, наоборот, возрастает при добавлении гидрофобных ИЖ в водно-ацетонитрильный элюент. В целом, для большинства флавоноидов наиболее оптимальной системой можно считать водно-ацетонитрильную фазу с добавлением ИЖ $[C_4dMIM][Br]$, поскольку в системе с этой ИЖ наблюдаются достаточно симметричные хроматографические пики и значительное увеличение эффективности процесса.

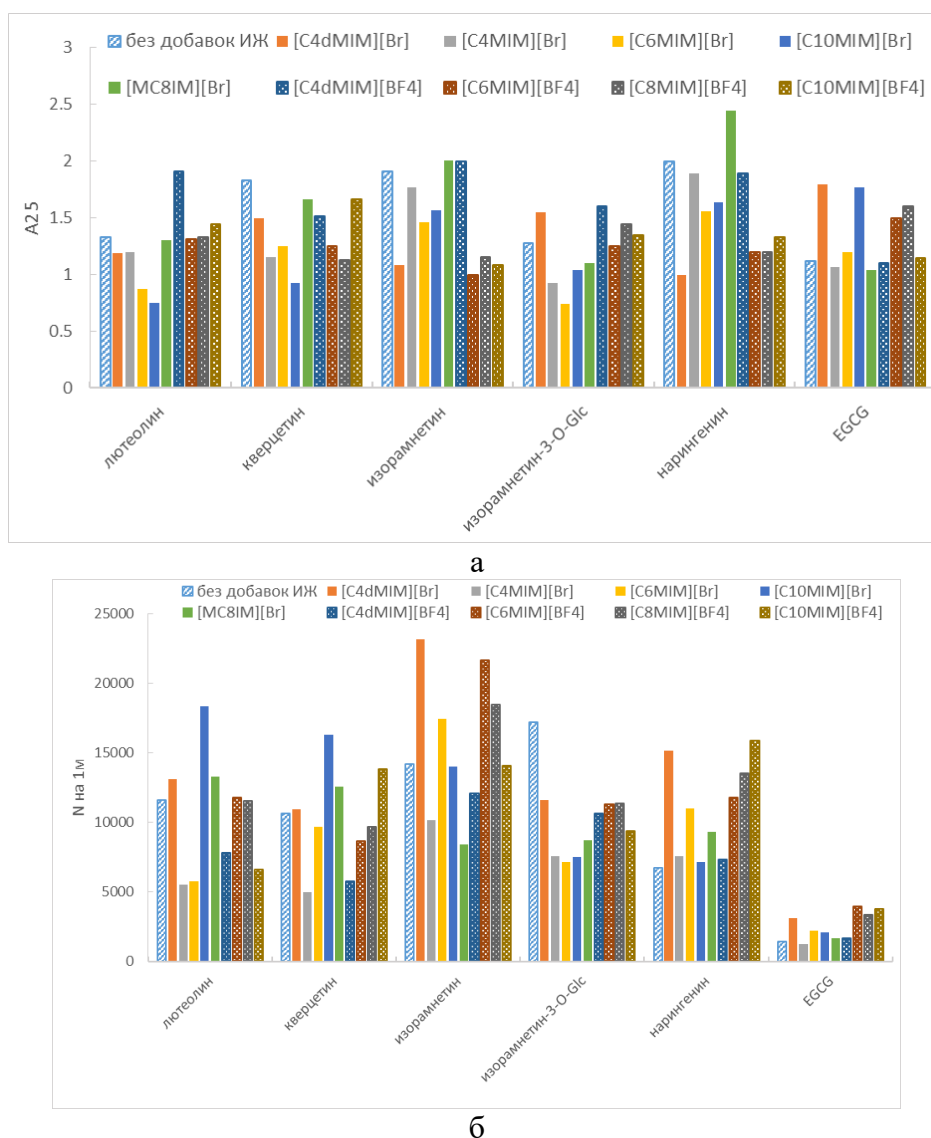


Рис. 3.10. Степень асимметрии хроматографических пиков (а) и число теоретических тарелок (б) флавоноидов в системах «SilC18 – водно-ацетонитрильный элюент – имидазолиевая ИЖ» (SilC18, CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Хроматографический анализ флавоноидов в отсутствии ТФУ в элюенте

Хроматографический анализ флавоноидов без подкисления водно-ацетонитрильного элюента также возможен. На хроматографической колонке Phenomenex Luna C18(2) была изучена сорбция смеси 4 флавоноидов ((+)-катехин гидрата, рутина, гесперидина, кверцетина) в системах с имидазолиевыми ИЖ без подкисления элюента трифторуксусной кислотой (ТФУ) [65].

Показано, что порядок элюирования флавоноидов не меняется в зависимости от природы используемой имидазолиевой ИЖ. С увеличением температуры удерживание закономерно уменьшается для всех сорбатов во всех исследуемых системах. Рассмотрим некоторые особенности сорбции флавоноидов, являющиеся общими для всех исследуемых хроматографических систем. Для изучаемых флавоноидов не наблюдается корреляции между

факторами удерживания и рассчитанными физико-химическими параметрами молекул сорбатов. На рис. 3.11 представлены диаграммы по факторам удерживания флавоноидов в исследуемых хроматографических системах без подкисления водно-ацетонитрильного элюента.

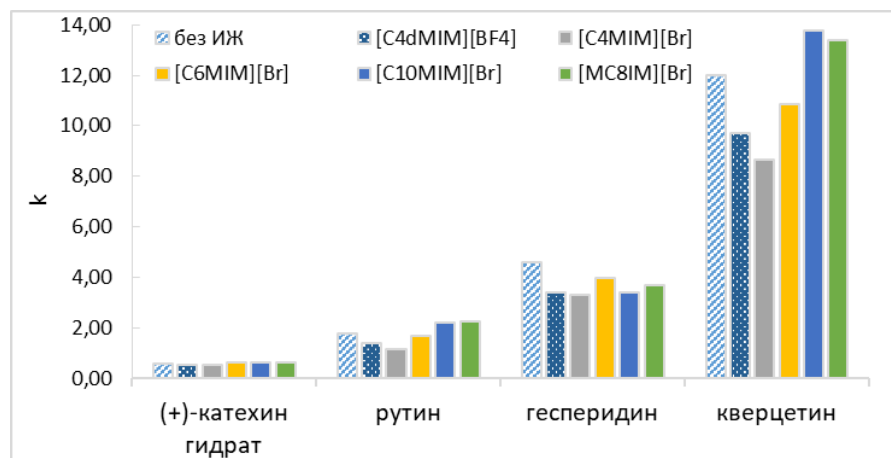


Рис. 3.11. Диаграммы факторов удерживания изучаемых флавоноидов в исследуемых хроматографических системах на SilC18 (SilC18, CH₃CN/H₂O – 20/80 об.%, без ТФУ, 35°C).

Отмечается, что в отсутствии ТФУ сорбция рассматриваемых флавоноидов в системе «SilC18 – водно-ацетонитрильный элюент – ИЖ» меньше, чем в системе с ТФУ. Это косвенно свидетельствует о конкурентной сорбции между флавоноидами и ИЖ на границе раздела фаз, а также об изменении гидрофобного эффекта водно-ацетонитрильного элюента ионами ИЖ в системах без подкисления водно-ацетонитрильного элюента.

Установлено, что добавление имидазольевых ИЖ по-разному влияет на сорбцию флавоноидов в зависимости от их строения и физико-химических свойств молекулы. Например, для сильнополярной молекулы гесперидина сорбция снижается при добавлении всех исследуемых имидазольевых ИЖ относительно фазы без добавок ИЖ. Вероятно, это связано с реализацией конкурентной сорбции между гесперидином и молекулами ИЖ на границе раздела фаз. ИЖ более склонны к модифицированию поверхности октадецилсиликагеля, поэтому происходит вытеснение гесперидина в объемную фазу элюента. Для менее полярных флавоноидов наблюдаются близкие закономерности сорбции в системах с различными по структуре имидазольевыми ИЖ. Показано, что в системе с ИЖ [C₁₀MIM][Br] и [MC₈IM][Br] их сорбция на SilC18 возрастает, по сравнению с элюентом, не содержащим ИЖ. Этот эффект можно объяснить с нескольких точек зрения. Во-первых, может реализовываться так называемый ион-парный механизм между молекулами флавоноидов и ИЖ [C₁₀MIM][Br] и [MC₈IM][Br]. Образуется достаточно гидрофобная ионная пара, склонная к сильным дисперсионным взаимодействиям с неполярным сорбентом. Другие ИЖ, содержащие более короткие углеводородные заместители, вероятно, не способны к образованию ионных пар. По-видимому, в этих системах реализуется

конкурентная сорбция между ИЖ и флавоноидами на межфазной границе, что приводит к снижению факторов удерживания последних, по сравнению с системой без добавок ИЖ.

Во-вторых, достаточно гидрофобные ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ и $[MC_8IM][Br]$, сорбируясь на октадецилсиликагеле, модифицируют его, и возникает взаимодействие между положительным зарядом в имидазольном кольце и ароматическими фрагментами флавоноидов, а также частично диссоциированными гидроксильными группами. Таким образом, реализуется ионнообменный механизм удерживания молекул, приводящий к возрастанию факторов удерживания. ИЖ, содержащие короткие углеводородные заместители, вероятно, в меньшей степени способны к модифицированию поверхности октадецилсиликагеля. В системах с такими ИЖ, по-видимому, реализуется конкурентная сорбция их с молекулами флавоноидов на межфазной границе.

В-третьих, ИЖ, являясь по сути солями, могут изменять ионную силу водно-ацетонитрильного элюента и таким образом влиять на структурированность сетки водородных связей элюента. Это, в свою очередь, может привести к усилению или ослаблению гидрофобного эффекта при сорбции флавоноидов из полярного водно-ацетонитрильного элюента. Вероятно, более гидрофобные ИЖ с длинными углеводородными заместителями в имидазольном кольце ($[C_{10}MIM][Br]$ и $[MC_8IM][Br]$) обладают большим космотропным эффектом, структурируя сетку водородных связей водно-органического элюента. Влияние гидрофобного эффекта усиливается, и происходит более интенсивное выталкивание молекул флавоноидов в слой октадецилсиликагеля. В системах с другими ИЖ влияние гидрофобного эффекта несколько снижается, относительно системы без ИЖ.

При сравнении факторов удерживания рутина и кверцетина для большинства хроматографических систем выявлено, что их сорбция увеличивается при увеличении фактора гидрофобности бромидных имидазолиевых ИЖ, содержащихся в элюенте: $[C_4MIM][Br] < [C_6MIM][Br] < [MC_8IM][Br] < [C_{10}MIM][Br]$. Для катехина наблюдаются близкие значения факторов удерживания для всех систем, но аналогичная тенденция также прослеживается. Для высокополярной молекулы гесперидина эта закономерность нарушается из-за высокой склонности этого сорбата к сильным специфическим взаимодействиям с компонентами водно-ацетонитрильного элюента. В системе с ИЖ $[C_4dMIM][BF_4]$ факторы удерживания флавоноидов выше, чем в системе с ИЖ $[C_4MIM][Br]$, и в некоторых случаях сопоставимы с системой, содержащей ИЖ $[C_6MIM][Br]$.

На рис. 3.12 представлены хроматограммы смеси флавоноидов в изучаемых системах.

Показано, что во всех рассматриваемых хроматографических системах одновременное разделение четырех флавоноидов удовлетворительное. Для оценки влияния ИЖ на эффективность процесса было рассчитано число теоретических тарелок для каждого

исследуемого флавоноида. Сравнительная диаграмма по числу теоретических тарелок в изучаемых системах представлена на рис. 3.13.

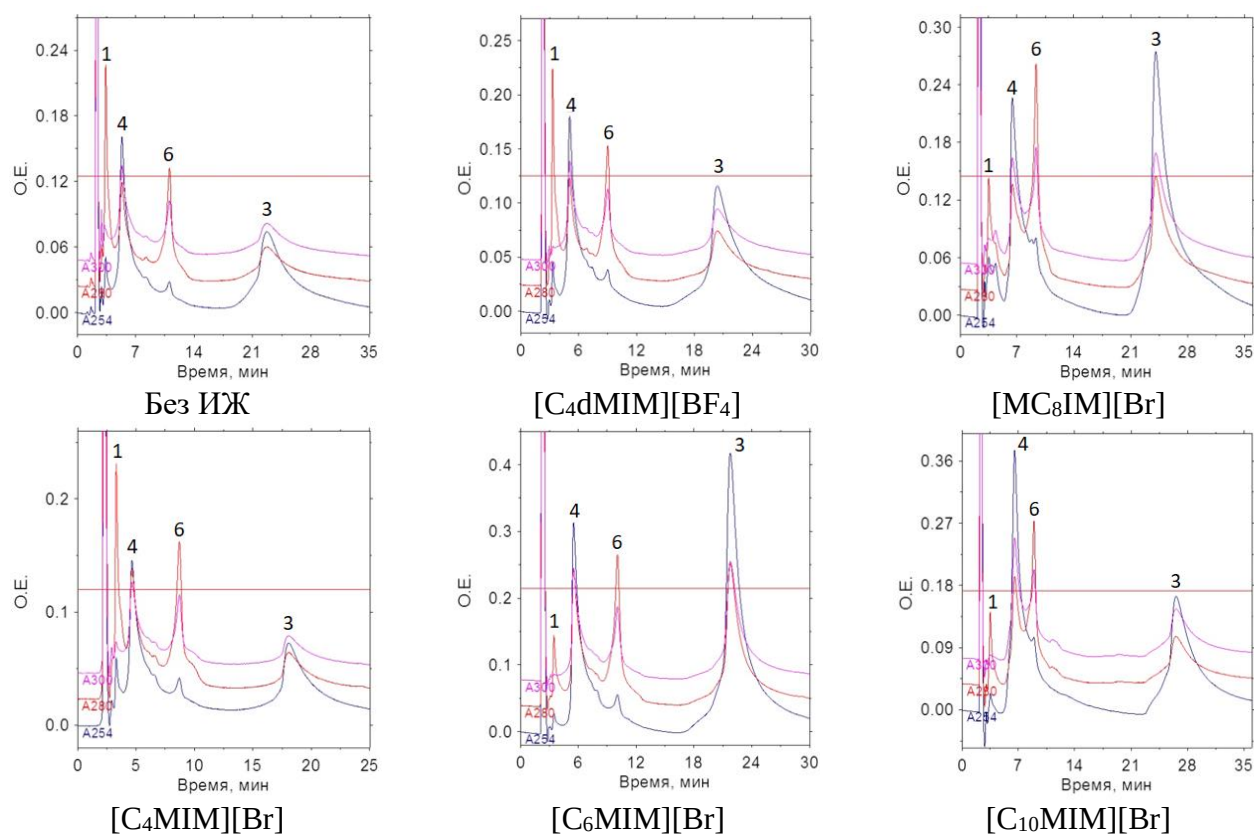


Рис. 3.12. Хромограммы смеси флавоноидов на SilC18
(CH₃CN/H₂O – 20/80 об.%, без ТФУ, 45°C).

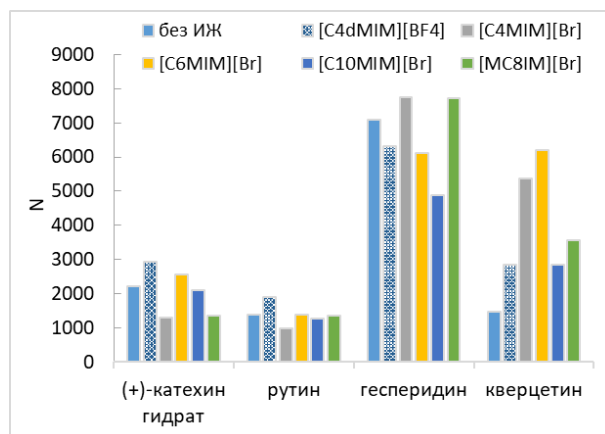


Рис. 3.13. Диаграмма по величинам числа теоретических тарелок для флавоноидов в исследуемых хроматографических системах на SilC18
(CH₃CN/H₂O – 20/80 об.%, без ТФУ, 45°C).

Показано неоднозначное влияние имидазолиевых ИЖ на эффективность процесса: для каждого сорбата эффект от добавления ИЖ различный. Например, для кверцетина наблюдается увеличение числа теоретических тарелок и, соответственно, его хроматографических пик становится более узким. Для других флавоноидов также существуют системы с ИЖ, в которых

эффективность повышается. Однако выбрать одну систему с имидазольевой ИЖ, где эффективность процесса повышается для всех четырех флавоноидов, не представляется возможным. Хроматографическая система с ИЖ $[C_4dMIM][BF_4]$ позволяет повысить эффективность для трех исследуемых флавоноидов – катехина, рутина и кверцетина.

Влияние имидазольевых ИЖ на термодинамику сорбции в водно-ацетонитрильных системах

Для изучения особенностей сорбции флавоноидов были проанализированы термодинамические характеристики, полученные на основании температурных зависимостей фактора удерживания. Полученные линейные зависимости характеризуются высокими коэффициентами детерминации ($R^2 > 0.97$). Значения полученных термодинамических параметров сорбции флавоноидов из водно-ацетонитрильных растворов на SilC18 приведены в табл. П4 и рис. 3.14.

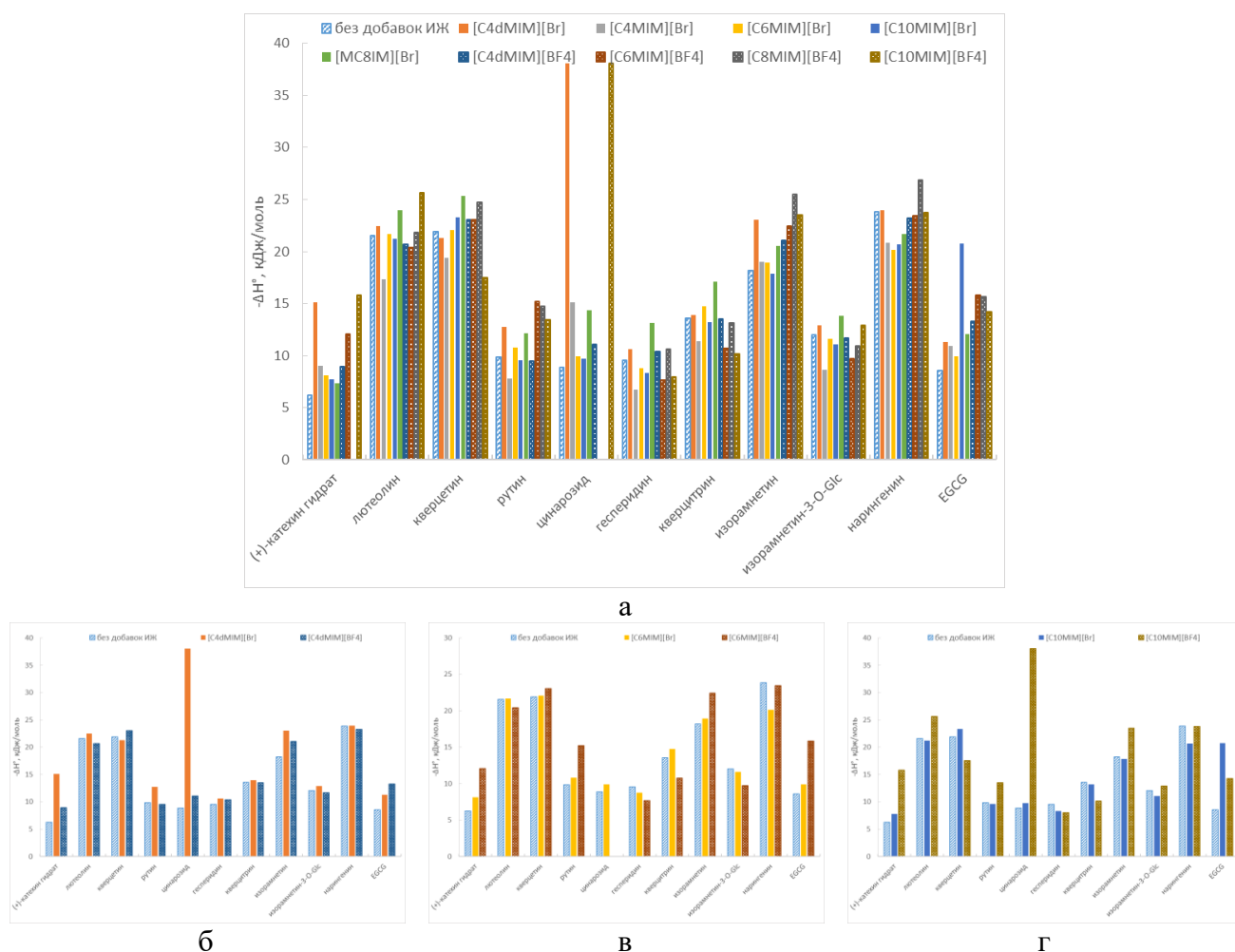


Рис. 3.14. Диаграммы по величинам энтальпии сорбции флавоноидов в системах с ИЖ различной природы и структуры на SilC18: общая (а), сравнение между соответствующими бромидными и тетрафторборатными ИЖ (б, в, г) (SilC18, CH_3CN/H_2O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35÷55°C).

Установлено, что во всех рассматриваемых системах значения энтальпии сорбции агликонов флавоноидов выше, чем гликозидов флавоноидов, являющихся более объемными молекулами. Непланарные агликоны (катехин и EGCG) имеют меньшие значения термодинамических параметров, сопоставимые с гликозидами флавоноидов. Вероятно, у плоских молекул агликонов флавоноидов площадь контакта с поверхностью сорбента выше, чем у конформационно подвижных молекул, следовательно, энтальпия сорбции для таких соединений становится более отрицательной.

Однозначного влияния природы и структуры ИЖ на изменение термодинамических характеристик сорбции флавоноидов на октадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильных растворов не выявлено (рис. 3.14). Установлено, что большинство агликонов флавоноидов (лютеолин, кверцетин, нарингенин, EGCG и (+)-катехин гидрат) имеют более высокие значения энтальпии сорбции в системах с тетрафторборатными ИЖ по сравнению с бромидными ИЖ. Для агликонов флавоноидов закономерности обратные.

При использовании систем с ИЖ, имеющих дополнительную метильную группу в катионе имидазолия ($[C_4dMIM][Br]$ и $[C_4dMIM][BF_4]$), строгих закономерностей в изменении термодинамических характеристик сорбции флавоноидов на SilC18 не наблюдается, также как и при рассмотрении влияния длины алкильного заместителя на изменение термодинамических параметров. Однако отмечено, что значения энтальпии сорбции большинства агликонов и гликозидов флавоноидов ниже в системах с ИЖ $[C_4MIM][Br]$, что объясняется хаотропным эффектом ионов этой ИЖ, деструктурирующих водно-ацетонитрильный элюент и значительно снижающих гидрофобный эффект.

Энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости флавоноидов в водно-ацетонитрильных системах

Термодинамические характеристики, определяющие процесс перехода сорбатов из элюента в слой сорбента в ОФ ВЭЖХ, можно выявить из компенсационных зависимостей между изменениями стандартных энтальпий и энтропий сорбции. В основном компенсационные зависимости наблюдаются для групп сорбатов, склонных к одному типу межмолекулярных взаимодействий. Например, в ОФ ВЭЖХ это дисперсионные взаимодействия с неполярным сорбентом или процесс вытеснения их на границу раздела фаз сильно структурированным водно-ацетонитрильным элюентом. Добавление в водно-ацетонитрильный элюент ИЖ может привести к дополнительным специфическим межмолекулярным взаимодействиям сорбатов с компонентами системы. На рис. 3.15 показаны зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей процесса сорбции исследуемых сорбатов на октадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильных элюентов, не содержащих и содержащих ИЖ.

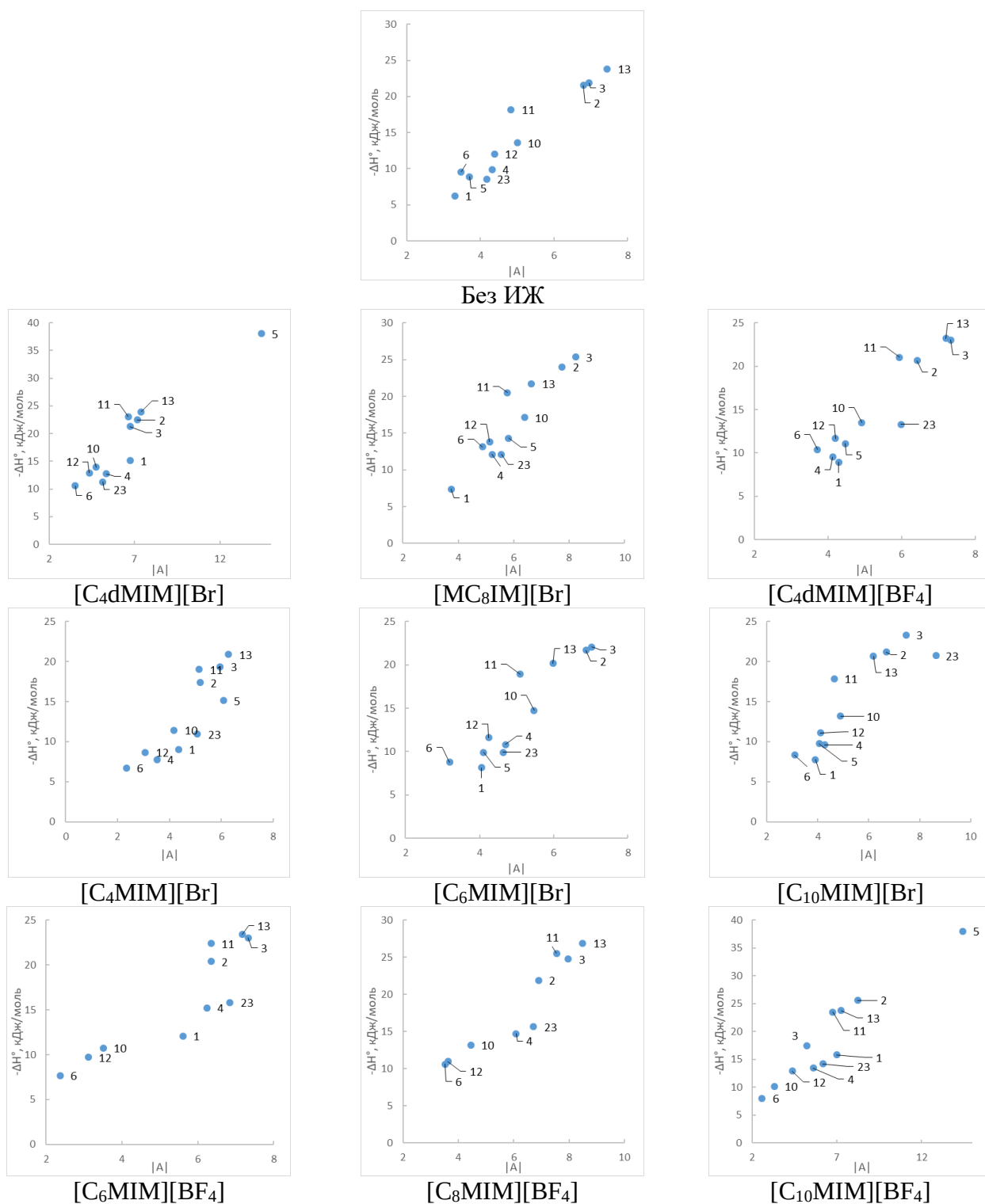


Рис. 3.15. Компенсационные зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей процесса сорбции флавоноидов на октадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильных элюентов, не содержащих и содержащих ИЖ (SilC18, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35÷55°C).

Для большинства сорбатов значения энтальпий лежат в диапазоне от 7 до 22 кДж/моль во всех рассматриваемых системах.

Для флавоноидов прослеживается термодинамическая компенсация процесса их перехода из водно-ацетонитрильного элюента в слой октадецилсиликагеля практически для всех систем с ИЖ и без ИЖ. Наиболее ярко она выражается для систем с ИЖ, имеющими длинные

углеводородные заместители. Агликоны флавоноидов характеризуются повышенными термодинамическими характеристиками во всех системах. Таким образом, при введении в водно-ацетонитрильный раствор ИЖ, механизм сорбции не меняется относительно системы без ИЖ. По-видимому, наблюдается лишь изменение количественной составляющей гидрофобного эффекта и изменение интенсивности выталкивания гидрофобных молекул флавоноидов на границу раздела фаз. Именно этот механизм сорбции и характерен для ОФ ВЭЖХ.

3.1.2. Водно-метанольные системы

Влияние имидазольевых ИЖ на сорбцию флавоноидов на октадецилсиликагеле из водно-метанольного элюента

На рис. 3.16 представлены сравнительные диаграммы по факторам удерживания флавоноидов на октадецилсиликагеле из водно-метанольных систем с бромидными имидазольевыми ИЖ различной степени гидрофобности. Значения факторов удерживания флавоноидов на SilC18 из водно-метанольных растворов приведены в табл. П5.

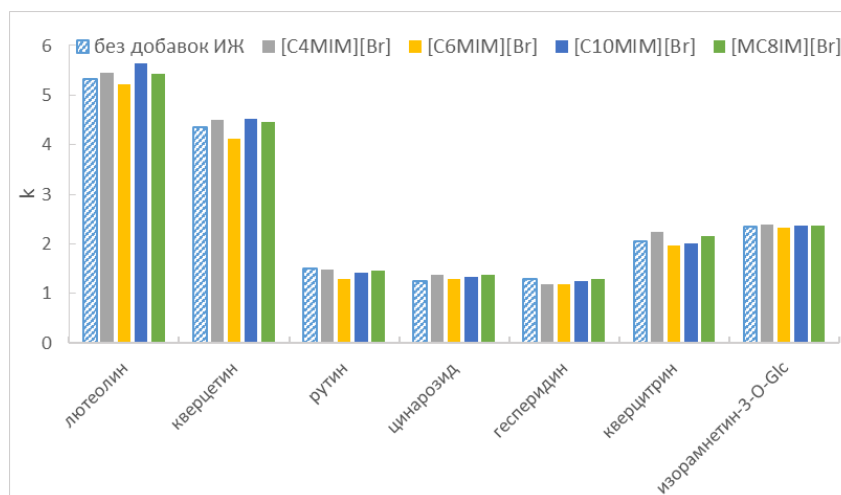


Рис. 3.16. Диаграмма по факторам удерживания флавоноидов на SilC18 с бромидными ИЖ (SilC18, CH₃OH/H₂O – 45/55 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

В отличие от водно-ацетонитрильных систем, в водно-метанольных системах не наблюдается монотонной закономерности изменения удерживания в зависимости от длины углеводородного заместителя в катионе ИЖ. Установлено, что время удерживания исследуемых флавоноидов в водно-метанольных системах с добавками бромидных ИЖ и без добавок ИЖ сопоставимо. Для агликонов флавоноидов наблюдается увеличение удерживания в системах с ИЖ [C₄MIM][Br], [C₁₀MIM][Br], [MC₈IM][Br] и значительное уменьшение в системе с ИЖ [C₆MIM][Br] относительно фазы без добавок ИЖ. Агликоны флавоноидов также имеют наименьшее время удерживание в водно-метанольной системе с ИЖ [C₆MIM][Br]; при добавлении остальных бромидных ИЖ время анализа агликонов флавоноидов сопоставимо с фазой без добавок ИЖ.

Поскольку метанол обладает меньшей элюирующей силой по сравнению с ацетонитрилом, то в водно-метанольных системах наблюдается большая разница в удерживании близких по структуре флавоноидов, например, лютеолина и кверцетина.

Сорбционные полуэмпирические модели удерживания в системе с водно-метанольным элюентом

Для большинства исследуемых флавоноидов были получены линейные концентрационные зависимости с удовлетворительными коэффициентами детерминации в исследуемом диапазоне содержания метанола (30÷55 об.%,). На рис. 3.17 представлены сравнительные диаграммы по угловым коэффициентам в некоторых исследуемых системах.

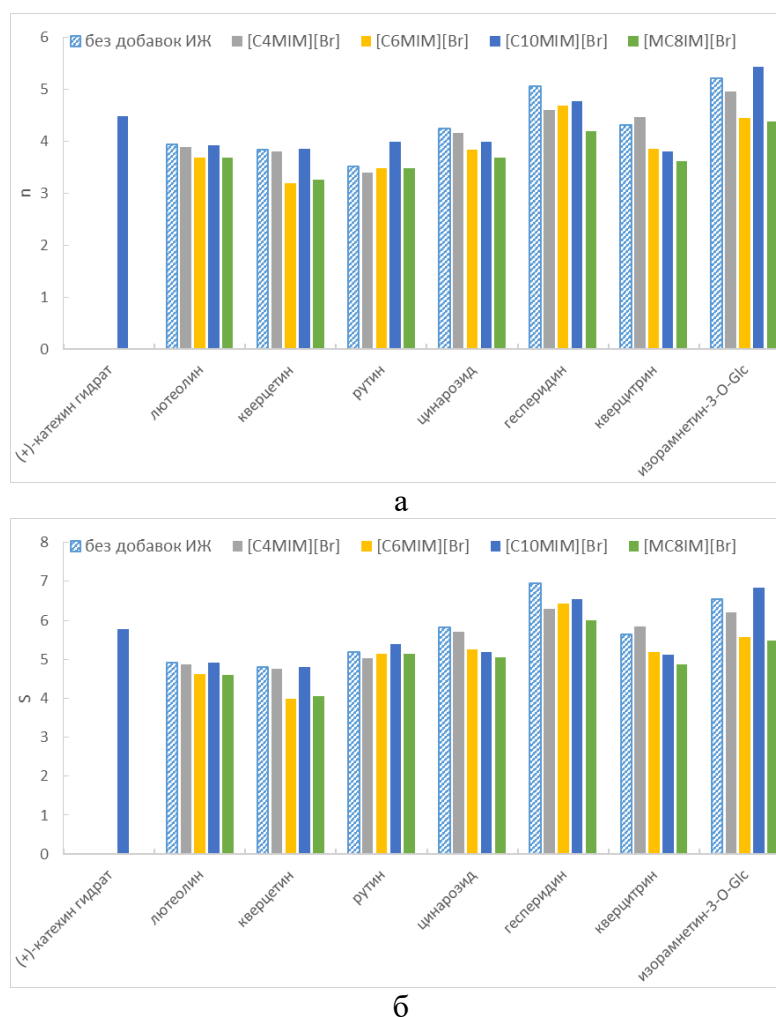


Рис. 3.17. Угловые коэффициенты для флавоноидов, полученные по моделям Снайдер-Сочевинского (а) и Сочевинского-Вахтмейстера (б), для различных систем с ИЖ (SilC18, содержание метанола – 30÷55 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Установлено, что угловые коэффициенты для флавоноидов незначительно изменяются от добавления ИЖ в водно-метанольный элюент без каких-либо явных закономерностей. При этом некоторые сильнополярные соединения сорбируются на октадецилсиликагеле из водно-метанольных растворов не во всех рассматриваемых системах (например, катехин).

3.2. Сорбция ароматических кислот на SilC18

Влияние структуры ароматических кислот на их сорбцию на модифицированных кремнеземных сорбентах (взаимосвязь «структура – сорбция»)

На рис. 3.18. приведена сравнительная диаграмма по факторам удерживания исследуемых ароматических кислот в порядке их возрастания на SilC18. Значения факторов удерживания ароматических кислот на SilC18, приведены в табл. П2.

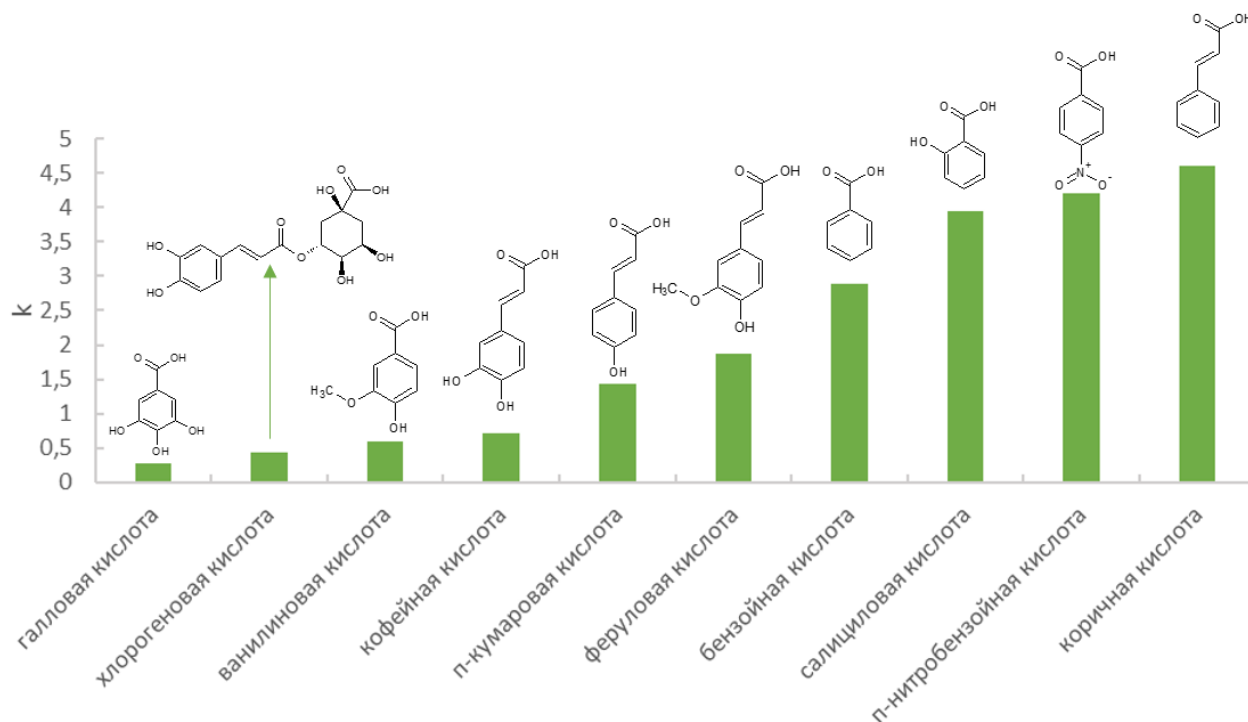


Рис. 3.18. Факторы удерживания ароматических кислот на октадецилсиликагеле SilC18

(SilC18, CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Кислоты склонны к диссоциации в водных растворах, поэтому их анализ в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ проводят в присутствии добавок в подвижную фазу, например, буферных растворов, других кислот и доводят pH вплоть до значения 2 и меньше, что приводит к износу кремнеземных сорбентов. Для решения этих проблем в настоящее время в качестве добавок в элюент также используют ИЖ различной природы и структуры.

Изучена сорбция производных бензойной и коричной кислот. Коричная кислота имеет двойную связь между бензольным кольцом и карбоксильной группой, в то время как бензойная кислота не содержит такой связи и карбоксильная группа в ней непосредственно связана с ароматическим фрагментом. Показано, что производные бензойной кислоты удерживаются на октадецилсиликагеле SilC18 слабее, чем соответствующие производные коричной кислоты. Это прослеживается для пар сорбатов №№ 9 и 21 (бензойная кислота и коричная кислоты) и №№ 8 и 20 (ванилиновая кислота и феруловая кислота), имеющих одинаковые заместители в бензольном кольце. Например, сорбция более полярной феруловой кислоты выше, чем у ванилиновой

кислоты. Вероятно, это связано с наличием у феруловой кислоты дополнительного углеводородного фрагмента и наличием сопряженных связей в ее структуре.

Природа и расположение заместителей у производных бензойной кислоты приводит как к увеличению, так и к уменьшению сорбции исследуемых кислот относительно бензойной кислоты (сорбат № 9). Так, наименее сорбируемой среди бензойных кислот является сильнополярная галловая кислота (сорбат № 7), в составе которой есть три гидроксильные группы. По-видимому, эта кислота склонна к специфическим взаимодействиям с компонентами водно-органического элюента. В салициловой кислоте (сорбат № 15) возможно образование внутримолекулярной водородной связи, что препятствует диссоциации этой кислоты в водно-органическом растворе и приводит к увеличению ее сорбции относительно бензойной кислоты. Нитропроизводное (сорбат № 19) характеризуется небольшим значением дипольного момента по сравнению с другими исследуемыми ароматическими кислотами, при этом его фактор удерживания сопоставим с факторами удерживания гораздо более полярных сорбатов.

Появление дополнительных заместителей в структуре коричной кислоты приводит к уменьшению сорбции исследуемых ароматических кислот относительно коричной кислоты (сорбат № 21) в отличие от бензойных кислот. В ряду коричная кислота – п-кумаровая кислота – кофейная кислота (сорбаты №№ 21, 22, 16 соответственно) увеличивается число гидроксильных групп, связанных с ароматическим кольцом, что приводит к увеличению полярности этих кислот, а следовательно, к уменьшению их сорбции на октадецилсиликагеле SilC18, что согласуется с основными закономерностями, действующими в ОФ ВЭЖХ. Достаточно полярная хлорогеновая кислота (сорбат № 17) обладает наименьшей сорбцией среди рассматриваемых производных коричной кислоты. Это объясняется тем, что хлорогеновая кислота является сложным эфиром кофейной кислоты и имеет в своем составе объемный достаточно полярный заместитель, способный интенсивно взаимодействовать с компонентами полярного элюента.

Сорбция большинства ароматических кислот удовлетворительно коррелирует с их полярностью (рис. 3.19б). Наблюдаются некоторые исключения, связанные с наличием в молекулах гидрофобных групп. Например, феруловая кислота (сорбат №8) сорбируется на SilC18 гораздо сильнее кофейной кислоты (сорбат №16). При этом дипольный момент у феруловой кислоты выше, чем у кофейной кислоты. В структуре феруловой кислоты содержится дополнительная метоксигруппа, что и приводит к усилению дисперсионных взаимодействий с неполярным сорбентом.

При рассмотрении зависимости между фактором удерживания и дипольным моментом (рис. 3.19а) наблюдается корреляция как для бензойных, так и для коричных кислот. При этом из корреляционной зависимости выбиваются соединения, содержащие метоксигруппу. Интересным является тот факт, что появление этой функциональной группы у феруловой кислоты (сорбат

№ 8, производное коричной кислоты) приводит к увеличению дипольного момента и росту удерживания относительно остальных родственных кислот, в то время как метоксигруппа в составе ванилиновой кислоты (сорбат № 20, производное бензойной кислоты), напротив, приводит к уменьшению сорбции в ряду бензойных кислот.

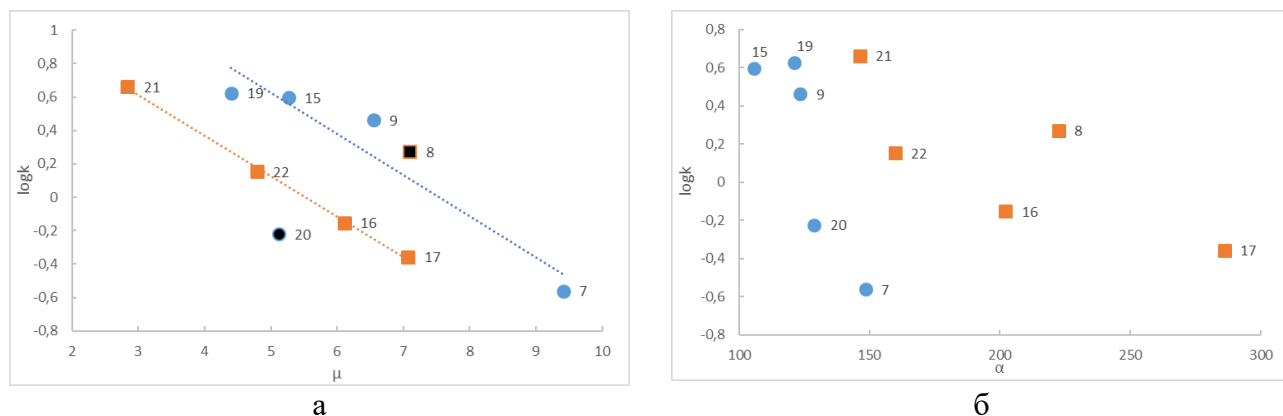
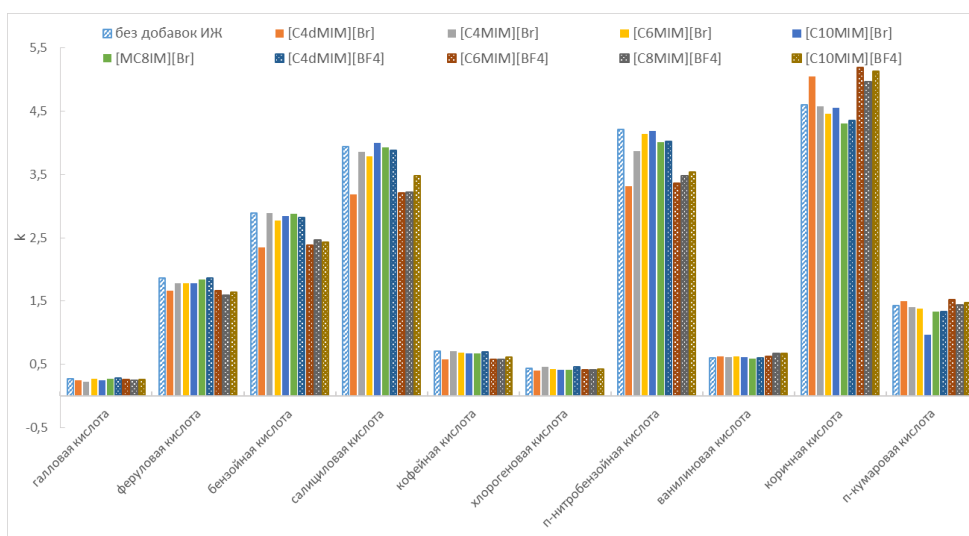


Рис. 3.19. Зависимость факторов удерживания ароматических кислот от их дипольных моментов (а) и поляризуемости (б) в системах без ИЖ на SilC18 (SilC18, CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

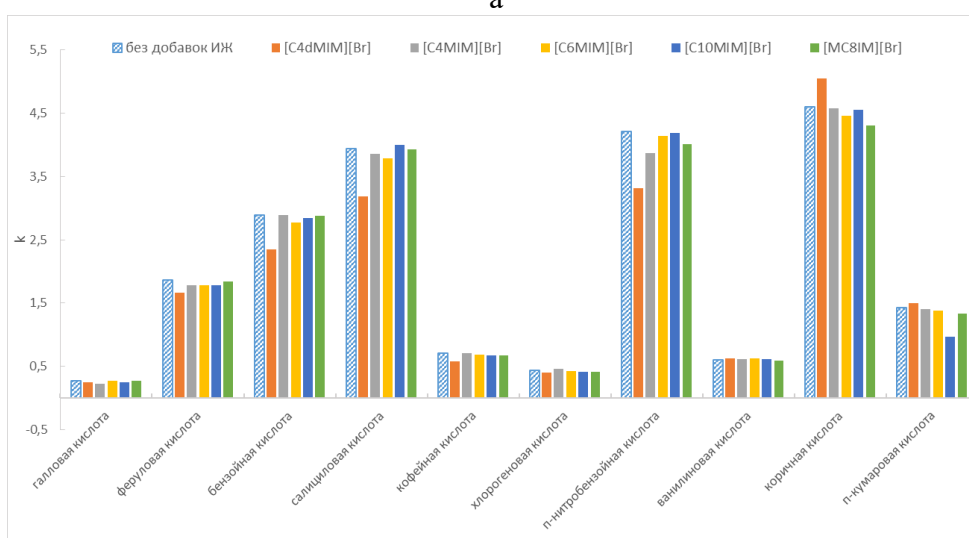
3.2.1. Водно-ацетонитрильные системы

На рис. 3.20 представлена сравнительная диаграмма по факторам удерживания ароматических кислот на октадецилсиликагеле в системах с бромидными имидазолиевыми ИЖ различной степени гидрофобности (табл. П2).

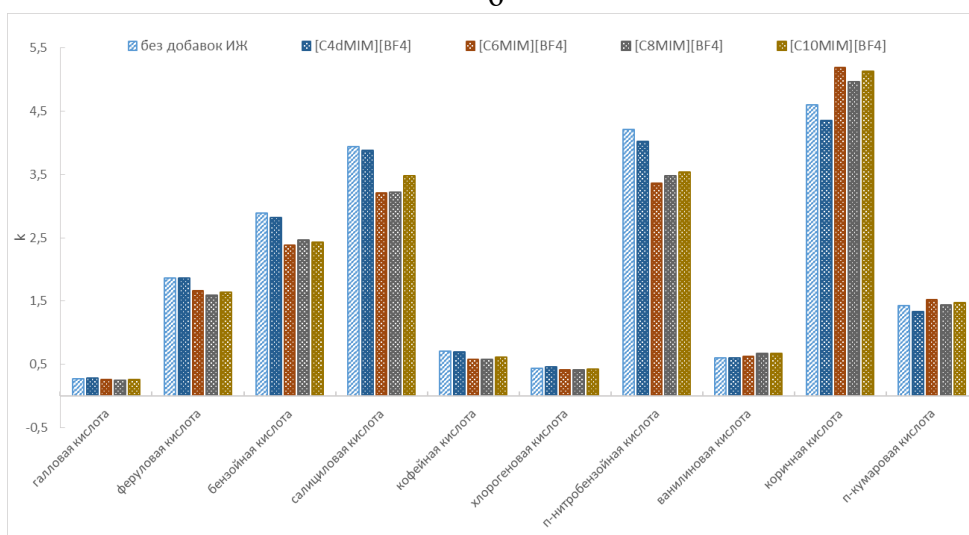
Влияние бромидных ИЖ на сорбцию ароматических кислот не выражено какими-либо закономерностями, но для большинства кислот сорбция на октадецилсиликагеле в системах с ИЖ снижается, либо сопоставима с системой без добавок ИЖ (рис. 3.20б). Для систем с тетрафторборатными ИЖ [C₈MIM][BF₄], [C₆MIM][BF₄] и [C₁₀MIM][BF₄] наблюдаются близкие закономерности: для большинства исследуемых ароматических кислот наблюдается уменьшение сорбции в системах с тетрафторборатными ИЖ относительно фазы без добавок ИЖ. Вероятно, это связано с конкурентной сорбцией на границе раздела фаз. Значительное снижение сорбции для большинства ароматических кислот наблюдается в системе с ИЖ, содержащей имидазольный катион с дополнительной метильной группой [C₄dMIM]⁺.



