

Литература

1. Kazakova V.D., Rozhmanova N.B., Lanin S.N., Nesterenko P.N. Retention regularities of alkanols and other small organic molecules on 13X zeolite under HILIC conditions // Micropor. Mesopor. Mater. 2025. Vol. 384. 113443.
2. Казакова В.Д., Нестеренко П.Н. Закономерности удерживания полиолов на цеолите 13X в полярных органических растворителях // Сорбц. хромат. процессы. 2025. Т. 25 (5). С. 664–674.

УДК 543.544.5

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА НЕПОЛЯРНЫХ СОРБЕНТАХ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ИМИДАЗОЛИЕВЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика
С.П. Королева, Россия, Самара, 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д.34,
v_raznitsyna@mail.ru*

В работе изучена сорбция ароматических кислот (галловая кислота; феруловая кислота; бензойная кислота; салициловая кислота; кофейная кислота; хлорогеновая кислота; п-нитробензойная кислота; ванилиновая кислота; коричная кислота; п-кумаровая кислота) и флавоноидов (катехин; лютеолин; кверцетин; рутин; цинарозид; гесперидин; кверцитрин; изорамнетин; изорамнетин-3-O-Glc; нарингенин; прунин; ванилин; (-)-EGCG) методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Сорбцию изучали на неполярных сорбентах различной природы: гекса- и октадецилсиликагеле (SilC16, SilC18), сверхсшитом полистироле (СПС), пористом графитированном углероде (ПГУ) из водно-ацетонитрильных и водно-метанольных растворов с добавками бромидных и тетрафторборатных имидазолиевых ионных жидкостей 1-R-3-R'имидазолий катион $[RR'IM]^+$ (R, R'=метил-, бутил-, гексил-, октил-, децил-).

Установлено, что механизмы сорбции на кремнеземных сорбентах отличаются от сорбции соединений на СПС и ПГУ. Вероятно, это связано со строением исследуемых соединений: на СПС и ПГУ сорбция зависит от способности молекул к делокализации электронной плотности, усиливающей специфические взаимодействия с сорбентом.

Наблюдается увеличение сорбции большинства флавоноидов на кремнеземных сорбентах с увеличением длины алкильного заместителя в катионе ИЖ: чем крупнее катион имидазолия $[C_nMIM]^+$, тем сильнее проявляется его космотропный эффект, обусловленный сольватацией углеводородного заместителя катиона ИЖ. Это приводит к изменению гидрофобного эффекта, структурированию сетки водородных связей водно-органического элюента и уменьшению сорбции соединений на SilC18 и SilC16. Природа аниона также влияет на сорбцию соединений: сорбция на SilC18 в системах с бромидными ИЖ выше, чем в системах с соответствующими тетрафторборатными ИЖ, так как тетрафторборатный анион BF_4^- характеризуется более выраженным хаотропным эффектом, разрушающим водно-ацетонитрильный элюент. Механизм действия имидазолиевых ИЖ на сорбцию исследуемых соединений на СПС зависит от pH элюента. Установлено, что в нейтральной среде возможно образование ионных пар между ИЖ и анализируемыми веществами, 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. В кислой среде, вероятно, происходит конкурентная сорбция между сорбатами и ИЖ на границе раздела фаз.

В исследуемом диапазоне температур получены линейные зависимости с высоким коэффициентом детерминации, из которых рассчитаны термодинамические характеристики сорбции (энтальпия и энтропийная составляющая процесса). Установлено,

что на SiC16, SiC18, СПС для большинства флавоноидов прослеживается термодинамическая компенсация процесса их перехода из водно-органического элюента в слой сорбента для всех систем с ИЖ и без ИЖ. Для ароматических кислот в системах «SiC18 – водно-ацетонитрильный элюент – гидрофобные ИЖ» прослеживаются зависимости, близкие к изоэнтальпийным. Установлено, что на энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости на ПГУ влияет как природа имидазольной 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.

УДК 543.544.544.723.21

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА СОРБЦИЮ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ Hypercarb™ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Россия, Самара, 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д.34, shafiro@mail.ru

В работе изучена сорбция ароматических кислот (галловая кислота; бензойная кислота; салициловая кислота; п-нитробензойная кислота; ванилиновая кислота; коричная кислота) методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Сорбцию изучали на неполярном сорбенте пористом графитированном углероде (ПГУ) из водно-ацетонитрильных и водно-метанольных растворов с добавками бромидных и тетрафторборатных имидазольных ионных жидкостей (ИЖ): 1-бутил-2,3-диметилимидазолий бромид [C₄dMIM][Br]; 1-бутил-3-метилимидазолий бромид [C₄MIM][Br]; 1-гексил-3-метилимидазолий бромид [C₆MIM][Br]; 1-децил-3-метилимидазолий бромид [C₁₀MIM][Br]; 1-метил-3-октилимидазолий бромид [MC₈IM][Br]; 1-гексил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C₆MIM][BF₄]; 1-октил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C₈MIM][BF₄]; 1-децил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C₁₀MIM][BF₄].

Сорбция ароматических кислот на Hypercarb™ (ПГУ) в водно-ацетонитрильных и водно-метанольных системах зависит от природы и структуры ИЖ. В ряду бромидных ИЖ сорбция возрастает при добавлении ИЖ: [C₄dMIM][Br] < [C₄MIM][Br] < [C₁₀MIM][Br] < [C₆MIM][Br], что связано с деструктурированием водородных связей водно-органического элюента менее объёмными и более хаотропными катионами ИЖ. Это приводит к уменьшению вытеснения кислот на поверхность сорбента. Для тетрафторборатных ИЖ ключевую роль, по-видимому, играет тетрафторборатный анион BF₄⁻, обладающий выраженным хаотропным эффектом ([C₈MIM][BF₄] < [C₁₀MIM][BF₄] < [C₆MIM][BF₄]). Сильнополярная галловая кислота проявляет нетипичное поведение для ОФ ВЭЖХ: её сорбция на ПГУ увеличивается с ростом концентрации ацетонитрила, что объясняется формированием гидрофильного слоя на поверхности сорбента (HILIC). Гидрофильный механизм также реализуется в водно-метанольных системах без подкисления элюента трифторуксусной кислотой (ТФУ), а с ТФУ – гидрофобный, поскольку концентрационные зависимости имеют линейный характер в исследуемом диапазоне содержания метанола.

Установлено, что добавление ИЖ снижает энтальпии сорбции в водно-ацетонитрильных системах (кроме [C₄dMIM][Br]), что, вероятно, связано с конкурентной сорбцией на границе раздела фаз или изменением гидрофобного эффекта. В водно-метанольных системах энтальпии выше в системах с ИЖ по сравнению с системой без ИЖ. К увеличению энтальпии сорбции приводит проведение анализа без ТФУ и в системах с малыми катионами ИЖ. Закономерности изменения энтальпий в водно-ацетонитрильных и