

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ

© 2023 г. В. М. Разницына^а*, Р. В. Шафигулин^а, К. Ю. Виноградов^а, А. В. Буланова^а

^аСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
ул. Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

*e-mail: v_raznitsyna@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) изучены некоторые особенности хроматографического удерживания полярных ароматических кислот (галловая, феруловая, бензойная и салициловая) на гексадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильных элюентов, содержащих имидазолиевые ионные жидкости (ИЖ). Использовали следующие ИЖ — 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]. Изучены зависимости удерживания от структуры имидазолиевых ИЖ и ароматических кислот. На основании температурных зависимостей фактора удерживания рассчитаны термодинамические характеристики процесса сорбции (стандартная энтальпия и энтропийная составляющая). Проведен анализ полученных термодинамических характеристик сорбции, и показано влияние структуры ИЖ и сорбата на их величины. Проанализированы компенсационные зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей сорбции исследуемых ароматических кислот.

Ключевые слова: имидазолиевые ионные жидкости, обращенно-фазовая ВЭЖХ, гексадецилсиликагель, сорбция из жидких растворов, ароматические кислоты

DOI: 10.31857/S0044185623700754, **EDN:** HVJUTI

ВВЕДЕНИЕ

Органические кислоты содержатся во многих фруктах и лекарственных растениях и относятся к биологически активным соединениям (БАС) с выраженными противовоспалительными, антиоксидантными и антибактериальными свойствами [1, 2]. Благодаря их широкому распространению и богатому спектру фармакологической активности, органические кислоты являются действующими веществами многих лекарственных препаратов, а также находят применение в пищевой, косметической промышленности, сельском хозяйстве [3–6]. Для определения качественного и количественного состава ароматических кислот в экстрактах лекарственного растительного сырья (ЛРС) и дальнейшего их извлечения предпочтительно использовать обращенно-фазовую высокоэффективную жидкостную хроматографию (ОФ ВЭЖХ). При разработке методов ВЭЖХ-определения ароматических кислот следует учитывать их склонность к диссоциации и малое удерживание на модифицированных алкильными группа-

ми силикагелевых сорбентах. Удерживание аналитов в ОФ ВЭЖХ зависит от многих факторов, включая как гидрофобность определяемых соединений, так и pH подвижной фазы [7]. Поэтому анализ органических кислот в условиях ОФ ВЭЖХ проводят в присутствии добавок в элюент, снижающих pH подвижной фазы и подавляющих диссоциацию карбоксильных групп целевых соединений, а, следовательно, увеличивающих их сорбцию [8, 9]. Помимо этого, использование буферных растворов, кислот и других добавок в элюент позволяет улучшить профили хроматографических пиков, а также облегчить совместное определение индивидуальных веществ в сложных многокомпонентных смесях [10].

В настоящее время одними из таких добавок в подвижную фазу являются ионные жидкости (ИЖ) — соли, имеющие температуру плавления ниже 100°C и состоящие только из ионов [11–14]. ИЖ отвечают требованиям зеленой химии, поэтому могут стать экологически безопасной альтернативой летучим органическим растворителям

(ацетонитрила, метанола), используемых в хроматографии [15]. Кроме того, подвижные фазы, содержащие ИЖ, менее агрессивны по отношению к наиболее распространенным сорбентам в ОФ ВЭЖХ (силикагелям с привитыми алкильными группами) по сравнению с обычными добавками в элюент. Тем не менее, механизм удерживания с применением ИЖ сложный. В ОФ ВЭЖХ ИЖ используются в качестве модификаторов подвижных фаз, позволяя устанавливать гидрофобные, электростатические и другие специфические взаимодействия как с растворенными веществами, выступая в качестве ион-парных агентов, так и с неподвижной фазой, подавляя остаточные силанольные группы, расположенные на ней [12, 15, 16].

В литературе отмечены работы по улучшению разделения смеси адренолитических [17] и цитостатических [18] препаратов, фенольных соединений [19], изомеров аминобензойной кислоты в присутствии ИЖ [20, 21]. Помимо этого, ИЖ показали высокую эффективность при ВЭЖХ определении хлорогеновой и кофейной кислот [22], изомеров фталевых кислот [23].

Использование ИЖ в качестве модификатора подвижных фаз представляет интерес не только с точки зрения аналитической химии, но и с точки зрения влияния их на изменение термодинамических параметров сорбции веществ. Термодинамика сорбции в системах с добавками ИЖ [24, 25] и без добавок [26–28] описана в ряде работ.

