

НОВЫЕ ДИКАТИОННЫЕ ХИНОЛИНИЕВЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2020 г. М. В. Шашков^{a,b,*}, В. Н. Сидельников^{a,b}, А. А. Братчикова^b, О. А. Николаева^a

^aРоссийская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

^bНациональный исследовательский Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: shashkov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 01.08.2019 г.

После доработки 24.10.2019 г.

Принята к публикации 12.11.2019 г.

Исследованы высокополярные капиллярные колонки с неподвижными жидкими фазами (НЖФ) на основе дикатионных хинолиниевых ионных жидкостей (ИЖ). Установлено, что они являются высокополярными и обладают высокими показателями дипольных и π - π -взаимодействий в рамках модели линейной зависимости свободной энергии, позволяющими проводить разделения сложных смесей (включающих ароматические углеводороды, фенолы, катехины и хиноны), проблематичные для традиционных НЖФ. Показано, что высокая термическая стабильность дикатионных хинолиниевых ИЖ позволяет проводить разделения до температуры как минимум 300°C, недоступные для любых традиционных полярных и высокополярных НЖФ; при этом уровень термической стабильности почти не зависит от структуры дикатионной хинолиниевой ИЖ и длины алкильного мостика.

Ключевые слова: ионные жидкости, термостабильность, высокополярные фазы, соли хинолиния

DOI: 10.31857/S0044453720070262

Ассортимент доступных на сегодняшний день неподвижных жидких фаз (НЖФ) для газовой хроматографии (ГХ) покрывает широкий диапазон полярности и селективности. Тем не менее, существует ряд задач, где возможности современных фаз ограничены. Например, в тех случаях, когда требуется применение полярных и высокополярных НЖФ при высоких температурах. Максимально допустимая рабочая температура существующих полярных фаз ограничена и для единичных экземпляров колонок не превышает 270°C. У большинства остальных полярных НЖФ термостабильность еще ниже [1]. Относительно недавно появился новый класс полярных и высокополярных неподвижных фаз, позволяющих проводить разделения до 300°C, это – ионные жидкости (ИЖ) [2].

Ионные жидкости – уникальный класс веществ со свойствами органической и неорганической материи. Как правило, они состоят из органического катиона и органического или неорганического аниона (NTf₂⁻, TfO⁻, Bg⁻, PF₆⁻, BF₄⁻, и др.) [3]. Поэтому, с одной стороны, они проявляют свойства органических полярных растворителей, а благодаря ионной структуре обладают такими свойствами как высокая вязкость и низкое давление насыщенных паров. Благодаря

этим свойствам они нашли применение в органическом синтезе, электрохимии (в основном в качестве электролитов для аккумуляторов), а также в процессах разделения, включая экстракцию и хроматографию [3–5].

Было показано, что ряд ионных жидкостей обладает характеристиками, позволяющими использовать их в качестве неподвижных жидких фаз (НЖФ) для капиллярной газовой хроматографии [6]. Среди этих свойств – умеренная вязкость, низкое давление насыщенных паров и высокая термостабильность при высоких значениях полярности. Кроме того, ИЖ обладают уникальными по сравнению с традиционными НЖФ разделительными свойствами, которые можно изменять в широких пределах путем варьирования структуры катионов и использования различных анионов [7].

Исследования показали, что наилучшими, с точки зрения термической стабильности, являются *дикатионные ИЖ* с алкилимидазолиевыми и алкилсульфониевыми катионами и бис-трифторметилсульфонимидным анионом [8, 9]. Колонки с такими ИЖ в настоящее время – единственные коммерчески-доступные [10]. Они имеют широкий диапазон полярностей от 59 до 111 по Мак-Рейнольдсу, и показывают хорошие харак-

теристики разделения для смесей метиловых эфиров жирных кислот и ароматических соединений [10]. Можно найти сообщения об их применении для ГХ/МС-анализа [11], липидомических исследований [11, 12] и в двумерной хроматографии [13].

Успешное использование дикатионных ИЖ с имидазольными и фосфониевыми катионами стимулирует поиск новых классов ИЖ для их использования в качестве фаз для капиллярной хроматографии, которые могли быть термостабильными, но обладали бы иной селективностью для решения разнообразных задач разделения. Так, ранее нами была показана возможность использования полярных и термостабильных до 300°C пиридиниевых дикатионных ИЖ для анализа кислородсодержащих соединений [14] и продуктов пиролиза природных объектов методом двумерной хроматографии [15, 16].

Один из новых классов — ИЖ на основе хинолиниевых катионов. Исследования этого класса ИЖ малочисленны и касаются только их физических и электрохимических свойств [17–19]. Существенное структурное отличие хинолиниевых ИЖ от известных ранее ИЖ, применявшихся в ГХ, — наличие в катионе конденсированной ароматической системы. Можно предположить, что наличие дополнительного кольца, не вовлеченного в систему с положительным зарядом, повысит селективность фаз на их основе по отношению к ароматическим соединениям. Такие свойства фаз могут быть полезными там, где необходимо разделение, например, фенольных соединений в сложных полярных матрицах [20]. Исследованные нами ранее в качестве НЖФ однокатионные хинолиниевые ИЖ, имея широкий диапазон полярностей, показали хорошее значение термостабильности, а также хорошую селективность по отношению к ароматическим и кислородсодержащим соединениям [21]. Известно, что колонки с дикатионными ИЖ имеют более высокие показатели термостабильности по сравнению с однокатионными [9, 22]. Что же касается дикатионных *хинолиниевых* ИЖ, то сведений о них в литературе не найдено. Поэтому в данной работе исследованы новые дикатионные хинолиниевые ИЖ с целью повышения термической стабильности НЖФ по сравнению с фазами на основе однокатионных хинолиниевых ИЖ.

Чтобы оценить разделительные свойства новых НЖФ, необходима их характеристика, с точки зрения полярности. Общепринятый способ оценки полярности неподвижных фаз — система Мак-Рейнольдса [23], которая позволяет сравнить полярность новой фазы с уже известными. Данный подход удобен для предварительного выбора колонок при решении задач хроматографического анализа [10]. Тем не менее, система Мак-

Рейнольдса, впрочем, как и другие существующие системы [24], не обеспечивает полной и объективной оценки всех типов межмолекулярных взаимодействий со стороны фазы, отвечающих за удерживание различных классов веществ. Михаэлем Абрахамом была предложена модель линейной зависимости свободной энергии (ЛЗСЭ), которая учитывает индивидуальные вклады всех типов взаимодействий со стороны фазы в удерживание вещества колонкой [25].

