

УДК 543.544

## СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛ–ДИВИНИЛБЕНЗОЛА С ПРИВИТЫМ ГИДРОФИЛИЗОВАННЫМ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ ДЛЯ ИОННОЙ И ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2023 г. А. В. Горбовская<sup>а</sup>, Е. К. Попкова<sup>а</sup>, А. С. Ужель<sup>а, \*</sup>, О. А. Шпигун<sup>а</sup>, А. В. Затираха<sup>а, 1</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет  
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: anna\_uzhel@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 29.12.2022 г.

Принята к публикации 29.12.2022 г.

С целью расширения области применения анионообменников на основе сополимера стирола и дивинилбензола с привитым полиэтиленимином, кватернизованным глициолом, осуществлено варьирование условий их синтеза: количества добавленного глицидола, температуры и продолжительности синтеза. Исследовано влияние данных факторов на емкость, селективность и эффективность сорбентов в режиме ионной хроматографии с подавлением, кроме того, неподвижные фазы изучены в режиме гидрофильной хроматографии с помощью теста Танака. Показано, что исследуемые условия синтеза позволяют управлять емкостью и селективностью анионообменников, при этом их гидрофильность меняется незначительно. Впервые изучено поведение оксоанионов на ковалентно привитых сорбентах в режиме ионной хроматографии, а также продемонстрирована применимость фаз с кватернизованным полиэтиленимином в режиме гидрофильной хроматографии для разделения сахаров, аминокислот, водорастворимых витаминов, нуклеозидов и азотистых оснований.

**Ключевые слова:** ионная хроматография, сорбенты с привитым полимером, гидрофиллизация, глицидол, гидрофильная хроматография.

**DOI:** 10.31857/S0044450223060063, **EDN:** DWPMLR

Неподвижные фазы для ионной хроматографии (ИХ) получили значительное развитие за последние 20 лет как в виде коммерческих продуктов [1–4], так и в виде научных разработок [2, 5]. Интерес к получению новых сорбентов для ИХ связан с простотой и относительной доступностью метода, а также с его высокой чувствительностью в сочетании с кондуктометрическим детектированием и подавлением фоновой электропроводности. Подавляющее большинство современных анионообменников получают на основе полимерных матриц с высокой степенью сшивки, например, на основе сополимера стирола с дивинилбензолом (ПС–ДВБ), что связано с их высокой механической и химической стабильностью, а также возможностью их использования с чистыми органическими растворителями [1].

Современные анионообменники наряду с совместимостью с сильнощелочными элюентами должны также демонстрировать высокие значения эффективности, чего можно достичь за счет

формирования тонких ионообменных слоев, обеспечивающих быстрый массоперенос. Способ закрепления функциональных слоев может быть электростатическим и ковалентным. Для сорбентов с ковалентным закреплением ионообменных слоев зачастую характерны невысокие эффективности, что связано с недостаточным экранированием поверхности полимерной гидрофобной матрицы. В результате удерживание поляризуемых и слабо гидратированных анионов, таких как бромид, нитрат, иодид, роданид, перхлорат и др., определяется не только ионным обменом, но и адсорбционными и  $\pi$ – $\pi$  взаимодействиями с поверхностью ароматического субстрата. Модифицирование полимерных матриц сложно ограничить лишь поверхностью – функциональные группы могут образовываться в порах частиц. В результате некоторые ионообменные центры, находящиеся внутри частицы в области, сшитой в значительной степени, будут слабо гидратированы. Это также снижает эффективность ковалентно привитых фаз и приводит к повышению асимметрии пиков. Сорбенты с электростатическим закреплением ионообменных слоев на поверхно-

<sup>1</sup> Организация указана на момент выполнения работы.

сти сульфированной матрицы зачастую значительно более эффективны, поскольку анионы электростатически отталкиваются от отрицательно заряженной поверхности частиц, а массоперенос происходит в тонком ионообменном слое. Однако с точки зрения селективности такие фазы проигрывают некоторым гиперразветвленным ковалентно привитым сорбентам, например, по селективности по отношению к органическим кислотам [6, 7].

В связи с этим представляет интерес разработка ковалентно привитых фаз с альтернативной селективностью и высокой эффективностью. В последнее десятилетие предложено много способов повышения эффективности таких анионообменников. К ним можно отнести повышение гидрофильности единичных ионообменных центров [8–10], пространственное удаление функциональных групп от поверхности матрицы с помощью гидрофильных спейсеров [11, 12] или экранирование поверхности гидрофобной матрицы с помощью создания разветвлённых слоев [10, 13]. Наиболее успешным способом улучшения хроматографических свойств ковалентно привитых анионообменников является сочетание перечисленных выше подходов. Например, возможно ковалентное закрепление на модифицированной полимерной матрице гиперразветвленных слоев, полученных с использованием гидрофильных диэпоксидов и первичных аминов [14, 15], или полиэлектролитных цепочек из гидрофильных диэпоксидов и вторичных аминов, формируемых *in situ* [16]. Также дополнительное экранирование можно обеспечить за счет покрытия ароматической матрицы слоем разветвленного полиэтиленimina (ПЭИ) [17, 18]. Для создания гидрофильного ионообменного слоя в работе [17] проводили алкилирование аминогрупп полиамина с помощью глицидола, служащего кватернизирующим и гидрофилизующим агентом. Такой анионообменник продемонстрировал сравнительно высокую гидрофильность, подходил для одновременного определения слабо- и сильноудерживаемых аналитов и в градиентном режиме обеспечивал разделение 16 анионов. Преимуществом предложенного подхода является простота получения анионообменников в три стадии из аминированной матрицы. Кроме того, известна [19, 20] способность глицидола к полимеризации. За счет выбора условий реакции алкилирования можно варьировать соотношение между количествами глицидола, участвующими в процессах кватернизации и полимеризации. Полимеризацию глицидола ранее осуществляли на поверхности силикагеля [21, 22] и сополимера глицидилметакрилата и дивинилбензола [23] для создания неподвижных фаз, подходящих для работы в режиме гидрофильной хроматографии (ГИХ). При этом модифицирование глицидолом гидроксильной группы, находя-

щейся в  $\beta$ -положении к четвертичному атому азота, позволяет изменить селективность получаемой неподвижной фазы, степень гидрофилизации и экранирования матрицы путем варьирования количества циклов взаимодействия с глицидолом и условий синтеза [24].

Стоит отметить, что в связи с повышенной степенью гидрофилизации современных анионообменников, а также с устойчивостью их основы к органическим растворителям, они могут выступать в роли многофункциональных фаз. Например, гиперразветвленный сорбент на основе аминированного ПС-ДВБ подходил не только для определения анионов, но и для разделения широкого круга аналитов в режимах ГИХ и обращенно-фазовой ВЭЖХ [25]. Тем не менее данная фаза обладала низкой селективностью и характеризовалась недостаточно экспрессным разделением некоторых соединений, например, аминокислот и водорастворимых витаминов. Создание функционального слоя другого строения, закрепленного на поверхности аналогичного субстрата, позволит получить неподвижные фазы с альтернативной селективностью.

Цель данной работы – получение неподвижных фаз на основе аминированного ПС-ДВБ с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, для ИХ и ГИХ, а также исследование влияния на емкость, селективность и эффективность сорбентов условий синтеза – количества добавленного глицидола, температуры и продолжительности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приборы и материалы.** В качестве матрицы для синтеза сорбентов использовали ПС-ДВБ, идентичный описанному в работах [25–29], со степенью сшивки 50%, средним диаметром зерен  $5.5 \pm 0.5$  мкм, площадью поверхности  $650 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним диаметром пор 4 нм.