а



б



в

Рис.3.20. Диаграмма по факторам удерживания ароматических кислот на SiIc18 с бромидными ИЖ (б) и тетрафторборатными ИЖ (в) (SiIc18 , $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

В целом, из приведенной диаграммы видно, что на сорбцию ароматических кислот оказывает влияние как природа аниона, так и структура катиона добавляемой ИЖ. Например, в

системах с бромидными ИЖ, имеющих катион $[C_nMIM]^+$, сорбция выше, чем в системах с соответствующими тетрафторборатными ИЖ (рис. 3.21а и рис. 3.21б). Это связано с тем, что тетрафторборатный анион BF_4^- характеризуется более выраженным хаотропным эффектом, деструктурирующим водно-ацетонитрильный элюент, по сравнению с бромидным анионом Br^- [149]. Появление дополнительной метильной группы в структуре катиона $[C_nMIM]^+$ приводит к обратным закономерностям (рис. 3.21в), как и при сорбции флавоноидов из водно-ацетонитрильных элюентов на SilC18. Для большинства ароматических кислот прослеживается увеличение удерживания в системах с ИЖ в следующем ряду: $[C_4dMIM][Br] < [C_4MIM][Br] < [C_4dMIM][BF_4]$. Вероятно, это связано с более хаотропным эффектом катиона $[C_4dMIM]^+$, превалирующим над вкладом анионов в эти эффекты. Однако для некоторых соединений закономерности противоположные – коричневая и п-кумаровая кислоты. Этот эффект требует дополнительного осмысления и проведения дополнительных экспериментов.

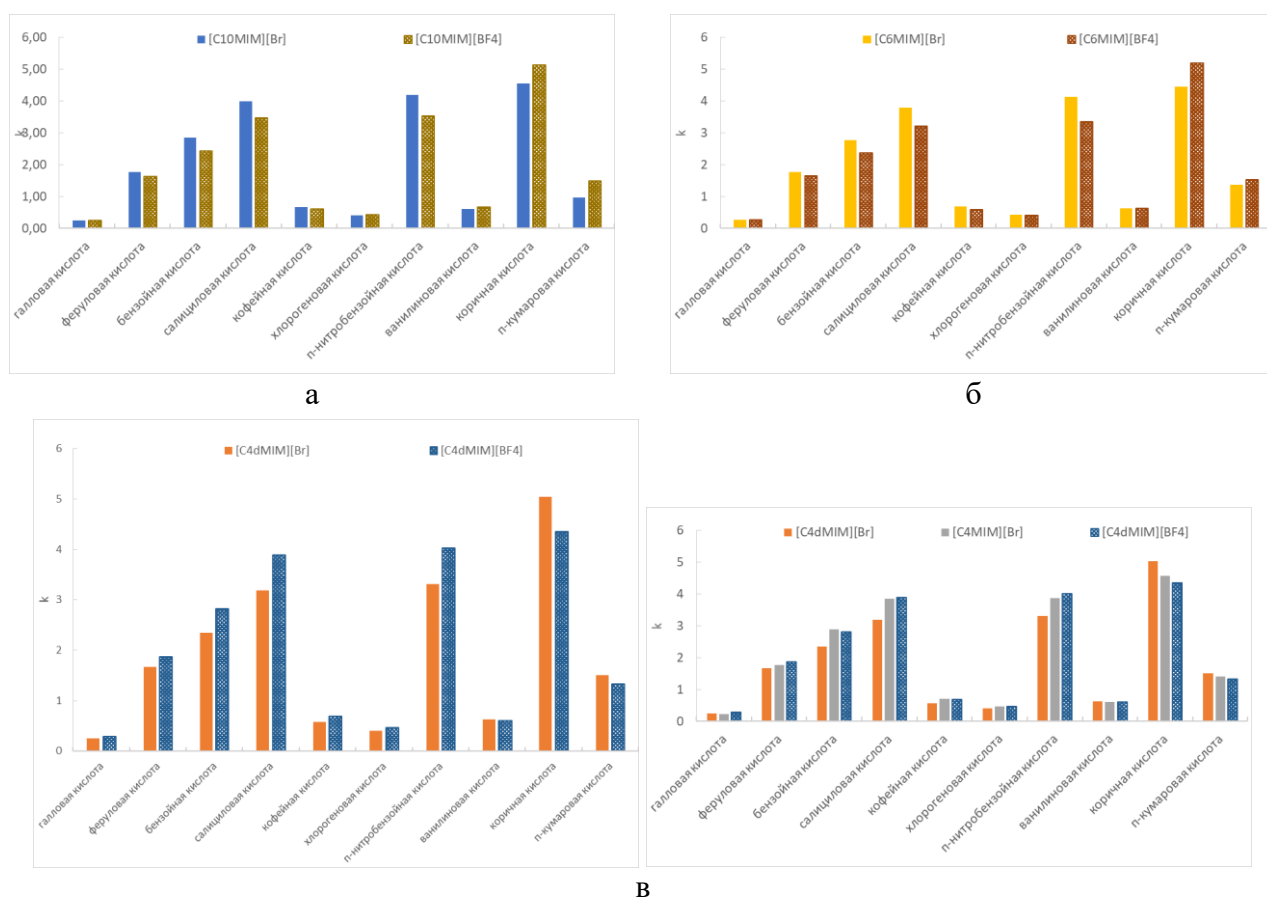


Рис. 3.21. Диаграммы по факторам удерживания ароматических кислот на SilC18 с ИЖ с различными анионами (SilC18, CH_3CN/H_2O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Влияние имидазолиевых ИЖ на эффективность хроматографических систем

На рис. 3.22 показана асимметрия хроматографических пиков (A_{25}) и число теоретических тарелок (N) для ароматических кислот в рассматриваемых системах.

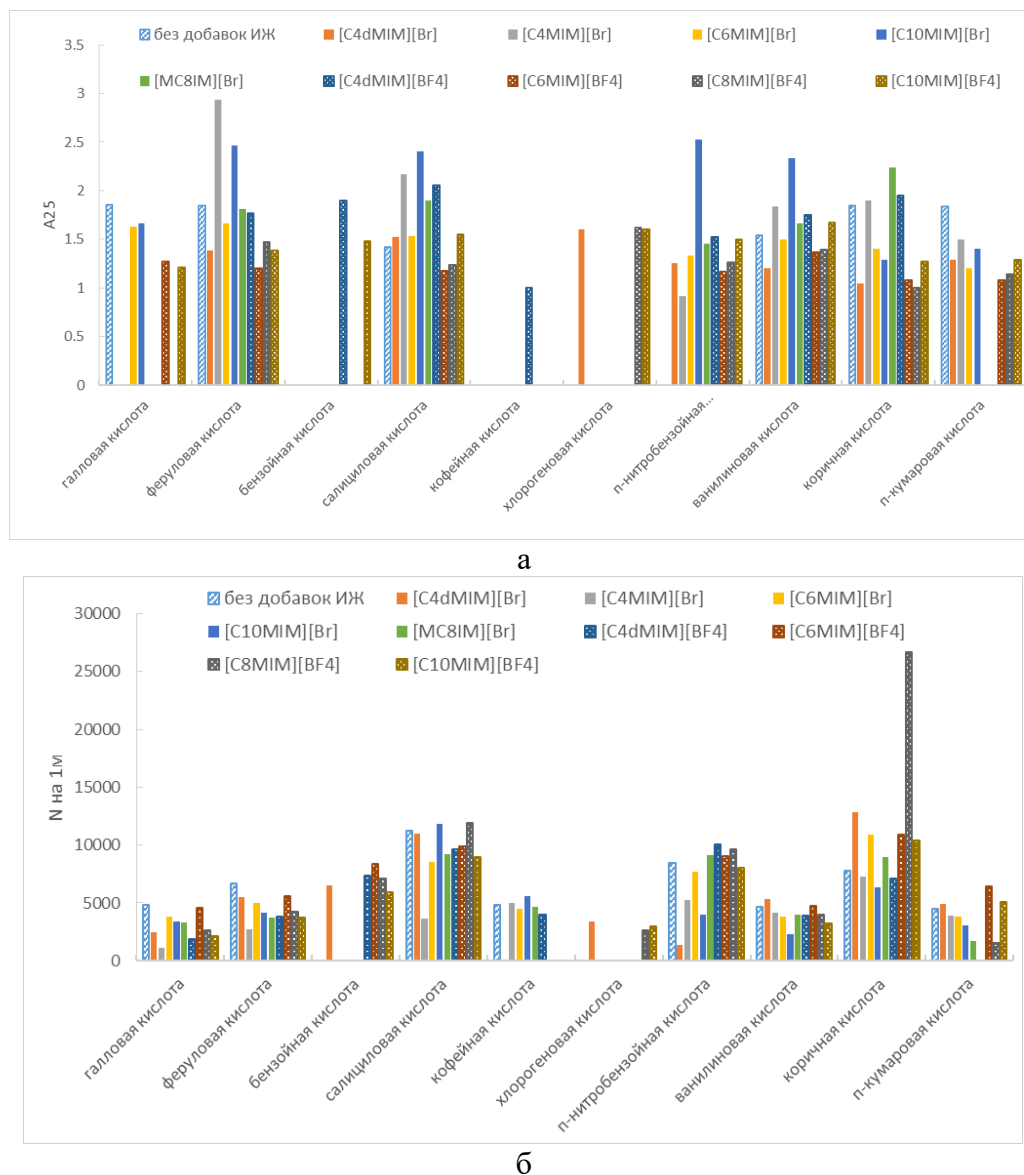


Рис. 3.22. Степень асимметрии хроматографических пиков (а) и число теоретических тарелок (б) ароматических кислот в системе «SiLC18 – водно-ацетонитрильный элюент – имидазолиевая ИЖ» (SiLC18, CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Показано, что ИЖ также неоднозначно влияют на эффективность и размытие хроматографических зон для ароматических кислот. Например, для феруловой и галловой кислот эффективность снижается во всех исследуемых системах с ИЖ, но симметричность пиков во многих системах улучшается. Для коричной, п-нитробензойной и п-кумаровой кислот эффективность возрастает во многих системах с ИЖ.

Влияние имидазолиевых ИЖ на термодинамику сорбции в водно-ацетонитрильных системах

Для изучения особенностей сорбции ароматических кислот были проанализированы термодинамические характеристики, полученные на основании температурных зависимостей

фактора удерживания. Полученные зависимости характеризуются удовлетворительными коэффициентами детерминации ($R^2 > 0.96$).

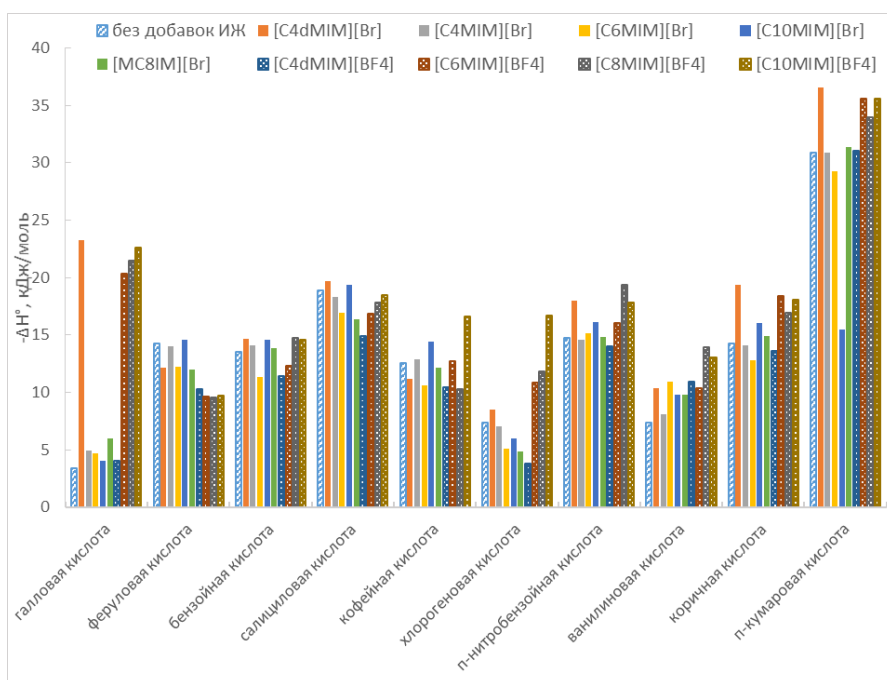


Рис. 3.23. Диаграмма по величинам энтальпии сорбции ароматических кислот в системах с ИЖ различной природы и структуры на SilC18 (SilC18, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, $35 \div 55^\circ\text{C}$).

Добавление ИЖ в водно-ацетонитрильные элюенты приводит как к увеличению, так и к уменьшению энтальпии сорбции ароматических кислот на октадецилсиликагеле относительно фазы без добавок ИЖ.

Наиболее чувствительной к наличию ИЖ в элюенте оказалась сильнополярная галловая кислота: для нее наиболее заметен эффект влияния природы и структуры добавляемых ИЖ. Системы с бромидными ИЖ характеризуются меньшими значениями термодинамических параметров по сравнению с тетрафторборатными ИЖ при одинаковой структуре катиона $[\text{C}_n\text{MIM}]^+$ ($[\text{C}_n\text{MIM}][\text{Br}] < [\text{C}_n\text{MIM}][\text{BF}_4]$). Появление дополнительной метильной группы в структуре ИЖ $[\text{C}_4\text{dMIM}]^+$ приводит к обратным закономерностям ($[\text{C}_4\text{dMIM}][\text{Br}] > [\text{C}_4\text{dMIM}][\text{BF}_4]$).

Следует отметить, что, при рассмотрении влияния природы и структуры ИЖ на факторы удерживания ароматических кислот на SilC18 были отмечены схожие тенденции.

Энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости в водно-ацетонитрильных системах

На рис. 3.24 показаны зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей процесса сорбции исследуемых сорбатов на октадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильных элюентов, не содержащих и содержащих ИЖ.

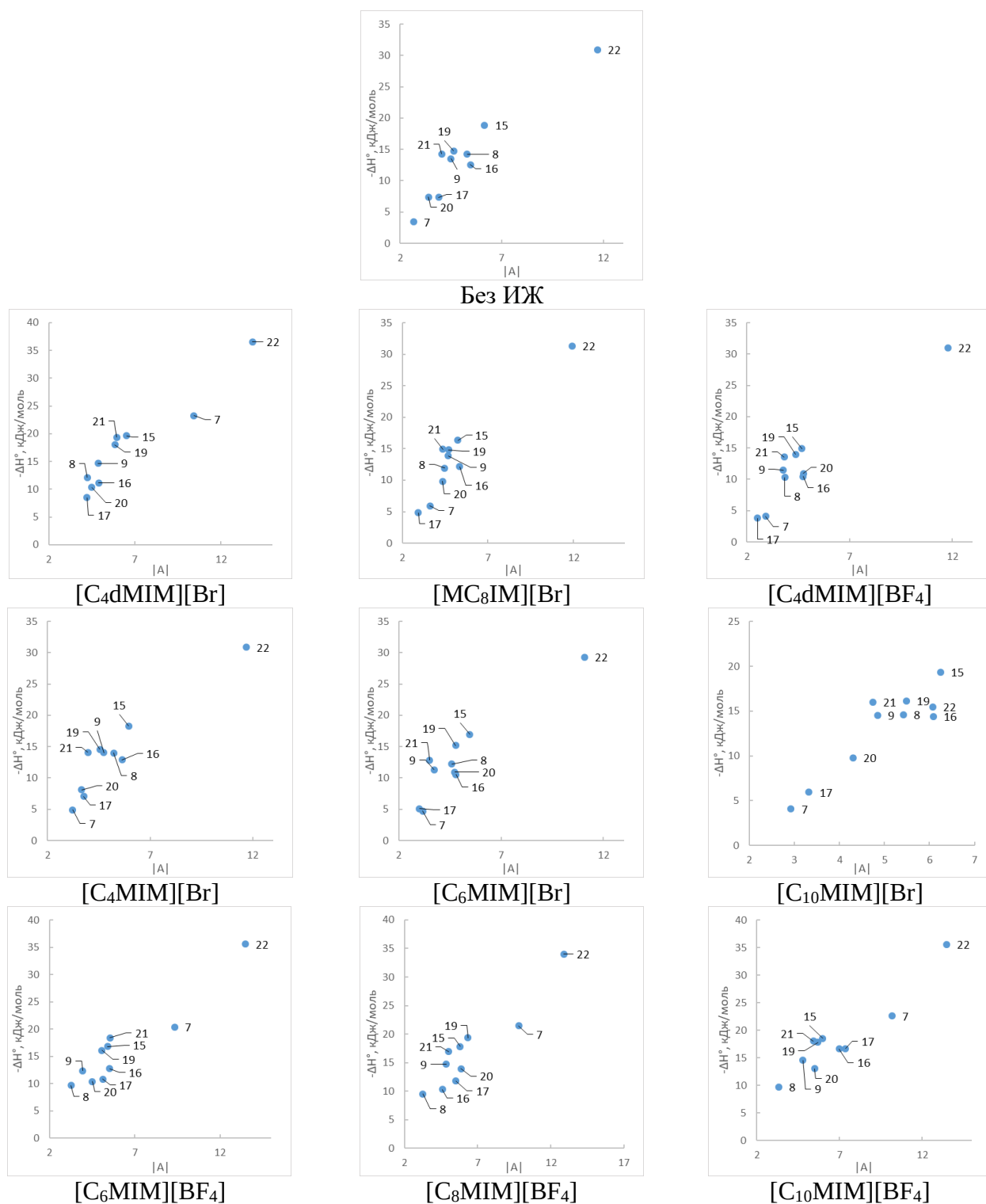


Рис. 3.24. Компенсационные зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей процесса сорбции ароматических кислот на октадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильных элюентов, не содержащих и содержащих ИЖ
(SilC18, CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35÷55°C).

Значения энтальпий сорбции большинства ароматических кислот лежат в том же диапазоне, что и флавоноидов (от 7 до 22 кДж/моль) во всех рассматриваемых системах. Тем не менее, для ароматических кислот термодинамическая компенсация прослеживается гораздо слабее флавоноидов. Также anomalно себя ведет п-кумаровая кислота, характеризующаяся

высокими значениями энтальпии практически во всех системах – порядка 30 кДж/моль. Для объяснения этого факта требуются дополнительные исследования. Для некоторых кислот, например, в системах с объемными гидрофобными ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ и $[C_{10}MIM][BF_4]$, прослеживаются зависимости близкие к изоэнтальпийным.

3.2.2. Водно-метанольные системы

Влияние имидазольевых ИЖ на сорбцию ароматических кислот на октадецилсиликагеле из водно-метанольного элюента

Работа с водно-метанольными фазами на октадецилсиликагеле с добавлением тетрафторатных ИЖ выявила нестабильность времен удерживания и давления в подобных хроматографических системах. Вероятно, что тетрафторборатный ион подвергался гидролизу или каким-либо другим процессам. Исключением явилась ИЖ $[C_4dMIM][BF_4]$. На рис. 3.25 представлены сравнительные диаграммы по факторам удерживания ароматических кислот на октадецилсиликагеле в различных системах с ИЖ (значения факторов удерживания приведены в табл. П5).

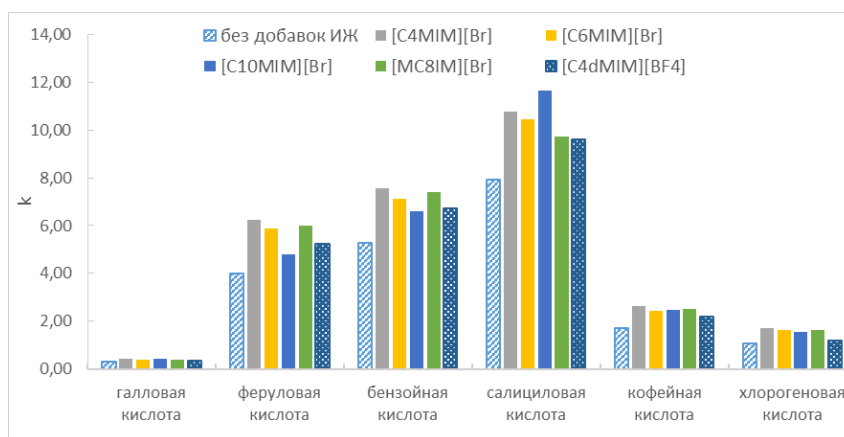


Рис. 3.25. Диаграмма по факторам удерживания ароматических кислот на SilC18 с некоторыми ИЖ (CH_3OH/H_2O – 30/70 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Установлено, что введение в водно-метанольный элюент ИЖ привело к значительному увеличению сорбции ароматических кислот, по сравнению с системой без ИЖ. Зависимость противоположная наблюдаемой в системе с водно-ацетонитрильным элюентом. Наблюдается тенденция к уменьшению сорбции кислот 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). Механизм ион-парной хроматографии в этом случае маловероятен, так как склонность к образованию ионных пар выше у более гидрофобных ИЖ с длинными углеводородными заместителями. Можно предположить, что механизм удерживания в водно-метанольных системах связан с конкурентной сорбцией между молекулами кислот и ИЖ. Более гидрофобные ИЖ, например $[C_{10}MIM][Br]$, будут выигрывать конкуренцию за

активные центры сорбента у молекул кислот, что приведет к снижению сорбции сорбатов, по сравнению с системами с менее гидрофобными ИЖ. Вероятно, в водно-метанольных системах на SilC18 эти ИЖ сильно структурируют водородные связи, но тенденция обратная водно-ацетонитрильным системам: катион $[C_{10}MIM]^+$ является более хаотропным, а $[C_4MIM]^+$ – более космоотропным. Однако снижение удерживания относительно системы без ИЖ при таком механизме действия не совсем понятно. Это требует проведение дальнейших исследований.

Сорбционные полуэмпирические модели удерживания в системе с водно-метанольным элюентом

На рис. 3.26 приведена сравнительная диаграмма по угловым коэффициентам ароматических кислот на SilC18 в водно-метанольных системах с различными ИЖ (диапазон содержание метанола – 30÷55 об.%,).

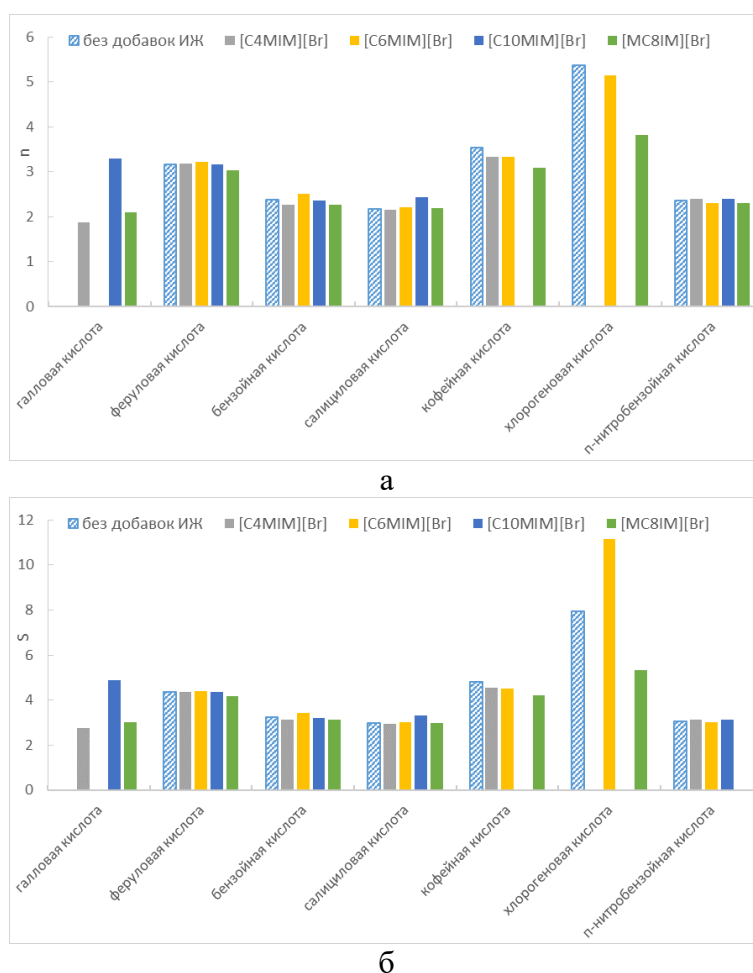


Рис. 3.26. Угловые коэффициенты для ароматических кислот, полученные по моделям Снайдера-Сочевинского (а) и Сочевинского-Вахтмейстера (б), для различных систем с ИЖ (SilC18, содержание метанола – 30÷55 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Установлено, что угловые коэффициенты для ароматических кислот незначительно изменяются от добавления ИЖ в водно-метанольный элюент без каких-либо явных закономерностей. При этом некоторые сильнополярные соединения сорбируются на

октадецилсиликагеле не во всех рассматриваемых системах (например, галловая кислота, хлорогеновая кислота) в отличие от водно-ацетонитрильных систем.

Влияние имидазольевых ИЖ на термодинамику сорбции ароматических кислот на октадецилсиликагеле из водно-метанольного элюента

При изучении термодинамики сорбции ароматических кислот на SilC18 из водно-метанольных растворов были получены линейные температурные зависимости с удовлетворительными коэффициентами детерминации. Значения термодинамических параметров приведены в табл. П6. На рис. 3.27 приведены сравнительные диаграммы по величинам стандартных энтальпий сорбции ароматических кислот в различных системах с ИЖ и водном-метанольным элюентом.

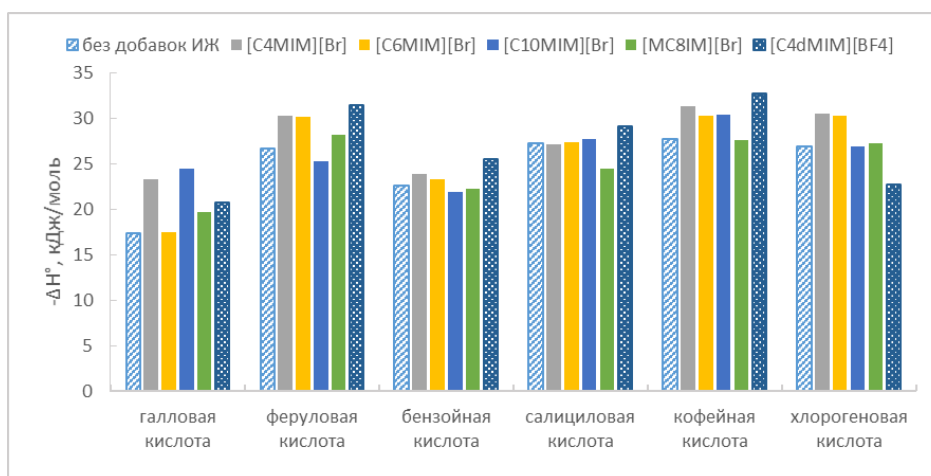


Рис. 3.27. Диаграммы по величинам изменения энтальпий сорбции ароматических кислот на октадецилсиликагеле из водно-метанольного элюента в системах с различными ИЖ (SilC18, CH₃OH/H₂O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35÷55°C).

Показано, что величины энтальпии сорбции сорбатов на октадецилсиликагеле значительно меняются при добавлении в водно-метанольные элюенты ИЖ различной природы и структуры. Однако закономерностей с их структурой не выявляется. Это связано с тем, что сильное влияние на сорбцию кислот в этой системе оказывается не только энтальпия, но и энтропийная составляющая процесса сорбции. Рассмотрим компенсационные зависимости процесса сорбции ароматических кислот из водно-метанольных элюентов на SilC18 (рис. 3.28).

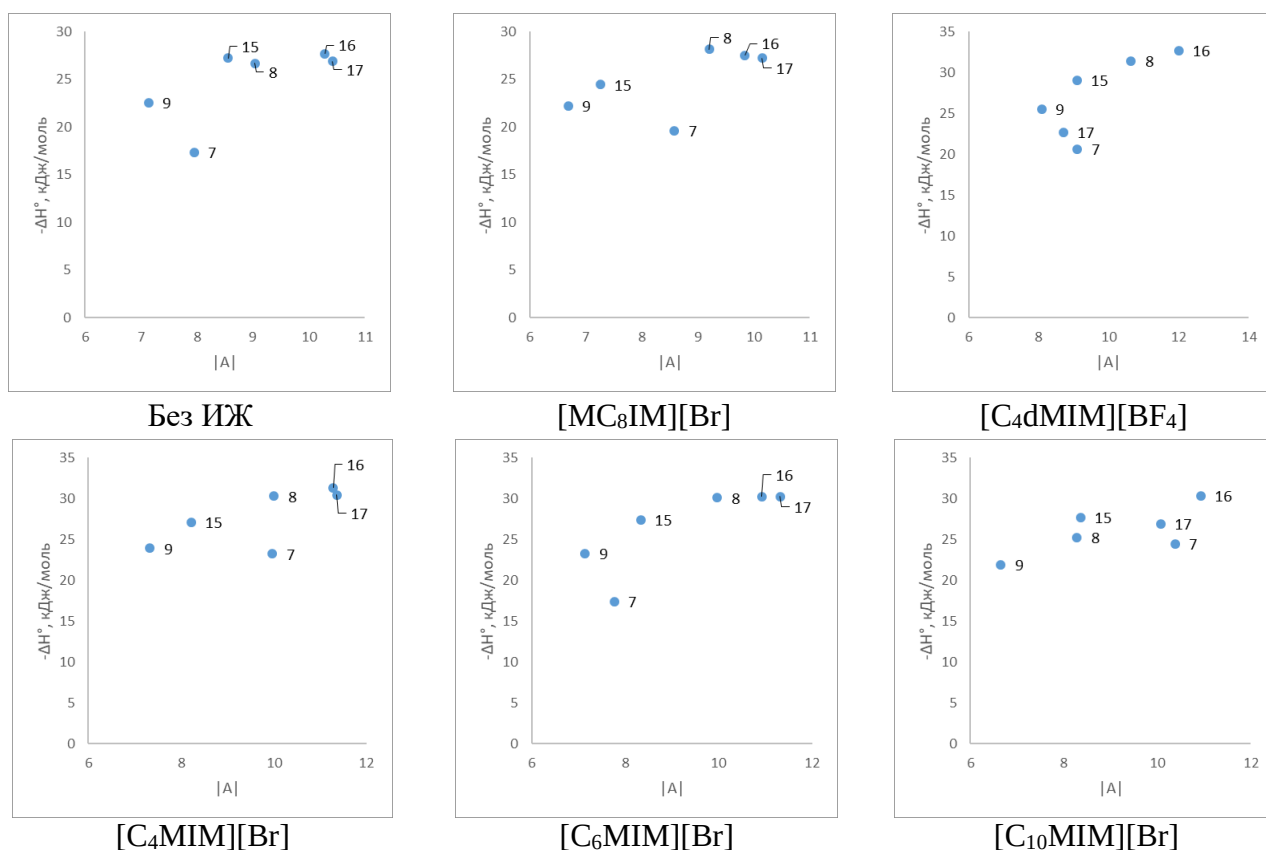


Рис. 3.28. Компенсационные зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей процесса сорбции ароматических кислот на октадецилсиликагеле из водно-метанольных элюентов, не содержащих и содержащих ИЖ (SilC18, CH₃OH/H₂O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35÷55°C).

Значения энтальпий сорбции большинства ароматических кислот в водно-метанольных системах выше, чем в аналогичных водно-ацетонитрильных системах.

Из анализа компенсационных термодинамических зависимостей установлено, что галловая кислота характеризуется пониженной энтальпией сорбции, по сравнению с другими кислотами. В целом в ряду рассматриваемых кислот прослеживается тенденция к термодинамической компенсации разной степени выраженности. Профили компенсаций указывают на некоторое преобладание энтропийной составляющей при сорбции кислот на октадецилсиликагеле из водно-метанольных элюентов с ИЖ.

3.3. Сорбция флавоноидов и ароматических кислот на SilC16

3.3.1. Водно-ацетонитрильные системы

Влияние имидазольевых ИЖ на сорбцию сорбатов на гексадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильного элюента

На рис. 3.29 приведены сравнительные диаграммы по факторам удерживания некоторых исследуемых сорбатов на гексадецилсиликагеле SilC16 в системах с добавками ИЖ в водно-

ацетонитрильный элюент и без добавки ИЖ. Значения факторов удерживания приведены в табл. П7.

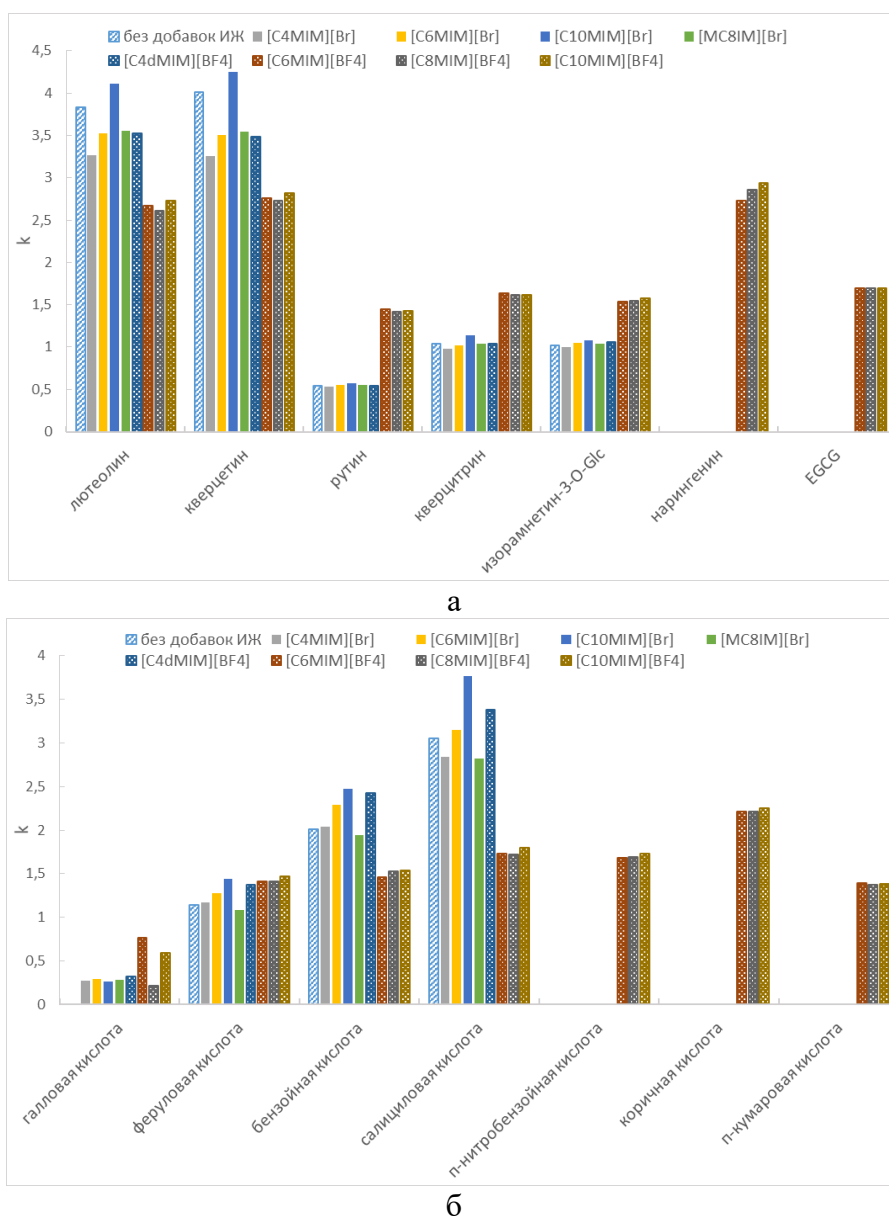


Рис. 3.29. Сравнительная диаграмма по факторам удерживания флавоноидов (а) и ароматических кислот (б) на SilC16 из водно-ацетонитрильных растворов с добавками имидазолиевых ИЖ различной природы и структуры (SilC16, CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 35°C).

Порядок элюирования исследуемых соединений на гекса- и октадецилсиликагеле совпадает, что свидетельствует о схожем механизме при сорбции этих соединений на модифицированных алкильными группами кремнеземных сорбентах.

Порядок элюирования ароматических кислот не меняется в зависимости от структуры добавляемой имидазолиевой ИЖ. Установлено, что сорбция большинства кислот и флавоноидов возрастает в системах с бромидными ИЖ в следующем ряду: [C₄MIM][Br] < [C₆MIM][Br] < [C₁₀MIM][Br]. Однако наблюдаются некоторые различия:

- для большинства флавоноидов в системах с ИЖ прослеживается уменьшение сорбции (кроме системы с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$) по сравнению с системой без ИЖ;
- для большинства ароматических кислот прослеживается тенденция к усилению сорбции на гексадецилсиликагеле в системах с ИЖ $[C_6MIM][Br]$ и $[C_{10}MIM][Br]$ по сравнению с системой без ИЖ.

Таким образом, можно сделать вывод, о различном механизме действия имидазольных ИЖ при сорбции ароматических кислот и флавоноидов на SilC16 из водно-ацетонитрильного элюента.

Для большинства ароматических кислот возможна реализация ион-парного механизма удерживания за счет образования гидрофобных пар между карбоксильными группами кислот и положительно заряженными имидазольными фрагментами ИЖ. По-видимому, ИЖ с длинными углеводородными заместителями ($[C_6MIM][Br]$ и $[C_{10}MIM][Br]$) способны быть ион-парными агентами для ароматических кислот. В системах с ИЖ $[C_4MIM][Br]$ и $[MC_8IM][Br]$ удерживание рассматриваемых кислот на SilC16 снижается. Вероятно, эти ИЖ не способны образовывать ионную пару; механизм сорбции связан с конкурентной сорбцией кислот и этих ИЖ на межфазной границе. Причем для сильнополярных кислот (галловая и хлорогеновая кислота) эта закономерность несколько нарушается. Для этих сорбатов, вероятно, преобладающими являются сильные специфические взаимодействия с компонентами водно-ацетонитрильного элюента.

Для флавоноидов прослеживается тенденция к снижению удерживания в системах с ИЖ, по сравнению с системой без ИЖ. Особенно ярко это прослеживается для агликонов флавоноидов (лютеолин, кверцетин). Эффект от добавки ИЖ незначительно сказывается на сорбции гликозидных производных флавоноидов. Вероятно, что в случае с флавоноидами их удерживание на гексадецилсиликагеле в системах с ИЖ обусловлено конкурентной сорбцией на границе раздела фаз, а также уменьшением гидрофобного эффекта за счет деструктурирования сетки водородных связей водно-ацетонитрильного элюента. Отмечено, что чем больше катион имидазолия $[C_nMIM]^+$, тем меньше его хаотропное действие на систему, и, следовательно, меньше сорбция соединений.

Установлено, что для агликонов флавоноидов (лютеолин и кверцетин) сорбция в системах с бромидными ИЖ значительно выше, чем в системах с тетрафторборатными ИЖ. Обратная картина наблюдается для гликозидных производных флавоноидов (рутин, кверцитрин, изорамнетин-3-O-Glc) – в системах с тетрафторборатными ИЖ сорбция резко повышается. Таким образом, воздействие ИЖ на сорбцию в системе с гексадецилсиликагелем напрямую зависит от структуры сорбатов (полярности их молекул) и склонности их к специфическим взаимодействиям с компонентами водно-органической подвижной фазы.

Бензойная и салициловая кислоты характеризуются низкими факторами удерживания в системах с тетрафторборатными ИЖ, по сравнению с системами с бромидными ИЖ. Для сильнополярной галловой кислоты, наоборот, наблюдается резкое возрастание сорбции в системах с ИЖ $[C_6MIM][BF_4]$ и $[C_{10}MIM][BF_4]$, по сравнению с другими ИЖ. Вероятно, в этих системах ИЖ $[C_6MIM][BF_4]$ и $[C_{10}MIM][BF_4]$ склонны к образованию гидрофобных ионных пар. Это и приводит к усилению сорбции галловой кислоты на гексадецилсиликагеле. Сильнополярная феруловая кислота также характеризуется более высокими факторами удерживания в системах с тетрафторборатными ИЖ ($[C_4MIM][BF_4]$, $[C_6MIM][BF_4]$, $[C_{10}MIM][BF_4]$), по сравнению с бромидными ИЖ. Таким образом, существует вероятность образования ионных пар между тетрафторборатными ИЖ и феруловой кислотой, что приводит к усилению ее сорбции на гексадецилсиликагеле.

Установлено, что изменение сорбции в системах с различными по структуре тетрафторборатных ИЖ для флавоноидов и ароматических кислот незначительное. Воздействие ИЖ на сорбцию в системе с гексадецилсиликагелем значительно зависит от структуры флавоноидов и ароматических кислот, а также от их склонности к специфическим взаимодействиям с компонентами подвижной фазы.

Сорбционные полуэмпирические модели удерживания в системе с водно-ацетонитрильным элюентом

Для более детального изучения удерживания флавоноидов и ароматических кислот на SilC16 были рассмотрены концентрационные зависимости в рамках полуэмпирических моделей удерживания Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера (рис. 3.30). Концентрационные зависимости факторов удерживания более информативны при анализе сорбции сорбатов в различных системах.

В табл. П8 приведены уравнения, полученные в рамках рассматриваемых полуэмпирических моделей удерживания. Все уравнения характеризуются высокими коэффициентами детерминации.

Концентрационные зависимости факторов удерживания для флавоноидов и ароматических кислот во всех исследуемых системах с тетрафторборатными ИЖ характеризуются высокими коэффициентами детерминации. В целом полуэмпирические модели Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера выполняются для исследуемых хроматографических систем.

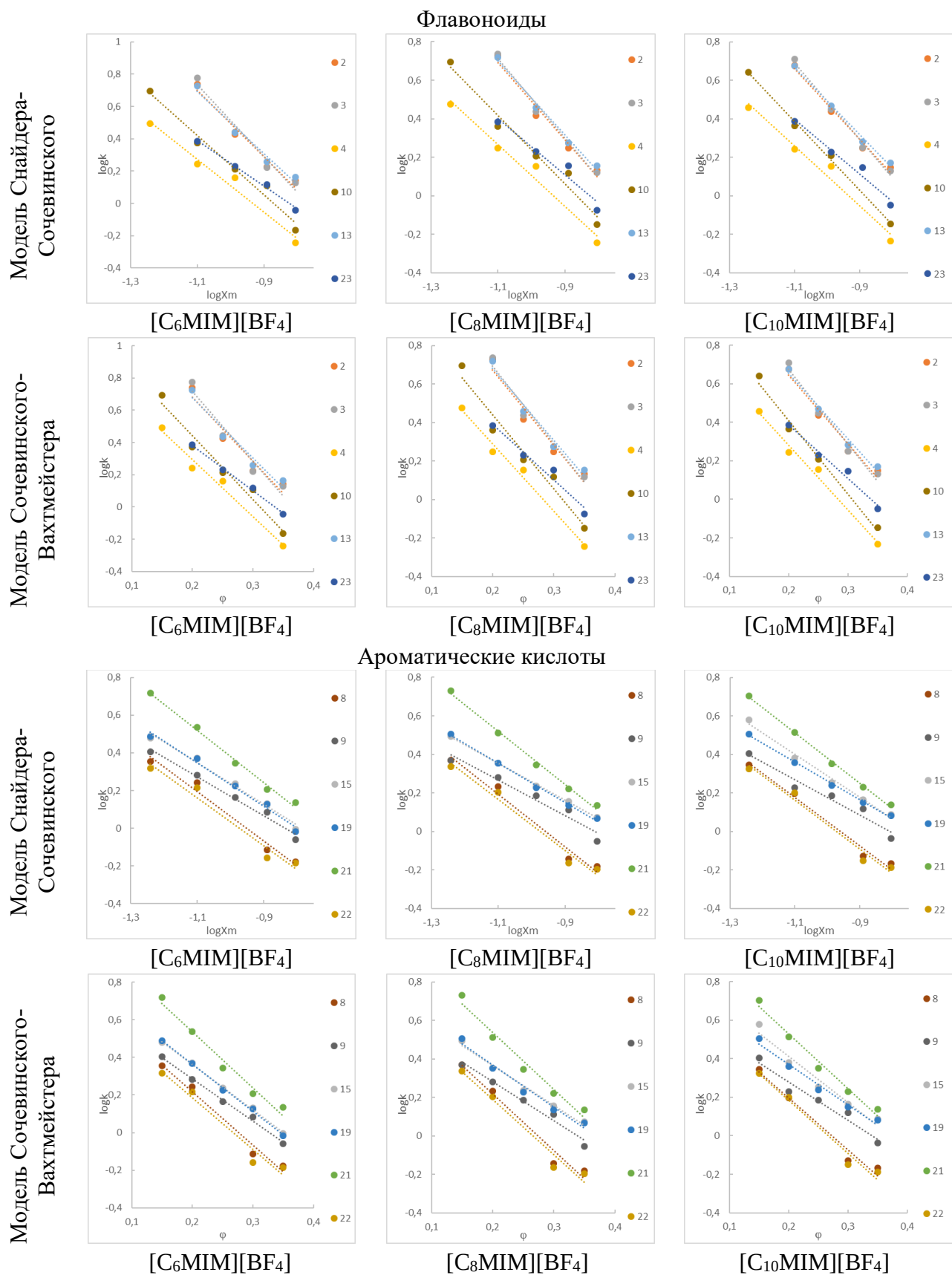


Рис.3.30. Концентрационные зависимости фактора удерживания в координатах Снайдер-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера на SilC16 (SilC16, содержание ацетонитрила - 15÷35 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 35°C).

На рис. 3.31 приведены сравнительные диаграммы по угловым коэффициентам уравнений Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера.

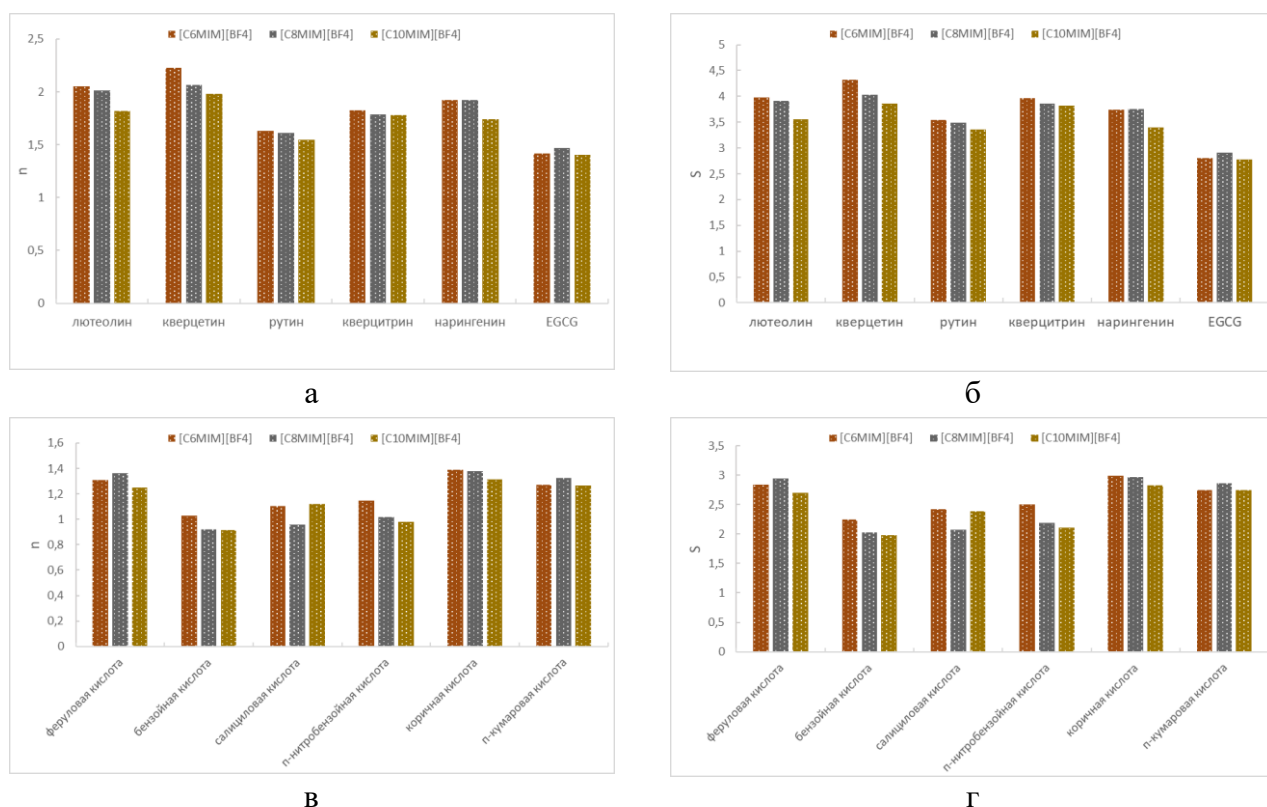


Рис. 3.31. Сравнительные диаграммы по угловым коэффициентам уравнений Снайдера-Сочевинского (а, в) и Сочевинского-Вахтмейстера (б, г) в изучаемых системах для некоторых флавоноидов (а,б) и ароматических кислот (в,г)

(SilC16, содержание ацетонитрила – 15÷35 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Установлено, что угловые коэффициенты для флавоноидов несколько выше, чем для ароматических кислот. Таким образом, флавоноиды более склонны к дисперсионным взаимодействиям с неполярным гексадецилсиликагелем в водно-ацетонитрильных системах с тетрафторборатными ИЖ. Ароматические кислоты, наоборот, склонны к специфическим взаимодействиям с компонентами объемной фазы в системе «SilC16 – водно-ацетонитрильный раствор – тетрафторборатная ИЖ». Агликоны флавоноидов характеризуются более высокими угловыми коэффициентами на гексадецилсиликаге, чем гликозидные производные флавоноидов. Это косвенно указывает на склонность гликозидных производных флавоноидов к специфическим взаимодействиям с компонентами водно-ацетонитрильного элюента. Для подтверждения этого заключения рассмотрим концентрационные зависимости для флавоноидов в рамках модели Скотта-Кучеры (Рис. 3.32).