Основа модели — предположение о том, что свободная энергия взаимодействия между веществом и фазой зависит линейно от каждого из индивидуальных типов взаимодействий. При заданной температуре вместо энергии используют логарифм константы распределения (K_L), в итоге базовое уравнение модели выглядит следующим образом [25]:

$$\lg K_L = c + eE + sS + aA + bB + lL,$$

где K_L — коэффициент распределения между подвижной и неподвижной фазами, c — модельная константа. Дескрипторы E, S, A, B, L — коэффициенты, учитывающие вклад в межмолекулярные взаимодействия со стороны аналитов. Они определяются экспериментально, в литературе можно найти дескрипторы для большого количества соединений [26, 27]. Коэффициенты e, s, a, b, l — параметры, показывающие вклады в межмолекулярные взаимодействия различных сил со стороны жидкой фазы. Параметр e отвечает за π - π - и n - π -взаимодействия, s — за диполь-дипольные (в том числе и индукционные), a и b служат оценкой вклада фазы в образование обратимой водородной связи, причем a отвечает за силы, где фаза выступает в качестве акцептора водорода, а b — в качестве донора, параметр l учитывает дисперсионную составляющую межмолекулярных взаимодействий.

Данная работа посвящена исследованию свойств НЖФ на основе дикатионных хинолиниевых ИЖ с точки зрения полярности, селективности и термостабильности. На основании модели Абрахама проведены оценка селективности дикатионных хинолиниевых ИЖ и их сравнение с уже известными фазами на основе ИЖ для капиллярной ГХ. Показаны разделительные возможности колонок с данными фазами для оценки их селективности при решении некоторых аналитических задач.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы четыре дикатионные ионные жидкости в качестве НЖФ для капиллярных колонок. Все ИЖ синтезированы впервые. На рис. 1 представлены ИЖ и соответствующие им обозначения.

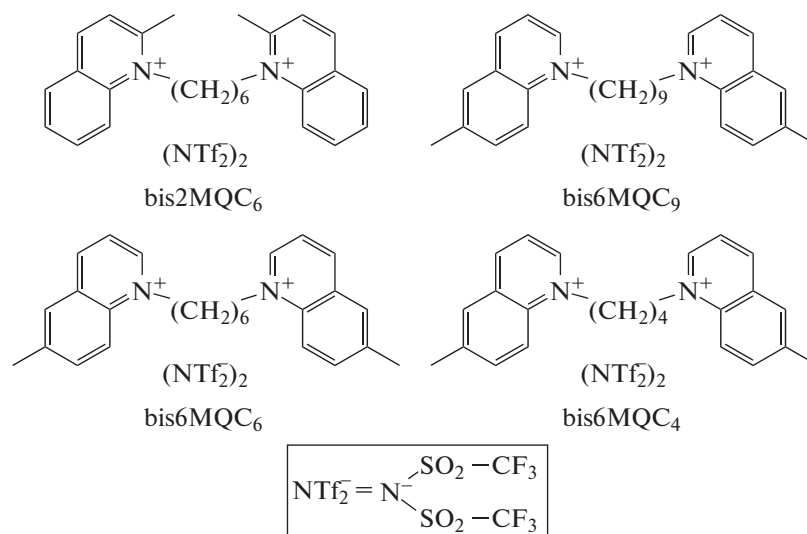


Рис. 1. Дикатионные хинолиНИЕВЫЕ ИЖ, исследованные в работе.

Материалы и оборудование

Реактивы для синтеза: литий бис(трифторметилсульфонил)имид (LiNtf₂) (99%, Акрос), остальные Alfa Aesar: 6-метилхинолин (98%), 2-метилхинолин (98%), 1,6-дибромгексан (97%), 1,9-дибромнонан (97%), 1,4-дибромбутан (97%). Растворители особой чистоты для синтезов и нанесения фазы: дихлорметан, этилацетат. Растворители для ЯМР (Acros): хлороформ (d1). Тестовые вещества и компоненты тестовых смесей от ALFA AESAR.

Кривые термического распада ИЖ получали методом термогравиметрии (ТГ) с помощью ТГ-анализатора NETZSCH STA 449С. Одновременно записывали кривую ДСК для оценки температуры плавления. Исследования проводили в атмосфере гелия в диапазоне 30–500°C, скорость нагрева 10 К. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записывали на спектрометре Bruker AVANCE-400 в стандартных цилиндрических ампулах на частотах 400.13 МГц (¹H) и 100.61 МГц (¹³C) с применением широкого круга одно- и двумерных методов ЯМР, позволяющих в совокупности сделать полное спектральное отнесение. Исследование термостабильности, тестирование колонок, измерение хроматографических характеристик и получение примеров разделений проводили на хроматомасс-спектрометре Agilent 7000В с детектором на основе тройного квадрупольа. Во всех случаях скорость потока (He) составляла 0.8 мл/мин. Детектирование проводили в режиме сканирования в диапазоне масс 40–500 (*m/z*), энергия ионизации 70 эВ.

Синтез ионных жидкостей

Дикатионные хинолиНИЕВЫЕ ИЖ синтезировали согласно процедуре, аналогичной описанной для алкилпиридиниевых ИЖ [14], в две стадии. На первой стадии смесь метилхинолина (10 ммоль) с соответствующим диаалкилбромидом (4 ммоль) нагревали при интенсивном перемешивании, на второй стадии проводили обмен аниона путем введения сухого LiNtf₂ в водный раствор и интенсивного встряхивания. Полученную эмульсию отделяли центрифугированием. Полученные продукты промывали тремя порциями деионизированной воды и сушили под вакуумом (около 50 мм рт.ст.) в течение 3 ч при комнатной температуре. Все полученные ИЖ представляют собой твердые вещества при комнатной температуре, но имеют температуру плавления ~50–80°C.

