

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

Jorens Kviesis

POLIMERIZĒTIES SPĒJĪGO  
VIRSMAS AKTĪVO VIELU HROMATOGRĀFIJA

Promocijas darbs

Dr. ķīm., zinātniskā grāda iegūšanai ķīmijas zinātņu nozares  
fizikālās ķīmijas apakšnozarē

Zinātniskais vadītājs:  
asoc. prof., Dr. ķīm., P. Mekšs

Rīga, 2006

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē Fizikālās ķīmijas katedrā

Autors:

Jorens Kviesis

Zinātniskais vadītājs:

asoc. prof., Dr. Ķīm., P. Mekšs

Darbs iesniegts aizstāvēšanai Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomē 2006. gada 17. oktobrī

Darba recenzenti:

Dr. habil. ķīm., prof. M. Kļaviņš (Latvijas Universitāte)

Dr. habil. ķīm. A. Andersons (Latvijas Ķīmijas Žurnāls)

Dr. ķīm. H. Kažoka (Latvijas Organiskās Sintēzes institūts)

Darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares habilitācijas un promocijas padomes atklātā sēdē 2007. gada 28. februārī  
Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē Kr. Valdemāra ielā 48

---

---

---

---

---

Ķīmijas nozares promocijas padomes sekretāre:

\_\_\_\_\_

## SATURA RĀDĪTĀJS

Izmantotie saīsinājumi	5
IEVADS	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	8
1.1. Šķidrums hromatogrāfija virsmas aktīvo vielu (VAV) pētījumos	8
1.1.1. Jonogēno un katjonaktīvo VAV tiešās fāzes (TF) hromatogrāfija	8
1.1.2. Jonogēno un katjonaktīvo VAV apgrieztās fāzes (AF) hromatogrāfija	10
1.1.3. Katjonaktīvo VAV hromatogrāfija jonapmaiņas (JA) apstākļos	13
1.2. Savienojumu sorbcijas likumsakarību pētījumi	14
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	33
2.1. Eksperimenta metodika un aparatūra	33
2.1.1. Savienojumi	33
2.1.2. Izmantotās iekārtas, aparatūra un reaģenti	35
2.1.3. Hromatogrāfisko mērījumu apstākļi	38
2.2. Aprēķinu metodika	40
2.2.1. Izdalīšanas faktora, sistēmas efektivitātes un joslu asimetrijas noteikšana	40
2.2.2. Hidrofobitātes rādītāju aprēķināšana	45
2.2.3. Sorbcijas raksturlielumu noteikšana	45
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	49
3.1. Maleīnskābes diesteru atvasinājumu hromatogrāfija	49
3.1.1. Sorbcijas likumības AF apstākļos	49
3.1.2. Sorbcijas likumības TF apstākļos	51
3.1.3. Kvalitatīvās analīzes lietojot gāzu hromatogrāfiju-masspektrometriju (GH/MSD)	52
3.2. Maleīnskābes diamīdu atvasinājumu hromatogrāfija un sorbcijas pētījumi AF apstākļos	56
3.2.1. Maleīnskābes diamīdu atvasinājumu sorbcijas mijiedarbību raksturojums	61
3.3. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru atvasinājumu ar četraizvietotā amonija grupām hromatogrāfija	69
3.3.1. Sorbcija jonogēnas kustīgās fāzes apstākļos	69
3.3.2. Sorbcija jonu pāru veidošanās apstākļos	74
3.3.3. Sorbcijas pētījumi katjonapmaiņas apstākļos	79

SECINĀJUMI	84
LITERATŪRAS SARAKSTS	86
PUBLIKĀCIJU SARAKSTS	93
PIELIKUMI	95

1. ET (70 eV) apstākļos iegūtie maleīnskābes diesteru TMS atvasinājumu masspektri. A – dodecil(poli-2-hidroksipropiloksi)maleāts ( $n = 2$ ) (3), B – dodecil(poli-1-hidroksimetiletiloksi)maleāts ( $n = 3$ ) (4).

2. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru atvasinājumu ar četraizvietotā amonija grupām izdalīšanas faktora, teorētisko šķīvju skaita un asimetrijas faktora vērtības, kas iegūtas AF apstākļos ar dažādu jonogēnās kustīgās fāzes sastāvu un pH.

3. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru atvasinājumu ar četraizvietotā amonija grupām izdalīšanas faktora  $k$  vērtības un teorētisko šķīvju skaits  $N_{teor} \cdot 10^{-3}$ , kas iegūts ar dažādām metanola koncentrācijām eluentā AF AEŠH jonu pāru apstākļos (pH = 2,1 – 3,0).

4. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru atvasinājumu ar četraizvietotā amonija grupām izdalīšanas faktora  $k$  vērtības un teorētisko šķīvju skaits  $N_{teor} \cdot 10^{-3}$ , kas iegūts ar dažādām metanola koncentrācijām eluentā AF AEŠH jonu pāru apstākļos (pH = 3,5 – 4,5).

5. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru atvasinājumu ar četraizvietotā amonija grupām izdalīšanas faktora  $k$  vērtības un teorētisko šķīvju skaits  $N_{teor} \cdot 10^{-3}$ , kas iegūts ar dažādām metanola koncentrācijām eluentā AF AEŠH jonu pāru apstākļos (pH = 5,0 un 2,1).

6. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru atvasinājumu ar četraizvietotā amonija grupām sorbciju raksturojošās vērtības, kas iegūtas katjonapmaiņas saistītās fāzes AEŠH apstākļos pie dažāda eluenta sastāva (pH = 4,0).

## Izmantotie saīsinājumi

ABDAH	Alkilbenzildimetilamonija hlorīds
AEŠH	Augstefektīvā šķidrums hromatogrāfija ( <i>High performance liquid chromatography</i> )
AF	Apgrieztā fāze ( <i>Revers phase</i> )
BSTFA	N,O-bis(trimetilsilil)trifluoracetamīds
ELSD	Gaismas izkliedes detektors ( <i>Evaporative light scattering detector</i> )
ESI	Jonizācija ar elektroizsmidzināšanu ( <i>Electrospray ionization</i> )
FID	Liesmas jonizācijas detektors ( <i>Flame ionization detector</i> )
FLD	Fluorescences detektors
GH	Gāzu hromatogrāfs
<i>H</i>	Hidrofobitātes kritērijs
HLB	Hidrofobi–lipofilā bilance
IS	Infrasarkanā absorbcijas spektroskopija
JAH	Jonapmaiņas hromatogrāfija
<i>k</i>	Izdalīšanas faktors
KMR	Kodolmagnētiskā rezonanse
<i>kV</i>	Kilovolts
MSD	Masspektrometriskais detektors
<i>m/z</i>	Masas-lādiņa attiecība
<i>N</i>	Molārā daļa
<i>N<sub>teor</sub></i>	Teorētisko šķīvju skaits
ODS	Oktadecilsilikagels
<i>P</i>	Hidrofobitātes faktors
RI	Refraktometriskais detektors
SCX	Stipra katjonapmaiņa ( <i>Strong cation exchange</i> )
<i>T</i>	Asimetrijas faktors
TF	Tiešā fāze ( <i>Normal phase</i> )
THF	Tetrahidrofurāns
TMS	Trimetilsilil atvasinājums
UV	Ultravioletais starojums
VAV	Virsmas aktīvās vielas

## IEVADS

Klasiskās hromatogrāfijas likumsakarības ir spēkā arī augstefektīvajā šķidrumu hromatogrāfijā (AEŠH) - metodē, kurā eksperimenta apstākļu izvēle ir specifiska un atkarīga no sorbenta veida, kustīgās fāzes dabas, tās sastāva un citiem parametriem.

Jaunsintezētu organisko savienojumu pētījumi šķidrumu hromatogrāfijā galvenokārt saistīti ar likumsakarību meklējumiem starp to sorbciju, struktūru un fizikāli ķīmiskajām īpašībām. Izmantojot esošās pētnieciskās atziņas, iespējams risināt uzdevumus, kas balstīti uz hromatogrāfisko izdalīšanas parametru funkcionālo atkarību meklējumiem, tādējādi radot iespēju vadīt izdalīšanas procesu, optimizēt to un sekmīgi izmantot atsevišķu komponentu noteikšanai paraugos.

Darba **mērķis** bija izpētīt maleīnskābes atvasinājumu analīzes iespējas ar apgrieztās, tiešās fāzes un jonapmaiņas AEŠH metodēm un novērtēt sorbātu hidrofobo un hidrofilo īpašību ieguldījumu izdalīšanas parametru lielumos, izmantojot Reķera hidrofobitātes konstanšu aditivitātes, hidrofobi-lipofilās bilances, Laņina kvaziķīmiskā līdzsvara, kā arī Levina vienotā adsorbcijas centra modeļus.

Darba **uzdevumos** ietilpa:

- sorbciju raksturojošo parametru mērījumi ar dažādām AEŠH metodēm,
- piemērotu hromatogrāfiskās analīzes apstākļu izstrāde oligomaleātu maisījuma identificēšanai,
- iegūto rezultātu izmantošana sorbcijas likumsakarību izvērtēšanai un mērķtiecīgai analīzes apstākļu izvēlei.

Pētījuma **aktualitāti** noteica nepieciešamība pēc dubultsaiti saturošu nejonogēno un katjonās dabas maleīnskābes atvasinājumu analīzes metodēm, kā arī vajadzība kontrolēt to sintēzes iznākumu un sastāvu.

Pētījuma novitāte saistīta ar AEŠH izmantošanu pirmo reizi sintezētu maleīnskābes atvasinājumu sorbcijas likumsakarību noteikšanā, izmantojot silikagelu, oktadecilsilikagelu un karboksigrupas saturošus sorbentus un tiem piemērotus kustīgās fāzes sastāvus.

Darba **praktiskā nozīme** saistīta ar maleīnskābes atvasinājumu pielietojuma iespējām virsmas aktīvo vielu iegūšanā – to polimerizācijas procesā rodas stabilas emulsijas ar zemu virsmas spraigumu starp disperso fāzi un dispersijas vidi. Pateicoties šādai īpašībai, emulsijas ir spējīgas veidot pret apkārtējās vides iedarbību noturīgus lateksus un gala rezultātā paaugstina no polimēriem iegūto izstrādājumu kvalitāti.

Hromatogrāfiskie pētījumi šo savienojumu analīzē iezīmē sorbcijas likumsakarību

sistematizāciju daudzkomponentu sistēmās, kas virzīta uz praktisku tās pielietojumu, risinot ekoloģiskas un tehnoloģiskas problēmas. Īpaši nozīmīgi tas ir pirmo reizi sintezētu savienojumu sorbcijas raksturošanai un identitātes apstiprināšanai, jo nodrošina pāreju no empīriskās pieejas apstākļu izvēlē uz likumsakarību izmantošanu, radot pamatu bezstandarta kvalitatīvai analīzei.

Darbs veikts ar projekta „Doktorantu un jauno zinātnieku pētniecības darba atbalsts Latvijas Universitātē” ESS2004/3 (Līguma Nr. 2004/0001/VPD1/ESF/PIAA/04/NP/3.2.3.1/0001/0063) finansiālu atbalstu.

## 1. LITERATŪRAS APSKATS

### 1.1. Šķidrumu hromatogrāfija virsmas aktīvo vielu (VAV) pētījumos

#### 1.1.1. Jonogēno un katjonaktīvo VAV tiešās fāzes (TF) hromatogrāfija

Vairums nejonogēno VAV sintēžu tiek veiktas etilēnglikolam [1] vai propilēnglikolam reaģējot ar kādu monokarbonskābi [2, 3]. Šādās reakcijās neizdodas iegūt tikai vienu attiecīgai reakcijas videi raksturīgu produktu, bet rodas oligomēru maisījums. Izvēloties kādu no reakcijas iznākuma kontroles metodēm, jāņem vērā tās spēju precīzi noteikt VAV oligomerizācijas pakāpi –  $n$  (piemēram, hidroksipropilēna molu skaits, kas pievienojies 1 molam skābes). Parasti šim mērķim VAV ķīmijā priekšroka tiek dota titrēšanai, gravimetrijai, plānslāņa hromatogrāfijai, IS un KMR spektroskopijai [4-9]. Atsevišķos gadījumos oligomēru maisījumu sastāva un individuālo oligomēru struktūras identificēšanai izmanto GH/MSD pirms tam veicot paraugu pārvēršanu sililatvasinājumu formā [10].

Literatūrā atrodami tikai nedaudzi ziņojumi, kuros sistemātiski pētītas nejonogēno VAV rindas augstefektīvajā šķidrumu hromatogrāfijā (AEŠH), lietojot dažādas kustīgās un nekustīgās fāzes [11]. Līdzšinējie pētījumi norāda, ka VAV izdalīšanu iespējams veikt par sorbentu izmantojot silikagelu, kas ķīmiski saistīts ar amino- [12, 13], nitril- [14], vai diolgrupām [15, 16].

Novērots, ka individuālie oligomēru maisījuma komponenti izdalās polimerizācijas pakāpes palielināšanās secībā, ja tā atbilst to polaritātes pieaugumam [17]. Pieņemot, ka katras atkārtotojās grupas ieguldījums sorbcijas enerģijā ir nemainīgs, izstrādāti modeļi etoksilētu nonilfenolu hromatogrāfiskās izturēšanās aprakstīšanai [18].

Nejonogēno VAV reģistrēšanai AEŠH biežāk lietotie ir ultravioletā starojuma, fluorescences un masspektrometriskie detektori (1.2. tab.). Ultravioletā starojuma (UV) detektors ir relatīvi mazjutīgs pret temperatūras svārstībām un ir izmantojams oligomēru analīzēm kā temperatūras, tā kustīgās fāzes gradienta apstākļos [19]. Lietojot fluorescences detektorus (FLD), VAV pārvērš par fluorescējošiem atvasinājumiem, lietojot dažādus fluorescentos reaģentus: 4-hlor-7-nitrobenz-2-oksa-1,3-diazolu, nātrija  $\beta$ -naftohinona-4-sulfonātu un citus. Ja paraugu komponenti ir ar atšķirīgām fizikālām īpašībām, lieto vairākus virknē saslēgtus detektorus, nodrošinot katra komponenta noteikšanu. Vēlākie pētījumi parāda, ka VAV noteikšanu vides paraugos būtiski atvieglo analīzes izmantojot



gaismas izkliedes detektoru (ELSD) [20, 21].

1.2. tabula

Šķidrumu hromatogrāfijas detektoru lietošana virsmas aktīvo vielu noteikšanai

Nr.	Sorbāts	Detektors	Noteikšanas vide	Literatūras avots
1.	Nonilfenola etoksilāti	FLD	Ražotņu notekūdeņi	[22]
2.	Alifātiskie un aromātiskie etoksilāti	UV detektors	-	[23]
3.	Etilēnoksīda oligomēri	Rotācijas diska liesmas jonizācijas detektors	Etoksilētie spirti	[24]
4.	Etoksilēti spirti	ELSD	Komerčiālie preparāti	[25]
5.	Grūti sadalāmi polāri organiskie savienojumi	MSD	Notekūdeņi	[26]

Daudzo tehnisko risinājumu skaitā, polimēru, šķiedru un plastikātu izgatavošanai ieteiktas katjonaktīvās VAV. Visplašāk lietotie ir alkilētie diesteru četraizvietotā amonija sāļi, kas tiek izmantoti mazgāšanas līdzekļos [27], kā arī medicīnā un pārtikas rūpniecībā par baktericīdiem [28-29].

Lai noteiktu katjonaktīvos savienojumus tīrā veidā vai dabas paraugos, izmanto titrimetrijas [30], hromatogrāfijas [31], spektrofotometrijas un fluoremetrijas [32, 33] metodes.

Par efektīvu alkilbenzildimetilamonija hlorīdu (ABDAH) analīzes metodi autori rakstā [34] izvēlas tiešās fāzes hromatogrāfiju. Ņemot vērā analizēto materiālu ekspluatācijas noturību, kas iespējams, pārsniedz to funkcionālās darbības ekspluatāciju, tiek noteikta to klātbūtne vides paraugos. Lai paaugstinātu metodes jutību, veikta parauga cietfāzes ekstrakcija, izmantojot polimēru *RP-18* kartridžus. Hromatogrāfiskā atdalīšana panākta, par sorbentu izmantojot *CN-NH<sub>2</sub>* (*Partisil PAC*), bet par kustīgo fāzi – metanola/hloroforma šķīdumu (80/20). Pēc savienojumu izdalīšanas no kolonnas, tie noteikti ar fluorescences detektoru, kustīgai fāzei pievienojot fluorescējošu jonu pāru reaģentu – nātrija 9,10-dimetoksi-2-antracēnsulfonātu.

Uzskatot UV detektoru par nepietiekami efektīvu VAV analīzēm, autori rakstā [35] (2-aminoetil)trimetilamonija hlorīda, dodeciltrimetilamonija hlorīda, 1-heksadecilpiridīnija hlorīda un steardimetilamonija hlorīda analīzēm upju ūdeņos, izmantoja elektrovadītspējas detektoru. Par kustīgo fāzi tika lietots metanola/hloroforma šķīdumi (92/8 un 90/10), bet par sorbentu – silikagels, kas ķīmiski saistīts ar nitril-aminogrupu (*Partisil PAC 10*).

Konstatēts, ka zemākā noteikšanas robeža sasniedz 0,02  $\mu\text{g}$  robežu. Citā gadījumā, distearildimetilamonija hlorīda noteikšanai ūdeņos, autori [36] izmantoja 80% metanola šķīdumu hloroformā sasniedzot tādu pašu noteikšanas robežu.

### 1.1.2 Jonogēno un katjonaktīvo VAV apgrieztās fāzes (AF) hromatogrāfija

Nozīmīgu vietu VAV analīzēs ieņem AF sistēmas. To sorbcijas spēja pieaug, palielinoties hidrofobo grupu skaitam VAV molekulās, proti, saskares (kontakta) laukumam starp parauga molekulām un nekustīgo fāzi.

Analizējot polioksietilēna homologus, par eluentiem tika izmantots 40-50% metanola, acetonitrila un 1,4-dioksāna ūdens šķīdumi. Autors [37] konstatējis, ka sorbātu izdalīšanas parametrs  $\log k$  mainās lineāri, palielinoties oligomērā atkārtos fragmentu vienību skaitam -  $n$ . Savukārt, nelineāra sakarība iegūta THF/H<sub>2</sub>O gadījumā. Pētījumos izmantoti vairāki oktadecil- un oktil- silikagela sorbenti.

Līdzīga sakarība novērota, izdalot polioksietilēna alkilfenilēteru homologus ( $n = 2-14$ ), lietojot silikagelu, kas ķīmiski saistīts ar fenilgrupām. Joslas noteiktas ar UV detektoru. Par eluentiem izvēlēti THF/H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O un THF/heksāna šķīdumi ar vairākām organiskā modifikatora koncentrācijām. Noskaidrots, ka sorbātu izdalīšanas parametra  $\log k$  vērtības veido ne tikai korelatīvu sakarību ar oligomēra atkārtos fragmentu vienību skaitu, bet arī ar organiskā modifikatora koncentrāciju [38].

Viens no galvenajiem faktoriem, kas ietekmē ūdens kvalitāti, ir tā piesārņojums ar VAV. Ņemot vērā šī jautājuma aktualitāti, izstrādāts kustīgās fāzes gradients AF hromatogrāfijā piesārņojuma ar VAV novērtēšanai ūdens paraugos. Polioksietilēna alkilfenilētera homologo ( $n = 1-18$ ) analīzēm notekūdeņos, par nekustīgo fāzi tika izmantots oktilsilikagels (*Chrosorb RP8*), bet eluents veidots no 5% 2-propanola, 40% ūdens, 55% CH<sub>3</sub>CN/0,02 M NaClO<sub>4</sub> (45/55) šķīduma, kas 10 min laikā mainīts pret 5% 2-propanola, 15% CH<sub>3</sub>CN, 80% CNCH<sub>3</sub>/0,02 M NaClO<sub>4</sub> (45/55) šķīdumu. Savienojumi analizēti lietojot UV-fluorescences detektoru. Noteikta polioksietilēna alkilfenilētera homologo noteikšanas robeža ūdens paraugos (4  $\mu\text{g}$ ) [39].

Izvērtējot polistirēna atvasinājumu analīzes rezultātus plānslāņa hromatogrāfijā, autori [40] piedāvā veikt AEŠH analīzes bezūdens eluentu sistēmās. Analīzes tika veiktas, par sorbentu izmantojot oktadecilsilikagelu, bet par kustīgo fāzi CH<sub>3</sub>OH/metilēnhlorīda šķīdumu. Konstatēts, ka polistirēna atvasinājumus iespējams atdalīt kustīgās fāzes gradienta apstākļos (47/53→100/0, 18,8 min). Savienojumi analizēti lietojot refraktometrisko

detektoru.

Nejonogēno VAV izdalīšanai izmantojamie apstākļi AF AEŠH apkopoti 1.3. tabulā.

1.3. tabula

Nejonogēno virsmas aktīvo savienojumu analīzes metodes AEŠH

Nr. p.k.	Sorbāts	Struktūrformula	Detektors un paraugu noteikšanas robeža	Literatūras avots
1.	Polioksietilēna alkilfenilēteris	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ <p>kur <math>n=3-15</math>, <math>m=5-12</math></p>	<p>MSD; 65-90 <math>\mu\text{g}</math></p> <p>FLD un MSD; 50 <math>\mu\text{g}</math></p> <p>UV detektors, <math>\lambda = 235 \text{ nm}</math>; 3 <math>\mu\text{g}</math></p>	<p>[41,42]</p> <p>[43]</p> <p>[43]</p>
2.	Polioksietilēna alkilmonoēteris	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ <p>kur <math>n=1-23</math>, <math>m=11-17</math></p>	<p>MSD; 560 <math>\mu\text{g}</math></p>	[44]
3.	Taukskābju <i>N,N</i> -dihidroksi-etilamīds	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O}) - \text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ <p>kur <math>m = 6-14</math></p>	<p>MSD; 15-50 <math>\mu\text{g}</math></p>	[45]

Katjonaktīvās VAV AF AEŠH pētītas samēra maz. To analīzes iespējams veikt, par sorbentu izmantojot silikagelu, kas ķīmiski saistīts ar stirola divinilbenzola polimēru [46], ciānopropildimetilsilānu [47] vai oktadecil- grupām [48]. Katjonaktīvo VAV reģistrēšanai AEŠH biežāk lietotie ir masspektrometriskais [49], elektrovadītspējas [50] un ultravioletā starojuma [51] detektori.

Četraizvietotā amonija sāļus AF apstākļos ieteikts analizēt, izmantojot kustīgo fāzi, kas veidota ieregulējot  $pH < 7,0$  joslu asimetrijas novēršanai. Veidojot kustīgo fāzi ar  $\text{CH}_3\text{CN}/0,1$  % trifluoretiķskābes šķīdumu (55/45), iespējams izdalīt vairākas kosmētisko līdzekļu sastāvā ietilpstošās katjonaktīvās VAV. Par sorbentu kalpoja silikagels, kas ķīmiski saistīts ar alkilnitrilgrupām ( $\mu\text{Bondapak CN}$ ). Alkilamidopropil-*N,N*-dimetil-*N*-(2,3-dihidroksipropil)amonija hlorīda atvasinājumu joslas izdalītas vidēji ar izšķiršanu  $R_S = 0,7 - 0,9$  [52].

Analizējot ABDAH homologu maisījumu, kas satur decil-, dodecil-, tetradecil- un oktadecil aizvietotājus, atzīmēta iespēja iegūt augstākas izšķiršanas koeficienta vērtības ( $R_S > 1,5$ ), kustīgo fāzi veidojot no  $\text{CH}_3\text{CN}/0,1$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (60/40) šķīduma ( $pH = 5,0$ ). Sistēmas efektivitāte raksturota ap 2000 teorētisko šķītvju, ja kolonnas ( $\mu\text{Bondapak CN}$ )

izmēri ir 300×4,0 mm [53]. Līdzīgi rezultāti iegūti pētījumos ar pH = 2,2 [54].

Kustīgo fāzi veidojot no 58 % CH<sub>3</sub>CN/0,16 M nātrija propionāta šķīduma ar pH = 5,35, novērtēta joslu asimetrija, kas četrreizvietotā amonija sāļu homologu gadījumā nav pārsniegusi 1,6 robežu. Savienojumi analizēti, lietojot UV detektoru ( $\lambda = 214 \text{ nm}$ ) [55].