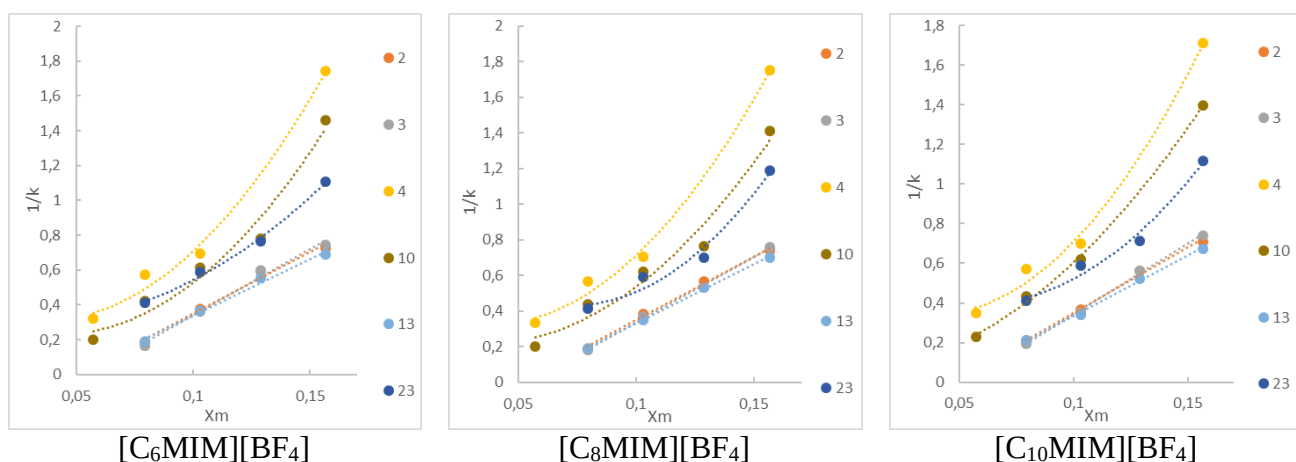


Рис. 3.32. Концентрационные зависимости фактора удерживания в координатах Скотта-Кучеры (SilC16, содержание ацетонитрила – 15÷35 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Показано, что концентрационные зависимости в координатах Скотта-Кучеры для гликозидных производных флавоноидов в системе «SilC16 – водно-ацетонитрильный раствор – тетрафторборатная ИЖ» отклоняются от линейности (сорбаты №№ 4, 10, 23). Профиль концентрационной зависимости указывает на преобладание в системе взаимодействий между молекулами гликозидов флавоноидов и молекулами ацетонитрила. Таким образом, в системе «SilC16 – водно-ацетонитрильный раствор – тетрафторборатная ИЖ» на сорбцию гликозидных производных флавоноидов сильно влияют специфические взаимодействия сорбатов с ацетонитрилом в объемной фазе.

Концентрационный профиль для агликонов флавоноидов (сорбаты №№ 2, 3, 13) характеризуется высокой линейностью, что указывает на выполнимость модели Скотта-Кучеры: преобладания каких-либо взаимодействий в исследуемых хроматографических системах для агликонов флавоноидов не наблюдаются.

Влияние имидазолиевых ИЖ на термодинамику сорбции флавоноидов и ароматических кислот на гексадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильного элюента

Полученные значения энтальпии и энтропийной составляющей процесса сорбции флавоноидов и ароматических кислот на SilC16 из водно-ацетонитрильных растворов приведены в табл. П9. На рис. 3.33 приведены сравнительные диаграммы по величинам стандартных энтальпий сорбции для флавоноидов и ароматических кислот в различных системах с ИЖ на SilC16.

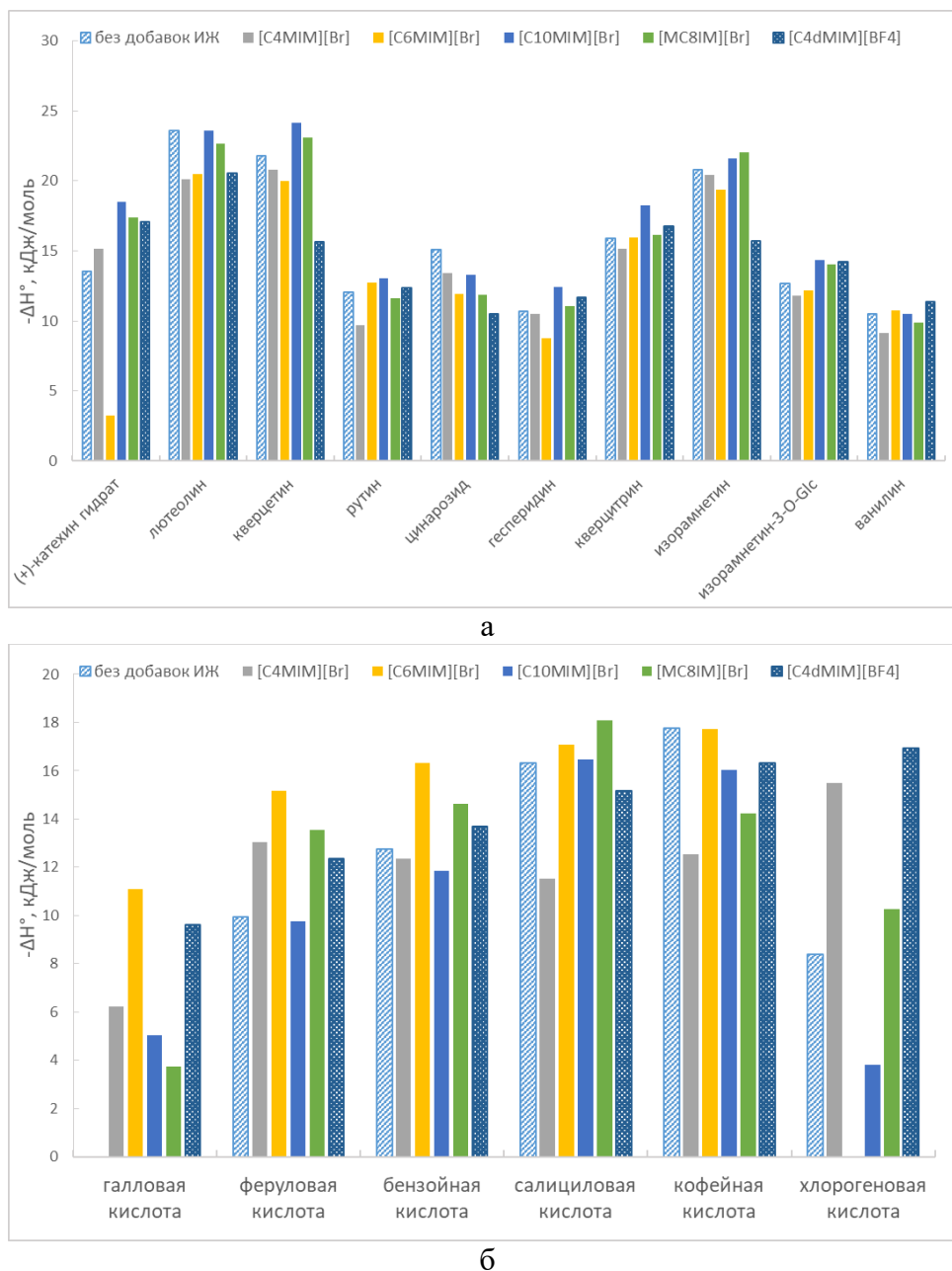


Рис.3.33. Диаграммы по величинам изменения стандартных энтальпий сорбции флавоноидов (а) и ароматических кислот (б) на SilC16 в системах с различными ИЖ (SilC16, CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 35÷55°C).

Величины энтальпий для флавоноидов в системах с бромидными ИЖ [C₄MIM][Br] и [C₆MIM][Br] несколько ниже, чем в системах с более объемными ИЖ [C₁₀MIM][Br] и [MC₈IM][Br]. Для ароматических кислот наблюдаются высокие значения в системе с ИЖ [C₆MIM][Br] и достаточно низкие в системах с ИЖ [C₄MIM][Br] и [C₁₀MIM][Br].

Для более подробного описания сорбции соединений из жидких растворов в таких сложных многокомпонентных системах целесообразно рассматривать энтальпийно-энтропийные компенсации. Ниже (рис 3.34) приведены эти зависимости для ароматических кислот и флавоноидов.

Флавоноиды

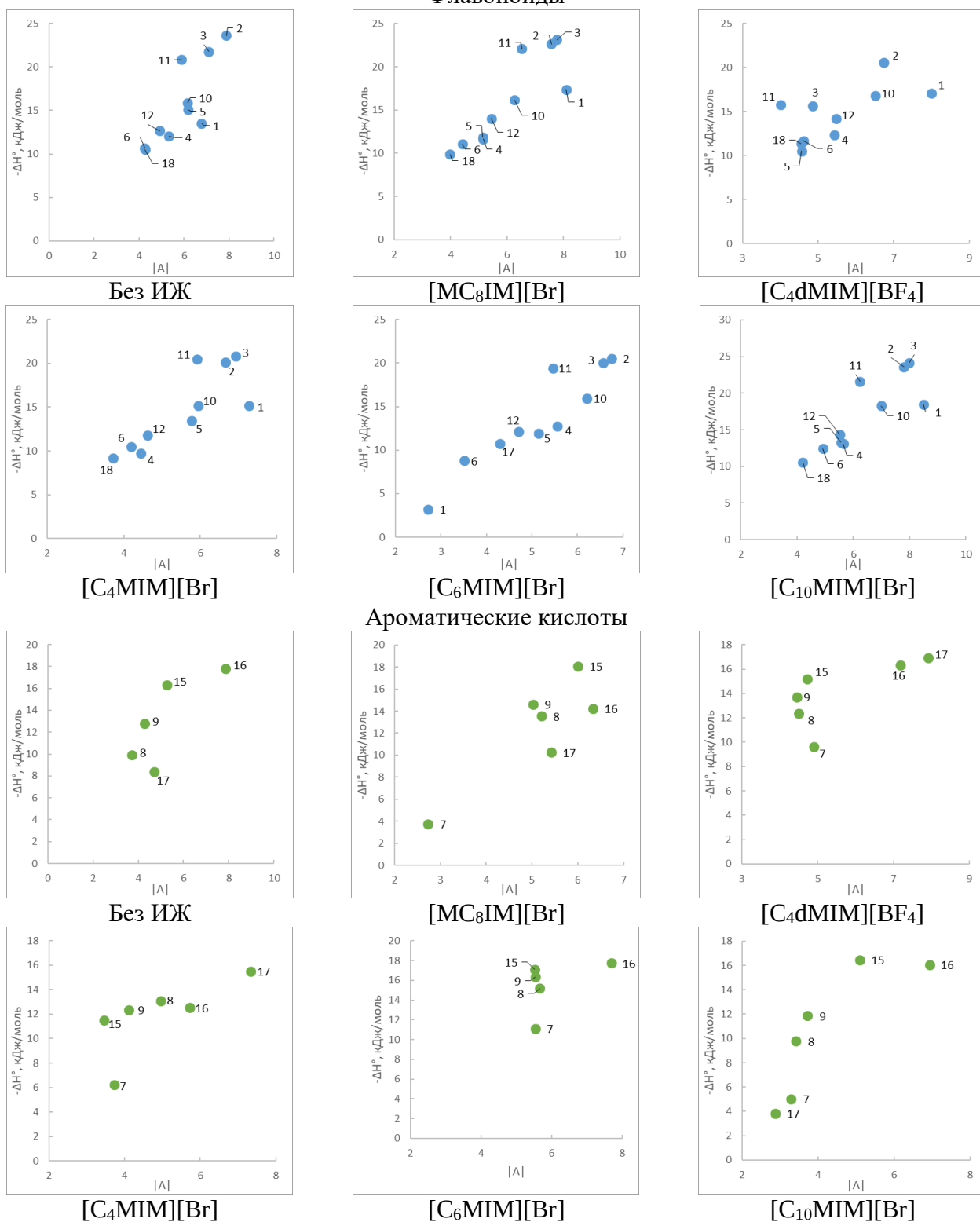


Рис. 3.34. Энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости процесса сорбции флавоноидов и ароматических кислот на Si1C16 в системах с различными ИЖ (Si1C16, CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 35÷55°C).

На компенсационных диаграммах для флавоноидов во всех системах с бромидными имидазолиевыми ИЖ и для системы без ИЖ прослеживаются 2 отдельные зависимости – для агликонов (лютеолин, кверцетин и изорамнетин (сорбаты №№ 2, 3, 11 соответственно)) и

гликозидных производных флавоноидов. В системах с ИЖ компенсация прослеживается более ярко и особенно для гликозидных производных флавоноидов. Агликоны флавоноидов характеризуются повышенными значениями энтальпий при сравнимых значениях энтропийных составляющих. В системе с ИЖ $[\text{C}_4\text{dMIM}][\text{BF}_4]$, имеющей дополнительную метильную группу во 2 положении имидазольного кольца, компенсационная зависимость для флавоноидов имеет другой вид. Отдельные зависимости для агликонов и гликозидов флавоноидов явно не выявляются. Таким образом, природа аниона ИЖ достаточно сильно меняет роль ИЖ в процессе сорбции флавоноидов на гексадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильных элюентов.

Для кислот наблюдаются интересные компенсационные зависимости. Например, в системах с ИЖ $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{Br}]$ и $[\text{C}_4\text{dMIM}][\text{BF}_4]$ прослеживаются изоэнтропийные зависимости для четырех кислот, а в системе с ИЖ $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}]$, наоборот, очень близкая к изоэнтальпийной зависимость для четырех сорбатов. Термодинамическая компенсация прослеживается для системы с гидрофобной ИЖ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$. Таким образом, видно, что на сорбцию кислот на гексадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильного раствора сильно влияют добавки ИЖ, а именно их структура. По-видимому, это связано со специфическими процессами, происходящими в этих системах с ИЖ, такими как: образование ионных пар и, соответственно, реализация ион-парного механизма или конкурентная сорбция между молекулами ИЖ и ароматическими кислотами на границе раздела фаз. Для флавоноидов такого сильного эффекта от добавок ИЖ не наблюдается.

3.4. Сравнение сорбции флавоноидов и ароматических кислот на SilC16 и SilC18

Факторы удерживания на SilC16 и SilC18

На рис. 3.35 приведены диаграммы по факторам удерживания некоторых флавоноидов и ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов на гекса- и октадецилсиликагеле при одинаковых условиях хроматографического анализа. Аналогичные диаграммы по факторам удерживания флавоноидов и ароматических кислот на SilC16 и SilC18 в системах с ИЖ приведены на рис. П1 и рис. П2.

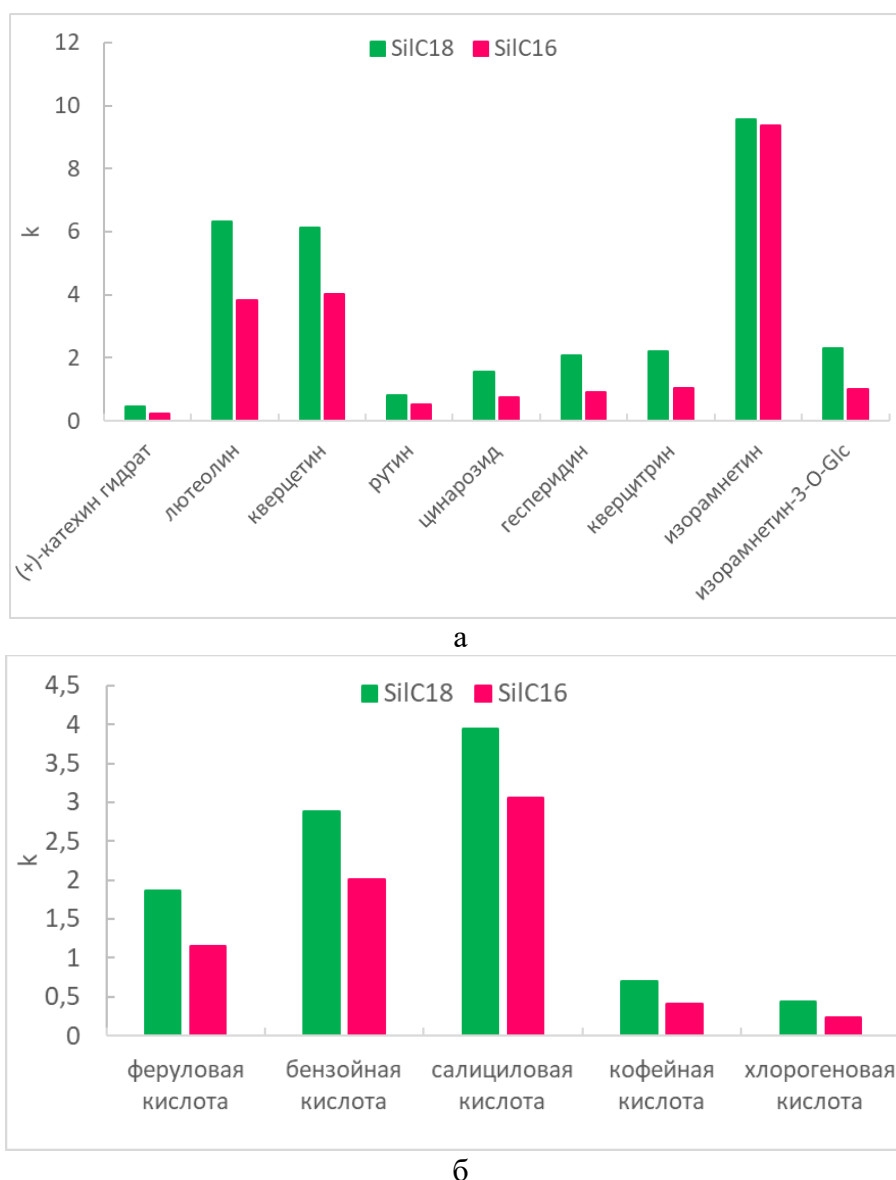


Рис. 3.35. Диаграмма по факторам удерживания флавоноидов (а) и ароматических кислот (б) из водно-ацетонитрильных растворов без ИЖ на SilC16 и SilC18 ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ – 25/75 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 35°C).

Установлено, что сорбция всех исследуемых флавоноидов и ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов без ИЖ на октадецилсиликагеле выше, чем на гексадецилсиликагеле ($\text{SilC18} > \text{SilC16}$). Сорбция соединений в ОФ ВЭЖХ увеличивается с увеличением длины привитой алкильной группы кремнеземного сорбента, что обусловлено усилением гидрофобных взаимодействий между аналитом и поверхностью сорбента. В системах с ИЖ наблюдаются аналогичные закономерности. При этом в системах с ИЖ увеличивается разница в удерживании для одного соединения на разных сорбентах: например, фактор удерживания изорамнетина (сорбат № 11) на SilC18 и SilC16 в системе без ИЖ равен 9.58 и 9.36 соответственно, в то время как в системе с ИЖ $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}]$ его фактор удерживания составляет 9.82 и 7.81 на SilC18 и SilC16 соответственно. Это косвенно указывает на то, что хроматографическая колонка с октадецилсиликагельным сорбентом SilC18 эндкепирована

лучше, чем хроматографическая колонка с гексадецилсиликагелем SilC16. Вероятно, ИЖ и аналиты более активно участвуют в процессе конкурентной сорбции на межфазной границе кремнеземного сорбента SilC16, уменьшая сорбцию флавоноидов и ароматических кислот. Исключением является удерживание рутина, EGCG и галловой кислоты (сорбаты №№ 4, 23 и 7) (рис. 3.36).

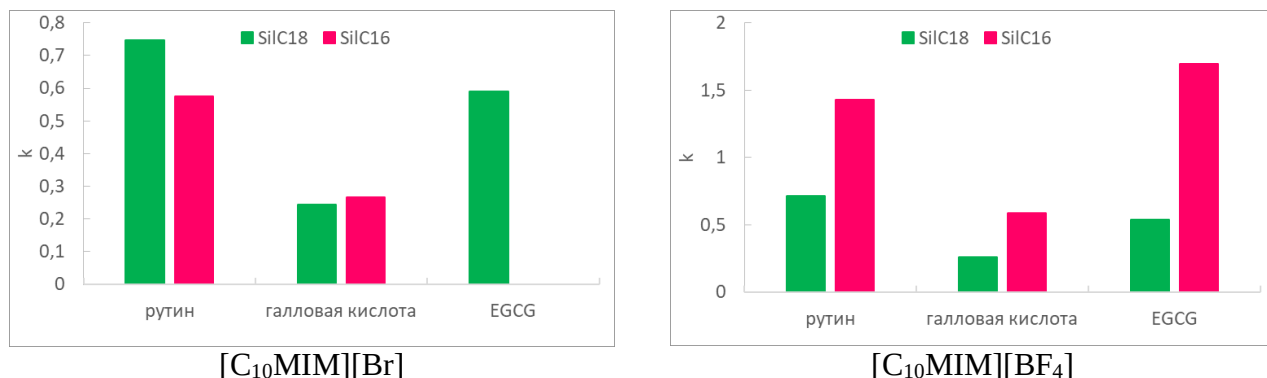


Рис. 3.36. Диаграмма по факторам удерживания рутина, EGCG и галловой кислоты из водно-ацетонитрильных растворов на SilC16 и SilC18 в системах с ИЖ, отличающихся природой аниона ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ – 25/75 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 35°C).

Для сильнополярной галловой кислоты удерживание на SilC16 в системах с ИЖ сопоставимо или превышает удерживание на SilC18 ($\text{SilC18} < \text{SilC16}$). Вероятно, это связано с тем, что относительно небольшая полярная молекула галловой кислоты в процессе конкурентной сорбции взаимодействует с остаточными силанольными группами кремнеземного сорбента SilC16, что приводит к увеличению ее сорбции.

Сорбция рутина на SilC16 выше только в системах с тетрафторборатными ИЖ. По-видимому, хаотропный тетрафторборатный анион BF_4^- разрушает сетку водородных связей водно-ацетонитрильного элюента, что усиливает взаимодействия этого сорбата с поверхностью сорбента. Хроматографическое поведение этого сорбата на SilC18 не описывается полуэмпирическими моделями Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера в исследуемом диапазоне содержания ацетонитрила (рис. 3.8).

Удерживание EGCG на SilC16 выше во всех рассматриваемых системах по сравнению с SilC18 ($\text{SilC18} < \text{SilC16}$). Вероятно, это связано с природой агликоновой части молекулы и ее неплоским строением.

Сравнение термодинамических параметров сорбции на SilC16 и SilC18

На рис. 3.37 приведены диаграммы по величинам энтальпии сорбции флавоноидов и ароматических кислот на гекса- и октадецилсиликагеле в системах без ИЖ. Аналогичные диаграммы в системах с бромидными и тетрафторборатными ИЖ приведены на рис. ПЗ и рис. П4.

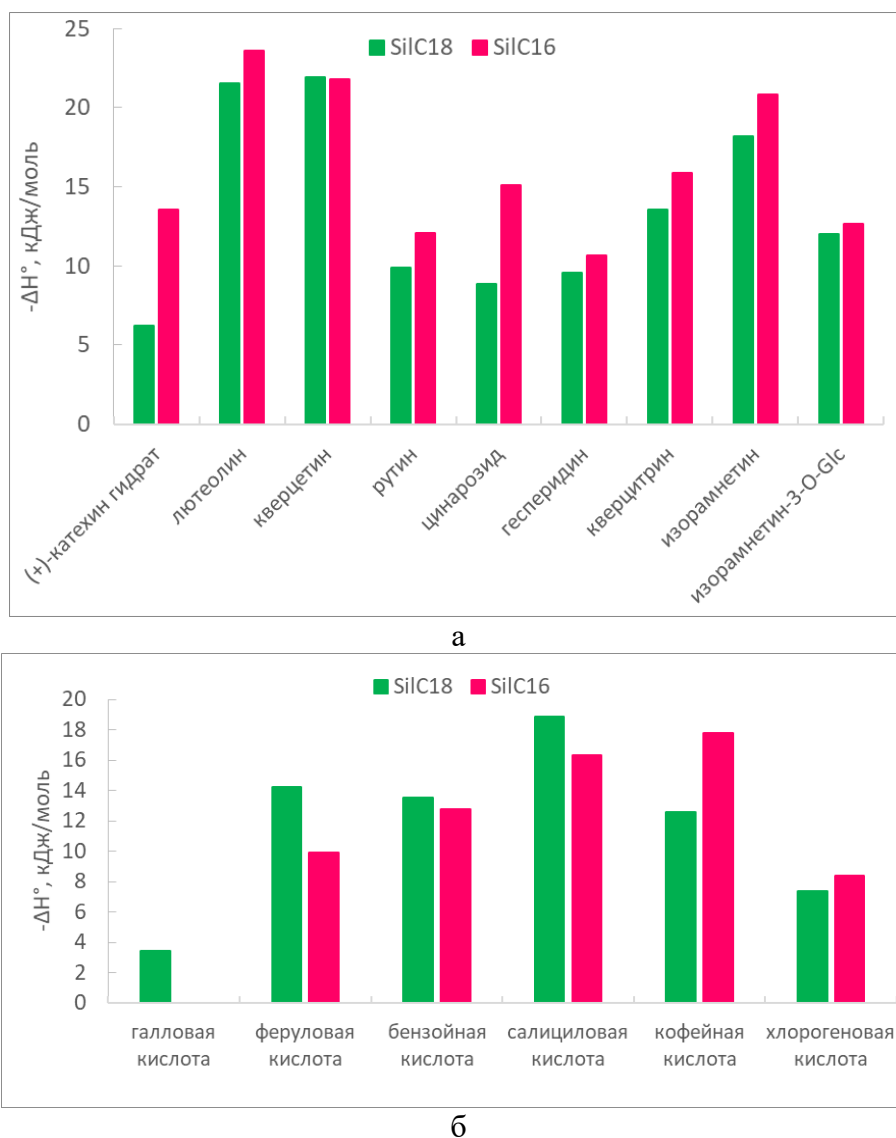


Рис. 3.37. Диаграмма по величинам энтальпии сорбции флавоноидов (а) ароматических кислот (б) на SilC18 и SilC16 в системах без ИЖ ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35÷55°C).

Флавоноиды и ароматические кислоты имеют близкие значения термодинамических параметров сорбции на SilC18 и SilC16. При этом значения энтальпии сорбции флавоноидов из водно-ацетонитрильных растворов без ИЖ, а также в системах с бромидными ИЖ, содержащими катион имидазолия $[\text{C}_n\text{MIM}]^+$, выше на SilC16 по сравнению с SilC18 ($\text{SilC18} < \text{SilC16}$). Обратная картина для большинства флавоноидов наблюдается в системе с ИЖ $[\text{C}_4\text{dMIM}][\text{BF}_4]$.

Агликоны флавоноидов (лютеолин и кверцетин) наиболее чувствительны к наличию ИЖ в элюенте: значения их параметров сорбции на SilC18 заметно возрастают в системах с некоторыми ИЖ (например, ИЖ $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{Br}]$).

Для большинства ароматических кислот, напротив, значения энтальпии сорбции выше на SilC18 по сравнению с SilC16 ($\text{SilC18} > \text{SilC16}$).

ГЛАВА 4. СОРБЦИЯ БАС ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗОЛИЕВЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, НА СПС

4.1. Сорбция флавоноидов и ароматических кислот на СПС

4.1.1. Водно-ацетонитрильные системы

Влияние структуры флавоноидов и ароматических кислот на их сорбцию в системах «СПС – водно-ацетонитрильный раствор – имидазолиевые ИЖ»

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 – кверцетин, лютеолин, изорамнетин и нарингенин. Их хроматографические зоны сильно размываются во всех исследуемых системах. Применение водно-метанольных фаз также не привело к получению удовлетворительных хроматографических зон практически для всех изучаемых сорбатов.

Значения факторов удерживания флавоноидов и ароматических кислот приведены в табл. П10. На рис 4.1 представлена сравнительная диаграмма по изменению факторов удерживания исследуемых соединений на СПС из водно-ацетонитрильных элюентов.

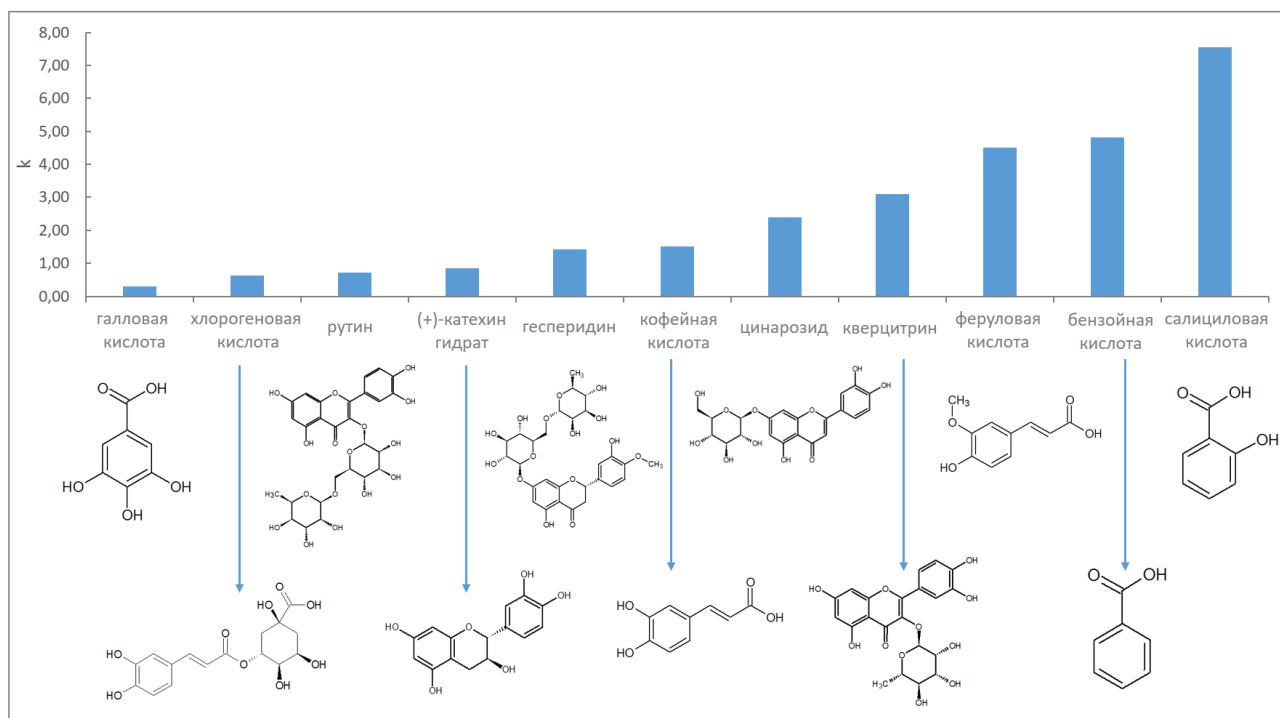


Рис. 4.1. Диаграмма по факторам удерживания кислородсодержащих БАС в системах с СПС (СПС, CH₃CN/H₂O – 30/70 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 65°C).

В системе с СПС наблюдается изменение порядка элюирования катехина (сорбат № 1) и рутина (сорбат № 4) в отличие от систем с модифицированными кремнеземами.

Дигликозидные производные флавоноидов сорбируются на СПС слабее моногликозидных производных. Например, рутин (сорбат № 4) элюируется гораздо быстрее кверцетрина (сорбат № 3). Корреляция между удерживанием и их дипольными моментами и

поляризуемостью отсутствует (рис. 4.2): более полярная и менее объемная молекула кверцитрина удерживается гораздо сильнее, чем молекула рутина, характеризующаяся низким дипольным моментом и высоким значением поляризуемости. Аналогичная ситуация прослеживается для пары гесперидин – цинарозид (сорбаты №№ 6 и 5 соответственно). Показано, что на сорбцию этих флавоноидов сильное влияние оказывает объем гликозидного заместителя, который вносит дополнительный вклад в межмолекулярные взаимодействия с сорбентом и компонентами полярного элюента. Вероятно, нельзя исключить эксклюзионный механизм сорбции изучаемых соединений на СПС. Однако наблюдаемый эксклюзионный эффект не является классическим. В такой интерпретации можно рассматривать эффект проникновения молекул сорбата в поры сорбента с последующим взаимодействием с ароматической сеткой СПС. Более крупные молекулы, содержащие дигликозидные заместители, будут не полностью проникать в поры СПС, поэтому интенсивность дисперсионных взаимодействий с ароматической сетью сорбента будет снижаться. Поровое пространство станет более доступным для моногликозидных производных флавоноидов. Это приводит к увеличению дисперсионных взаимодействий и, как следствие, к увеличению сорбции моногликозидных производных флавоноидов.

Отмечено, что ИЖ оказывают большое влияние на сорбцию ароматических кислот. Кислоты склонны к диссоциации в водных растворах, поэтому добавка ИЖ, также как и добавление кислот и других буферных растворов в элюент, способствует подавлению диссоциации аналитов и незначительному снижению pH подвижной фазы. Установлено, что сильнополярные кислоты (галловая, хлорогеновая) сорбируются достаточно слабо на СПС, что связано с преобладанием сильных специфических взаимодействий этих молекул с компонентами водно-ацетонитрильного элюента. Небольшие по объему молекулы феруловой, бензойной и салициловой кислот характеризуются самыми высокими факторами удерживания в системе с СПС. Вероятно, они способны интенсивно и неспецифично взаимодействовать с ароматической структурой СПС, в частности, в поровом пространстве.

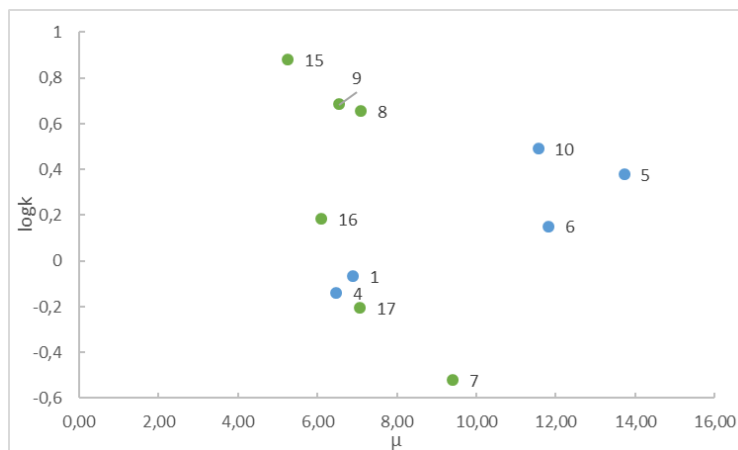


Рис. 4.2. Зависимость факторов удерживания флавоноидов и ароматических кислот от дипольного момента ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ – 30/70 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 65°C).

Для ароматических кислот, в отличие от флавоноидов, наблюдается корреляция между фактором удерживания на СПС из водно-ацетонитрильных растворов и их дипольным моментом.

Влияние добавки ТФУ на сорбцию исследуемых сорбатов в системе «СПС – водно-ацетонитрильный раствор – имидазолиевые ИЖ»

При изучении влияния имидазолиевых ИЖ на сорбцию сорбатов на СПС были исследованы 2 системы: с добавкой ТФУ в элюент и без нее. СПС является гидрофобным и неполярным сорбентом, и система без кислоты позволяет оценить истинный эффект ИЖ на сорбцию соединений.

На рис. 4.3 приведены сравнительные диаграммы по факторам удерживания сорбатов в рассматриваемых системах без добавления и с добавлением 0.1 об.% ТФУ в водно-ацетонитрильный элюент.

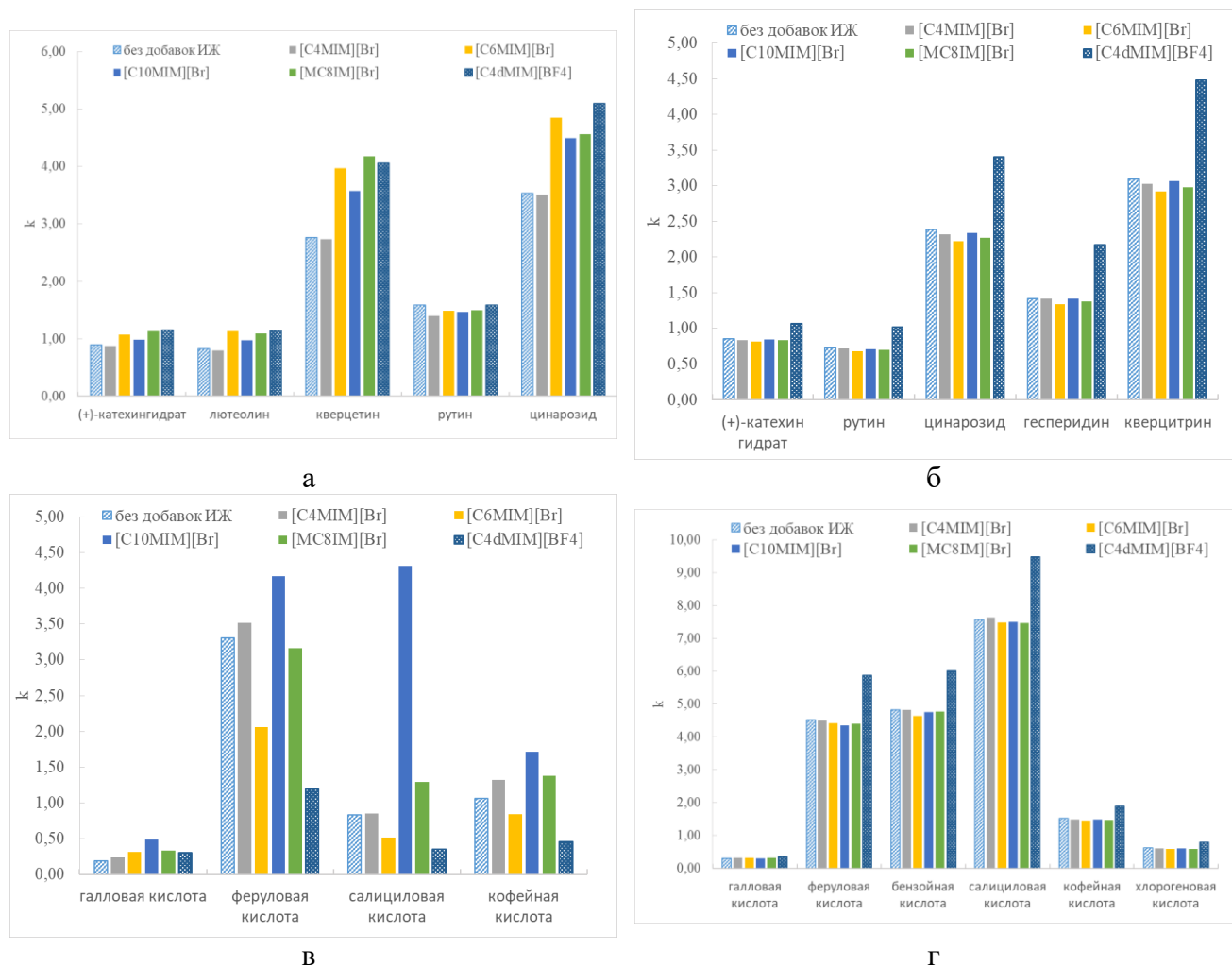


Рис. 4.3. Сравнительные диаграммы факторов удерживания исследуемых флавоноидов (а, б) и ароматических кислот (в, г) в рассматриваемых системах с имидазолиевыми ИЖ (СПС, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ – 30/70 об.% без ТФУ (а, в) и с добавлением 0,1 об.% ТФУ (б, г), 65°C).

Установлено, что для флавоноидов в системах без ТФУ введение ИЖ приводит к увеличению сорбции на СПС (кроме гесперидина и фазы с ИЖ $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}]$), по сравнению с

системой без ИЖ. Прослеживается тенденция к увеличению сорбции флавоноидов на СПС в системах с ИЖ в ряду $[C_4MIM][Br] < [C_6MIM][Br] < [MC_8IM][Br]$, и снижению в системе с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$. Гидроксильные группы флавоноидов в нейтральной среде (без добавки ТФУ) могут быть частично ионизированы. Это может привести к образованию ионных пар между отрицательными фрагментами флавоноидов и положительно заряженными имидазольными фрагментами исследуемых ИЖ. Гидрофобные ионные пары сильно сорбируются на СПС. Однако гидрофобная пара флавоноида с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ является очень объемной и может не достаточно глубоко проникать в пору СПС. Это приводит к снижению интенсивности взаимодействий с ароматической сеткой сорбента, а, следовательно, к уменьшению удерживания. Достаточно высокое удерживание флавоноидов наблюдается в системе с ИЖ $[C_4dMIM][BF_4]$, имеющей дополнительную метильную группу во 2 положении имидазольного кольца. В остальных системах «СПС – водно-ацетонитрильный элюент – тетрафторборатная ИЖ» наблюдались широкие и несимметричные хроматографические зоны исследуемых БАС.

При подкислении водно-ацетонитрильного элюента ($pH=2.0$) влияние бромидных ИЖ на сорбцию флавоноидов несколько снижается, однако наблюдаются некоторые закономерности. Установлено, что факторы удерживания снижаются при добавлении всех используемых бромидных ИЖ по сравнению с системой без ИЖ (рис. 4.3б). Кроме того, сорбция флавоноидов несколько выше в системе с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ по сравнению с другими системами, содержащими бромидные ИЖ. Таким образом, показано, что влияние ИЖ на сорбцию флавоноидов сильно зависит от pH водно-ацетонитрильного раствора. В данном случае закономерности взаимно противоположные. Вероятно, конкурентная сорбция на границе раздела фаз, а также снижение гидрофобного эффекта будут преобладающим действием ИЖ в системе с 0.1 об.% ТФУ в подвижной фазе. Также показано, что сорбция флавоноидов на СПС в системе с 0.1 об.% ТФУ значительно усиливается при добавлении в элюент ИЖ $[C_4dMIM][BF_4]$. Вероятно, это связано с природой аниона, способным сильно изменять структурную самоорганизацию сетки водородных связей водно-ацетонитрильного элюента и влиять на гидрофобный эффект. Это достаточно явно прослеживается в кислой среде, по сравнению с системой без добавки ТФУ.

Бромидный Br^- и тетрафторборатный анионы BF_4^- являются хаотропными, однако бромидный анион более космотропный [149]. ИЖ $[C_4dMIM][BF_4]$ содержит в своей структуре два достаточно хаотропных иона. Поэтому сорбция в этой системе должна быть сопоставима или немного ниже, чем в системе с бромидным ИЖ при тех же условиях хроматографического анализа. Вероятно, тетрафторборатный анион BF_4^- будет влиять на конформацию ароматической сетки СПС за счет проникновения внутрь пор и деструктурирования поровой жидкости. Вследствие этого может произойти экспонирование (раскрытие) ароматических фрагментов СПС, приводящее к возникновению дополнительных активных центров сорбции флавоноидов.

Ароматические кислоты также сорбируются по-разному на СПС в системах с имидазольными ИЖ в зависимости от присутствия ТФУ в элюенте (рис. 4.3в и рис. 4.3г). Установлено, что ароматические кислоты начинают сильно сорбироваться в системе с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ в отсутствие ТФУ в подвижной фазе (рис. 4.3в). Вероятно, это также связано с образованием гидрофобных ионных пар между положительно заряженным имидазольным фрагментом этой ИЖ и отрицательно заряженными карбоксильными группами ароматических кислот. Образующиеся ионные пары могут проникать в поры СПС и сорбироваться там дольше, поскольку они меньше по объему, чем ионные пары ИЖ с флавоноидами. Это и приводит к усилению сорбции ароматических кислот на СПС в системе с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$. Хлорогеновая кислота начинает удерживаться на СПС только в системах с ИЖ $[MC_8IM][Br]$ и $[C_{10}MIM][Br]$. Этот факт может подтверждать возможность образования гидрофобных ионных пар и реализацию ион-парного механизма удерживания кислот на СПС в системах с некоторыми бромидными ИЖ. Наименьшее удерживание ароматических кислот наблюдается в системе с тетрафторборатной ИЖ $[C_4dMIM][BF_4]$.

Влияние бромидных ИЖ на удерживание ароматических кислот на СПС несколько снижается в системах с 0.1 об.% ТФУ (рис. 4.3г). Добавление 0.1 об.% ТФУ в водно-ацетонитрильный элюент переводит все ароматические 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. В связи с этим наблюдается незначительное снижение сорбции ароматических кислот по сравнению с системами без ИЖ. Наблюдается существенное возрастание сорбции ароматических кислот в системе с тетрафторборатной ИЖ $[C_4dMIM][BF_4]$. Объяснение этого эффекта рассмотрено выше. Для фазы с тетрафторборатной ИЖ $[C_4dMIM][BF_4]$ на СПС наблюдается увеличение сорбции с увеличением содержания воды в водно-ацетонитрильном растворе относительно фазы без добавок ИЖ (рис. 4.4). Вероятно, это связано с природой аниона ИЖ и большим хаотропным эффектом тетрафторборатного аниона, деструктурирующего водно-ацетонитрильный раствор. Кроме того, тетрафторборатный анион BF_4^- более гидрофобен по сравнению с бромидным анионом Br^- . Это связано с его тетраэдрической структурой, высокой степенью делокализации заряда и меньшей поляризуемостью, что снижает способность тетрафторборатного аниона BF_4^- к взаимодействию с водой.

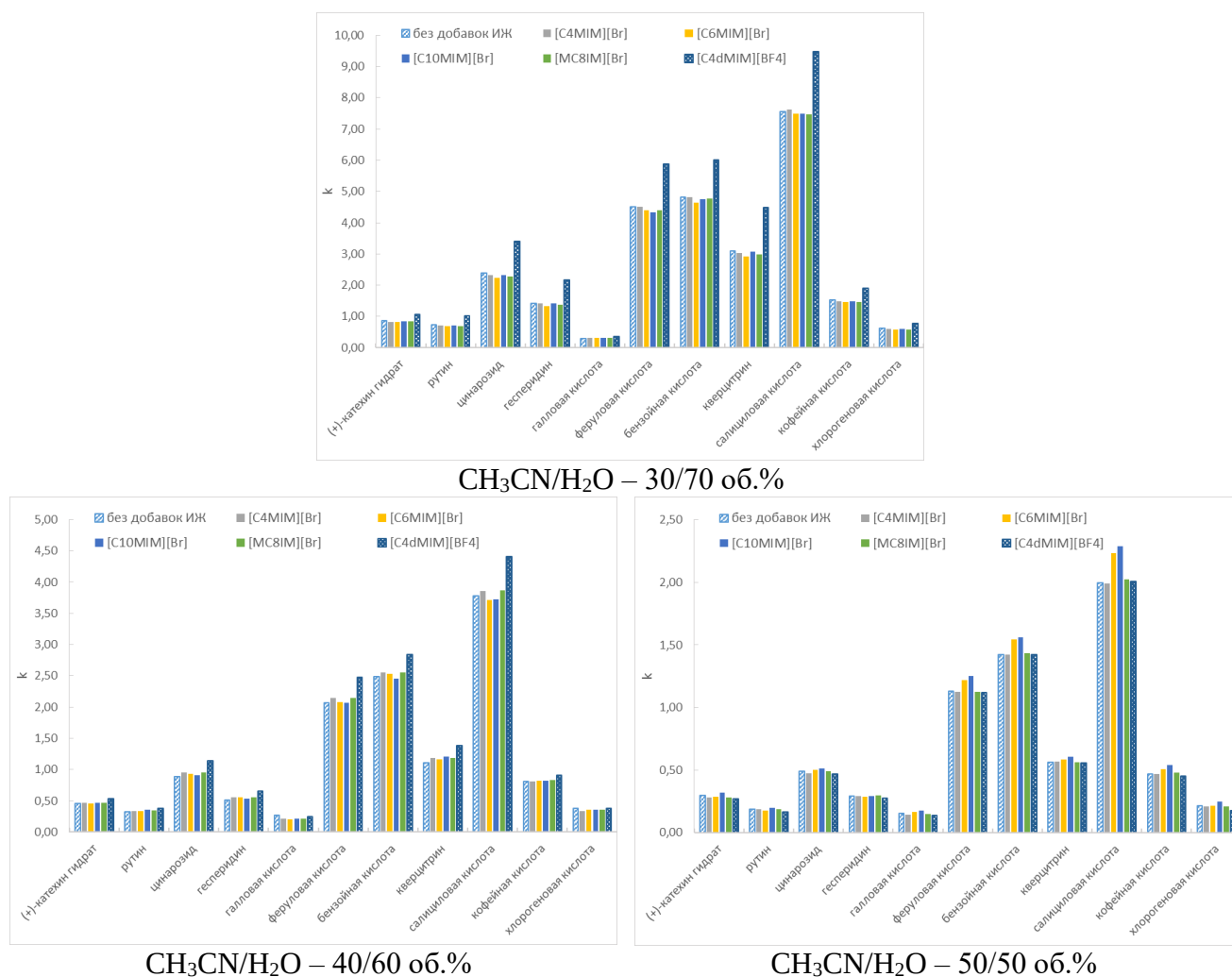


Рис. 4.4. Диаграммы по факторам удерживания флавоноидов и ароматических кислот на СПС в зависимости от содержания аценонитрила в подвижной фазе (СПС, 0.1 об.% ТФУ, 65°C).

На СПС без кислоты в элюенте изменяется порядок элюирования соединений по сравнению с кремнеземными сорбентами. Влияние добавки ТФУ в водно-ацетонитрильный элюент существенно влияет на закономерности сорбции феруловой, кофейной и салициловой кислот. На рис. 4.5 приведена сравнительная диаграмма факторов удерживания этих трех кислот в различных рассматриваемых системах.

Установлено, что салициловая кислота сорбируется сильнее остальных исследуемых ароматических кислот, во всех хроматографических системах при добавлении 0.1% ТФУ в элюент. Если водно-ацетонитрильный элюент не содержит ТФУ (среда близкая к нейтральной, $\text{pH}=5.7$), то удерживание салициловой кислоты на СПС снижается относительно феруловой и кофейной кислот, молекулы которых склонны к специфической делокализации электронной плотности, приводящей к появлению дополнительных специфических взаимодействий с ароматической сетью СПС и, соответственно, к усилению их сорбции. Для салициловой кислоты этот эффект не наблюдается. Закономерности изменения сорбции феруловой и кофейной кислот в отсутствии ТФУ в системе с ИЖ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$ аналогичны тем, что наблюдаются в системах

с добавлением 0,1% ТФУ в подвижную фазу. По-видимому, 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.