Целью настоящей работы являлось исследование хроматографического поведения и термодинамических особенностей сорбции некоторых ароматических кислот из водно-ацетонитрильных растворов, содержащих имидазолиевые ионные жидкости различной структуры, на гексадецилсиликагеле методом ОФ ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический эксперимент проводили в линейной области изотермы сорбции (области Генри), используя предельно разбавленные растворы ароматических кислот. Использовали микроколоночный жидкостный хроматограф “Милихром А-02” с УФ-спектрофотометрическим детектором и плунжерный насос высокого давления Varian ProStar. Детектирование осуществляли при длинах волн 254, 280 и 300 нм. Использовали хроматографическую колонку (120 × 2 мм), заполненную гексадецилсиликагелем марки Диасфер C₁₆ с размером зерна 5 мкм, удельной площадью поверхности 300 м²/г. Температура колонки поддерживалась с помощью твердотельного электрического термостата в диапазоне 35–55°C (±0.3°C). Хроматографическую колонку перед началом нового эксперимента тер-

мостатировали и промывали соответствующим рабочим элюентом. Элюентами являлись водно-ацетонитрильные смеси Н₂О/MeCN в объемном соотношении компонентов 75/25 об. % с добавками 0.1% трифторуксусной кислоты (TFA) и имидазолиевых ионных жидкостей в количестве 2.64 ммоль/л – 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]. Перед проведением хроматографического анализа элюенты дегазировали на ультразвуковой установке марки “МЭЛФИЗ” для устранения пузырьков газа и более интенсивного перемешивания элюента. Объем вводимой пробы кислот – 20 мкл. Объемная скорость элюента составляла 100 мкл/мин. Свободный объем хроматографической колонки определяли по времени выхода системного пика. На основании первичных хроматографических данных рассчитывали факторы удерживания (*k*). В небольшом интервале температур в условиях ОФ ВЭЖХ зависимость $\ln k$ от $1/T$ линейна, и расчет стандартных термодинамических характеристик процесса перехода сорбатов из объемной фазы в слой сорбента проводили по следующему уравнению, правомерность использования которого подтверждена в работах [29, 30]:

$$\ln k = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} + \ln \varphi, \quad (1)$$

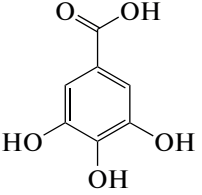
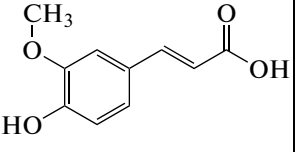
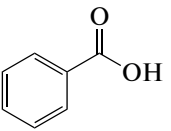
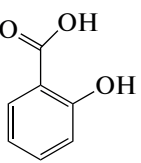
где ΔH° и ΔS° – изменение стандартной энтальпии и энтропии процесса перехода сорбата из объемного водно-ацетонитрильного раствора в фазу сорбента; φ – фазовое отношение хроматографической колонки, равное отношению объема сорбционной фазы к свободному объему колонки ($\varphi = V_s/V_M$); $\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} + \ln \varphi\right) = A$ – энтропийная составляющая процесса (величина пропорциональная величине изменения стандартной энтропии). Погрешность расчета факторов удерживания не превышала 3%, а термодинамических величин не превышала 5%.

В экспериментах использовали коммерческие имидазолиевые ионные жидкости, приобретенные у фирм “Sigma-Aldrich”, “abcg” и “BLDpharm”.

В качестве сорбатов использовали коммерческие стандарты галловой, феруловой, бензойной и салициловой кислот фирмы “Sigma-Aldrich”.

Расчет молекулярных параметров ароматических кислот проводился путём квантово-химического моделирования структур молекул с последующей дополнительной обработкой оптимизированных структур. Квантово-химическое моделирование проводили при помощи программного обеспечения Gaussian 09 с применением базиса Aug-CC-pVTZ и учетом растворителя – аце-

Таблица 1. Структурные формулы и молекулярные дескрипторы исследуемых соединений

№	Название	Структура	Дипольный момент (μ), Дебай	Поляризуемость (α), Бор ³	Объем (V), Å ³	Площадь (S), Å ²
1	Галловая кислота		9.41	148.4	136.8	165.0
2	Феруловая кислота		7.10	222.4	177.0	213.8
3	Бензойная кислота		6.55	123.4	115.1	140.0
4	Салициловая кислота		5.95	131.3	120.1	144.3

тонитрила, методом SCRF. Создание входных файлов и визуализацию результатов проводили в программном обеспечении GaussView 6 и Chemcraft 1.8. Определение объема и площади молекул проводились в MoloVol. В табл. 1 приведены структура и молекулярные дескрипторы исследованных ароматических кислот.

В табл. 2 приведены структура и некоторые молекулярные параметры имидазолиевых ионных жидкостей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удерживание кислот в различных хроматографических системах с ИЖ

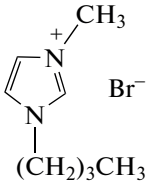
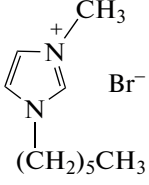
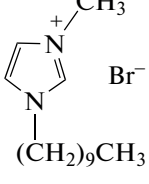
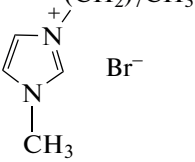
Анализ ароматических кислот в условиях ОФ ВЭЖХ является достаточно сложной задачей. В водно-ацетонитрильных элюентах они могут диссоциировать и находиться как в молекулярной, так и в ионной форме, что приводит к асимметрии их хроматографических пиков. Часто наблюдается слабая сорбция кислот на модифицированных кремнеземных сорбентах, связанная с остаточными немодифицированными силанольными группами матрицы. Для оптимизации процесса хроматографирования ароматических кислот в основном используются элюенты с добавками

сильных кислот и буферных растворов. В настоящей работе были изучены некоторые закономерности влияния имидазолиевых ИЖ на процесс удерживания ароматических кислот на гексадецилсиликагеле. В табл. 3 приведены факторы удерживания для четырех ароматических кислот в системах с различными по структуре имидазолиевыми ионными жидкостями.