Бис(трифторметилсульфонил)имид бис(6-метилхинолиний)нонана (bis6MQC₉). Синтез бромида бис(6-метилхинолиний)нонана проводили по методике, приведенной выше, при температуре 150°C в течение 3 ч. Обменивали и сушили согласно общей методике. Выход от теории 90%. ¹H ЯМР (CDCl₃, ppm): 1.32 (2H, m, CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂N), 1.37 (4H, m, CH₂–CH₂–CH₂–CH₂N), 1.48 (4H, m, CH₂–CH₂–CH₂N), 2.10 (4H, m, CH₂–CH₂N), 2.68 (6H, s, CH₃(6-Me, 6'-Me)), 5.04 (4H, br. pseudo t 7.7Hz, N–CH₂), 8.01 (2H, dd 5.8Hz и 8.3Hz, H3, H3'), 8.10 (2H, d 9.5Hz, H7, H7'), 8.12 (2H, s, H5, H5'), 8.34 (2H, d 9.5Hz, H8, H8'), 8.99 (2H, d 8.3Hz, H4, H4'), 9.29 (2H, d 5.8Hz, H2, H2'). Отнесение подтверждается мультиплетной структурой, величинами констант J³_{HH}, а также двумерными спектрами COSY. В частности, также наблюдением кросс-пика между H4 (8.99 ppm)

и H8 (8.34 ppm) через J_{HH}^5 (all-trans) в двумерном спектре COSY Long-Range. Химические сдвиги внутренних CH_2 -групп определяли из двумерных ^{13}C - ^1H -спектров.

Бис(трифторметилсульфонил)имид бис(6-метилхинолиний)гексана (bis6MQC₆). Синтез проводили при 140°C в течение 3 ч. Обменивали и сушили согласно общей методике. Выход 90%. ^1H ЯМР (CDCl_3 , ppm): 1.65 (4H, m, CH_2 - CH_2 - CH_2N), 2.09 (4H, m, CH_2 - CH_2N), 2.68 (6H, s, CH_3 (6-Me, 6'-Me)), 5.05 (4H, br. pseudo t 7.7Hz, N- CH_2), 8.00 (2H, dd 5.8Hz и 8.3Hz, H3, H3'), 8.09 (2H, s, H5, H5'), 8.10 (2H, d 9.1Hz, H7, H7'), 8.37 (2H, d 9.1Hz, H8, H8'), 8.95 (2H, d 8.3Hz, H4, H4'), 9.29 (2H, d 5.8Hz, H2, H2'). Отнесение подтверждается мультиплетной структурой, величинами констант J_{HH}^3 , а также двумерными спектрами COSY. В частности, также наблюдением кросс-пика между H4 (8.95 ppm) и H8 (8.37 ppm) через J_{HH}^5 (all-trans) в двумерном спектре COSY Long-Range. Сигналы ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , ppm): 21.40 (CH_3 (6-Me)), 25.48 (CH_2 - CH_2 - CH_2N), 29.74 (CH_2 - CH_2N), 58.21 (N- CH_2), 118.27 (CH, C8), 119.94 (q 321 Гц, CF_3 (NTF)), 122.09 (CH, C3), 129.57 (CH, C5), 130.55 (C, C10), 136.57 br. (C, N-C9), 138.99 (CH, C7), 141.76 (C, C6), 146.75 (CH, C4), 147.74 br. (CH, N-C2). Отнесение основано на спектрах DEPT, selective INEPT и двумерном спектре гетероядерной корреляции ^{13}C - ^1H , в котором проявляются шесть кросс-пиков между C_i и H_i для $i = 2-5, 7, 8$, а также сигналы всех CH_2 -групп линкера. Сигналы C2 и C9 уширены вследствие спин-спинового взаимодействия с квадрупольным ядром ^{14}N через одну связь.

Бис(трифторметилсульфонил)имид бис(6-метилхинолиний)бутана (bis6MQC₄). Синтез проводили при 140°C в течение 3 ч. Обменивали и сушили согласно общей методике. Выход 90%. ^1H ЯМР (CDCl_3 , ppm): 2.48 (4H, m, CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2), 2.70 (6H, s, CH_3 (6-Me, 6'-Me)), 5.13 (4H, br. pseudo t, N- CH_2), 8.02 (2H, dd 5.8Hz и 8.3Hz, H3, H3'), 8.11 (2H, s, H5, H5'), 8.18 (2H, d 9.1Hz, H7, H7'), 8.54 (2H, d 9.1Hz, H8, H8'), 8.99 (2H, d 8.3Hz, H4, H4'), 9.38 (2H, d 5.8Hz, H2, H2'). Отнесение подтверждается мультиплетной структурой, величинами констант J_{HH}^3 , а также двумерными спектрами COSY. ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , ppm): 21.46 (CH_3 (6-Me)), 27.25 (CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2), 57.45 (N- CH_2), 118.53 (CH, C8), 119.98 (q 321 Гц, CF_3 (NTF)), 122.17 (CH, C3), 129.45 (CH, C5), 130.54 (C, C10), 136.76 br. (C, N-C9), 139.50 (CH, C7), 141.97 (C, C6), 146.95 (CH, C4), 148.04 br. (CH, N-C2). Отнесение основано на спектрах DEPT, selective INEPT и двумерном спектре гете-

роядерной корреляции ^{13}C - ^1H , в котором проявляются 6 кросс-пиков между C_i и H_i для $i = 2-5, 7, 8$. Сигналы C2 и C9 уширены вследствие спин-спинового взаимодействия с квадрупольным ядром ^{14}N через одну связь.

Бис(трифторметилсульфонил)имид бис(2-метилхинолиний)нонана (bis2MQC₉). Синтез проводили при 150°C в течение 9 ч. Обменивали и сушили согласно общей методике. ^1H ЯМР (CDCl_3 , ppm): 1.32 (2H, m, CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2N), 1.37 (4H, m, CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2N), 1.48 (4H, m, CH_2 - CH_2 - CH_2N), 2.10 (4H, m, CH_2 - CH_2N), 2.68 (6H, s, CH_3 (6-Me, 6'-Me)), 5.04 (4H, br. pseudo t 7.7Hz, N- CH_2), 8.01 (2H, dd 5.8Hz и 8.3Hz, H3, H3'), 8.10 (2H, d 9.5Hz, H7, H7'), 8.12 (2H, s, H5, H5'), 8.34 (2H, d 9.5Hz, H8, H8'), 8.99 (2H, d 8.3Hz, H4, H4'), 9.29 (2H, d 5.8Hz, H2, H2'). Отнесение подтверждается мультиплетной структурой, величинами констант J_{HH}^3 , а также двумерными спектрами COSY. В частности, также наблюдением кросс-пика между H4 (8.99 ppm) и H8 (8.34 ppm) через J_{HH}^5 (all-trans) в двумерном спектре COSY Long-Range. Химические сдвиги внутренних CH_2 -групп определяли из двумерных ^{13}C - ^1H спектров. ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , ppm): 21.35 (CH_3 (6-Me)), 25.92 (CH_2 - CH_2 - CH_2N), 28.21 (CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2N), 28.51 (CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2N), 30.01 (CH_2 - CH_2N), 58.49 (N- CH_2), 118.17 (CH, C8), 119.94 (q 321 Гц, CF_3 (NTF)), 122.10 (CH, C3), 129.65 (CH, C5), 130.53 (C, C10), 136.48 br. (C, N-C9), 138.78 (CH, C7), 141.61 (C, C6), 146.78 (CH, C4), 147.82 br. (CH, N-C2). Отнесение основано на спектрах DEPT, selective INEPT и двумерном спектре гетероядерной корреляции ^{13}C - ^1H , в котором проявляются шесть кросс-пиков между C_i и H_i для $i = 2-5, 7, 8$, а также сигналы всех CH_2 -групп линкера. Сигналы C2 и C9 уширены вследствие спин-спинового взаимодействия с квадрупольным ядром ^{14}N через одну связь. В спектре ^{13}C ЯМР с обратной прерываемой развязкой от протонов сигнал центральной CH_2 -группы при 28.51 м.д. имеет половинную интегральную интенсивность в сравнении с остальными сигналами CH_2 -групп линкера (вследствие симметричного строения катиона).