Для синтезов использовали следующие реактивы и растворители: гидрохлорид метиламина (99.9%) (“Sigma-Aldrich”, США), соляную кислоту х. ч. (Химмед, Россия), гидроксид натрия х. ч. (Химмед, Россия), глицидол (>96.0%, Sigma-Aldrich, США), 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир (>96.0%, Sigma-Aldrich, США), полиэтиленимин ( $M \sim 800$ ) (Sigma-Aldrich, США).

Для приготовления подвижных фаз и растворов аналитов использовали деионизованную воду и реактивы квалификации х. ч. или ч. д. а. компаний Компонент-Реактив, Реахим, Химмед и Лабтех (Россия), Panreac (Испания), Merck (Германия), Sigma-Aldrich (США), TCI (Япония).

Эксперименты проводили на жидкостном хроматографе Dionex ICS-3000 (ThermoFisher Scientific, США), укомплектованном градиентным насосом, кондуктометрическим детектором, ге-

**Таблица 1.** Обозначения и условия синтеза для полученных сорбентов

Сорбент	Количество глицидола, моль	Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза, ч
ВРЕI-GI ×1	0.02	60	3
ВРЕI-GI ×3*	0.06	60	3
ВРЕI-GI ×10	0.20	60	3
ВРЕI-GI 60°С*	0.06	60	3
ВРЕI-GI 70°С**	0.06	70	3
ВРЕI-GI 80°С	0.06	80	3
ВРЕI-GI 3 ч**	0.06	70	3
ВРЕI-GI 10 ч	0.06	70	10
ВРЕI-GI 24 ч	0.06	70	24

\*, \*\* Фазы, использованные сразу в двух экспериментах, и представляющие собой одинаковые анионообменники.

нератором элюента и электромембранным подавителем фонового сигнала; на жидкостном хроматографе 850 Professional IC (Metrohm, Швейцария), укомплектованном изократическим насосом, кондуктометрическим детектором и системой химического подавления фонового сигнала; на жидкостном хроматографе Dionex Ultimate 3000 (ThermoFisher Scientific, США), состоящем из двухканального насоса высокого давления, автоматической системы ввода пробы, термостата для колонок и детектора на диодной матрице; на жидкостном хроматографе Vanquish Flex с флуоресцентным и диодно-матричным детекторами. Объем дозирующей петли составлял 25 мкл.

Сбор и обработку хроматографических данных проводили с использованием программного обеспечения Chromeleon 6.8, Chromeleon 7.3 (ThermoFisher Scientific, США), MagIC Net 3.0 (Metrohm, Швейцария).

В процессе синтезов использовали следующее оборудование: термостат (Memmert, Германия), вакуумный насос серии Laborport (KNF Neuberger, Германия), ультразвуковую ванну Сапфир 6580 (Сапфир, Россия), механическую мешалку Eurostar (IKA-Werke, Германия).

В работе использовали стальные колонки размером 100 × 4 мм. Для получения суспензии сорбента использовали деионизованную воду (20 мл на 1 г сорбента), а для упаковки колонок – 15 мМ раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Введение суспензии в хроматографическую колонку, упаковку и уплотнение частиц сорбента осуществляли при давлении 400 бар при помощи насоса Клауег К-1900 (Клауег, Германия). Колонки тестировали при 25°С в режиме ИХ и при 30°С в режиме ГИХ.

**Синтез сорбентов.** ПС-ДВБ аминировали способом, аналогичным описанному в работе [9]. Полиэтиленимин прививали в тех же условиях, что и в работе [17], и получали продукт ВРЕI.

В качестве исходных условий кватернизации аминогрупп ПЭИ глицидолом для получения сорбента-прототипа ВРЕI-GI ×1 выбрали условия, предложенные в работе [17], – температуру 60°С, количество глицидола 0.02 моль на 1 г матрицы, продолжительность синтеза 3 ч. Для исследования влияния количества глицидола также синтезировали анионообменники с трехкратным (ВРЕI-GI ×3) и десятикратным (ВРЕI-GI ×10) количеством глицидола по сравнению с исходной методикой. Для выбора оптимальной температуры проводили синтезы при 60, 70 и 80°С. При изучении влияния продолжительности синтеза обработку глицидолом проводили в течение 3, 10 и 24 ч. Названия анионообменников даны в соответствии с условиями синтеза в табл. 1.

**Тест Танака.** Для оценки свойств сорбентов в режиме ГИХ для всех фаз проводили тест Танака (табл. 2), изначально разработанный для гидрофильных неподвижных фаз на основе силикагеля с использованием толуола в качестве маркера мертвого времени [30]. Из-за наличия гидрофобных взаимодействий аналитов с ароматической основой вместо толуола использовали в качестве маркера *t*<sub>0</sub> воду [25].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время актуальным направлением является разработка многофункциональных сорбентов, применимых как в режиме ИХ, так и в ГИХ [25, 31]. Поскольку гидрофобные сорбенты на основе ПС-ДВБ не позволяют удерживать сильнополярные соединения, необходимо повышение их степени гидрофилизации. Это позволит улучшить хроматографические характеристики слабогидратированных гидрофобных анионов, а также за счет экранирования ароматической матрицы высокогидрофильными функциональными слоями такие сорбенты можно будет использо-

**Таблица 2.** Величины коэффициентов селективности теста Танака (элюент:  $\text{CH}_3\text{CN}$ —20 мМ ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4.7 (90 : 10, по объему), скорость потока 0.5 мл/мин, УФ-детектирование при 254 нм)

Сорбент	$k(U)$	$\alpha(\text{OH})$	$\alpha(\text{CH}_2)$	$\alpha(\text{V/A})$	$\alpha(\text{CX})$	$\alpha(\text{AX})$	$\alpha(\text{Tb/Tr})$
Влияние количества глицидола							
ВРЕI-GI $\times 1$	1.10	2.09	1.31	1.46	0	68.3	0.26
ВРЕI-GI $\times 3$	1.32	1.93	1.30	1.41	0	59.1	0.31
ВРЕI-GI $\times 10$	1.56	1.98	1.31	1.37	0	61.7	0.38
Влияние температуры синтеза							
ВРЕI-GI 60°C	1.32	1.93	1.30	1.41	0	59.1	0.31
ВРЕI-GI 70°C	1.46	1.92	1.32	1.39	0	56.7	0.34
ВРЕI-GI 80°C	1.38	1.86	1.31	1.39	0	52.3	0.37
Влияние продолжительности синтеза							
ВРЕI-GI 3 ч	1.46	1.92	1.32	1.39	0	56.7	0.34
ВРЕI-GI 10 ч	1.57	1.91	1.34	1.38	0	60.9	0.33
ВРЕI-GI 24 ч	1.38	1.86	1.29	1.38	0	56.6	0.43

вать в режиме ГИХ. Ранее показано [17], что экранирование матрицы ПЭИ с его последующей кватернизацией глицидолом позволяет получить достаточно гидрофильный анионообменник, подходящий для разделения сильноудерживаемых анионов. Однако на данном сорбенте исследовано удерживание узкого круга анионов, а возможность разделения полярных аналитов не оценивали. В связи с гидрофобной природой матрицы особый интерес представляет выявить, является ли данный функциональный слой достаточно гидрофильным для использования фаз в режиме ГИХ. Также стоит отметить, что в литературе не представлена количественная оценка гидрофильности фаз данного типа.