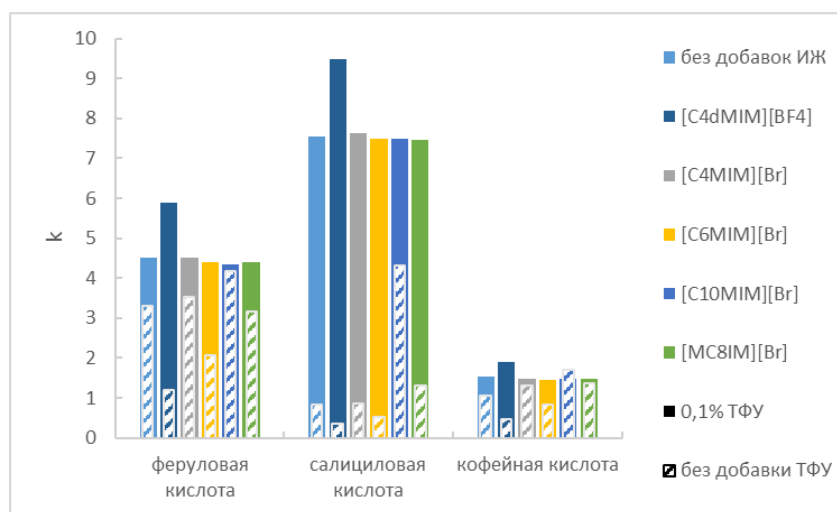


Рис. 4.5. Сравнительная диаграмма факторов удерживания феруловой, салициловой и кофейной кислот на СПС в системах с добавкой ТФУ и без добавки ТФУ в элюент (СПС, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ – 30/70 об.%, 65°C).

Сорбционные полуэмпирические модели удерживания

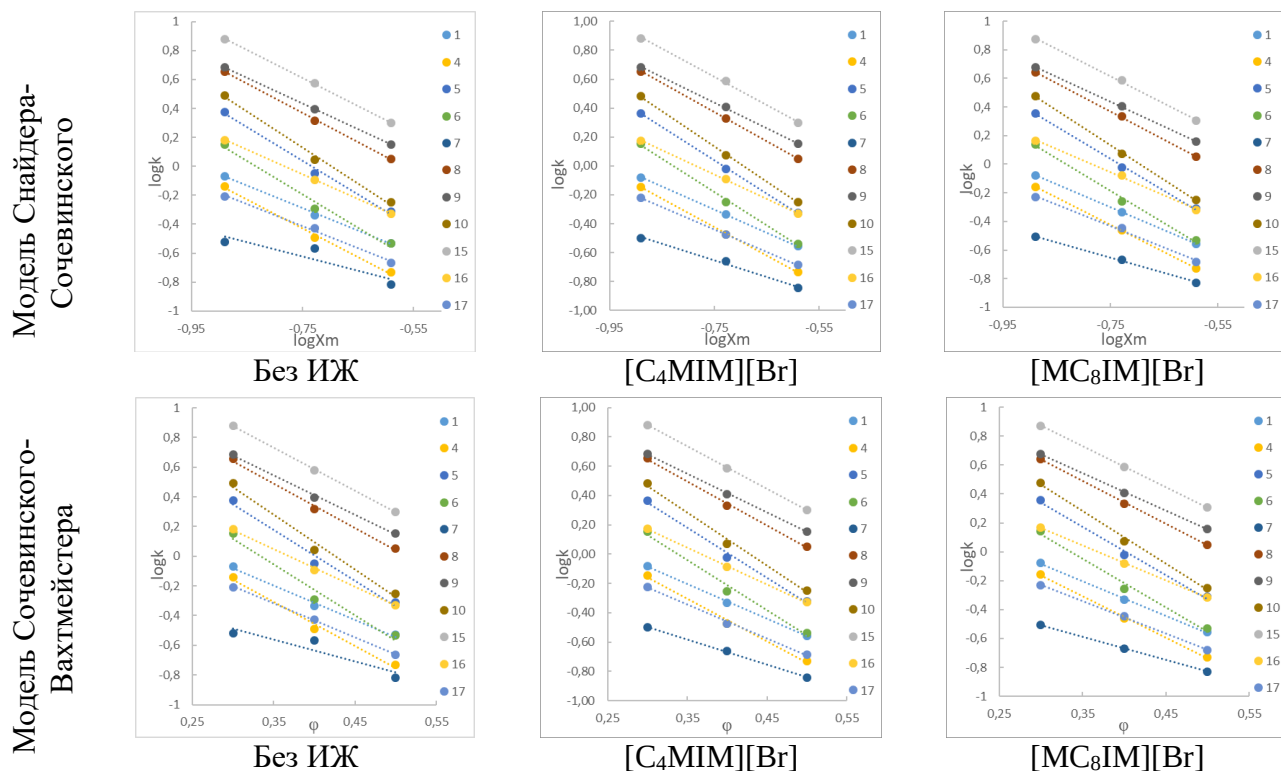


Рис. 4.6. Концентрационные зависимости в координатах Снайдер-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера для флавоноидов и ароматических кислот в различных системах на СПС (СПС, диапазон содержания ацетонитрила – 30÷50 об.%, 65°C, 0.1 об.% ТФУ).

Для более глубокого понимания влияния добавок ИЖ на удерживание исследуемых ароматических кислот и флавоноидов на СПС были изучены модели Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера. На рис. 4.6 приведены зависимости в соответствующих координатах для некоторых исследованных систем (диапазон содержания ацетонитрила – 30÷50 об.%, 65°C, 0.1 об.% ТФУ).

Зависимости линейные с высокой корреляцией ($R^2 > 0.98$), что позволяет получить адекватные линейные уравнения, и, соответствующие угловые коэффициенты. На рис. 4.7 приведены сравнительные диаграммы по угловым коэффициентам (n и S) соответствующих моделей для флавоноидов и ароматических кислот.

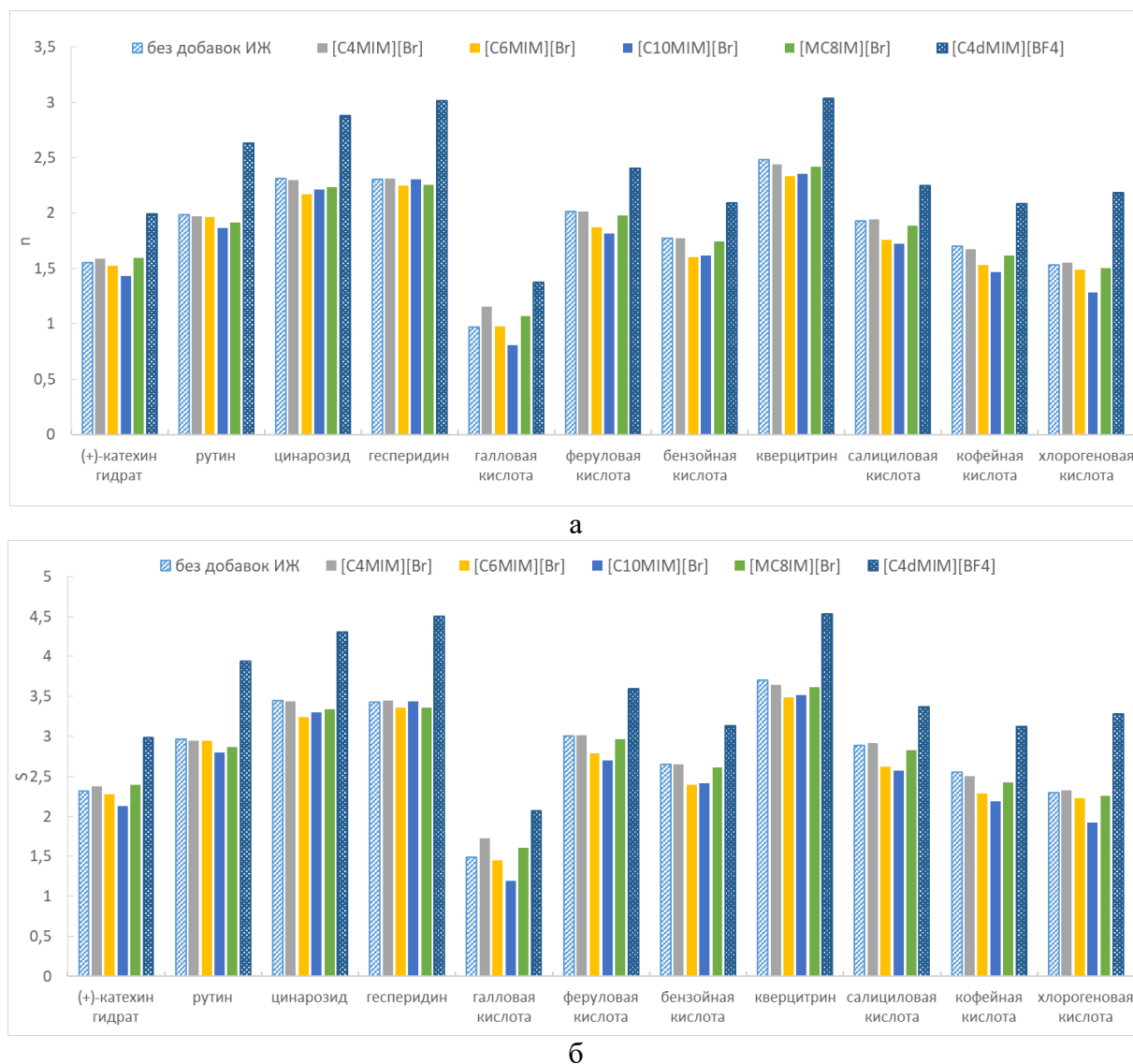


Рис. 4.7. Диаграммы по угловым коэффициентам уравнений Снайдера-Сочевинского (а) и Сочевинского-Вахтмейстера (б) в изучаемых системах для кислородсодержащих БАС (СПС, диапазон содержания ацетонитрила – 30÷50 об.%, 65°C, 0.1 об.% ТФУ).

Установлено, что угловые коэффициенты сильно зависят от структуры используемых ИЖ. Особенно ярко это проявляется для ароматических кислот. Например, угловые коэффициенты уменьшаются при добавлении в элюент бромидных ИЖ по сравнению с системой

без добавок ИЖ. Наблюдается закономерность уменьшения угловых коэффициентов с увеличением длины алкильной цепи при одинаковом расположении заместителей в катионе ИЖ ($[C_4MIM][Br] > [C_6MIM][Br] > [C_{10}MIM][Br]$) (рис. 4.7). Система с добавлением тетрафторборатной ИЖ $[C_4dMIM][BF_4]$ характеризуется достаточно высокими угловыми коэффициентами сорбатов в рамках соответствующих моделей. Это, по-видимому, напрямую связано с природой аниона, который способен воздействовать на сеть СПС и увеличивать количество активных центров сорбции для ароматических кислот. Аналогичная тенденция наблюдается и для флавоноидов, но она не столь выражена.

Влияние ИЖ на чувствительность определения изучаемых сорбатов в системе «СПС – водно-ацетонитрильный элюент – имидазолиевые ИЖ»

Установлено, что добавление некоторых имидазолиевых ИЖ приводит к усилению сигнала спектрофотометрического детектора для некоторых ароматических кислот. На рис. 4.8 приведены примеры хроматограмм разделения некоторых сорбатов на СПС без и с добавкой ИЖ $[MC_8IM][Br]$.

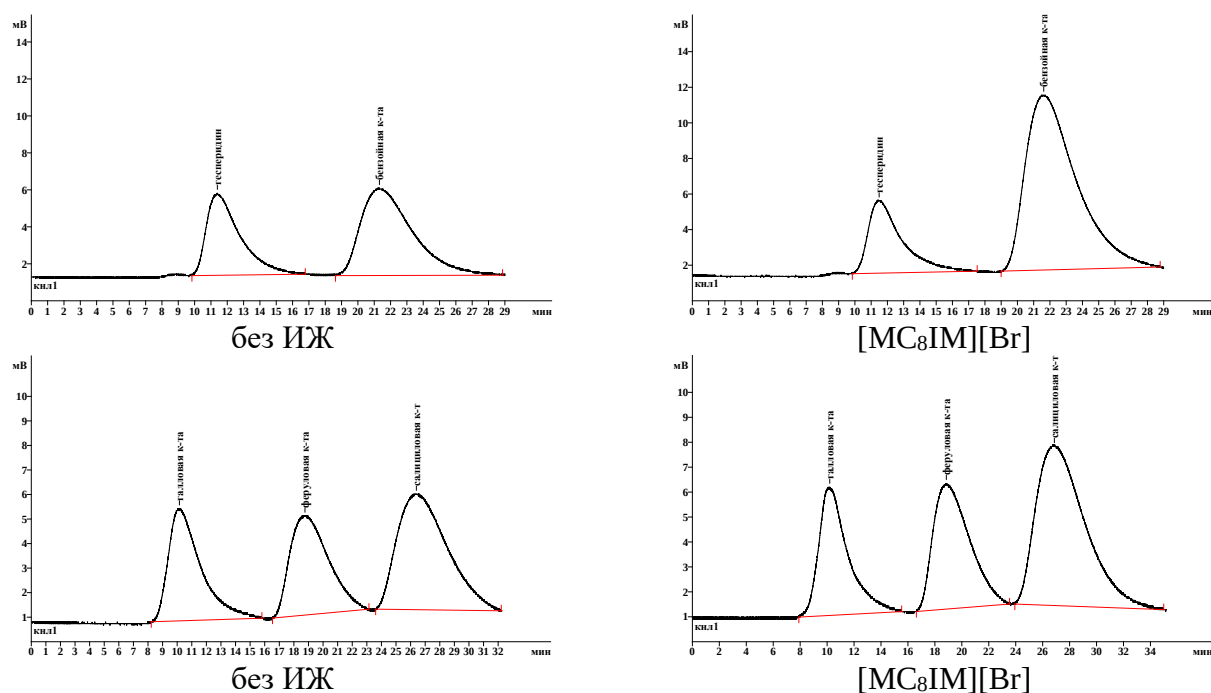


Рис. 4.8. Хроматограммы смеси ароматических кислот на СПС

(СПС, CH_3CN/H_2O – 50/50 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 65°C).

В табл. 4.1 представлены площади пиков соответствующих сорбатов в трех системах на СПС.

Установлено, что добавление в водно-ацетонитрильный элюент ИЖ $[MC_8IM][Br]$ и $[C_{10}MIM][Br]$ приводит к увеличению сигнала спектрофотометрического детектора. Особенно, это заметно для бензойной кислоты – сигнал для нее усиливается в 2 раза. Для других систем с ИЖ и флавоноидов такого эффекта не наблюдается. Вероятно, это можно связать с тем, что ИЖ

с объемными имидазолиевыми катионами могут образовывать устойчивые ионные пары с ароматическими кислотами, и за счет этого интенсивность сигнала детектора может возрастать. Это предположение следует подтвердить дополнительными экспериментами.

Таблица 4.1

Площади пиков ароматических кислот

	галловая кислота	феруловая кислота	бензойная кислота	салициловая кислота
Без ИЖ	706.40	746.32	1037.80	1130.73
[C ₁₀ MIM][Br]	969.71	712.09	2116.63	1454.97
[MC ₈ IM][Br]	779.23	945.53	2153.39	1626.50

Влияние имидазолиевых ИЖ на термодинамику сорбции флавоноидов и ароматических кислот на СПС из водно-ацетонитрильного элюента

В настоящем исследовании были изучены некоторые термодинамические закономерности сорбции флавоноидов и ароматических кислот на СПС в системах с бромидными имидазолиевыми ИЖ. Системы с тетрафторборатными имидазолиевыми ИЖ (кроме ИЖ [C₄dMIM][BF₄]) характеризовались неудовлетворительными эффективностями, очень долгими временами выхода (порядка 100-150 минут) и сильной асимметрией хроматографических зон – дальнейшее изучение этих систем было нецелесообразно.

На рис. 4.9 приведены температурные зависимости факторов удерживания для изучаемых сорбатов в системах с бромидными ИЖ.

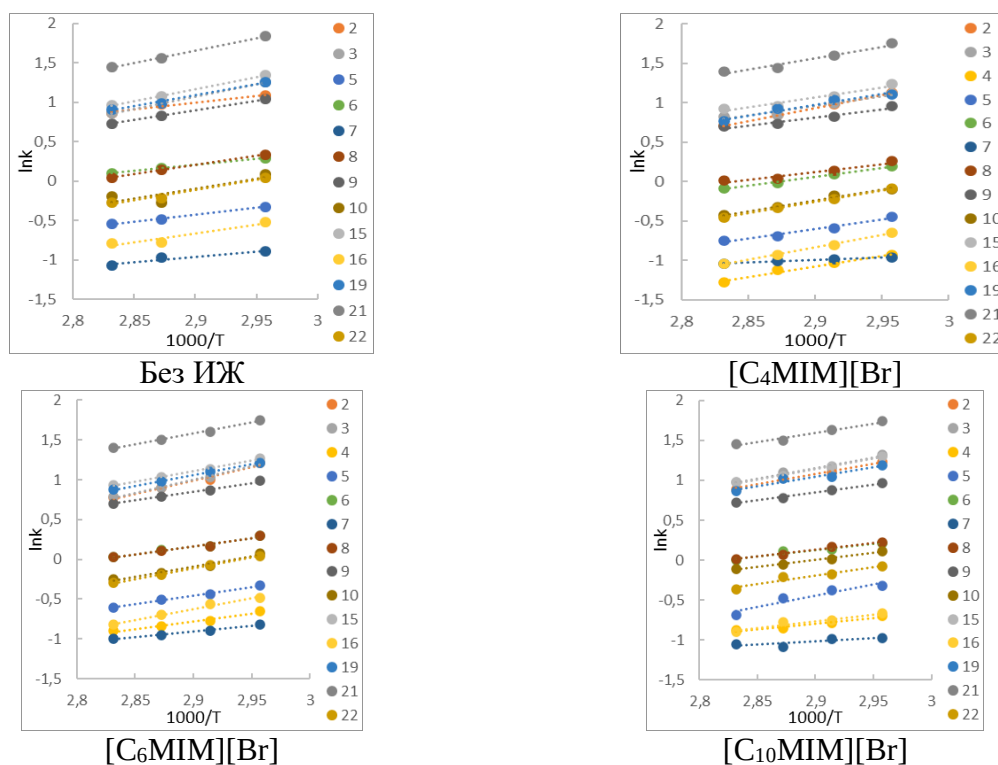


Рис. 4.9. Температурные зависимости факторов удерживания флавоноидов и ароматических кислот в системах с различными ИЖ (СПС, CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 65 ÷ 80°C).

Температурные зависимости факторов удерживания для флавоноидов и ароматических кислот в системах «СПС – водно-ацетонитрильный раствор –бромидная ИЖ» характеризуются удовлетворительными коэффициентами детерминации (для большинства зависимостей $R^2 > 0.99$). На рис.4.10 приведена сравнительная диаграмма по величинам энтальпии процесса перехода сорбатов из объемного раствора в фазу сорбента (далее энтальпия сорбции) в исследуемых системах.

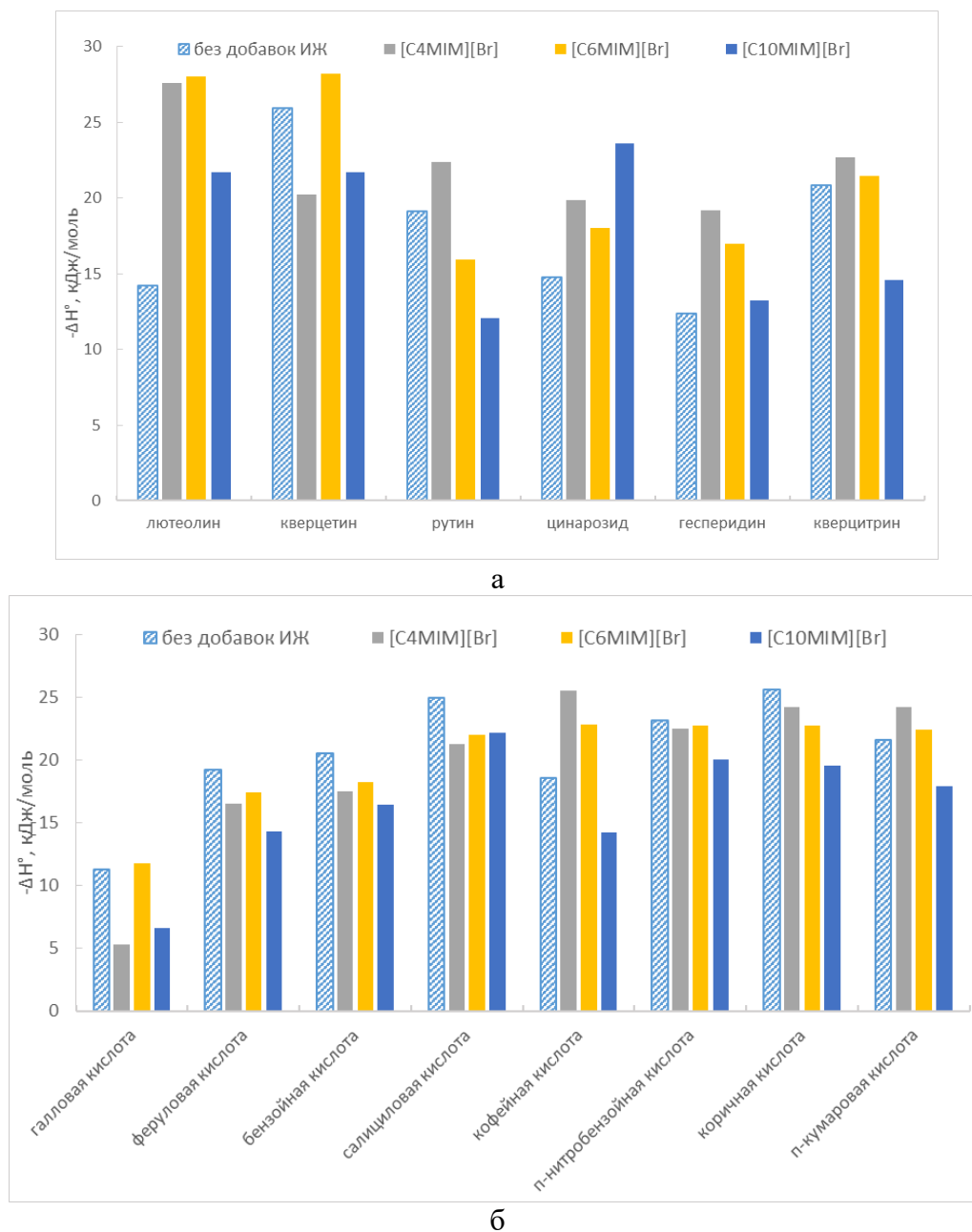


Рис. 4.10. Диаграмма по значениям энтальпии сорбции флавоноидов (а) и ароматических кислот (б) из водно-ацетонитрильных растворов на СПС (СПС, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, $65 \pm 80^\circ\text{C}$).

Значения энтальпий сорбции на СПС для флавоноидов лежат в пределах от 10 до 28 кДж/моль (табл. П11). Агликоны флавоноидов с системе с ИЖ $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{Br}]$ характеризуются самыми высокими величинами энтальпий сорбции на СПС.

Установлено, что для рутина, гесперидина и кверцитрина энтальпии сорбции в системах с бромидными ИЖ уменьшаются в следующем порядке: $[C_4MIM][Br] > [C_6MIM][Br] > [C_{10}MIM][Br]$. Можно предположить несколько механизмов действия бромидных ИЖ на сорбцию флавоноидов на СПС:

- реализуется конкурентная сорбция между гидрофобными ИЖ и достаточно объемными молекулами гликозидных производных флавоноидов. Вероятно, более гидрофобная и объемная ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ будет вытеснять молекулы гликозидных производных флавоноидов с границы раздела фаз в объемную фазу. Таким образом, энтальпия сорбции гликозидов будет несколько уменьшаться. Для систем с менее объемными ИЖ ($[C_4MIM][Br]$ и $[C_6MIM][Br]$) гликозидные производные флавоноидов могут, наоборот, выталкивать с активных центров молекулы ионных жидкостей и при этом тепловой эффект (энтальпия сорбции) будет усиливаться. Однако нельзя забывать о том, что СПС является микро-мезопористым сорбентом, поэтому сорбция будет сильно зависеть и от энтропийной составляющей процесса;
- можно предположить, что в системе с СПС более объемные бромидные ИЖ обладают большим деструктурирующим действием на водно-ацетонитрильный раствор, чем менее объемные ИЖ. Ионы ИЖ могут сольватировать гидрофобные фрагменты ароматической сетки СПС, что приводит к изменению объема порового пространства сорбента, а, следовательно, к изменению интенсивности взаимодействия сорбатов с сорбентом. По-видимому, в системе с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ поровое пространство для объемных флавоноидов будет менее доступно, и энергия дисперсионных взаимодействий будет снижаться.

Значения энтальпий сорбции на СПС для ароматических кислот лежат в пределах от 5 до 25 кДж/моль. Галловая кислота характеризуется наименьшими энтальпиями сорбции – в системах с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ и $[C_4MIM][Br]$ значение энтальпии около 5 кДж/моль.

Для большинства ароматических кислот энтальпии сорбции в системе с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ значительно ниже, чем в системах с менее объемными бромидными ИЖ. Вероятно, что в системе ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ усиливаются специфические взаимодействия ароматических кислот с компонентами объемного раствора. Уменьшение доступности порового пространства СПС в системе с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ также приводит к снижению взаимодействий между ароматическими кислотами и ароматическими фрагментами сорбента. В отличие от объемных гликозидных производных флавоноидов, менее объемные молекулы ароматических кислот способны достаточно легко проникать в поровое пространство СПС. Поэтому на механизм сорбции ароматических кислот сильно будет влиять и энтропийная составляющая процесса.

Специфические закономерности сорбции можно выявить из компенсационных зависимостей между изменениями стандартных энтальпий и энтропийной составляющей процесса сорбции. В основном компенсационные зависимости наблюдаются для групп сорбатов, склонных к одному типу межмолекулярных взаимодействий. Добавление в водно-ацетонитрильный элюент ИЖ может привести к дополнительным специфическим межмолекулярным взаимодействиям сорбатов с компонентами системы. На рис. 4.11 и рис. 4.12 показаны зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей процесса сорбции исследуемых сорбатов на СПС из водно-ацетонитрильных элюентов, не содержащих и содержащих ИЖ.

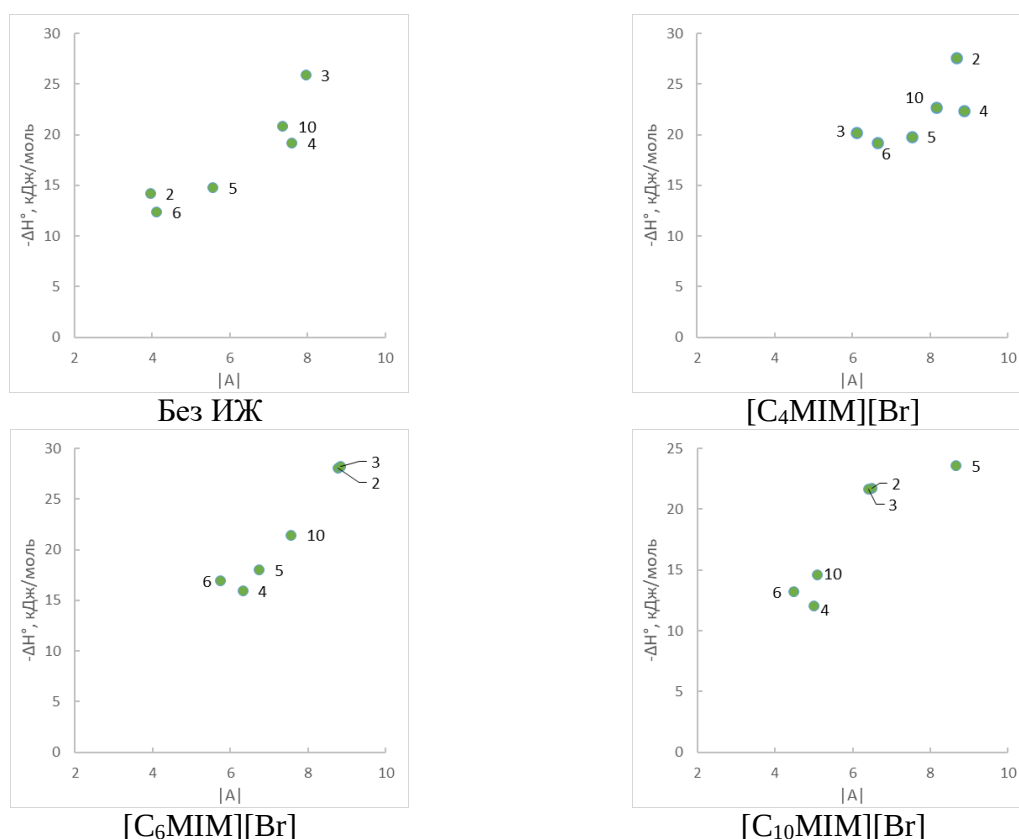


Рис. 4.11. Энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости процесса сорбции флавоноидов на СПС из водно-ацетонитрильных элюентов, не содержащих и содержащих ИЖ (СПС, CH₃CN/H₂O-25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 65÷80°C).

Установлено, что для флавоноидов прослеживается термодинамическая компенсация во всех хроматографических системах на СПС. Вероятно, введение бромидных ИЖ не вносит принципиально новых специфических взаимодействий в систему. Различные по структуре бромидные ИЖ изменяют интенсивность выталкивания сорбатов на границу раздела фаз за счет изменения гидрофобного эффекта водно-ацетонитрильного раствора. Сорбция в основном происходит за счет межмолекулярных взаимодействий флавоноидов с ароматическими фрагментами СПС.

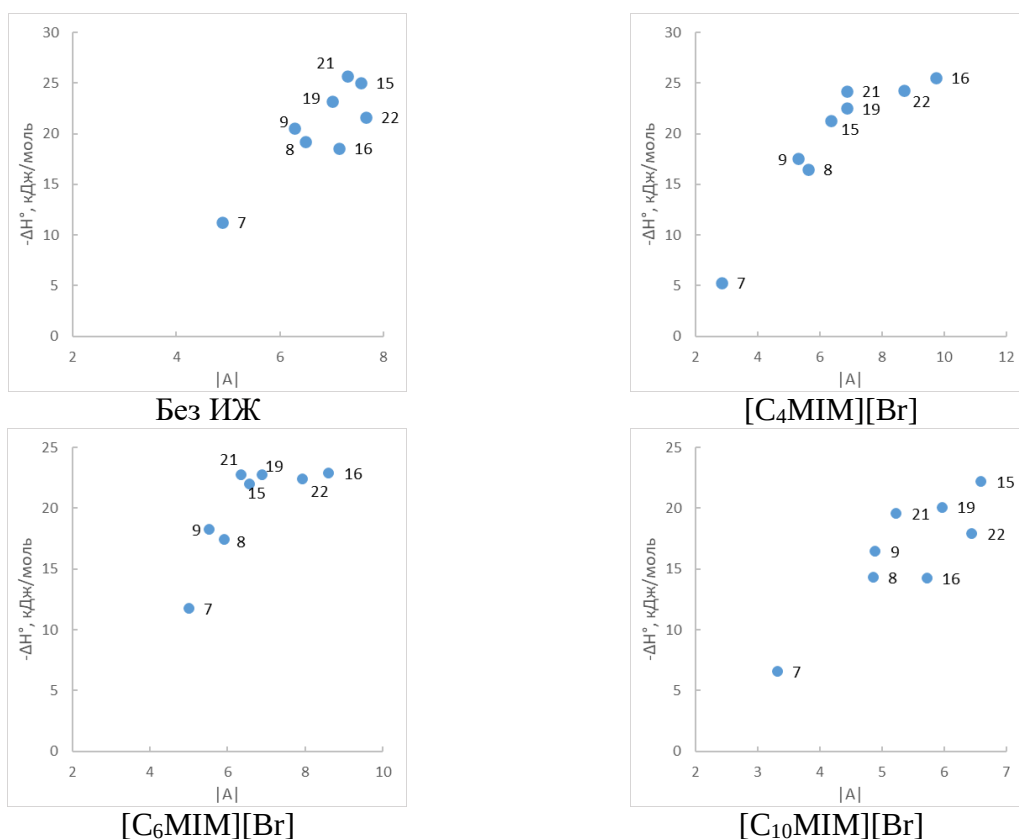


Рис. 4.12. Энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости процесса сорбции ароматических кислот на СПС из водно-ацетонитрильных элюентов, не содержащих и содержащих ИЖ (СПС, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, $65 \div 80^\circ\text{C}$).

Для ароматическим кислот на СПС явно прослеживается термодинамическая компенсация в системе с ИЖ $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}]$. В системах с более объемными бромидными ИЖ ($[\text{C}_6\text{MIM}][\text{Br}]$ и $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$) наблюдаются значительные отклонения от линейности.

Галловая кислота (сорбат № 7) характеризуется самыми низкими значениями энтальпии и энтропийной составляющей во всех исследуемых системах. Это связано с высокой полярностью галловой кислоты: специфические взаимодействия с компонентами водно-ацетонитрильного элюента будут определяющими при ее сорбции на СПС. Кофейная и п-кумаровая кислоты (сорбаты №№ 16, 22 соответственно) также несколько выбиваются из общей линейной зависимости. Таким образом, большая деструктурирующая способность объемных ИЖ в системе «СПС – водно-ацетонитрильный раствор – имидазолиева ИЖ» приводит к нарушению термодинамической компенсации для исследуемой выборки ароматических кислот. Это связано с уменьшением порового пространства сорбента, что снижает способность к проникновению внутрь поры различных по структуре ароматических кислот. В таком случае определяющую роль в системе начинают играть специфические взаимодействия «ароматическая кислота – водно-ацетонитрильный элюент».

4.2. Сорбция бензимидазолов на СПС

4.2.1. Водно-ацетонитрильные системы

Влияние ИЖ на разделение бензимидазолов на СПС

На основании хроматографического эксперимента были получены факторы удерживания азотсодержащих БАС (бензимидазола и четырех его производных) в изучаемых системах на СПС. Значения факторов удерживания для исследуемых систем при 65°C приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Факторы удерживания бензимидазолов на СПС

№ сорбата	Фактор удерживания k					
	[C ₄ dMIM][BF ₄]			[C ₄ MIM][Br]		
	CH ₃ CN / H ₂ O, об.%					
	50/50	60/40	70/30	50/50	60/40	70/30
24	0.99	0.82	0.72	1.13	0.81	0.78
25	23.28	11.02	5.68	28.30	10.68	6.26
26	32.40	14.69	7.15	40.17	14.30	7.89
27	7.57	4.52	2.85	9.15	4.43	3.06
28	15.38	7.68	4.04	17.49	7.16	4.38

Показано, что природа имидазольной ИЖ не влияет на порядок элюирования бензимидазолов, но существенно изменяет времена выхода соответствующих бензимидазолов. Особенно это заметно на фазах с большим содержанием воды в водно-ацетонитрильном элюенте. Сорбция бензимидазолов с использованием ИЖ [C₄MIM][Br] значительно выше, чем с ИЖ [C₄dMIM][BF₄]; например, разница по временам удерживания объемного сорбата №26 составляет порядка 47 минут (рис. 4.13). Это свидетельствует о том, что добавление имидазольных ИЖ влияет на элюирующую силу водно-ацетонитрильного элюента по отношению к бензимидазолам, и, по-видимому, будет влиять на механизм сорбции этих соединений на СПС.

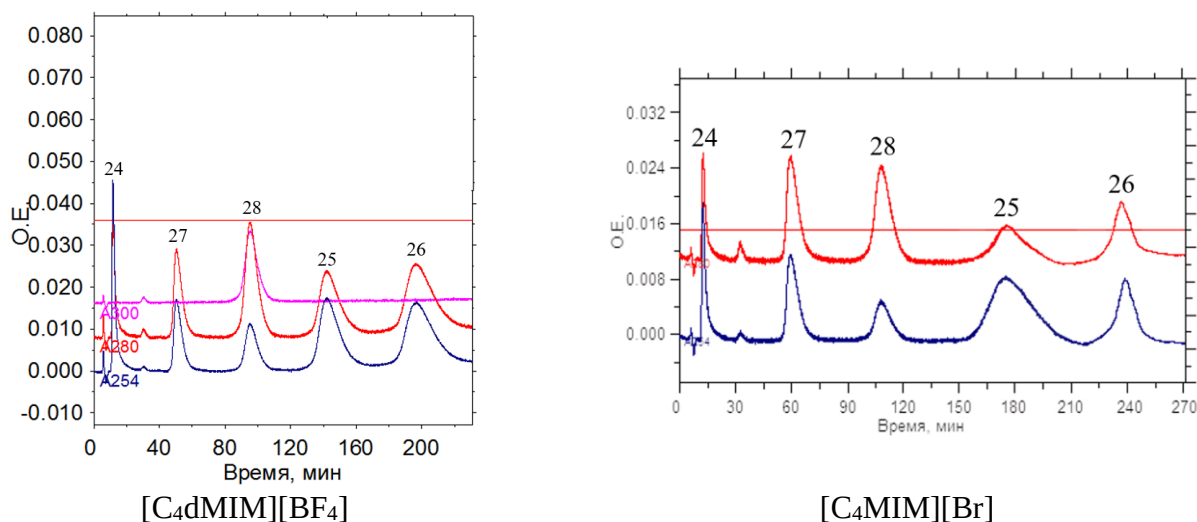


Рис. 4.13. Хроматограмма смеси бензимидазолов на СПС

(СПС, CH₃CN/H₂O – 50/50 об.%, без ТФУ, 55°C).

Термодинамика сорбции бензимидазолов на СПС

Для изучения особенностей сорбции бензимидазолов были проанализированы термодинамические характеристики, полученные на основании температурных зависимостей фактора удерживания. Температурные зависимости в исследуемом диапазоне температур линейные с высокими коэффициентами детерминации ($R^2 > 0.99$), что позволяет рассчитывать термодинамические параметры с высокой точностью. С увеличением температуры факторы удерживания закономерно уменьшаются; селективность разделения исследуемых бензимидазолов в системах «СПС – водно-ацетонитрильный раствор – имидазолиевая ИЖ» практически не изменяется с изменением температуры. В табл. 4.3 приведены термодинамические характеристики перехода бензимидазолов из водно-ацетонитрильных растворов в фазу СПС, а на рис. 4.14 приведены сравнительные диаграммы по величинам стандартных энтальпий в исследуемых системах.

Таблица 4.3

Значения энтальпии и энтропийной составляющей процесса перехода бензимидазолов из водно-ацетонитрильных растворов в фазу СПС

[C ₄ dMIM][BF ₄]						
№ сорбата	CH ₃ CN / H ₂ O, об.%					
	50/50		60/40		70/30	
	$-\Delta H^\circ \pm \Delta(\Delta H),$ кДж/моль	A	$-\Delta H^\circ \pm \Delta(\Delta H),$ кДж/моль	A	$-\Delta H^\circ \pm \Delta(\Delta H),$ кДж/моль	A
24	3.8 ± 0.1	1.4	1.3 ± 0.1	0.7	3.9 ± 0.1	1.7
25	6.5 ± 0.1	0.9	6.8 ± 0.1	0.1	7.6 ± 0.2	1.0
26	6.8 ± 0.2	1.1	7.2 ± 0.2	0.1	8.0 ± 0.2	0.9
27	4.6 ± 0.1	0.4	6.0 ± 0.1	0.6	6.5 ± 0.2	1.3
28	8.1 ± 0.2	0.1	7.9 ± 0.2	0.8	8.6 ± 0.3	1.7
[C ₄ MIM][Br]						
№ сорбата	CH ₃ CN / H ₂ O, об.%					
	50/50		60/40		70/30	
	$-\Delta H^\circ \pm \Delta(\Delta H),$ кДж/моль	A	$-\Delta H^\circ \pm \Delta(\Delta H),$ кДж/моль	A	$-\Delta H^\circ \pm \Delta(\Delta H),$ кДж/моль	A
24	7.2 ± 0.2	2.5	5.2 ± 0.1	2.0	3.5 ± 0.1	1.5
25	19.2 ± 0.6	3.6	13.9 ± 0.4	2.6	6.4 ± 0.1	0.5
26	31.0 ± 1.1	7.5	14.2 ± 0.4	2.4	6.8 ± 0.1	0.4
27	14.4 ± 0.3	3.0	10.8 ± 0.3	2.3	5.4 ± 0.1	0.8
28	2.1 ± 0.1	3.6	20.5 ± 0.6	5.3	6.1 ± 0.1	0.7

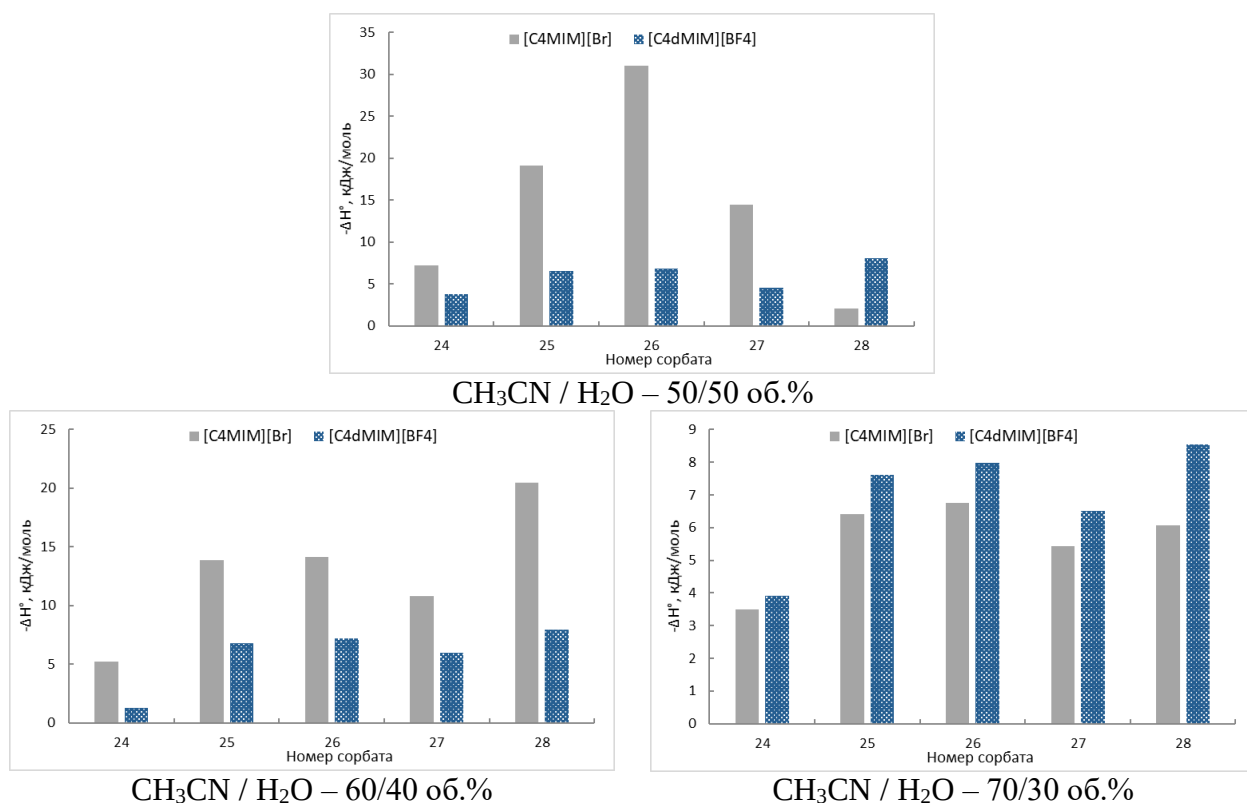


Рис. 4.14. Диаграммы значений энтальпий сорбции бензимидазолов на СПС в системах с ИЖ (СПС, без ТФУ, 55÷75°C).

Установлено, что значения стандартных энтальпий для бензимидазолов сильно зависят от природы имидазолиевой ИЖ и от состава водно-ацетонитрильного раствора. Например, на фазах с большим содержанием воды тепловые эффекты при сорбции выше в системах с бромидной ИЖ ([C₄MIM][Br]) (исключение сорбат № 28 на фазе с 50 об. % содержанием воды). По-видимому, это связано, с меньшей склонностью бромидной ИЖ [C₄MIM][Br] к модифицированию поверхности СПС, по сравнению с тетрафторборатной ИЖ [C₄dMIM][BF₄]. У ИЖ [C₄dMIM][BF₄] в структуре имидазольного кольца есть дополнительная метильная группа, которая повышает гидрофобность этой ИЖ, и, соответственно, увеличивает ее сорбцию на СПС, по сравнению с ИЖ [C₄MIM][Br]. Это приводит к дополнительным затратам энергии при конкурентной сорбции молекул бензимидазолов и тетрафторборатной ИЖ, и, соответственно, к снижению общей величины энтальпии процесса перехода бензимидазолов из объемной фазы в фазу СПС. При использовании подвижной фазы, содержащей 70% ацетонитрила, наблюдается обратная картина – теплота адсорбции бензимидазолов уменьшается в системе с бромидной ИЖ по сравнению с системой, содержащей тетрафторборатную ИЖ. Это, предположительно, связано с космотропными эффектами ионов ИЖ в водно-ацетонитрильном растворе [149]. С увеличением содержания ацетонитрила больший вклад в космотропный эффект вносит бромидная ИЖ, структурируя подвижную фазу, несколько уменьшая при этом гидрофобность системы в целом.

Аномально высокими величинами энтальпий сорбции характеризуется сорбат № 28, содержащий в своей структуре две гидрофильные нитрогруппы (исключением является фаза с

50% содержанием воды и ИЖ $[C_4MIM][Br]$). По-видимому, на СПС для этого производного бензимидазола будут наблюдаться дополнительные специфические взаимодействия нитрогрупп с ароматической структурой СПС. Это и приводит к увеличению суммарной величины энтальпии процесса перехода нитропроизводного бензимидазола из объемного раствора в фазу СПС.

Сорбат № 27 имеет наибольший объем из всех изучаемых бензимидазолов, но характеризуется достаточно невысоким значением энтальпии. Структура этого сорбата является конформационно подвижной, и эта молекула может определенным образом ориентироваться около поверхности сорбента, что и приводит к некоторому снижению суммарной теплоты сорбции.

Пара-изомер (сорбат № 25) характеризуется более высокими значениями величин энтальпии, по сравнению с орто-изомером (сорбат № 26). Это можно связать с возможностью реализации внутримолекулярной связи между ароматической гидроксильной группой и электронной системой бензольного кольца у орто-изомера (сорбат № 26), что снижает долю специфических взаимодействий этого сорбата с полярным элюентом и усиливает дисперсионные взаимодействия с фазой полимерного сорбента.

Энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект

В обращенно-фазовой ВЭЖХ для сорбатов близкой структуры могут реализовываться компенсационные эффекты, указывающие на идентичность механизмов процесса перехода сорбатов из объемного раствора в фазу сорбента. Однако состав и структура раствора, природа сорбента будут сильно влиять на этот эффект, и во многих случаях он не наблюдается [109]. На рис. 4.15 приведены энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости для всех исследуемых сорбционных систем.

Установлено, что на вид компенсационных зависимостей влияет как природа имидазольевой ИЖ, так и состав водно-ацетонитрильного элюента. В целом с увеличением доли ацетонитрила в элюенте компенсационный эффект начинает прослеживаться вне зависимости от природы ИЖ. Это, по-видимому, связано с высокой элюирующей силой водно-органического элюента с большим содержанием ацетонитрила, и гидрофобный эффект, дифференцирующий процесс сорбции в ОФ ВЭЖХ, будет нивелироваться. В системе с бромидной ИЖ $[C_4MIM][Br]$ прослеживается энтальпийно-энтропийная компенсация на фазах с 60 и 70% содержанием ацетонитрила. На фазе с 50% содержанием ацетонитрила обособленно ведет себя нитропроизводное бензимидазола (сорбат № 28), что, по-видимому, связано с реализацией дополнительных специфических взаимодействий нитрогрупп с ароматической сеткой СПС. Системы с тетрафторборатной ИЖ $[C_4dMIM][BF_4]$ характеризуются менее выраженным компенсационным эффектом. Эффект полностью отсутствует в системах с большим

содержанием воды и наблюдается для четырех рассматриваемых соединений в системе с 70% содержанием ацетонитрила. Нитропроизводное ведет себя так же, как и в системе с бромидной ИЖ.

