

UDC 544.723.232

**Ядрова Анастасия Александровна**

аспирант кафедры физической химии и хроматографии

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,  
Российская Федерация**Гриневич Оксана Игоревна**

студент кафедры физической химии и хроматографии

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,  
Российская Федерация**Шафигулин Роман Владимирович**

кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и хроматографии

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,  
Российская Федерация**Буланова Анджела Владимировна**

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии и хроматографии

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,  
Российская Федерация**ВЛИЯНИЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА  
УДЕРЖИВАНИЕ НЕКОТОРЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛОВ В УСЛОВИЯХ  
ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ**

Исследование сорбции из жидких растворов является актуальным направлением современной науки и практики, так как касается многих сфер деятельности человека, таких как экология и медицина. Фармацевтические препараты составляют значительную группу новых загрязнителей, и в первую очередь, это загрязнение сточных вод фармацевтических предприятий, а потому изучение сорбции и селективного разделения биологически активных веществ (БАС) имеет не только фундаментальный, но и практический интерес.



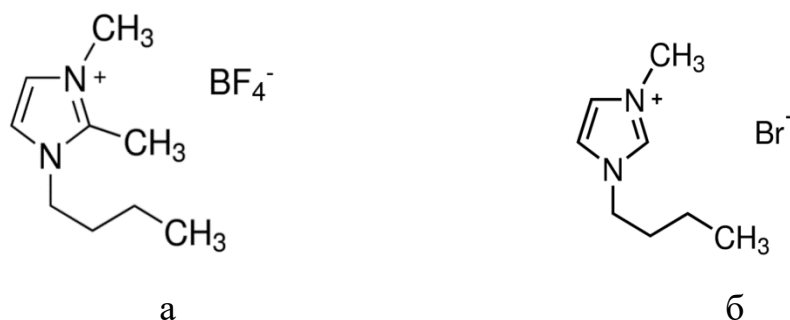
Предпочтительным методом анализа и разделения подобных загрязнителей является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В последнее время в качестве компонентов подвижной фазы все чаще используются ионные жидкости (ИЖ) [1], которые обладают уникальными свойствами – хорошей растворяющей способностью по отношению к разнообразным неорганическим и органическим соединениям, а также полимерам природного и синтетического происхождения, нетоксичностью и, таким образом, отсутствием вредного воздействия на окружающую среду [2]. Благодаря этим факторам ИЖ считаются одним из перспективных направлений «зеленой химии» – химии, безопасной для окружающей среды [3]. Большое количество статей посвящено применению различных ИЖ в качестве модификаторов подвижной фазы (ПФ) в ВЭЖХ при анализе и разделении БАС, лекарственных препаратов, белков и даже взрывчатых соединений [1, 4 - 9]. Однако, несмотря на наличие работ, посвященных успешному применению ИЖ в ВЭЖХ, подобные подходы используются все еще недостаточно широко. Механизмы удерживания в присутствии ИЖ усложняются, включая в себя гидрофобные, ионообменные и ион-парные взаимодействия с катионом ионной жидкости, а в большинстве случаев и с ее анионом [10]. В связи с этим, целью работы было изучение удерживания бензимидазола и некоторых его производных в системах «водно-метанольный раствор – октадецилсиликагель», «водный раствор 1-бутил-2,3-диметилимидазолия тетрафторбората ([BdMIM][BF<sub>4</sub>]) – метанол – октадецилсиликагель» и «водный раствор 1-бутил-3-метилимидазолия бромида ([BMIM][Br]) – метанол – октадецилсиликагель» методом обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Объектами исследования являлись бензимидазол и его пять производных (табл. 1), синтезированные сотрудниками кафедры неорганической химии химического факультета Самарского университета. Структура и чистота соединений подтверждены ИК- и ЯМР-методами. В таблице 1 представлены структурные формулы исследуемых соединений.

Структурные формулы исследуемых соединений

| № | Название соединения                           | Структурная формула | № | Название соединения                         | Структурная формула |
|---|---|---------------------|---|---|---------------------|
| 1 | 1-бензимидазол                                |                     | 4 | 4-[(бензимидазол-1-ил)-метил]фенол          |                     |
| 2 | 1-(бутоксиметил)-2-гидроксиметил-бензимидазол |                     | 5 | 4-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенол |                     |
| 3 | 1,2-бис-(гидроксиметил)-бензимидазол          |                     | 6 | 2-бензил-1-(3-фенилпропил)-1Н-бензимидазол  |                     |

Эксперимент проводили на микроколоночном жидкостном хроматографе «Милюхром-А 02» с УФ-спектрофотометрическим детектором и шприцевым насосом. Использовали стальную хроматографическую колонку (75\*2 мм), заполненную октадецилсиликагелем марки ProntoSil 120-5-C18 AQ: размер зерна 5 мкм, удельная площадь поверхности сорбента – 300 м<sup>2</sup>/г. В работе были использованы две ионные жидкости в качестве добавок в подвижную фазу: 1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборат ([BdMIM] [BF<sub>4</sub>]) и 1-бутил-3-метилимидазолий бромид ([BMIM][Br]), структурные формулы которых представлены на рис.1.

Рис. 1. Структурные формулы ионных жидкостей: а) [BdMIM] [BF<sub>4</sub>] и б) [BMIM][Br]

Исследование проводили методом ОФ ВЭЖХ в линейной области изотермы сорбции Генри, с использованием предельно разбавленных растворов



анализируемых бензимидазолов. Объемная скорость подвижной фазы составляла 50 мкл/мин. Температуру хроматографических колонок варьировали от 55 до 75°C ( $\pm 0.3^\circ\text{C}$ ). Элюирование осуществляли в изократическом режиме; перед каждым анализом колонки регенерировали в течение 15 минут и термостатировали в твердотельном электрическом термостате. Детектирование проводили при длинах волн 254, 280 и 300 нм.