**Влияние условий синтеза на гидрофильность, анионообменную емкость и эффективность сорбентов.** Чаще всего гидрофильность анионообменников оценивают путем измерения удерживания ряда гомологов с линейной алкильной цепью, например карбоновых или алкансульфоновых кислот [26, 27, 32, 33]. Однако таким способом охарактеризованы в основном коммерческие сорбенты, структура которых защищена патентами и остается неизвестной. В то же время результаты разделения смеси пяти стандартных неорганических анионов (фторид, хлорид, нитрит, бромид, нитрат) приводятся в большинстве работ, посвященных разработке новых сорбентов для ИХ. В связи с этим в данной работе для оценки гидрофильности анионообменников предложено использовать ряд селективностей. По снижению  $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$  и  $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$  можно судить о повышении степени гидрофилизации и уменьшении влияния неанионообменных взаимодействий соответственно [14, 34, 35]. Также на увеличение

гидрофильности и снижение степени сшивки функционального слоя указывает уменьшение  $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$  и  $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$  [36]. Снижение  $\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$  свидетельствует о повышении степени экранирования ароматической матрицы [14, 24, 34].

В качестве подвижной фазы в режиме ИХ с давлением при исследовании удерживания стандартных анионов и оксогалогенидов использовали 8 мМ раствор КОН. Для большинства полученных в работе анионообменников значения селективностей, характеризующие гидрофильность сорбентов и степень экранирования матрицы, изменяются незначительно (табл. 3). Такое изменение находится в пределах погрешности и указывает на близкую гидрофильность данных неподвижных фаз. Наибольшей гидрофильностью обладал сорбент, полученный при 80°C: по сравнению с фазой ВРЕI-GI 60°C значения  $\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$ ,  $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$  и  $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$  уменьшились на 11, 11 и 9%. Следовательно, для значительного повышения гидрофильности сорбентов, модифицированных ПЭИ, изменения количества глицидола, времени и температуры синтеза недостаточно. Стоит отметить, что среди исследуемых факторов температура оказывает наибольшее влияние на степень гидрофилизации и экранирования ароматической матрицы при разделении анионов.

В режиме ГИХ гидрофильность фаз принято оценивать с помощью теста Танака по фактору удерживания уридина  $k(U)$ . Изменение всех условий синтеза привело к возрастанию данного параметра по сравнению с сорбентом-прототипом ВРЕI-GI  $\times 1$  (табл. 2), при этом наибольшие

**Таблица 3.** Факторы удерживания хлорида и коэффициенты селективности по парам, отражающим степень гидрофиллизации функционального слоя в режиме ионной хроматографии (элюент: 8 мМ раствор КОН)

Сорбент	$k'(\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$	$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$
Влияние количества глицидола						
ВРЕI-GI $\times 1$	0.6	3.38	1.33	1.42	4.56	1.35
ВРЕI-GI $\times 3$	1.3	3.25	1.29	1.34	4.21	1.29
ВРЕI-GI $\times 10$	2.4	3.38	1.25	1.30	4.27	1.26
Влияние температуры синтеза						
ВРЕI-GI 60°C	1.3	3.25	1.29	1.34	4.21	1.29
ВРЕI-GI 70°C	2.0	3.31	1.25	1.32	4.14	1.25
ВРЕI-GI 80°C	2.3	3.16	1.15	1.27	3.73	1.18
Влияние продолжительности синтеза						
ВРЕI-GI 3 ч	2.0	3.31	1.25	1.32	4.14	1.25
ВРЕI-GI 10 ч	3.6	3.13	1.19	1.27	3.78	1.21
ВРЕI-GI 24 ч	2.7	3.24	1.18	1.26	3.85	1.19

значения  $k(U)$  наблюдались для фаз ВРЕI-GI  $\times 10$ , ВРЕI-GI 70°C и ВРЕI-GI 10 ч. При алкилировании аминогрупп ПЭИ глицидолом помимо кватернизации третичных атомов азота также возрастает степень замещения остальных атомов азота, присутствующих в структуре ПЭИ. Предположительно, наибольшие значения  $k(U)$  для указанных фаз связаны с увеличением степени замещения аминогрупп ПЭИ в данных условиях. В результате такие аминогруппы в условиях теста Танака могут протонироваться, за счет чего возрастает гидрофильность фаз и увеличивается удерживание уридина. При дальнейшем увеличении температуры и продолжительности синтеза может возрасти скорость элиминирования по Гофману – отщепление аминогруппы при наличии водорода в  $\beta$ -положении, а также повышается степень полимеризация глицидола, что приводит к снижению числа более замещенных аминогрупп. Увеличение гидрофильности сорбента при повышении степени замещения аминогрупп уже отмечалось для цвиттер-ионных фаз [37]. По сравнению с фазой с привитым гиперразветвленным слоем на основе такой же аминированной матрицы, описанной в работе [25] и характеризующейся  $k(U) = 7.20$ , все полученные фазы обладали меньшей гидрофильностью в режиме ГИХ. Стоит отметить, что различия в гидрофильности полученных сорбентов с привитым ПЭИ не являлись существенными для значительных изменений в селективности по полярным анализам.

Емкость сорбентов оценивали по фактору удерживания хлорида ( $k'(\text{Cl}^-)$ ), поведение которого определяется только ионнообменными взаимодействиями. Влиянием элюирующей силы гидроксид-иона на данный параметр можно пре-

небречь, поскольку все полученные в работе сорбенты демонстрировали близкую гидрофильность. С увеличением количества глицидола и температуры синтеза наблюдали рост ионообменной емкости сорбентов (табл. 3). При повышении продолжительности синтеза с 3 до 10 ч  $k'(\text{Cl}^-)$  сначала возрастал, а затем снижался для сорбента, синтезированного в течение 24 ч, что может быть связано с протеканием реакции элиминирования по Гофману. Рост ионообменной емкости при практически неизменной гидрофильности свидетельствует о том, что при данных условиях доминирующим процессом является кватернизация аминогрупп ПЭИ глицидолом. При этом увеличение  $k'(\text{Cl}^-)$ , непропорциональное изменению количества глицидола, может быть связано с расходом части оксирана на полимеризацию, в том числе на гомополимеризацию в растворе.

Для исключения влияния качества упаковки колонок введено нормирование эффективности неорганических анионов на эффективность по хлориду. Варьирование условий синтеза приводит к незначительным изменениям относительных эффективностей поляризуемых и сильнополяризуемых анионов (табл. 4), что еще раз подтверждает близкую гидрофильность полученных сорбентов. Наиболее любопытным оказался анионообменник ВРЕI-GI  $\times 10$ , для которого наблюдали значительное улучшение симметрии пика хлората при низких абсолютных эффективностях анионов в режиме ИХ и ГИХ, которые не удалось значительно изменить при повторном синтезе и упаковке данного сорбента. При повышенной ионообменной емкости фазы ВРЕI-GI  $\times 10$  наблюдаемый эффект может быть объяснен увели-

**Таблица 4.** Изменение эффективности анионообменников относительно хлорида ( $N(\text{An}^-)/N(\text{Cl}^-)$ ) и коэффициенты асимметрии пиков (приведены в скобках) (элюент: 8 мМ раствор КОН для  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  и 30 мМ раствор КОН для сильнополяризуемых анионов)