Порядок выхода ароматических кислот не менялся в зависимости от структуры имидазолиевой ионной жидкости. На рис. 1 представлены зависимости между факторами удерживания во всех исследуемых системах и дипольным моментом ароматических кислот, а в табл. 4 приведены корреляционные уравнения этих зависимостей и их коэффициенты детерминации.

Наблюдается отличная корреляция фактора удерживания с величиной дипольного момента кислот во всех изучаемых хроматографических системах. Корреляции факторов удерживания с поляризуемостью, объемом и площадью поверхности молекул исследуемых ароматических кислот не наблюдается; вероятно, это связано с тем, что основной вклад в процесс перехода кислот из объемной фазы, содержащей ИЖ, в слой сорбента вносят специфические взаимодействия сорбатов с компонентами подвижной фазы.

Таблица 2. Структурные формулы и некоторые физико-химические параметры используемых ионных жидкостей

№	Название	Структурная формула	Молекулярная масса (Mr), г/моль	Т.пл., °C [31]	Плотность (ρ), г/см ³ [31]	LogP [32]	Rotable Bond Count [32]	Heavy Atom Count [32]	E_T (30), ккал моль ⁻¹ [33]
1	1-бутил-3-метилимидазолий бромид [C ₄ MIM][Br]		219.12	65–75	1.30 (25°C)	3.590	3	11	51.61
2	1-гексил-3-метилимидазолий бромид [C ₆ MIM][Br]		247.18	–54.9	1.23	4.728	5	13	50.5
3	1-децил-3-метилимидазолий бромид [C ₁₀ MIM][Br]		303.28	30	1.13 (25°C)	7.004	9	17	–
4	1-метил-3-октилимидазолий бромид [MC ₈ IM][Br]		275.23	–61.9	1.17	5.866	7	15	–

Галловая кислота в системе с водно-ацетонитрильной фазой без ионных жидкостей элюируется с мертвым объемом и не отделяется от системного пика. Это, вероятно, связано с высокой полярностью этой кислоты, что косвенно указывает на проявление сильных специфических взаимодействий между этим сорбатом и компонентами водно-ацетонитрильного элюента. При добавлении имидазолиевых ионных жидкостей галловая кислота начинает удерживаться на гексадецилсиликагеле, но также заметно меньше других кислот. Каких-либо закономерностей между удерживанием этой кислоты и структурой ионных жидкостей выявлено не было. Для других изучаемых ароматических кислот прослеживаются некоторые закономерности удерживания в системах с ИЖ, связанные с их различным строением. При введении в элюент имидазолиевых ион-

ных жидкостей, содержащих в первом положении гексильный и децильный заместители ([C₆MIM][Br] и [C₁₀MIM][Br]), наблюдается значительное усиление сорбции феруловой, бензойной и салициловой кислот. С увеличением алкильного заместителя в имидазольном кольце удерживание ароматических кислот на гексадецилсиликагеле возрастает. Это может быть обусловлено несколькими причинами: во-первых, — образованием ионных пар. ИЖ может играть роль ион-парного агента для ароматических кислот и образовывать ионные пары различной степени гидрофобности. С увеличением алкильного заместителя в имидазольном кольце ([C₆MIM][Br] и [C₁₀MIM][Br]) гидрофобность ионной пары будет увеличиваться, что приведет к усилению сорбции соответствующих ароматических кислот на гексадецилсиликагеле. Для ион-

ной жидкости с бутильным заместителем это не характерно, и удерживание кислот в системе с этой ИЖ несколько снижается относительно водно-ацетонитрильных элюентов без добавок ИЖ. Вероятно, что снижение удерживания в этом случае будет связано с конкурентной сорбцией между сильнополярными кислотами и достаточно гидрофобной $[C_4MIM][Br]$ в слое гексадецилсиликагеля.

Добавление в элюент ионной жидкости $[MC_8IM][Br]$ с длинным алкильным заместителем у азота в третьем положении имидазола также приводит к снижению удерживания ароматических кислот относительно системы с водно-ацетонитрильным элюентом без добавок ИЖ. Повидимому, октильный заместитель у заряженного положительно азота в третьем положении стерически затрудняет образование ионных пар с ароматическими кислотами. Таким образом, уменьшение удерживания кислот в системе с этой ИЖ происходит также за счет конкурентной сорбции между ними на границе раздела фаз.

Во-вторых, возможно блокирование ионными жидкостями немодифицированных силанольных групп гексадецилсиликагеля; это снижает воздействие силанольных групп на сильнополярные кислоты и приводит к усилению их сорбции на гидрофобной поверхности гексадецилсиликагеля. Блокировка силанольных групп ионными жидкостями снижается в элюентах с большим содержанием воды в элюенте. В этом случае алкильный заместитель гексадецилсиликагеля, вероятно, имеет жидкостно-подобную структуру, и силанольные группы становятся стерически малодоступными для ионных жидкостей [34].