ABDAH noteikšanai pētījuma, [56] autori piedāvā kolonnas (*Spherisorb-CN*) termostatēšanu 40 °C. Temperatūras paaugstināšana samazina kustīgās fāzes viskozitāti, uzlabo joslu simetriju un palielina sistēmas efektivitāti. Novērots, ka, veidojot eluentu ar zemām pH vērtībām (pH = 2,5), savienojumi izdalās tuvu brīvajam tilpumam ( $k < 1$ ). Lai saglabātu joslu simetriju un palielinātu izdalīšanas faktora vērtības, kustīgai fāzei pievieno ne vairāk par 0,1 % trietilamīna CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O sistēmā (30/70). Konstatēts, ka trietilamīns kalpo par efektīvu maskējošo reaģentu apstākļos, kad pH ieregulēts 6,0 (joslu asimetrija nav lielāka par 1,45).

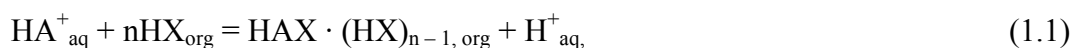
Jonogēnu un amfotēru četrreizvietototo amonija sāļu izdalīšanai no sintēzes maisījumiem tiek piedāvāta jonu pāru hromatogrāfija. AF sorbcijas mehānisms starp sorbātu un oktadecilsilikagelu tiek nodrošināts, pievienojot 0,2 % etiķskābes un 4,2 M vai 0,3 M nātrija decilbenzosulfonātu (CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (10/90)) ar pH = 4 [57]. Konstatēts, ka zemāko noteikšanas robežu (4  $\mu\text{g}$ ) iespējams sasniegt lietojot UV detektoru refraktometriskā detektora vietā.

Analizējot ABDAH homologu maisījumu, tika pētīta vairāku jonu pāru reaģentu ietekme. Par kustīgo fāzi izmantojot CH<sub>3</sub>CN/NaClO<sub>4</sub> šķīdumu, tika novērots, ka efektivitāte attiecībā pret ABDAH homologiem ir zema, taču sistēma ir pietiekoši selektīva  $\alpha = 1,75 - 1,70$ . Nātrija fosfāta, nātrija pentānsulfonāta un citu jonu pāru veidojošu reaģentu lietošana samazināja nepieciešamo analīzes laiku un joslu izšķiršanu  $R_S > 1,13$ . Konstatēts, ka par vispiemērotāko jonu pāru veidojošo reaģentu starp alkilsulfonātiem kalpo nātrija metānsulfonāts. Izmantojot nātrija metānsulfonātu, iegūtas vispieņemamākās izšķiršana un selektivitātes vērtības attiecībā pret analizēto savienojumu izdalīšanas laikiem. Analīzēm izmantota kolonna, kas pildīta ar  $\beta$  – ciklodekstrīnsilikagelu. Joslas noteiktas ar UV detektoru ( $\lambda = 215 \text{ nm}$ ) [58].

Analizējot ABDAH, pietiekoši komplicēti apstākļi joslu asimetrijas novēršanai piedāvāti darbā [59]. Hromatogrammas tika iegūtas (UV detektors,  $\lambda = 220 \text{ nm}$ ), lietojot CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O (65/35) sistēmu (pH = 3,0). Pirms analīzēm, oktadecilsilikagels (*RSil C<sub>18</sub>*) tika apstrādāts ar *N* – trimetilsililimidazola šķīdumu bezūdens metilēnhlorīdā. Analīzes veiktas par jonu pāru reaģentu izmantojot nātrija 1–oktānsulfonātu (20 *mmol/L*). Lai novērstu nosakāmo savienojumu mijiedarbību ar nekustīgās fāzes brīvajām silanolgrupām

un uzlabotu joslas simetriju, pievienots  $N, N$  – dimetiloktilamīns kā maskējošais reaģents.

Lai varētu uzturēt izdalīšanas faktora vērtības vēlamās robežas, nepieciešams izvēlēties organisko šķīdinātāju, kuram ir atbilstoša solvatācijas spēja attiecībā pret jonu pāri. Vairāku pētījumu autors par jonu pāru sistēmām Eksborgs [60], analizējot hidrofilos feniletanolamīna atvasinājumus, kā jonu pāru veidojošu reaģentu izmantojis bis-(2-etilheksān) fosforskābi. Analīzes tika veiktas, par sorbentu izmantojot silanizētu celulozi. Autors pieņēma, ka jonu pāru veidošanās mehānisms varētu būt šāds:



kur A – amīns;

HX – skābe;

$\text{H}^+$  – ūdeņraža jons.

Hidrofobā HX grupa galvenokārt atrodas organiskajā fāzē.  $\text{H}^+$  jonu veidošanos kontrolē ar pH un HX koncentrāciju. Sistēmas selektivitāte tiek mainīta ar jonu pāri veidojošā komponenta koncentrāciju. 0,1 M bis-(2-etilheksān) fosforskābes šķīdumā komplekss pastāv galvenokārt  $\text{HAX} \cdot (\text{HX})_2$  formā, bet, samazinot bis-(2-etilheksān) fosforskābi koncentrāciju šķīdumā, HX saturs kompleksā samazinās. No pētījumu rezultātiem konstatēts, ka augsta solvatācija ir par iemeslu zemajai selektivitātei.

### 1.1.3 Katjonaktīvo VAV hromatogrāfija jonapmaiņas (JA) apstākļos

Pārsvārā kationaktīvās VAV analizē ārstniecisko preperātu sastāvos [61-63] un ūdens paraugos [64]. ABDAH homologu maisījumu noteikšanai dūņās, upju sedimentos un ūdens paraugos autori [65] piedāvā izmantot elektrovadītspējas detektoru.

Amfotēras dabas virsmas aktīvos alkilbetaīna atvasinājumus ieteikts analizēt izmantojot UV/redzamās gaismas diožu matricas detektoru. Pētījumā izmantota ar *Nucleosil 100-5 SA* sorbentu pildīta analītiskā kolonna. Par kustīgo fāzi lietots acetonitrila un 50 mmol/L LiOH ūdens šķīdums (70/30), pH ieregulējot ar fosforskābes palīdzību līdz 1,6 [66].

Autors [67], analizējot četraizvietotā amonija sāļus, secināja, ka kationaktīvo VAV analīze ir iespējama, lietojot gaismas izkliedes detektoru. Pētījumā izmantota *Metachem Spherosorb SCX* analītiskā kolonna. Savienojumi izdalīti, par kustīgo fāzi lietojot  $\text{CH}_3\text{OH}/0,06 \text{ M HCOONH}_4$  ūdens šķīdumu, metanola gradienta apstākļos.

Pētījumos novērots, ka ar konstantu pH savienojumu izdalīšanas laiku secību ir apgriezti proporcionāla četrreizvietotā amonija atvasinājumu jonu spēkam. Šis efekts novērots mazākā mērā, pētījumus veicot apstākļos ar pH = 8,3, salīdzinot ar rezultātiem, kas iegūti paskābinātā vidē [68].

Paraugu analīzēm, kas satur ne tikai katjoaktīvās VAV, bet arī vitamīnus un aminoskābes, ieteikts izmantot *Zipax-SCX* sorbentu saturošu analītisko kolonnu. No pagatavotajiem ekstraktiem, vienlaikus ar riboflavīnu un niacīnu, izdalīti četrreizvietotā amonija sāļi, par kustīgo fāzi lietojot H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ūdens šķīdumu ar koncentrāciju 3 mmol/L. Hromatogrammas uzņemtas lietojot UV detektoru ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) [69].

## 1.2 Savienojumu sorbcijas likumsakarību pētījumi

Šķīdumu hromatogrāfijā adsorbcijas mehānisms ir pietiekoši sarežģīts. Līdzās starpmolekulārajām adsorbāts – adsorbents mijiedarbībām jāņem vērā arī adsorbāts – kustīgā fāze, adsorbents – kustīgā fāze sadarbības, kā arī mijiedarbības starp kustīgās fāzes komponentiem. Šādu sarežģītu sistēmu termodinamiskie izdalīšanas raksturlielumu kvantitatīvie aprēķini ir komplicēti. Teoriju izstrāde šķīdumu hromatogrāfijā galvenokārt notiek, nosakot korelatīvas sakarības starp izdalīšanas parametriem un dažādām sorbātu, kustīgās fāzes [70] un nekustīgās fāzes īpašībām [71]. Par korelācijas vienādojumu izmantošanas pionieri uzskata Hammetu [72], kas ieviesa ekstratermodinamisku pieeju parametru analīzē. Ekstratermodinamikas jēdziens raksturo apstākļus, kuros nenovēro termodinamiski pamatotu sakarību:

$$\log k_{līdzsv.} = \rho\sigma + const, \quad (1.2)$$

kur  $k$  – ātruma vai līdzsvara konstante kādai organiskai reakcijai;

$\sigma$  – aizvietotāja raksturojoša konstante;

$\rho$  – vienādojuma koeficients.

Organisko savienojumu struktūru hromatogrāfiskos pētījumos visbiežāk apraksta ar donoru-akceptoru [73] molārās refrakcijas [74], hidrofobitātes [75] un topoloģisko indeksu [76] palīdzību. Vienkāršākajā gadījumā lielumus ar izdalīšanas faktoru saista korelatīva sakarība:

$$\lg k = b_0 + b_1X, \quad (1.3)$$

kur  $k$  – izdalīšanas faktors;

$X$  – tādi parametri kā molārā refrakcija ( $MR$ ), hirofobitāte ( $\log P$ ), topoloģiskais indekss  $\chi$ ;

$b_0$ , un  $b_1$  – vienādojuma koeficienti.

Topoloģisko indeksu izmanto, lai raksturotu analizējamās molekulas struktūru ne tikai gāzu [77], bet arī šķidrums hromatogrāfijā [78]. Daudzos gadījumos tas ir saistīts ar izdalīšanas faktora veidoto lineāro korelāciju, kas ļauj risināt vairākus analītiskas dabas uzdevumus. Pirmkārt, brīvi izvēloties  $\lg k$  vērtību, iespējams aprēķināt kustīgās fāzes sastāvu un otrādi. Pie kam, zinot savienojumu eksperimentāli iegūtās izdalīšanas faktora vērtības, iespējams aprēķināt struktūras parametrus ( $^0\chi$ ) un provizoriski identificēt atsevišķus komponentus. Augstu aprēķināto un eksperimentālo vērtību sakritību iespējams iegūt, izmantojot vienādojumu :

$$\lg k = a_0 + a_1 f + a_2 {}^0\chi + a_3 {}^0\chi, \quad (1.4)$$

kur  $k$  – izdalīšanas faktors;

$f$  – kustīgās fāzes sastāva parametrs;

$^0\chi$  – nultās pakāpes topoloģiskais indekss;

$a_0, a_1, a_2$  un  $a_3$  – vienādojuma koeficienti [79].

Ievērojams eksperimentālo datu masīvs ir uzkrāts organisko savienojumu sadalījumam sistēmā oktānols/ūdens [80]. Sadalījuma konstante šajā sistēmā tiek aplūkota kā savienojumu hirofobitātes mērs. Šo datu korelatīvā analīze ļauj novērtēt atsevišķu grupu hirofobitātes parametrus, balstoties uz pieņēmumu par brīvās enerģijas aditivitāti. Savienojumu sadalījuma konstante ietver struktūras elementu ieguldījumus. Tomēr aprēķināto vērtību novirzes no praktiski iegūtajām hromatogrāfijas analīzēs nereti ir augstas un prasa ieviest koeficientu  $b_0$ .

$$\log P = b_0 \log k + b_1, \quad (1.5)$$

kur  $P$  – hirofobitātes konstante;

$k$  – izdalīšanas faktors;

$b_0$ , un  $b_1$  – vienādojuma koeficienti.

Šāda likumsakarība ir spēkā galvenokārt dažādās ogļūdeņražu homologu rindās [81].

Novērotais ļauj secināt, ka, ja viena no fāzēm ir ūdens, būtisku ieguldījumu hidratācijas enerģijā sniedz savienojumu hidrofobo fragmentu molekulārā masa. Daudzfunkcionālajiem organiskajiem savienojumiem starpība starp eksperimentālajām un aprēķinātajām vērtībām ievērojami pārsniedz eksperimenta kļūdu robežas.

Vairums karboksil- un etoksil- grupas saturoši oligomēri atšķiras savstarpēji ne tikai ar grupu skaitu, bet arī ar alkilēto virkņu garumu. Etoksilētu nonilfenolu izdalīšanu, lietojot nemodificētu silikagelu vai ķīmiski saistītās polārās diola, nitrila un amino fāzes, ieteikts aprakstīt ar binomiālu vienādojumu:

$$\log k = \log \beta + N_M \log \alpha_M + N_E \log \alpha_E, \quad (1.6)$$

kur  $k$  – izdalīšanas faktors;

$N_M, N_E$  – virkņu garums, kas atšķiras ar oksil- ( $M$ ) un metil- grupu vienību skaitu ( $E$ );

$\alpha_M, \alpha_E$ , - raksturo izdalīšanas selektivitāti oligomēriem;

$\beta$  – raksturo oligomēra sērijas beigu grupas(u) ieguldījumu izdalīšanas faktora vērtībā [44].

Daudzfunkcionālajām rindām, pretstatā monofunkcionālajām, nenovēro aditivitāti grupu ieguldījumā homologu brīvajā sorbcijas enerģijā. Lai raksturotu nelineāru izdalīšanas parametru izmaiņu homologu rindā, autori [82] apgrieztās fāzes hromatogrāfijā piedāvā vienādojumu:

$$Z = \alpha + \beta \cdot m + \gamma \cdot \frac{\lg m}{m} + \frac{\zeta}{(m-2)^2 + 0,1}, \quad (1.7)$$

kur  $\alpha, \beta, \gamma, \zeta$  – koeficienti, kas atkarīgi no funkcionālajām grupām savienojumā un hromatogrāfijas apstākļiem;

$Z$  – izdalīšanas parametrs (Smita indekss  $I_x$ , izdalīšanas laika vērtība  $\lg t_R$  vai izdalīšanas tilpums  $V$ );

$m$  – homologa kārtas numurs  $C_m H_{2m+1} X$ , kur  $X$  – rindas funkcionālā grupa.

Vienādojuma priekšrocība ir iespējā ar ekperimentālu precizitāti aprēķināt izdalīšanas parametrus dažādiem homologiem, sākot ar homologu rindas pirmo locekli ne tikai sistēmās adsorbents–šķidrums, bet arī sistēmās šķidrums–gāze, adsorbents–gāze un šķidrums–šķidrums [83].

Pirmo adsorbcijas modeli (tiešās fāzes apstākļos) ieteica Snaiders [84]. Atbilstoši



tam, sorbenta virsma, kas atrodas dinamiskā sorbcijas–desorbcijas līdzsvarā ar kustīgās fāzes komponentiem, veido blīvu adsorbētu molekulu monoslāni. Lietojot divu vai vairāku komponentu kustīgās fāzes, to sastāvs adsorbcijas slānī un kustīgās fāzes tilpumā ir atšķirīgs. Modelis pieņem, ka sorbenta virsma ir viendabīga un tajā norisinās tikai monomolekulāra adsorbcija, nenotiekot starpmolekulārām sorbāta un kustīgās fāzes komponentu mijiedarbībām, kas veidotu molekulu asociātus kustīgajā fāzē un adsorbcijas slānī.

Snaidera adsorbcijas modelis līdzinās hromatogrāfiskā procesa konkurences mehānismam. Adsorbējoties vienai sorbāta molekulai, no adsorbcijas slāņa tiek izspiestas  $n$  kustīgās fāzes molekulas. Šis modelis ļauj saistīt izdalīšanas spēju ar kustīgās fāzes eluējošo spēku (vienkomponentu kustīgajā fāzē), noteikt divkomponentu kustīgās fāzes eluēšanas spēku un prognozēt izdalīšanos. Divkomponentu kustīgajām fāzēm sorbāta izdalīšanas faktora atkarību no fāzes sastāva raksturo vienādojums:

$$\log k = a - n \cdot \log N_b, \quad (1.8)$$

kur  $k$  – izdalīšanas faktors;

$a$  – koeficients;

$N_b$  – kustīgās fāzes komponenta mola daļa;

$n$  – sorbāta molekulas un sorbēties spējīgākā komponenta ( $b$ ) laukumu attiecība.

Nevienādabīgas sorbenta virsmas gadījumā, kas sastāv no diskrētiem aktīviem centriem, ar kuriem sorbāta molekulas veido asociātus, Sočevinskis piedāvāja šādu vienādojumu [85]:

$$\log k = a - n' \cdot \log N_b, \quad (1.9)$$

kur  $n'$  – sorbāta aktīvo centru skaits, kas piedalās adsorbcijas centra veidošanā.

No vienādojumiem (1.8) un (1.9) redzams, ka starpība starp Snaidera un Sočevinska modeļiem ir fizikālās jēgas atšķirībā starp koeficientiem  $n$  un  $n'$ . Tomēr var teikt, ka abi koeficienti raksturo molekulu skaitu kustīgajā fāzē, ko izspiedusi viena sorbāta molekula. Vienādojumos (1.8 un 1.9) tiek pieņemts, ka modifikatora saturs nekustīgajā fāzē ir nemainīgs, mainoties tā saturam kustīgajā fāzē. Šāds pieņēmums ir spēkā tikai modifikatoriem ar augstu adsorbcijas spēju un pietiekoši augstu koncentrāciju, atbilstoši adsorbcijas Gibbsa enerģijas maksimumam. Tādēļ atkāpes no vienādojumu linearitātes

mēdz novērot, lietojot modifikatorus ar vāju eluēšanas spēju un zemu tā saturu kustīgajā fāzē.

Savukārt apgrieztās fāzes apstākļos  $\log k$  vērtība lineāri samazinās, pieaugot organiskā modifikatora koncentrācijai kustīgajā fāzē,  $N$  [44]:

$$\log k = a - n \cdot N_b \quad (1.10)$$

Autori [86], apstrādājot lielu eksperimentālo datu masīvu, parādīja, ka starp Sočevinska vienādojuma parametriem  $a$  un  $n$  veidojas lineāra korelācija:

$$n = (\lg N_{b_0})a + R_{M_0}, \quad (1.11)$$

kur  $n$  – molekulu skaits kustīgajā fāzē, ko izspiedusi viena sorbāta molekula;  
 $\lg N_{b_0}$ , un  $R_{M_0}$  – parametri dažādiem savienojumiem atbilstošo taisnes vienādojumu krustpunktiem.

No minētās sakarības (1.11) seko vienādojumi:

$$R_M = R_{M_0} + a(\lg N_{2_0} - \lg N_{b_0}); \quad (1.12)$$

$$a = (R_{M\Phi} - R_{M_0}) / (\lg N_{2_0} - \lg N_{2\Phi}), \quad (1.13)$$

kur  $N_{2\Phi}$  un  $R_{M\Phi}$  – raksturo kādu fiksētu divkomponentu kustīgās fāzes sastāvu un atbilstošās  $R_M$  vērtības

$N_{2_0}$  – parametrs dažādiem savienojumiem atbilstošo taisnes vienādojumu krustpunktiem.

Vienādojumi iegūti aktīvo komponentu molārajām koncentrācijām kustīgajā fāzē, turklāt vienādojuma izskats nemainās, pārejot uz ērtāk lietojamām tilpuma vai mola daļām. Pētījuma autori parāda, ka vienādojums izpildās dažādu savienojumu, piemēram, benzola, toluola, nitrobenzola, acetofenona un benzilspirta gadījumos. Šāda sakarība ļauj vienādojumu izmantot savienojumu izdalīšanas prognozēšanai apgrieztās fāzes hromatogrāfijā.

Savukārt, veicot barbiturātu, morfīnu analogu, polāro aromātisko heterociklu analīzes, iegūta empīriskā funkcija  $f(n_f) = -4\sqrt{n_f}$ , no tās izveidojot vienkāršu

hidrofobitātes kritērija aprēķina formulu [87].

Piedāvātās sakarības savienojumu izdalīšanas prognozēšanai bieži ir nepiemērotas – aprēķinātie lielumi neatbilst eksperimentālajiem un vāji korelē, tādēļ Levins [88] piedāvāja Sočevinska vienādojumā iekļaut otru komponentu – ūdeni, kas atbilstoši hromatogrāfijas konkurences mehānismam iedarbojas ar silanolgrupām. Vispārīgā gadījumā, brīvi izvēloties aktīvo komponentu daudzumu, vienādojums iegūst sekojošu formu:

$$\lg k = a + \sum_{i=1}^n b_i \lg c_i, \quad (1.14)$$

kur  $k$  – izdalīšanas faktors;

$c_i$  – kustīgās fāzes  $i$  komponenta koncentrācija;

$a, b, c$  – parametri.

Palielinot polārā modifikatora saturu kustīgajā fāzē, adsorbcijas mehānisms pāriet konkurences mehānismā. Tādēļ TF AEŠH novērojams, ka starp izdalīšanas faktoru un eluentu sastāvu veidojas nelineāra sakarība. Jo lielāka atšķirība modifikatora un tā veidotā šķīduma polaritātē, jo būtiskāks ir eluējošās spējas neaditivitātes efekts. Ar nelielu polārā modifikatora palielināšanu – kustīgās fāzes eluējošā spēja strauji pieaug [70].

Jaukts hromatogrāfiskā procesa konkurences – adsorbcijas mehānisms realizēts, lai analizētu bāziskas dabas savienojumus TF apstākļos. Eluēšanās spēja samazināta ar heksānu – izopropanola/etilēnglikola/heksāna sistēmā [89].

Vairāki pētījumi veikti, pamatojoties uz Lokes [90] izvirzīto ideju, kas pieņem, ka nekustīgās fāzes ieguldījums savienojumu izdalīšanai ir ievērojami mazāks par kustīgās fāzes ieguldījumu. Pieņēmums līdzinās Snaidera [84] izvirzītajam modelim tiešās fāzes hromatogrāfijā, kurā enerģiju, sorbātam pārejot no kustīgās uz nekustīgo fāzi, galvenokārt sniedz polāras dabas mijiedarbības uz stacionārās fāzes virsmas. Mijiedarbības kustīgajā fāzē tiek uzskatītas par nepolārām, un nepolārās dabas mijiedarbības kompensē viena otru:

$$[E_{(S-X)}^{NP} - E_{(M-S)}^{NP}] - [E_{(M-X)}^{NP} - E_{(M-M)}^{NP}] \approx 0, \quad (1.15)$$

kur  $E_{(S-X)}, E_{(M-S)}, E_{(M-X)}, E_{(M-M)}$  – stacionārās fāzes – šķīduma, mobilās fāzes – stacionārās fāzes, mobilās fāzes – šķīduma un mobilās fāzes – mobilās fāzes mijiedarbības;

$NP$  indekss norāda uz nepolāras dabas mijiedarbībām.

Ja pieņem, ka AEŠH mijiedarbību var ierosināt tikai nepolāras dabas spēki, tad

enerģijas izmaiņas  $\Delta E$  ir vienādas ar 1 mola sorbāta pāreju no mobilās uz stacionāro fāzi:

$$-\Delta E = E_{(M-M)}^P - E_{(M-X)}^P. \quad (1.16)$$

Vienādojums līdzinās Snaidera pamatvienādojumam TF AEŠH, kur polārās mijiedarbības aplūkotas tikai stacionārajā fāzē. Turklāt vienādojums pilnībā saskan ar izpratni par solvafobajām mijiedarbībām jeb hidrofobo efektu noteicošo lomu AF AEŠH. Tas norāda, ka savienojumu izdalīšanos nosaka kustīgās fāzes mijiedarbība ( $E_{(M-M)}^P$ ), kas tieši saistīta ar šķīdinātāju molekulu kohēzijas enerģiju, kas nepieciešama, lai izkārtotu šķīdināmā savienojuma molekulas savā tilpumā. Izšķīdinātā savienojuma savstarpējo mijiedarbību kustīgajā fāzē raksturo enerģija  $E_{(M-X)}^P$ . Mazas enerģijas izmaiņas liecina par šķīdinātāju augstāku saderību ar izšķīdināto savienojumu. No termodinamikas viedokļa, vienādojums neietver specifiskās mijiedarbības savienojumu izdalīšanai.