Сорбент	N( $\text{Cl}^-$ ), тт/м	Анион					
		$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{ClO}_3^-$	$\text{I}^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{ClO}_4^-$
Влияние количества глицидола							
ВРЕI-GI $\times 1$	25500	0.8 (1.1)	0.8 (1.3)	0.3 (2.0)	0.2 (1.8)	0.1 (1.9)	0.1 (2.3)
ВРЕI-GI $\times 3$	31000	0.9 (1.1)	0.8 (1.2)	0.3 (1.8)	0.3 (1.9)	0.2 (1.9)	0.2 (2.1)
ВРЕI-GI $\times 10$	19000	0.8 (0.8)	0.5 (1.0)	0.4 (1.3)	– –	– –	– –
Влияние температуры синтеза							
ВРЕI-GI 60°C	31000	0.9 (1.1)	0.8 (1.2)	0.3 (1.8)	0.3 (1.9)	0.2 (1.9)	0.2 (2.1)
ВРЕI-GI 70°C	29000	0.9 (1.2)	0.7 (1.2)	0.3 (1.8)	0.2 (1.8)	0.2 (3.1)	0.1 (2.4)
ВРЕI-GI 80°C	36000	0.9 (0.8)	0.9 (1.1)	0.5 (1.6)	0.3 (1.3)	0.2 (1.9)	0.1 (2.1)
Влияние продолжительности синтеза							
ВРЕI-GI 3 ч	29000	0.9 (1.2)	0.7 (1.2)	0.3 (1.8)	0.2 (1.8)	0.2 (3.1)	0.1 (2.4)
ВРЕI-GI 10 ч	34500	0.8 (1.0)	0.7 (1.0)	0.3 (1.7)	0.3 (1.4)	0.2 (2.0)	0.1 (2.4)
ВРЕI-GI 24 ч	39000	0.8 (0.9)	0.7 (1.0)	0.5 (1.7)	0.2 (1.4)	0.2 (2.0)	0.1 (1.7)

чением толщины функционального слоя, что отражается в затруднении массопереноса аналитов.

В целом варьирование условий синтеза оказало наибольшее влияние на ионообменную емкость – увеличение количества глицидола, температуры синтеза и его продолжительности до 10 ч позволило значительно ее повысить. Увеличение температуры синтеза до 80°C позволило повысить гидрофильность и степень экранирования анионообменников в большей степени, чем при увеличении количества глицидола и продолжительности синтеза, что согласуется с данными работы [24]. По эффективности в режиме ИХ и ГИХ наиболее сильно отличается сорбент с десятикратным количеством глицидола, при этом он характеризуется сильным размытием пиков. Таким образом, с точки зрения баланса ионообменной емкости, гидрофильности и эффективно-

сти в качестве оптимальных выбраны следующие условия: трехкратное количество глицидола по сравнению с исходной методикой, температура синтеза 80°C, продолжительность – 10 ч. Тем не менее при варьировании данных параметров преобладающим процессом оставалась кватернизация, а для дополнительного повышения гидрофильности необходимо доминирование процесса полимеризации глицидола. Известно, что глицидол полимеризуется в щелочной среде, поэтому логичным продолжением данной работы в будущем является формирование гидрофильного слоя при повышенном рН реакционной среды.

**Селективность неподвижных фаз в режиме ионной хроматографии.** На полученных фазах исследовано поведение стандартных неорганических анионов и оксогалогенидов. Изменение условий синтеза по сравнению с сорбентом-прототипом

приводит к росту селективности пары  $\text{ClO}_2^-/\text{Cl}^-$ , в результате все полученные фазы, кроме ВРЕИ-GI  $\times 1$  и ВРЕИ-GI  $\times 3$ , обеспечивают их неполное разделение (рис. 1). Для фаз ВРЕИ-GI 10 ч и ВРЕИ-GI 24 ч разрешение пары  $\text{ClO}_2^-/\text{Cl}^-$  достигало 1.3. Также варьирование условий синтеза позволило разделить до базовой линии  $\text{NO}_2^-/\text{BrO}_3^-$ , что также не удавалось на фазах ВРЕИ-GI  $\times 1$  и ВРЕИ-GI  $\times 3$ .

На синтезированных фазах изучали удерживание одно- и двухосновных органических кислот и впервые оксоанионов (рис. 2). Увеличение количества глицидола оказало незначительное влияние на удерживание одноосновных органических кислот, при этом изменение селективностей относительно фторида в основном находится в пределах допустимого отклонения. Для большинства исследуемых двухосновных органических кислот в аналогичном случае наблюдали снижение относительного удерживания (рис. 2б). Так, на сорбенте ВРЕИ-GI  $\times 10$  впервые для ковалентно привитых фаз на основе аминированного ПС-ДВБ удалось элюировать малат, тартрат и сукцинат до сульфата. Значительное уменьшение удерживания почти всех двухосновных органических кислот может быть связано с увеличением объема ионообменных центров, в результате чего объемные анионы, в особенности наиболее гидрофобных и больших органических кислот, удерживаются слабее на сорбентах с такими функциональными группами. При исследовании удерживания оксоанионов (рис. 2в) оказалось, что относительное удерживание селената, селенита и сульфита с увеличением количества глицидола практически не меняется, в то же время наблюдалось увеличение удерживания вольфрамата, тиосульфата, хромата и молибдата. Значительного влияния температуры и продолжительности синтеза на удерживание органических кислот и оксоанионов не выявлено, что, вероятно, свидетельствует о близких структурах их функциональных слоев.

Таким образом, выявлены тенденции в изменении селективности полученных фаз по неорганическим анионам, оксогалогенидам и органическим кислотам. Расширена область потенциального применения сорбентов с гидрофилизированным ПЭИ. В частности, впервые изучено поведение оксоанионов на ковалентно привитых сорбентах, а также получен анионообменник, позволяющий элюировать ряд двухосновных органических кислот до сульфата.

**Селективность неподвижных фаз в режиме гидрофильной хроматографии.** Как отмечено выше, для всех фаз проводили тест Танака в режиме ГИХ. Любые изменения условий синтеза по сравнению с фазой-прототипом ВРЕИ-GI  $\times 1$  приводили к снижению гидроксильной селективности