В-третьих, возможен вариант динамического модифицирования ионными жидкостями гидрофобного сорбента [15]. Удерживание кислот в этом случае может быть обусловлено электростатическим взаимодействием, например, между карбоксильными группами кислот с положительно заряженными структурами ионных жидкостей на границе раздела фаз. Однако, в нашем случае для кислот в системах с ИЖ $[C_4MIM][Br]$ и $[MC_8IM][Br]$ это не реализуется, и относительно немодифицированных водно-ацетонитрильных фаз их удерживание снижается.

Термодинамические особенности сорбции ароматических кислот в хроматографических системах с имидазолиевыми ИЖ

Для более подробного изучения влияния ионных жидкостей на сорбцию ароматических кислот в ОФ ВЭЖХ целесообразно провести сравнительный анализ термодинамических характеристик процесса в присутствии и без ИЖ в водно-ацетонитрильном растворе. На основании линейного

Таблица 3. Факторы удерживания анализируемых кислот в изучаемых системах

Факторы удерживания k				
$H_2O/MeCN - 75/25$	№ сорбата*			
	1	2	3	4
45°C				
Без добавок ИЖ	—	1.04	1.75	2.45
$[C_4MIM][Br]$	0.25	0.96	1.72	2.37
$[C_6MIM][Br]$	0.27	1.09	1.93	2.64
$[C_{10}MIM][Br]$	0.25	1.38	2.19	3.08
$[MC_8IM][Br]$	0.27	0.93	1.73	2.39

* Номера сорбатов соответствуют табл. 1.

регрессионного анализа между фактором удерживания и температурой хроматографического эксперимента были рассчитаны стандартная энтальпия перехода сорбата из объемного раствора в слой сорбента и энтропийная составляющая процесса. На рис. 2 приведены температурные зависимости факторов удерживания исследуемых кислот для систем с различными по структуре имидазолиевыми ИЖ.

Зависимости характеризуются высокими коэффициентами детерминированности (более 0.98), что подтверждает достоверность полученных термодинамических характеристик. С увеличением температуры хроматографического эксперимента удерживание кислот закономерно уменьшается. На рис. 3 приведены сравнительные диаграммы стандартных энтальпий для кислот в изучаемых системах.

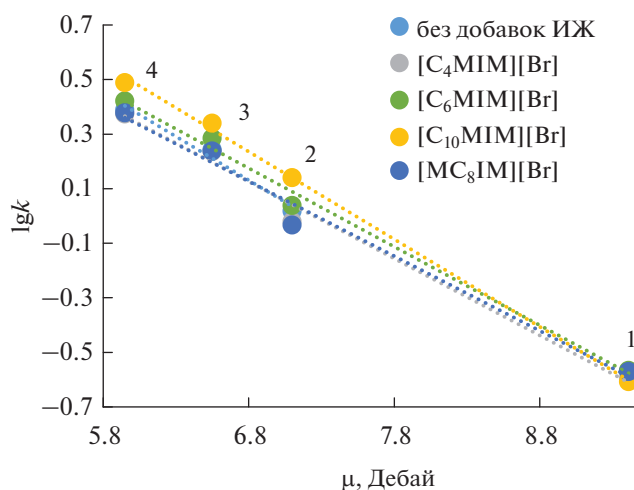


Рис. 1. Зависимости фактора удерживания кислот от величины дипольного момента в исследуемых хроматографических системах (температура эксперимента 45°C) (* Номера сорбатов соответствуют табл. 1).

Таблица 4. Корреляционные уравнения и коэффициенты детерминации

$H_2O/MeCN - 75/25$	Регрессионное уравнение	R^2
Без добавок ИЖ	$lgk = -0.3209\mu + 2.3132$	0.98
$[C_4MIM][Br]$	$lgk = -0.2963\mu + 2.2154$	0.99
$[C_6MIM][Br]$	$lgk = -0.2995\mu + 2.2811$	0.99
$[C_{10}MIM][Br]$	$lgk = -0.3338\mu + 2.5591$	1.00
$[MC_8IM][Br]$	$lgk = -0.2880\mu + 2.1455$	0.99

Видно, что введение имидазолиевых ионных жидкостей в водно-ацетонитрильный элюент значительно изменяет стандартные энтальпии процесса перехода кислот из объемной фазы в слой сорбента. В ОФ ВЭЖХ значительный вклад в удерживание вносит процесс вытеснения молекул сорбатов в слой сорбента полярным структурированным водно-ацетонитрильным элюентом (гидрофобный эффект) [35]. Ионные жидкости, являясь солями, меняют ионную силу элюента; кроме того, происходит сольватация ионов ИЖ молекулами воды и модификатора (в нашем случае ацетонитрила). В зависимости от способности ионных жидкостей сольватироваться молекулами элюента возможна дополнительная структуризация или, напротив, деструктуризация элюента. Таким образом, системы с различными ионными жидкостями по-разному влияют на процесс вытеснения молекул ароматических кислот на гексадецилсиликагель. В ОФ ВЭЖХ стандартная энтальпия процесса является суммарной величиной, зависящей от процессов конкурентной сорбции, а также от сольватационно-десольватационных процессов в элюенте и на границе раздела фаз между сорбентом и компонентами системы. Системы с ионными жидкостями — многокомпонентные сложные системы, в которых возможны специфические взаимодействия между их компонентами.