Приготовление капиллярных колонок

Колонки готовили с использованием статического метода низкого давления. Фазу наносили на капилляр из плавного кварца с внутренним диаметром 0.25 мм, в качестве растворителя для НЖФ использовали дихлорметан [28]. Полярность и селективность оценивали на колонках с приблизительной (теоретически рассчитанной) толщиной пленки 0.2 мкм и длиной 10 м. Значе-

ние толщины пленки приблизительно оценивали по концентрации раствора стационарной фазы, как описано в [28]. Эффективность подготовленных колонок составила $\sim 1800\text{--}2300$ теор. тар./м (измеряется для пика нафталина при 120°C).

Тестирование колонок и измерение хроматографических характеристик проводили с помощью хроматографа Agilent 7890N с масс-спектрометрическим детектором (Agilent 7000B), температура детектора 250°C , электронная ионизация, режим сканирования $40\text{--}400$ (m/z), в качестве газа-носителя использовали гелий.

Измерение полярности и параметров модели Абрахама

Для измерений индекса полярности по Мак-Рейнольдсу проводили хроматографирование смеси тестовых веществ Мак-Рейнольдса при температуре 120°C : бензол, бутанол, пентанон-2, нитропропан-1, пиридин. Репером мертвого времени служил *n*-пентан, для вычисления индексов Ковача измеряли удерживание нормальных углеводородов $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{16}$. Значения полярности определяли в соответствии со шкалой полярности, использованной в [10], где нулевое значение полярности приписывается сквалану, 100 – фазе SPB-IL100 (Supelco).

Для расчета параметров модели Абрахама получали данные удерживания для 35 тестовых веществ, дескрипторы (E , S , A , B , L) для которых взяты из [29]. Температуры измерений: 100 , 120 , 140°C . Для расчета параметров модели (e , s , a , b , l) применяли метод множественной линейной регрессии с использованием ПО STATISTICA-10.0.228.8.

Исследование термической стабильности и получение разделений

Условия разделения в случае карбоновых кислот: колонка с фазой bis6MQC₆, $10\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.2\text{ мкм}$, температурная программа термостата колонок: 100°C (3 мин), далее программирование со скоростью 8 К/мин до конечной температуры 280°C , температура испарителя 300°C . Для смеси продуктов пиролиза лигнинсодержащего сырья (бионефти) использовали следующие условия: колонка с фазой bis6MQC₆, $10\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.2\text{ мкм}$, температурная программа термостата колонок: 110°C (3 мин), далее программирование со скоростью 6 К/мин до конечной температуры 300°C . Температура испарителя в обоих случаях 300°C .

Для исследования термостабильности термостат колонок нагревали по программе 200°C (10 мин) – далее 10 К/мин до 250°C (10 мин), далее до 300°C (15 мин). Для колонки ZB-WAX ко-

Таблица 1. Теплофизические свойства хинолиниевых ИЖ

ИЖ	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нач.дестр}}, ^\circ\text{C}$
bis6MQC ₉	74	333
bis6MQC ₆	80	350
bis6MQC ₄	120	345
bis2MQC ₆	92	338

нечная температура 250°C (вторая ступень нагрева не осуществлялась).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термическая стабильность

Важный эксплуатационный параметр любой неподвижной фазы – ее максимально допустимая рабочая температура. Дело в том, что при длительном воздействии высокой температуры на ИЖ могут происходить ее деструкция и постепенный унос из колонки с потоком газа-носителя. В результате на хроматограмме будет наблюдаться подъем уровня фонового тока. В случае работы колонки с масс-спектрометром возможно появление дополнительных линий на масс-спектрах целевых соединений, что затрудняет разделение и количественное определение веществ.

Поскольку все синтезированные ИЖ являются новыми, данные об их термической стабильности отсутствуют. Для предварительной оценки термической стабильности и температуры начала деструкции синтезированных соединений было произведено измерение их методом термогравиметрии. Результаты измерений представлены на рис. 2. Можно видеть, что все ИЖ термически стабильны и начинают подвергаться деструкции лишь при температуре значительно выше 300°C . Так, температура начала деструкции (T_d), определяемая как 5% потеря массы образца, составляет $330\text{--}350^\circ\text{C}$ для изученных хинолиниевых ИЖ (табл. 1). Следует отметить также, что все полученные ИЖ являются твердыми при комнатной температуре. По данным ДСК-анализа удалось приблизительно оценить температуру их плавления. Как видно из табл. 1, она находится в диапазоне $70\text{--}120^\circ\text{C}$, таким образом, они находятся в жидком состоянии при условиях, в которых проводится большинство хроматографических разделений.

Однако ТГ-анализ позволяет оценить только термическую стабильность фазы, но не свойства колонок на ее основе. Поэтому, чтобы оценить свойства термостабильности колонок с хинолиниевыми ИЖ был исследован уровень фонового тока при нагреве колонки в диапазоне $200\text{--}250\text{--}300^\circ\text{C}$. Также проводили сравнение уровня тока,

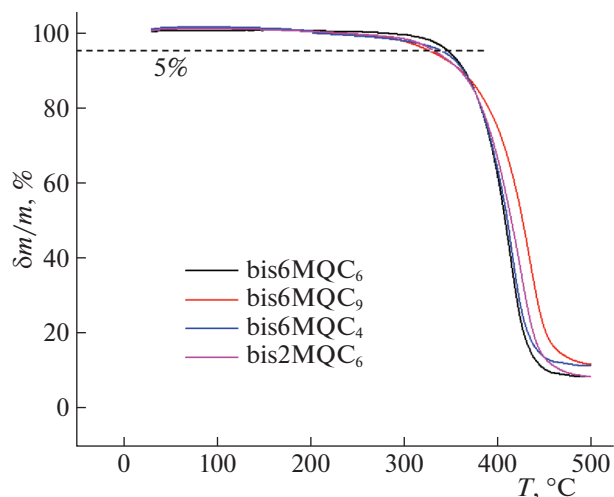


Рис. 2. Данные термогравиметрического анализа дикатионных хинолиниевых ИЖ.