AF AEŠH lietojot ūdeni saturošu kustīgo fāzi, jāsaskaras ar iespējamu dipola–dipola, ūdenražā saišu veidošanās un dispersijas spēku ietekmi. Katra no mijiedarbībām var būt neatkarīga un darboties kā nepolārajā (ir nenoteikta un vienāda visām organiskajām molekulām), tā polārajā daļā (saistīta ar polārām jeb polarizējamām funkcionālajām grupām). Mijiedarbības enerģija starp molekulām ir saistīta ar lādiņa sadalījumu starp tām un specifiskos gadījumos ir proporcionāla lādiņam. Diemžēl dipolmoments vai dielektriskā caurlaidība ir nepietiekoši mijiedarbību raksturotāji. Tas nozīmē, ka jānovērtē lādiņa sadalījums mijiedarbības brīdī, pie kam dotajai molekulai tas atkarīgs no citu molekulu dabas. Problēmas risināšanai noderīgs būtu Snaidera [91] polaritātes indekss, bet tas nav izmantojams ūdeni saturošās sistēmās.

Risinājums gūts Janderas un viņa līdzstrādnieku darbos [92, 93], ieviešot polaritātes indeksu  $I$ , kas polārās mijiedarbības starp divām molekulām ( $A, B$ ) izsaka ar vienādību:

$$\Delta E_{A,B}^P = C_A I_A \cdot C_B I_B, \quad (1.17)$$

kur  $\Delta E$  – mijiedarbības enerģijas absolūtais pieaugums;

$I_A, I_B$  – molekulu polaritātes indeksi;

$C$  – koeficients.

Izšķīdinātie savienojumi raksturojas ar atšķirīgām īpašībām, un atšķirības starp dažādām vielu klasēm atspoguļo koeficients  $C$ .

Šķīdinātāja viena mola tilpuma  $V_X$  pāreju no kustīgās uz stacionāro fāzi, raksturo

brīvās enerģijas izmaiņas  $\Delta G$ :

$$\Delta G = -(C_M^2 I_M^2 - C_M C_X I_M I_X) V_X, \quad (1.18)$$

kur  $\Delta G$  – Gibbsa enerģijas absolūtais pieaugums;

$I_M, I_X$  – izšķīdināto savienojumu un kustīgās fāzes polaritātes indeksi;

$C_M, C_X$  – lielumi, kas raksturo izšķīdinātā savienojuma un kustīgās fāzes molekulu spēju pakļauties savstarpējai mijiedarbībai ar funkcionālo grupu starpniecību;

$V_X$  – organiskā modifikatora mola tilpums.

Analoģiski Snaidera indeksam, polaritāti binārās kustīgās fāzes sistēmās izsaka ar vienādojumu:

$$I_M = (1 - X) I_{H_2O} + X I_{ORG}, \quad (1.19)$$

kur  $I_M$  – izšķīdinātā savienojuma polaritātes indekss;

$X$  – organiskā modifikatora tilpuma daļa;

$I_{H_2O}, I_{ORG}$  – ūdens un organiskā modifikatora polārās mijiedarbības indekss.

Ievietojot atrastos parametrus (1.18, 1.19) izteiksmē  $\log k = \log \phi - (\Delta G/2, 3RT)$ , izdalīšanas faktora logaritmiskā vērtība tiek izteikta ar sekojošu vienādojumu:

$$\log k = \log \phi + \frac{V_X I_{H_2O} C_M}{2,3RT} [C_M I_{H_2O} - C_X I_X] - \frac{V_X C_M}{2,3RT} [2 I_{H_2O} C_M - I_X C_X] [I_{H_2O} - I_{ORG}] X + \frac{V_X C_M^2}{2,3RT} [I_{H_2O} - I_{ORG}]^2 X^2 = a - nX + dX^2, \quad (1.20)$$

kur  $k$  – izdalīšanas faktors;

$\phi$  – tilpuma attiecība starp kustīgo un nekustīgo fāzēm;

$R$  – gāzu universālā konstante;

$T$  – temperatūra.

Vienādojums parāda kvadrātisku likumsakarību starp  $\log k$  un kustīgās fāzes sastāvu. Līdzīgs risinājums piedāvāts homologu raksturošanai [94]. Homologiem molārais tilpums  $V_x$  un mijiedarbības indekss  $I$  palielinās ar ogļūdeņražu virknes pagarināšanos,  $n_c$ :

$$V_x = V_{0x} + \Delta V_x n_c, \quad (1.21)$$

$$I_x = I_{ox} + \Delta I_x n_c. \quad (1.22)$$

Ņemot vērā minētās izmaiņas, log  $k$  un homologu rindas sakarības meklējumiem iegūts vienādojums:

$$\begin{aligned} \log k = \log \phi + \frac{V_{0x} I_{H_2O} c_M}{2,3RT} (c_M I_{H_2O} - c_x I_{0x}) - \frac{V_{0x} c_M}{2,3RT} (2c_M I_{H_2O} - c_x I_{0x}) (I_{H_2O} - I_{ORG}) X + \\ \frac{V_{0x} c_M^2}{2,3RT} (I_{H_2O} - I_{ORG})^2 X^2 + \left( \frac{c_M I_{H_2O}}{2,3RT} [(c_M I_{H_2O} - c_x I_{0x}) \Delta V_x - c_x \Delta I_x V_{0x}] - \right. \\ \left. \frac{c_M (I_{H_2O} - I_{ORG})}{2,3RT} [(2c_M I_{H_2O} - c_x I_{0x}) \Delta V_x - c_x \Delta I_x V_{0x}] X + \frac{c_M^2 \Delta V_x}{2,3RT} (I_{H_2O} - I_{ORG})^2 X^2 \right) n_c = \\ \beta_0 - \beta_1 X + \beta_2 X^2 + (\alpha_0 - \alpha_1 X + \alpha_2 X^2) n_c. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Ar vienādojuma palīdzību iespējams paredzēt dažādu homologu (alifātisko amīnu, alifātisko spirtu)  $k$  vērtības 40–50% metanola, acetonitrila vai 1,4-dioksāna ūdens šķīdumos, eksperimentāli nosakot tikai vienu homologa  $k$  vērtību.

Lineāru sakarību starp apgrieztu izdalīšanas faktora vērtību un modifikatora saturu kustīgajā fāzē pirmais pielietoja Skots [95]:

$$1/k = a + bN_m, \quad (1.24)$$

kur  $k$  – izdalīšanas faktors;

$N_m$  – modifikatora mola daļa kustīgajā fāzē;

$a$  un  $b$  – vienādojuma koeficienti.

Šī sakarība daudzos gadījumos labi apraksta apstākļus, kuros modifikatora koncentrācijas palielināšana kustīgajā fāzē kavē savienojumu izdalīšanos, pārklājot viendabīgā sorbenta aktīvos centrus ar modifikatora molekulām un tos bloķējot. Tas attiecas uz fenolu un benzoscābes atvasinājumiem TF ŠH un metilbenzoscābi AF ŠH [96].

Labvēlīgos apstākļos, pie kuriem nenotiek modifikatora molekulu adsorbēcija aizpildītajos virsmas apgabalos, virsma ir pilnīgi viendabīga un nenotiek asociātu veidošanās šķīdumā un uz virsmas. Ja sorbenta virsma pilnībā aizpildīta ar modifikatora monoslāni un dezaktivēta, jābūt spēkā sakarībai:

$$\frac{1}{k} = \frac{1 + (K_M - 1)N_m}{\Phi K_S}, \quad (1.25)$$

kur  $k$  – izdalīšanas faktors;

$K_M, K_S$  – modifikatora un sorbāta molekulu sorbcijas līdzsvara konstantes;

$N_m$  – modifikatora mola daļa kustīgajā fāzē;

$\Phi$  – tilpuma attiecība starp kustīgo un nekustīgo fāzēm.

Tomēr ir noskaidrots, ka ar modifikatoru pārklātā virsma saglabā spēju veidot starpmolekulāras mijiedarbības ar kustīgās fāzes komponentiem. Pie kam, izmainoties mijiedarbības spēkiem, var mainīties arī virsmas raksturs. Benzoscābju izdalīšanā ar TF ŠH, lietojot par kustīgo fāzi  $n$ -alkāna un polāras piedevas maisījumu, novērotas izdalīšanas mehānisma izmaiņas, pārejot no zemām uz augstākām polārās piedevas koncentrācijām [97]. Mazās polārās piedevas koncentrācijās (<1 tilp.%) adsorbāta molekulas mijiedarbojas ar silanolgrupām, kas nozīmē, ka savienojumu izdalīšanos vada ūdeņraža saišu tipa mijiedarbības. Turpinot polārās piedevas palielināšanu, silikagela virsma lielā mērā kļūst pārklāta ar modifikatora molekulām un izdalīšanos nosaka modificētā silikagela virsma.

Laņins [98 – 100] piedāvāja vienādojumu, kas ņēma vērā ne tikai molekulu asociāciju monomolekulārajā sorbcijas slānī, bet arī starpmolekulārās mijiedarbības kustīgajā fāzē, piemēram, modifikatora–modifikatora un sorbāta–sorbāta molekulu asociāciju.

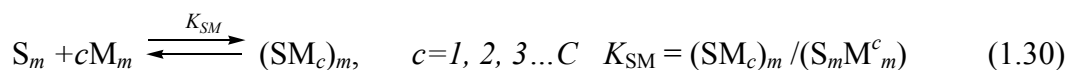
Aplūkojot adsorbciju kā kvaziķīmisku atgriezenisku apmaiņas reakciju, apstākļos, kad laukums, ko aizņem sorbāts (S), ūdens (L) un organiskais modifikators (M), ir vienāds, adsorbcijas līdzsvars sorbātam un modifikatoram izsakāms sekojoši:



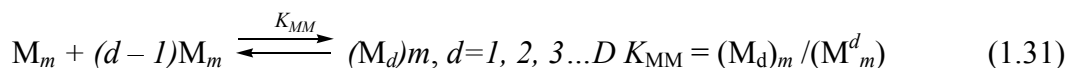
Molekulu  $S$  un  $M$  adsorbcija noris tikai sorbenta virsmas apgabalos, kas nav aizņemti ar šķīdinātāja molekulām  $L$ .



Kustīgajā fāzē noris arī sorbāta solvatācija ar modifikatora molekulām:



Vienlaikus notiek modifikatora molekulu asociācija kustīgajā fāzē:



No sastādītajiem kvaziķīmiskajiem līdzsvāriem savienojumu izdalīšanos AF un TF ŠH dažādos starpmolekulāro mijiedarbību gadījumos sorbāts/kustīgā fāze/nekustīgā fāze var aprakstīt ar vienādojumu:

$$\frac{1}{k} = \left( \frac{1}{\Phi K_S} \right) \cdot \left( 1 + K_{SM} \sum_{c=1}^C M_m^c \right) \cdot \left[ 1 + (K_M - 1)M_m - K_{SM} S_m \sum_{c=1}^C c M_m^c - K_{MM} \sum_{d=2}^D d M_m^d \right], \quad (1.32)$$

kur  $K_S$  – sorbāta molekulu sorbcijas kvaziķīmiskā līdzsvāra konstante;  
 $K_M$  – modifikatora sorbcijas līdzsvāra konstante;  
 $K_{SM}$  – sorbāta un modifikatora asociācijas līdzsvāra konstante šķīdumā;  
 $K_{MM}$  – modifikatora pašasociācijas līdzsvāra konstante;  
 $S_m, L, M_m$  – sorbāta, ūdens un modifikatora mola daļas kustīgajā fāzē;  
 $\Phi$  – tilpuma attiecība starp kustīgo un nekustīgo fāzēm.

Lai kvantitatīvi aprakstītu savienojumu izdalīšanas atkarību no kustīgā fāzes sastāva, nepieciešams atrast līdzsvāra konstantes  $K_S, K_{SM}, K_M, K_{MM}$  atbilstošajiem kvaziķīmiskajiem sorbcijas līdzsvāriem. Konstanšu aprēķināšanai var izmantot mazāko kvadrātu metodi.

Piedāvāto vienādojumu ieteikts izmantot hromatogrāfiskās sistēmas veidošanai, savienojumu hromatogrāfiskās izdalīšanas un izšķiršanas optimizēšanai, kā arī savienojumu identificēšanai.

Priekšstatu par to, ka absorbēto savienojumu var aplūkot kā īpašu līdzsvārā esošo fāzi ar ierobežotu tilpumu, kuru var raksturot ar entropiju, Gībsa enerģiju, entalpiju, un citām termodinamiskām stāvokļa funkcijām, savos pētījumos izmantoja un pilnveidoja autors [101].



Pie konstantas temperatūras, masas un līdzsvarā esošās sistēmas tilpuma, adsorbcijas procesa maksimālo darbu raksturo molārā Gibbsa enerģijas absolūtais pieaugums  $\Delta G$ . Ievadot adsorbenta daļiņu ( $\alpha$  fāze) šķīdumā ( $\beta$  fāze) notiek adsorbcijas process, kas ir saistīts ar sistēmas Gibbsa enerģijas izmaiņu:

$$\Delta G = -V\Delta p^\beta + \frac{1}{3}\Delta(\sigma S_a) + \sum_j \Delta(\sigma_j S_{aj}) + m\Delta\mu^\alpha + \sum_i m_i \Delta\mu_i^\beta, \quad (1.33)$$

kur  $\Delta G$  – Gibbsa enerģijas lieluma izmaiņa adsorbcijas rezultātā;

$V$  – sistēmas tilpums;

$p$  – spiediens sistēmā;

$\sigma$  – virsmas spraigums;

$\mu$  – ķīmiskais potenciāls;

$S$  – virsmas laukums;

$m$  – adsorbenta masa.

Vienādojuma (1.33) pirmais loceklis raksturo spiediena izmaiņu sistēmā ar noteiktu tilpumu. Ja adsorbcija notiek no šķīduma uz sorbenta virsmas, spiediena izmaiņa ir ļoti maza. Otrais izteiksmes loceklis raksturo virsmas spraiguma un virsmas laukuma izmaiņas, bet trešais – raksturo analogiskus efektus uz sistēmas citām virsmām, neieskaitot sorbentu. Vienādojuma (1.33) pēdējie divi locekļi raksturo adsorbenta un adsorbāta ķīmiskā potenciāla izmaiņas.

Tā kā adsorbcijas procesā uz cieta adsorbenta virsmas piedalās tikai virsējais adsorbenta molekulu slānis (ļoti mazs adsorbenta daudzums), tad var uzskatīt, ka adsorbenta izmantotais ķīmiskais potenciāls pirms adsorbcijas procesa neatšķiras no potenciāla pēc adsorbcijas procesa.

Virsmas spraiguma ieguldījums adsorbcijas procesā ir tik niecīgs, ka to var neievērot. Pie konstanta ārējā spiediena un konstantas temperatūras molārās Gibbsa enerģijas izmaiņa atrod pēc vienādojuma:

$$\Delta G = S_a \Delta\sigma + \sum_i m_i \Delta\mu_i^\beta. \quad (1.34)$$

Komponenta  $i$  ķīmisko potenciālu šķīdumā apraksta izteiksme:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln x_i f_i, \quad (1.35)$$

kur  $\mu$  – ķīmiskais potenciāls;  
 $x_i$  – komponenta  $i$  mola daļa šķīdumā;  
 $f_i$  – komponenta  $i$  aktivitātes koeficients.

Pārejot komponentam adsorbcijas fāzē ( $a$ ), tā ķīmisko potenciālu raksturo izteiksme:

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln y_i f_{ai}, \quad (1.36)$$

kur  $\mu_a$  – ķīmiskais potenciāls adsorbcijas fāzē;  
 $\mu_a^0$  – standartpotenciāls adsorbcijas fāzē;  
 $y_i$  – komponenta  $i$  koncentrācija adsorbcijas fāzē, kuru veido šķīduma komponenti;  
 $f_{ai}$  – komponenta  $i$  aktivitātes koeficients adsorbcijas fāzē;  
 $R$  – gāzu universālā konstante;  
 $T$  – temperatūra.

Tā kā līdzsvara apstākļos  $\Delta G = 0$ , komponenta  $i$  ķīmiskie potenciāli adsorbcijas fāzē un šķīdumā ir vienādi, tad vienādojumu (1.34) var pārveidot:

$$\Delta G = \mu_a^0 + RT \ln y_i f_{ai} - \mu_i^0 + RT \ln x_i f_i = 0. \quad (1.37)$$

Aizstājot ķīmisko standartpotenciālu starpību ar Gībsa standartenerģiju, iegūst:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(y_i f_{ai} / x_i f_i) = 0. \quad (1.38)$$

Tādējādi

$$-\Delta G^0 / RT = \ln(y_i f_{ai} / x_i f_i) = \ln K_i. \quad (1.39)$$

Potencējot vienādojumu 1.39, iegūst:

$$(y_i f_{ai} / x_i f_i) = K_i = e^{-\Delta G^0 / RT}, \quad (1.40)$$

kur  $K_i$  – komponenta  $i$  sadalījuma konstante starp adsorbcijas fāzi un šķīdumu, iestājoties izotermiskam līdzsvaram;

$f_{ai}/f_i = \varphi_i$  raksturo sistēmas novirzi no standartstāvokļa, kurā  $f_i$  un  $f_{ai}$  ir vienādi ar 1.

Šim vienādojumam atbilst standartstāvoklis, kurā izšķīdinātā savienojuma molekulas savstarpēji neiedarbojas un to koncentrāciju izmaiņas abās fāzēs neietekmē šķīdinātāja īpašības. Var pārliecināties, ka izvēlētais standartstāvoklis realizējas pie bezgalīgi mazas izšķīdinātā savienojuma koncentrācijas adsorbcijas fāzē.

Savienojumu izdalīšanos ir ērti raksturot ar izdalīšanas faktoru, kas saistīts ar termodinamisko līdzsvara konstanti  $k = \Phi K$ , kur  $\Phi$  raksturo tilpuma attiecība starp kustīgo un nekustīgo fāzēm. Procesa brīvās enerģijas izmaiņas apraksta vienādojums:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -RT \ln(k/\Phi). \quad (1.41)$$

Pieņemot, ka eluents standartapstākļos ir bezgalīgā atšķaidījumā, parametru  $k = \Phi K$  ar brīvo Gibbsa standartenerģiju ( $\Delta G^{\circ}$ ), entalpiju ( $\Delta H^{\circ}$ ) un entropiju ( $\Delta S^{\circ}$ ), saista vienādojums [102]:

$$\ln k = -\Delta G^{\circ}/RT + \ln \Phi = -\Delta H^{\circ}/RT + \Delta S^{\circ}/R + \ln \Phi. \quad (1.42)$$

Ja diagramma  $\ln k$  atkarībā no  $1/T$  veido lineāru sakarību, tad procesa entalpija un entropija ir nemainīgas un izdalīšanas mehānisms ir invariants visā pētītajā temperatūru diapazonā [103]. Šādi var novērtēt  $\Delta H^{\circ}$  pēc taisnes slīpuma, bet  $\Delta S^{\circ}$  – pēc regresijas taisnes krustpunkta, ar nosacījuma, ka zināma skaitliskā vērtība tilpuma attiecībai starp kustīgo un nekustīgo fāzēm kolonnā.

Apgrieztās fāzes hromatogrāfijā, lietojot ūdeni saturošus eluentus, savienojumu izdalīšanos iespējams raksturot ar lineāru sakarību, ko veido entalpijas–entropijas līdzsvara efekts (EEE) [104-108]. Tas izpaužas kā lineāra sakarība starp brīvās enerģijas izmaiņu atkarībā no atbilstošām entalpijas izmaiņām pēc īpašībām līdzīgās fizikāli-ķīmiskās pārvērtībās. Ja šāda sakarība tiek ievērota, saistītie līdzsvara procesi vai ķīmiskās reakcijas ir izokinētiskas. Sakarība starp entalpiju un entropiju, mainoties eluenta struktūrai vai sastāvam, pārvēršas sekojošā izteiksmē:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G_{\beta}^{\circ} + \beta \Delta S^{\circ}, \quad (1.43)$$

kur  $\beta$  – līdzsvarošanās temperatūra;

$\Delta G_{\beta}^{\circ}$  – Gibbsa standartenerģijas absolūtais pieaugums temperatūrā  $\beta$ .

Savietojot 1.42 un 1.43 vienādojumus, iegūst kombinētu izteiksmi:

$$\ln k_T = -\Delta H^o/R [(1/T-1/\beta)] - \Delta G^o_{\beta}/R\beta + \ln \varphi, \quad (1.44)$$

kur  $k_T$  – izdalīšanas faktors temperatūrā T.

Analizējot četrreizvietotā amonija atvasinājumus, AF AEŠH izmatots klasiskais vienādojums, kas solvofobās teorijas ietvaros [109, 110] paplašināts, lai ievērotu atšķirīgos nehidrofobos ieguldījumus savienojumu izdalīšanā [111]:

$$\ln k = \frac{\Delta G^o_{nh}}{RT} + \frac{B\gamma}{RT} + \frac{N\gamma\Delta A}{RT} + \ln \frac{V_s}{V_m} + \text{konstante}, \quad (1.45)$$

kur  $\Delta A$  – hidrofobās virsmas samazinājums, piesaistoties sorbātam pie nekustīgās fāzes;

$\gamma$  – kustīgās fāzes virsmas spraigums;

$B$  – konstante, kas raksturo kustīgās fāzes īpašības;

$\Delta G_{nh}$  – atspoguļo nehidrofobo mijiedarbību ieguldījumu savienojumu izdalīšanā.

$\Delta G_{nh} = \Delta G^o_s + \Delta G^o_{e.m.} + \Delta G^o_{e.s.} + \Delta G^o_{SiOH}$ , kur:  $\Delta G^o_s$  – solvatācijas ieguldījums sorbāta izdalīšanā;  $\Delta G^o_{e.m.}$  – atspoguļo jonu pāru mijiedarbības ieguldījumu kustīgajā fāzē;  $\Delta G^o_{e.s.}$  – atspoguļo jonu pāru mijiedarbības ieguldījumu stacionārajā fāzē;  $\Delta G^o_{SiOH}$  – mijiedarbība starp sorbātu un brīvajām silanolgrupām stacionārajā fāzē.

Konstatēts, ka savienojumu izdalīšanos ar papildus lādiņu kontrolē  $\Delta G_{nh}$  lielums, raksturojot solvatācijas pakāpi atbilstošajā kustīgās fāzes sastāvā. Savukārt, hidrofobo efektu rezultātā ( $N\gamma\Delta A/RT$ ) savienojumu izdalīšanos ietekmē hidrofobie aizvietotāji. Ar augstu modifikatora koncentrāciju pozitīvā lādiņa solvatācija kļūst par faktoru, kas kavē savienojumu izdalīšanos.

Tikpat kā visas savienojumu fizikālās īpašības tā vai citādi ir saistītas ar starpmolekulārām iedarbībām, un šī saistība ir izsakāma ar daudziem parametriem. Pat savienojumu rindai ar viena veida mijiedarbības centriem novērojama vienlaicīgi vairāku parametru maiņa. Tādēļ adekvātu sakarību iegūšanu veicina pietiekoši liels iegūto datu masīvs, nodrošinot savienojumu grupēšanos sistemātiskās rindās un dodot iespēju noteikt, kādā mērā savienojumu uzbūve ietekmē izdalīšanos. Ar dažādu organisko savienojumu rindu salīdzinājumu, Galuško izstrādāja datorprogrammu savienojumu izdalīšanas prognozēšanai [112, 113]. Piedāvātais risinājums balstīts uz nelokalizētu komponentu adsorbcijas teoriju. Priekšstats par nelokalizētu komponentu adsorbciju no šķīduma,

pamatojas pieņēmumā, ka adsorbcijas spēku dispersais raksturs nosaka katra virsmas atoma dalību mijiedarbībā ar adsorbēto molekulu atomiem. Tādēļ saglabājas molekulu kustīgums adsorbcijas spēku darbības laukā un adsorbcijas fāzē, un tās uzvedas līdzīgi kā atbilstoša sastāva šķīdumā. Atšķirības novērojamas vienīgi mazākās difūzijas koeficienta vērtībās un savstarpējo mijiedarbību raksturā, kuras nosaka adsorbenta radītais lauks, orientējot tās uz fāžu robežvirsmas.

Pietiekoši labā tuvinājumā adsorbētā savienojuma molāro tilpumu, aprēķinot adsorbciju, vairumā gadījumu var aizstāt ar šī savienojuma molāro tilpumu šķidrā stāvoklī:

$$\ln k'_x = a\left(\sum_i V_i\right)^{2/3} + b\left(\sum_j \Delta G_{e.s.j,H_2O}\right) + c, \quad (1.46)$$

kur  $\Delta G_{e.s.j,H_2O}$  – Gibbsa enerģijas maiņa adsorbāta molekulu dipolsadarbē ar ūdeni;

$V_i$  – sorbāta un ūdens molekulu molārais tilpums;

$a$ ,  $b$  un  $c$  ir apgrieztās fāzes hromatogrāfiskie parametri.