Ниже приведен сравнительный анализ стандартных энтальпий для трех кислот (за исключением высокополярной галловой кислоты) в системах с различными ионными жидкостями. Энтальпия сорбции полярных феруловой и бензойной кислот в системе с $[C_{10}MIM][Br]$ имеет самые низкие величины, что, вероятно, обусловлено образованием гидрофобных ионных пар $[C_{10}MIM][Br]$ с этими кислотами. Образовавшиеся объемные ионные пары будут способствовать десорбции большого количества ацетонитрила с поверхности сорбента. Также вблизи поверхности сорбента будет происходить процесс десольватации ионной пары. Эти процессы могут привести к значительным энергетическим затратам и, соответственно, снижать суммарную энтальпию процесса, что согласуется с вышеприведенным анализом при сравнительной оценке значений фак-

торов удерживания для феруловой и бензойной кислот. Сорбция ароматических кислот из элюента, содержащего ИЖ $[C_6MIM][Br]$, характеризуется высокими значениями стандартной энтальпии. Вероятность образования ионных пар этой ИЖ с этими кислотами высокая, опираясь на приведенный ранее анализ значений факторов удерживания исследуемых кислот в системе с этой ИЖ. Исходя из этого, можно предположить, что при сорбции на границе раздела фаз эта ионная пара будет ориентирована таким образом, что энергетические затраты при конкурентной сорбции будут минимальными. Высокие значения величин энтальпии сорбции этих двух кислот в системах с ИЖ $[MC_8IM][Br]$ и $[C_4MIM][Br]$, возможно, обусловлены тем, что эти ионные жидкости не образуют ионных пар и конкурируют за активные центры в слое сорбента только с молекулами кислот и элюента.

Для салициловой кислоты наблюдаются аналогичные закономерности в системах с тремя бромидными ИЖ — $[C_{10}MIM][Br]$, $[MC_8IM][Br]$, $[C_6MIM][Br]$. Минимальная энтальпия сорбции этой кислоты наблюдается в системе с ИЖ $[C_4MIM][Br]$.

Энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект

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. Однако реализация у сорбатов каких-либо специфических взаимодействий, например, с сорбентом или элюентом, приводит к нарушению линейности между стандартными термодинамическими величинами (энтальпии и энтропии). Добавление в водно-ацетонитрильный элюент