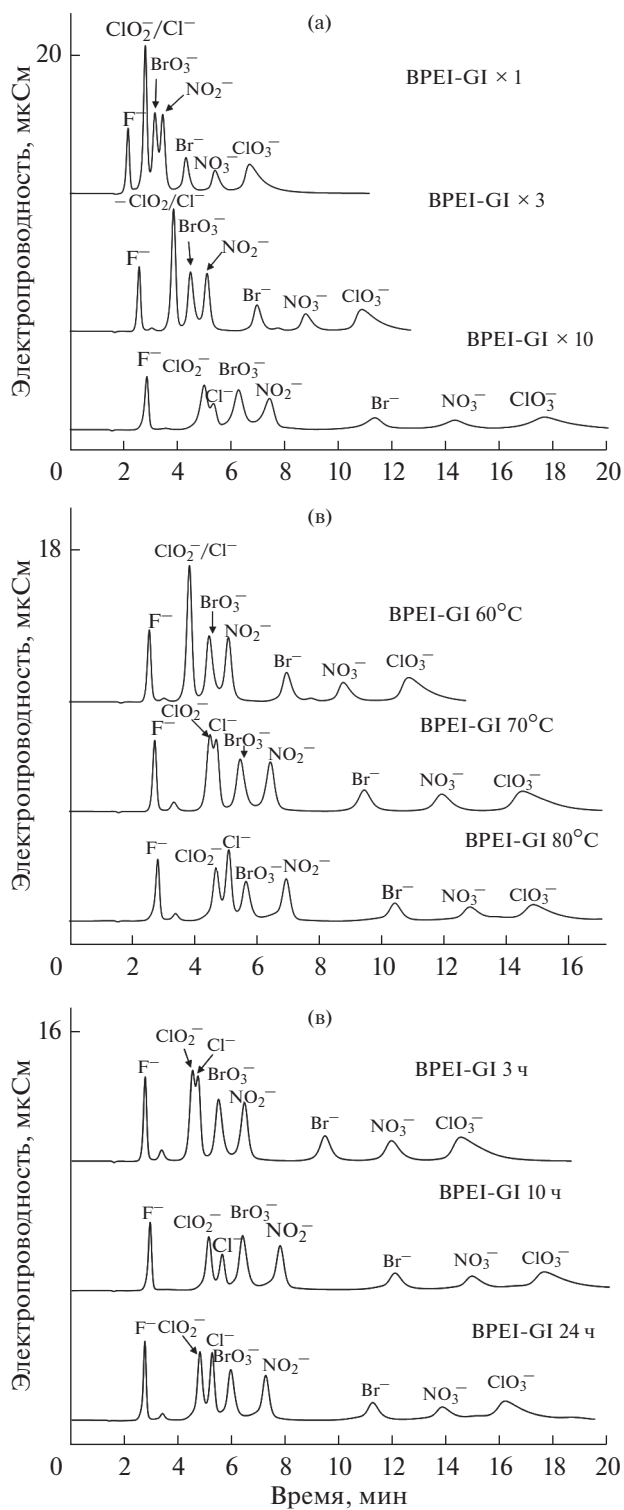
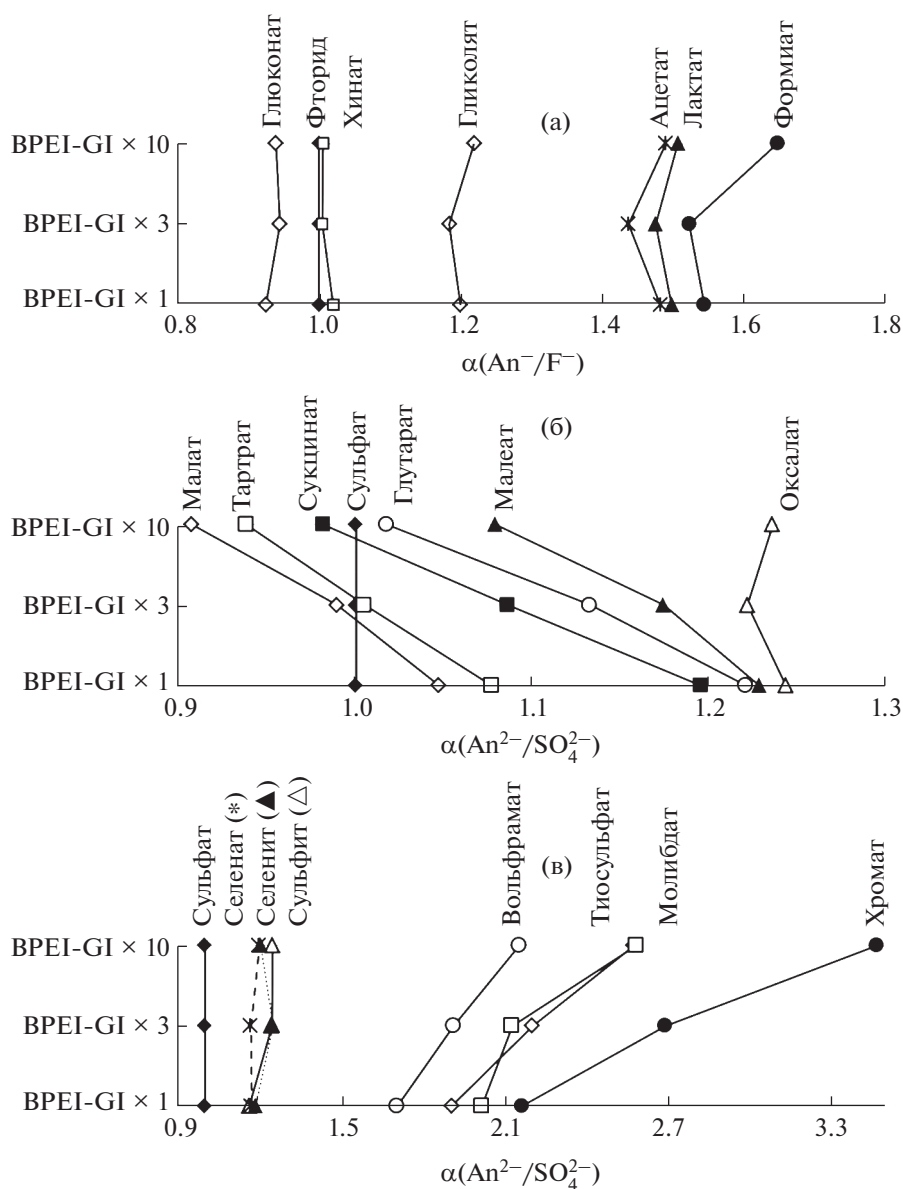


Рис. 1. Хроматограммы смеси стандартных неорганических анионов и оксогалогенидов на фазах, полученных при варьировании: (а) — количества глицидола, (б) — температуры синтеза, (в) — продолжительности синтеза. Элюент: 8 мМ раствор КОН. Скорость потока: 1 мл/мин.



**Рис. 2.** Селективность по отношению к анионам одно- (а) и двухосновных (б) органических кислот и оксоанионам (в). Элюент: (а): 2 мМ раствор КОН; (б): 8 мМ раствор КОН; (в):  $BPEI-GI \times 1$  – 4 мМ раствор КОН,  $BPEI-GI \times 3$  – 8 мМ раствор КОН,  $BPEI-GI \times 10$  – 10 мМ раствор КОН.

( $\alpha(OH)$ ) (табл. 2). Вероятно, это связано с кватернизацией, увеличением степени замещения аминогрупп ПЭИ и снижением их стерической доступности, в результате чего образуется меньшее число водородных связей между ними и содержащими гидроксильные группы аналитами. При этом фазы, полученные в данной работе, по сравнению с гиперразветвленным сорбентом [25] характеризовались более высокими значениями  $\alpha(OH)$ . Изменение условий синтеза слабо влияет на метиленовую селективность и селективность по стереоизомерам. Полученные положительно заряженные фазы ожидаемо характеризуются отсут-

ствием катионообменной селективности  $\alpha(CX)$ . Анионообменную селективность  $\alpha(AX)$  обычно оценивают по фактору удерживания гидрофобного аниона *n*-толуолсульфоната. При этом на фазах на основе ароматических матриц его удерживание может определяться не только анионообменными, но и гидрофобными взаимодействиями. Выше показано, что увеличение количества добавленного глицидола, температуры и продолжительности синтеза приводит к росту анионообменной емкости по сравнению с сорбентом  $BPEI-GI \times 1$ . Тем не менее для всех фаз  $\alpha(AX)$  снижается, что говорит об уменьшении удержива-



ния *n*-толуолсульфоната из-за снижения неионообменных взаимодействий с матрицей и о необходимости использования другого маркера в тесте Танака для фаз на основе ПС-ДВБ. Величины  $\alpha$ (Гб/Гр) для всех изучаемых фаз меньше единицы, что подтверждает основную природу полученных сорбентов.