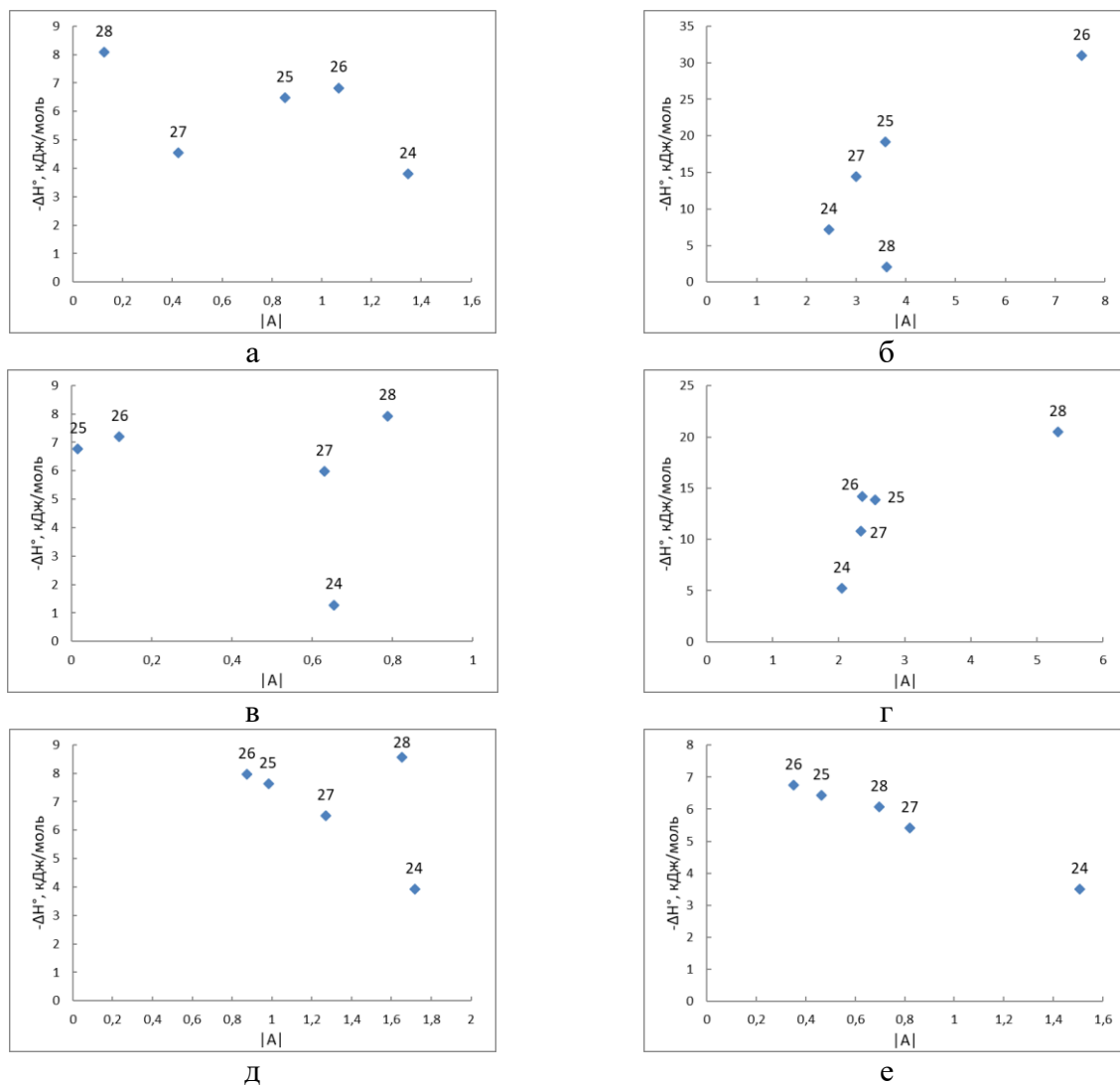


Рис. 4.15. Энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости процесса сорбции бензимидазолов на СПС из водно-ацетонитрильных растворов с добавлением ИЖ $[C_4MIM][BF_4]$ (а, в, д) и $[C_4MIM][Br]$ (б, г, е) при 50 (а, б), 60 (в, г), 70 (д, е) об.%-ом содержании ацетонитрила (СПС, без ТФУ, 55÷75°C).

ГЛАВА 5. СОРБЦИЯ БАС ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗОЛИЕВЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, НА ПГУ

Взаимосвязь сорбции ароматических кислот с некоторыми физико-химическими параметрами их молекул на ПГУ

Установлено, что флавоноиды необратимо сорбируются на ПГУ в рассматриваемых системах.

В табл. П12 приведены факторы удерживания ароматических кислот на ПГУ. На рис. 5.1 приведена сравнительная диаграмма факторов удерживания исследуемых ароматических кислот на пористом углеродоподобном адсорбенте.

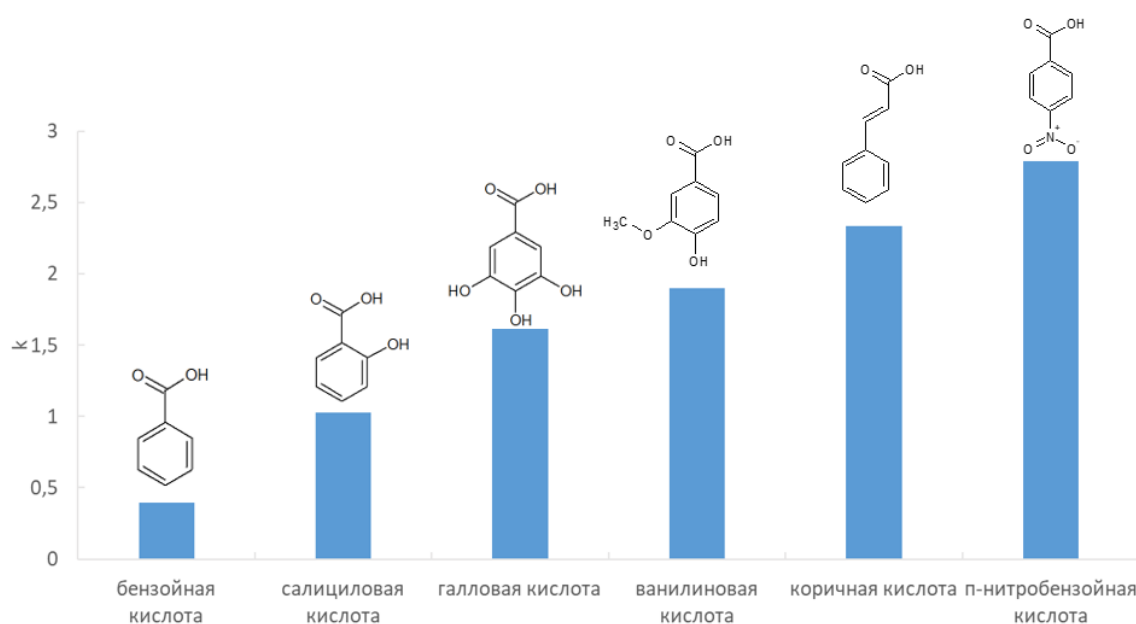


Рис. 5.1. Диаграмма по факторам удерживания ароматических кислот на ПГУ в системах без ИЖ (ПГУ, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -75/25 об. %, 0,1 об.% ТФУ, 35°C).

В структуре исследуемых молекул ароматических кислот содержатся функциональные группы, склонные к усилению специфических взаимодействий с компонентами водно-органического элюента. Это способствует снижению сорбции сорбатов на неполярном сорбенте в условиях ОФ ВЭЖХ. С другой стороны, эти же функциональные группы могут и усилить сорбцию сорбатов на ПГУ за счет специфических взаимодействий между ароматическими структурами сорбента и функциональными группами ароматических кислот, а также за счет «полярного удерживания», реализующегося на пористом графитоподобном адсорбенте. На рис. 5.2 приведены зависимости между факторами удерживания ароматических кислот с их физико-химическими параметрами в некоторых исследуемых системах.

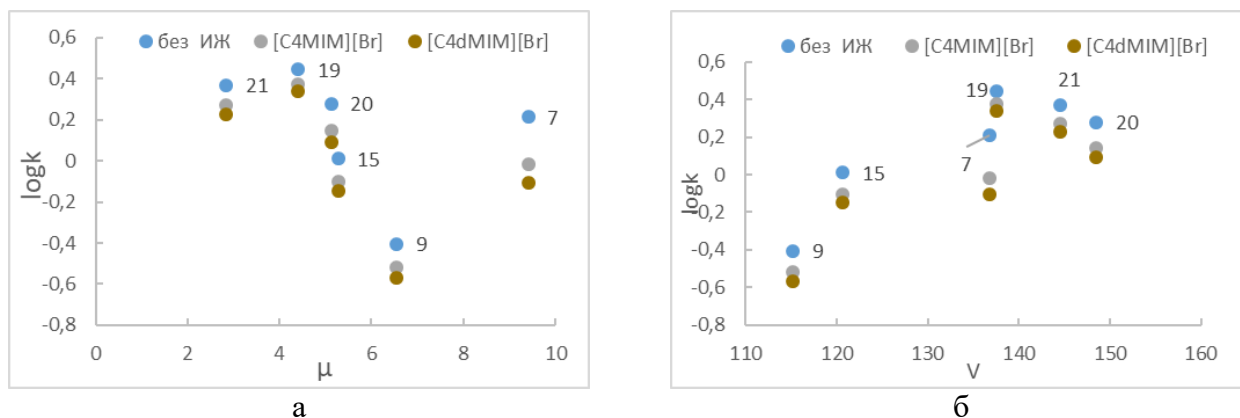


Рис.5.2. Корреляция между сорбцией изучаемых ароматических кислот и их дипольным моментом (а) и объемом (б) (ПГУ, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -75/25 об. %, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

На ПГУ наблюдается удовлетворительная корреляция между сорбцией кислот и их дипольным моментом, а также объемом. Можно наблюдать тенденцию к уменьшению удерживания с увеличением дипольных моментов для четырех кислот (сорбаты №№ 19, 20, 15 и 9). Это вполне закономерно для варианта ОФ ВЭЖХ. Отсутствие корреляционной зависимости между факторами удерживания ароматических кислот и поляризуемостью косвенно указывает на то, что помимо дисперсионных взаимодействий между сорбатами и ПГУ на сорбцию оказывают влияния и специфические взаимодействия.

Коричная кислота (сорбат № 21) сорбируется на ПГУ достаточно сильно за счет того, что является наименее полярной и характеризуется большим значением поляризуемости. В коричной кислоте карбоксильная группа непосредственно не является заместителем в бензольном кольце, а соединена с ним через дополнительный непредельный углеводородный радикал. Вероятно, в этой молекуле реализуется делокализация электронной плотности, что приводит к усилению дисперсионных взаимодействий между этой кислотой и поверхностью Hypercarb™, поскольку поверхность графита чувствительна к локальному изменению электронной плотности в структуре сорбатов.

Наибольшей сорбцией во всех рассматриваемых хроматографических системах характеризуется п-нитробензойная кислота (сорбат № 19). Вероятно, это связано с наличием сопряжения между электроноакцепторной нитрогруппой и бензольным кольцом. В молекуле будут образовываться локальные положительные и отрицательные заряды, что приводит к усилению специфических взаимодействий между сорбатом и поверхностью углеродного сорбента.

Наименьшим удерживанием характеризуется небольшая плоская молекула бензойной кислоты (сорбат № 9). Это связано с тем, что эта молекула характеризуется достаточно высоким значением дипольного момента и склонностью карбоксильной группы к специфическим взаимодействиям с компонентами полярного элюента.

В салициловой кислоте (сорбат № 15) реализуется внутримолекулярная водородная связь между гидроксильной и карбоксильной группой, находящихся в орто-положении. Это дезактивирует эти полярные группы, что приводит к снижению специфических взаимодействий с компонентами полярного элюента. За счет этого дисперсионные взаимодействия этого сорбата с поверхностью графитоподобного сорбента будут усиливаться, по сравнению с бензойной кислотой.

Галловая кислота (сорбат №7), обладающая высокой величиной дипольного момента, характеризуется аномальным поведением в изучаемых системах. Вероятно, в системе с Hypercarb™ для молекулы галловой кислоты реализуется эффект «полярного удерживания». Это может происходить за счет взаимодействия между ароматической структурой графитоподобного сорбента и ароматическими гидроксильными группами галловой кислоты. Также вероятно влияние функциональных групп на специфическую делокализацию электронной плотности ароматического кольца галловой кислоты, что также может усилить сорбцию на графитоподобном адсорбенте.

5.1. Сорбция ароматических кислот на ПГУ

5.1.1. Водно-ацетонитрильные системы

Влияние природы и структуры ИЖ на сорбцию исследуемых ароматических кислот на ПГУ Hypercarb™

На рис. 5.3 приведена диаграмма по факторам удерживания исследуемых ароматических кислот в различных системах с рассматриваемыми имидазолиевыми ИЖ на ПГУ.

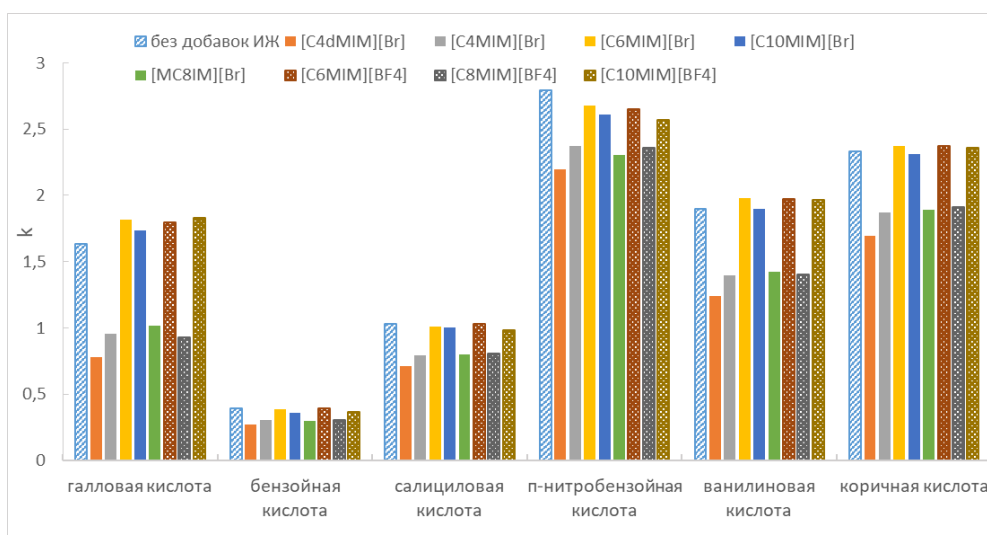


Рис. 5.3. Диаграмма по факторам удерживания некоторых ароматических кислот в рассматриваемых системах на Hypercarb™ (ПГУ, CH₃CN/H₂O – 75/25 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

В системах с бромидными ИЖ, содержащими короткие углеводородные заместители, сорбция кислот значительно снижается, относительно системы без ИЖ. Это связано со значительным изменением структурированности сетки водородных связей водно-ацетонитрильного элюента и снижением интенсивности выталкивания сорбатов на поверхность графитоподобного сорбента (Рис. 5.3). Для всех ароматических кислот сорбция в системах с бромидными ИЖ изменяется одинаково: $[C_{4d}MIM][Br] < [C_4MIM][Br] < [C_{10}MIM][Br] < [C_6MIM][Br]$. В системах с ИЖ с короткими углеводородными заместителями ($[C_{4d}MIM][Br]$ и $[C_4MIM][Br]$) сорбция кислот значительно ниже, чем в системах с длинными углеводородными заместителями ($[C_{10}MIM][Br]$ и $[C_6MIM][Br]$) и в системе без ИЖ. Вероятно, это связано с разной способностью имидазольных катионов к изменению структурированности сетки водородных связей водно-ацетонитрильного элюента. Чем объемнее катион ИЖ (в нашем случае катион имидазолия), тем выше его космотропный эффект в водной среде [149]. Это связано с эффектом гидрофобной гидратации углеводородного заместителя ИЖ молекулами воды. По-видимому, в водно-ацетонитрильном растворе этот эффект будет несколько изменен за счет молекул ацетонитрила, также способных к сольватации углеводородного заместителя. Поэтому есть некоторое несоответствие в сорбции ароматических кислот, например, для систем с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ и $[C_6MIM][Br]$. Однако сорбция кислот в этих системах отличается незначительно.

В системах с тетрафторборатными ИЖ сорбция кислот увеличивается в следующем ряду: $[C_8MIM][BF_4] < [C_{10}MIM][BF_4] < [C_6MIM][BF_4]$. В этих системах большую роль в процесс структурированности водно-ацетонитрильного элюента, по-видимому, играет тетрафторборатный анион, обладающий ярко выраженным хаотропным эффектом. Вероятно, совместное действие космотропных ионов имидазолия и хаотропного тетрафторборатного аниона и приводит к такому порядку выхода ароматических кислот в этих системах. Показано резкое снижение сорбции ароматических кислот в системе с ИЖ $[C_8MIM][BF_4]$. В системах с ИЖ $[C_{10}MIM][BF_4]$ и $[C_6MIM][BF_4]$ сорбция ароматических кислот изменяется незначительно.

Сорбционные полуэмпирические модели удерживания ароматических кислот в системе с водно-ацетонитрильным элюентом на ПГУ

Для более детального изучения удерживания ароматических кислот на Hupercarb™ были рассмотрены концентрационные зависимости (диапазон содержания ацетонитрила – 65÷85 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35⁰С) в рамках сорбционных полуэмпирических моделей удерживания Снайдера-Сочевинского (рис. 5.4) и Сочевинского-Вахтмейстера (рис. П5). В табл. П13 приведены уравнения, полученные в рамках этих полуэмпирических моделей.

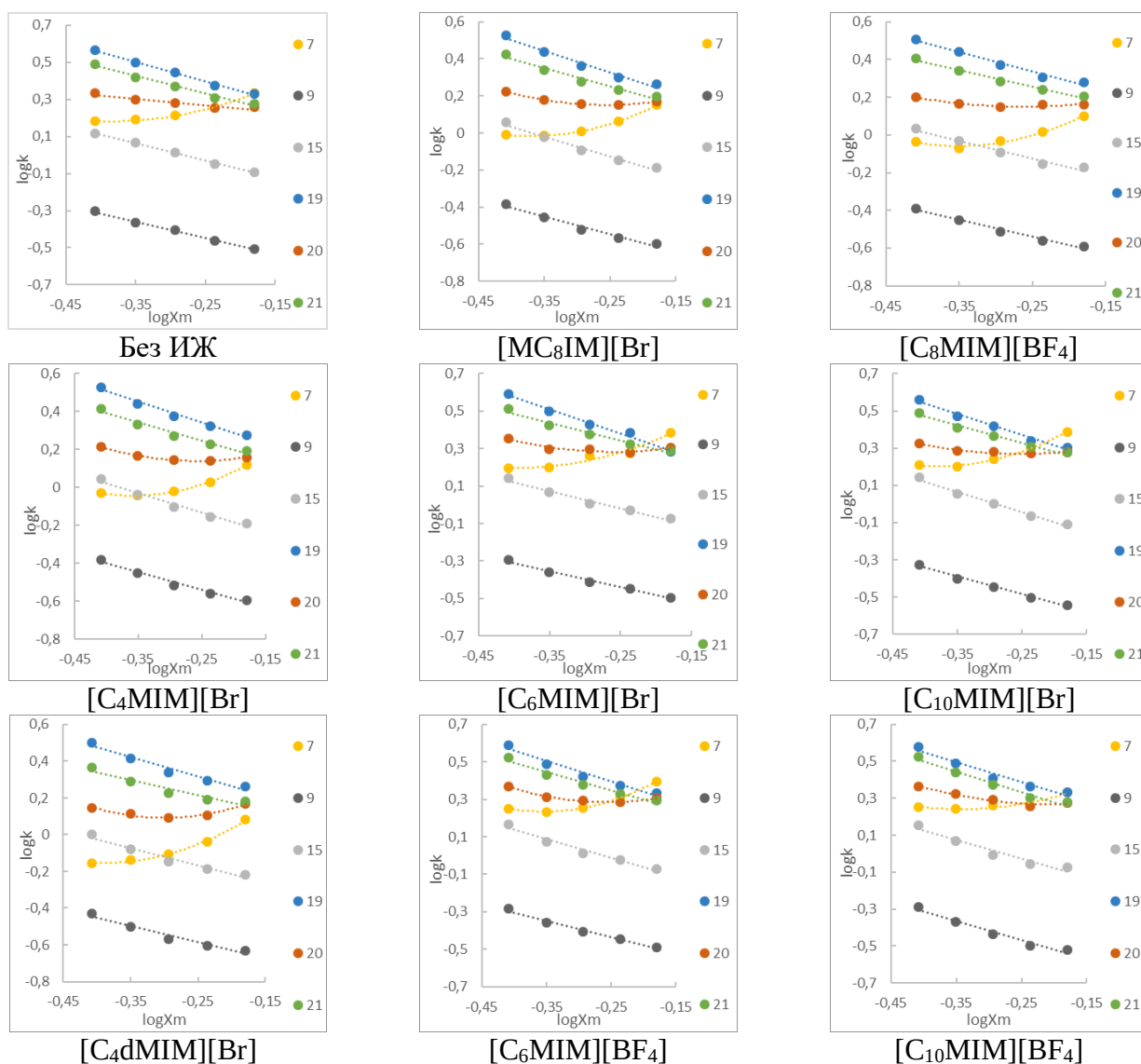


Рис. 5.4. Концентрационные зависимости фактора удерживания ароматических кислот на Hypercarb™ в координатах Снайдера-Сочевинского (ПГУ, диапазон содержания ацетонитрила – 65÷85 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35⁰С).

Установлено, что для четырех кислот (бензойная, салициловая, *n*-нитробензойная и коричная кислоты, сорбаты №№ 9, 15, 19, 21 соответственно) во всех изучаемых хроматографических системах зависимости в координатах Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера характеризуются удовлетворительными коэффициентами детерминации ($R^2 > 0.93$). Причем выполнимость обеих полуэмпирических моделей для изучаемых кислот примерно одинаковая. Система без ИЖ характеризуется более высокими коэффициентами детерминации для этих четырех кислот, по сравнению с системами с добавками ИЖ.

П-нитробензойная кислота (сорбат № 19) характеризуется наибольшим значением углового коэффициента во всех исследуемых хроматографических системах. Это связано с тем, что за счет дополнительного специфического взаимодействия ароматической нитрогруппы с графитоподобным адсорбентом она сорбируется сильнее всего на Hypercarb™. Величины

угловых коэффициентов (по модели Снайдера-Сочевинского) для кислот примерно одинаковые и равны 1. Это косвенно свидетельствует о схожем механизме сорбции изучаемых ароматических кислот на Hypercarb™; основными в системе будут являться дисперсионные взаимодействия.

Аномальная зависимость в соответствующих координатах наблюдается для галловой кислоты (сорбат № 7) во всех хроматографических системах. Сорбция галловой кислоты возрастает при увеличении концентрации ацетонитрила в водно-ацетонитрильном элюенте. Причем в зависимости от структуры ИЖ, добавляемой в элюент, хроматографическое поведение галловой кислоты изменяется. При большом содержании ацетонитрила галловая кислота становится наиболее сорбируемой среди всех изучаемых кислот (системы с объемными гидрофобными ИЖ [C₆MIM][Br], [C₁₀MIM][Br], [C₆MIM][BF₄], [C₁₀MIM][BF₄]). Это поведение нетипично для ОФ ВЭЖХ. Вероятно, что механизм сорбции галловой кислоты на ПГУ будет отличаться, по сравнению с другими изучаемыми ароматическими кислотами. Можно предположить, что при большом содержании ацетонитрила в элюенте на поверхности графитоподобного адсорбента образуется слой ацетонитрила и сильнополярная молекула галловой кислоты сорбируется за счет ее растворения в этом полярном слое. Таким образом, для галловой кислоты не реализуется механизм конкурентной сорбции, а сорбция происходит за счет гидрофильного механизма (HILIC). В системах с ИЖ и при содержании ацетонитрила выше 75 об.% наблюдается невыполнимость рассматриваемых полуэмпирических моделей и для ванилиновой кислоты (сорбат № 20). Вероятно, и для нее в системах с высоким содержанием ацетонитрила реализуется гидрофильный механизм сорбции на Hypercarb™.

На рис.5.5 приведены сравнительные диаграммы по угловым коэффициентам уравнений Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера.

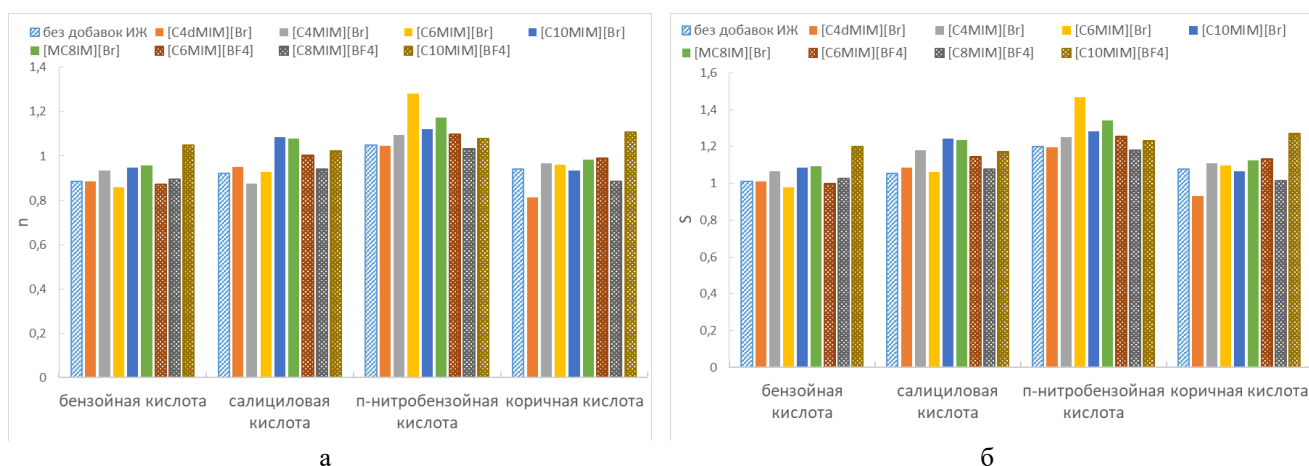


Рис. 5.5. Диаграммы по угловым коэффициентам уравнений Снайдера-Сочевинского (а) и Сочевинского-Вахтмейстера (б) в изучаемых системах для некоторых ароматических кислот (ПГУ, диапазон содержания ацетонитрила – 65÷85 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35⁰С).

Сравнение угловых коэффициентов полученных уравнений не выявило однозначных закономерностей. Однако установлено, что и структура катиона, и природа аниона ИЖ будут

значительно влиять на интенсивность изменения факторов удерживания от состава водно-ацетонитрильного элюента.

Влияние природы и структуры ИЖ на эффективность и селективность хроматографического процесса на ПГУ

Для изучения влияния добавок ИЖ на селективность процесса были получены хроматограммы модельной смеси 5 ароматических кислот — бензойная, салициловая, *p*-нитробензойная, ванилиновая и коричная кислоты (сорбаты №№9, 15, 19, 20, 21 соответственно). Разделение проводили в изократическом режиме при различных составах водно-ацетонитрильного элюента с добавлением 0.1 об.% ТФУ в подвижную фазу (рис. 5.6). В отсутствии добавки ТФУ в водно-ацетонитрильный элюент удовлетворительного разделения смеси исследуемых ароматических кислот на ПГУ достигнуто не было: наблюдались широкие и перекрывающиеся хроматографические зоны. По-видимому, исследуемые кислоты находятся в диссоциированной форме, что затрудняет их анализ в таких условиях.

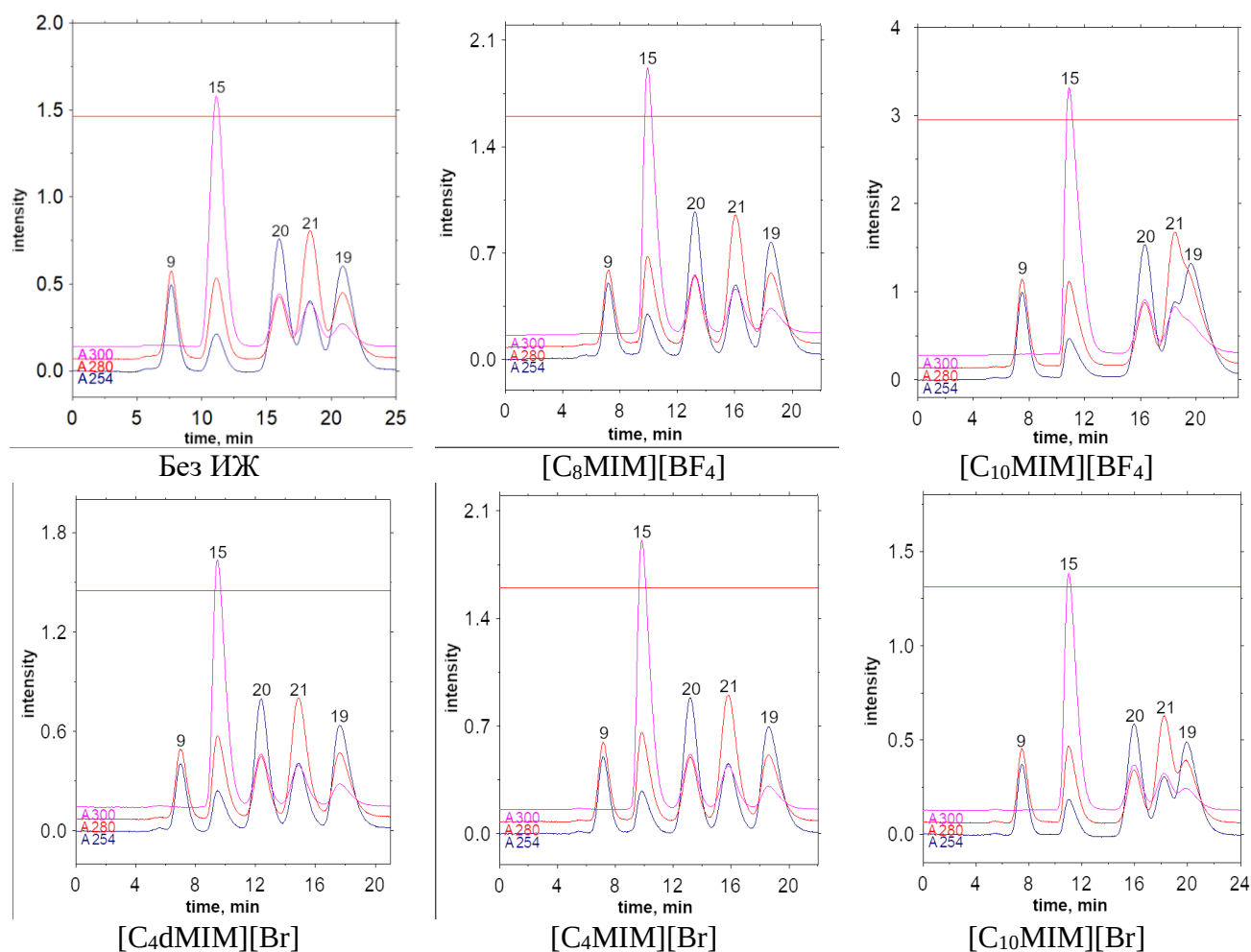


Рис. 5.6. Хроматограммы смеси ароматических кислот в водно-ацетонитрильных элюентах на Hypercarb™ (ПГУ, CH₃CN/H₂O-75/25, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Установлено, что время хроматографического анализа исследуемых кислот уменьшается в системах с ИЖ, по сравнению с системой без ИЖ. Особенно это характерно для бромидных ИЖ с короткими углеводородными заместителями ($[C_4dMIM][Br]$ и $[C_4MIM][Br]$), обладающих космотропным эффектом и деструктурирующих сетку водородных связей водно-ацетонитрильного элюента. Например, время хроматографического анализа в системе с ИЖ $[C_4dMIM][Br]$ сокращается примерно на 5 минут (около 20%), по сравнению с системой без ИЖ.

В системе без ИЖ наблюдается неполное разделение *n*-нитробензойной, ванилиновой и коричной кислот (сорбаты №№ 19, 20, 21 соответственно). При добавлении в водно-ацетонитрильный элюент гидрофобных ИЖ с длинными углеводородными заместителями селективность разделения кислот становится ниже. Системы с менее объемными ИЖ характеризуются высокой селективностью разделения и меньшим временем хроматографического анализа. Например, в системах с ИЖ $[C_4dMIM][Br]$ и $[C_4MIM][Br]$ возрастает степень разделения пиков (разрешение пиков) R и селективность α для пар веществ №№ 20 / 21 (ванилиновая и коричная кислоты) и №№ 21 / 19 (коричная и *n*-нитробензойная кислоты) (Рис. 5.7). Улучшением селективности разделения характеризуется и одна хроматографическая система с тетрафторборатной ИЖ – $[C_8MIM][BF_4]$ (Рис.5.7).

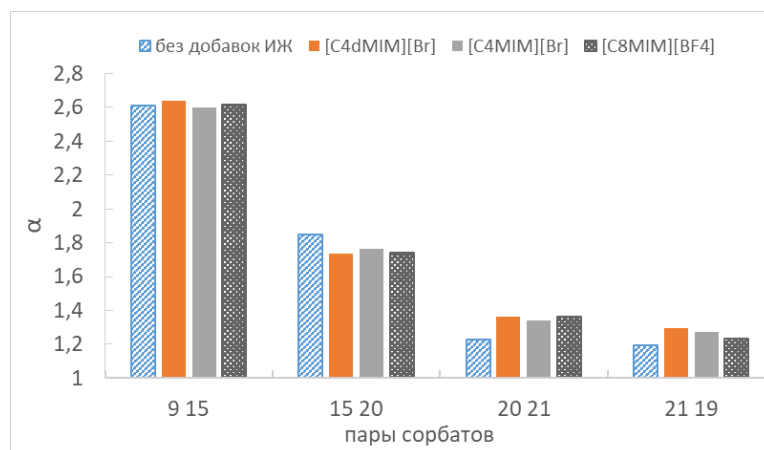


Рис. 5.7. Диаграмма по селективности разделения между соседними пиками исследуемых ароматических кислот (ПГУ, CH_3CN/H_2O -75/25 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Добавление в водно-ацетонитрильный элюент бромидных имидазолиевых ИЖ с короткими углеводородными заместителями ($[C_4dMIM][Br]$ и $[C_4MIM][Br]$) и тетрафторборатной ИЖ $[C_8MIM][BF_4]$ позволяет значительно повысить эффективность хроматографического процесса, по сравнению с системой без ИЖ (Рис. 5.8).

Например, для *n*-нитробензойной кислоты наблюдается повышение числа теоретических тарелок с 16 000 до 23 000 в системе с ИЖ $[C_4dMIM][Br]$. Для галловой кислоты наблюдаются незначительные повышения эффективности во всех системах с ИЖ. Это связано с тем, что механизм удерживания этой кислоты на Hupercarb™ несколько отличается от других изучаемых ароматических кислот.

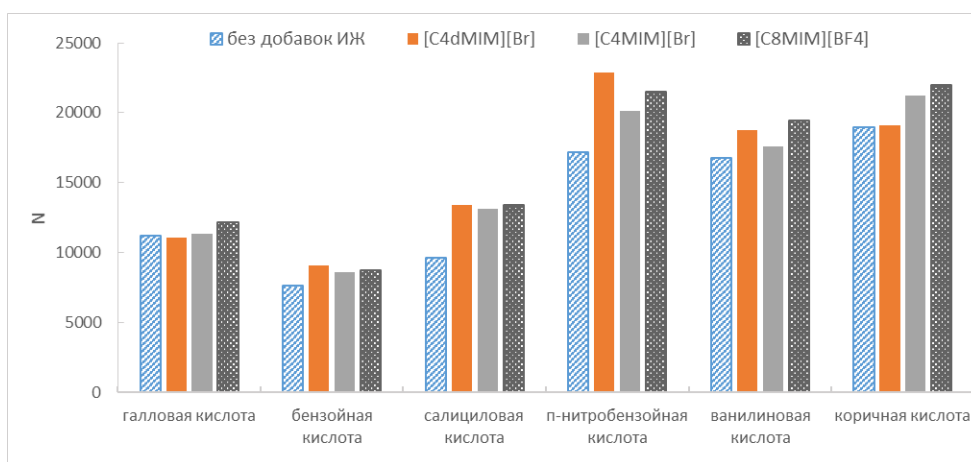


Рис. 5.8. Диаграмма по эффективности хроматографического процесса в различных системах на ПГУ (ПГУ, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -75/25 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C)

Влияние имидазольевых ИЖ на термодинамику сорбции сорбатов на Hypercarb™ из водно-ацетонитрильного элюента

На рис. П6 приведены температурные зависимости факторов удерживания для изучаемых сорбатов в различных системах. В табл. П14 приведены значения энтальпии и энтропийной составляющей процесса сорбции ароматических кислот на ПГУ из водно-ацетонитрильных растворов.

Температурные зависимости факторов удерживания для всех исследуемых ароматических кислот во всех системах (с ИЖ и без ИЖ) характеризуются удовлетворительными коэффициентами детерминации ($R^2 > 0,98$), что позволяет получить достаточно точные величины изменения энтальпии перехода сорбатов из водно-ацетонитрильного раствора в слой сорбента. На рис. 5.9 приведена сравнительная диаграмма по величинам энтальпии сорбции ароматических кислот в исследуемых системах.

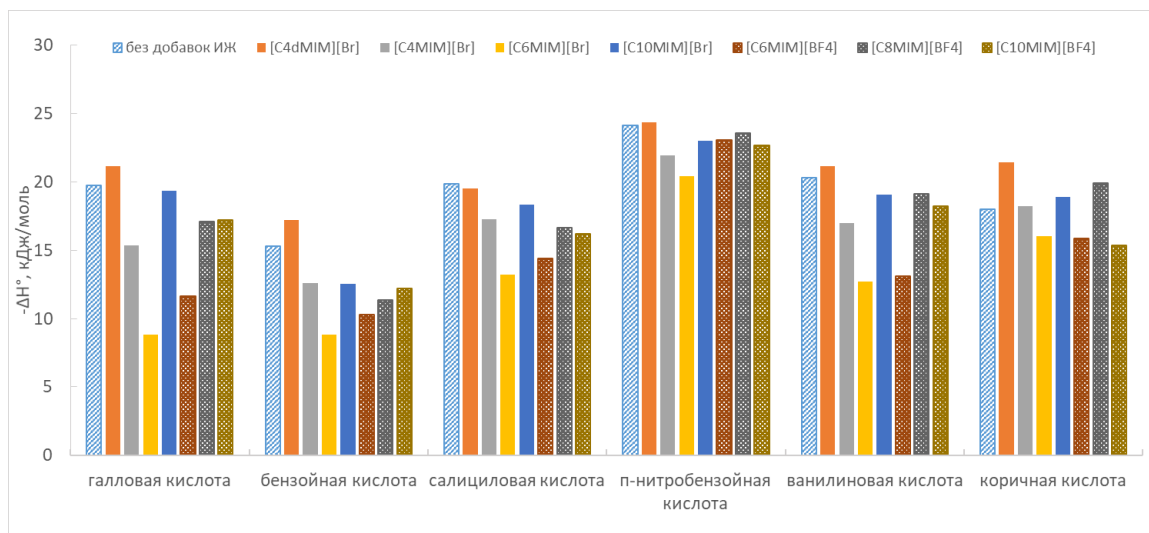


Рис. 5.9. Диаграмма по значениям энтальпии сорбции ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов на Hypercarb™ (ПГУ, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -75/25 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Установлено, что практически для всех систем с ИЖ (кроме системы с ИЖ $[\text{C}_4\text{dMIM}][\text{Br}]$) величины энтальпий ниже, по сравнению с системой без ИЖ. Таким образом, механизм действия ИЖ на сорбцию ароматических кислот на ПГУ основан либо на конкурентной сорбции, либо на изменении гидрофобного эффекта подвижной фазы. Выявлено, что величины энтальпий уменьшаются в системах с бромидными ИЖ в следующем порядке: $[\text{C}_4\text{dMIM}][\text{Br}] > [\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}] > [\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}] > [\text{C}_6\text{MIM}][\text{Br}]$. Система с ИЖ $[\text{C}_4\text{dMIM}][\text{Br}]$ характеризуется высокими значениями энтальпии, что несколько неожиданно и требует дальнейших исследований. Можно предположить, что это связано с наличием дополнительной метильной группы в имидазольном кольце. Высокое значение энтальпии в системе с ИЖ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$ может быть связано с высоким космотропным действием иона имидазолия $[\text{C}_{10}\text{MIM}]^+$. Меньшие по размерам ионы $[\text{C}_6\text{MIM}]^+$ и $[\text{C}_4\text{MIM}]^+$ ИЖ, вероятно, являются более хаотропными в данной водно-ацетонитрильной системе и интенсивность гидрофобного эффекта на сорбцию снижается.

В системах с тетрафторборатными ИЖ энтальпии изменяются в следующем ряду: $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{BF}_4] < [\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4] \approx [\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BF}_4]$. Высокое значение энтальпии в системах с объемными имидазолиевыми катионами $[\text{C}_8\text{MIM}]^+$ и $[\text{C}_{10}\text{MIM}]^+$ связано также с эффектом гидрофобной гидратации этих ионов в водно-ацетонитрильной среде. Это способствует усилению космотропных эффектов этих катионов и усилению гидрофобного эффекта водно-ацетонитрильного элюента по отношению к сорбатам. ИЖ $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{BF}_4]$ содержит в своем составе два хаотропных иона, что способствует уменьшению структурированности сетки водородных связей водно-ацетонитрильного элюента и снижению эффекта гидрофобного выталкивания сорбатов в слой графитоподобного адсорбента. Таким образом, прослеживается аналогичная закономерность с системами, содержащими бромидные ИЖ. Установлено, что система с ИЖ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BF}_4]$ характеризуется меньшими энтальпиями процесса сорбции, по сравнению с системой с аналогичной бромидной ИЖ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$. Это связано с более сильным хаотропным эффектом тетрафторборатного аниона BF_4^- , по сравнению с бромид ионом Br^- . Таким образом, установлено, что на энтальпию процесса перехода ароматических кислот из водно-ацетонитрильного раствора в слой пористого графитоподобного сорбента сильно влияет объем имидазолиевого катиона, а также природа аниона ИЖ.

Энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект на ПГУ

На рис. 5.10 показаны зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей процесса сорбции исследуемых ароматических кислот на Hupercarb™ из водно-ацетонитрильных элюентов, не содержащих и содержащих ИЖ.

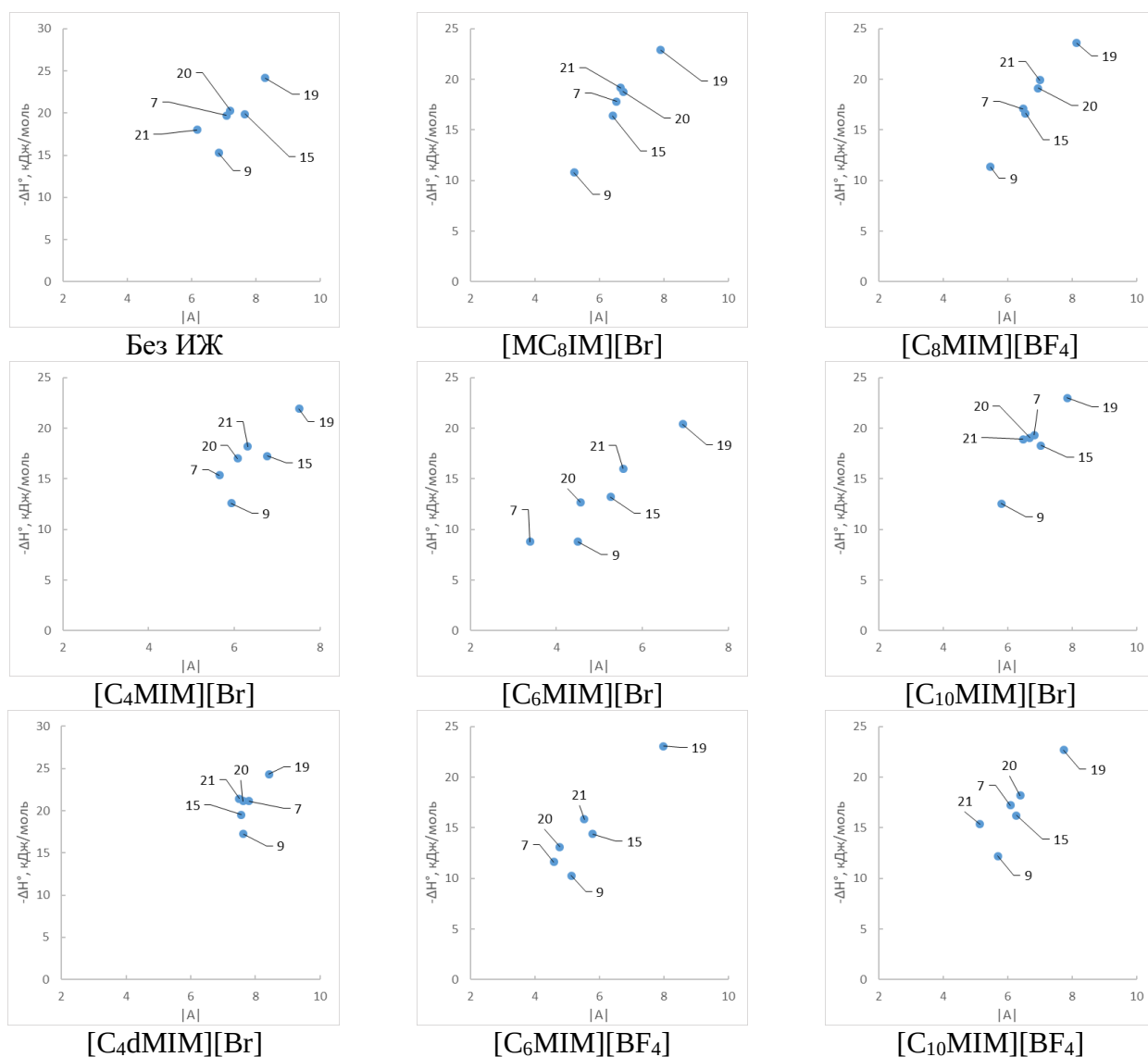


Рис. 5.10. Компенсационные зависимости для ароматических кислот на ПГУ

(ПГУ, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -75/25 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 35÷50°C).

В целом прослеживается термодинамическая компенсация процесса перехода ароматических кислот из водно-ацетонитрильного элюента в слой графитоподобного адсорбента Нуркарб™ практически для всех систем с ИЖ и без ИЖ. Наиболее ярко она реализуется для систем с ИЖ $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$ и $[\text{MC}_8\text{IM}][\text{Br}]$. Для системы с ИЖ $[\text{C}_4\text{dMIM}][\text{Br}]$ наблюдается изоэнтропийная зависимость для пяти кислот: галловая, бензойная, салициловая, ванилиновая и коричная кислоты (сорбаты №№ 7, 9, 15, 20, 21 соответственно). Вероятно, сорбция их будет обусловлена изменением энтальпии. *П*-нитробензойная кислота (сорбат № 19) характеризуется самыми высокими значениями энтальпии и энтропийной составляющей во всех исследуемых системах. Вероятно, это связано с наличием нитрогруппы, способной усиливать сорбцию этого сорбата на Нуркарб™, что объяснено ранее.

Таким образом, показано, что механизм сорбции в системах «Нуркарб™ – водно-ацетонитрильный раствор – имидазолиевые ИЖ» для ароматических кислот в целом одинаковый

и обусловлен в основном вытеснением сорбатов на границу графитоподобного адсорбента Нурсарб™ за счет гидрофобного эффекта элюента.

5.1.2. Водно-метанольные системы

Изучены некоторые закономерности сорбции четырех ароматических кислот в системах с метанолом – бензойная, салициловая, п-нитробензойная и коричная кислоты. Полученные факторы удерживания в соответствующих системах приведены в табл. П15. На рис. 5.11 приведены сравнительные диаграммы по факторам удерживания сорбатов в изучаемых хроматографических системах.

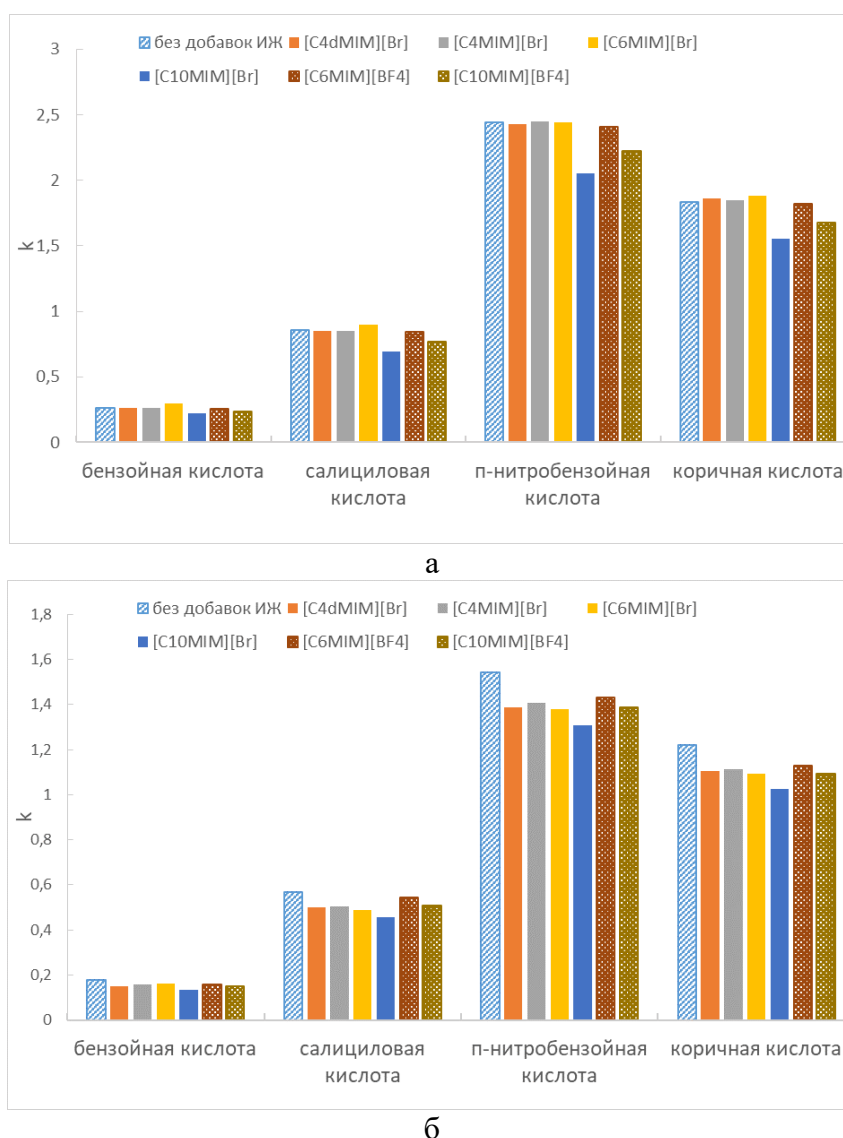


Рис.5.11. Диаграмма по факторам удерживания ароматических кислот на Нурсарб™ (ПГУ, CH₃OH/H₂O-75/25 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 60°C (а) и 80°C (б)).