Эксперименты показали, что добавление ИЖ приводит к уменьшению времен удерживания аналитов, что способствует более быстрому проведению анализа. Из двух использованных ионных жидкостей лучший результат разделения наблюдался с использованием ИЖ [BdMIM][BF<sub>4</sub>]. Для [BMIM][Br] времена удерживания аналитов выше, чем на [BdMIM][BF<sub>4</sub>]. Кроме того, в системе с водно-метанольным элюентом наблюдается размытие тыла хроматографического пика для исследуемых бензимидазолов. Использование подвижных фаз с ИЖ позволяет решить эту проблему: снижается размытие пиков, улучшается их симметричность. С помощью модели Сочевинского-Вачмейстера было изучено влияние состава подвижной фазы на удерживание исследуемых бензимидазолов. Получены линейные зависимости, показывающие выполнение модели для большинства изученных соединений, причем наилучшие корреляции наблюдаются для систем с подвижной фазой, содержащей [BMIM][Br]. В системах с [BdMIM][BF<sub>4</sub>] во многих случаях модель не выполняется для бензимидазола (соед. №1) и 1,2-бис-(гидроксиметил)-бензимидазола (соед. №3), вероятно, это связано с небольшим объемом молекулы и наличием в ней двух гидрооксильных групп. При сравнении значений угловых коэффициентов уравнений Сочевинского – Вачмейстера для всех исследуемых соединений можно сделать вывод, что на силу гидрофобных взаимодействий влияет не только природа органического модификатора, но и природа ИЖ, а также строение анализируемых соединений. Соединения 4-[(бензимидазол-1-ил)-метил]фенола (соед. 4) и 4-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенола (соед. 5) характеризуются большими угловыми коэффициентами

в уравнении Сочевинского-Вачмейтера, что говорит о том, что при удерживании этих соединений превалирующую роль играют гидрофобные взаимодействия; очевидно это связано с большими размерами этих молекул.

#### Список источников:

1. Chen Z. Aqueous Room Temperature Ionic Liquids as Green Mobile Phases for Liquid Chromatographic Analysis of Nicotine and Cotinine in Serum [Текст]/ Chen Z., Chen Y. // *Anal. Lett.* – 2010. – V. 43. – P. 393-405.
2. Логинов Д.Г. Кинетика реактора синтеза ионных жидкостей на основе имидазола [Текст]/ Логинов Д.Г., Никешин В.В. // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* –2012. – № 22. – С. 53-54.
3. Бурмистр М.В. Современное состояние и основные тенденции развития перспективных ионных жидкостей [Текст]/ Бурмистр М.В., Свердликотская О.С., Бурмистр О.М., Феденко О.А. // *Вестн. Удмурт. ун-та. Сер. 4. Физика и Химия.* – 2012. – № 1. – С. 55-68.
4. Danielson N.D. Liquid chromatography with alkylammonium formate ionic liquid mobile phases and fluorescence detection [Текст] /Danielson N.D., Mansour F.R., Zhou L., Connell C.V., Dotlich E.M., Gibler J.N., Norman B.E., Grossman S., Wei W., Zhang Y.// *J. Chromatogr. A.* – 2018. – V. 1559. – P. 128-135.
5. Castro Grijalba A. A comparative evaluation of different ionic liquids for arsenic species separation and determination in wine varietals by liquid chromatography – hydride generation atomic fluorescence spectrometry [Текст] / Castro Grijalba A., Fiorentini E.F., Martinez L.D., Wuilloud R.G. // *J. Chromatogr. A.* – 2016. – V. 1462. – P. 44-54.
6. Petruczynik A. Effect of Ionic Liquid Additives to Mobile Phase on Separation and System Efficiency for HPLC of Selected Alkaloids on Different Stationary Phases [Текст] // *J. Chromatogr. Sci.* – 2012. – V. 50. – P. 287-293.
7. Chen B. Ionic liquids improved reversed-phase HPLC on-line coupled with ICP-MS for selenium speciation [Текст] / Chen B., He M., Mao X., Cui R., Pang D., Hu B. // *Talanta.* – 2011. – V. 83. – P. 724-731.
8. Tian M. Retention mechanism of some solutes using ionic liquids as mobile phase modifier in RP-high-performance liquid chromatography (HPLC) [Текст] / Tian M., Li S., Row K.H. // *Korean J. Chem. Eng.* – 2011. — V. 28. – P. 357-363.
9. Ahmad T. The Effect of 1-Methyl-3-butylimadazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid as a Mobile Phase Additive on the Retention Behavior of Nitroaromatic Explosives and Related Compounds [Текст] / Ahmad T., Smith S., Redlinski B., Utterback C., Perkins D., Sharp S., Heagy A., Ahmad T. // *Adv. Anal. Chem.* – 2012. – V. 2. – P. 60-66.

10. Garc'ia-Alvarez-Coque M.C. On the use of ionic liquids as mobile phase additives in high-performance liquid chromatography. A review [Текст] / Garc'ia-Alvarez-Coque M.C., Ruiz-Angel M.J., Berthod A., Carda-Broch S. // Anal. Chim. Acta. 2015. V. 883. P. 1-21.

---

*Работа выполнена при финансовой поддержке Аспирантского гранта  
РФФИ № 19-33-90208 и гранта № FSSS-2020-0016 в рамках выполнения госзадания*