Nekustīgo fāzi uzskata par kvazišķidrumu ar specifiskām īpašībām, piemēram, virsmas spraigumu  $\gamma_s$  un dielektrisko konstanti  $\epsilon_s$ . Turklāt savienojumu izdalīšanos nosaka molekulu atšķirīgās solvatācijas enerģijas kustīgajā un nekustīgajā fāzēs, kur pēdējās īpašības ir atkarīgas no kustīgās fāzes sastāva. Rezultātā, kustīgai fāzei saturot  $i$  komponentus un adsorbenta molekulas, noris adsorbcijas process ar sistēmas Gibbsa enerģijas izmaiņu:

$$\sum_j \Delta G_{e.s.j,H_2O} = \sum_i \Delta G_{e.s.i,H_2O} + \sum_f \Delta G_{e.s.f,H_2O}, \quad (1.47)$$

kur  $\Delta G_{e.s.f,H_2O}$  ir atsevišķo dipolu  $G_{e.s.H_2O}$  inkrementu ieguldījums, kas nebija iekļauti tilpuma fragmentos.

Jonogēniem savienojumiem sorbciju uz sorbentiem iespējams paaugstināt, pievienojot kustīgai fāzei pretjonu jonu pāri veidojoša reaģenta veidā. Hromatogrāfijas apstākļos jonu pāra veidošanos galvenokārt aplūko kā neorganisko – organisko un organisko – organisko jonu mijiedarbības rezultātu. Izveidotā adukta forma lielā mēra ir atkarīga no attāluma starp joniem šķīdumā.

Jonu pāra svarīga īpašība ir tā spēja pārvietoties no vides ar augstāku dielektrisko caurlaidību uz vidi ar zemāku. Pārvietošanās no vienas fāzes otrā ir atkarīga no jonu pāra

un ekstrahējošās fāzes dabas. Gadījumā ar neorganiskas vai organiskas dabas molekulām ar mazu molekulāro masu, jonu pāru veidošanās notiek uz fāžu robežvirsmas, kur dielektriskās konstantes vērtība ir zemāka nekā ūdens fāzē [114].

Jonu pāri  $A_nB_m$  veido anjons  $B^-$  no parauga vai šķīduma un pāra katjons  $A^+$ :



Savstarpējo pāreju raksturo sadalījuma konstante:

$$E_{A,B} = [A_n, B_m]_{org} / [A^{n+}]_{aq} \cdot [B^{m-}]_{aq}; \quad (1.49)$$

jeb,

$$E_{A,B}^* = C_{A,B\ org} / C_{A+aq} \cdot C_{B-aq}, \quad (1.50)$$

kur  $E_{A,B}$  – sadalījuma konstante.

Vienādojumos (1.49, 1.50) tiek pieņemts, ka jonu pāra veidošanās nenotiek ūdens fāzē. Lai varētu ievērot blakus reakcijas un blakus līdzsvaru, ievieš sadalījuma koeficienta  $D$  jēdzienu. Tā kā sadalījuma koeficients abās fāzēs ir stehiometrisks lielums, tad:

$$D_{A,B} = [A, B]_{org} / [B]_{aq} \quad (1.51)$$

vai

$$D_{A,B} = E_{A,B} \cdot [A^+]_a, \quad (1.52)$$

kur  $D_{A,B}$  – sadalījuma koeficients.

Nosacītās sadalījuma konstantes izmantošana  $E_{A,B}^*$  dod iespēju vienlaicīgi ņemt vērā vairākus blakus procesus. Tā saista stehiometrisko konstanti ar  $\alpha$  – koeficientu:

$$E_{A,B}^* = E_{A,B} \cdot \alpha_{A,B} \cdot \alpha_{A^+}^{-l} \cdot \alpha_{B^-}^{-l}, \quad (1.53)$$

kur koeficienta  $\alpha$  vērtības summējas no daudzām blakus reakcijām, tādām kā dimerizācija, jonu pāru disociācija organiskajā fāzē un citām.

Tādējādi, sadalījuma faktoru var izteikt:

$$D_{A,B} = E_{ab}^* \cdot C_{A+aq}. \quad (1.54)$$

Lai saistītu šos parametrus ar nosacītiem hromatogrāfijas apstākļiem, izdalīšanas faktors izteikts kā tieši proporcionāls lielums sadalījuma koeficientam  $K_i$  un kustīgās/nekustīgās fāzes tilpumu attiecībai  $V_s/V_m$ :

$$k_i = K_i \cdot (V_s/V_m) = (t_{Ri} - t_{R0})/t_{R0}, \quad (1.55)$$

kur  $V_m$  – brīvais tilpums,

$V_s$  – nekustīgās fāzes tilpums;

$t_{Ri}$  – analizējamā savienojuma izdalīšanas laiks;

$t_{R0}$  – kustīgās fāzes izdalīšanas laiks;

$i$  – atbilstošais jons.

Konkrētā jona izdalīšanas faktoru raksturo sakarība [115]:

$$k_B = V_s \cdot / (V_m \cdot E^*_{ab} \cdot C_{A+aq}), \quad (1.56)$$

kur  $k_B$  – anjona  $B^-$  izdalīšanas faktors.

Vienādojumi (1.49 – 1.56) ir izmantojami apgrieztās fāzes AEŠH apstākļos, kad parauga uzturēšanās jonu pāru veidā notiek kā pārejas rezultāts no kustīgās ūdens fāzes uz nekustīgo fāzi.

Izmantojot sistēmas ar jonu pārus veidojošiem reaģentiem, iegūtās savienojumu izdalīšanas faktoru vērtības atšķiras no tām, kas iegūtas bez minēto reaģenta izmantošanas. Šis novērojums izmantots sistēmas brīvās sorbcijas enerģijas izmaiņas  $\Delta(\Delta G)$  novērtēšanai jonu pāru un apgrieztās fāzes apstākļos [116]. Joslas tika noteiktas, lietojot *XK 1305* sistēmu ar kolonnu, kas ir pildīta ar sorbentu *Silasorb C18*. Par kustīgo fāzi tika izmantots fosfāta buferšķīdums, un nātrija dodecilsulfāts tika lietots kā jonu pāru veidojošais reaģents. Tika konstatēts, ka nātrija dodecilsulfāta klātbūtnē, pāreja *neprotonētā forma – jonu pāris* ir saistīta ar sorbcijas brīvās enerģijas izmaiņu  $\Delta(\Delta G)_{IP}$ , kas ir vairākas reizes lielāka par brīvās enerģijas izmaiņām pārejā *jonizētā forma – molekulārā forma* AF AEŠH apstākļos. Sorbcijas brīvās enerģijas izmaiņas vērtības aprēķinātas pēc izdalīšanas faktoru  $k_{pH=5,0}$  un  $k_{pH=2,1}$  attiecības.

Daudzkomponentu jonu apmaiņas sistēmām ir izstrādāta matemātiska teorija, kas ļauj veikt aprēķinus hromatogrāfijā, balstoties uz sorbcijas dinamiku ideālos apstākļos. Modeļi, kas veidoti ideāliem apstākļiem, neņem vērā difūzijas efektus sorbcijas vidē, piemēram, ekvivalento teorētisko šķīvju augstumu un citus parametrus.

Aprēķini balstās uz materiālās bilances un kinētiskajiem difūzijas procesu datorprogrammas risinājumiem. Līdzsvarus daudzkomponentu jonapmaiņas sistēmā var aprakstīt, balstoties uz virsmas kompleksu veidošanās teoriju (*Surface Complexation Theory (SCT)*) [117]. Atbilstoši šai teorijai, fiksētās jonītu grupas un pretjoni veido asociātus. Dažāda veida pretjoni lokalizējas individuālā sorbcijas slānī ar atbilstošu lādiņa blīvumu. Katrs slānis izvietojas noteiktā attālumā no virsmas. Šādas pieejas principiālas priekšrocības ir tās, ka daudzkomponentu sistēmas līdzsvara stāvokli iespējams aprakstīt, izmantojot parametru kopumu, kas iegūts binārās sistēmās.

Viena no svarīgākajām *SCT* modeļa īpašībām ir tā, ka tiek ņemta vērā hromatogrāfiskā procesa atkarība no sorbenta īpašībām un vides *pH*. Pie kam, ar teorijas palīdzību iespējams ievērot ķīmisko reakciju ietekmi ar sorbējošo komponentu dalību jonapmaiņas līdzsvarā. Pamatojoties uz teoriju par kompleksu veidošanos uz virsmas, izstrādātas virkne datorprogrammu, kas raksturo komponentu koncentrācijas sadalījumu ar sorbentu pildītā kolonnā un sorbcijas dinamiku daudzkomponentu sistēmās [118].

No literatūras apskata izriet, ka, lai ar izvēlēto metodi vai metožu apvienojumu varētu identificēt strukturāli līdzīgus savienojumus, to sorbcijas mērījumiem jābūt veiktiem dažādās sistēmās ar dažādu kustīgās un nekustīgās fāzes sastāvu. Tādējādi, saistības noskaidrošana starp sorbātu uzbūvi un hromatogrāfisko izturēšanos, radītu priekšnosacījumus virsmas aktīvo savienojumu analīzes apstākļu atrašanai. Sakarību meklējumi, starp izdalīšanas parametriem un fizikāli-ķīmiskajām īpašībām ir uzdevums, kas aktuāls ne tikai ārvalstu, bet arī pašmāju pētnieku lokā.



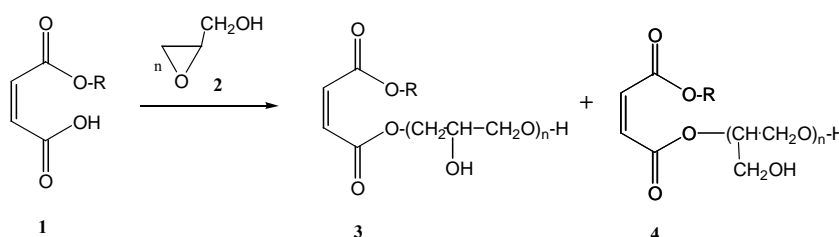
## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1 Eksperimenta metodika un aparatūra

#### 2.1.1. Savienojumi

Pētījumos izmantoti alkil(politrihidroksipropil)maleāti, maleīnskābes diamīdi, maleīnskābes diamīdi un amīdesteri ar četrreizvietotā amonija grupām.

**Alkil(politrihidroksipropil)maleāti.** Maleīnskābes diesteru maisījums iegūts oriģinālā sintēzē, maleīnskābes hemiestera un glicidola sakausēšanas reakcijā, inertā atmosfērā un bez šķīdinātāju izmantošanas. Sintēze veikta pēc sekojošas metodes: 6,8 g (0,02 mol) maleīnskābes heksadecilpusestera izkausē  $102\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pievieno 4,1 g (0,06 mol) glicidola, un maisot silda 24 st. slāpekļa atmosfērā. Tad pievieno 50 mL acetonitrila un karsē līdz homogēna šķīduma iegūšanai. Pēc tam šķīdumu atdzesē un iztur 6 st. Nogulsnes atdala un žāvē. Produkta (maisījuma) kušanas temperatūra  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Iegūto kompozīciju veido savienojumi ar hidrofobu aizvietotāju *R* un atšķirīgu hidrofilo daļu – 2,3-dihidroksipropil grupu vai poli(2-hidroksipropiloksi) grupām (**3**) un 1,3-dihidroksiprop-2-il grupu vai poli(1-hidroksimetiletiloksi) grupām (**4**) (skat. 2.1. att.)



2.1. att. Alkil(politrihidroksipropil)maleātu (**3,4**) veidošanās un to struktūrformulas.  $R = C_{12}H_{25}$ ;  $R = C_{16}H_{33}$ ;  $R = C_{18}H_{37}$ ;  $n = 1-4$ .

Pārējos maleīnskābes diesteru homologus iegūst līdzīgi, pēc minētā apraksta.

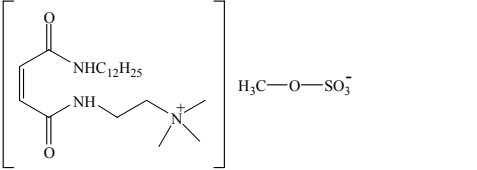
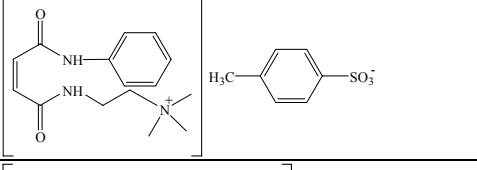
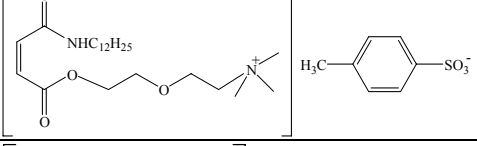
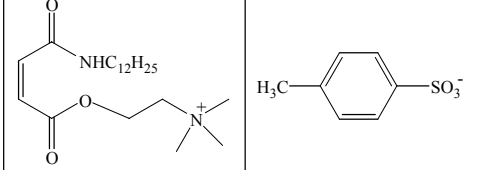
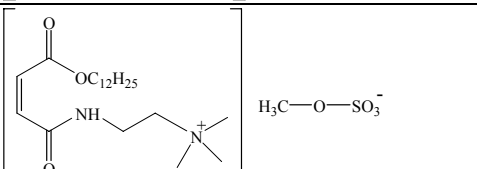
**Sililatvasinājumu veidošana.** Analīzēm GH/MSD apstākļos alkil(politrihidroksipropil)maleāti tika iegūti sililatvasinājumu formā. Sililēšana veikta ar šādu metodi: apmēram 0,1 mg atbilstoša oligomēra pārnes 8 mL aizvākojamā mēģenē un izšķīdina 2 mL bezūdens heksānā, kas diennakti izturēts virs dehidratēta silikagela. Šķīdumam pievieno 200  $\mu\text{L}$  N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamīda (BSTFA). Trauku noslēdz un 30 min izturt  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai, 1  $\mu\text{L}$  parauga ievada GH inžektorā.

**Maleīnskābes diamīdi, maleīnskābes diamīdi un amīdesteri ar četrizvietotā amonija grupām** sintezēti LU Ķīmijas fakultātē atbilstoši metodikai [119 - 121], un to uzbūve apstiprināta ar  $^1H$  KMR un IS spektriem. Savienojumu struktūrformulas un sistemātiskie nosaukumi apkopoti 2.1. tabulā.

2.1. tabula

*Pētīto maleīnskābes diamīdu, maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četrizvietotā amonija grupām struktūrformulas un sistemātiskie nosaukumi*

Apzīmējums	Struktūrformula	Nosaukums
5		cis- <i>N</i> -dodecil- <i>N'</i> -(2-hidroksietil)butēndiamīds
6		cis- <i>N</i> -dodecil- <i>N'</i> -[2-(2'-hidroksietoksi)etil]butēndiamīds
7		cis- <i>N</i> -dodecil- <i>N'</i> -(2-metoksietil)butēndiamīds
8		cis- <i>N</i> -dodecil- <i>N'</i> -(2-hidroksimetil-1,3-dihidroksiprop-2-il)butēndiamīds
9		cis- <i>N</i> -benzil- <i>N'</i> -dodecilbutēndiamīds
10		cis- <i>N</i> -(4-hlorfenil)- <i>N'</i> -(2-hidroksietil)butēndiamīds
11		cis- <i>N</i> -(2-hidroksietil)- <i>N'</i> -(1-metilpropil)butēndiamīds
12		Maleīnskābes <i>N'</i> -dodecil-[2-( <i>N''</i> , <i>N''</i> , <i>N''</i> -trimetilamonio)etil]diamīda 4-metilbenzolsulfonāts

Apzīmējums	Struktūrformula	Nosaukums
12a		Maleīnskābes <i>N'</i> -dodecil-[2-( <i>N''</i> , <i>N''</i> , <i>N''</i> -trimetilamonio)etil] <i>N''</i> -maleamāta metilsulfāts
13		Maleīnskābes <i>N'</i> -benzil-[2-( <i>N''</i> , <i>N''</i> , <i>N''</i> -trimetilamonio)etil]diamīda 4-metilbenzolsulfonāts
14		{2-[2'-( <i>N</i> , <i>N</i> , <i>N</i> -trimetilamonio)etoksi]etil}- <i>N'</i> -dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāts
15		[2-( <i>N</i> , <i>N</i> , <i>N</i> -trimetilamonio)etil]- <i>N'</i> -dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāts
16		Dodecil- <i>N</i> -[2-( <i>N'</i> , <i>N'</i> , <i>N'</i> -trimetilamonio)etil]maleamāta metilsulfāts

### 2.1.2. Izmantotās iekārtas, aparatūra un reģenti

**AEŠH apstākļos** analīzes veiktas ar vairākām šķidrums hromatogrāfijas iekārtām (2.2. tab.). Iekārtu komplektācijā ietilpa kustīgās fāzes padeves sūkņi un maisītājs, rokvadības vai automātiskās paraugu ievadīšanas ierīces ar dozējošo cilpu un elektroniskā datu apstrādes sistēma. Savienojumu joslām atbilstošais signāls noteikts ar UV absorbcijas detektoru ( $\lambda = 254,0 \pm 0,1 \text{ nm}$ ).

Paraugu šķīdumi un kustīgā fāze degazēti (10 min), lietojot ultraskaņas iekārtu *Bandelin SONOREX RK 156*, kas nepieciešams nemainīga spiediena un plūsmas ātruma nodrošināšanai. Paraugi filtrēti ar firmas *Roth* membrānfiltriem (diametrs 25 mm, poru izmērs 0,2  $\mu\text{m}$ ). Ievadīšana veikta ar *Hamilton – Bonaduz* (50  $\mu\text{L}$ ) mikrošļirci.

## 2.2. tabula

*AEŠH iekārtas, to konfigurācija un darba parametri*

<i>Beckman SYSTEM GOLD</i>	
Darba parametri	Konfigurācija
Kustīgās fāzes padeves sistēma:	Programmable <i>Solvent Module 126, 123</i> un maisītājs
Paraugu ievade:	Rokvadības sistēma <i>Rheodyne 7125</i> (100 $\mu\text{m}$ )
Detektors:	<i>LDC/Milton Roy Spectro Monitor D</i>
Viļņu garums:	254 nm
Termostats:	20 °C $\pm$ 1 °C
Datu savākšana:	<i>Beckman Interface Module 406</i>
Datu apstrāde:	PC Software <i>System Gold Class VP</i> (5.2 versija)
<i>Yanaco System 1000</i>	
Kustīgās fāzes padeves sistēma:	<i>PN – 101</i>
Paraugu ievade:	Rokvadības sistēma <i>Rheodyne 7125</i> (100 $\mu\text{m}$ )
Detektors:	<i>UV – 123</i>
Viļņu garums:	254 nm
Termostats:	20 °C $\pm$ 1 °C
Datu savākšana:	Pašrakstītājs <i>YR – 201</i>
Datu apstrāde:	<i>Yanaco Integrator System 1000</i>
<i>Shimadzu LC-10</i>	
Kustīgās fāzes padeves sistēma:	<i>LC-10 Atvp</i>
Paraugu ievade:	Automātiska, <i>SIL-10 Avp</i>
Detektors:	UV/redzamās gaismas diožu matricas, <i>SPDM10Avp</i>
Viļņu garums:	254 nm
Termostats:	20 °C $\pm$ 1 °C, <i>CTO-10Avp</i>
Datu savākšana:	<i>SCL-10 Avp</i>
Datu apstrāde:	<i>Class VP</i> (5.2 versija)

## 2.3. tabula

*GH-MSD iekārta, tās konfigurācija un darba parametri*

Darba parametri	Konfigurācija
Gāzu hromatogrāfs:	<i>HP 5890 A Series II</i>
Nesējgāze:	Hēlijs 99,9999%, 1mL/min (37 cm/s)
Kapilārā kolonna:	<i>DB-5MS, 30 m <math>\times</math> 0,25 mm</i>
Inžektors:	<i>PTV: KAS 3, Spiltl/splitless-Injektion</i>
Parauga tilpums:	1,0 $\mu\text{m}$
Plūsmas dalījums:	1/30
Temperatūras programma:	60 – 310 °C ar ātrumu 10°C/min; 310 °C, 10 min
Detektora un inžektora temperatūra:	290 °C
Masspektrometrs:	<i>HP 5970 B</i>
Jonizācija:	ET (elektronu triecienu), 70 eV
Datu savākšana:	<i>HP 7958 D, HP 9000(300), HP 9153 A</i>
Datu apstrāde:	<i>HP 599 70C MS ChemStation, HP MC ChemStation Software</i> (3.2 versija)

**GH/MSD analizēm** izmantots "Hewlett-Pacard 5890" gāzu hromatogrāfs saslēgumā ar kvadrapolu tipa masselektīvo detektoru "Hewlett-Pacard 5970" (2.3. tab.). Analīzēm izmantota *DB-5MS* kapilārā kolonna. Analīzes veiktas programmētas temperatūras režīmā. Jonizācija veikta ar elektronu triecienu.

#### **Palīgīdzekļi.**

- Analītiskie svāri: *Precisa XB220A*, (precizitāte  $\pm 0,0001\text{g}$ );
- pH metrs: *Digital Instrument PH – 201*, (precizitāte  $\pm 0,07$ );
- UV spektrofotometrs: *UVIKON-930*.

#### **Reāģenti.**

- Acetonitrils:  $\text{CH}_3\text{CN}$ , hromatogrāfiski tīrs, *Chromasolv, Sigma-Aldrich*;
- benzols:  $\text{C}_6\text{H}_6$ , hromatogrāfiski tīrs, *Chromasolv, Sigma-Aldrich*;
- citronskābe:  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , *Peaxum*;
- dietilēteris:  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ , an. tīrs, *Standard* (pārdestilēts).
- etilacetāts:  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , hromatogrāfiski tīrs, *Chromasolv, Sigma-Aldrich*
- fosforskābe:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , *Peaxum*;
- n-heksāns:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ , hromatogrāfiski tīrs, *Chromasolv, Sigma-Aldrich*
- kālija dihidrogenfosfāts:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , an. tīrs, *Peaxum*;
- kālija hidroksīds;  $\text{KOH}$ , *Peaxum*;
- kālija nitrāts:  $\text{KNO}_3$ , an. tīrs, *Peaxum*;
- metanols:  $\text{CH}_3\text{OH}$ , hromatogrāfiski tīrs (super gradient), *Lab-Scan, Analytical Science*;
- nātrija citrāts:  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , an. tīrs, *Peaxum*;
- nātrija dihidrogenfosfāts:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , an. tīrs, *Peaxum*;
- nātrija formiāts:  $\text{HCOONa}$ , an. tīrs, *Peaxum*;
- nātrija heksānsulfonāts:  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{Na}$ , < 98%, *Sigma – Aldrich*.
- nātrija hidroksīds:  $\text{NaOH}$ , *Peaxum*;
- skudrskābe:  $\text{HCOOH}$ , an. tīrs, *Peaxum*;
- tetrahidrofurāns:  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , hromatogrāfiski tīrs, *Petrochem*;
- 2-propanols:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ , tīrs, >99,7%, *Enola*;
- ūdens: dejonizēts ar *Milli-Q* iekārtu.

### 2.1.3. Hromatogrāfisko mērījumu apstākļi

Savienojumi analizēti izmantojot silikagelu, oktadecilsilikagelu un karboksigrupas saturošus sorbentus un tiem piemērotus kustīgās fāzes sastāvus. Ievadāmā parauga tilpums 5 – 30  $\mu\text{L}$ , ja šķīduma koncentrācija 0,1 – 1,0 masas %.