полученного для колонки ZB-WAX, которую мы выбрали в качестве колонки сравнения. Ее измерения проводили в диапазоне 200–250°C (максимальная температура ее работы). На рис. 3 приведены зависимости значения фонового тока для колонок с ИЖ и ZB-WAX от температуры. Из рис. 3 видно, что фазы на основе хинолиниевых ИЖ проявляют схожую термическую стабильность. Немного менее термостабильной оказалась ИЖ bis6MQC₄, а наиболее термостабильной – bis6MQC₆. При этом все ИЖ показали термостабильность выше коммерческой фазы на основе полиэтиленгликоля ZB-WAX при 250°C. При более высокой температуре (300°C) уровень фонового тока для хинолиниевых ИЖ, хотя и возрастает в несколько раз, тем не менее, это не приводит к необратимым разрушениям НЖФ, и колонки сохраняют свои характеристики после чередования многократного нагрева и охлаждения. Подобная картина получена для высокотермостабильных имидазольевых ИЖ [22], поэтому все полученные колонки на основе дикатионных ИЖ термически стабильны и могут использоваться при 300°C.

Полярность и селективность

Рассмотрим, какими разделительными свойствами обладают новые типы колонок на основе дикатионных хинолиниевых ИЖ. При поиске новых НЖФ на основе ИЖ можно выделить два основных подхода: во-первых, использование новых типов катионов, во-вторых, добавление в структуру одного и того же катиона функциональных заместителей, имеющих различную химическую природу [6, 30], что может существенно изменить свойства ИЖ. Последнее является от-

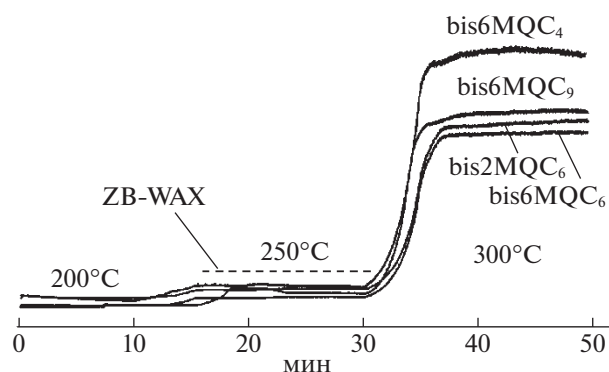


Рис. 3. Уровень фонового тока колонок с хинолиниевыми ИЖ в зависимости от температуры термостата колонок. Колонка: 10 м × 0.25 мм × 0.2 мкм, скорость потока 0.8 мл/мин, МС-детектор.

личным инструментом для создания широкого ассортимента фаз при решении различных задач разделения.

Как уже отмечалось выше, одна из характеристик при выборе колонки для решения конкретной задачи анализа – полярность по Мак-Рейнольдсу (Р) [23]. Расположив выбранные НЖФ на шкале полярности, можно наглядно сравнить их с другими известными фазами и сделать предварительный вывод о разделительных качествах НЖФ. Поэтому на первом этапе изучения фаз на основе хинолиниевых ИЖ, структуры которых приведены на рис. 1, были измерены полярности по Мак-Рейнольдсу.

Результаты измерения полярности для хинолиниевых ИЖ представлены в табл. 2 (последняя колонка). Из табл. 2 видно, что все изучаемые колонки можно охарактеризовать как высокополярные: их полярность находится в диапазоне от 64 до 94 единиц Мак-Рейнольдса. Можно видеть, что она увеличивается при уменьшении длины алкильной цепи (“мостика” соединяющего хинолиновые кольца) в ряду bis6MQC₉ – bis6MQC₆ – bis6MQC₄. Такая высокая полярность и зависимость от длины цепи повторяют картину, характерную для НЖФ на основе имидазольевых и пиридиниевых дикатионных ИЖ [30]. Что же касается положения метильной группы, то bis6MQC₆ и bis2MQC₆ – ИЖ (в которых метильная группа находится в 6-м и 2-м положениях соответственно) имеют одинаковую полярность. Это отличает их от пиридиниевых ИЖ, для которых наблюдаются значимые различия полярности в зависимости от положения метильной группы в кольце [14].

Как известно, система Мак-Рейнольдса дает лишь приблизительную оценку разделительных свойств НЖФ и не позволяет выявить различия в селективности между отдельными фазами, особенно если эти фазы обладают близкой полярно-

Таблица 2. Системные константы Абрахама и полярность по Мак-Рейнольдсу для изучаемых неподвижных фаз на основе дикатионных хинолиниевых ИЖ и фаз сравнения (в скобках – стандартные отклонения)

ИЖ	Температура термостата, °С	Параметры взаимодействия					Статистика (для $n = 35$)		Полярность по Мак-Рейнольдсу
		e	s	a	b	l	R	F	
bis6MQC ₄	100	0.47 (0.03)	1.72 (0.03)	1.40 (0.02)	0.31 (0.04)	0.41 (0.005)	0.999	3686	94
	120	0.37 (0.03)	1.53 (0.04)	1.23 (0.03)	0.25 (0.05)	0.37 (0.004)	0.999	2813	
	140	0.30 (0.04)	1.51 (0.07)	1.00 (0.03)	0.13 (0.07)	0.31 (0.007)	0.999	732	
bis6MQC ₆	100	0.45 (0.03)	1.74 (0.04)	1.44 (0.02)	0.41 (0.05)	0.43 (0.005)	0.999	3649	89
	120	0.35 (0.02)	1.62 (0.04)	1.29 (0.02)	0.27 (0.04)	0.38 (0.004)	0.999	3297	
	140	0.25 (0.02)	1.57 (0.03)	1.18 (0.02)	0.24 (0.04)	0.35 (0.004)	0.999	3410	
bis6MQC ₉	100	0.30 (0.03)	1.73 (0.05)	1.42 (0.03)	0.46 (0.05)	0.46 (0.006)	0.999	3018	64
	120	0.26 (0.03)	1.51 (0.04)	1.24 (0.03)	0.29 (0.04)	0.41 (0.004)	0.999	2756	
	140	0.23 (0.02)	1.38 (0.03)	1.14 (0.03)	0.24 (0.04)	0.35 (0.006)	0.999	2482	
bis2MQC ₆	100	0.16 (0.07)	1.48 (0.07)	1.34 (0.05)	0.28 (0.09)	0.39 (0.005)	0.997	540	89
	120	0.23 (0.05)	1.41 (0.05)	1.22 (0.03)	0.23 (0.06)	0.34 (0.004)	0.998	1284	
	140	0.34 (0.05)	1.26 (0.08)	1.01 (0.04)	0.19 (0.09)	0.28 (0.008)	0.998	498	
SLB-IL82 [31]	120	0.16 (0.03)	1.78 (0.04)	1.39 (0.06)	0.35 (0.5)	0.35 (0.004)	0.998	1788	82
SLB-IL100 [31]	120	0.12 (0.02)	1.76 (0.024)	1.38 (0.03)	0.51 (0.03)	0.34 (0.003)	0.998	3912	100