Из-за незначительного различия в гидрофильности полученные сорбенты демонстрировали

близкую селективность по отношению к исследуемым классам полярных аналитов. В связи с этим для демонстрации возможности разделения сахаров, аминокислот, водорастворимых витаминов, азотистых оснований и нуклеозидов выбрали фазу ВРЕI-GI  $\times 3$  с промежуточным значением  $k(U)$ . Ниже приведены эффективность (N, тт/м) и асимметрия пиков (As) для колонки ВРЕI-GI  $\times 3$  для сахаров ( $CH_3CN-H_2O$  (85 : 15, по объему)):

	Сахар	Рибоза	Ксилоза	Фруктоза	Глюкоза	Сахароза	Лактоза	Мальтоза
N, тт/м		4500	2000	5000	2000	6500	3000	2500
As		1.0	1.4	1.1	1.7	1.3	1.4	1.4

аминокислот ( $CH_3CN-5$  мМ фосфатный буферный раствор (85 : 15, по объему)):

Аминокислота	Leu	Ile	Val	Met	Phe	Tyr	Thr	Asn	Gln	Ala	Ser
N, тт/м	9500	10000	10500	9000	6500	8000	9500	10500	11000	13000	10500
As	1.0	1.0	1.0	1.1	1.4	1.0	1.3	0.9	0.9	0.9	1.0

витаминов ( $CH_3CN-100$  мМ аммонийно-форматный буферный раствор с pH 3.0 (93 : 7, по объему, для B1, никотинамида, B6 и B2; 70 : 30, по объему, для B12, C и никотиновой кислоты)):

Витамин	B1	Никотинамид	B6	B2	B12	C	Никотиновая кислота
N, тт/м	9000	11000	11500	7000	7500	19500	15000
As	1.0	0.9	1.1	1.1	1.2	1.1	0.9

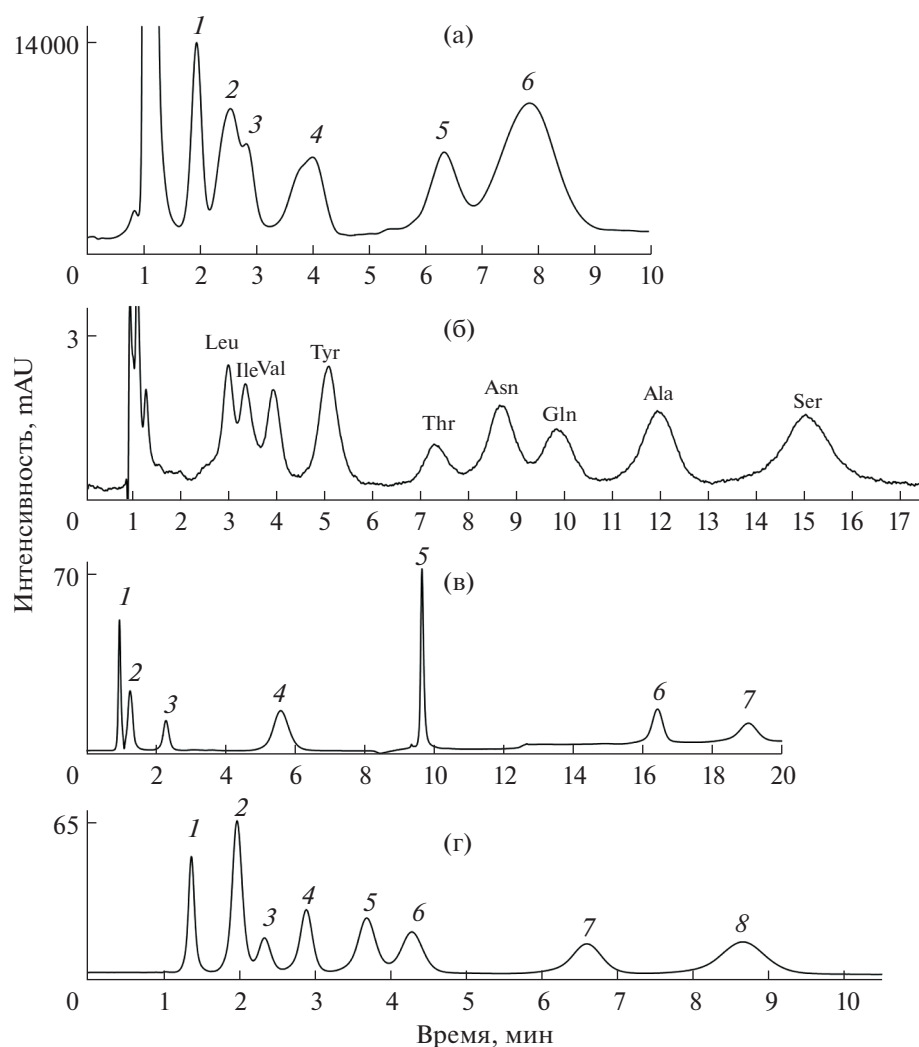
и азотистых оснований и нуклеозидов ( $CH_3CN-20$  мМ аммонийно-форматный буферный раствор с pH 3.0 (90 : 10, по объему)):

Азотистое основание или нуклеозид	Урацил	Уридин	Аденозин	Цитозин	Ксантин	Цитидин	Гуанин	Гуанозин
N, тт/м	13000	9500	10000	12500	10500	9000	11000	8500
As	1.1	1.0	1.0	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9

Скорость потока подвижных фаз 1 мл/мин.

Сорбент ВРЕI-GI  $\times 3$  обеспечил разделение четырех сахаров за 10 мин с эффективностью до 6500 тт/м, а также продемонстрировал неполное разрешение пар фруктоза/ксилоза и сахароза/лактоза (рис. 3а). Стоит отметить, что на дан-

ной фазе наблюдается раздвоение пика глюкозы, что может быть связано с аномальной селективностью. Возможность разделения слабоудерживаемых сахаров свидетельствует о высокой степени гидрофилизации фазы. Тем не менее данный сорбент характеризовался меньшей эффективностью



**Рис. 3.** Хроматограммы модельных смесей на сорбенте VPEI-G1 × 3: (а) – сахаров, (б) – аминокислот, (в) – витаминов, (г) – азотистых оснований и нуклеозидов. Условия: (а): элюент: CH<sub>3</sub>CN–H<sub>2</sub>O (85 : 15, по объему); скорость потока: 0.9 мл/мин; рефрактометрическое детектирование. 1 – рибоза, 2 – ксилоза, 3 – фруктоза, 4 – глюкоза, 5 – сахароза, 6 – лактоза. (б): Элюент: CH<sub>3</sub>CN–5 мМ фосфатный буферный раствор (85 : 15, по объему); скорость потока: 1 мл/мин; УФ-детектирование при 210 нм. (в): Элюент: CH<sub>3</sub>CN–100 мМ аммонийно-формиатный буферный раствор с рН 3.0; градиентное элюирование: 0–6.8 мин – 7% буферного раствора, 6.8–8.8 мин – 7–28% буферного раствора, 11–14 мин – 28–38% буферного раствора; скорость потока: 1 мл/мин; УФ-детектирование при 270 нм; 1 – В<sub>1</sub>, 2 – никотинамид, 3 – В<sub>6</sub>, 4 – В<sub>2</sub>, 5 – В<sub>12</sub>, 6 – С, 7 – никотиновая кислота. (г): Элюент: CH<sub>3</sub>CN–20 мМ аммонийно-формиатный буферный раствор с рН 3.0 (90 : 10, по объему); скорость потока: 1 мл/мин; УФ-детектирование при 254 нм; 1 – урацил, 2 – уридин, 3 – аденозин, 4 – цитозин, 5 – ксантин, 6 – цитидин, 7 – гуанин, 8 – гуанозин.