2.4. tabula

Izmantoto sorbentu un kolonnu raksturojums

Apzīmējums	Kolonna	Sorbents	Kolonnas izmēri, mm	Sorbenta diametrs, $\mu\text{m}$	AEŠH iekārta
I	Zorbax SB-C18	Oktadecilsilikagels	150 × 4,6	5	Beckman SYSTEM GOLD
II	Nucleosil 100-5 C18	Oktadecilsilikagels	150 × 4,6	5	Shimadzu LC-10
III	Nova-Pack C18	Oktadecilsilikagels	150 × 4,6	5	Yanaco System 1000
IV	Waters Symmetry C <sub>18</sub>	Oktadecilsilikagels	150 × 3,9	5	Beckman SYSTEM GOLD
V	Zorbax RX-SIL	Silikagels	150 × 4,6	5	Beckman SYSTEM GOLD
VI	CM300	Karboksilsilikagels	100 × 4,6	6	Beckman SYSTEM GOLD

**Alkil(politrihidroksipropil)maleātu** (2.1. att.) analīzēm AEŠH izmantoti tiešās V un apgrieztās fāzes I sorbenti (2.4. tab.). Analīzes apstākļi TF hromatogrāfijā norādīti 2.5. tabulā. Analīzes apgrieztās fāzes apstākļos veiktas, par kustīgās fāzes modifikatoru izmantojot metanola un tā 5 – 15 % ūdens šķīdumus, izokrātiskā režīmā, kolonnu 1 st. stabilizējot ar kustīgo fāzi. Tiešās fāzes apstākļos kolonna stabilizēta 1 st. ar 2-propanolu, tad 2 st. ar 2-propanola/n-heksāna/dietilētera šķīdumu (5/35/60). Paralēlie mērījumi veikti 30 min pēc katra gradienta cikla. Kustīgās fāzes ātrums 1,0 mL/min. Maksimālās kļūdas lielums (2.4) izdalīšanas faktoriem tiešās un apgrieztās fāzes apstākļos nepārsniedz 0,5. Kustīgās fāzes izdalīšanas laika  $t_0$  noteikšanai apgrieztās fāzes apstākļos izmantots KNO<sub>3</sub> šķīdums, bet tiešās fāzes sistēmām – benzols.

**Maleīnskābes diamīdu 5 – 11** (2.1. tab.) analīzēm apgrieztās fāzes hromatogrāfijas

apstākļos izmantoti **I-IV** sorbenti (2.4. tab.). Analīzes apstākļi AF hromatogrāfijā norādīti 2.5. tab. Analīzes veiktas izokrātiskā kustīgās fāzes sastāva režīmā. Maksimālās kļūdas lielums (2.4) izdalīšanas faktoriem nepārsniedz 0,5. Kustīgās fāzes izdalīšanas laika  $t_0$  noteikšanai apgrieztās fāzes apstākļos izmantots  $\text{KNO}_3$  šķīdums.

2.5. tabula

*Pētīto hromatogrāfisko sistēmu eluentu raksturojums*

Kolonnas apzīmējuma nr.	Kustīgās fāzes sastāvs, tilp. %	Plūsmas ātrums, mL/min																				
<b>Apgrieztās fāzes apstākļi</b>																						
<b>I</b>	40% – 90% $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$	1,0																				
<b>II</b>	50% – 90% $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 40% – 90% $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 60% – 90% $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$	1,0																				
<b>III</b>	50% – 90% $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	0,5																				
<b>IV</b>	70% – 95% $\text{CH}_3\text{OH}/0,01\text{ M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ $\text{pH} = 2,1$ un $5,5$	1,0																				
<b>Tiešās fāzes apstākļi</b>																						
<b>V</b>	<table border="1"> <thead> <tr> <th><math>t</math> (min)</th> <th>2-propanols</th> <th>n-heksāns</th> <th>dietilēteris</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0-1</td> <td>5</td> <td>35</td> <td>60</td> </tr> <tr> <td>1-30</td> <td>28</td> <td>10</td> <td>62</td> </tr> <tr> <td>30-40</td> <td>40</td> <td>0</td> <td>60</td> </tr> <tr> <td>40-50</td> <td>5</td> <td>35</td> <td>60</td> </tr> </tbody> </table>	$t$ (min)	2-propanols	n-heksāns	dietilēteris	0-1	5	35	60	1-30	28	10	62	30-40	40	0	60	40-50	5	35	60	1,0
	$t$ (min)	2-propanols	n-heksāns	dietilēteris																		
	0-1	5	35	60																		
	1-30	28	10	62																		
	30-40	40	0	60																		
40-50	5	35	60																			
<b>Apgrieztās fāzes hromatogrāfija jonu pāru apstākļos</b>																						
<b>IV</b>	70% – 95% $\text{CH}_3\text{OH}/0,01\text{ M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/10\text{ mM C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{Na}$ $\text{pH} = 2,1 - 5,5$	1,0																				
<b>Jonapmaiņas apstākļi</b>																						
<b>VI</b>	5% – 15% $\text{CH}_3\text{CN}/10\text{ mM Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ $\text{pH} = 3,5 - 5,5$ 10% $\text{CH}_3\text{CN}/10\text{ mM NaH}_2\text{PO}_4$ $\text{pH} = 4,0$ 10% $\text{CH}_3\text{CN}/5\text{ mM HCOONa}$ $\text{pH} = 4,0$	0,5																				
<b>Apgrieztās fāzes hromatogrāfija, izmantojot jonogēnas kustīgās fāzes</b>																						
<b>I</b>	70% – 95% $\text{CH}_3\text{OH}/10\text{ mM KH}_2\text{PO}_4$ $\text{pH} = 3,5 - 8,1$	1,0																				

**Maleīnskābes diamīdi un amīdesteri ar četraizvietotā amonija grupām 11 – 16** (2.1. tab.) analizēti jonu apmaiņas hromatogrāfijā, apgrieztās fāzes hromatogrāfijā jonu pāru apstākļos un izmantojot jonogēnas kustīgās fāzes (2.5. tab.), lietojot atbilstoši **VI**, **IV** un **I** sorbentus. Kustīgās fāzes pH ieregulēts, pievienojot 1 M citronskābes, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH, KOH šķīdumus atbilstoši veidotā buferšķīduma sastāvam. Visos gadījumos, kolonnas stabilizācijas laiks – 1 st. Analīzes veiktas izokrātiskā kustīgās fāzes sastāva režīmā. Maksimālās kļūdas lielums (2.4) izdalīšanas faktoriem jonu apmaiņas hromatogrāfijā un apgrieztās fāzes hromatogrāfijā jonu pāru apstākļos nepārsniedz 0,5, bet apgrieztās fāzes hromatogrāfijā izmantojot jonogēnas kustīgās fāzes – 0,2.

## 2.2 Aprēķinu metodika

### 2.2.1. Izdalīšanas faktora, sistēmas efektivitātes un joslu asimetrijas noteikšana

Eksperimentāli tika mērīti savienojumu signāli un to izdalīšanas laiki  $t_R$ . No tiem aprēķinātas izdalīšanas faktora vērtības  $k$ , teorētisko šķīvju skaits  $N_{teor}$  un asimetrijas faktora vērtība  $T$ .

**Datu apstrāde.** Eksperimentālo mērījumu ticamības pārbaudei tika izmantots Diksona  $K_Q$  kritērijs. Aprēķinātā  $K_Q$  vērtību salīdzināta ar  $K_{Q_{krit}}$  kritisko vērtību, ja tā pārsniedz kritisko, tad varbūtība, ka rezultāta rašanos ir ietekmējis kāds trešais faktors, ir lielāka par 10% un rezultāts nav izmantojams tālākai izvērtēšanai. Apšaubāmā vērtība tiek pārbaudīta izmantojot vienādojumu:

$$K_Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_{\max} - x_{\min}}, \quad (2.1)$$

kur  $K_Q$  – Diksona kritērijs;  
 $x_n$  – apšaubāmā vērtība;  
 $x_{n-1}$  – tuvākais rezultāts;  
 $x_{\max}$  – paralēlo mērījumu lielākais rezultāts;  
 $x_{\min}$  – paralēlo mērījumu mazākais rezultāts.



Pieciem paralēliem mērījumiem kritiskā Diksona attiecības skaitliskā vērtība ir  $K_{Q_{krit}} = 0,64$  [122].

Iespējamo pazīmes vērtību (atsevišķo mērījumu) vidējo variāciju ap  $\bar{x}$  raksturo standartnovirze:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.2)$$

kur  $\bar{x}$  – vidējais mērījumu rezultāts;

$x_i$  – atsevišķa mērījuma rezultāts;

$n$  – mērījumu skaits.

Ticamības intervāls ar drošību 0,95 aprēķinātai vidējai aritmētiskai vērtībai:

$$\Delta x = \frac{S}{\sqrt{n}} t, \quad (2.3)$$

kur  $S$  – standartnovirze;

$n$  – mērījumu skaits;

$t$  – Stjudenta sadalījuma vērtība.

Izdalīšanas faktora maksimālā kļūda tika novērtēta atkarībā no eksperimenta parametriem  $t_R$  un  $t_0$  ar vienādojuma (2.4) [123]:

$$\Delta k = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial k}{\partial t_R} \Delta t_R\right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial t_0} \Delta t_0\right)^2} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta t_R}{t_0}\right)^2 + \left(\frac{t_R \cdot \Delta t_0}{t_0^2}\right)^2}, \quad (2.4)$$

kur  $k$  – izdalīšanas faktors;

$t_R$  – joslu izdalīšanas laiks, *min*;

$t_0$  – brīvā tilpuma raksturojošās joslas izdalīšanas laiks, *min*;

$\partial$  – parciālā atvasinājuma simbols;

$\Delta t_R, \Delta t_0$  – joslu izdalīšanas un brīvā tilpuma raksturojošās joslas izdalīšanas laika maksimālā kļūda.

Sistēmas efektivitāte pret pētītajiem savienojumiem raksturota ar teorētisko šķīvju skaitu [124]:

$$N_{teor} = 5,54 \cdot \left( \frac{t_R}{W_{\frac{1}{2}}} \right)^2, \quad (2.5)$$

kur  $N_{teor}$  – teorētisko šķīvju skaits;

$t_R$  – joslu izdalīšanas laiks, *min*;

$W_{\frac{1}{2}}$  – joslas platums pusaugstumā, *min*.

Joslu asimetrija skaitliski izteikta ar faktoru  $T$ , ko nosaka 10% augstumā no joslas kopējā augstuma  $h$  [125].

$$T = \frac{b_{0,1}}{a_{0,1}}, \quad (2.6)$$

kur  $T$  – asimetrijas faktors;

$a_{0,1}$  – joslas pusplatums 10% augstuma no joslas sākuma frontes līdz vidusdaļai;

$b_{0,1}$  – joslas pusplatums 10% augstuma no joslas vidusdaļas līdz beigu frontei.

**Korelācijas analīze.** Lineārās sakarības ciešumu raksturo lineārās korelācijas koeficients, kuru aprēķina izmantojot formulu:

$$r = \frac{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{S_X S_Y}, \quad (2.7)$$

kur  $r$  – korelācijas koeficients;

$n$  – mērījumu skaits;

$i$  – grupas numurs;

$X, Y$  – faktoriālā un rezultatīvā pazīme;

$\bar{X}, \bar{Y}$  – faktoriālās un rezultatīvās pazīmes aritmētiskais vidējais;

$S_x, S_y$  – faktoriālās un rezultatīvās pazīmes standartklūdas.

Daudzfaktoru regresijas vienādojums izsaka korelatīvu sakarību. Tāpēc izmērīts sakarības ciešums, aprēķinot sakarības ciešuma rādītājus. Pamatformulas ir analogas vienkāršo pāru sakarību gadījumam. Neizskaidroto dispersiju aprēķina ar formulu [126]:

$$S_z^2 = \frac{\sum (X_i - \tilde{X}_i)^2}{n - p}, \quad (2.8)$$

kur  $S_z^2$  – neizskaidrotā dispersija;

$X$  – rezultatīvās pazīmes lielums;

$\tilde{X}$  – ar daudzfaktoru regresijas vienādojumu aprēķinātais, jeb teorētiskais rezultatīvās pazīmes lielums;

$n$  – kustīgās fāzes sastāvu skaits;

$i$  – gupas numurs;

$p$  – parametru skaits;

bet tās nenobīdīto vērtējumu – ar formulu:

$$\hat{S}_z^2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \tilde{X}_i)^2}{n - p}}, \quad (2.9)$$

kur  $\hat{S}_z^2$  – neizskaidrotās dispersijas nenobīdītais vērtējums jeb daudzfaktoru regresijas vērtējuma standartklūda.

**Regresijas analīze.** Vērtējuma standartklūda ir neizskaidrotās variācijas absolūtā lieluma mērs. Tā atspoguļo neizskaidroto variāciju un tiek aprēķināta ar vienādojumu 2.8 [126].

$$S_e = S_y \sqrt{(1 - r) \frac{n - 1}{n - 2}} = \sqrt{\left(\frac{1}{n - 2}\right) \sum [Y_i - (a + bX_i)]^2}, \quad (2.10)$$

kur  $S_e$  – vērtējuma standartklūda;

$r$  – korelācijas koeficients;

$S_Y$  – standartnovirze ;

$Y$  – rezultatīvā pazīme;

$X$  – faktoriālā pazīme;

$n$  – mērījumu skaits;

$a, b$  – parametri.

Regresijas koeficienta standartklūda:

$$S_b = \frac{S_e}{S_X \sqrt{n-1}}, \quad (2.11)$$

kur  $S_e$  – vērtējuma standartklūda;

$S_X$  – faktoriālās pazīmes standartnovirze;

$n$  – mērījumu skaits.

Vienādojuma brīvā locekļa standartklūda atspoguļo izlases kļūdu, un tā samazinās, palielinot izlases vienību skaitu. Regresijas vienādojuma brīvā locekļa standartklūdu aprēķina ar formulu:

$$S_a = S_e \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{S_X^2 (n-1)}}, \quad (2.12)$$

kur  $S_a$  – brīvā locekļa standartklūdu;

$S_e$  – vērtējuma standartklūda;

$S_X^2$  – faktoriālās pazīmes kopējā jeb parastā dispersija;

$\bar{X}$  – faktoriālās pazīmes aritmētiskais vidējais;

$n$  – mērījumu skaits.

### 2.2.2. Hidrofobitātes rādītāju aprēķināšana

Hidrofobi–lipofilās bilances (HLB) vērtības tika aprēķinātas pēc vienādojuma [127]:

$$\text{HLB} = \Sigma \text{HLB}_H - n \text{HLB}_{CH_2} + 7, \quad (2.13)$$

kur  $\Sigma \text{HLB}_H$  – lipofilo grupu summa;  
 $n \text{HLB}_{CH_2}$  –  $CH_2$  grupu skaits.

Savienojuma hidrofobitātes indeksa logaritmiskās vērtības izsaka vienādojums [128]:

$$\log P = \sum a_i f_i, \quad (2.14)$$

kur  $P$  – hidrofobitātes konstante;  
 $a$  – viena veida fragmentu skaits;  
 $f$  – fragmenta Requera konstante;  
 $i$  – inkrementu skaits.

Hidrofobitātes kritērija vērtības aprēķinātas saskaņā ar vienādojumu 2.15 [87].

$$H = n_H - 4\sqrt{n_f}, \quad (2.15)$$

kur  $H$  – hidrofobitātes kritērijs;  
 $n_H$  – hidrofobo (oglekļu un halogēnu atomu) fragmentu skaits;  
 $n_f$  – polāro funkcionālo grupu skaits.

### 2.2.3 Sorbcijas raksturlielumu noteikšana

Maleīnskābes diamīdu atvasinājumu sorbcijas raksturošanai izmantots Laņina kvaziķīmiskā līdzsvara vienādojums 1.32, kas balstīts uz kvaziķīmiskā molekulu sorbcijas līdzsvara izteiksmēm 1.26 – 1.31. To iespējams vienkāršot, pieņemot, ka sorbāta un modifikatora asociāciju  $SM_c$  un modifikatora molekulu asociāciju  $M_d$  veido liels skaits molekulu.

Rezultātā, vienādojuma locekļu summas  $\sum_{c=1}^C M_m^c$ ,  $\sum_{c=1}^C cM_m^c$ ,  $\sum_{d=1}^D dM_m^c$  pārveidojot pēc

Dalambēra likuma, iegūst:

$$\sum_{c=1}^C M_m^c = \frac{1}{1-M_m} - 1 = \frac{M_m}{1-M_m} = \frac{M_m}{L}; \quad (2.16)$$

$$\sum_{c=1}^C cM_m^c = M_m \sum_{c=1}^C cM_m^{c-1} = M_m \frac{1}{(1-M_m)^2} = \frac{M_m}{L^2}; \quad (2.17)$$

$$\sum_{d=1}^D dM_m^c = M_m \sum_{d=2}^D dM_m^{d-1} = M_m \frac{1}{(1-M_m)^2} - 1 = M_m \frac{1-L^2}{L^2}. \quad (2.18)$$

Ievietojot 2.16 – 2.18 sakarības 1.32 izteiksmē, tiek iegūts sekojošs vienādojums:

$$\frac{1}{k} = \left( \frac{1}{\Phi K_S} \right) \cdot \left( 1 + \frac{K_{SM} M_m}{L} \right) \cdot \left[ 1 + (K_M - 1) M_m - \frac{K_{SM} S_m M_m}{L^2} - \frac{K_{MM} M_m (1-L^2)}{L^2} \right], \quad (2.19)$$

kur  $K_S$  – sorbāta molekulu sorbcijas kvaziķīmiskā līdzsvara konstante;

$K_M$  – modifikatora sorbcijas līdzsvara konstante;

$K_{SM}$  – sorbāta un modifikatora asociācijas līdzsvara konstante šķīdumā;

$K_{MM}$  – modifikatora pašasociācijas līdzsvara konstante;

$S_m, L, M_m$  – sorbāta, ūdens un modifikatora mola daļas kustīgajā fāzē;

$\Phi$  – tilpuma attiecība starp kustīgo un nekustīgo fāzēm kolonnā (apgrieztās fāzes sorbentu īpašībām tiek pieņemta par 0,3).

Kvaziķīmisko līdzsvaru sorbcijas konstanšu aprēķināšanai  $K_S, K_{SM}, K_M, K_{MM}$  tika izmantota mazāko kvadrātu metode, aprēķinot noviržu kvadrātu summu:

$$Q = \sum_{i=1}^n (1/k_i - 1/\tilde{k}_i)^2 \rightarrow \min, \quad (2.20)$$

kur  $Q$  – neizskaidrotā (grupu iekšējā) kvadrātu noviržu summa;

$k$  – eksperimentāli noteiktā vērtība;

$\tilde{k}$  – teorētiskais rezultātīvās pazīmes lielums,  $i = 2, 3, 4$ .

Funkcijas minimumu atrod, vienādību parciāli atvasinot un pielīdzinot nullei.

Trendu modeļu parametri aprēķināti ar datorprogrammas „EXCEL” palīdzību.

Četraizvietoto amonija maleīnskābes atvasinājumu sorbcijas raksturošanai apgrieztās fāzes apstākļiem izmantots Levina [88] piedāvātais modelis, kas ietver abu kustīgās fāzes komponentu ietekmi. Šajā modelī absorbcija aplūkota kā līdzsvars starp molekulām šķīdumā un uz atsevišķiem adsorbcijas centriem uz sorbenta virsmas. Šis priekšstats kalpo par pamatu stehiometriskās adsorbcijas teorijai, kurā adsorbcijas procesu aplūko kā kvaziķīmisku piesaistīšanās reakciju. Sorbents tajā piedalās kā sistēmas komponents:



kur  $S$  – adsorbcijas centrs;  
 $X$  – sorbāts;  
 $SX$  – sorbāta un adsorbcijas centra asociāts;  
 $A, B$  – eluenta aktīvie komponenti;  
 $p, q$  – stehiometriskie koeficienti.  
 Šī procesa līdzsvara konstanti izsaka izteiksme:

$$K = \frac{[SX][A]^p[B]^q}{[X][S]}. \quad (2.22)$$

Koncentrācijas attiecību starp kustīgo un nekustīgo fāzēm pārveidojot un logaritmējot, iegūst vienādību, kas izsaka  $k$  vērtību:

$$\lg k = \lg K + \lg[S] - p \lg[A] - q \lg[B]. \quad (2.23)$$

Pieņemot, ka adsorbcijas centru koncentrācija nemainās, mainoties kustīgās fāzes sastāvam, apstākļos, kad aktīvie komponenti pilnībā tos solvatējuši, iegūst vienotā adsorbcijas centra modeļa vienādojumu:

$$\lg k = a_0 + a_1 \lg \varphi_1 + a_2 \lg \varphi_2, \quad (2.24)$$

kur  $\varphi_1$  un  $\varphi_2$  – kustīgās fāzes komponentu tilpuma daļas kustīgajā fāzē;  
 $a_0, a_1$  un  $a_2$  – vienādojuma koeficienti.

Vienādojuma aprēķināšanai izmantotas eksperimentāli noteiktās izdalīšanas faktoru

vērtības  $k$  ar dažādu kustīgās fāzes (metanols/ūdens) sastāvu  $\varphi$  un dažādām buferšķīduma pH vērtībām. Ar datorprogrammas „EXCEL” palīdzību pēc mazāko kvadrātu metodes aprēķināti koeficienti  $a_0$ ,  $a_1$  un  $a_2$ .

Sistēmas brīvās sorbcijas enerģijas izmaiņa  $\Delta(\Delta G)$  jonu pāru un apgrieztās fāzes sistēmām tika aprēķināta pēc vienādojumiem 2.25 un 2.26 [116]:

$$-\Delta(\Delta G)_{IP} = RT \ln \frac{k_{pH=5,0}}{k_{pH=2,1}}, \quad (2.25)$$

kur  $\Delta(\Delta G)_{IP}$  – sistēmas brīvās sorbcijas enerģijas izmaiņa jonu pāru apstākļos, J/mol;  
 $k_{pH=5,0}$  un  $k_{pH=2,1}$  izdalīšanas faktoru vērtības jonu pāru sistēmās attiecīgi ar pH = 5,0 un pH = 2,1;  
 $R$  – gāzu universālā konstante, J/mol·K;  
 $T$  – temperatūra, K.

$$-\Delta(\Delta G)_{AF} = RT \ln \frac{k_{pH=5,0}}{k_{pH=2,1}}, \quad (2.26)$$

kur  $\Delta(\Delta G)_{AF}$  – sistēmas brīvās sorbcijas enerģijas izmaiņa apgrieztās fāzes apstākļos, J/mol;  
 $k_{pH=5,0}$  un  $k_{pH=2,1}$  savienojumu izdalīšanas faktoru vērtības apgrieztās fāzes sistēmās attiecīgi ar pH = 5,0 un pH = 2,1.



### 3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

#### 3.1. Maleīnskābes diesteru atvasinājumu hromatogrāfija

##### 3.1.1. Sorbcijas likumības AF apstākļos

Sagaidāmā alkil(politrihidroksipropil)maleātu (2.1. att.) izdalīšanas secība novērtēta, aprēķinot hidrofobitātes faktora  $\log P$  (2.14), hidrofobi–lipofilās bilances HLB (2.13) un hidrofobitāti raksturojošas konstantes  $H$  (2.15) vērtības. No 3.1. tabulas datiem redzams, ka savienojumu hidrofīlās īpašības pastiprinās, augot pievienoto *hidroksipropiloksi-* grupu skaitam maleīnskābes diesteros. Tas norāda, ka apgrieztās fāzes apstākļos savienojumu izdalīšanas sagaidāma to polaritātes samazināšanās secībā [129, 130].