стью. Поэтому для детального описания разделительных свойств фаз была использована система Абрахама [25]. Эта система применяется не только как способ характеристики неподвижных фаз с точки зрения селективности к определенным классам соединений, но и как способ оценки различных типов взаимодействий, возникающих между ИЖ и взаимодействующими с ней молекулами.

Результаты оценки фаз по Абрахаму представлены в табл. 2, где при температурах 100, 120, 140°C приведены параметры различных типов межмолекулярных взаимодействий, характерных для изученных НЖФ, а также для сравнения при 120°C – для коммерческих фаз на основе ИЖ [31]. Из табл. 2 видно, что для хинолиниевых ИЖ наибольшие значения имеют параметры дипольных взаимодействий (s) и водородной связи (a , b). Также значителен вклад π - π -взаимодействий (e), что в меньшей степени характерно для других классов ИЖ [6].

Рассмотрим закономерности изменения параметров в ряду дикатионных б-метилхинолиновых ИЖ в зависимости от длины алкильного мостика. Можно заметить, что параметр дисперсионных взаимодействий (l) возрастает при увеличении длины алкильного радикала в ряду bis6MQC₄ – bis6MQC₆ – bis6MQC₉. Видно, что увеличение вклада неполярных фрагментов в структуре НЖФ увеличивает тенденцию к удерживанию неполярных соединений. Это явление характерно как для других типов дикатионных ИЖ, так и для однока-

тионных хинолиниевых ИЖ [21, 30, 32]. Что касается специфических взаимодействий (e , s , a , b), то для хинолиниевых дикатионных наблюдаются отличия в сравнении с имидазолевыми и пиридиновыми. Так, параметр e увеличивается с уменьшением длины “мостика”, параметр b , наоборот, уменьшается, а параметры s и a не зависят от длины цепи.

Вклады различных типов взаимодействий изменяются также в зависимости от положения метильной группы в хинолиновом ядре. При сравнении bis6MQC₆ и bis2MQC₆, имеющих одинаковую длину цепи, но отличающихся положением метильной группы, можно заметить, что все типы взаимодействий меньше для bis2MQC₆. В то время как полярность по Мак-Рейнольдсу для данных ИЖ оказывается одинаковой. Это объясняется тем, что уменьшение всех типов “полярных” взаимодействий (e , s , a , b), компенсируется уменьшением дисперсионных (l) – “неполярных”.

Таким образом, дикатионовые хинолиниевые ИЖ имеют селективность, отличную как от наблюдаемой для НЖФ на основе других классов ИЖ, включая коммерчески-доступные фазы, так и для однокаатионных хинолиниевых ИЖ. В первую очередь, отличия заключаются в более высоких показателях диполь-дипольных (s) и π - π - (e) взаимодействий, которые оказываются выше, чем у алкил-хинолиниевых, алкил-пиридиновых и алкил-имидазолевых ИЖ. Это должно приводить к тому, что ароматические соединения и соединения с высоким дипольным моментом

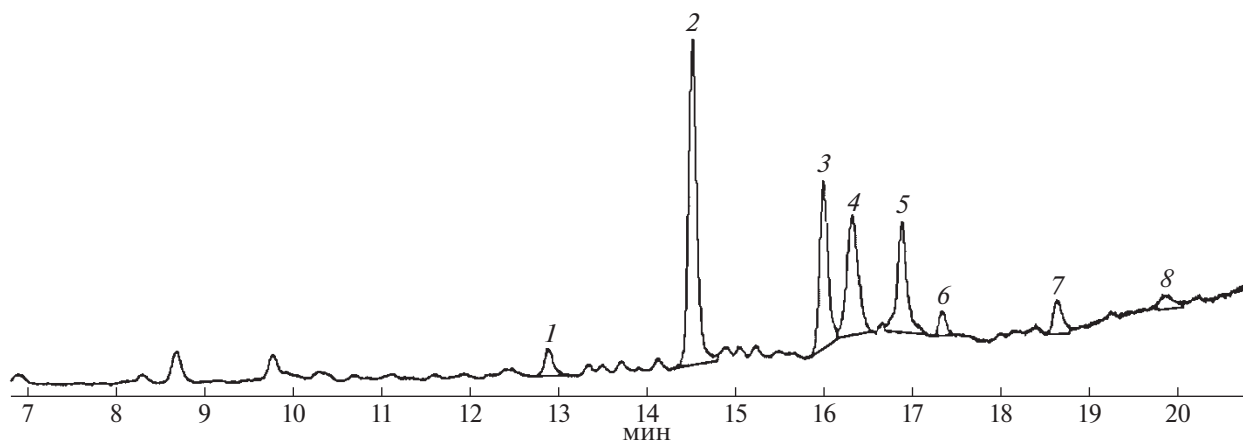


Рис. 4. Разделение свободных карбоновых кислот из продуктов пиролиза отходов сточных вод на колонке с фазой bis6MQC₆. Колонка: 10 м × 0.25 мм × 0.2 мкм, температурная программа: 100°C (3 мин) – 8 К/мин – 280°C, испаритель 300°C. Скорость потока 0.8 мл/мин, МС-детектор. Пики карбоновых кислот: 1 – миристиновая, 2 – пальмитиновая, 3 – стеариновая, 4 – олеиновая, 5 – линолевая, 6 – эйкозановая, 7 – докозановая, 8 – тетракозановая.