стью по сахарам, чем сорбент, описанный в работе [25] и позволяющий разделить пять сахаров за 8 мин с эффективностью до 9000 тт/м.

Сорбент VPEI-G1 × 3 также обеспечил разделение до базовой линии восьми аминокислот, представляющих полярные цвиттер-ионные аналиты, за 17 мин с эффективностью до 13000 тт/м и высокой симметрией пиков, а также неполное разделение пар изолейцин/лейцин и валин/изолейцин (рис. 3б). Интересно отметить, что для наиболее гидрофобных аминокислот (треонин и фенилаланин) наблюдали достаточно низкую симметрию

пиков и наименьшую эффективность, а также порядок элюирования, нехарактерный для гидрофильных фаз на основе силикагеля [38–40]. Это может быть связано с влиянием гидрофобной матрицы, несмотря на ее экранирование и гидрофилизацию поверхности кватернизованным полиамином. Данный сорбент обеспечил экспрессное разделение аминокислот, так как характеризуется большей селективностью по отношению к ним по сравнению с фазой, исследованной в работе [25] и обеспечивающей разделение всего шести аминокислот за 60 мин.

Подобраны также условия разделения шести водорастворимых витаминов на сорбенте ВРЕI-GI  $\times 3$  за 20 мин в градиентном режиме (рис. 3в). Эффективность варьировалась в пределах от 7000 до 19500 тт/м (для рибофлавина и аскорбиновой кислоты соответственно). Положительно заряженный тиамин предсказуемо не удерживается на данной фазе, что говорит о невозможности ее использования для его определения. Сорбент из работы [25] обеспечивает разделение этих же витаминов лишь за 40 мин, а также характеризуется меньшими эффективностями практически по всем исследуемым витаминам.

Фаза ВРЕI-GI  $\times 3$  позволила также экспрессно разделить восемь нуклеозидов и азотистых оснований всего за 10 мин (рис. 3г) с эффективностью от 8500 до 13000 тт/м. Нуклеозиды удерживаются дольше соответствующих им азотистых оснований, что также свидетельствует о повышенной гидрофильности сорбента.

Таким образом, впервые продемонстрирована возможность применения сорбентов с гидрофилизированным полиэтиленимином в режиме ГИХ для разделения широкого круга полярных аналитов. По сравнению с гиперразветвленной фазой, полученной на такой же матрице в работе [25], данный сорбент обеспечивает более экспрессное и эффективное разделение аминокислот и витаминов, однако из-за аномерной селективности не подходит для эффективного разделения сахаров. Для улучшения хроматографических параметров фаз с привитым полимером в режиме ИХ с подавлением и ГИХ необходим поиск способов снижения гидрофобных взаимодействий аналитов с матрицей. Предположительно, дополнительное повышение гидрофильности может быть обеспечено за счет доминирования процесса полимеризации глицидола над кватернизацией, например, при повышении pH реакционной среды.

\* \* \*

Получены сорбенты на основе ПС-ДВБ с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, для ИХ и ГИХ. Изучено влияние на емкость, селективность и эффективность сорбентов условий синтеза (количества добавленного глицидола, температуры, продолжительности синтеза). Варьирование условий синтеза позволяет управлять емкостью и селективностью анионообменников, при этом гидрофильность фаз меняется незначительно. В режиме ИХ изучено поведение стандартных неорганических анионов, оксогалогенидов, анионов органических кислот, оксоанионов, а также сильнополяризуемых анионов на полученных сорбентах. Впервые продемонстрирована применимость фаз такого типа для разделения сахаров, аминокислот, водорастворимых витами-

нов, а также нуклеозидов и азотистых оснований в режиме ГИХ.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140, с использованием оборудования ЦКП МГУ “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование”, приобретенного МГУ по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта “Наука” и в рамках Программы развития МГУ.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weiss J. Handbook of Ion Chromatography. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. 1576 p. <https://doi.org/10.1002/9783527651610>
2. Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Preparation and chromatographic performance of polymer-based anion exchangers for ion chromatography: A review // Anal. Chim. Acta. 2016. V. 904. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.11.012>
3. Pohl C. Stationary phases and suppressors in ion chromatography, 1975–2000 / Ion Chromatography: Instrumentation, Techniques and Applications. Academic Press, 2021. Ch. 2. P. 15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813075-9.00005-4>
4. Pohl C. Stationary phases in ion chromatography / Ion Chromatography: Instrumentation, Techniques and Applications. Academic Press, 2021. Ch. 3. P. 43. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813075-9.00006-6>
5. Liu X., Wang Y., Cong H., Shen Y., Yu B. A review of the design of packing materials for ion chromatography // J. Chromatogr. A. 2021. V. 1653. Article 462313. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462313>
6. Uzhel A.S., Borodina A.N., Gorbovskaia A.V., Shpigun O.A., Zatirakha A.V. Determination of full organic acid profiles in fruit juices and alcoholic beverages using novel chemically derivatized hyperbranched anion exchanger // J. Food Compos. Anal. 2021. V. 95. Article 103674. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103674>
7. Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Quantification of inorganic anions and organic acids in apple and orange juices using novel covalently-bonded hyperbranched anion exchanger with improved selectivity // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1567. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.06.065>
8. Liu J., Wang Y., Cheng H., Wang N., Wu S., Zhang P., Zhu Y. High-capacity anion exchangers based on poly(glycidylmethacrylate-divinylbenzene) microspheres for ion chromatography // Talanta. 2016. V. 159. P. 272. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.034>
9. Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Nesterenko P.N., Shpigun O.A. Preparation and characterisation of anion exchangers with dihydroxy-containing alkyl substitutes in the quaternary ammonium functional groups // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1323. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.11.013>
10. Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Nesterenko P.N., Shpigun O.A. Anion exchangers with branched functional ion exchange layers of differ-