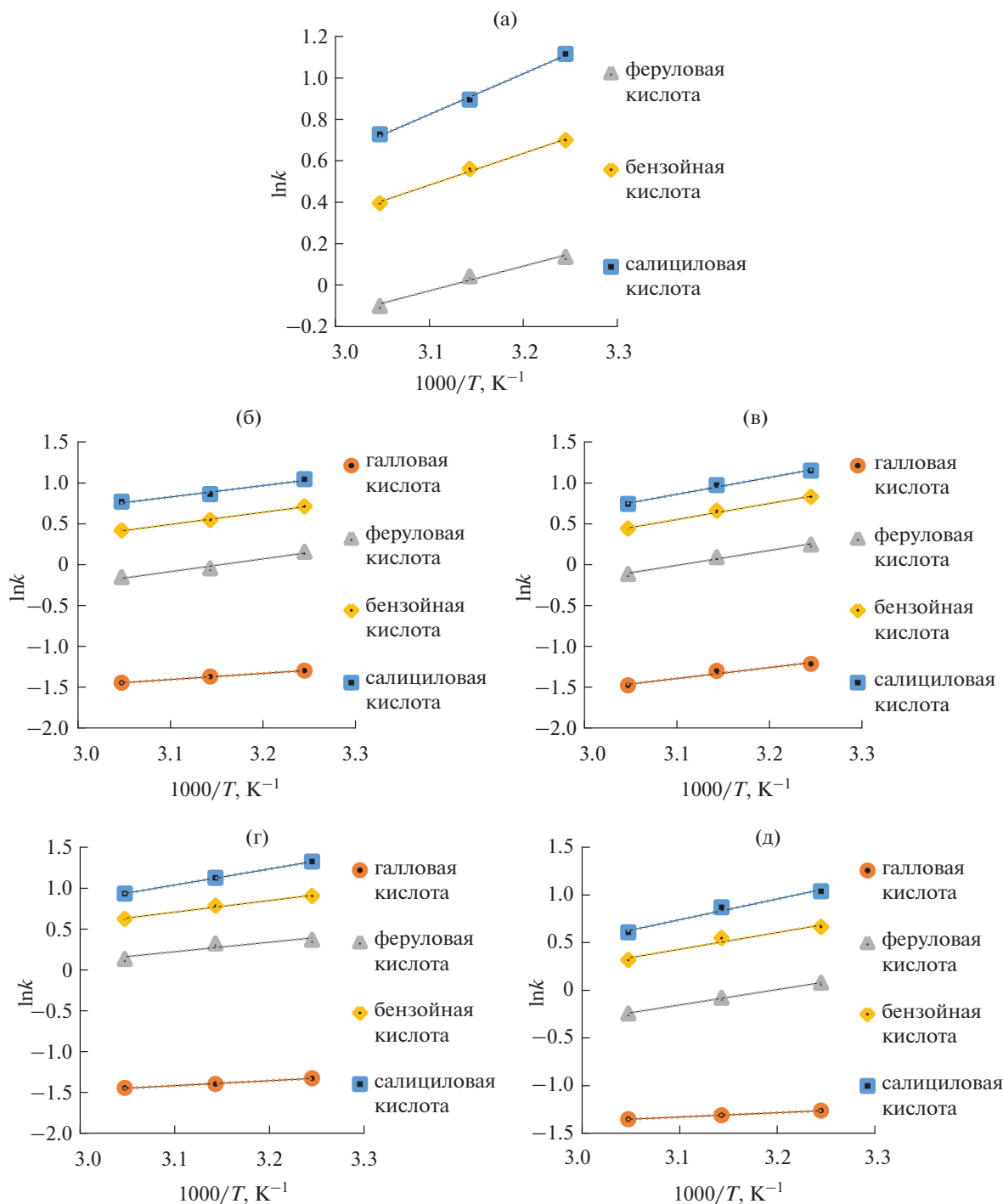


Рис. 2. Температурные зависимости на фазе $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -25/75 об. %: без добавок ИЖ (а), $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}]$ (б), $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{Br}]$ (в), $[\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$ (г), $[\text{MC}_8\text{IM}][\text{Br}]$ (д).

ионных жидкостей может привести к дополнительным специфическим межмолекулярным взаимодействиям сорбатов с компонентами системы. Для изучаемых полярных ароматических кислот характерны специфические взаимодействия с полярным элюентом, а также образование водородных связей и комплексообразование.

На рис. 4 показаны зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей процесса сорбции исследуемых ароматических кислот из элюентов, не содержащих и содержащих ИЖ.

Установлено, что линейность между величинами энтальпии и энтропийной составляющей наблюдается в системах с двумя ионными жидко-

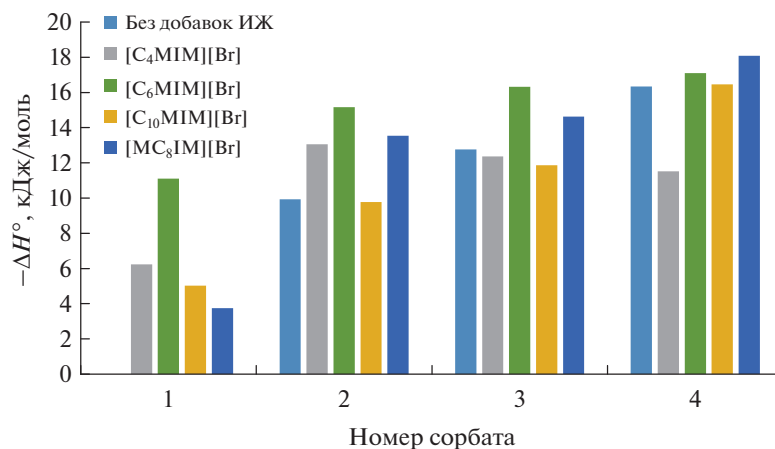


Рис. 3. Сравнительная диаграмма величин стандартной энтальпии для кислот в изучаемых хроматографических системах.