Установлено, что интенсивность влияния ИЖ на сорбцию ароматических кислот в водно-метанольных системах зависит от температуры хроматографического эксперимента. Для водно-ацетонитрильных систем этот эффект был минимальным. Например, при температуре анализа 60°C изменение факторов удерживания в системах с большинством ИЖ практически не

наблюдается. Фиксируется значительное уменьшение сорбции исследуемых ароматических кислот в системах с ИЖ, имеющих объемный имидазолиевый катион ($[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BF}_4]$ и $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$). При увеличении температуры анализа до 80°C факторы удерживания ароматических кислот значительно уменьшаются во всех системах с ИЖ, по сравнению с системой без ИЖ. Таким образом, при увеличении температуры склонность молекул ИЖ к изменению структурированности сетки водородных связей в системе с водно-метанольным раствором увеличивается. Для изучаемых ароматических кислот сорбция в системах с бромидными ИЖ изменяется в следующем порядке: $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}] > [\text{C}_6\text{MIM}][\text{Br}] > [\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$. Наблюдаются противоположные закономерности сорбции, по сравнению с водно-ацетонитрильными системами. Установлено, что в водно-метанольных растворах (с преобладанием содержания метанола) факторы удерживания ароматических кислот в системах с ИЖ, содержащих объемный имидазолиевый катион, резко уменьшаются. Таким образом, в водно-метанольных растворах космотропность имидазолиевых катионов увеличивается при уменьшении их размеров (объема или размера углеводородного заместителя). Аналогичная закономерность наблюдается и для систем с тетрафторборатными ИЖ: факторы удерживания ароматических кислот в системе с ИЖ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BF}_4]$ более низкие, по сравнению с факторами удерживания в системе с ИЖ $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{BF}_4]$. Интересным является факт, что в водно-метанольных растворах (с преобладающим содержанием метанола) тетрафторборатный анион BF_4^- характеризуется более космотропным эффектом, чем бромидный анион Br^- . Это, вероятно, может быть связано с большей сольватацией бромидного аниона Br^- протонным водно-метанольным растворителем, что приводит к деструктурированности сетки водородных связей элюента. Таким образом, что в системе с ИЖ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BF}_4]$ сорбция кислот выше, по сравнению с системой с ИЖ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$. Аналогичная ситуация наблюдается и для систем с ИЖ $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{Br}]$ и $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{BF}_4]$.

Сорбционные полуэмпирические модели удерживания в системе с водно-метанольным элюентом (с добавлением 0.1 об.% ТФУ) на ПГУ

Для более детального изучения удерживания ароматических кислот на Нупercarb™ были рассмотрены концентрационные зависимости (диапазон содержания метанола – $75\div 95$ об.%, 80°C , 0.1% ТФУ) в рамках сорбционных полуэмпирических моделей удерживания Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера (рис.5.12 и рис. 5.13).

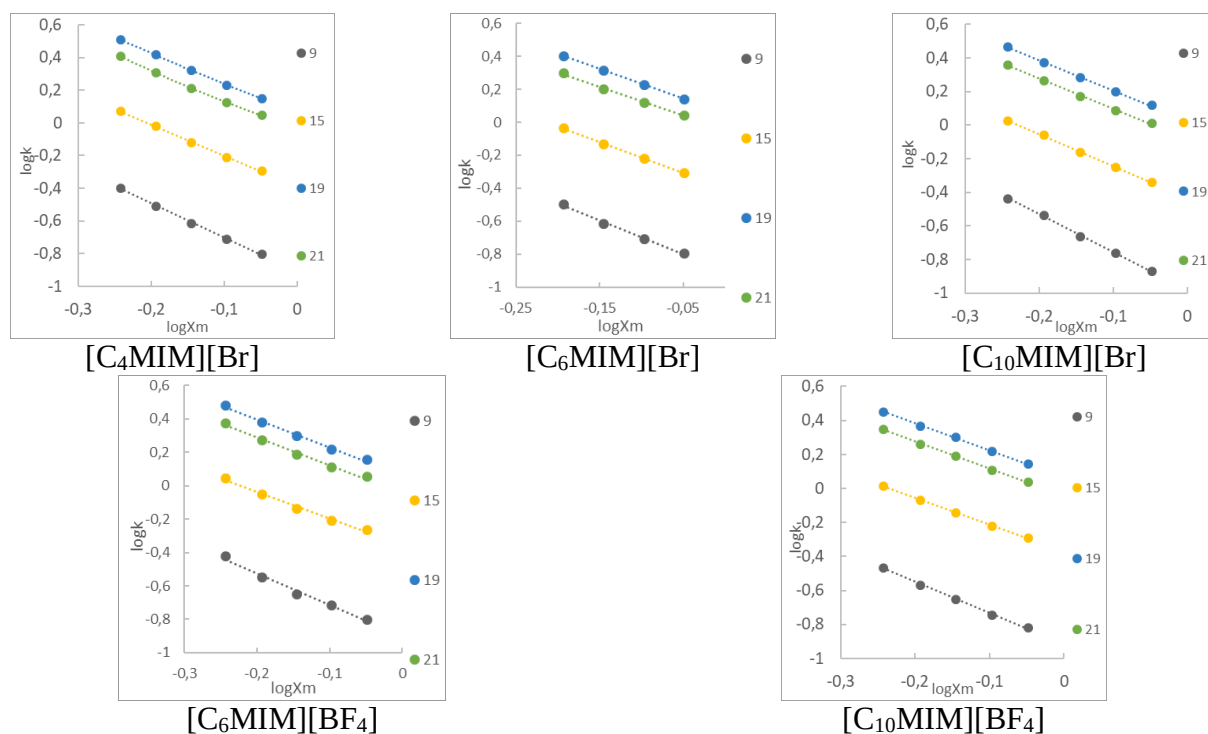


Рис. 5.12. Концентрационные зависимости фактора удерживания ароматических кислот на ПГУ в координатах Снайдер-Сочевинского.

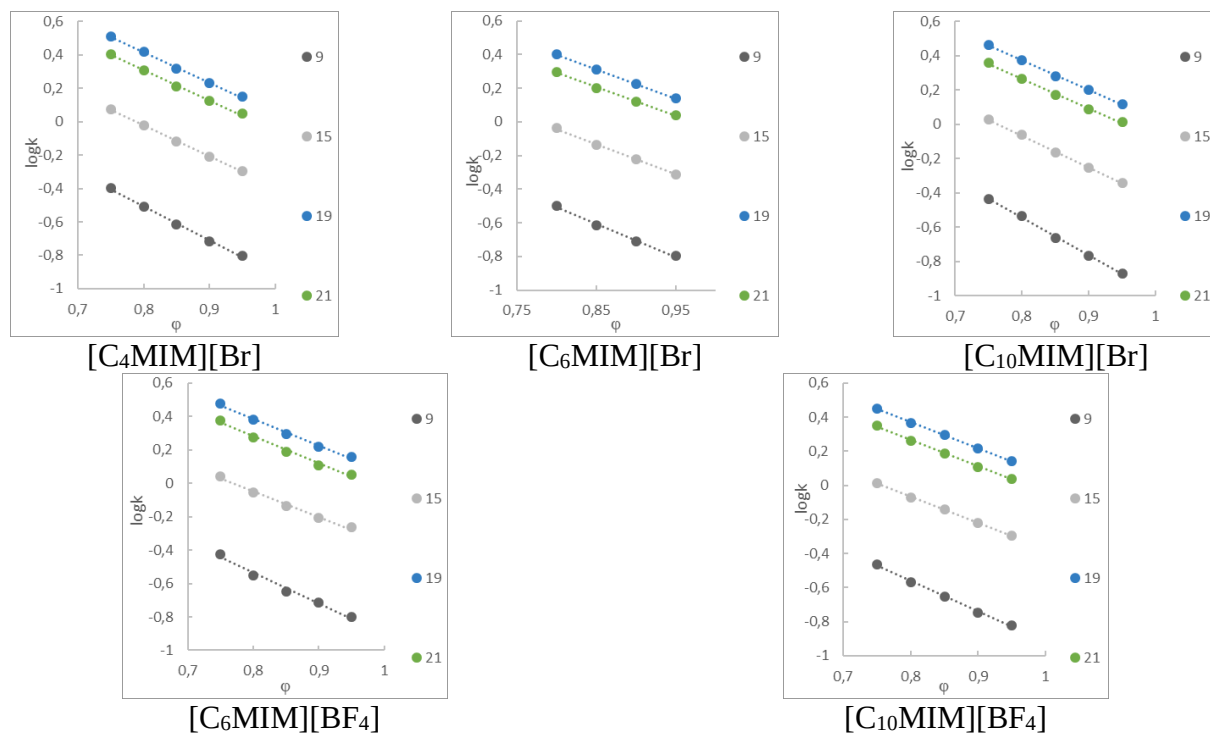


Рис. 5.13. Концентрационные зависимости фактора удерживания ароматических кислот на ПГУ в координатах Сочевинского-Вахтмейстера.

Полученные зависимости характеризуются высокими коэффициентами детерминации ($R^2 > 0.99$), что указывает на выполнимость рассматриваемых моделей на ПГУ в подкисленных водно-метанольных растворах с имидазолиевыми ИЖ. На рис. 5.14 приведены сравнительные диаграммы по угловым коэффициентам уравнений Снайдер-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера.

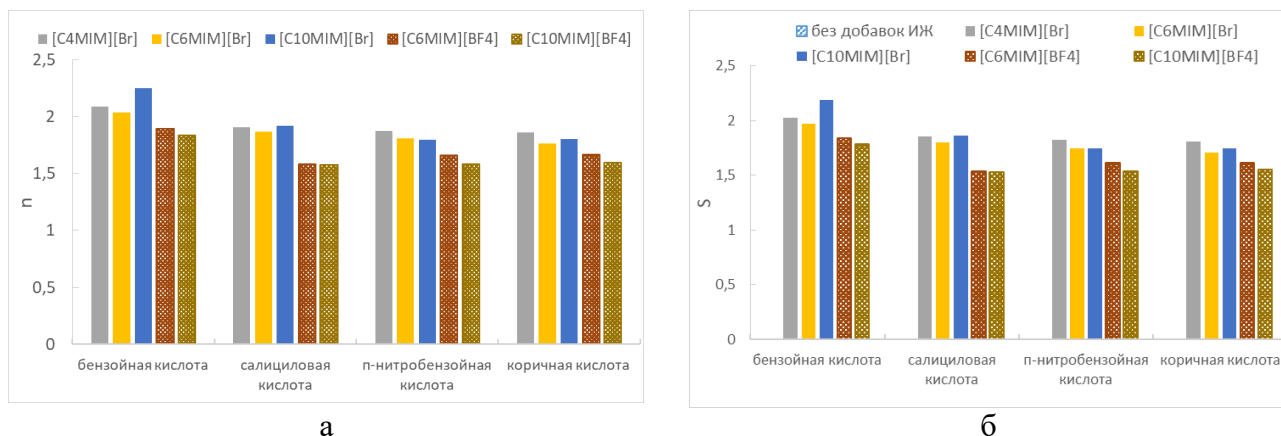


Рис. 5.14. Сравнительные диаграммы по угловым коэффициентам уравнений Снейдера-Сочевинского (а) и Сочевинского-Вахтмейстера (б) в изучаемых системах для некоторых ароматических кислот (ПГУ, диапазон содержания метанола – 75÷95 об.%, 80°C, 0.1% ТФУ).

Установлено, что угловые коэффициенты в моделях Снейдера-Сочевинского лежат в пределах 1.5÷2.3. Системы с бромидными ИЖ характеризуются более высокими угловыми коэффициентами, по сравнению с системами с тетрафторборатными ИЖ. Таким образом, элюирующая сила водно-метанольных элюентов с тетрафторборатными ИЖ на ПГУ для изучаемых ароматических кислот выше, чем систем с бромидными ИЖ.

Сорбционные полуэмпирические модели удерживания в системе с водно-метанольным элюентом (без добавления ТФУ) на ПГУ

В настоящем исследовании изучена сорбция ароматических кислот на Hypercarb™ без добавления в водно-метанольные элюенты трифторуксусной кислоты (ТФУ). В этих условиях эффект влияния ИЖ на сорбцию ароматических кислот на ПГУ более выражен. Были изучены концентрационные зависимости фактора удерживания в рамках полуэмпирических моделей удерживания Снейдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера (диапазон содержания метанола – 75÷95 об.%, 80°C, без добавки ТФУ) (рис. 5.15).

Установлено, что отсутствие ТФУ в водно-метанольном растворе приводит к экстремальным концентрационным зависимостям факторов удерживания в системах с ИЖ, содержащих имидазолиевые катионы маленького объема ([C₄MIM][Br]). При высоком содержании метанола (более 85 об.%) удерживание ароматических кислот в этих системах начинает возрастать. Вероятно, это связано с реализацией гидрофильного варианта ВЭЖХ. Адсорбционный слой метанола (при его высоком преобладании в элюенте) на границе раздела фаз начинает играть роль полярной пленки, растворяющей полярные молекулы ароматических кислот, и, тем самым, удерживая их за счет сильных специфических взаимодействий. Для систем с ИЖ [C₁₀MIM][BF₄] и [C₁₀MIM][Br] такого ярко выраженного эффекта не наблюдается. Вероятно, в этих системах на Hypercarb™ механизм сорбции ароматических кислот

принципиально не меняется и в целом зависит от интенсивности выталкивания их на границу раздела за счет гидрофобного эффекта водно-метанольного элюента.

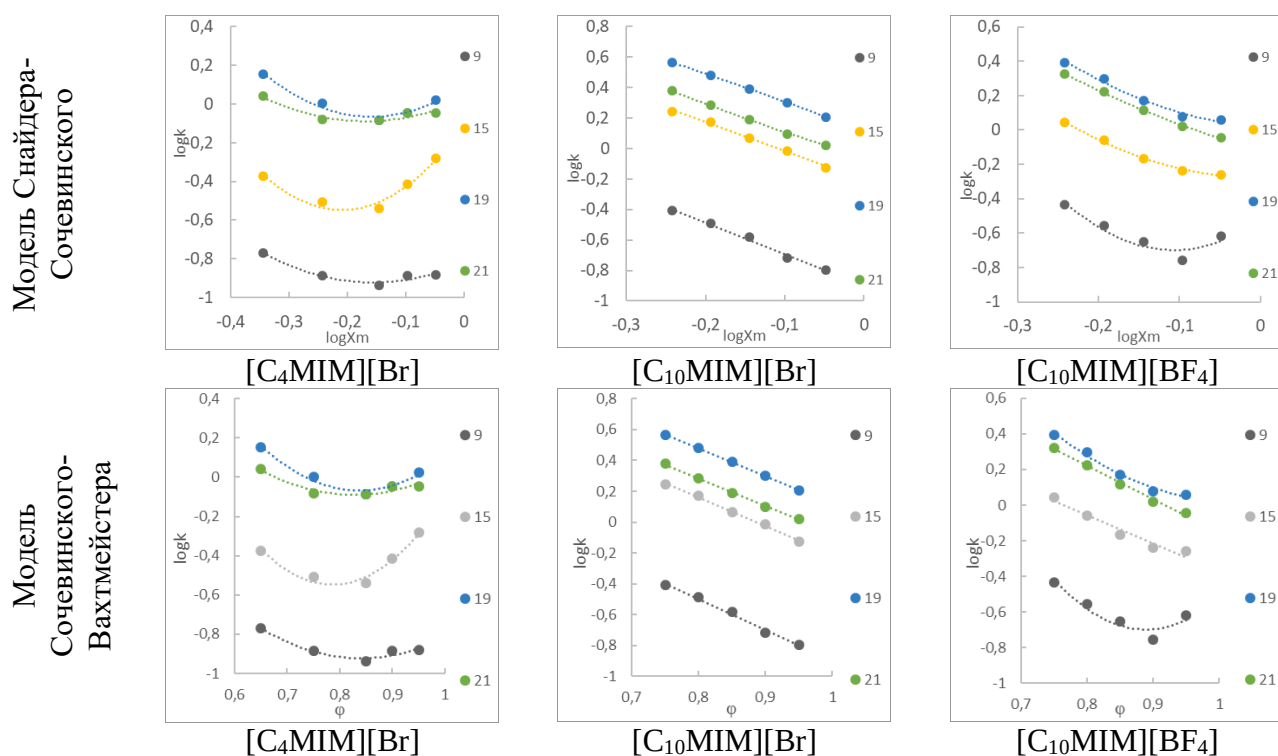


Рис. 5.15. Концентрационные зависимости фактора удерживания ароматических кислот на ПГУ в координатах Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера (в отсутствии ТФУ).

Влияние природы и структуры ИЖ на эффективность и селективность хроматографического процесса с водно-метанольными элюентами

Для изучения влияния ИЖ на селективность процесса были получены хроматограммы разделения модельной смеси 4 ароматических кислот – бензойная, салициловая, п-нитробензойная и коричная кислоты (сорбаты №№ 9, 15, 19, 21 соответственно). Разделение проводили в изократическом режиме при различных составах водно-метанольного элюента без и с добавлением ТФУ (рис. 5.16 и рис. 5.17).

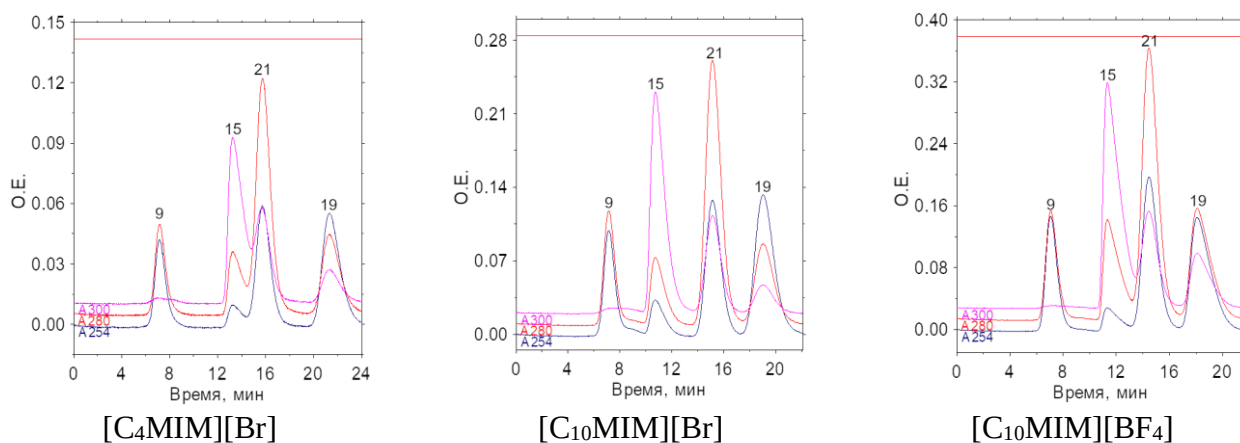


Рис. 5.16. Хроматограммы смеси ароматических кислот в водно-метанольных элюентах на ПГУ (ПГУ, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -95/5 об.%, без ТФУ, 80°C).

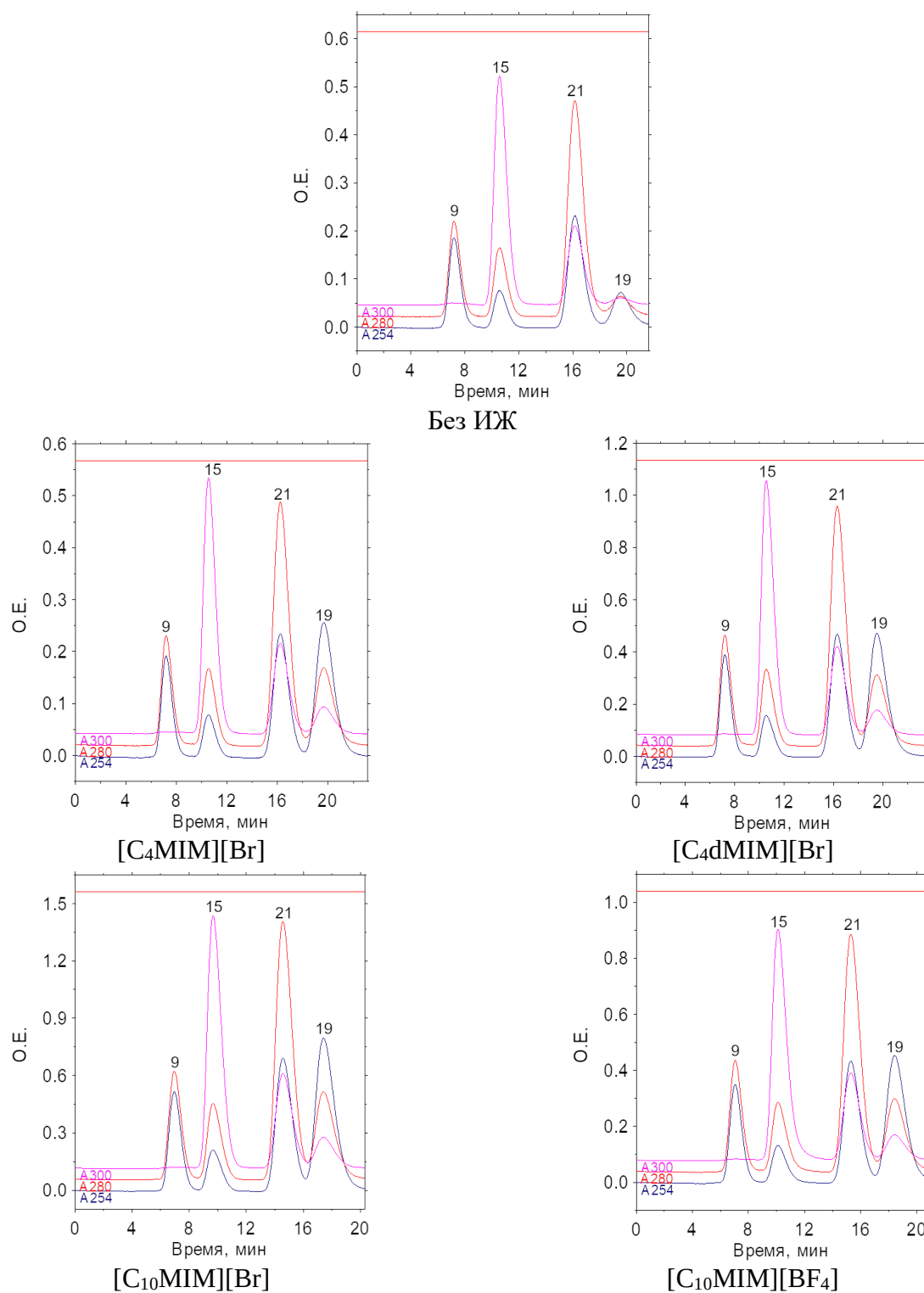


Рис. 5.17. Хромотограммы смеси ароматических кислот в водно-метанольных элюентах на ПГУ (ПГУ, CH₃OH/H₂O-95/5 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 80°C).

Были изучены селективность и эффективность хроматографических систем с ИЖ с добавлением ТФУ и без добавления ее в водно-метанольный элюент. Установлено, что в кислых средах (с добавлением ТФУ) селективность разделения практически не изменяется. Время хроматографического анализа незначительно (порядка 10%) уменьшается при добавлении в водно-метанольный элюент ИЖ [C₁₀MIM][Br] и [C₁₀MIM][BF₄]. На рис. 5.18 приведены

сравнительные диаграммы по эффективности и факторам асимметрии хроматографических пиков в некоторых наиболее оптимальных хроматографических системах.

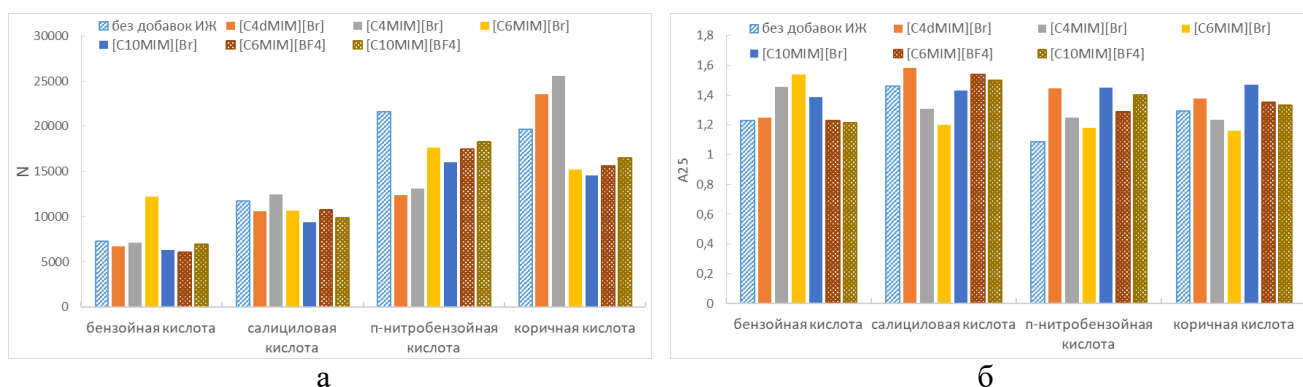


Рис. 5.18. Диаграмма по эффективности процесса (а) и фактору асимметрии пиков (б) в различных системах (ПГУ, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ – 95/5 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 80°C).

Анализируя рис. 5.18 можно сделать вывод о неоднозначном влиянии ИЖ на эффективность хроматографического процесса. Для большинства систем эффективность процесса падает при добавлении ИЖ в водно-метанольный элюент. Исключением является коричневая кислота – эффективность процесса для этой кислоты в системах с ИЖ $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}]$ и $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$ возрастает примерно на 20 %. Асимметрия хроматографического пика для коричневой кислоты также улучшается в этих системах. Для салициловой кислоты симметричность пика улучшается в системах с ИЖ $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}]$ и $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{Br}]$.

В водно-метанольных системах без ТФУ были получены хроматограммы смеси четырех кислот в системах с ИЖ $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}]$, $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$, $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{BF}_4]$ (рис. 5.16). В нейтральных средах (без добавки ТФУ) селективность водно-метанольных систем изменяется в достаточно широких пределах. Хроматографическая система с ИЖ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$ без подкисления водно-метанольного элюента характеризуется наилучшей эффективностью, не уступающей системам с кислыми водно-метанольными элюентами. На рис. 5.19 приведена сравнительная диаграмма по эффективности систем с одной и той же ИЖ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$ с добавлением и без добавления ТФУ.

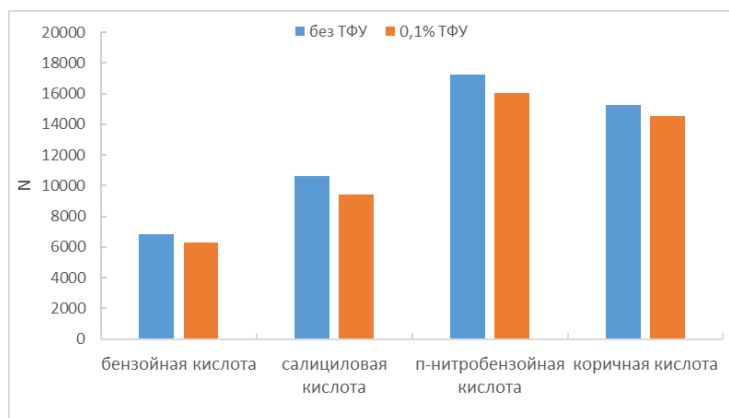


Рис. 5.19. Сравнительная диаграмма эффективности процесса в системе с ИЖ $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$ с добавлением ТФУ и без добавления ТФУ в водно-метанольный элюент (ПГУ, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -95/5 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 80°C).

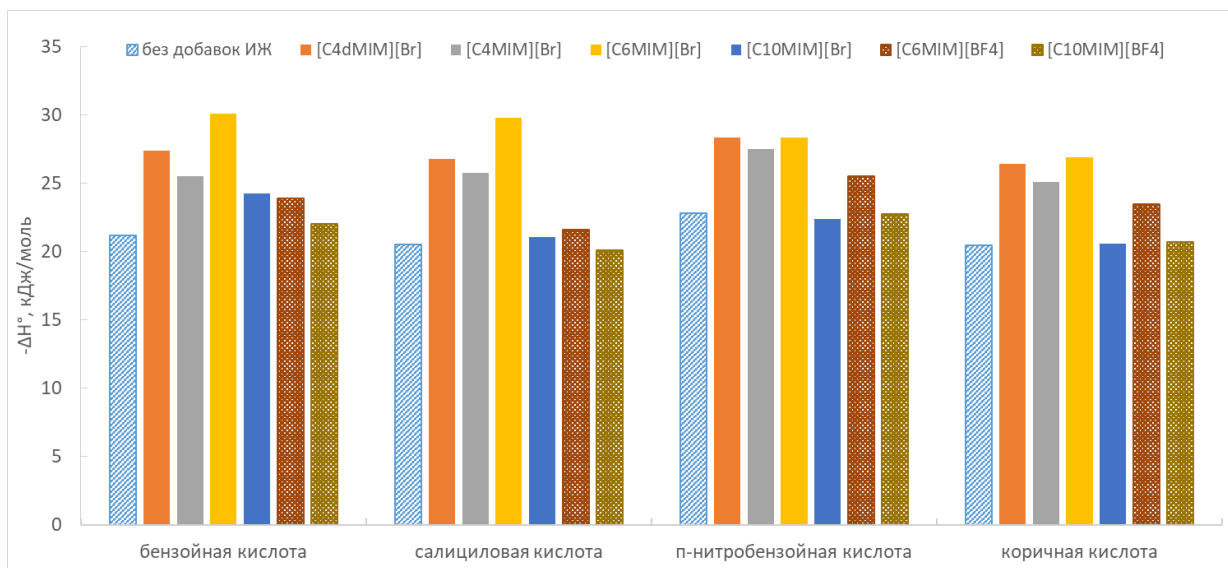
Установлено, что существует потенциальная возможность использования водно-метанольных элюентов с ИЖ без подкисления для анализа сильнополярных ароматических кислот на ПГУ. При этом не наблюдается ухудшения селективности разделения, а эффективность процесса повышается.

Влияние имидазольевых ИЖ на термодинамику сорбции сорбатов на Hypercarb™ из водно-метанольного элюента

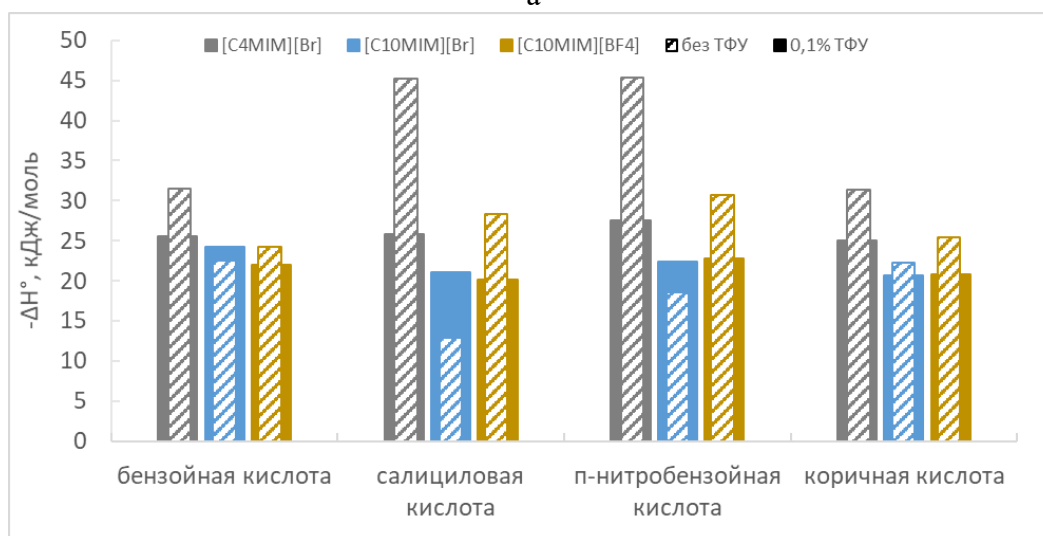
На рис. П7 приведены температурные зависимости факторов удерживания для изучаемых сорбатов в различных системах на ПГУ. В табл. П16 приведены значения термодинамических параметров сорбции ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов на ПГУ.

Температурные зависимости факторов удерживания для всех исследуемых ароматических кислот во всех системах (с ИЖ и без ИЖ) характеризуются удовлетворительными коэффициентами детерминации (для большинства $R^2 > 0.98$), что позволяет получить достаточно точные величины изменения энтальпии перехода сорбатов из водно-метанольного раствора в слой графитоподобного адсорбента Hypercarb™. На рис. 5.20 приведена сравнительная диаграмма по величинам энтальпии в исследуемых системах.

Установлено, что добавление ИЖ в водно-метанольный элюент приводит к увеличению величин энтальпии процесса перехода сорбата из объемной фазы в слой сорбента, по сравнению с водно-ацетонитрильными системами. К росту значений энтальпии также приводит и проведение анализа без добавки ТФУ в водно-метанольный элюент (рис. 5.20б). 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. Системы с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ и $[C_{10}MIM][BF_4]$ характеризуются приблизительно одинаковыми и наименьшими величинами энтальпии процесса. Системы с ИЖ $[C_6MIM][Br]$ и $[C_4dMIM][Br]$ характеризуются наибольшими величинами энтальпии. Вероятно, что в водно-метанольных элюентах более объемные имидазольевые 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 будет снижаться в системах с ИЖ $[C_{10}MIM][Br]$ и $[C_{10}MIM][BF_4]$. Таким образом, закономерности изменения энтальпий в водно-метанольных системах противоположны закономерностям в водно-ацетонитрильных системах.



а



б

Рис. 5.20. Диаграмма по значениям энтальпии сорбции ароматических кислот из водно-метанольных растворов на Hypercarb™ (ПГУ, CH₃OH/H₂O-95/5 об.%, 0.1 об.% ТФУ).

На рис. 5.21 показаны зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей процесса сорбции исследуемых ароматических кислот на Hypercarb™ из водно-метанольных элюентов, не содержащих и содержащих добавки ИЖ и ТФУ.

Можно предположить, что термодинамическая компенсация для всех четырех ароматических кислот (бензойная, салициловая, *п*-нитробензойная и коричная кислоты) выполняется только в системе с ИЖ [C₆MIM][Br]. Для остальных систем с ИЖ на Hypercarb™ компенсация отсутствует. В частности, выбивается *п*-нитробензойная кислота, характеризующаяся высокими значениями изменения энтальпии.

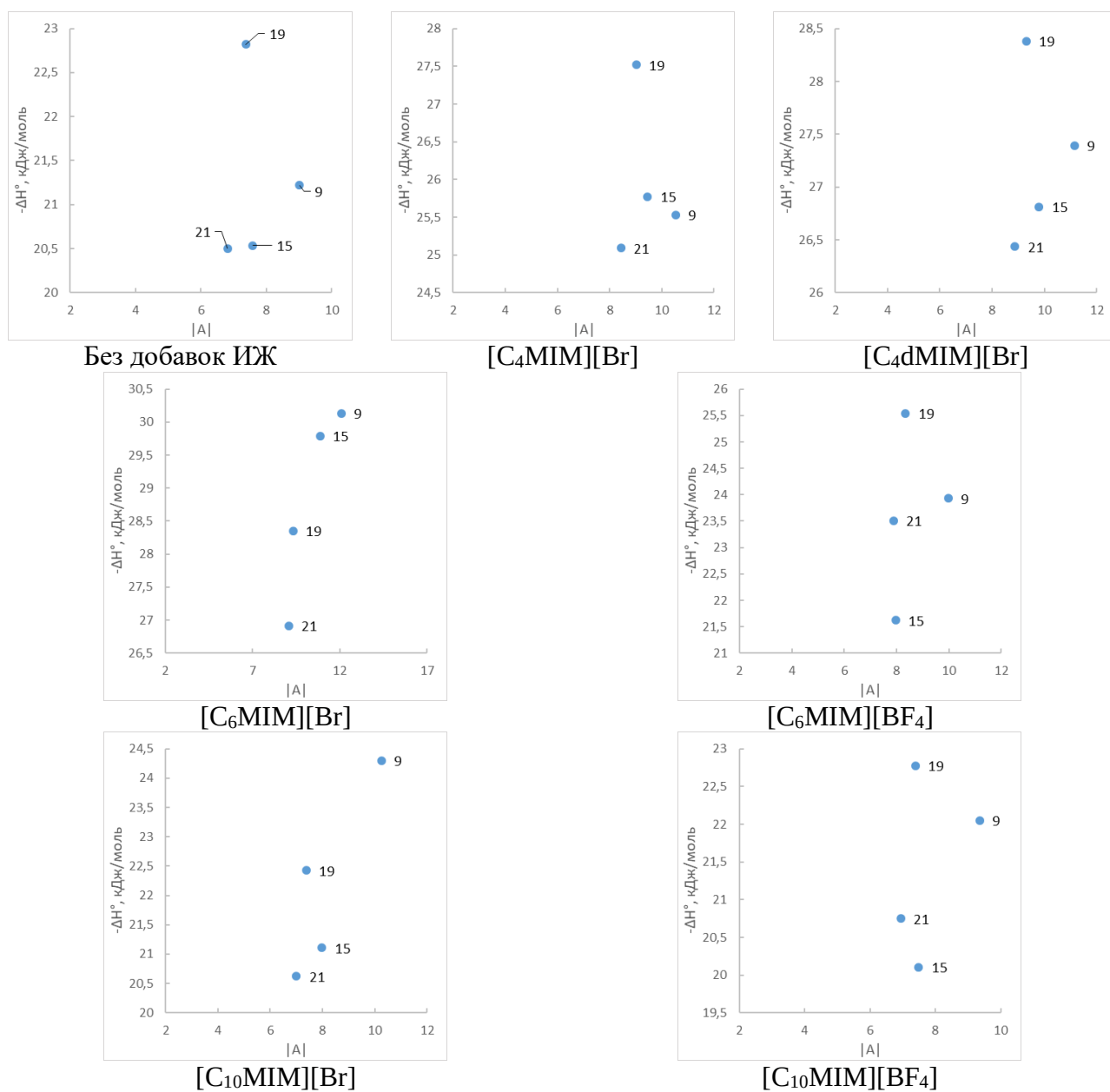


Рис. 5.21. Компенсационные зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей процесса сорбции ароматических кислот на Hypercarb™ из водно-ацетонитрильных элюентов, не содержащих и содержащих ИЖ ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -95/5 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 60÷80°C).

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 ($SilC18 > SilC16$). 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 $[C_{10}MIM][Br]$). 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 декструктурирования сетки водородных связей водно-органического элюента ($[C_{4d}MIM][Br] < [C_4MIM][Br] < \text{без ИЖ} \approx [C_{10}MIM][Br] < [C_6MIM][Br]$).

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: $[C_4MIM][Br] > [C_6MIM][Br] > [C_{10}MIM][Br]$. 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 $[C_4dMIM]^+$) 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lei Z., Chen B., Koo Y.M., MacFarlane D.R. Introduction: ionic liquids //Chem. Rev. – 2017. V. 117. №. 10. P. 6633-6635.
2. Ghandi K. A review of ionic liquids, their limits and applications //Green and sustainable chemistry. 2014. V. 4. №. 1. P. 44-53.
3. Singh S. K. Solubility of lignin and chitin in ionic liquids and their biomedical applications //International Journal of Biological Macromolecules. 2019. V. 132. P. 265-277.
4. Ma C., Laaksonen A., Liu C., Lu X., Ji X. The peculiar effect of water on ionic liquids and deep eutectic solvents //Chemical Society Reviews. 2018. V. 47. №. 23. P. 8685-8720.
5. Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis //Chem. Rev. 1999. V. 99. №. 8. P. 2071-2084.
6. Hayes R., Warr G. G., Atkin R. Structure and nanostructure in ionic liquids //Chem. Rev. – 2015. V. 115. №. 13. P. 6357-6426.
7. Singh S. K., Savoy A. W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview //J. Mol. Liq. 2020. V. 297. P. 112038.
8. Золотов Ю.А. Ионные жидкости //Журн. аналит. химии. – 2012. – Т. 67. – № 5. – С. 451-452.
9. Jessop P. G. Fundamental properties and practical applications of ionic liquids: concluding remarks //Faraday discussions. 2018. V. 206. P. 587-601.
10. Ventura S. P., e Silva F. A., Quental M. V., Mondal D., Freire M. G., Coutinho J. A. Ionic-liquid-mediated extraction and separation processes for bioactive compounds: past, present, and future trends //Chemical Reviews. 2017. V. 117. №. 10. P. 6984-7052.
11. Lu J., H, A., Li S., Nie L., Zhang W., Yao S. Synthesis, purification and recycling of ionic liquid //Mini-Reviews in Organic Chemistry. 2015. V. 12. №. 5. P. 435-448.
12. Plechkova N. V., Seddon K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry //Chemical Society Reviews. – 2008. – V. 37. – №. 1. – P. 123-150.
13. Patel D. D., Lee J. M. Applications of ionic liquids //The Chemical Record. – 2012. – V. 12. – №. 3. – P. 329-355.
14. Wei L., Cheng H., Chen Y., Liu J., Jia S., Sun W. Sensitive Electrochemical Determination of Adenosine-5'-triphosphate with 1-Butyl-2, 3-dimethylimidazolium Hexafluorophosphate Based Carbon Paste Electrode //International Journal of Electrochemical Science. 2019. V. 14. №. 11. P. 10070-10078.
15. Liu H., Yu H. Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications //Journal of materials science & technology. 2019. V. 35. №. 4. P. 674-686.

16. Egorova K. S., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine //Chemical reviews. 2017. V. 117. №. 10. P. 7132-7189.
17. Matczuk M., Timerbaev A. R., Keppler B. K., Ruzik L. Ionic liquid-mediated drug delivery: A review on progress and challenges focused on poly (ionic liquid) nanoplateforms //Journal of Molecular Liquids. 2024. P. 124403.
18. Huang W., Wu X., Qi J., Zhu Q., Wu W., Lu Y., Chen Z. Ionic liquids: green and tailor-made solvents in drug delivery //Drug Discovery Today. 2020. V. 25. №. 5. P. 901-908.
19. Prudêncio C., Vieira M., Van der Auweraer S., Ferraz R. Recycling old antibiotics with ionic liquids //Antibiotics. 2020. V. 9. №. 9. P. 578.
20. Arlt W., Seiler M., Jork C., Schneider T. Ionic liquids as selective additives for separation of close-boiling or azeotropic mixtures : пат. 7435318 США. – 2008.
21. Kaur N. Green synthesis of three-to five-membered O-heterocycles using ionic liquids //Synthetic Communications. 2018. V. 48. №. 13. P. 1588-1613.
22. Kaur N. Ionic liquid: an efficient and recyclable medium for the synthesis of fused six-membered oxygen heterocycles //Synthetic Communications. 2019. V. 49. №. 13. P. 1679-1707.
23. Kaur N. Ionic liquid assisted synthesis of S-heterocycles //Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2019. V. 194. №. 3. P. 165-185.
24. Kaur N. Ionic Liquids: Promising But Challenging Solvents for the Synthesis of NHeterocycles //Mini-Reviews in Organic Chemistry. 2017. V. 14. №. 1. P. 3-23.
25. Duan C. W., Hu L. X., Ma J. L. Ionic liquids as an efficient medium for the mechanochemical synthesis of α -AlH 3 nano-composites //Journal of Materials Chemistry A. 2018. V. 6. №. 15. P. 6309-6318.
26. Vieira R. C., Falvey D. E. Solvent-mediated photoinduced electron transfer in a pyridinium ionic liquid //Journal of the American Chemical Society. 2008. V. 130. №. 5. P. 1552-1553.
27. Vekariya R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations //Journal of Molecular Liquids. 2017. V. 227. P. 44-60.
28. Welton T. Ionic liquids in catalysis //Coordination chemistry reviews. 2004. V. 248. №. 21-24. P. 2459-2477.
29. Zhang Z. C. Catalysis in ionic liquids //Advances in catalysis. 2006. V. 49. P. 153-237.
30. Steinrueck H. P., Wasserscheid P. Ionic liquids in catalysis //Catalysis Letters. 2015. V. 145. P. 380-397.
31. Earle M. J., Katdare S. P., Seddon K. R. Paradigm confirmed: the first use of ionic liquids to dramatically influence the outcome of chemical reactions //Organic Letters. 2004. V. 6. №. 5. P. 707-710.

32. Wahl J., Holzgrabe U. Capillary electrophoresis separation of phenethylamine enantiomers using amino acid based ionic liquids // *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2018. V. 148. P. 245-250.
33. Salido-Fortuna S., Marina M. L., Castro-Puyana M. Development of cyclodextrin-electrokinetic chromatography-based strategies for the separation of ketorolac enantiomers // *Microchemical Journal*. 2024. V. 206. P. 111401.
34. Kolobova E. A., Kartsova L. A., Alopina E. V., Smirnova N. A. Разделение энантиомеров тирозина, триптофана и β -блокаторов методом капиллярного электрофореза с участием аминокислотной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий L-пролинат [C4MIm][L-Pro] в качестве хирального селектора // *Аналитика и контроль*. 2018. Т. 22. №. 1. С. 51-60.
35. Карцова Л. А., Бессонова Е. А., Колобова Е. А. Ионные жидкости–модификаторы хроматографических и электрофоретических систем // *Журн. аналит. химии*. – 2016. – Т. 71. – №. 2. – С. 147-158.
36. Greño M., Marina M. L., Castro-Puyana M. Enantioseparation by capillary electrophoresis using ionic liquids as chiral selectors // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2018. V. 48. №. 6. P. 429-446.
37. Cagliero C., Bicchi C., Cordero C., Liberto E., Rubiolo P., Sgorbini B. Ionic liquids as water-compatible GC stationary phases for the analysis of fragrances and essential oils // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2018. V. 410. P. 4657-4668.
38. Fanali C., Micalizzi G., Dugo P., Mondello L. Ionic liquids as stationary phases for fatty acid analysis by gas chromatography // *Analyst*. 2017. V. 142. №. 24. P. 4601-4612.
39. Talebi M., Patil R. A., Sidisky L. M., Berthod, A., Armstrong D. W. Branched-chain dicationic ionic liquids for fatty acid methyl ester assessment by gas chromatography // *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2018. V. 410. P. 4633-4643.
40. Marsousi S., Karimi-Sabet J., Moosavian M. A., Amini Y. Liquid-liquid extraction of calcium using ionic liquids in spiral microfluidics // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 356. P. 492-505.
41. Kissoudi M., Samanidou V. Recent advances in applications of ionic liquids in miniaturized microextraction techniques // *Molecules*. 2018. V. 23. №. 6. P. 1437.
42. Boudesocque S., Mohamadou A., Conreux A., Marin B., Dupont L. The recovery and selective extraction of gold and platinum by novel ionic liquids // *Separation and Purification Technology*. 2019. V. 210. P. 824-834.
43. Xin B., Hao J. Imidazolium-based ionic liquids grafted on solid surfaces // *Chemical Society Reviews*. 2014. V. 43. №. 20. P. 7171-7187.

44. Nouri Sefat M., Saberi D., Niknam K. Preparation of silica-based ionic liquid an efficient and recyclable catalyst for one-pot synthesis of α -aminonitriles //Catalysis letters. 2011. V. 141. P. 1713-1720.
45. Gupta A. K., Singh M. P., Singh R. K., Chandra S. Low density ionogels obtained by rapid gellification of tetraethyl orthosilane assisted by ionic liquids //Dalton Transactions. 2012. V. 41. №. 20. P. 6263-6271.
46. Pino V., Afonso A. M. Surface-bonded ionic liquid stationary phases in high-performance liquid chromatography—a review //Analytica chimica acta. 2012. M. 714. 3. 20-37.
47. Wang Q., Baker G. A., Baker S. N., Colón L. A. Surface confined ionic liquid as a stationary phase for HPLC //Analyst. 2006. V. 131. №. 9. P. 1000-1005.
48. Ni R. et al. Preparation, characterization and evaluation of an imidazolium ionic liquid copolymer stationary phase for mixed-mode chromatography //Analytical Methods. 2020. V. 12. №. 3. P. 324-332.
49. Qiu H. et al. Investigation of π - π and ion-dipole interactions on 1-allyl-3-butylimidazolium ionic liquid-modified silica stationary phase in reversed-phase liquid chromatography //Journal of chromatography A. 2010. V. 1217. №. 32. P. 5190-5196.
50. Chitta K. R., Van Meter D. S., Stalcup A. M. Separation of peptides by HPLC using a surface-confined ionic liquid stationary phase //Analytical and bioanalytical chemistry. 2010. V. 396. №. 2. P. 775-781.
51. В.И. Орлов, А.А. Артасков. Жидкостная хроматография теоретические основы научно-технологическая компания Синтеко, Дзержинск 1997. 41с.
52. Aguilar M. I. HPLC of peptides and proteins: basic theory and methodology //HPLC of peptides and proteins: methods and protocols. 2004. P. 3-8.
53. Лисичкин Г. В., Фадеев А. Ю., Сердан А. А., Нестеренко П. Н., Мингалев П. Г., Фурман Д. Б. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. 592 с.
54. McCalley D. V. The challenges of the analysis of basic compounds by high performance liquid chromatography: Some possible approaches for improved separations //Journal of Chromatography A. 2010. V. 1217. №. 6. P. 858-880.
55. Fernández-Navarro J. J., Torres-Lapasió J. R., Ruiz-Ángel M. J., García-Álvarez-Coque M. C. 1-Hexyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate: An efficient column enhancer for the separation of basic drugs by reversed-phase liquid chromatography //Journal of Chromatography A. 2012. V. 1258. P. 168-174.

56. García-Alvarez-Coque M. C., Ruiz-Angel M. J., Berthod A., Carda-Broch S. On the use of ionic liquids as mobile phase additives in high-performance liquid chromatography. A review // *Analytica chimica acta*. 2015. V. 883. P. 1-21.
57. Hu X., Peng J., Huang Y., Yin D., Liu J. Ionic liquids as mobile phase additives for high-performance liquid chromatography separation of phenoxy acid herbicides and phenols // *Journal of separation science*. 2009. V. 32. №. 23-24. P. 4126-4132.
58. Trujillo-Rodríguez M. J., Nan H., Varona M., Emaus M. N., Souza I. D. Advances of ionic liquids in analytical chemistry // *Analytical chemistry*. 2018. V. 91. №. 1. P. 505-531.
59. Xiaohua X. et al. Ionic liquids as additives in high performance liquid chromatography: Analysis of amines and the interaction mechanism of ionic liquids // *Analytica chimica acta*. 2004. V. 519. №. 2. P. 207-211.
60. Fan Z., Yu H. Determination of piperidinium cations by hydrophilic interaction chromatography with imidazolium ionic liquids as mobile phase additives // *Journal of Analytical Chemistry*. 2019. V. 74. P. 126-133.
61. Somova V. D., Bessonova E. A., Kartsova L. A. Новый вариант гидрофильной хроматографии с участием ионных жидкостей на основе имидазола для определения высокополярных лекарственных препаратов в биологических жидкостях // *Аналитика и контроль*. 2017. Т. 21. №. 3. С. 241-250.
62. Peris-García E., Burgos-Gil R., García-Alvarez-Coque M. C., Ruiz-Angel M.J. Hydrophilic liquid chromatography versus reversed-phase liquid chromatography in the absence and the presence of 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride for the analysis of basic compounds // *Separations*. 2020. V. 7. №. 2. P. 30.
63. Zhang Y. N., Yu H., Ma Y. J., Cui G. Imidazolium ionic liquids as mobile phase additives in reversed phase liquid chromatography for the determination of iodide and iodate // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2018. V. 410. P. 7347-7355.
64. Zhang Y., Yu H. Imidazolium ionic liquids as mobile phase additives in reversed phase liquid chromatography for the analysis of anions // *Chromatographia*. 2017. V. 80. P. 1615-1622.
65. 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.
66. Zhang W. et al. Effect of ionic liquids as mobile phase additives on retention of catecholamines in reversed-phase high-performance liquid chromatography // *Analytical letters*. 2003. V. 36. №. 4. P. 827-838.