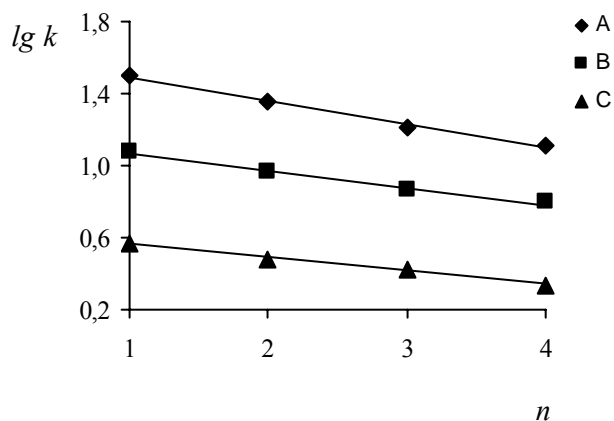
3.1. tabula

*Alkil(politrihidroksipropil)maleātu (3 + 4) hidrofobitāti raksturojošu parametru vērtības*

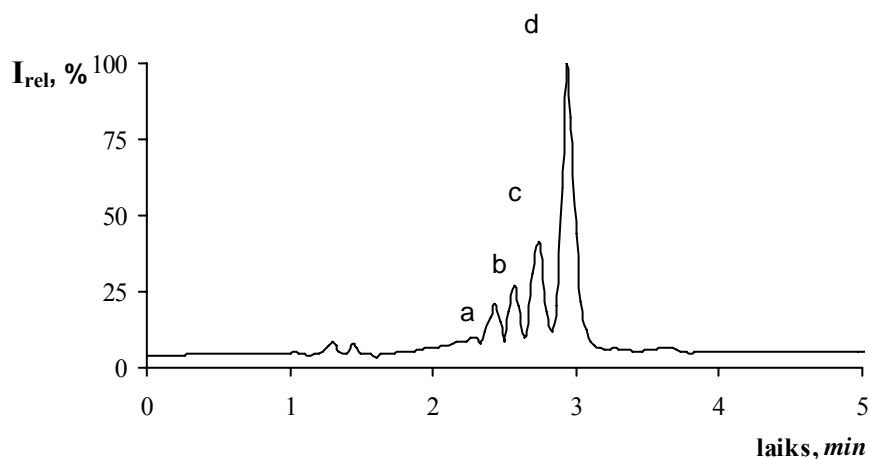
Oligomerizācijas pakāpe, $n$	Alkilaizvietotājs, $R$								
	$C_{12}H_{25}$			$C_{16}H_{33}$			$C_{18}H_{37}$		
	HLB	$H$	$\log P$	HLB	$H$	$\log P$	HLB	$H$	$\log P$
<b>1</b>	7,53	9,00	4,83	5,63	13,0	6,93	4,68	15,0	7,98
<b>2</b>	9,30	10,2	3,17	7,40	14,2	5,23	6,45	16,2	6,32
<b>3</b>	11,1	11,7	0,457	9,18	15,7	2,56	8,23	17,7	3,61
<b>4</b>	12,9	13,4	-0,160	11,0	17,4	1,95	10,0	19,4	3,00

Realizējoties apgrieztās fāzes sorbcijas mehānismam, savienojumu rindā, kuras locekļi atšķiras ar nemainīgu struktūras elementu skaitu, novēro lineāru sakarību starp parametru  $\lg k$  un šo struktūras elementu skaitu [131]. Pētītajā alkil-(politrihidroksipropil)maleātu rindā šāda sakarība tika atrasta, apstiprinot maisījuma komponentu piederību noteiktai oligomēru rindai (3.1. att.).

Par kustīgo fāzi izmantojot metanolu, oligomaleātu rinda no kolonnas eluējas hidroksipropiloksigrupu skaita samazināšanās secībā. Pirmie izdalās oligomēri ar  $n = 4$  (vislielāko –OH grupu skaitu), bet pēdējie ar  $n = 1$  (3.2. att.).



3.1. att. Izdalīšanas faktors ( $\lg k$ ) atkarībā no alkil(politrihidroksipropil)maleātu (3+4) oligomerizācijas pakāpes ( $n$ ), par kustīgo fāzi lietojot metanolu, bet par nekustīgo - Zorbax SB-C18. A – oktadecil-, B – heksadecil-, C – dodecil(politrihidroksipropil)maleāts.



3.2. att. Heksadecil(politrihidroksipropil)maleāta oligomēru (3+4) hromatogramma, kas iegūta apgrieztās fāzes apstākļos, par kustīgo fāzi izmantojot metanolu, bet par nekustīgo - Zorbax SB-C18. Joslu izdalīšanas secība atbilst pievienoto 2-hidroksipropil grupu skaita samazinājumam:  $n = 4$  (a),  $n = 3$  (b),  $n = 2$  (c),  $n = 1$  (d).

Izmēģinātajā sistēmā oligomēru joslas pilnībā neatdalās ( $R_S < 1,5$ ). Oligomēru maisījumu neizdevās izdalīt, ja kustīgā fāze saturēja ūdeni.

### 3.1.2. Sorbcijas likumības TF apstākļos

Alkil(politrihidroksipropil)maleāta homologo pilnīga atdalīšana ( $R_s > 1,5$ ) kļūst iespējama, izvēloties par sorbentu silikagelu, bet par kustīgo fāzi – izopropanola/dietilētera/heksāna šķīdumu. Izvēlētās kustīgās fāzes pozitīvā iezīme ir, no vienas puses, savienojumu šķīdība tajā, no otras – zemais UV absorbcijas sliekšnis. Piemeklētajos adsorbcijas apstākļos, savienojumi, izdalās to polaritātes pieauguma secībā ar maksimālo izdalīšanas laiku tetramēriem ( $n = 4$ ), pie kam homologi ar augstāku hidroksipropiloksigrupu skaitu par  $n = 4$  netika konstatēti.

Izokrātisks kustīgās fāzes sastāvs būtiski pagarināja analīzes laiku, tādēļ tika pārbaudīta kustīgās fāzes sastāva gradienta izmantošanas iespēja. Realizējot šo uzdevumu, par piemērotu atzīts 40 minūšu izopropanols/heksāns/dietilēteris sitēmas gradients (5/35/60 → 40/0/60). Joslu izdalīšanas faktori apkopoti 3.2. tabulā.

#### 3.2. tabula

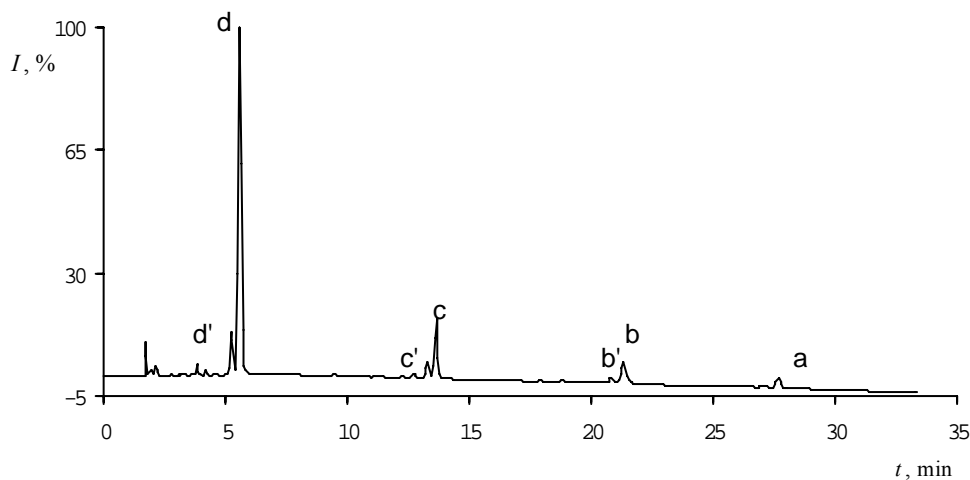
*Alkil(politrihidroksipropil)maleātu (3 + 4) izdalīšanas faktoru  $k$  vērtības iegūtas ar Zorbax RX-SIL, par kustīgo fāzi izmantojot 2-propanola/ $n$ -heksāna/dietilētera šķīdumu gradienta 5/35/60 → 40/0/60 apstākļos*

Oligomerizācijas pakāpe, $n$	Alkilaizvietotājs, $R$		
	$C_{12}H_{25}$	$C_{16}H_{33}$	$C_{18}H_{37}$
1	2,10	2,20	2,10
2	6,60	6,90	6,60
3	11,0	11,3	11,0
4	17,8	15,0	14,7

Oligomaleātu joslas savstarpēji nepārklājas, bet pirms katras atrodas neliela piemaisījuma josla – izšķiršanas koeficients  $R_s = 1,52$  (3.3. att.). Veiktais pētījums parāda, ka atrastie analīzes apstākļi piemēroti oligomēru un to homologo analīzēm, kuros homoloģiskā pakāpe  $n \leq 4$ .

Katra oligomēra saturs kompozīcijā aprēķināts pēc normalizētā joslu augstuma. Alkil(politrihidroksipropil)maleātu maisījums visos gadījumos satur aptuveni 68% monomēru, 12% dimēru, 5% trimēru un 1% tetramēru. Jaatzīmē, ka hromatogrāfiskā analīze neuzrāda pētītās reakcijas izejvielas 1 klātbūtni, kas liecina par minēto

maleīnskābes pusesteru pilnīgu iesaistīšanos reakcijā.

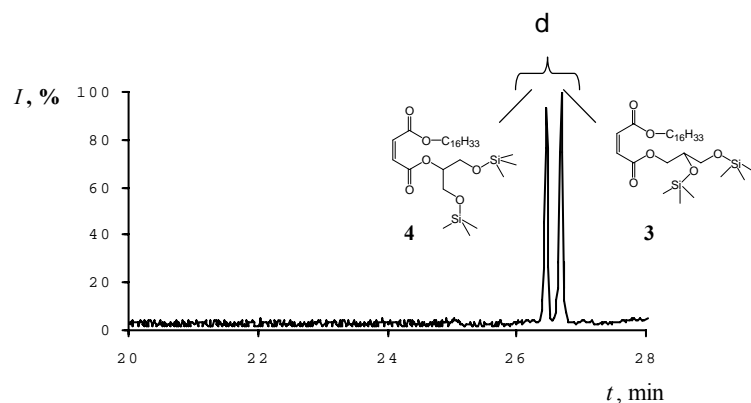


3.3. att. Dodecil(politrihidroksipropil)maleātu (**3** + **4**) ( $R=C_{12}H_{25}$ ) hromatogramma, kas iegūta tiešās fāzes apstākļos ar Zorbax RX-SIL, par kustīgo fāzi lietojot 2-propanola/n-heksāna/dietilētera šķīdumu gradienta 5/35/60 → 40/0/60 apstākļos. Joslu izdalīšanas secība atbilst pievienoto 2-hidroksipropil grupu skaitam  $n=1$  (d),  $n=2$  (c),  $n=3$  (b),  $n=4$  (a) pētītajos oligomēros. Neidentificētie piemaisījumi atbilst d', c', b'.

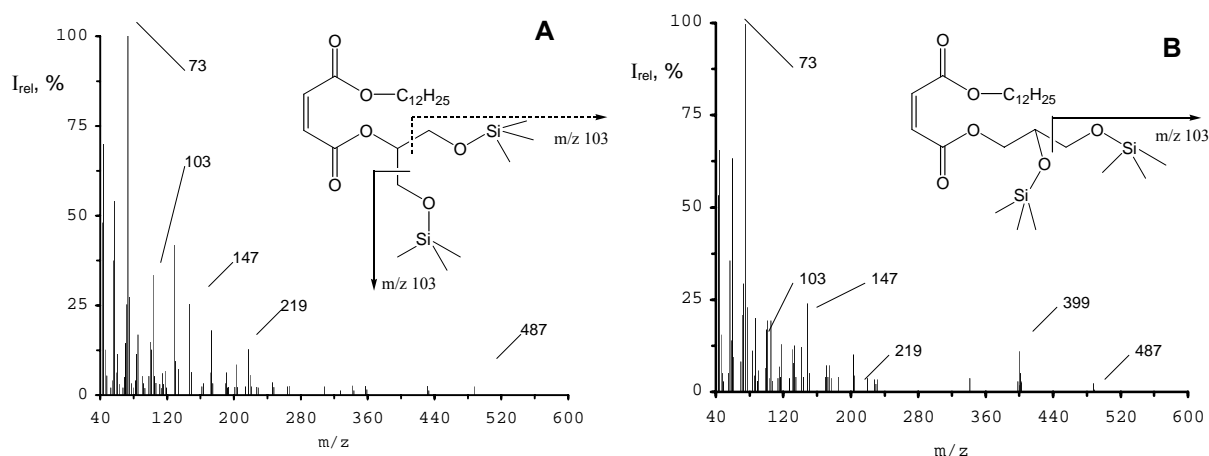
### 3.1.3. Kvalitatīvā analīze lietojot gāzu hromatogrāfiju-masspektrometriju (GH-MSD)

Lai gūtu papildu apstiprinājumu iegūto savienojumu struktūrai, no kompozīcijas tika preparatīvi izdalīti atsevišķi homologi TF AEŠH apstākļos un pārvērsti atbilstošos trimetilsilil- (TMS) atvasinājumos. Gāzu hromatogrāfijā, ar augstas izšķiršanas kapilāro kolonnu DB-5MS, iegūtas joslas (3.4. att.), kuru atbilstošie masspektri apstiprināja sagaidāmo oligomaleātu uzbūvi (3.3. tab.).

Masspektros novērotās  $M-15$  un  $M-103$  līnijas skaidri norāda uz maleīnskābes diesteru TMS atvasinājumu molekulārā jona masu (1. pielikums.). Jons  $M-15$  veidojas TMS atvasinājumam zaudējot metilradikāli, kā rezultātā notiek atbilstošā jona ar  $m/z$  502 pārvērtība par jonu ar  $m/z$  487 (ja  $R = C_{12}H_{25}$ ). Savukārt, radikāļa  $\cdot CH_2-O-Si(CH_3)_3$  atšķelšanos apstiprina līnijas  $M-103$  atrašanās masspektrā (3.5. att.).



3.4. att. Heksadecil(1-hidroksimetiletiloksi) (4) – un heksadecil(2-hidroksipropiloksi) (3) maleātu TMS atvasinājumu maisījuma (d) hromatogramma, kas iegūta ar augstas izšķiršanas kapilāro kolonnu DB-5MS.



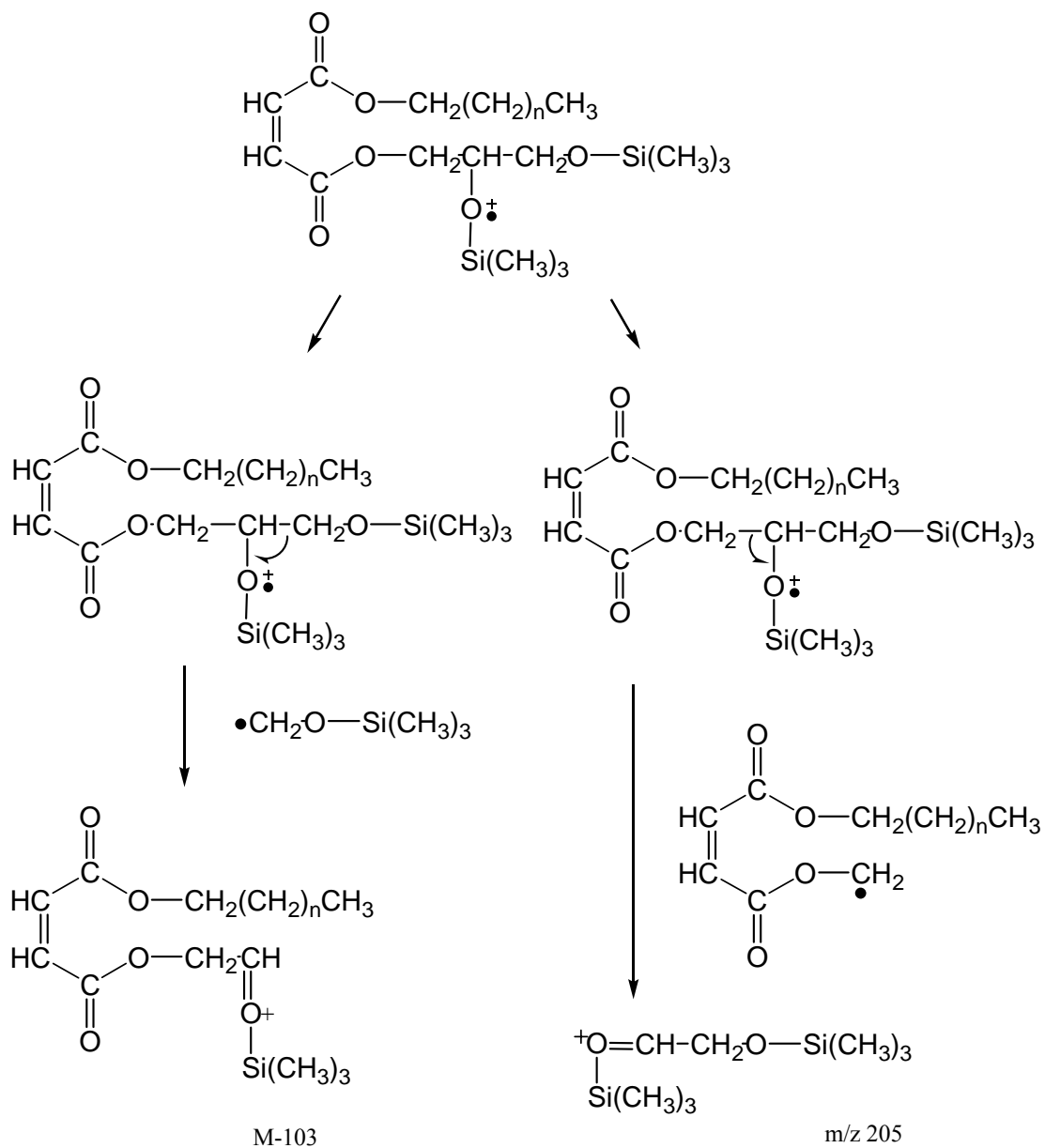
3.5. att. ET (70 eV) apstākļos iegūtie maleīnskābes TMS atvasinājumu masspektri. A – dodecil(1-hidroksimetiletiloksi)maleāts (4); B – dodecil(2-hidroksipropiloksi)maleāts (3).

Šo jonu intensitātes visos gadījumos ir pietiekoši augstas, lai būtu iespējama to identificēšana. Masspektru līnijas norāda, ka jonu veidošanās notiek, lādiņam rodoties uz ar TMS saistītajiem skābekļa atomiem un nevis tiem skābekļa atomiem, kas atrodas karboksilgrupās (3.6. att.). Vairāku hidroksilgrupu klātbūtni struktūrā apliecina disiloksonija jons  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{O}^+-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  ar  $m/z = 147$ , kas izdalās sililētā MS pusestera epoksīda veidošanās brīdī no fragmenta  $M-15$  [132].

Zemo masu diapazonā visos gadījumos novēro  $m/z 103$  ( $^+\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $m/z 75$  ( $\text{HO}^+=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ) un  $m/z 73$  ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ ), kas ir pamatlīnija, neatkarīgi no piesaistīto monomēra molekulu skaita.

## Alkil(politrihidroksipropil)maleātu (3,4) TMS fragmentu jonu vērtības iegūtajos masspektros

Sorbāts			<i>m/z</i> (relatīvā intensitāte, %)	Molekulārais jons	
Apzīmējums	Alkilaizvietotājs, <i>R</i>	Oilgomer. pakāpe, <i>n</i>			
3	$C_{12}H_{25}$	1	73 (100), 75 (21), 103 (17), 129 (10), 147 (22), 205 (2), 219 (2), 399 (11) M-103, 487 (2) M-15	502	
4		1	73 (100), 75 (33), 103 (32), 129 (39), 147 (22), 219 (4), 487 (2) M-15		
3		2	73 (100), 75 (28), 103 (27), 129 (32), 147 (11), 205 (3), 219 (3), 413 (2), 545 (6) M-103, 633 (1) M-15	648	
4		2	73 (100), 75 (19), 103 (26), 129 (30), 147 (9), 219 (2), 633 (1) M-15		
3		3	73 (100), 75 (21), 103 (29), 129 (33), 147 (10), 205 (5), 219 (4), 413 (2), 692 (5) M-103, 779 (1) M-15	794	
4		3	73 (100), 75 (19), 103 (33), 129 (47), 147 (11), 219 (4), 413 (2), 779 (1) M-15		
3		$C_{16}H_{33}$	1	73 (100), 75 (80), 103 (24), 129 (15), 147 (29), 205 (16), 219 (23), 455 (13) M-103, 543 (2) M-15	558
4			1	73 (100), 75 (23), 103 (37), 129 (47), 147 (24), 219 (6), 543 (2) M-15	
3			2	73 (100), 75 (20), 103 (24), 129 (27), 147 (13), 205 (5), 219 (3), 469 (3), 601 (7) M-103, 689 (1) M-15	704
4			2	73 (100), 75 (28), 103 (26), 129 (29), 147 (14), 219 (6), 689 (1) M-15	
3			3	73 (100), 75 (20), 103 (24), 129 (34), 147 (16), 205 (6), 219 (3), 469 (4), 747 (12) M-103, 835 (3) M-15	850
4			3	73 (100), 75 (57), 103 (33), 129 (30), 147 (19), 219 (3), 835 (3) M-15	
3	$C_{18}H_{37}$	1	73 (100), 75 (28), 103 (25), 129 (14), 147 (14), 205 (4), 219 (2), 483 (6) M-103, 571 (1) M-15	586	
4		1	73 (100), 75 (42), 103 (27), 129 (57), 147 (26), 219 (9), 571 (1) M-15		
3		2	73 (100), 75 (18), 103 (4), 129 (4), 147 (22), 205 (12), 219 (1), 497 (16), 629 (5) M-103, 717 (1) M-15	732	
4		2	73 (100), 75 (10), 103 (3), 129 (2), 147 (8), 219 (2), 717 (1) M-15		



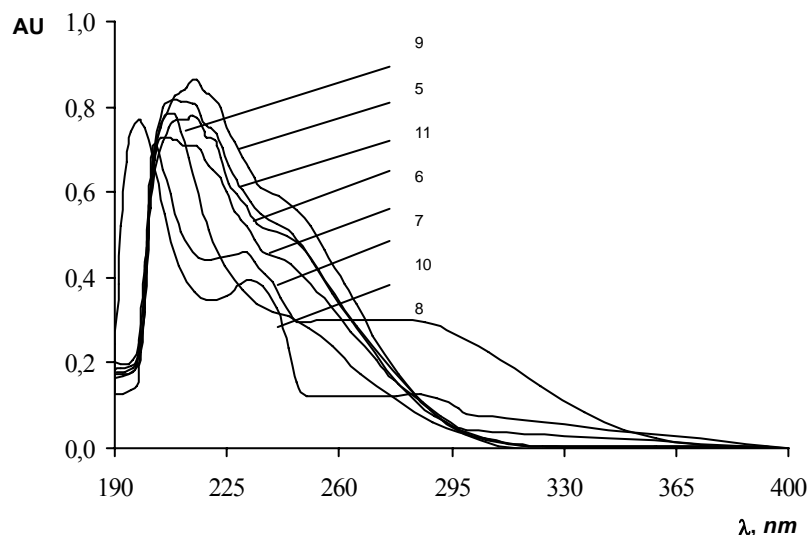
3.6. att. Iespējamie alkil(politrihidroksipropil)maleātu TMS atvasinājumu jonu ar m/z (M-103) un m/z 205 veidošanās ceļi.

### 3.2. Maleīnskābes diamīdu atvasinājumu hromatogrāfija un sorbcijas pētījumi AF apstākļos

Maleīnskābes diamīdu atvasinājumu **5 – 11** hromatogrāfiskajām analīzēm nepieciešamais viļņu garums tika noteikts ar spektrofotometru 190 – 400 nm apgabālā. Šķīdumi pagatavoti metanolā ar koncentrāciju 0,05 mg/mL.

Uzņemtajos maleīnskābes diamīdu atvasinājumu absorbcijas spektros, novērojams, ka maleīnskābes atvasinājumi veido absorbcijas maksimumu pie  $\lambda = 205 - 220 \text{ nm}$  un  $\lambda = 230 - 240 \text{ nm}$ . Atvasinājumos, kura struktūrā ietilpst vairākas hidroksimetilgrupas (**10**), novērojams maksimums īsāko viļņu daļā  $\lambda = 197 \text{ nm}$  un  $\lambda = 232 \text{ nm}$ . Līdzīgi kā cis-*N*-(4-hlorfenil)-*N'*-(2-hidroksietil)butēndiamīds (**10**) arī savienojums cis-*N*-dodecil-*N'*-(2-hidroksimetil-1,3-dihidroksiprop-2-il)butēndiamīds (**8**) saglabā absorbciju garāko viļņu daļā  $\lambda = 250 - 300 \text{ nm}$ .

Ņemot vērā iegūtās spektrālās ainas (3.7. att.), konstatēts, ka maleīnskābes diamīdu atvasinājumu analīzes ir iespējamās AEŠH ar UV detektora lietošanu. Pētījumus izvēlēts veikt ar  $\lambda = 254 \text{ nm}$ , kas būtu piemērots gan pamatvielas, gan piemaisījumu noteikšanai, par kustīgo fāzi lietojot acetonitrila, tetrahidrofurāna un metanola ūdens šķīdumus.



3.7. att. Maleīnskābes diamīdu atvasinājumu (5-11) UV absorbcijas spektri, kas iegūti metanola šķīdumā.

Maleīnskābes diamīdu sorbcijas parametri hromatogrāfijā uzņemti, par kustīgās fāzes modifikatoru lietojot metanolu, acetonitrilu un tetrahidrofurānu, bet par nekustīgo fāzi – vairāku marku nepolārus sorbentus. Pirmā izsekojamā tendence šo savienojumu



hromatogrāfijā ir nepieciešamība optimālai ( $10 > k > 1$ ) sorbātu izdalīšanai lietot kustīgo fāzi ar augstu modifikatora saturu (3.4. tab.). Analizēto maleīnskābes diamīdu izdalīšanas faktoru  $k$  vērtības ir atšķirīgas, lietojot dažādu marku apgrieztās fāzes sorbentus. Iegūtās izdalīšanas faktoru vērtības, mērījumus veicot ar *Nova-Pak C18* un *Nucleosil 100-5 C18* sorbentiem un lietojot metanolu par kustīgās fāzes modifikatoru, ievietotas 3.4. tabulā.