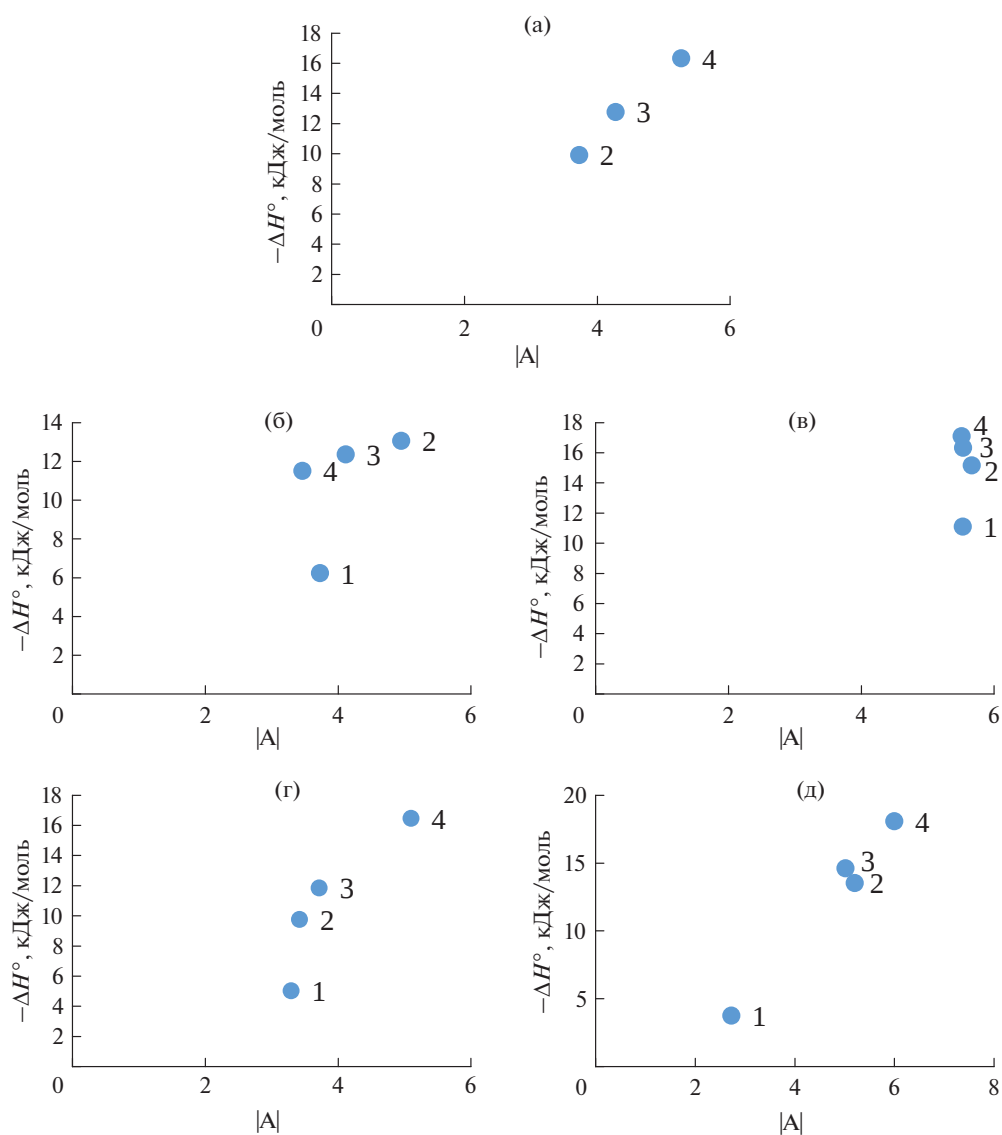


Рис. 4. Энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости процесса сорбции кислот на гексадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильных растворов (H₂O/MeCN — 75/25 об. %): без добавок ИЖ (а), [C₄MIM][Br] (б), [C₆MIM][Br] (в), [C₁₀MIM][Br] (г), [MC₈IM][Br] (д). (* Номера сорбатов соответствуют табл. 1).

стями – $[C_{10}MIM][Br]$, $[MC_8IM][Br]$. В системе с $[C_{10}MIM][Br]$, по-видимому, основным типом взаимодействия для всех кислот являются дисперсионные взаимодействия между образованной ионной парой и неполярным сорбентом. При сорбции большой вклад также будет вносить гидрофобный эффект, а именно вытеснение объемных гидрофобных структур (ионных пар) на межфазную границу.

В системе с $[MC_8IM][Br]$ основным процессом при сорбции кислот, по-видимому, будет конкурентная сорбция в слое сорбента между молекулами кислот, ионных жидкостей и элюента. Вытеснение на границу раздела фаз ароматических кислот сильно структурированным водно-ацетонитрильным элюентом также будет играть большую роль, но структура кислот на этот процесс не влияет.

В системе $[C_4MIM][Br]$ из линейности выбирается сильнополярная галловая кислота. По-видимому, для нее преобладающими будут специфические взаимодействия с компонентами элюента. Для других менее полярных кислот основными будут конкурентные процессы на границе раздела с молекулами ИЖ и элюента.

Зависимость между энтальпией и энтропией в системе $[C_6MIM][Br]$ является изоэнтропийной, т.е. энтропийная составляющая практически не изменяется при процессе перехода ароматических кислот в фазу гексадецилсиликагеля. Причем, как показано выше, эта система характеризуется повышенными значениями энтальпии, по сравнению с $[C_{10}MIM][Br]$. Вероятно, это связано, со стерическими факторами – ориентацией ионных пар относительно гексадецилсиликагеля. На термодинамику процесса сорбции в этой системе также может влиять способность ионных пар проникать в объем алкильной фазы гексадецилсиликагеля. Подтверждение правильности этого предположения требует дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований показано, что структура имидазолиевых ионных жидкостей (ИЖ) в качестве добавок к водно-ацетонитрильному элюенту существенно изменяет хроматографическое поведение исследуемых ароматических кислот на гексадецилсиликагеле. На основании полученных экспериментальных данных сделаны выводы о том, что ИЖ с длинными углеводородными заместителями в первом положении имидазольного кольца могут образовывать с кислотами ионные пары, приводящие к заметному росту факторов удерживания исследуемых кислот. ИЖ с октильным заместителем в третьем положении имидазольного кольца не склонна к образо-