должны лучше (по сравнению с иными типами ИЖ) разделяться при использовании колонок с дикаationными хинолиниевыми ИЖ. Рассмотрим некоторые примеры разделения, полученные с использованием этих колонок.

При сравнении с коммерческими фазами SLB IL82 и SLB-IL100, которые являются имидазольными, наиболее сильное отличие наблюдается для показателя π – π -взаимодействий (*e*). Для хинолиниевых ИЖ они оказываются значительно выше. А вот по показателям диполь-дипольных и водородной связи, наоборот, хинолиниевые ИЖ обладают несколько меньшими значениями (*s*, *a*, *b*). Таким образом, существенные отличия в селективности от коммерчески-доступных НЖФ на основе ИЖ позволят расширить область применения колонок с ИЖ, не теряя при этом преимуществ высокой термостабильности таких колонок.

Примеры разделения

Как уже было указано выше, преимуществами хинолиниевых ИЖ является их высокая термическая стабильность, а также селективность по отношению к полярным веществам или ароматическим соединениям. Одна из задач, при решении которой данные фазы могут обладать преимуществом перед другими, – разделение свободных карбоновых кислот. Следует отметить, что свободные карбоновые кислоты могут быть успешно разделены при использовании колонок с фазами типа FFAP [1]. Однако, термическая стабильность этих колонок существенно ниже. Поэтому разделение свободных кислот при использовании колонок с FFAP возможно лишь до C₁₄. Тем не менее, существуют задачи, связанные с разделе-

нием более тяжелых кислот, но термостабильность FFAP не позволяет греть колонку до температур (выше 260°C), позволяющих анализировать данные соединения. Поскольку именно кислоты C₁₄–C₂₀ являются основными в составе природных липидов, и их анализ имеет значение для медицинской диагностики, пищевой промышленности, а также в качестве возобновляемых топливных ресурсов [33–35].

Нам удалось получить разделение свободных кислот с длиной до C₂₄ на колонке с фазой bis6MQC₆. Данное разделение приведено на рис. 4, представлен фрагмент хроматограммы смеси, полученной после термодеструкции липидсодержащих отходов сточных вод. Видны отчетливые пики как насыщенных C₁₄–C₂₄ кислот, так и ненасыщенных – олеиновой и линолевой. При этом невысокий подъем базовой линии при температуре 280°C свидетельствует о высокой термической стабильности фазы.

Другой пример – разделение компонентов бионефти – продукта термической переработки лигноцеллюлозного сырья, которое состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Важное соединение в данной системе – лигнин (сложный трехмерный полимер различных фенилпропановых звеньев, связанных друг с другом эфирами и углерод-углеродными связями). При его пиролизе образуется большое количество ароматических кислородсодержащих соединений, которые являются нежелательными продуктами бионефти, поскольку она теряет свои свойства в качестве топлива [20]. Для того чтобы предложить оптимальные пути переработки бионефти в ценные химические продукты и топливо важно обладать качественной и количественной информацией о ее составе. На рис. 5 показано разделение смеси

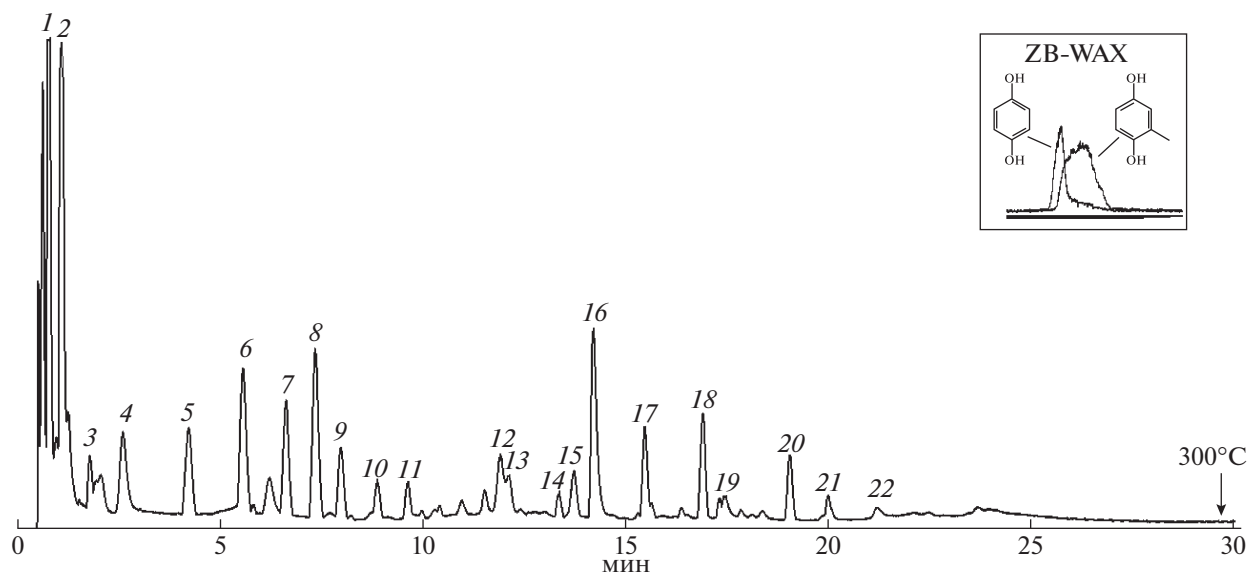


Рис. 5. Разделение бионефти на колонке с фазой bis6MQC₄. Колонка: 10 м × 0.25 мм × 0.2 мкм, температурная программа: 110°C (3 мин) – 6 К/мин – 300°C, испаритель 300°C. Скорость потока 0.8 мл/мин, МС-детектор; 1 – уксусная кислота, 2 – гидроксиацетон, 3 – фурфурол, 4 – 2-метокси-1,3-диоксолан, 5 – циклотен, 6 – гваякол, 7 – γ-кроднолактон, 8 – p-метилгваякол, 9 – p-этилгваякол, 10 – p-пропилгваякол, 11 – изо-евгенол, 12 – 3-гидроксипутановая кислота, 13 – н.и., 14 – евгенол, 15 – 3-метилкатехин, 16 – катехин, 17 – ванилин, 18 – 4-ацетилгваякол, 19 – фурфуроловая кислота, 20 – 2-метилгидрохинон, 21 – гидрохинон.

различных фенольных соединений – фенолов, метоксифенолов, катехинов, гидрохинонов и др. с использованием колонки на основе ИЖ bis6MQC₄.