3.4. tabula

Maleīnskābes diamīdu izdalīšanas faktoru  $k$  vērtības, iegūtas ar sorbentu *Nova-Pak C18* (A) un *Nucleosil 100-5 C18* (B) pildītām kolonnām, par kustīgo fāzi lietojot metanola-ūdens šķīdumus

Sorbāts	$\varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}, \%$									
	50		60		70		80		90	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
<b>5</b>	–	–	78	21	7,4	4,8	4,1	1,9	1,8	1,0
<b>6</b>	–	–	37	18	7,5	6,3	4,6	2,2	1,8	1,1
<b>7</b>	–	–	150	36	31	11	6,2	2,5	2,4	1,0
<b>8</b>	–	–	32	12	11	5,1	3,1	4,1	1,5	2,3
<b>9</b>	–	–	–	–	88	21	25	4,6	3,5	3,9
<b>10</b>	1,8	1,7	1,0	1,1	0,68	1,0	0,29	0,85	0,27	0,66
<b>11</b>	1,3	1,0	0,35	0,65	0,32	0,62	0,16	0,54	0,25	0,51

Svītra norāda, ka savienojums neizdalās.

Lietojot *Nucleosil 100-5 C18* izdalīšanas faktoru vērtības ir ievērojami mazākas par iegūtajām ar *Nova-Pak C18*. Īpaši atšķirīgas tās ir diamīda **8** gadījumā. Pētītajā modifikatora diapazonā augstākās  $k$  vērtības novērojamas *cis-N*-benzil-*N'*-dodecilbutēndiamīdam (**9**), kas satur hidrofobos dodecil– un benzil– aizvietotājus. Diamīdi, kuru sastāvā ir vairāk polāru un mazāk nepolāru aizvietotāju, ir ar mazām  $k$  vērtībām. Izsekojot pētīto savienojumu likumsakarībām apgrieztās fāzes apstākļos, novērojams, ka salīdzinājumā ar –CH<sub>2</sub>– grupu skaita pieaugumu, –O– grupu ieguldījums praktiski nav jūtams, bet, palielinoties oglekļu atomu skaitam, palielinās arī  $k$  vērtības, optimālos izdalīšanas apstākļus nobīdot apgabalā ar lielu modifikatora koncentrāciju.

Savienojumiem **10** un **11**, kuru struktūrā neietilpst dodecilgrupa, izdalīšanas faktora vērtība  $k < 1$  un būtiski nemainās analizētajā modifikatora koncentrāciju diapazonā. Acīmredzot šo savienojumu efektīvai izdalīšanai nepieciešams izvēlēties polārāku eluējošo

sistēmu ar augstāku ūdens koncentrāciju. Izmantojot metanolu par modifikatoru, savienojumu  $k$  vērtības ir optimālas pie 70–80% CH<sub>3</sub>OH. Samazinot metanola saturu eluentā līdz 40–50%,  $k$  vērtības ievērojami pieaug, kas apgrūtina maleīnskābes diamīdu analīzi.

Par modifikatoru lietojot acetonitrilu un mērījumus veicot ar *Nucleosil 100-5 C18* un *Zorbax SB C18* sorbentiem, līdzīgi kā iepriekšminētajā sistēmā, augstākās  $k$  vērtības novērojamas savienojuma **9** gadījumā (3.7. tab.). Ja CH<sub>3</sub>CN saturs kļūst zemāks par 80 %, pirmais no dodecildiamīdiem izdalās sorbāts **8**, kura sastāvā ir trīs -OH grupas.

Korelatīvā analīze liecina, ka maleīnskābes diamīdi pakļaujas sakarībai, kādu parasti novēro apgrieztās fāzes apstākļos (3.5.tab.). Atšķirīgās taišņu slīpuma leņķa raksturojošās vērtības norāda par analizējamo savienojumu atšķirīgu sorbciju nekustīgās fāzes organiskajā (hidrofobajā) daļā, pie kam, palielinoties organiskās piedevas daudzumam kustīgajā fāzē,  $\lg k$  lielumi maleīnskābes diamīdiem samazinās. Savienojumu **10** un, jo īpaši, **11** gadījumā izdalīšanas faktori praktiski nav atkarīgi no organiskās piedevas koncentrācijas kustīgajā fāzē, līdzīgi kā par modifikatoru izmantojot metanolu. Šāda to izturēšanās ļauj izteikt pieņēmumu, ka pie  $\varphi_{\text{CH}_3\text{CN}} > 70\%$  minētie savienojumi sorbējas vāji un neatkarīgi no acetonitrila koncentrācijas kustīgajā fāzē. Kustīgās fāzes stiprums ar 60 – 70% CH<sub>3</sub>OH atbilst aptuveni 50 – 60% CH<sub>3</sub>CN.

3.5. tabula

*Izdalīšanas faktoru taisnes vienādojuma  $\lg k = a + b \lg \varphi$  raksturlielumi atkarībā no acetonitrila un metanola satura kustīgajā fāzē, kas iegūti ar Nucleosil 100-5*

Sorbāts	$a$		$-b$		$r$	
	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> OH
<b>5</b>	5,3	15	2,6	7,8	0,93	0,99
<b>6</b>	6,4	14	3,3	7,3	0,97	0,99
<b>7</b>	7,3	18	3,6	9,4	0,99	0,99
<b>8</b>	4,7	7,0	2,4	3,3	0,93	0,49
<b>9</b>	8,6	15	4,2	7,4	0,96	0,98
<b>10</b>	1,3	2,7	0,79	1,5	0,95	0,96
<b>11</b>	0,27	1,9	0,24	1,1	0,76	0,88

Maleīnskābes diamīda atvasinājumu izdalīšanas faktoru atkarība no THF satura kustīgajā fāzē (3.6. tab.) rāda, ka šī organiskā piedeva eluentā nav piemērota maleīnskābes diamīdu analīzei 60 – 90% THF/H<sub>2</sub>O šķīdumos ( $k < 1$ ), turklāt tiek novērota pamatvielas joslas pārklāšanās ar piemaisījumu joslām. Salīdzinot rezultātus dažādiem savienojumiem, var novērot sakarību starp izdalīšanas faktoru vērtībām un tetrahidrofurāna koncentrāciju, kas liecina par maleīnskābes diamīdu sorbciju nekustīgās fāzes organiskajā daļā, pie kam, palielinoties organiskās piedevas daudzumam eluentā, izdalīšanas faktoru vērtības samazinās diamīdiem **6**, **7** un **10**.

3.6. tabula

*Maleīnskābes diamīdu izdalīšanas faktoru  $k$  vērtības iegūtas ar Nucleosil 100-5 C<sub>18</sub> kolonnu sistēmā tetrahidrofurāns/ūdens*

Sorbāts	$\varphi_{\text{THF}}, \%$			
	60	70	80	90
<b>6</b>	0,98	0,79	0,69	0,62
<b>7</b>	0,85	0,85	0,72	0,62
<b>10</b>	0,79	0,60	0,60	0,62
<b>11</b>	0,66	0,62	0,62	0,63

Novērotā sakarības ļauj izteikt pieņēmumu, ka šie savienojumi arī THF gadījumā pakļaujas zināmajām sorbcijas likumsakarībām, kādas piemīt apgrieztās fāzes AEŠH. Izņēmums ir savienojums **11**, kuru  $k$  vērtības analizētajā THF koncentrāciju diapazonā ir maz atkarīgs no tā daudzuma kustīgajā fāzē. Maleīnskābes diamīdi, kuriem sānvirknē atrodas hidroksilgrupa, labāk sorbējas un tiem izpildās apgrieztas fāzes sorbcijas nosacījums – samazinot organiskas piedevas daudzumu eluentā, pieaug  $k$  vērtības.

Praktiski ar visiem lietotajiem eluentu sastāviem vismazākās  $k$  vērtības ir diamīdiem ar īsām aizvietotāju virknēm, kas veicina stipru to sadarbību ar polāro kustīgo fāzi. Šie savienojumi, atšķirībā no citiem, satur mazāk hidrofobus aizvietotājus: hlorfenil– un izopropil– grupas.

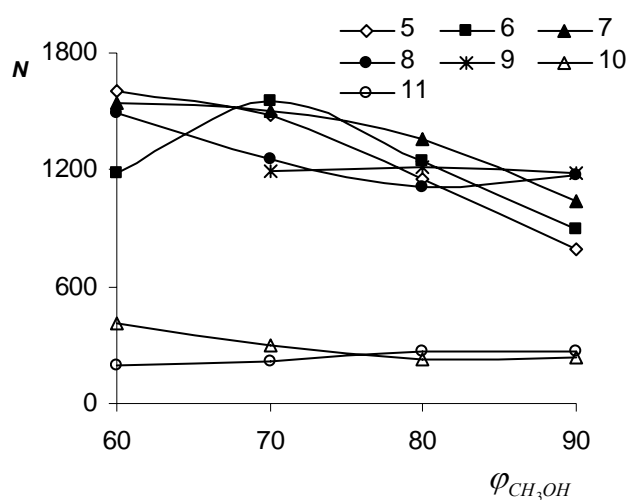
Salīdzinot analizēto maleīnskābes diamīda atvasinājumu  $k$  vērtības, kas iegūtas ar dažādu marku apgrieztās fāzes sorbentiem, redzams, ka katru no tām raksturo atšķirības, kas, iespējams, saistīts ar nevienlīdzīgu organiskās fāzes saturu un dažādu brīvo silanolgrupu koncentrāciju pētītajos sorbentos.

3.7. tabula

Maleīnskābes diamīdu atvasinājumu izdalīšanas faktoru  $k$  un teorētisko šķīvju skaita  $N_{teor} \cdot 10^{-3}$  vērtības sistēmā acetonitrils/ūdens, iegūtas ar Nova-Pak  $C_{18}$  un Nucleosil 100-5  $C_{18}$ .

Sorbāts	$\varphi_{CH_3CN}, \%$															
	90	80	70	60	55	50	45	40	90	80	70	60	55	50	45	40
	Izdalīšanas faktors, $k$															
	Nucleosil 100-5 $C_{18}$								Zorbax SB - $C_{18}$							
<b>5</b>	2,3	2,8	2,9	4,1	6,0	6,5	12	20	1,9	2,4	3,7	6,9	8,6	13	22	47
<b>6</b>	1,7	2,6	3,3	4,2	6,6	10	14	28	2,7	3,2	4,5	7,8	10	15	27	58
<b>7</b>	2,0	2,7	4,0	6,8	12	15	26	29	3,0	4,8	8,4	17	23	36	62	154
<b>8</b>	1,7	1,7	2,0	2,5	3,6	4,8	6,6	11	1,0	1,2	1,9	3,5	4,8	6,6	12	27
<b>9</b>	2,2	5,0	6,5	14	26	44	40	63	4,2	11	18	51	86	154	–	–
<b>10</b>	0,63	0,65	0,81	0,83	0,89	0,95	1,2	1,2	1,2	0,95	0,76	0,74	0,64	0,64	0,65	0,35
<b>11</b>	0,60	0,69	0,71	0,72	0,72	0,72	0,74	0,79	0,21	0,30	0,34	0,42	0,45	0,47	0,49	0,54
	$N_{teor} \cdot 10^{-3}$															
<b>5</b>	2,2	2,2	2,2	2,4	2,5	2,6	3,0	3,3	3,2	2,6	4,0	3,6	3,6	3,0	4,2	4,6
<b>6</b>	2,5	2,1	2,1	2,2	2,4	2,5	2,4	3,1	3,2	2,6	3,0	3,8	3,3	2,8	3,8	4,8
<b>7</b>	2,5	2,4	2,3	2,5	2,5	2,9	3,0	3,1	3,3	2,5	4,6	4,1	4,4	3,9	4,4	3,7
<b>8</b>	1,8	1,8	1,7	1,7	1,8	2,2	2,5	2,9	2,2	1,1	4,0	3,4	3,2	3,0	4,4	5,2
<b>9</b>	2,3	2,3	2,3	2,4	2,5	3,0	1,5	2,0	4,8	2,7	5,7	4,5	3,5	–	–	–
<b>10</b>	1,9	1,6	1,4	1,3	1,2	1,3	1,2	1,1	1,9	1,5	2,2	2,0	2,0	1,7	2,3	2,6
<b>11</b>	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	1,1	1,0	0,9	1,4	1,3	2,5	1,9	1,3	1,4	1,6	1,9

Kolonnas efektivitāte pret pētītajiem maleīnskābes diamīdiem raksturota ar teorētisko šķīvju skaitu  $N_{teor}$  (2.5). Izpētot *Nucleosil 100-5 C18* un *Zorbax SB - C18* efektivitāti atkarībā no organisko piedevu daudzuma kustīgajā fāzē, efektīvākus analīzes apstākļus iegūst ar *Zorbax SB - C18* (3.7. tab.). Iegūtie rezultāti liecina par modifikatora mainīgu ietekmi kolonnas efektivitatē pētītajiem kustīgās fāzes sastāviem. Sistēmas efektivitāte, kustīgo fāzi veidojot ar  $CH_3CN/H_2O$ , ir 6000 – 35000 teor. šķ./m. Zemākus efektivitātes rādītāju pret maleīnskābes diamīdu atvasinājumiem iegūst, acetonitrila vietā par modifikatoru lietojot metanolu (3.8. att.). Sistēmas efektivitāte pret pētītajiem maleīnskābes diamīdiem ar *Nucleosil 100-5 C18* ir 1300 – 13000 teor. šķ./m.



3.8. att. *Nucleosil 100-5 C18* kolonnas teorētisko šķīvju skaita atkarība no metanola koncentrācijas eluentā pret maleīnskābes diamīdu atvasinājumiem. Maleīnskābes dodecildiamīds: **5** – 2-hidroksietil, **6** – 2-(2'-hidroksietoksi)etil, **7** – 2-metoksietil, **8** – tris(hidroksimetil)metil, **9** – benzil; maleīnskābes hidroksietildiamīds; **10** – *p*-hlorfenil, **11** – *sec*-butil.

### 3.2.1. Maleīnskābes diamīdu atvasinājumu sorbcijas mijiedarbību raksturojums

Virsmas aktīvo vielu sadalījums starp divām fāzēm sistēmā *ogļūdeņradis/ūdens* VAV ķīmijā tiek raksturots ar HLB vērtībām (2.13), kas pētītajiem maleīnskābes diamīdu atvasinājumiem pēc Deivisa [127] ir robežās no 20 līdz 28 (3.8 tab.). Tas norāda uz savienojumu augsto polaritāti jeb hidrofilo dabu, ūdenī veidojot caurspīdīgus šķīdumus (HLB > 13). Noteiktās HLB un  $H$  (2.15) vērtības ir mainīgas un ciešu sakarību starp

izdalīšanas faktora  $k$  vērtībām pētītajiem maleīnskābes diamīdiem neveido ( $r < 0,70$ ). Tā kā minētie lielumi neievēro izomēriju un iekšmolekulārās ūdeņraža saites, tad hidrofobitāte AEŠH bieži tiek izteikta  $\log P$  veidā (2.14), balstoties uz atsevišķu struktūrelementu ieguldījumiem, sistēmā *oktanols/ūdens*, pieņemot negatīvas vērtības polāriem (piemēram,  $-\text{OH}$ ) un pozitīvas nepolāriem (piemēram,  $-\text{CH}_2-$ ) fragmentiem [133]. Šādā veidā iespējams novērtēt sorbātu izdalīšanos no alkilsilikagelu saturošām apgrieztās fāzes sistēmām, jo starp izdalīšanas parametriem un izskaitļoto hidrofobitāti  $\log P$  tiek novērota lineāra korelācija.

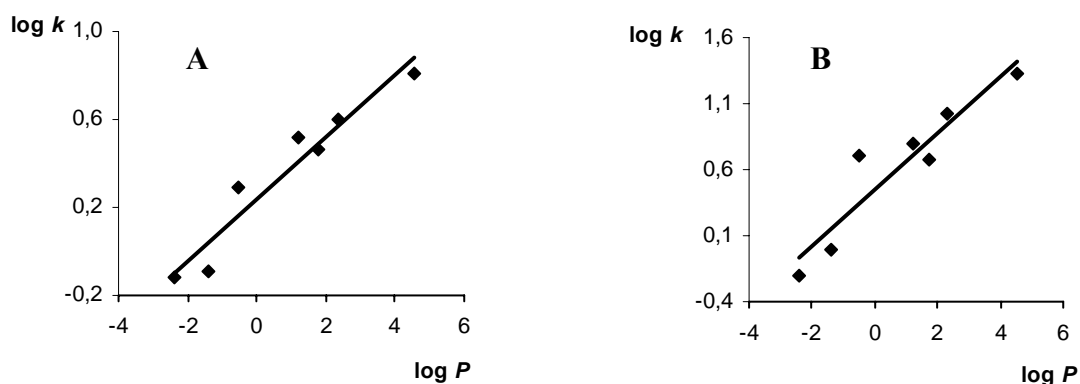
### 3.8. tabula

*Sorbātu molekulformulas un to fizikāli-ķīmiskās īpašības*

Sorbātas	Molekulārā formula	$H$	HLB	$\log P$
<b>5</b>	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3$	9,07	24,9	1,88
<b>6</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$	10,0	25,3	1,30
<b>7</b>	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3$	10,1	23,8	2,46
<b>8</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5$	8,06	28,2	-0,585
<b>9</b>	$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$	15,3	20,6	4,66
<b>10</b>	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_3$	4,08	26,8	0,343
<b>11</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$	1,07	27,8	-2,40

Pētīto maleīnskābes diamīdu atvasinājumu  $\log k$  atkarība no  $\log P$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  un  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  sistēmās redzama 3.9. attēlā (lineārās korelācijas koeficienti ir attiecīgi 0,93 un 0,87). Šīs korelācijas praktiskā nozīmība ir sorbātu izdalīšanas novērtēšanā binārās sistēmās plašā kustīgās fāzes sastāva diapazonā, prognozējot atbilstošos parametrus no sorbātu hidrofobitātes. Modifikatoru koncentrāciju diapazonos (80% – 60%  $\text{CH}_3\text{CN}$  un 80% – 70%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) šo sakarību var izmantot maleīnskābes diamīdu atvasinājumu izdalīšanas raksturošanai. Taču ārpus šīm robežām lineārā sakarība zūd ( $r < 0,70$ ). Tas norāda, ka pie zemām modifikatora koncentrācijām maleīnskābes diamīdu atvasinājumu izdalīšanās notiek atkarībā no to individuālajām adsorbētīvajām īpašībām, respektīvi, darbojoties adsorbcijas hromatogrāfijas likumsakarībām, kurās sorbāta hidrofobitātei ir nenozīmīgs ieguldījums. Tas varētu būt viens no iemesliem eksperimentālo punktu lielai izkliedei iepriekš aprakstītajās korelācijās. Savukārt, modifikatoru koncentrāciju apgabalā, kur lineārās korelācijas koeficientu vērtības ir ievērojamas, modifikatora summārās

solvatācijas ieguldījums ir nozīmīgs un tāpēc ietekmē izdalīšanas laikus.



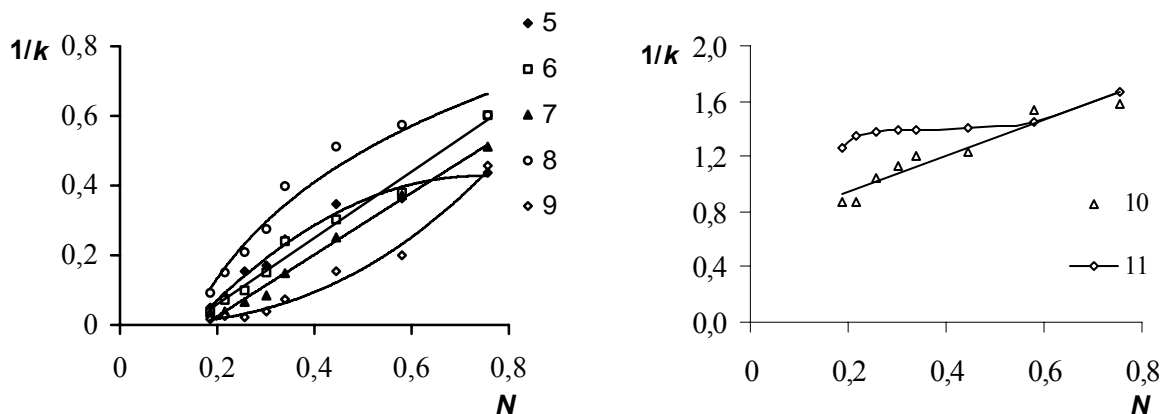
3.9. att. Sorbātu (5–11) izdalīšanas faktoru ( $\log k$ ) atkarība no hidrofobitātes konstantes ( $\log P$ ) kustīgās fāzes sistēmās: **A** – 70% acetnitrila un **B** – 70% metanola ūdens šķīdumos.

Maleīnskābes diamīdu atvasinājumu hidrofobitāti, kas izteikta  $\log P$  veidā, raksturo ciešāka sakarība ar izdalīšanas faktoru, nekā polāro un nepolāro grupu formālai starpībai atvasinājumu struktūrās, kas izteikta hidrofobitātes kritētija  $H$  veidā (skat. 3.8 tab.).

Lineāra korelācija starp maleīnskābes diamīdu atvasinājumu izdalīšanas lielumiem un modifikatora saturu norādītu par sakarības lietojamību šīs klases sorbātu hromatogrāfiskās uzvedības aprakstīšanai atkarībā no to struktūru īpatnībām un kustīgās fāzes sastāva izmaiņām. Veiktā korelatīvā analīze starp izdalīšanas faktora  $\lg k$  un modifikatora tilpuma procentu logaritmētajām vērtībām  $\lg \varphi$  (3.5. tab.) parādīja, ka zemas korelācijas koeficienta vērtības iegūst sistēmā, kurā par modifikatoru lietots acetnitrils. Iespējams, savienojumu sorbciju ietekmē kustīgās fāzes mijiedarbības.

Lietojot Skota-Kučeras sakarību ( $1/k = a + b \cdot N$ ) [134], lineāra korelācija (2.7) starp izdalīšanas faktora apgriezto vērtību  $1/k$  un modifikatora mola daļu  $N$  kustīgajā fāzē, novērojama tikai savienojumiem 6 un 7 ( $r = 0,98$  un  $0,99$ ) apstākļos, kad par modifikatoru lietots acetnitrils (3.10. att.). Par modifikatoru izmantojot metanolu, lineāru sakarību iegūst savienojumiem ierobežotā metanola satura apgabalā ( $0,5 < N < 0,8$ ) (3.11. att.). Ekstrapolējot līknes lineāro apgabalu uz  $N = 0$ , kur kustīgā fāze ir tīrs ūdens, tiek iegūtas negatīvas  $k$  vērtības, kam nav fizikāla izskaidrojuma. Koeficienta  $b$  vērtība ( $b \neq 1$ ) vienādojumā, norāda uz aktīvā komponenta (modifikatora) ieguldījumu sorbāta sadalījuma līdzsvara konstantē starp kustīgo un nekustīgo fāzēm.

Lineāru sakarību ar Snaidera-Sočevinska izteiksmes palīdzību ( $\lg k = a + b \cdot \lg N$ ) veido savienojumi apgabalā, kur  $-0,4 < \lg N < -0,2$ , par kustīgās fāzes modifikatoru izmantojot metanolu (3.12. att.). Par modifikatoru izmantojot acetonitrilu sakarība  $1/k - N$  lineāru korelāciju neveido.



3.10. att. Maleīnskābes diamīdu atvasinājumu (5-11) izdalīšanas faktoru  $1/k$  atkarība no acetonitrila moldaļas ( $N$ ) kustīgajā fāzē.