67. Martín-Calero A. et al. Ionic liquids as mobile phase additives in high-performance liquid chromatography with electrochemical detection: Application to the determination of heterocyclic aromatic amines in meat-based infant foods // *Talanta*. 2009. V. 79. №. 3. P. 590-597.
68. Ruiz-Angel M. J., Carda-Broch S., Berthod A. Ionic liquids versus triethylamine as mobile phase additives in the analysis of β -blockers // *Journal of Chromatography A*. 2006. V. 1119. №. 1-2. P. 202-208.
69. Ubeda-Torres M. T. et al. Gaining insight in the behaviour of imidazolium-based ionic liquids as additives in reversed-phase liquid chromatography for the analysis of basic compounds // *Journal of Chromatography A*. 2015. V. 1380. P. 96-103.
70. Wang Q. et al. Ionic liquid as a mobile phase additive in high-performance liquid chromatography for the simultaneous determination of eleven fluorescent whitening agents in paper materials // *Journal of Separation Science*. 2016. V. 39. №. 7. P. 1242-1248.
71. Chen H. L., Wei G. T. The use ionic liquid as the eluent additive for HPLC separation of ionic dyes // *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2010. V. 57. №. 4B. P. 836-843.
72. Di H., Zhu X. Use of Ionic liquids as additives in ion exchange chromatography for the analysis of cations // *Journal of Separation Science*. 2017. V. 40. №. 21. P. 4113-4119.
73. Liu Y., Yu H. Ion chromatography with the indirect ultraviolet detection of alkali metal ions and ammonium using imidazolium ionic liquid as ultraviolet absorption reagent and eluent // *Journal of Separation Science*. 2016. V. 39. №. 16. P. 3156-3162.
74. Liu Y., Yu H. Indirect ultraviolet detection of alkaline earth metal ions using an imidazolium ionic liquid as an ultraviolet absorption reagent in ion chromatography // *Journal of Separation Science*. 2017. V. 40. №. 8. P. 1660-1666.
75. Grijalba A. C. et al. Usefulness of ionic liquids as mobile phase modifiers in HPLC-CV-AFS for mercury speciation analysis in food // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2018. V. 33. №. 5. P. 822-834.
76. Gao W. et al. The use of ionic liquid as a mobile phase modifier in analytical supercritical fluid chromatography for the separation of flavonoids // *RSC Advances*. 2016. V. 6. №. 66. P. 61418-61422.
77. He L. et al. Effect of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as the eluent on the separation of ephedrine by liquid chromatography // *Journal of chromatography A*. 2003. V. 1007. №. 1-2. P. 39-45.
78. Petruczynik A. Effect of ionic liquid additives to mobile phase on separation and system efficiency for HPLC of selected alkaloids on different stationary phases // *Journal of chromatographic science*. 2012. V. 50. №. 4. P. 287-293.

79. Zhang W. Z. et al. Ionic liquids as mobile phase additives for separation of nucleotides in high-performance liquid chromatography //Chinese Journal of Chemistry. 2004. V. 22. №. 6. P. 549-552.
80. Herrera-Herrera A. V., Hernández-Borges J., Rodríguez-Delgado M. Á. Ionic liquids as mobile phase additives for the high-performance liquid chromatographic analysis of fluoroquinolone antibiotics in water samples //Analytical and bioanalytical chemistry. 2008. V. 392. №. 7. P. 1439-1446.
81. Cui G., Yu H., Ma Y. Ionic liquids as mobile phase additives for determination of thiocyanate and iodide by liquid chromatography //Journal of Separation Science. 2019. V. 42. №. 9. P. 1733-1739.
82. Ma Y. J. et al. High-performance liquid chromatography utilization of ionic liquids as mobile phase additives for separation and determination of the isomers of amino benzoic acids //Chinese Chemical Letters. 2016. V. 27. №. 5. P. 749-752.
83. Ядрова А. А. и др. Влияние природы ионных жидкостей на сорбцию бензимидазола и некоторых его производных из водно-ацетонитрильных растворов на октадецилсиликагеле //Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. №. 6. С. 674-686.
84. Яшин Я. И., Яшин А. Я. Аналитическая хроматография. Методы, аппаратура, применение //Успехи химии. 2006. Т. 75. №. 4. С. 366-379.
85. Яшин А. Я., Яшин Я. И. Эволюция жидкостной хроматографии 1903-2022 гг //Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22. №. 3. С. 228-234.
86. Киселев А. В., Пошкус Д. П., Яшин Я. И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М. Химия. 1986. 272 с.
87. Рудаков О. Б., Селеменев В. Ф. Физико-химические системы сорбат-сорбент-элюент в жидкостной хроматографии //Воронеж: ВГУ. 2003. 240 с.
88. Шатц Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография: Основы теории. Методология. Применение в лекарственной химии / В.Д. Шатц, О.В. Сахартова. – Рига: Зинатне, 1988. 390с.
89. Kirkland J. J. Development of some stationary phases for reversed-phase HPLC //Journal of Chromatography A. 2004. V. 1060. №. 1-2. P. 9-21.
90. Engelhardt H., Blay C., Saar J. Reversed phase chromatography—the mystery of surface silanols //Chromatographia. 2005. V. 62. P. s19-s29.
91. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Физико-химические системы сорбат — сорбент — элюент в жидкостной хроматографии. - Воронеж, 2003. 240 с.
92. Bocian S., Buszewski B. Residual silanols at reversed-phase silica in HPLC—a contribution for a better understanding //Journal of Separation Science. 2012. V. 35. №. 10-11. P. 1191-1200.

93. Hanai T. Fundamental properties of packing materials for liquid chromatography // *Separations*. 2019. V. 6. №. 1. P. 2.
94. Davankov V., Tsyurupa M. Hypercrosslinked polystyrene as column packing material in HPLC // *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, 2011. V. 56. P. 503-521.
95. Saifutdinov B. R. et al. Selective adsorption of organic compounds from solutions on hyper-cross-linked polystyrenes with ultimate degrees of cross linking // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015. V. 51. P. 957-963.
96. Дидух С. Л. и др. Сорбенты на основе кремнезема, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином, ferene s и Ferrozine для концентрирования и определения железа // *Вестник Тувинского государственного университета. Естественные и сельскохозяйственные науки*. 2013. №. 2. С. 110-116.
97. Фоменко О. Е., Рёсснер Ф. Модифицирование силикатных поверхностей путем силилирования их кремнийорганическими соединениями // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. №. 5. С. 633-642.
98. Батуева Т. Д. и др. Сорбенты на основе мезопористых кремнеземов, модифицированных амидными функциональными группами // *Вестник Пермского университета. Серия: Химия*. 2020. Т. 10. №. 1. С. 94-107.
99. Görlach B. et al. Synthesis, characterization and HPLC-applications of novel phthalocyanine modified silica gel materials // *Journal of Materials Chemistry*. 2001. V. 11. №. 12. P. 3317-3325.
100. Petro M., Berek D. Polymers immobilized on silica gels as stationary phases for liquid chromatography // *Chromatographia*. 1993. V. 37. P. 549-561.
101. Яшин А. Я., Яшин Я. И., Даванков В. А. 50 лет хиральной жидкостной хроматографии: методы, сорбенты, применения // *Аналитика*. 2022. Т. 2. С. 150-156.
102. Saifutdinov B. R., Buryak A. K. Thermodynamic Characteristics and Selectivity of the Liquid-Phase Adsorption of Aromatic Compounds on Hypercrosslinked Polystyrene Networks with Ultimate-High Crosslinking Densities by Data of Liquid Chromatography // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2024. V. 25. №. 3. P. 1551.
103. Tsyurupa M. P., Davankov V. A. Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review // *Reactive and Functional Polymers*. – 2006. V. 66. №. 7. P. 768-779.
104. Davankov V. et al. Hypercross-linked polystyrene and its potentials for liquid chromatography: a mini-review // *Journal of Chromatography A*. 2002. V. 965. №. 1-2. P. 65-73.
105. Deineka V. I. et al. Selectivity of the separation of isomeric chlorogenic acids under the conditions of reversed-phase HPLC // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2019. – Т. 74. – С. 778-783.

106. Цюрупа М. П. и др. Сверхсшитому полистиролу полвека: от нетривиальной идеи до промышленной реализации //Лаборатория и производство. 2020. №. 1. С. 86-96.
107. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Даванков В.А. Эксклюзионная хроматография минеральных электролитов на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле: механизм «задерживания» кислот, солей и оснований //Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. №. 5. С. 541 – 552.
108. Даванков В. А. и др. Чистим кровь полимерной сеткой: сверхсшитый полистирол в терапии цитокиновой бури //Природа. – 2021. – №. 4. – С. 3-11.
109. Yadrova A. A. et al. Influence of ionic liquids' nature on chromatographic retention of benzimidazoles by RP HPLC //Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies. – 2021. – Т. 44. – №. 3-4. – С. 127-139.
110. Saifutdinov B. R., Davankov V. A., Il'in M. M. Thermodynamics of the sorption of 1, 3, 4-oxadiazole and 1, 2, 4, 5-tetrazine derivatives from solutions on hypercrosslinked polystyrene //Russian Journal of Physical Chemistry A. 2014. V. 88. P. 358-364.
111. 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.
112. West C., Elfakir C., Lafosse M. Porous graphitic carbon: a versatile stationary phase for liquid chromatography //Journal of Chromatography A. – 2010. V. 1217. №. 19. P. 3201-3216.
113. Goncharova E. N. et al. Porous graphitized carbon for the separation and preconcentration of hydrophilic substances //Journal of Analytical Chemistry. 2020. V. 75. P. 423-442.
114. Pereira L. Porous graphitic carbon as a stationary phase in HPLC: theory and applications //Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies®. – 2008. V. 31. №. 11-12. P. 1687-1731.
115. Yashkin S. N., Yashkina E. A., Svetlov D. A., Solovova N. V. Thermodynamic characteristics of the adsorption of benzene derivatives from water—organic eluents on porous graphite-like adsorbent under conditions of equilibrium HPLC //Russian Chemical Bulletin. 2020. V. 69. №. 5. P. 909-919.
116. C. I. De Matteis, Simpson D. A., Doughty S. W., Euerby M. R., Shaw P. N., Barrett D. A. Chromatographic retention behaviour of n-alkylbenzenes and pentylbenzene structural isomers on porous graphitic carbon and octadecyl-bonded silica studied using molecular modelling and QSRR //Journal of Chromatography A. 2010. V. 1217. №. 44. P. 6987-6993.
117. Kot D. et al. Porous graphite as stationary phase for the chromatographic separation of polymer additives-determination of adsorption capability by Raman spectroscopy and physisorption //Journal of Chromatography A. 2020. V. 1625. P. 461302.

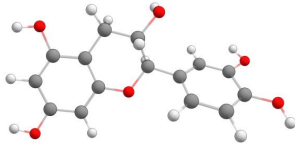
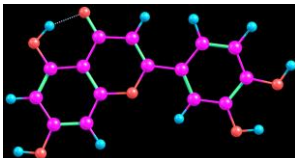
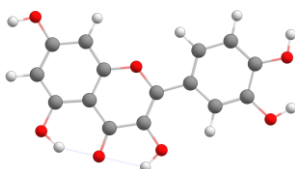
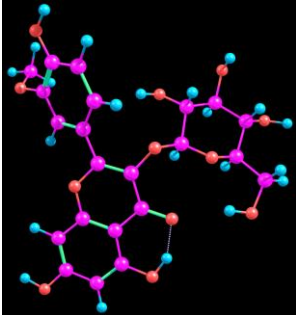
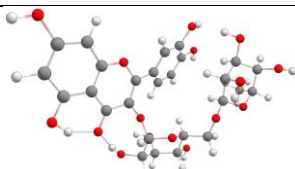
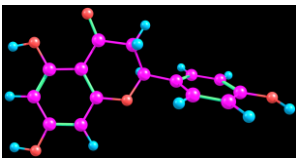
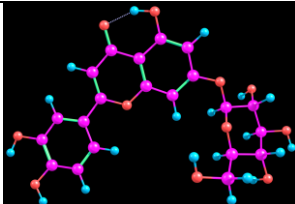
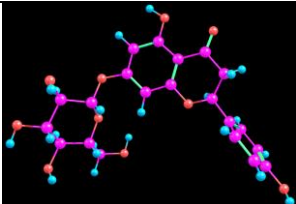
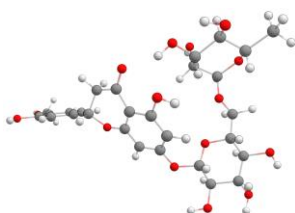
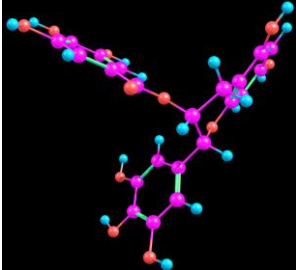
118. Yashkina E. A. et al. Термодинамика адсорбции и закономерности удерживания алкиланилинов на графитоподобном адсорбенте Hypercarb в условиях ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. №. 3. С. 453-464.
119. Polyakova Y., Ho Row K. HPLC of some polar compounds on a porous graphitized carbon HypercarbTM column // Journal of liquid chromatography & related technologies. 2005. V. 28. №. 20. P. 3157-3168.
120. Polyakova Y. L., Row K. H. Retention of some five-membered heterocyclic compounds on a porous graphitized carbon, hypercarbTM // Chromatographia. – 2007. V. 65. P. 59-63.
121. Saifutdinov B. R., Buryak A. K. Thermodynamics of the adsorption of isomeric dipyridyls and their derivatives from water–organic solutions on HYPERCARBTM porous graphitic carbon // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2019. V. 93. P. 1796-1803.
122. Koizumi K., Okada Y., Fukuda M. High-performance liquid chromatography of mono- and oligo-saccharides on a graphitized carbon column // Carbohydrate Research. 1991. V. 215. №. 1. P. 67-80.
123. Westphal Y. et al. Introducing porous graphitized carbon liquid chromatography with evaporative light scattering and mass spectrometry detection into cell wall oligosaccharide analysis // Journal of Chromatography A. 2010. V. 1217. №. 5. P. 689-695.
124. Koizumi K. High-performance liquid chromatographic separation of carbohydrates on graphitized carbon columns // Journal of Chromatography A. 1996. V. 720. №. 1-2. P. 119-126.
125. Koizumi K. HPLC of Carbohydrates on Graphitized Carbon // Carbohydrate Analysis by Modern Chromatography and Electrophoresis. 2002. V. 66. P. 103.
126. Milyushkin A. L., Buryak A. K., The use of molecular-statistical calculations of thermodynamic characteristics of adsorption of peptides for prediction of their retention properties on carbon sorbent Hypercarb in a variant of RP HPLC, Sorbtsionnye Khromatogr. Protsessy. 2015. V. 15. P. 379-389
127. Grinevich O., Khesina Z., Buryak A. Abnormal retention of s-triazine herbicides on porous graphitic carbon // Reviews in Analytical Chemistry. – 2021. – V. 41. №. 1. P. 1-9.
128. Saifutdinov B. R. et al. Features of the adsorption of aryl- and hetaryl-substituted 1, 3, 4-oxadiazoles from solutions on the surface of porous graphitic carbon in Henry's range // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2012. V. 86. P. 289-297.
129. Saifutdinov B. R., Emel'yanova N. S., Pimerzin A. A. Thermodynamics of adsorption of 1, 3, 4-oxadiazole and 1, 2, 4, 5-tetrazine derivatives from aqueous-organic solutions on the surface of porous graphitic carbon // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. P. 317-325.

130. Saifutdinov B. R. et al. The adsorption of hetero- and alicyclic thiophene derivatives from water-acetonitrile solutions on the surface of porous graphitic carbon under high-performance liquid chromatography conditions // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2012. V. 86. P. 1152-1160.
131. Thiébaud D. et al. Evaluation of reversed phase columns designed for polar compounds and porous graphitic carbon in “trapping” and separating neurotransmitters // *Journal of Chromatography A*. 2006. V. 1122. №. 1-2. P. 97-104.
132. Forgács E. Retention characteristics and practical applications of carbon sorbents // *Journal of Chromatography A*. 2002. V. 975. №. 2. P. 229-243.
133. Burg P., Abraham M. H., Cagniant D. Methods of determining polar and non-polar sites on carbonaceous adsorbents. The contribution of the linear solvation energy relationship approach // *Carbon*. 2003. V. 41. №. 5. P. 867-879.
134. Tanaka N. et al. Selectivity of carbon packing materials in comparison with octadecylsilyl- and pyrenylethylsilylsilica gels in reversed-phase liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 1991. V. 549. P. 29-41.
135. Meshcheryakova, N.V., Bobrovsky, S.I., Belousova, Z.P., Zarubin, Y.P., Purygin P.P. Synthesis of Dibazole Derivatives. *Butlerov Communications*. 2013. V.34. № 5. P. 11-15.
136. Chemical Book. <https://www.chemicalbook.com/> Accessed 13 June 2022
137. LabNetwork. <https://www.labnetwork.com/> Accessed 13 June 2022
138. Wang X, Zhang S, Yao J, Li H. Complementary interpretation of ET (30) polarity parameters of ionic liquids // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. V. 22. №. 18. P. 9954-9966.
139. Pietrogrande M. C., Benvenuti A., Dondi F. Temperature effect on HPLC retention of PCBs on porous graphitic carbon // *Chromatographia*. 2000. V. 51. P. 193-198.
140. Melander W., Campbell D. E., Horváth C. Enthalpy—entropy compensation in reversed-phase chromatography // *Journal of Chromatography A*. 1978. V. 158. P. 215-225.
141. Komsta Ł. A new general equation for retention modeling from the organic modifier content of the mobile phase // *Acta Chromatographica*. 2010. V. 22. №. 2. P. 267-279.
142. Soczewinski E. Solvent composition effects in thin-layer chromatography systems of the type silica gel-electron donor solvent // *Analytical Chemistry*. 1969. V. 41. №. 1. P. 179-182.
143. Soczewiński E. Mechanistic molecular model of liquid–solid chromatography: Retention–eluent composition relationships // *Journal of Chromatography A*. 2002. V. 965. №. 1-2. P. 109-116.
144. Pitucha M., Matysiak J., Senczyna B. Synthesis and RP HPLC studies of biologically active semicarbazides and their cyclic analogues 1, 2, 4-triazol-3-ones // *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2012. V. 143. P. 657-667.

145. Soczewiński E., Wachtmeister C. A. The relation between the composition of certain ternary two-phase solvent systems and RM values //Journal of Chromatography A. 1962. V. 7. P. 311-320.
146. Snyder L. R., Dolan J. W., Gant J. R. Gradient elution in high-performance liquid chromatography: I. Theoretical basis for reversed-phase systems //Journal of Chromatography A. 1979. V. 165. №. 1. P. 3-30.
147. V. R. Meyer, Practical high-performance liquid chromatography, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 2010.
148. Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Саенко И.И., Чулков А.Н. "Поплавочный" механизм удерживания в обращенно-фазовой хроматографии //Журнал физической химии. 2015. Т. 89. №. 7. С. 1172-1177.
149. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Визуализация оптимизированных структур молекул ароматических кислот и флавоноидов в среде ацетонитрила в программе Chemcraft

Флавоноиды					
№	Название	Структура	№	Название	Структура
1	(+)-Катехин гидрат		10	Кверцитрин	
2	Лютеолин		11	Изорамнетин	
3	Кверцетин		12	Изорамнетин-3-O-Glc	
4	Рутин		13	Нарингенин	
5	Цинарозид		14	Прунин	
6	Гесперидин		23	(-)-EGCG	

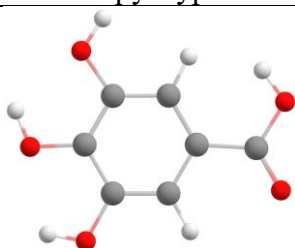
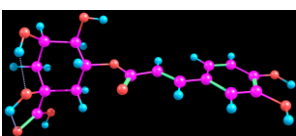
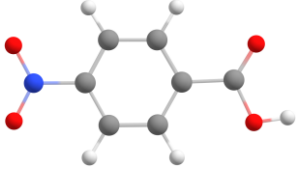
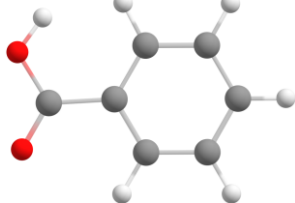
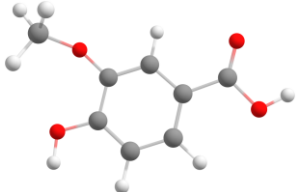
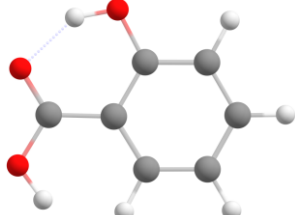
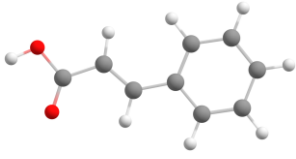
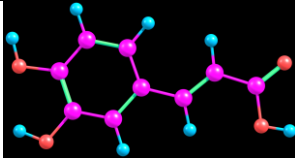
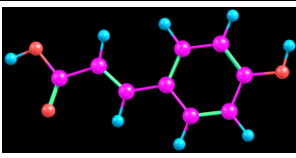
Ароматические кислоты					
№	Название	Структура	№	Название	Структура
7	Галловая кислота		17	Хлорогеновая кислота	
8	Феруловая кислота		19	<i>П</i> -нитробензойная кислота	
9	Бензойная кислота		20	Ванилиновая кислота	
15	Салициловая кислота		21	Коричная кислота	
16	Кофейная кислота		22	<i>п</i> -Кумаровая кислота	

Таблица П2

Факторы удерживания флавоноидов и ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов на октадецилсиликагеле

(Si1C18, CH₃CN/H₂O-25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C)

Флавоноиды											
k											
	1	2	3	4	5	6	10	11	12	13	23
Без ИЖ	0.45	6.34	6.12	0.81	1.57	2.08	2.21	9.58	2.30	6.29	0.44
[C ₄ dMIM][Br]	0.43	5.03	4.85	0.70	1.50	1.84	2.00	10.72	1.99	7.10	0.48
[C ₄ MIM][Br]	0.45	5.59	5.64	0.71	1.47	1.98	1.59	9.82	2.08	6.58	0.44
[C ₆ MIM][Br]	0.45	5.87	5.89	0.76	1.49	1.93	2.06	9.88	2.09	6.53	0.47
[C ₁₀ MIM][Br]	0.46	6.44	6.21	0.75	1.58	1.88	2.18	10.33	2.05	6.62	0.59
[MC ₈ IM][Br]	0.45	6.09	6.06	0.80	1.53	2.04	2.16	9.32	2.07	6.25	0.43
[C ₄ dMIM][BF ₄]	0.48	6.08	6.24	0.76	1.57	2.04	2.11	9.57	2.18	6.35	0.44
[C ₆ MIM][BF ₄]	0.42	5.10	5.40	0.75	1.47	1.85	1.98	11.05	1.99	7.25	0.52
[C ₈ MIM][BF ₄]	0.46	5.22	5.53	0.71	1.50	1.90	2.00	11.43	1.94	7.61	0.55
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	0.44	5.94	4.96	0.71	1.47	1.72	1.97	11.28	1.93	7.43	0.54
Ароматические кислоты											
k											
	7	8	9	15	16	17	19	20	21	22	
Без ИЖ	0.28	1.86	2.89	3.94	0.71	0.44	4.21	0.60	4.60	1.42	
[C ₄ dMIM][Br]	0.25	1.66	2.34	3.19	0.57	0.40	3.31	0.63	5.05	1.50	
[C ₄ MIM][Br]	0.22	1.78	2.89	3.86	0.71	0.46	3.87	0.61	4.58	1.41	
[C ₆ MIM][Br]	0.27	1.78	2.77	3.79	0.69	0.43	4.14	0.63	4.46	1.38	
[C ₁₀ MIM][Br]	0.24	1.78	2.85	4.00	0.68	0.41	4.19	0.62	4.55	0.96	
[MC ₈ IM][Br]	0.27	1.84	2.88	3.92	0.67	0.42	4.01	0.58	4.30	1.34	
[C ₄ dMIM][BF ₄]	0.29	1.87	2.82	3.89	0.69	0.47	4.02	0.60	4.35	1.33	
[C ₆ MIM][BF ₄]	0.26	1.66	2.38	3.21	0.58	0.41	3.36	0.63	5.19	1.53	
[C ₈ MIM][BF ₄]	0.24	1.60	2.46	3.22	0.57	0.42	3.48	0.68	4.97	1.44	
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	0.26	1.63	2.43	3.47	0.61	0.43	3.54	0.67	5.13	1.48	

Уравнения, полученные в координатах полуэмпирических моделей Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера при сорбции флавоноидов
(SilC18, содержание ацетонитрила 20÷40 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C)

№*	Снайдера-Сочевинского		Сочевинского-Вахтмейстера	
	Уравнение	R ²	Уравнение	R ²
Без добавок ИЖ				
1	$\log k = -0.82 \log X_m - 1.14$	0.98	$\log k = -1.49\varphi + 0.05$	0.95
2	$\log k = -2.74 \log X_m - 1.91$	0.99	$\log k = -4.70\varphi + 1.95$	0.99
3	$\log k = -2.65 \log X_m - 1.83$	0.99	$\log k = -4.55\varphi + 1.90$	0.99
4	$\log k = -2.32 \log X_m - 2.27$	0.90	$\log k = -4.14\varphi + 1.06$	0.85
5	$\log k = -2.56 \log X_m - 2.38$	0.95	$\log k = -4.65\varphi + 1.33$	0.92
6	$\log k = -3.03 \log X_m - 2.70$	0.99	$\log k = -5.53\varphi + 1.70$	0.97
10	$\log k = -2.82 \log X_m - 2.45$	0.99	$\log k = -5.17\varphi + 1.65$	0.99
12	$\log k = -3.10 \log X_m - 2.71$	0.99	$\log k = -5.30\varphi + 1.65$	0.97
23	—	—	—	—
[C ₄ dMIM][Br]				
1	$\log k = -0.63 \log X_m - 0.98$	0.98	$\log k = -1.14\varphi - 0.07$	0.95
2	$\log k = -2.64 \log X_m - 1.90$	0.99	$\log k = -4.53\varphi + 1.82$	0.99
3	$\log k = -2.43 \log X_m - 1.71$	0.99	$\log k = -4.18\varphi + 1.72$	0.99
4	$\log k = -2.10 \log X_m - 2.10$	0.87	$\log k = -3.74\varphi + 0.91$	0.81
5	$\log k = -2.49 \log X_m - 2.34$	0.94	$\log k = -4.52\varphi + 1.27$	0.91
6	$\log k = -2.85 \log X_m - 2.57$	0.96	$\log k = -5.18\varphi + 1.56$	0.93
10	$\log k = -2.67 \log X_m - 2.38$	0.98	$\log k = -4.87\varphi + 1.50$	0.96
12	$\log k = -2.70 \log X_m - 2.43$	0.94	$\log k = -4.58\varphi + 1.36$	0.91
23	$\log k = -0.84 \log X_m - 1.12$	0.97	$\log k = -1.54\varphi + 0.10$	0.93
[C ₄ MIM][Br]				
1	$\log k = -0.73 \log X_m - 1.05$	0.96	$\log k = -1.31\varphi - 0.01$	0.93
2	$\log k = -2.54 \log X_m - 1.77$	0.99	$\log k = -4.36\varphi + 1.81$	0.99
3	$\log k = -2.49 \log X_m - 1.71$	0.99	$\log k = -4.27\varphi + 1.80$	0.99
4	$\log k = -1.96 \log X_m - 1.94$	0.84	$\log k = -3.48\varphi + 0.87$	0.78
5	$\log k = -2.46 \log X_m - 2.30$	0.95	$\log k = -4.47\varphi + 1.26$	0.92
6	$\log k = -2.74 \log X_m - 2.40$	0.99	$\log k = -5.00\varphi + 1.57$	0.97
10	$\log k = -2.55 \log X_m - 2.26$	0.97	$\log k = -4.61\varphi + 1.42$	0.93
12	$\log k = -2.92 \log X_m - 2.63$	0.94	$\log k = -4.96\varphi + 1.47$	0.92
23	—	—	—	—
[C ₆ MIM][Br]				
1	$\log k = -0.92 \log X_m - 1.24$	0.99	$\log k = -1.71\varphi + 0.11$	0.99
2	$\log k = -2.70 \log X_m - 1.90$	0.99	$\log k = -4.64\varphi + 1.91$	0.99
3	$\log k = -2.54 \log X_m - 1.75$	0.99	$\log k = -4.37\varphi + 1.84$	0.99
4	$\log k = -2.16 \log X_m - 2.14$	0.89	$\log k = -3.86\varphi + 0.98$	0.83
5	$\log k = -2.54 \log X_m - 2.38$	0.96	$\log k = -4.62\varphi + 1.30$	0.93
6	$\log k = -2.92 \log X_m - 2.61$	0.98	$\log k = -5.33\varphi + 1.63$	0.96
10	$\log k = -2.75 \log X_m - 2.41$	0.99	$\log k = -5.05\varphi + 1.59$	0.98
12	$\log k = -2.95 \log X_m - 2.63$	0.98	$\log k = -5.03\varphi + 1.52$	0.96
23	—	—	—	—

[C ₁₀ MIM][Br]				
1	$\log k = -1.08\log X_m - 1.39$	0.98	$\log k = -1.95\varphi + 0.17$	0.95
2	$\log k = -2.79\log X_m - 1.97$	0.99	$\log k = -4.78\varphi + 1.96$	0.98
3	$\log k = -2.67\log X_m - 1.85$	0.99	$\log k = -4.57\varphi + 1.91$	0.99
4	$\log k = -2.37\log X_m - 2.35$	0.91	$\log k = -4.24\varphi + 1.06$	0.86
5	$\log k = -2.80\log X_m - 2.63$	0.95	$\log k = -5.09\varphi + 1.43$	0.93
6	$\log k = -2.75\log X_m - 2.46$	0.99	$\log k = -5.04\varphi + 1.54$	0.98
10	$\log k = -2.88\log X_m - 2.51$	0.99	$\log k = -5.28\varphi + 1.68$	0.99
12	$\log k = -3.12\log X_m - 2.77$	0.99	$\log k = -5.34\varphi + 1.62$	0.98
23	—	—	—	—
[C ₄ dMIM][BF ₄]				
1	$\log k = -0.78\log X_m - 1.07$	0.99	$\log k = -1.43\varphi + 0.06$	0.99
2	$\log k = -2.65\log X_m - 1.84$	0.99	$\log k = -4.54\varphi + 1.89$	0.99
3	$\log k = -2.60\log X_m - 1.79$	0.99	$\log k = -4.45\varphi + 1.88$	0.98
4	$\log k = -2.18\log X_m - 2.15$	0.89	$\log k = -3.90\varphi + 1.00$	0.84
5	$\log k = -2.50\log X_m - 2.32$	0.95	$\log k = -4.55\varphi + 1.31$	0.92
6	$\log k = -2.87\log X_m - 2.55$	0.97	$\log k = -5.23\varphi + 1.62$	0.95
10	$\log k = -2.72\log X_m - 2.36$	0.99	$\log k = -4.98\varphi + 1.60$	0.98
12	$\log k = -3.00\log X_m - 2.65$	0.98	$\log k = -5.13\varphi + 1.58$	0.97
23	—	—	—	—
[C ₆ MIM][BF ₄]				
1	$\log k = -0.64\log X_m - 0.98$	0.95	$\log k = -1.15\varphi - 0.07$	0.91
2	$\log k = -2.66\log X_m - 1.92$	0.99	$\log k = -4.57\varphi + 1.83$	0.99
3	$\log k = -2.63\log X_m - 1.87$	0.99	$\log k = -4.52\varphi + 1.84$	0.99
4	$\log k = -2.05\log X_m - 2.03$	0.88	$\log k = -3.65\varphi + 0.92$	0.82
5	$\log k = -2.51\log X_m - 2.35$	0.93	$\log k = -4.55\varphi + 1.28$	0.90
6	$\log k = -2.75\log X_m - 2.47$	0.96	$\log k = -4.98\varphi + 1.51$	0.93
10	$\log k = -2.68\log X_m - 2.38$	0.98	$\log k = -4.89\varphi + 1.51$	0.96
12	$\log k = -2.72\log X_m - 2.45$	0.95	$\log k = -4.62\varphi + 1.37$	0.92
23	$\log k = -1.21\log X_m - 1.47$	0.93	$\log k = -2.27\varphi + 0.30$	0.95
[C ₁₀ MIM][BF ₄]				
1	$\log k = -0.93\log X_m - 1.23$	0.97	$\log k = -1.70\varphi + 0.11$	0.95
2	$\log k = -2.86\log X_m - 2.06$	0.99	$\log k = -4.90\varphi + 1.97$	0.99
3	$\log k = -2.40\log X_m - 1.67$	0.99	$\log k = -4.78\varphi + 1.96$	0.98
4	$\log k = -2.26\log X_m - 2.26$	0.90	$\log k = -4.09\varphi + 1.01$	0.85
5	$\log k = -2.59\log X_m - 2.44$	0.95	$\log k = -4.70\varphi + 1.31$	0.92
6	$\log k = -2.59\log X_m - 2.36$	0.97	$\log k = -4.72\varphi + 1.39$	0.94
10	$\log k = -2.96\log X_m - 2.64$	0.99	$\log k = -5.46\varphi + 1.67$	0.98
12	$\log k = -2.83\log X_m - 2.56$	0.97	$\log k = -4.82\varphi + 1.42$	0.94
23	$\log k = -1.01\log X_m - 1.28$	0.99	$\log k = -1.74\varphi + 0.15$	0.98

Таблица П4

Значения термодинамических параметров сорбции флавоноидов и ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов на октадецилсиликагеле (SilC18, CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35÷55°C)

Фаза	Номер сорбата										
Флавоноиды											
-ΔH° ± Δ(ΔH), кДж/моль											
	1	2	3	4	5	6	10	11	12	13	23
Без ИЖ	6.2 ±0.1	21.6 ±0.5	21.9 ±0.5	9.9 ±0.2	8.9 ±0.1	9.6 ±0.1	13.6 ±0.2	18.2 ±0.5	12.0 ±0.2	23.9 ±0.8	8.6 ±0.1
[C ₄ dMIM][Br]	15.1 ±0.4	22.5 ±0.5	21.3 ±0.5	12.8 ±0.2	38.1 ±1.6	10.6 ±0.2	13.9 ±0.3	23.1 ±0.6	12.9 ±0.3	23.9 ±0.7	11.3 ±0.2
[C ₄ MIM][Br]	9.0 ±0.1	17.4 ±0.3	19.4 ±0.3	7.8 ±0.1	15.1 ±0.3	6.7 ±0.1	11.4 ±0.2	19.0 ±0.5	8.7 ±0.1	20.9 ±0.6	10.9 ±0.2
[C ₆ MIM][Br]	8.1 ±0.1	21.7 ±0.5	22.1 ±0.5	10.8 ±0.2	9.9 ±0.2	8.8 ±0.1	14.8 ±0.4	18.9 ±0.4	11.6 ±0.2	20.2 ±0.5	9.9 ±0.1
[C ₁₀ MIM][Br]	7.8 ±0.1	21.2 ±0.6	23.3 ±0.6	9.6 ±0.2	9.7 ±0.2	8.3 ±0.1	13.2 ±0.2	17.9 ±0.3	11.1 ±0.2	20.7 ±0.5	20.7 ±0.7
[MC ₈ IM][Br]	7.4 ±0.1	24.0 ±0.7	25.4 ±0.7	12.1 ±0.2	14.3 ±0.2	13.1 ±0.2	17.1 ±0.5	20.5 ±0.6	13.8 ±0.3	21.7 ±0.6	12.1 ±0.2
[C ₄ dMIM][BF ₄]	8.9 ±0.1	20.7 ±0.5	23.1 ±0.5	9.5 ±0.1	11.1 ±0.2	10.4 ±0.2	13.5 ±0.2	21.1 ±0.6	11.7 ±0.2	23.2 ±0.7	13.3 ±0.2
[C ₆ MIM][BF ₄]	12.1 ±0.1	20.4 ±0.5	23.1 ±0.5	15.2 ±0.3	–	7.7 ±0.1	10.7 ±0.2	22.4 ±0.6	9.7 ±0.2	23.4 ±0.6	15.8 ±0.3
[C ₈ MIM][BF ₄]	–	21.9 ±0.5	24.8 ±0.6	14.7 ±0.2	–	10.6 ±0.2	13.2 ±0.2	25.5 ±0.8	11.0 ±0.2	26.9 ±0.8	15.6 ±0.2
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	15.8 ±0.4	25.6 ±0.7	17.5 ±0.5	13.5 ±0.2	38.0 ±1.5	8.0 ±0.1	10.2 ±0.2	23.5 ±0.6	12.9 ±0.2	23.8 ±0.7	14.2 ±0.2
A											
	1	2	3	4	5	6	10	11	12	13	23
Без ИЖ	3.3	6.8	7.0	4.3	3.7	3.5	5.0	4.8	4.4	7.4	4.2
[C ₄ dMIM][Br]	6.8	7.2	6.7	5.4	14.4	3.5	4.8	6.6	4.4	7.4	5.1
[C ₄ MIM][Br]	4.4	5.2	6.0	3.5	6.1	2.4	4.2	5.1	3.1	6.3	5.1
[C ₆ MIM][Br]	4.1	6.9	7.0	4.7	4.1	3.2	5.5	5.1	4.3	6.0	4.6
[C ₁₀ MIM][Br]	3.9	6.7	7.5	4.3	4.1	3.1	4.9	4.7	4.1	6.2	8.6
[MC ₈ IM][Br]	3.7	7.8	8.2	5.2	5.8	4.9	6.4	5.8	5.1	6.6	5.6
[C ₄ dMIM][BF ₄]	4.3	6.4	7.3	4.1	4.5	3.7	4.9	5.9	4.2	7.2	6.0
[C ₆ MIM][BF ₄]	5.6	6.4	7.3	6.2	–	2.4	3.5	6.4	3.1	7.2	6.9
[C ₈ MIM][BF ₄]	–	6.9	8.0	6.1	–	3.5	4.5	7.6	3.6	8.5	6.7
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	7.0	8.2	5.2	5.6	14.4	2.3	3.3	6.8	4.4	7.3	6.2

Ароматические кислоты										
$-\Delta H^\circ \pm \Delta(\Delta H)$, кДж/моль										
	7	8	9	15	16	17	19	20	21	22
Без ИЖ	3.4 ± 0.1	14.2 ± 0.2	13.5 ± 0.2	18.9 ± 0.5	12.6 ± 0.2	7.4 ± 0.1	14.7 ± 0.4	7.4 ± 0.2	14.3 ± 0.1	30.9 ± 1.1
[C ₄ dMIM][Br]	23.2 ± 0.9	12.1 ± 0.2	14.7 ± 0.3	19.7 ± 0.6	11.1 ± 0.3	8.5 ± 0.2	18.0 ± 0.5	10.3 ± 0.2	19.4 ± 0.5	36.5 ± 1.5
[C ₄ MIM][Br]	4.9 ± 0.1	14.0 ± 0.3	14.1 ± 0.3	18.3 ± 0.4	12.9 ± 0.3	7.1 ± 0.1	14.5 ± 0.3	8.1 ± 0.1	14.1 ± 0.3	30.9 ± 1.0
[C ₆ MIM][Br]	4.7 ± 0.1	12.2 ± 0.2	11.3 ± 0.2	17.0 ± 0.3	10.6 ± 0.2	5.1 ± 0.1	15.2 ± 0.2	10.9 ± 0.2	12.8 ± 0.3	29.3 ± 0.9
[C ₁₀ MIM][Br]	4.1 ± 0.1	14.6 ± 0.3	14.6 ± 0.3	19.3 ± 0.4	14.4 ± 0.3	6.0 ± 0.1	16.1 ± 0.3	9.8 ± 0.2	16.0 ± 0.3	15.5 ± 0.3
[MC ₈ IM][Br]	6.0 ± 0.1	11.9 ± 0.2	13.9 ± 0.2	16.4 ± 0.3	12.2 ± 0.3	4.8 ± 0.1	14.8 ± 0.3	9.8 ± 0.2	14.9 ± 0.3	31.3 ± 1.0
[C ₄ dMIM][BF ₄]	4.1 ± 0.1	10.3 ± 0.1	11.5 ± 0.2	14.9 ± 0.3	10.5 ± 0.2	3.8 ± 0.1	14.0 ± 0.2	10.9 ± 0.2	13.6 ± 0.3	31.0 ± 1.1
[C ₆ MIM][BF ₄]	20.4 ± 0.5	9.7 ± 0.2	12.4 ± 0.3	16.8 ± 0.3	12.8 ± 0.3	10.8 ± 0.2	16.1 ± 0.3	10.3 ± 0.3	18.4 ± 0.4	35.6 ± 1.3
[C ₈ MIM][BF ₄]	21.5 ± 0.5	9.5 ± 0.1	14.7 ± 0.3	17.8 ± 0.4	10.3 ± 0.3	11.8 ± 0.3	19.4 ± 0.6	14.0 ± 0.3	16.9 ± 0.4	34.0 ± 1.4
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	22.6 ± 0.6	9.7 ± 0.2	14.6 ± 0.4	18.5 ± 0.4	16.6 ± 0.4	16.7 ± 0.4	17.8 ± 0.5	13.0 ± 0.3	18.0 ± 0.5	35.6 ± 1.3
A										
	7	8	9	15	16	17	19	20	21	22
Без ИЖ	2.65	5.30	4.50	6.15	5.46	3.90	4.63	3.39	4.04	11.7
[C ₄ dMIM][Br]	10.44	4.23	4.88	6.52	4.91	4.22	5.84	4.50	5.95	13.8
[C ₄ MIM][Br]	3.22	5.23	4.74	5.96	5.64	3.76	4.55	3.67	3.98	11.7
[C ₆ MIM][Br]	3.16	4.58	3.73	5.46	4.79	3.01	4.78	4.73	3.50	11.1
[C ₁₀ MIM][Br]	2.92	5.42	4.85	6.24	6.09	3.32	5.49	4.30	4.74	6.1
[MC ₈ IM][Br]	3.61	4.47	4.68	5.24	5.35	2.93	4.70	4.36	4.36	11.9
[C ₄ dMIM][BF ₄]	2.92	3.85	3.77	4.68	4.73	2.52	4.38	4.76	3.82	11.8
[C ₆ MIM][BF ₄]	9.33	3.27	3.95	5.40	5.53	5.12	5.07	4.51	5.54	13.5
[C ₈ MIM][BF ₄]	9.81	3.26	4.86	5.81	4.59	5.51	6.33	5.86	5.02	12.9
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	10.18	3.31	4.79	5.98	6.99	7.37	5.70	5.49	5.42	13.5

Факторы удерживания флавоноидов и ароматических кислот из водно-метанольных растворов на октадецилсиликагеле (SilC18, CH₃OH/H₂O – 45/55 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Флавоноиды								
k								
	1	2	3	4	5	6	10	12
Без ИЖ	–	5.32	4.36	1.51	1.25	1.30	2.06	2,35
[C ₄ MIM][Br]	–	5.45	4.49	1.49	1.38	1.20	2.23	2,39
[C ₆ MIM][Br]	–	5.22	4.13	1.30	1.30	1.18	1.98	2,32
[C ₁₀ MIM][Br]	0.07	5.64	4.53	1.43	1.33	1.25	2.00	2,36
[MC ₈ IM][Br]	–	5.43	4.46	1.45	1.38	1.30	2.17	2,37
Ароматические кислоты								
k								
	7	8	9	15	16	17	19	
Без ИЖ	0.02	1.11	1.59	2.36	0.33	0.08	2.13	
[C ₄ MIM][Br]	0.04	1.16	1.78	2.51	0.34	–	2.28	
[C ₆ MIM][Br]	–	1.02	1.48	2.22	0.29	0.02	2.04	
[C ₁₀ MIM][Br]	0.04	1.09	1.71	2.51	0.41	0.18	2.26	
[MC ₈ IM][Br]	–	1.10	1.61	2.29	0.39	0.14	2.11	

Значения термодинамических параметров сорбции ароматических кислот из водно-метанольных растворов на октадецилсиликагеле
(Si18, CH₃OH/H₂O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35÷55°C).

Ароматические кислоты						
–ΔH° ± Δ(ΔH), кДж/моль						
	7	8	9	15	16	17
Без ИЖ	17.4 ± 0.4	26.7 ± 0.8	22.6 ± 0.3	27.2 ± 1.0	27.7 ± 0.7	26.9 ± 0.7
[C ₄ MIM][Br]	23.3 ± 0.7	30.3 ± 1.0	23.9 ± 0.5	27.1 ± 0.8	31.4 ± 0.9	30.5 ± 0.9
[C ₆ MIM][Br]	17.4 ± 0.4	30.1 ± 1.0	23.3 ± 0.7	27.4 ± 0.8	30.3 ± 0.9	30.3 ± 0.7
[C ₁₀ MIM][Br]	24.5 ± 0.8	25.2 ± 0.8	21.9 ± 0.5	27.7 ± 0.8	30.3 ± 0.9	26.9 ± 0.7
[MC ₈ IM][Br]	19.6 ± 0.4	28.2 ± 0.7	22.3 ± 0.5	24.5 ± 0.6	27.5 ± 0.6	27.2 ± 0.5
[C ₄ dMIM][BF ₄]	20.7 ± 0.4	31.5 ± 0.9	25.5 ± 0.5	29.1 ± 0.9	32.7 ± 0.9	22.7 ± 0.5
A						
	7	8	9	15	16	17
Без ИЖ	8.0	9.0	7.1	8.6	10.3	10.4
[C ₄ MIM][Br]	10.0	10.0	7.3	8.2	11.3	11.4
[C ₆ MIM][Br]	7.8	10.0	7.1	8.3	10.9	11.3
[C ₁₀ MIM][Br]	10.4	8.3	6.7	8.4	10.9	10.1
[MC ₈ IM][Br]	8.6	9.2	6.7	7.3	9.8	10.2
[C ₄ dMIM][BF ₄]	9.1	10.6	8.1	9.1	12.0	8.7

Факторы удерживания флавоноидов и ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов на гексадецилсиликагеле
(Si1C16, CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 35°C)

Флавоноиды												
k												
	1	2	3	4	5	6	10	11	12	13	18	23
Без ИЖ	0.22	3.83	4.01	0.54	0.74	0.92	1.04	9.36	1.02	–	0.85	–
[C ₄ MIM][Br]	0.26	3.27	3.26	0.53	0.60	0.91	0.98	7.81	0.99	–	0.85	–
[C ₆ MIM][Br]	0.23	3.52	3.51	0.55	0.61	0.93	1.02	8.27	1.04	–	0.91	–
[C ₁₀ MIM][Br]	0.28	4.11	4.25	0.58	0.68	0.93	1.14	8.97	1.08	–	0.91	–
[MC ₈ IM][Br]	0.28	3.55	3.54	0.55	0.60	0.89	1.04	8.08	1.04	–	0.88	–
[C ₄ dMIM][BF ₄]	0.26	3.52	3.49	0.55	0.61	0.95	1.04	8.37	1.06	–	0.89	–
[C ₆ MIM][BF ₄]	–	2.67	2.76	1.44	–	–	1.63	–	1.53	2.73	–	1.70
[C ₈ MIM][BF ₄]	–	2.61	2.73	1.42	–	–	1.61	–	1.55	2.86	–	1.69
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	–	2.73	2.81	1.43	–	–	1.62	–	1.58	2.94	–	1.69
Ароматические кислоты												
k												
	7	8	9	15	16	17	19	21	22			
Без ИЖ	–	1.15	2.01	3.05	0.41	0.24	–	–	–			
[C ₄ MIM][Br]	0.27	1.17	2.04	2.84	0.43	0.28	–	–	–			
[C ₆ MIM][Br]	0.30	1.28	2.29	3.15	0.47	0.25	–	–	–			
[C ₁₀ MIM][Br]	0.27	1.44	2.47	3.76	0.51	0.26	–	–	–			
[MC ₈ IM][Br]	0.28	1.08	1.95	2.83	0.46	0.24	–	–	–			
[C ₄ dMIM][BF ₄]	0.32	1.37	2.43	3.38	0.45	0.27	–	–	–			
[C ₆ MIM][BF ₄]	0.77	1.41	1.46	1.73	–	–	1.68	2.21	1.39			
[C ₈ MIM][BF ₄]	0.22	1.42	1.53	1.72	–	–	1.69	2.22	1.38			
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	0.59	1.47	1.53	1.79	–	–	1.73	2.25	1.39			

Уравнения, полученные в рамках полуэмпирических моделей Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера

(SilC16, содержание ацетонитрила – 15÷35 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35°C)

Флавоноиды				
[C ₆ MIM][BF ₄]				
№	Модель Снайдера-Сочевинского		Модель Сочевинского-Вахтмейстера	
	уравнение	R ²	уравнение	R ²
2	$\log k = -2.05\log X_m - 1.56$	0.97	$\log k = -3.98\varphi + 1.48$	0.94
3	$\log k = -2.23\log X_m - 1.72$	0.97	$\log k = -4.33\varphi + 1.58$	0.94
4	$\log k = -1.63\log X_m - 1.52$	0.97	$\log k = -3.54\varphi + 1.00$	0.98
10	$\log k = -1.83\log X_m - 1.59$	0.98	$\log k = -3.96\varphi + 1.24$	0.97
13	$\log k = -1.92\log X_m - 1.42$	0.97	$\log k = -3.74\varphi + 1.42$	0.95
23	$\log k = -1.42\log X_m - 1.17$	0.99	$\log k = -2.80\varphi + 0.94$	0.99
[C ₈ MIM][BF ₄]				
№	Модель Снайдера-Сочевинского		Модель Сочевинского-Вахтмейстера	
	уравнение	R ²	уравнение	R ²
2	$\log k = -2.01\log X_m - 1.52$	0.98	$\log k = -3.91\varphi + 1.44$	0.95
3	$\log k = -2.07\log X_m - 1.56$	0.99	$\log k = -4.03\varphi + 1.50$	0.97
4	$\log k = -1.61\log X_m - 1.50$	0.98	$\log k = -3.49\varphi + 0.99$	0.99
10	$\log k = -1.78\log X_m - 1.55$	0.97	$\log k = -3.86\varphi + 1.21$	0.96
13	$\log k = -1.93\log X_m - 1.42$	0.99	$\log k = -3.76\varphi + 1.43$	0.97
23	$\log k = -1.47\log X_m - 1.21$	0.95	$\log k = -2.91\varphi + 0.97$	0.96
[C ₁₀ MIM][BF ₄]				
№	Модель Снайдера-Сочевинского		Модель Сочевинского-Вахтмейстера	
	уравнение	R ²	уравнение	R ²
2	$\log k = -1.82\log X_m - 1.34$	0.99	$\log k = -3.55\varphi + 1.35$	0.97
3	$\log k = -1.98\log X_m - 1.49$	0.99	$\log k = -3.87\varphi + 1.45$	0.97
4	$\log k = -1.54\log X_m - 1.44$	0.97	$\log k = -3.36\varphi + 0.95$	0.99
10	$\log k = -1.78\log X_m - 1.57$	0.99	$\log k = -3.82\varphi + 1.17$	0.99
13	$\log k = -1.74\log X_m - 1.24$	0.99	$\log k = -3.40\varphi + 1.33$	0.98
23	$\log k = -1.41\log X_m - 1.15$	0.97	$\log k = -2.78\varphi + 0.94$	0.98
Ароматические кислоты				
[C ₆ MIM][BF ₄]				
№	Модель Снайдера-Сочевинского		Модель Сочевинского-Вахтмейстера	
	уравнение	R ²	уравнение	R ²
8	$\log k = -1.31\log X_m - 1.24$	0.98	$\log k = -2.84\varphi + 0.79$	0.98
9	$\log k = -1.03\log X_m - 0.86$	0.99	$\log k = -2.25\varphi + 0.74$	0.99
15	$\log k = -1.10\log X_m - 0.87$	0.98	$\log k = -2.42\varphi + 0.85$	0.99
19	$\log k = -1.15\log X_m - 0.91$	0.99	$\log k = -2.51\varphi + 0.87$	0.99
21	$\log k = -1.39\log X_m - 1.01$	0.99	$\log k = -2.99\varphi + 1.14$	0.97
22	$\log k = -1.27\log X_m - 1.23$	0.97	$\log k = -2.75\varphi + 0.74$	0.96

[C ₈ MIM][BF ₄]				
№	Модель Снайдера-Сочевинского		Модель Сочевинского-Вахтмейстера	
	уравнение	R ²	уравнение	R ²
8	$\log k = -1.36 \log X_m - 1.30$	0.98	$\log k = -2.95\varphi + 0.81$	0.98
9	$\log k = -0.92 \log X_m - 0.75$	0.95	$\log k = -2.03\varphi + 0.69$	0.98
15	$\log k = -0.96 \log X_m - 0.70$	0.99	$\log k = -2.07\varphi + 0.78$	0.98
19	$\log k = -1.02 \log X_m - 0.77$	0.99	$\log k = -2.19\varphi + 0.81$	0.98
21	$\log k = -1.38 \log X_m - 1.00$	0.99	$\log k = -2.96\varphi + 1.13$	0.97
22	$\log k = -1.33 \log X_m - 1.29$	0.98	$\log k = -2.87\varphi + 0.76$	0.97
[C ₁₀ MIM][BF ₄]				
№	Модель Снайдера-Сочевинского		Модель Сочевинского-Вахтмейстера	
	уравнение	R ²	уравнение	R ²
8	$\log k = -1.25 \log X_m - 1.20$	0.98	$\log k = -2.70\varphi + 0.74$	0.97
9	$\log k = -0.91 \log X_m - 0.74$	0.95	$\log k = -1.99\varphi + 0.68$	0.95
15	$\log k = -1.12 \log X_m - 0.83$	0.99	$\log k = -2.39\varphi + 0.89$	0.96
19	$\log k = -0.98 \log X_m - 0.72$	0.99	$\log k = -2.11\varphi + 0.79$	0.98
21	$\log k = -1.31 \log X_m - 0.93$	0.99	$\log k = -2.83\varphi + 1.10$	0.98
22	$\log k = -1.27 \log X_m - 1.23$	0.98	$\log k = -2.74\varphi + 0.73$	0.97

Таблица П9

Значения термодинамических параметров сорбции флавоноидов и ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов на
гексадецилсиликагеле
(SilC16, CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 35÷55°C).