Следует отметить удовлетворительную форму пиков свободных кислот: уксусная, 3-гидроксипутановая, фурфуроловая, (пики 1, 12, 19), также наблюдается пик фурфуrolа, который является продуктом пиролиза лигноцеллюлозы [36]. Особенно следует отметить хорошее разделение и форму пиков для различных дифенолов (катехинов, гидрохинонов) (пики 15–16, 19–20). На большинстве колонок ввиду ярко выраженных кислотных свойств этих веществ получить хороший пик таких соединений не удастся. Это наглядно можно видеть на фрагменте хроматограммы (рис. 5, верх, правый угол), полученной на полярной колонке ZB-WAX. Здесь представлено наложение пиков гидрохинона и метилгидрохинона, заметно не только отсутствие разделения, но неудовлетворительная форма пиков ввиду размытия. Следует также отметить, что конечная температура колонки для данного разделения составляет 300°C, однако термического дрейфа фона при данной температуре не обнаружено.

Хорошая селективность новых ионных жидкостей по отношению к кислородсодержащим соединениям и ароматическим соединениям позволяет анализировать эти классы соединений в сложных высококипящих смесях. Свойства колонок с дикатионными хинолиновыми ИЖ позво-

ляют использовать их для разделения веществ, обладающих кислотными свойствами, таких как многоатомные фенолы и свободные карбоновые кислоты без предварительной дериватизации.

Таким образом, дикатионные ионные жидкости на основе хинолиниевых катионов обладают новыми свойствами как по сравнению с известными НЖФ на основе других классов ИЖ, так и по сравнению с однокаатионными хинолиниевыми ИЖ. Они являются не только высокополярными, но и обладают высокой селективностью по отношению к ароматическим и полярным соединениям ввиду высоких показателей дипольных и π–π-взаимодействий. Это позволяет проводить разделения сложных смесей, включающих ароматические углеводороды, фенолы, катехины и хиноны, проблематичные для традиционных НЖФ. Кроме того, дикатионные хинолиниевые показывают высокие значения термостабильности и позволяют проводить разделения до температуры как минимум 300°C, что недоступно для любых известных высокополярных НЖФ. Уровень термической стабильности почти не зависит от структуры дикатионной хинолиниевой ИЖ и длины алкильного мостика. Что касается возможных областей использования хинолиниевых ИЖ, то помимо разделений полярных веществ, они могут занять нишу в двумерной хроматографии для разделения очень сложных смесей, состоящих из соединений, существенно отличающихся по своей химической природе.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Do L., Geladi P., Haglund P.* // J. Chromatogr. A. Elsevier B.V. 2014. V. 1347. P. 137.
2. *Ragonese C. et al.* // Anal. Chem. 2009. V. 81. № 13. P. 5561.
3. *Han X., Armstrong D.W.* // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 11. P. 1079.
4. *Shashkov M.V., Sidelnikov V.N.* // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. № 5. P. 980.
5. *Kolobova E. et al.* // Talanta. 2018. V. 188. № 5. P. 183.
6. *Yao C., Anderson J.L.* // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. № 10. P. 1658.
7. *Anderson J.L., Ding J., Welton T. et al.* // JACS. 2002. V. 124. P. 14247.
8. *Armstrong D.W., Breitbach Z.S.* // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 390. № 6. P. 1605.
9. *Anderson J.L. et al.* // JACS 2005. V. 127. P. 593.
10. Supelco Ionic Liquid GC Columns: Introduction to the Technology / Sigma-Aldrich. 2014. P. 42.
11. *Gu Q. et al.* // J. Chromatogr. A. Elsevier B.V. 2011. V. 1218. № 20. P. 3056.
12. *González L. et al.* // Talanta 2015. V. 143. P. 212.
13. *Nan H. et al.* // J. Chromatogr. A. Elsevier B.V. 2017. V. 1481. P. 127.
14. *Shashkov M.V., Sidelnikov V.N., Zaikin P.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. № 4. P. 717.
15. *Shashkov M.V., Sidelnikov V.N.* // J. Sep. Sci. 2016. V. 39. № 19. P. 3754.
16. *Shashkov M.V., Sidelnikov V.N.* // Chromatographia. 2019. V. 82. № 2. P. 615.
17. *Zawadzki M., Domańska U.* // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 48. P. 276.
18. *Domańska U. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. № 14. P. 4003.
19. *Sundararajan V. et al.* // Electrochim. Acta. 2017. V. 240. P. 361.
20. *Oasmaa A. et al.* // Energy and Fuels. 2010. V. 24. № 9. P. 5264.
21. *Shashkov M.V., Sidelnikov V.N., Bratchikova A.A.* // Anal. Lett. 2019. in press.
22. *Шашков М.В., Сидельников В.Н.* // Масс-спектрометрия. 2012. Т. 9. С. 109.
23. *McReynolds W.O.* // J. Chromatogr. Sci. 1970. V. 8. № 12. P. 685.
24. *Rohrschneider L.* // Anal. chem. 1973. V. 45. № 7. P. 1241.
25. *Abraham M.H., Poole C.F., Poole S.K.* // J. Chromatogr. A. 1999. V. 842. № 1–2. P. 79.
26. *Abraham M.H., Ibrahim A., Acree W.E.* // Fluid Phase Equilib. 2007. V. 251. № 2. P. 93.
27. *Callihan B.K., Ballantine D.S.* // J. Chromatogr. A. 2000. V. 893. № 2. P. 339.
28. *Anderson J.L., Armstrong D.W.* // Anal. Chem. 2005. V. 77. № 19. P. 6453.
29. *Ulrich S., Brown T.N., Watanabe N., Bronner G., Abraham M.H., Goss K.-U. N. E.* UFZ-LSER database v 3.2 [Internet]. Leipzig, Deutschland, Helmholtz Zentrum für Umweltforschung - UFZ, 2017, <http://www.ufz.de/lserd>.
30. *Shashkov M.V., Sidelnikov V.N.* // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1309. P. 56.
31. *Rodríguez-Sánchez S. et al.* // Ibid. 2014. V. 1326. P. 96.
32. *Heydar K.T. et al.* // Ibid 2017. V. 1511. P. 92.
33. *Piligaev A.V. et al.* // Bioresour. Technol. 2018. V. 250. P. 538.
34. *Shingfiel K.J. et al.* // J. Dairy Sci. 2006. V. 89. № 2. P. 714.
35. *Destailats F., Guitard M., Cruz-Hernandez C.* // J. Chromatogr. A. V. 2011. V. 1218. № 52. P. 9384.
36. *Saucier C. et al.* // Ind. Crops Prod. 2014. V. 62. P. 507–514.