- ent hydrophilicity for ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2015. V. 1408. P. 78.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.039>
11. *Шукина О.И., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.* Использование эпихлоргидрина для одновременного повышения гидрофильности и пространственного удаления функциональных групп анионообменников для ионной хроматографии // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2014. Т. 55. С. 219. (*Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Using of epichlorohydrin for simultaneous increase of functional groups hydrophilicity and their spatial moving away from the matrix of anion exchangers for ion chromatography // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2014. V. 69. P. 168.)
  12. *Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.* Синтез новых полимерных анионообменников с использованием реакции нитрования // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11. С. 473.
  13. *Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Nesterenko P.N., Shpigun O.A.* Novel anion exchangers with spatially distant trimethylammonium groups in linear and branched hydrophilic functional layers // *Chromatographia*. 2015. V. 78. P. 147.  
<https://doi.org/10.1007/s10337-014-2831-5>
  14. *Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Shchukina O.I., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Covalently-bonded hyperbranched poly(styrene-divinylbenzene)-based anion exchangers for ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2016. V. 1470. P. 97.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.10.009>
  15. *Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Smirnov K.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Anion exchangers with negatively charged functionalities in hyperbranched ion-exchange layers for ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1482. P. 57.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.12.066>
  16. *Zhang K., Lou C., Zhu Y., Zhi M., Zeng X., Shou D.* Covalently grafted anion exchangers with linear epoxyamine functionalities for high-performance ion chromatography // *Talanta*. 2019. V. 194. P. 485.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.062>
  17. *Shchukina O.I., Zatirakha A.V., Uzhel A.S., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Novel polymer-based anion-exchangers with covalently-bonded functional layers of quaternized polyethyleneimine for ion chromatography // *Anal. Chim. Acta*. 2017. V. 964. P. 187.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.01.062>
  18. *Yang Z., Li Z., Zhang F., Yang B., Zhang S.* A novel hydrophilic polymer-based anion exchanger grafted by quaternized polyethyleneimine for ion chromatography // *Talanta*. 2019. V. 197. P. 199.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.024>
  19. *Wilms D., Stiriba S.-E., Frey H.* Hyperbranched polyglycerols: From the controlled synthesis of biocompatible polyether polyols to multipurpose applications // *Acc. Chem. Res.* 2010. V. 43. P. 129.  
<https://doi.org/10.1021/ar900158p>
  20. *Ardila-Suárez C., Rojas-Avellaneda D., Ramirez-Caballero G.E.* Effect of temperature and catalyst concentration on polyglycerol during synthesis // *Int. J. Polym. Sci.* 2015. P. 1.  
<https://doi.org/10.1155/2015/910249>
  21. *Geng H., Jing J., Zhang F.F., Zhang, F., Yang, B.* (2020). A polar stationary phase obtained by surface-initiated polymerization of hyperbranched polyglycerol onto silica // *Talanta*. V. 209. Article 120525.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120525>
  22. *Li H., Zhang X., Zhang L., Cang H., Kong F., Fan D., Wang W.* Hyperbranched polyglycerol functionalized silica stationary phase for hydrophilic interaction liquid chromatography // *Anal. Sci.* 2018. V. 34. P. 433.  
<https://doi.org/10.2116/analsci.17P486>
  23. *Geng H., Wang Z., Zhang F.F., Li Z., Yang B.* A hyperbranched polyglycerol-functionalized polymer polar stationary phase // *J. Chromatogr. A*. 2022. V. 1670. Article 462946.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.462946>
  24. *Pohl C.A.* Novel method for manipulation of anion-exchange selectivity by derivatizing hydroxyl groups in the proximity of quaternary nitrogen ion-exchange sites with glycidol // *Talanta*. 2018. V. 177. P. 18.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.042>
  25. *Popov A.S., Spiridonov K.A., Uzhel A.S., Smolenkov A.D., Chernobrovkina A.V., Zatirakha, A.V.* Prospects of using hyperbranched stationary phase based on poly(styrene-divinylbenzene) in mixed-mode chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2021. V. 1642. Article 462010.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462010>
  26. *Uzhel A.S., Gorbovsкая A.V., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Manipulating selectivity of covalently-bonded hyperbranched anion exchangers toward organic acids. Part II: Effect of mono- and dicarboxylic amino acids in the internal part of the functional layer // *J. Chromatogr. A*. 2019. V. 1596. P. 117.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.03.006>
  27. *Uzhel A.S., Gorbovsкая A.V., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Manipulating selectivity of covalently-bonded hyperbranched anion exchangers toward organic acids. Part I: Influence of primary amine substituents in the internal part of the functional layer // *J. Chromatogr. A*. 2019. V. 1589. P. 65.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.12.052>
  28. *Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Manipulating selectivity of covalently-bonded hyperbranched anion exchangers toward organic acids. Part III: Effect of diamine structure in the external part of the functional layer // *J. Chromatogr. A*. 2019. V. 1602. P. 310.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.05.052>
  29. *Uzhel A.S., Gorbovsкая A.V., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Manipulating selectivity of covalently-bonded hyperbranched anion exchangers toward organic acids. Part IV: General algorithm based on the variation of external part of the functional layer // *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1634. Article 461648.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461648>
  30. *Kawachi Y., Ikegami T., Takubo H., Ikegami Y., Miyamoto M., Tanaka N.* Chromatographic characterization of hydrophilic interaction liquid chromatography stationary phases: Hydrophilicity, charge effects, structural selectivity, and separation efficiency // *J. Chromatogr. A*. 2011. V. 1218. P. 5903.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.06.048>

31. *Chen J., Peng H., Zhang Z., Zhang Z., Ni R., Chen Y., Chen P., Peng J.* Facile fabrication of silica@covalent organic polymers core-shell composites as the mixed-mode stationary phase for hydrophilic interaction/reversed-phase/ion-exchange chromatography // *Talanta*. 2021. V. 233. Article 122524. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122524>
32. *Liang C., Lucy C.A.* Characterization of ion chromatography columns based on hydrophobicity and hydroxide eluent strength // *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217. P. 8154. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.065>
33. *Nesterenko P.N., Nesterenko E.P.* Hydrophobicity of polymer based anion-exchange columns for ion chromatography // *Heliyon*. 2021. V. 7. Article e07290. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07290>
34. *Pohl C., Saini C.* New developments in the preparation of anion exchange media based on hyperbranched condensation polymers // *J. Chromatogr. A*. 2008. V. 1213. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.10.072>
35. *Pohl C.A., Stillian J.R., Jackson P.E.* Factors controlling ion-exchange selectivity in suppressed ion chromatography // *J. Chromatogr. A*. 1997. V. 789. P. 29. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00705-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00705-X)
36. *Pohl C.A., Srinivasan K.* Electrostatically attached highly branched anion-exchange phases derived from diamines and diepoxides // *Talanta*. 2018. V. 184. P. 338. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.106>
37. *Коваленко И.В.* Влияние структуры спейсера и цвиттер-иона на свойства новых цвиттер-ионных сорбентов для гидрофильной хроматографии / Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2021”, секция “Химия”. Москва. МГУ им. М.В. Ломоносова. 12–23 апреля, 2021. С. 42.
38. *Чикурова Н.Ю., Шемякина А.О., Брыскина Д.Э., Нуриев В.Н., Комаров А.А., Статкус М.А., Ставрианиди А.Н., Чернобровкина А.В.* Новый сорбент для гидрофильной хроматографии на основе силикагеля, модифицированного по реакции Уги // *Журн. аналит. химии*. 2021. Т. 76. С. 832. <https://doi.org/10.31857/s0044450221090036> (*Chikurova N.Yu., Shemyakina A.O., Bryskina D.E., Nuriev V.N., Komarov A.A., Statkus M.A., Stavrianiidi A.N., Chernobrovkina A.V.* A Novel adsorbent for hydrophilic chromatography based on silica modified by the Ugi reaction // *J. Anal. Chem*. 2021. V. 76. P. 1083.)
39. *Fan F., Wang L., Li Y., Wang X., Lu X., Guo Y.* A novel process for the preparation of Cys-Si-NIPAM as a stationary phase of hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC) // *Talanta*. 2020. V. 218. Article 121154. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121154>
40. *Chikurova N.Yu., Shemiakina A.O., Shpigun O.A., Chernobrovkina A.V.* Multicomponent Ugi reaction as a tool for fast and easy preparation of stationary phases for hydrophilic interaction liquid chromatography. Part I: The influence of attachment and spacing of the functional ligand obtained via the Ugi reaction // *J. Chromatogr. A*. 2022. V. 1666. Article 462804. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.462804>