Флавоноиды										
-ΔH° ± Δ(ΔH), кДж/моль										
	1	2	3	4	5	6	10	11	12	18
Без ИЖ	13.5 ± 0.3	23.6 ± 0.6	21.8 ± 0.5	12.1 ± 0.1	15.1 ± 0.2	10.7 ± 0.1	15.9 ± 0.2	20.8 ± 0.6	12.6 ± 0.2	10.5 ± 0.1
[C ₄ MIM][Br]	15.2 ± 0.4	20.1 ± 0.5	20.8 ± 0.5	9.7 ± 0.1	13.4 ± 0.2	10.5 ± 0.1	15.2 ± 0.2	20.4 ± 0.4	11.8 ± 0.2	9.2 ± 0.1
[C ₆ MIM][Br]	3.2 ± 0.1	20.5 ± 0.6	20.0 ± 0.4	12.7 ± 0.2	12.0 ± 0.2	8.8 ± 0.1	16.0 ± 0.3	19.4 ± 0.4	12.2 ± 0.2	10.8 ± 0.1
[C ₁₀ MIM][Br]	18.5 ± 0.3	23.6 ± 0.6	24.2 ± 0.4	13.1 ± 0.2	13.3 ± 0.2	12.4 ± 0.1	18.3 ± 0.4	21.6 ± 0.6	14.4 ± 0.3	10.5 ± 0.1
[MC ₈ IM][Br]	17.4 ± 0.3	22.6 ± 0.6	23.1 ± 0.6	11.6 ± 0.2	11.9 ± 0.2	11.1 ± 0.1	16.1 ± 0.3	22.1 ± 0.6	14.0 ± 0.2	9.9 ± 0.1
[C ₄ dMIM][BF ₄]	17.1 ± 0.3	20.5 ± 0.5	15.6 ± 0.2	12.4 ± 0.1	10.5 ± 0.1	11.7 ± 0.1	16.8 ± 0.3	15.7 ± 0.2	14.2 ± 0.3	11.4 ± 0.2
A										
	1	2	3	4	5	6	10	11	12	18
Без ИЖ	6.8	7.9	7.1	5.3	6.2	4.3	6.2	5.9	4.9	4.3
[C ₄ MIM][Br]	7.3	6.7	6.9	4.4	5.8	4.2	5.9	5.9	4.6	3.7
[C ₆ MIM][Br]	2.7	6.8	6.6	5.6	5.2	3.5	6.2	5.5	4.7	4.3
[C ₁₀ MIM][Br]	8.5	7.8	8.0	5.6	5.6	4.9	7.0	6.2	5.5	4.2
[MC ₈ IM][Br]	8.1	7.6	7.8	5.2	5.2	4.4	6.3	6.5	5.4	4.0
[C ₄ dMIM][BF ₄]	8.0	6.7	4.9	5.4	4.6	4.6	6.5	4.0	5.5	4.6
Ароматические кислоты										
-ΔH° ± Δ(ΔH), кДж/моль										
	7	8	9	15	16	17				
Без ИЖ	–	9.9 ± 0.2	12.8 ± 0.3	16.3 ± 0.5	17.8 ± 0.4	8.4 ± 0.1				
[C ₄ MIM][Br]	6.2 ± 0.1	13.1 ± 0.3	12.4 ± 0.4	11.5 ± 0.2	12.5 ± 0.2	15.5 ± 0.3				
[C ₆ MIM][Br]	11.1 ± 0.3	15.2 ± 0.5	16.3 ± 0.5	17.1 ± 0.5	17.7 ± 0.5	–				
[C ₁₀ MIM][Br]	5.0 ± 0.1	9.8 ± 0.1	11.9 ± 0.2	16.5 ± 0.3	16.1 ± 0.3	3.8 ± 0.1				
[MC ₈ IM][Br]	3.8 ± 0.1	13.5 ± 0.3	14.6 ± 0.4	18.1 ± 0.5	14.2 ± 0.3	10.3 ± 0.1				
[C ₄ dMIM][BF ₄]	9.6 ± 0.1	12.4 ± 0.3	13.7 ± 0.3	15.2 ± 0.4	16.3 ± 0.4	16.9 ± 0.3				

Продолжение табл. П9

A						
	7	8	9	15	16	17
Без ИЖ	—	3.7	4.3	5.3	7.9	4.7
[C ₄ MIM][Br]	3.7	5.0	4.1	3.5	5.7	7.3
[C ₆ MIM][Br]	5.5	5.7	5.5	5.5	7.7	—
[C ₁₀ MIM][Br]	3.3	3.4	3.7	5.1	6.9	2.9
[MC ₈ IM][Br]	2.7	5.2	5.0	6.0	6.3	5.4
[C ₄ dMIM][BF ₄]	4.9	4.5	4.5	4.7	7.2	7.9

Флавоноиды



Рис. П1. Диаграммы по факторам удерживания флавоноидов на SiIC16 и SiIC18 в системах с ИЖ (CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 35°C).

Ароматические кислоты

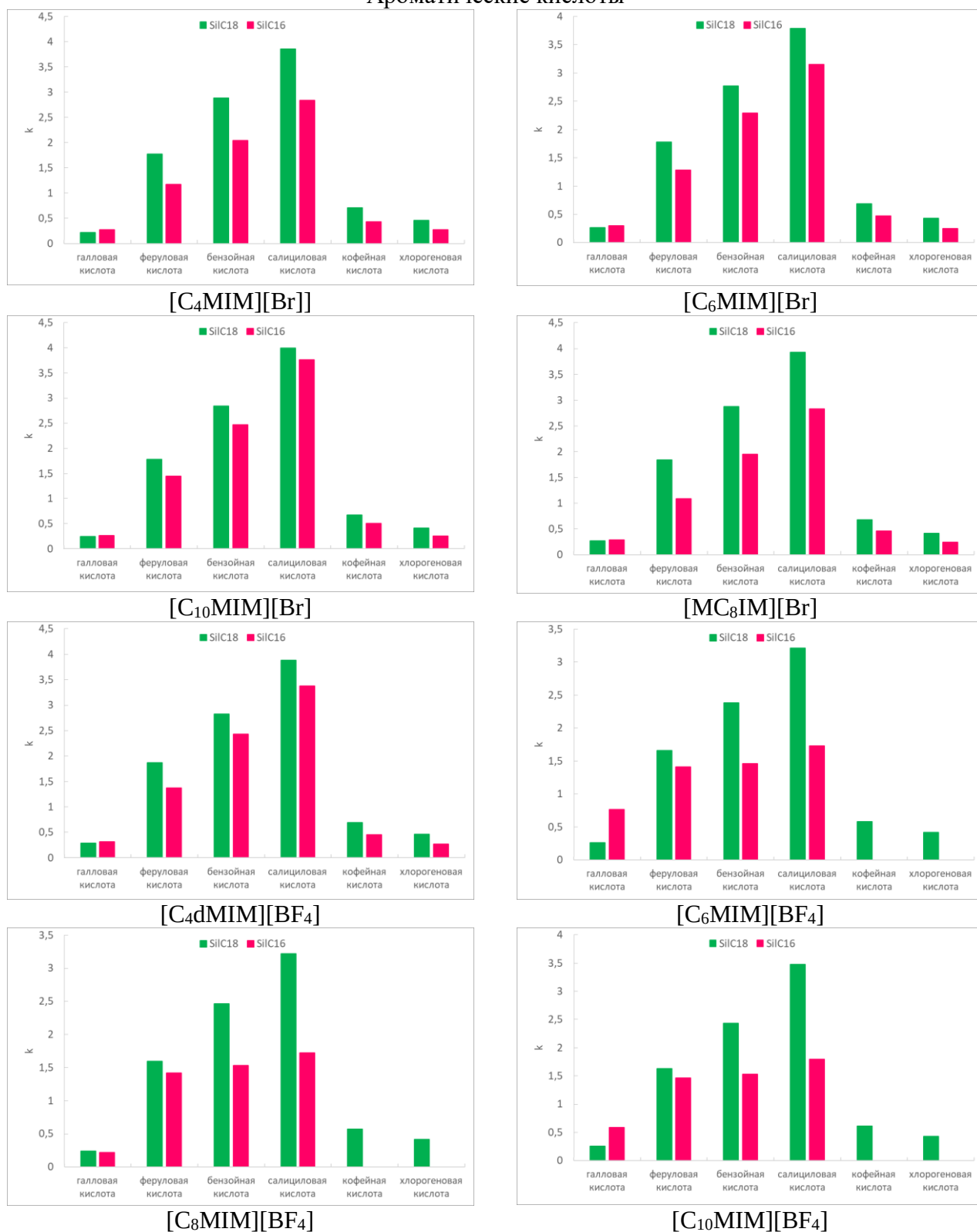


Рис. П2. Диаграммы по факторам удерживания ароматических кислот на SiIC16 и SiIC18 в системах с ИЖ (CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 35°C).

Флавоноиды

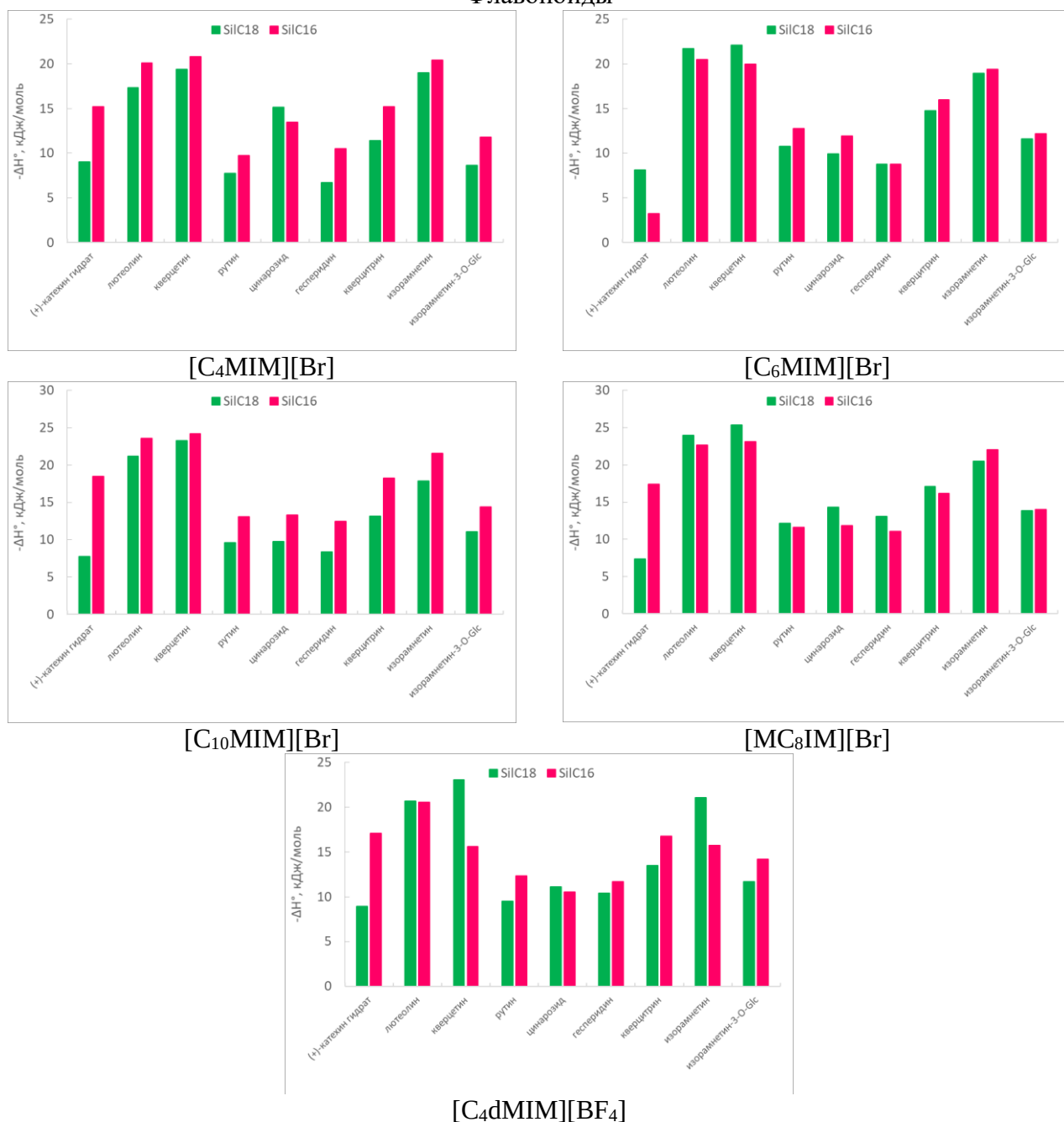


Рис. ПЗ. Диаграммы по величинам энтальпии сорбции флавоноидов на SiIC18 и SiIC16 в системах с ИЖ (CH₃CN/H₂O – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35÷55°C).

Ароматические кислоты

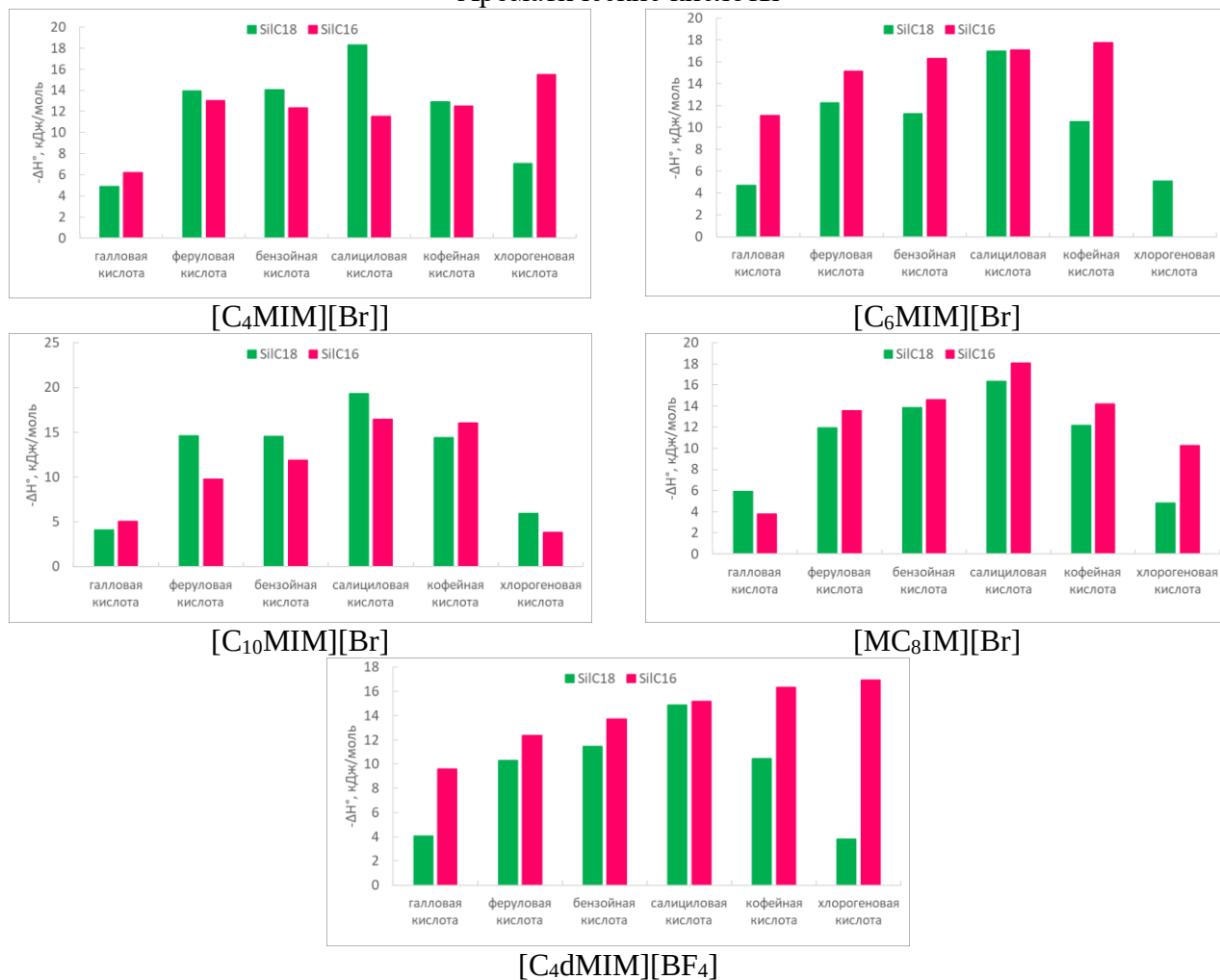


Рис. П4. Диаграммы по величинам энтальпии сорбции ароматических кислот на SiIC18 и SiIC16 в системах с ИЖ ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ – 25/75 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35÷55°C).

Факторы удерживания флавоноидов и ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов на сверхсшитом полистироле (СПС, CH₃CN/H₂O – 30/70 об.%, 65°C)

Флавоноиды						
k						
0.1 об.% ТФУ						
	1	4	5	6	10	
Без ИЖ	0.86	0.72	2.38	1.42	3.10	
[C ₄ MIM][Br]	0.83	0.72	2.32	1.42	3.03	
[C ₆ MIM][Br]	0.82	0.68	2.22	1.34	2.92	
[C ₁₀ MIM][Br]	0.85	0.71	2.33	1.42	3.07	
[MC ₈ IM][Br]	0.84	0.70	2.27	1.38	2.98	
[C ₄ dMIM][BF ₄]	1.07	1.01	3.41	2.17	4.48	
Без ТФУ						
	1	4	5	6	10	
Без ИЖ	0.90	0.82	2.76	1.59	3.53	
[C ₄ MIM][Br]	0.88	0.79	2.73	1.40	3.51	
[C ₆ MIM][Br]	1.07	1.13	3.97	1.48	4.85	
[C ₁₀ MIM][Br]	0.98	0.97	3.57	1.47	4.49	
[MC ₈ IM][Br]	1.13	1.09	4.17	1.50	4.56	
[C ₄ dMIM][BF ₄]	1.15	1.14	4.06	1.58	5.09	
Ароматические кислоты						
k						
0.1 об.% ТФУ						
	7	8	9	15	16	17
Без ИЖ	0.30	4.51	4.82	7.56	1.52	0.62
[C ₄ MIM][Br]	0.32	4.51	4.82	7.63	1.49	0.60
[C ₆ MIM][Br]	0.32	4.41	4.64	7.48	1.45	0.59
[C ₁₀ MIM][Br]	0.31	4.34	4.75	7.50	1.48	0.60
[MC ₈ IM][Br]	0.31	4.39	4.77	7.46	1.47	0.59
[C ₄ dMIM][BF ₄]	0.35	5.88	6.01	9.48	1.89	0.79
Без ТФУ						
	7	8	9	15	16	17
Без ИЖ	0.18	3.30	–	0.83	1.06	–
[C ₄ MIM][Br]	0.24	3.52	–	0.85	1.32	–
[C ₆ MIM][Br]	0.31	2.06	–	0.52	0.84	–
[C ₁₀ MIM][Br]	0.49	4.17	–	4.32	1.71	0.92
[MC ₈ IM][Br]	0.33	3.16	–	1.29	1.38	0.41
[C ₄ dMIM][BF ₄]	0.30	1.20	–	0.35	0.45	–

Значения термодинамических параметров сорбции флавоноидов и ароматических кислот
из водно-ацетонитрильных растворов на сверхсшитом полистироле
(СПС, CH₃CN/H₂O-25/75 об.%, 0,1 об.% ТФУ, 65 ÷ 80°C).

Флавоноиды								
-ΔH° ± Δ(ΔH), кДж/моль								
	2	3	4	5	6	10		
Без ИЖ	14.2 ± 0.3	25.9 ± 0.7	19.1 ± 0.4	14.7 ± 0.3	12.4 ± 0.2	20.8 ± 0.5		
[C ₄ MIM][Br]	27.6 ± 1.0	20.3 ± 0.4	22.4 ± 0.7	19.8 ± 0.5	19.2 ± 0.5	22.7 ± 0.7		
[C ₆ MIM][Br]	28.0 ± 1.0	28.2 ± 1.0	15.9 ± 0.3	18.0 ± 0.5	17.0 ± 0.3	21.5 ± 0.6		
[C ₁₀ MIM][Br]	21.7 ± 0.4	21.7 ± 0.6	12.1 ± 0.1	23.6 ± 0.7	13.2 ± 0.2	14.6 ± 0.2		
A								
	2	3	4	5	6	10		
Без ИЖ	4.0	8.0	7.6	5.6	4.1	7.4		
[C ₄ MIM][Br]	8.7	6.1	8.9	7.5	6.6	8.2		
[C ₆ MIM][Br]	8.8	8.8	6.3	6.8	5.8	7.6		
[C ₁₀ MIM][Br]	6.5	6.4	5.0	8.7	4.5	5.1		
Ароматические кислоты								
-ΔH° ± Δ(ΔH), кДж/моль								
	7	8	9	15	16	19	21	22
Без ИЖ	11.3±0.2	19.2±0.5	20.6±0.6	25.0±0.8	18.6±0.3	23.2±0.5	25.7±0.6	21.6±0.4
[C ₄ MIM][Br]	5.3±0.1	16.5±0.4	17.5±0.4	21.3±0.6	25.5±0.6	22.5±0.6	24.2±0.7	24.3±0.7
[C ₆ MIM][Br]	11.8±0.1	17.4±0.5	18.3±0.5	22.0±0.7	22.9±0.5	22.8±0.4	22.7±0.6	22.4±0.5
[C ₁₀ MIM][Br]	6.6±0.1	14.3±0.3	16.5±0.3	22.2±0.7	14.2±0.3	20.1±0.3	19.6±0.4	17.9±0.3
A								
	7	8	9	15	16	19	21	22
Без ИЖ	4.9	6.5	6.3	7.6	7.1	7.0	7.3	7.7
[C ₄ MIM][Br]	2.8	5.6	5.3	6.4	9.7	6.9	6.9	8.7
[C ₆ MIM][Br]	5.0	5.9	5.5	6.6	8.6	6.9	6.4	7.9
[C ₁₀ MIM][Br]	3.3	4.9	4.9	6.6	5.7	6.0	5.2	6.5

Факторы удерживания ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов на пористом графитированном углеродном адсорбенте Нypercarb™ (ПГУ, CH₃CN/H₂O-75/25 об. %, 0.1 об.% ТФУ, 35°C).

Ароматические кислоты						
k						
	7	9	15	19	20	21
Без ИЖ	1.89	0.41	1.11	3.17	2.05	2.33
[C ₄ dMIM][Br]	1.57	0.41	1.07	3.03	1.93	2.43
[C ₄ MIM][Br]	1.40	0.36	0.97	2.84	1.74	2.20
[C ₆ MIM][Br]	1.05	0.34	0.89	2.79	1.49	2.03
[C ₁₀ MIM][Br]	2.05	0.40	1.12	3.08	2.11	2.48
[MC ₈ IM][Br]	1.53	0.37	1.00	2.86	1.84	2.30
[C ₆ MIM][BF ₄]	0.95	0.32	0.82	2.75	1.38	1.87
[C ₈ MIM][BF ₄]	1.22	0.35	0.93	2.90	1.67	2.16
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	1.91	0.39	1.04	3.03	2.04	2.31

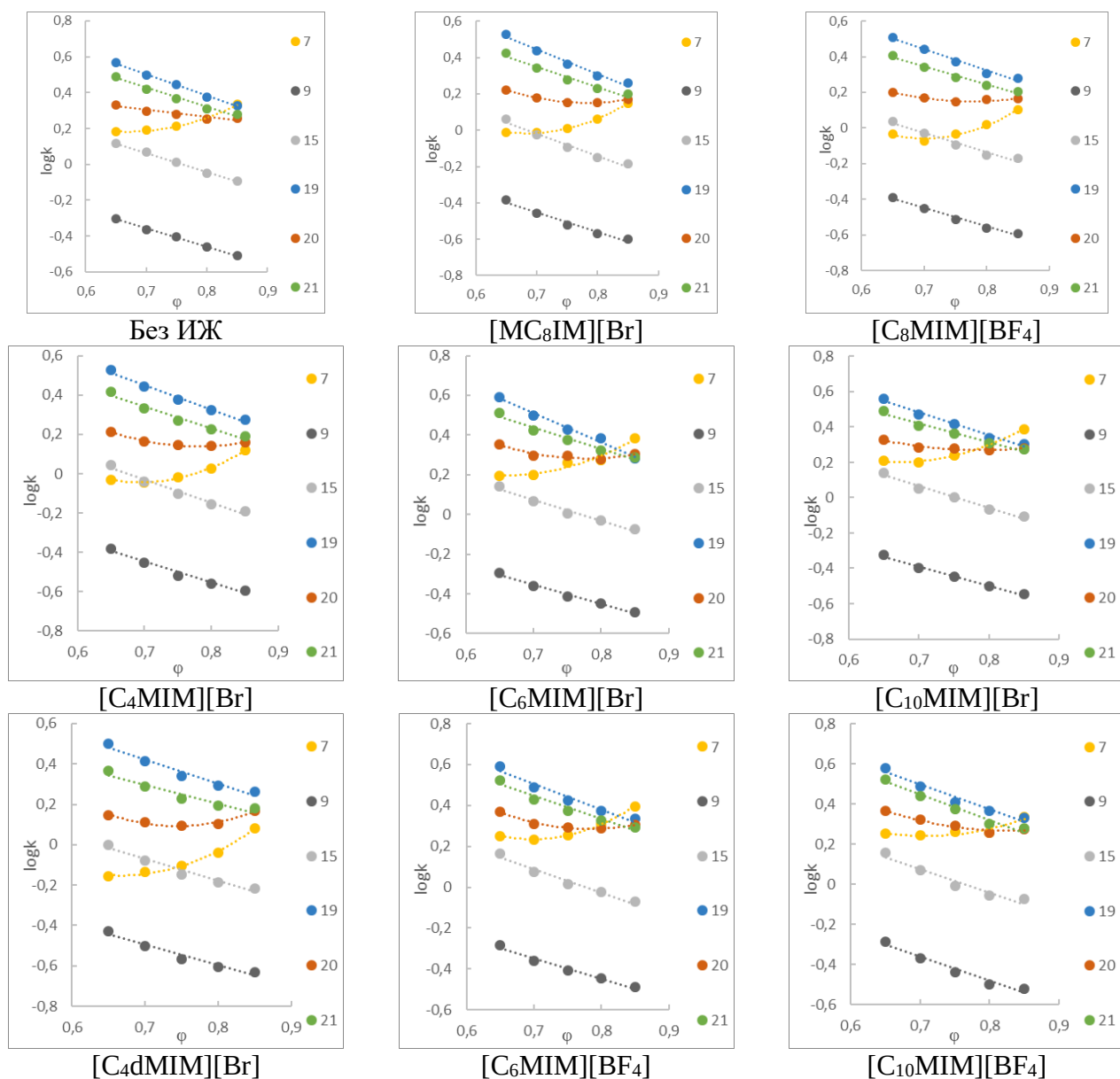


Рис. П5. Концентрационные зависимости фактора удерживания ароматических кислот на ПГУ в координатах Сочевинского-Вахтмейстера

(ПГУ, диапазон содержания ацетонитрила – 65÷85 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35⁰С).

Уравнения, полученные в рамках полуэмпирических моделей Снайдера-Сочевинского и
Сочевинского-Вахтмейстера
(ПГУ, содержание ацетонитрила – 65÷85 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35⁰С)

Ароматические кислоты				
№*	Модель Снайдера-Сочевинского		Модель Сочевинского-Вахтмейстера	
	Уравнение	R ²	Уравнение	R ²
Без ИЖ				
9	$\log k = -0.88 \log X_m - 0.67$	0.99	$\log k = -1.01\varphi + 0.35$	0.99
15	$\log k = -0.92 \log X_m - 0.26$	0.99	$\log k = -1.06\varphi + 0.80$	0.99
19	$\log k = -1.05 \log X_m + 0.13$	0.99	$\log k = -1.20\varphi + 1.34$	0.99
20	$\log k = -0.34 \log X_m + 0.18$	0.91	$\log k = -0.39\varphi + 0.58$	0.91
21	$\log k = -0.94 \log X_m + 0.10$	0.99	$\log k = -1.08\varphi + 1.18$	0.99
[C ₄ dMIM][Br]				
9	$\log k = -0.88 \log X_m - 0.81$	0.96	$\log k = -1.01\varphi + 0.21$	0.96
15	$\log k = -0.95 \log X_m - 0.40$	0.96	$\log k = -1.09\varphi + 0.69$	0.96
19	$\log k = -1.04 \log X_m + 0.06$	0.96	$\log k = -1.19\varphi + 1.26$	0.96
21	$\log k = -0.81 \log X_m + 0.01$	0.93	$\log k = -0.93\varphi + 0.95$	0.93
[C ₄ MIM][Br]				
9	$\log k = -0.93 \log X_m - 0.77$	0.98	$\log k = -1.07\varphi + 0.30$	0.98
15	$\log k = -0.87 \log X_m - 0.35$	0.99	$\log k = -1.18\varphi + 0.80$	0.98
19	$\log k = -1.09 \log X_m + 0.07$	0.98	$\log k = -1.25\varphi + 1.33$	0.98
21	$\log k = -0.97 \log X_m + 0.01$	0.97	$\log k = -1.11\varphi + 1.12$	0.97
[C ₆ MIM][Br]				
9	$\log k = -0.86 \log X_m - 0.65$	0.98	$\log k = -0.98\varphi + 0.33$	0.98
15	$\log k = -0.93 \log X_m - 0.25$	0.98	$\log k = -1.06\varphi + 0.82$	0.98
19	$\log k = -1.28 \log X_m + 0.06$	0.99	$\log k = -1.47\varphi + 1.54$	0.99
21	$\log k = -0.96 \log X_m + 0.10$	0.97	$\log k = -1.10\varphi + 1.21$	0.97
[C ₁₀ MIM][Br]				
9	$\log k = -0.95 \log X_m - 0.72$	0.99	$\log k = -1.08\varphi + 0.37$	0.99
15	$\log k = -1.09 \log X_m - 0.31$	0.99	$\log k = -1.24\varphi + 0.94$	0.99
19	$\log k = -1.12 \log X_m + 0.09$	0.98	$\log k = -1.28\varphi + 1.38$	0.98
21	$\log k = -0.93 \log X_m + 0.10$	0.98	$\log k = -1.07\varphi + 1.17$	0.98
[C ₆ MIM][BF ₄]				
9	$\log k = -0.87 \log X_m - 0.65$	0.98	$\log k = -1.00\varphi + 0.35$	0.98
15	$\log k = -1.00 \log X_m - 0.26$	0.97	$\log k = -1.15\varphi + 0.89$	0.97
19	$\log k = -1.10 \log X_m + 0.12$	0.96	$\log k = -1.26\varphi + 1.38$	0.96
21	$\log k = -0.99 \log X_m + 0.10$	0.96	$\log k = -1.13\varphi + 1.24$	0.96
[C ₈ MIM][BF ₄]				
9	$\log k = -0.90 \log X_m - 0.76$	0.98	$\log k = -1.03\varphi + 0.27$	0.98
15	$\log k = -0.94 \log X_m - 0.36$	0.97	$\log k = -1.08\varphi + 0.72$	0.97
19	$\log k = -1.03 \log X_m + 0.09$	0.98	$\log k = -1.18\varphi + 1.27$	0.98
21	$\log k = -0.89 \log X_m + 0.04$	0.98	$\log k = -1.01\varphi + 1.06$	0.98
[C ₁₀ MIM][BF ₄]				
9	$\log k = -1.05 \log X_m - 0.73$	0.97	$\log k = -1.20\varphi + 0.48$	0.97
15	$\log k = -1.02 \log X_m - 0.28$	0.94	$\log k = -1.17\varphi + 0.90$	0.94
19	$\log k = -1.08 \log X_m + 0.12$	0.96	$\log k = -1.23\varphi + 1.36$	0.96
21	$\log k = -1.11 \log X_m + 0.06$	0.97	$\log k = -1.27\varphi + 1.33$	0.97

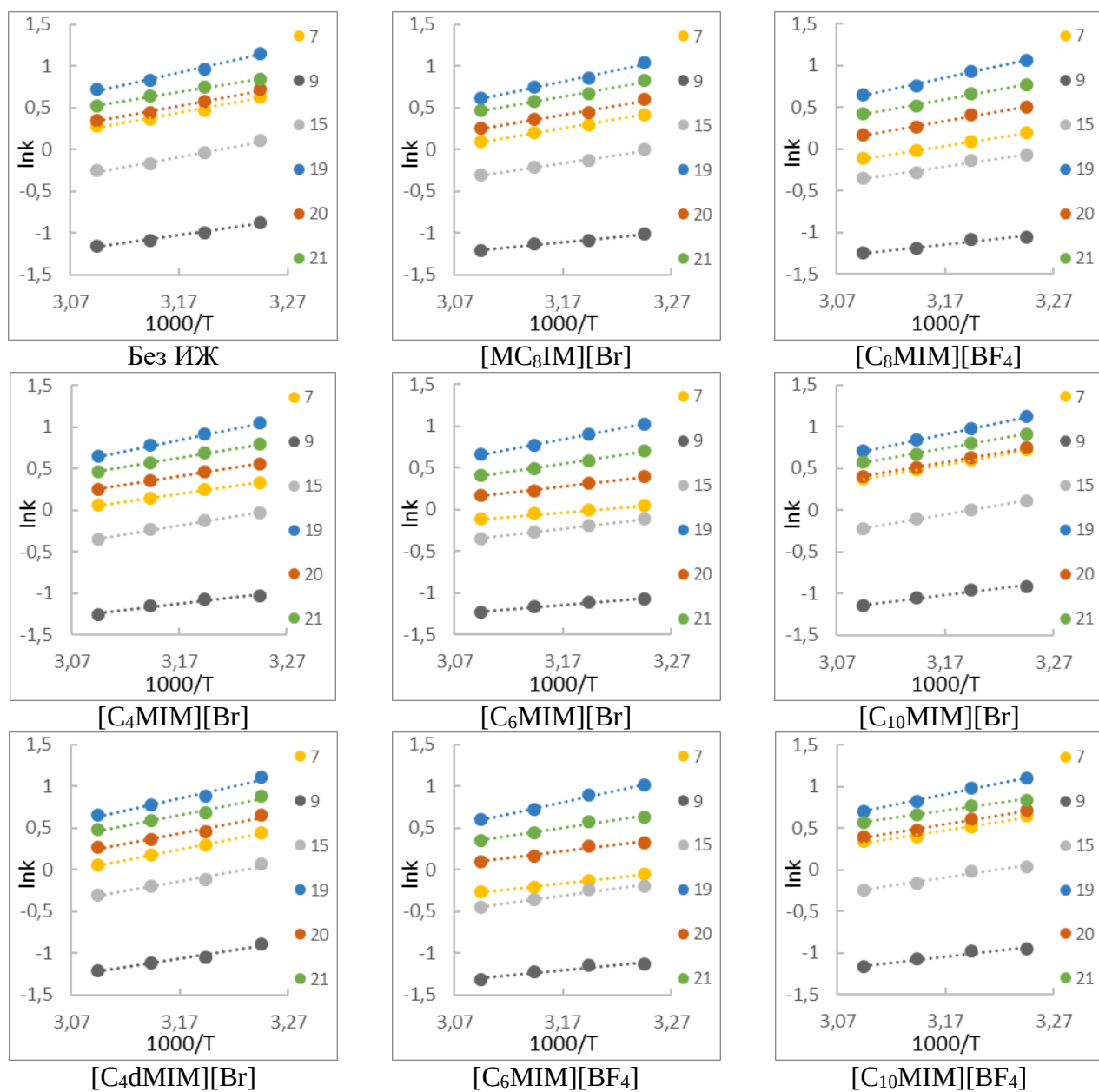


Рис. П6. Температурные зависимости факторов удерживания ароматических кислот в системах с различными ИЖ на ПГУ (ПГУ, CH_3CN/H_2O -75/25 об.%, 0,1 об.% ТФУ, $35 \div 50^\circ C$).

Значения термодинамических параметров сорбции ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов на ПГУ (ПГУ, CH₃CN/H₂O-75/25 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 35÷50°C)

Ароматические кислоты						
-ΔH° ± Δ(ΔH), кДж/моль						
	7	9	15	19	20	21
Без ИЖ	19.7 ± 0.5	15.3 ± 0.4	19.9 ± 0.5	24.2 ± 0.6	20.3 ± 0.6	18.0 ± 0.4
[C ₄ dMIM][Br]	21.1 ± 0.6	17.2 ± 0.5	19.5 ± 0.6	24.3 ± 0.7	21.1 ± 0.6	21.4 ± 0.6
[C ₄ MIM][Br]	15.3 ± 0.2	12.6 ± 0.2	17.3 ± 0.3	21.9 ± 0.3	17.0 ± 0.3	18.2 ± 0.3
[C ₆ MIM][Br]	8.8 ± 0.1	8.8 ± 0.1	13.2 ± 0.1	20.4 ± 0.4	12.7 ± 0.1	16.0 ± 0.2
[C ₁₀ MIM][Br]	19.3 ± 0.5	12.6 ± 0.4	18.3 ± 0.5	23.0 ± 0.6	19.1 ± 0.6	18.9 ± 0.5
[MC ₈ IM][Br]	17.8 ± 0.4	10.8 ± 0.2	16.4 ± 0.3	22.9 ± 0.5	18.8 ± 0.4	19.2 ± 0.4
[C ₆ MIM][BF ₄]	11.6 ± 0.3	10.3 ± 0.3	14.4 ± 0.4	23.1 ± 0.6	13.1 ± 0.3	15.8 ± 0.4
[C ₈ MIM][BF ₄]	17.1 ± 0.3	11.4 ± 0.2	16.6 ± 0.3	23.6 ± 0.4	19.1 ± 0.3	19.9 ± 0.4
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	17.2 ± 0.3	12.2 ± 0.2	16.2 ± 0.3	22.7 ± 0.5	18.2 ± 0.4	15.4 ± 0.3
A						
	7	9	15	19	20	21
Без ИЖ	7.1	6.9	7.7	8.3	7.2	6.2
[C ₄ dMIM][Br]	7.8	7.6	7.6	8.4	7.6	7.5
[C ₄ MIM][Br]	5.7	5.9	6.8	7.5	6.1	6.3
[C ₆ MIM][Br]	3.4	4.5	5.3	6.9	4.6	5.6
[C ₁₀ MIM][Br]	6.8	5.8	7.0	7.9	6.7	6.5
[MC ₈ IM][Br]	6.5	5.2	6.4	7.9	6.7	6.7
[C ₆ MIM][BF ₄]	4.6	5.1	5.8	8.00	4.8	5.5
[C ₈ MIM][BF ₄]	6.5	5.5	6.6	8.1	7.0	7.0
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	6.1	5.7	6.3	7.7	6.4	5.2

Факторы удерживания ароматических кислот из водно-метанольных растворов на пористом графитированном углеродном адсорбенте (ПГУ, CH₃OH/H₂O-95/5 об.%, 80°C).

Ароматические кислоты				
k				
0.1 об.% ТФУ				
	9	15	19	21
Без ИЖ	0.18	0.57	1.54	1.22
[C ₄ dMIM][Br]	0.15	0.50	1.39	1.10
[C ₄ MIM][Br]	0.16	0.51	1.41	1.11
[C ₆ MIM][Br]	0.16	0.49	1.38	1.09
[C ₁₀ MIM][Br]	0.14	0.45	1.31	1.03
[C ₆ MIM][BF ₄]	0.16	0.54	1.43	1.13
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	0.15	0.51	1.39	1.09
Без ТФУ				
	9	15	19	21
[C ₄ MIM][Br]	1.13	0.52	1.05	0.90
[C ₁₀ MIM][Br]	0.16	0.75	1.61	1.05
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	0.24	0.55	1.14	0.90

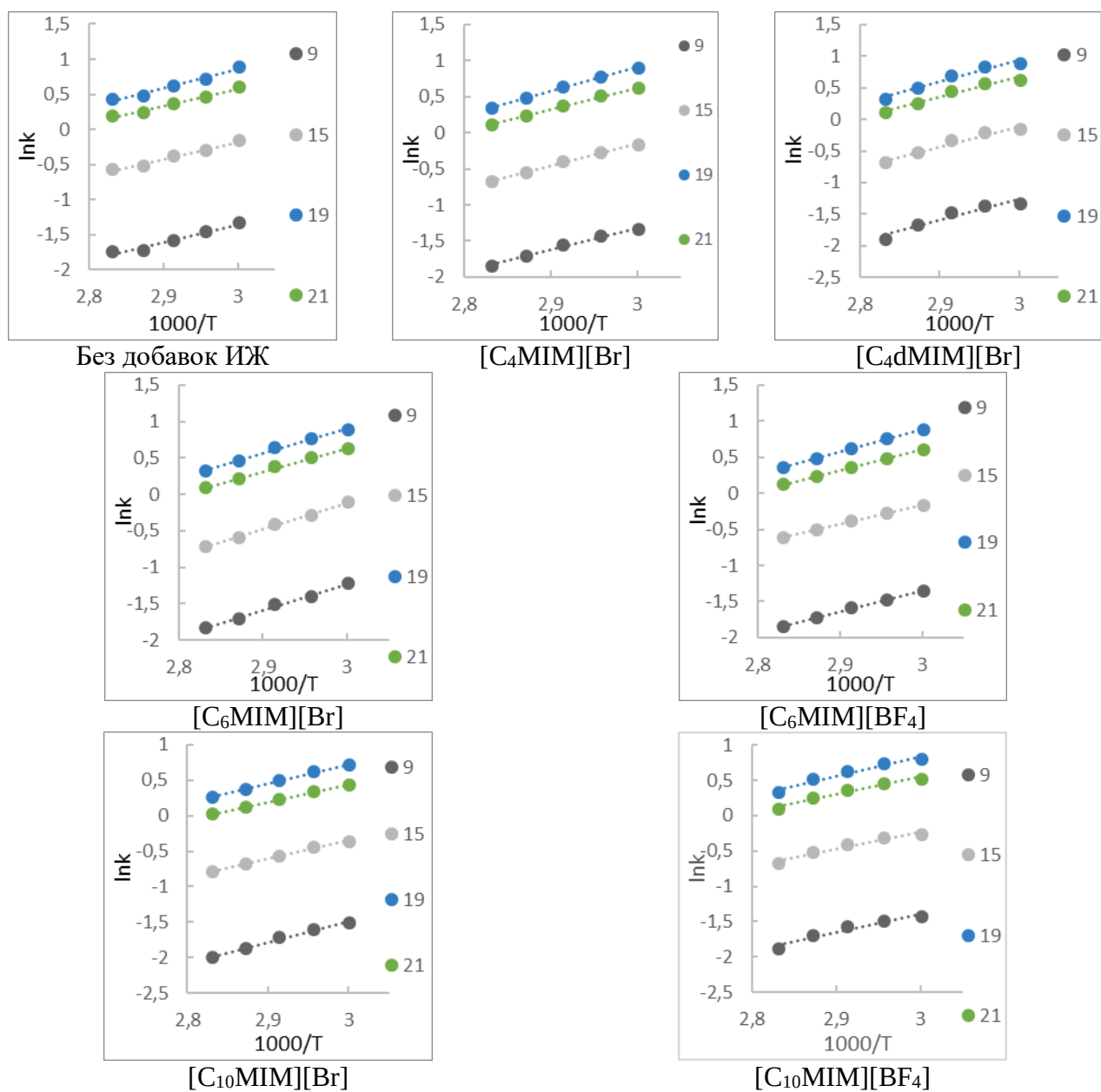


Рис. П7. Температурные зависимости факторов удерживания ароматических кислот в системах с различными ИЖ на ПГУ (CH_3OH/H_2O -95/5 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 60÷80°C).

Значения термодинамических параметров сорбции ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов на ПГУ (ПГУ, CH₃ОН/Н₂О-95/5 об.%, 0.1 об.% ТФУ, 60÷80°С)

Ароматические кислоты				
-ΔН° ± Δ(ΔН), кДж/моль				
	9	15	19	21
Без ИЖ	21.2 ± 0.6	20.5 ± 0.6	22.8 ± 0.7	20.5 ± 0.4
[C ₄ dMIM][Br]	27.4 ± 0.9	26.8 ± 0.8	28.4 ± 0.9	26.4 ± 0.7
[C ₄ MIM][Br]	25.5 ± 0.5	25.8 ± 0.7	27.5 ± 0.7	25.1 ± 0.5
[C ₆ MIM][Br]	30.1 ± 1.0	29.8 ± 1.0	28.4 ± 0.9	26.9 ± 0.9
[C ₁₀ MIM][Br]	24.3 ± 0.6	21.1 ± 0.4	22.4 ± 0.5	20.6 ± 0.5
[C ₆ MIM][BF ₄]	23.9 ± 0.5	21.6 ± 0.4	25.5 ± 0.5	23.5 ± 0.4
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	22.1 ± 0.6	20.1 ± 0.5	22.8 ± 0.6	20.8 ± 0.4
A				
	9	15	19	21
Без ИЖ	9.0	7.6	7.4	6.8
[C ₄ dMIM][Br]	11.2	9.8	9.3	8.9
[C ₄ MIM][Br]	10.5	9.5	9.0	8.4
[C ₆ MIM][Br]	12.1	10.9	9.3	9.1
[C ₁₀ MIM][Br]	10.3	8.0	7.4	7.0
[C ₆ MIM][BF ₄]	10.0	8.0	8.3	7.9
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	9.4	7.5	7.4	6.9