ванию ионной пары, по-видимому, октильный заместитель у заряженного положительно азота в третьем положении стерически затрудняет образование ионных пар с ароматическими кислотами. В этом случае уменьшение удерживания кислот происходит за счет конкурентной сорбции между ИЖ и сорбатом. Проведен анализ полученных термодинамических характеристик сорбции и показано влияние структуры ИЖ и сорбата на их величины. Проанализированы компенсационные зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей сорбции исследуемых ароматических кислот. Установлено, что линейность между величинами энтальпии и энтропийной составляющей наблюдается в системах с двумя ионными жидкостями – $[C_{10}MIM][Br]$ и $[MC_8IM][Br]$. Показано, что зависимость между энтальпией и энтропией в системе $[C_6MIM][Br]$ является изоэнтропийной.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00397, <https://rscf.ru/project/23-23-00397/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adamczak A., Ożarowski M., Karpiński T.M. // J. Clin. Med. 2019. V. 9. № 1. P. 109.
2. Федотова В.В., Охремчук А.В., Челомбитко В.А. // Актуальные проблемы медицины. 2012. Т. 19. № 16. С. 173–175.
3. Choubey S., Varughese L.R., Kumar V., Beniwal V. // Pharm. Pat. Anal. 2015. V. 4. № 4. P. 305–315.
4. Li D., Rui Y.X., Guo S.D., Luan F., Liu R., Zeng N. // Life Sci. 2021. V. 284. P. 119921.
5. Del Olmo A., Calzada J., Nuñez M. // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2017. V. 57. № 14. P. 3084–3103.
6. Randjelović P., Veljković S., Stojiljković N., Sokolović D., Ilić I., Laketić D., Randjelović D., Randjelović N. // Acta Fac. Med. Naissensis. 2015. V. 35. № 4. P. 259–265.
7. Ganesh V., Poorna Basuri P., Sahini K., Nalini C.N. // Biomed. Chromatogr. 2022.
8. Arimboor R., Kumar K.S., Arumughan C. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2008. V. 47. № 1. P. 31–38.
9. Saleem S., Naveed S., Sana A., Noor R., Rehman H., Usman R. // J. Pharm. 2020. V. 39 № 6. P. 1187–1191.
10. Кадек П.С. Как избежать ошибок в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Лабораторное пособие / Пер. с англ. под ред. Дубинского И.А. М.: ЗАО “Найтек Инструмента”, 2006. С. 432.
11. Welton T. // Chem. Rev. 1999. V. 99. №. 8. P. 2071–2084.
12. Zhang W., He L., Gu Y., Liu X., Jiang S. // Anal. Lett. 2003. V. 36. P. 827–838.
13. Sun P., Armstrong D.W. // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 661. №. 1. P. 1–16.
14. Buszewska-Forajta M., Markuszewski M.J., Kaliszan R. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1559. P. 17–43.
15. Сомова В.Д., Бессонова Е.А., Карцова Л.А. // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 3. С. 241–250.

16. Ruiz-Ángel M.J., Carda-Broch S., García-Álvarez-Coque M.C. // *Ionic Liquids in Analytical Chemistry: New Insights and Recent Developments*. 2022. P. 203–234.
17. Fernández-Navarro J.J., Torres-Lapasió J.R., Ruiz-Ángel M.J., García-Álvarez-Coque M.C. // *J. Chromatogr. A*. 2012. V. 1258. P. 168–174.
18. Treder N., Olędzka I., Roszkowska A., Bączek T., Plenis A. // *J. Chromatogr. A*. 2021. V. 1651. P. 462257.
19. Hu X., Peng J., Huang Y., Yin D., Liu J. // *J. Sep. Sci.* 2009. V. 32. P. 4126–4132.
20. Zheng J., Polyakova Y., Row K.H. // *J. Chromatogr. Sci.* 2007. V. 45. № 5. P. 256–262.
21. Ma Y.J., Guan C., Dong Y.J., Yu H. // *CCL*. 2016. V. 27. № 5. P. 749–752.
22. Li S., Tian M., Row K.H. // *Int. J. Mol. Sci.* 2010. V. 11. № 5. P. 2229–2240.
23. Xiaohua X., Liang Z., Xia L., Shengxiang J. // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V. 519. № 2. P. 207–211.
24. Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2022. Т. 58. № 6. С. 630–637.
25. Yadrova A.A., Grinevich O.I., Shafigulin R.V., Bulanova A.V. // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2021. V. 44. P. 127–139.
26. Яшкина Е.А., Васильева Е.Н., Светлов Д.А., Яшкин С.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т. 12. № 3. С. 453–464.
27. Чиркин В.А., Карнов С.И., Селеменев В.Ф. // *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86. № 12. С. 2036–2041.
28. Сайфутдинов Б.Р., Буряк А.К. // *Коллоидный журнал*. 2019. Т. 81. № 6. С. 774–781.
29. Yadrova A.A., Shafigulin R.V., Bulanova A.V., Golov A.A., Belousova Z.P. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018. V. 92. P. 1572–1582.
30. Saifutdinov B.R., Isaeva V.I., Chernyshev V.V., Vergun V.V., Kapustin G.I., Ivanova Y.P., Ilyin M.M., Tkachenko O.P., Buryak A.K., Kustov L.M. // *Polymers*. 2022. V. 14. № 7. P. 1373.
31. Chemical Book [Электронный ресурс]. URL: <https://www.chemicalbook.com/> (дата обращения: 13.02.2023).
32. LabNetwork [Электронный ресурс]. URL: <https://www.labnetwork.com/> (дата обращения: 13.02.2023).
33. Wang X., Zhang S., Yao J., Li H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 17. P. 7352–7361.
34. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалиев П.Г., Фурман Д.Б. *Химия привитых поверхностных соединений* / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003. С. 592.
35. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Под ред. Цивадзе А.Ю. М.: Издательство ЛКИ, 2008. С. 544.