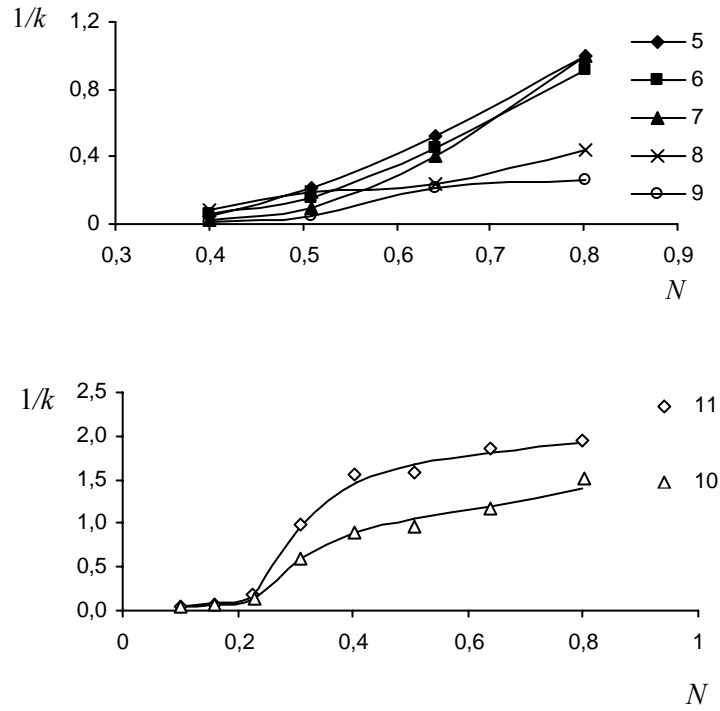
Rezultātu apstrāde ar Snaidera-Sočevinska un Skota-Kučeras izteiksmju palīdzību parāda šo modeļu nepiemērotību maleīnskābes diamīdu atvasinājumu sorbcijas aprakstam atkarībā no modifikatora moldaļas pētītajā diapazonā.

Modifikatoru ietekmes mehānisms sorbcijas procesā acīmredzot saistīts ar sastāva maiņu kustīgās – nekustīgās fāzes robežvirsmā, atspoguļojot sorbāta sadarbes rakstura izmaiņas, kur līkņu liekums  $1/k - N$  kordinātēs, iespējams, saistāms ar sorbāta-modifikatora saskares robežvirsmas laukuma samazināšanos.

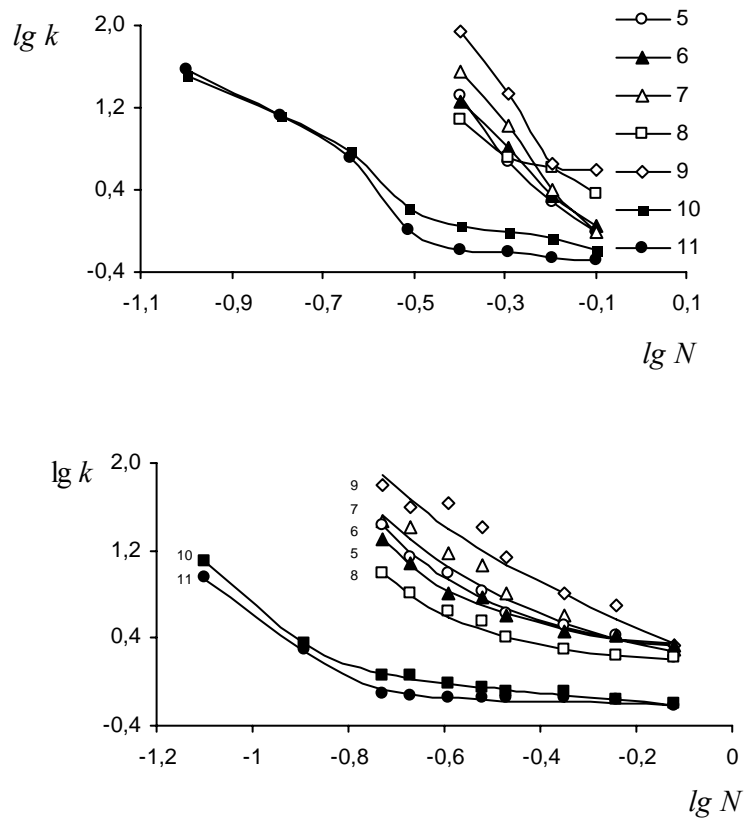
No iepriekšminētā izriet, ka praktiski sorbāta izdalīšanos ietekmē ne tikai starpmolekulārās sadarbības spēki ar sorbenta virsmu, bet arī ar kustīgo fāzi, noritot sorbāta molekulu solvatācijai ar modifikatora molekulām, kas relatīvi stiprāk sorbējas kustīgajā fāzē, vienlaicīgi notiekot modifikatora un ūdens asociācijai. Pētīto vielu struktūras un īpašību kontekstā minētie apstākļi ir uzmanības vērti, ņemot vērā maleīnskābes diamīdos ietilpstošās  $-\text{CONH}-$  un  $-\text{OH}$  grupas. Vadoties no šiem apsvērumiem, maleīnskābes diamīdi tika izpētīti  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  un  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  sistēmās un iegūtie dati ievietoti Laņina piedāvātajā vienādojumā (2.19).

Modelis ļauj aprakstīt sistēmas, kurās ir molekulas ar polāriem starpmolekulārās iedarbības centriem struktūrā, tādiem kā hidroksil-, karboksil-, esteru, amīdu, amīnu grupām un halogēniem, kas spēj veidot ūdeņraža saites un nosaka dipolu-dipolu sadarbības.





3.11. att. Sorbātu (5-11) izdalīšanas faktoru apgriezto vērtību ( $1/k$ ) atkarība no metanola moldaļas ( $N$ ) kustīgajā fāzē.

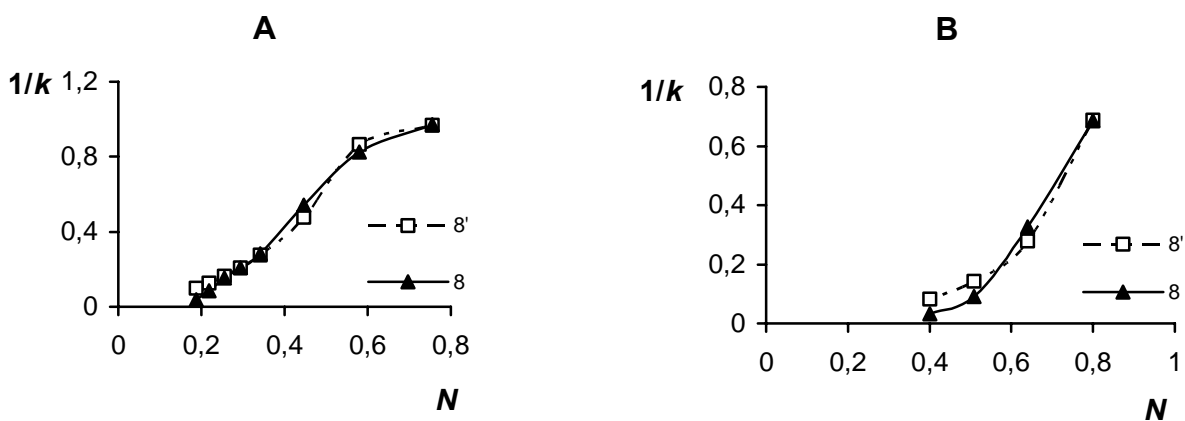


3.12. att. Sorbātu (5-11) izdalīšanas faktoru ( $\lg k$ ) atkarība no metanola (A) un acetonitrila (B) moldaļas ( $\lg N$ ) kustīgajā fāzē.

Šādi modelī ietverta iespēja paredzēt varbūtējo savienojumu asociāciju kustīgajā fāzē, pie kam to struktūra var būt visdažādākā – atkarībā no oglekļa atomu un funkcionālo grupu skaita attiecības. Vienādojumā ievērots ne tikai sorbāta (S-L) un modifikatora (M-L) molekulu sorbcijas līdzsvāri ( $K_S$ ,  $K_M$ ), bet arī sorbāta un modifikatora (S-M) molekulu sadarbība šķīdumā un savstarpējā modifikatora molekulu (M-M) asociācija ( $K_{SM}$ ,  $K_{MM}$ ). Aprēķinātās līdzsvāra konstanšu vērtības ievietotas 3.9. tabulā.

Pētīto savienojumu izdalīšanas faktoru korelācijas analīzes dati liecina, ka nelineāra sakarība starp  $1/k$  un  $N$  izskaidrojama ar to, ka bez sorbātu (S) un modifikatora (M) adsorbcijas–desorbcijas kvaziķīmiskajos procesos ( $K_S$ ,  $K_M$ ) monomolekulārajā sorbcijas slānī, iespējama asociātu veidošanās starp sorbāta un modifikatora molekulām (S-M), ko raksturo  $K_{SM}$  vērtības.

Novērojams, ka modifikatora tilpuma daļas palielināšana  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  sistēmā, kustīgās fāzes eluējošo spēju pastiprina, bet tālāka tās tilpuma daļas palielināšana to ietekmē maz (piesātinājuma efekts). Īpaši tas izpaužas īso virkņu maleīnskābes diamīdu **10** un **11** gadījumos, kas atšķiras no pārējiem savienojumiem ar zemu hidrofobitāti  $H$ . Savukārt, daudzatomu maleīnskābes atvasinājumu augstā adsorbcijas spēja, iespējams, saistītas ar sistēmas struktūrinētisko vienību hidrofobizāciju un kontaktvirsmas samazināšanos starp sorbentu un hidrofilajām grupām. Pagarinot maleīnskābes diamīdu ogļūdeņražu virknes garumu, samazinās iespēja veidoties ūdeņraža saitēm un otrādi.



3.13. att. *cis-N-Dodecil-N'-(2-hidroksimetil-1,3-dihidroksiprop-2-il)butēndiamīda* izdalīšanas faktoram apgriezto vērtību  $1/k$  atkarība no: **A** – acetonitrila mola daļas; **B** – metanola mola daļas (**8** – eksperimentālā sakarība, **8'** – aprēķinātā sakarība).

3.9. tabula

Kvaziķīmisko līdzsvara konstanšu vērtības maleīnskābes diamīdu atvasinājumiem, lietojot apgrieztās fāzes sorbentus

Sorbāts	$K_M$	$K_{MM}$	$K_{SM}$	$K_S$	$1/k$	$K_M$	$K_{MM}$	$K_{SM}$	$K_S$	$1/k$
	Acetonitrils/ūdens									
	<i>Nucleosil 100-5 C<sub>18</sub></i>					<i>Zorbax SB - C18</i>				
<b>5</b>	51	0,95	0,09	260	0,36	36	4,0	1,2	410	0,41
<b>6</b>	73	0,99	0,34	490	0,38	47	3,6	1,6	770	0,31
<b>7</b>	3,2	0,010	37	850	0,37	5,2	1,5	0,12	500	0,21
<b>8</b>	75	2,2	0,17	260	0,58	9,2	5,9	0,33	300	0,83
<b>9</b>	10	0,16	5,6	800	0,11	4,8	0,070	0,040	600	0,10
<b>10</b>	0,78	0,0	0,83	3,8	1,4	0,60	0,0	0,70	3,0	1,7
<b>11</b>	0,56	0,0	0,35	2,4	1,5	1,4	0,010	0,40	2,0	2,1
	Metanols/ūdens									
	<i>Nucleosil 100-5 C<sub>18</sub></i>					<i>Nova-Pak C18</i>				
<b>5</b>	420	5,0	290	$8,9 \cdot 10^5$	0,52	9,5	0,010	12	$2,0 \cdot 10^3$	0,25
<b>6</b>	400	3,9	260	$8,9 \cdot 10^5$	0,46	19	0,010	18	$6,0 \cdot 10^3$	0,22
<b>7</b>	800	0,0	100	$8,9 \cdot 10^5$	0,40	64	0,0	19	$3,0 \cdot 10^4$	0,16
<b>8</b>	52	0,57	0,80	$1,0 \cdot 10^3$	0,24	8,2	0,010	8,0	$1,0 \cdot 10^3$	0,33
<b>9</b>	17	0,37	15	$5,0 \cdot 10^3$	0,22	22	0,0	7,6	$7,0 \cdot 10^3$	0,04
<b>10</b>	120	2,1	0,26	280	1,2	170	4,8	30	$4,0 \cdot 10^3$	3,5
<b>11</b>	170	3,9	0,29	240	1,8	2,1	0,0	24	33	6,3

Kā redzams 3.13. attēlā, savienojumam **8** Laņina vienādojums labi apraksta nelineāru sakarību eksperimentāliem punktiem, par modifikatoru izmantojot  $\text{CH}_3\text{CN}$  un  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Garo virkņu maleīnskābes atvasinājumu solvatācijas konstante  $K_{\text{SM}}$  ūdens-metanola sistēmā ir ievērojami augstāka par vērtībām ūdens/acetoneitrils sistēmā. Tas iezīmē strauju sakarības  $1/k - N$  kāpumu par kustīgās fāzes modifikatoru lietojot metanolu. Augtās metanola koncentrācijās maleīnskābes atvasinājumu mijiedarbība ar kustīgo fāzi palielinās, un to sorbcija ūdens/metanola sistēmā kļūst vājāka par novēroto ūden/acetoneitrila sistēmā. Ņemot vērā mijiedarbības, kas izraisa šķīdumā asociātu veidošanos, vienādojums labi apraksta nelineāru sakarību eksperimentāliem punktiem, par modifikatoru izmantojot  $\text{CH}_3\text{CN}$  un  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Izteikta hidrofilā sadarbība kļūst novērojama palielinot  $-\text{OH}$  grupu skaitu molekulās, piemēram, savienojumam **8**. Zemās  $K_{\text{SM}}$  savienojuma **8** vērtības  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  un  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  sistēmās, iespējams, norāda uz blakus  $-\text{CH}_2-$  grupu traucējošu iedarbību  $-\text{OH}$  grupu sadarbībai ar modifikatora molekulām, vājinot asociatīvās saites un starpmolekulāro spēku lauka intensitāti. Modifikatora un ūdens savstarpējā mijiedarbība būtiski palielina hidrofobā efekta ieguldījumu, kas atspoguļojas sorbāta sobcijas konstantes  $K_{\text{S}}$  skaitliskajās vērtībās.

Pretstatā hidrofobajām fenil- un alkilgrupām, hidroksilgrupu klātbūtne maleīnskābes diamīdu atvasinājumos veicina savienojumu izdalīšanos. Hidroksilgrupu ietekmi uz izdalīšanos var novērot, salīdzinot maleīnskābes diamīda **8**  $k$  vērtības ar atbilstošajiem lielumiem **5** un **7** savienojumiem.

Jāatzīmē, ka vienādojums (2.12) īso virkņu maleīnskābes atvasinājumu gadījumā labi apraksta  $1/k - N$  sakarības beigu apgabalu ( $N = 0,4 - 0,8$ ), bet sistemātiski novirzas no eksperimentāli iegūtajiem punktiem apgabalā pie  $N = 0,1 - 0,4$  gan  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ , gan  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  sistēmās.

Aplūkotā modeļa izmantošana ir ierobežota sakarā ar tā nepilnīgu iespēju aprakstīt dažādu sorbātu uzvedību visā pētītajā modifikatora koncentrācijas diapazonā. Tas liecina, ka modelī nav pilnībā savietota korelācija starp molekulu sadarbības spēkiem sistēmā un pašas sistēmas parametriem.

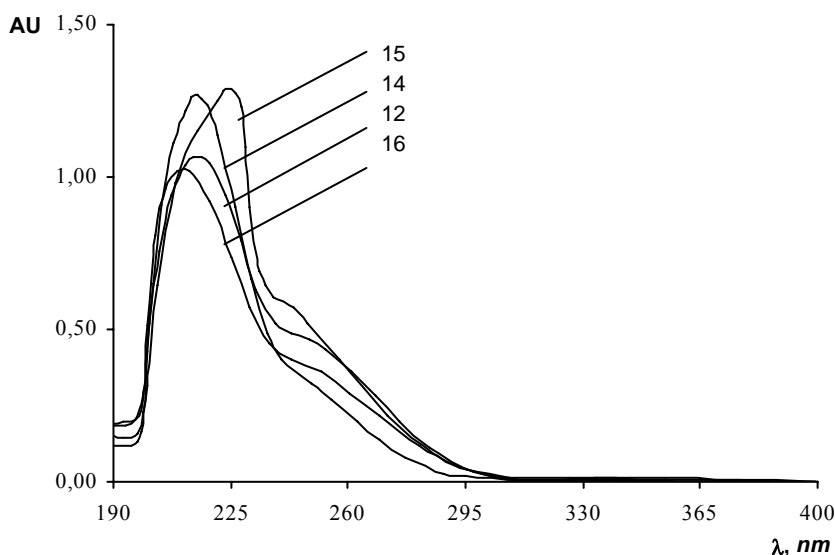
### 3.3 Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru atvasinājumu ar četraizvietotā amonija grupām hromatogrāfija AF apstākļos

#### 3.3.1. Sorbcija jonogēnas kustīgās fāzes apstākļos

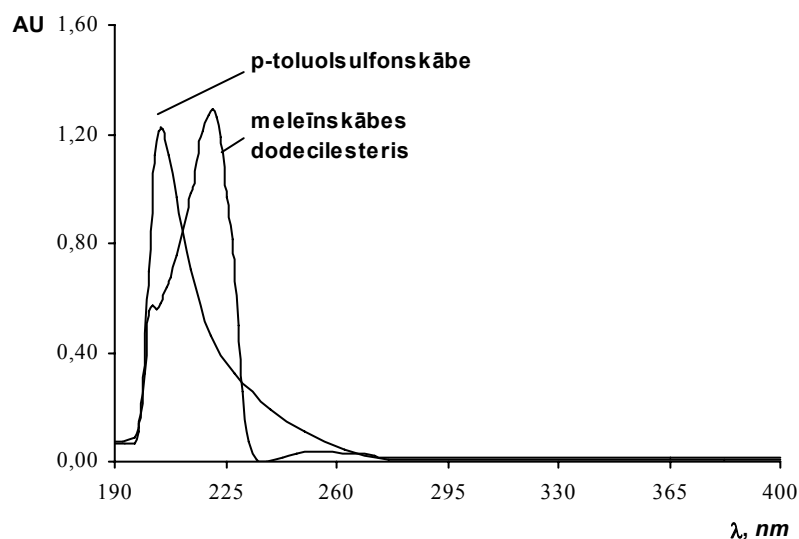
Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru atvasinājumu ar četraizvietotā amonija grupām hromatogrāfiskajām analīzēm nepieciešamais viļņu garums tika noteikts ar spektrofotometru 190 – 400 nm apgabalā. Šķīdumi pagatavoti metanolā ar koncentrāciju 0,05 mg/mL.

Konstatēts, ka pētīto savienojumu absorbcija ir pie 210 – 300 nm ar maksimumu pie 210 - 230 nm (3.14. att.). Ņemot to vērā, hromatogrāfijā par paraugu nesēju izmantota kustīgā fāze, kuras pagatavošanai lietots citrāta buferšķīdums (absorb. maks. 195 – 210 nm), AEŠH analīzēm izvēlēts UV detektors pie viļņa garuma 254 nm.

Lai pārlicinātos, ka pētīto savienojumu UV absorbcijas maksimumus nosaka saišu konjugācijas efekts, tika uzņemti UV absorbcijas spektri maleīnskābes dodecilesterim un *p* – toluolsulfonskābei (3.15. att.).



3.14. att. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru atvasinājumu ar četraizvietotā amonija grupām UV absorbcijas spektri metanola šķīdumā.



3.15 att. *p* –Toluolsulfonskābes un maleīnskābes dodecilestera UV absorbcijas spektri metanola šķīdumā.

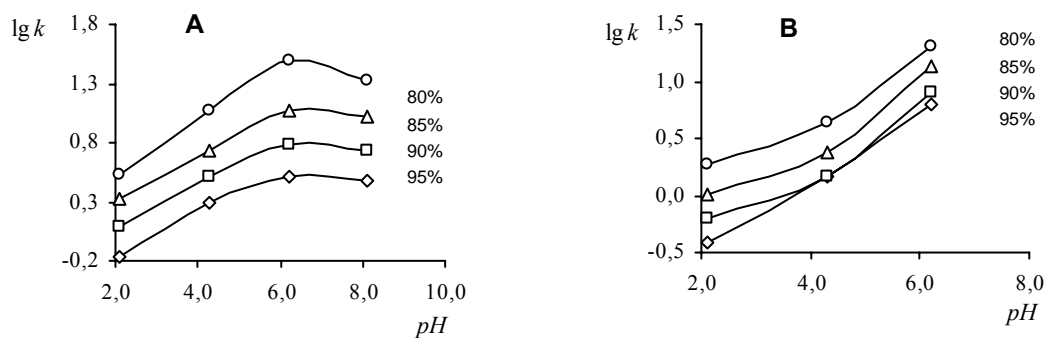
Pētīto maleīnskābes atvasinājumu **12** – **16** hromatogrāfiskās analīzes veiktas ar apgrieztās fāzes augstefektīvo šķidrums hromatogrāfiju. Izpētīta vairāku četraizvietotie amonija sāļu sorbcija sistēmā *oktadecilsilikagels/metanols/fosfāta buferšķīdums*.

Pētīto savienojumu izdalīšanas faktoru vērtības ar dažādu kustīgās fāzes sastāva un vides pH ievietotas 2. pielikumā. To vērtības rāda, ka izpētes objektu hromatogrāfiska izdalīšana iespējama ar eluentiem, kuros organiskās piedevas daļa pārsniedz 70 % (tilp.). Iespējams, to nosaka hidrofobās alkilgrupas pētītajos sorbātos.

Kustīgās fāzes pH jūtami ietekmē izdalīšanas faktorus – to vērtības palielinās, eluentam mainoties no skāba uz bāzisku. Visstraujāk *k* vērtības līdz ar pH palielinās amīdesterim **16** robežās 2,1 – 6,2 (3.16. att. A). Iespējams, ka zemās *pH* vērtībās tā bāziskās –NH– grupas ir protonētā stāvoklī, kas samazina mijiedarbību iespēju ar sorbenta hidrofobajām dodecil- virknēm. Savukārt, nelielais *k* samazinājums pie pH = 8,1 būtu izskaidrojams ar vielas solvāta apvalkā esošo ūdens molekulu deprotonēšanos, kā rezultātā jonogēnās īpašības ieguvušais apvalks pretdarbotos hidrofobo mijiedarbību realizācijai.

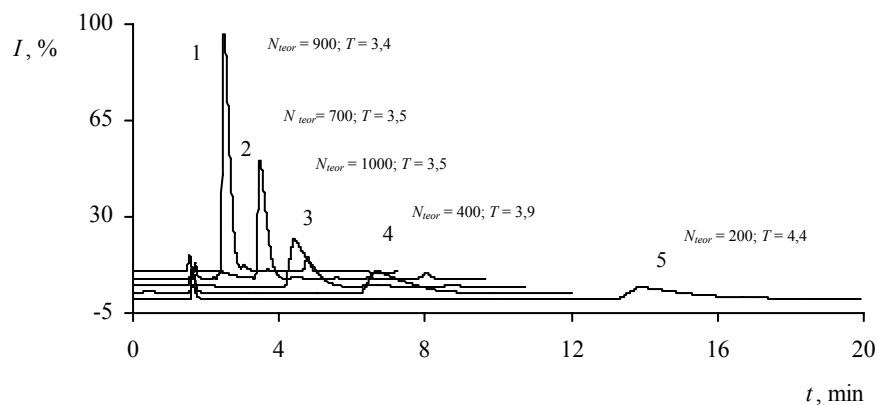
Maleīnskābes četraizvietotā amonija amīdesterim **15** (3.16. att. B) un diamīdiem **12** un **12a**, izdalīšanas faktoru vērtības pieaug līdz ar kustīgās fāzes pH palielināšanos. Tas varētu norādīt uz atbilstošo protonēto molekulu daļas samazināšanos un hidrofobo mijiedarbību pieaugumu, palielinoties eluenta pH.

Kolonnas (*Zorbax SB-C18*) efektivitāte  $N_{teor}$  pret pētītajiem maleīnskābes atvasinājumiem ir 200 – 1500 teorētisko šķīvju un stipri atkarīga no kustīgās fāzes sastāva – to būtiski ietekmē gan metanola tilpumdaļa kustīgajā fāzē, gan tās pH. No 2. pielikuma datiem redzams, ka, palielinoties pH, kolonnas efektivitāte samazinās. Izņēmums ir amīdesteris **16**, attiecībā pret kuru, palielinoties kustīgās fāzes pH vērtībai, teorētisko šķīvju skaits sākotnēji samazinās, bet vēlāk atkal pieaug.



3.16. att. Izdalīšanas faktoru  $\lg k$  atkarība no pH lietojot dažādas metanola koncentrācijas: A – dodecil-*N*-[2-(*N,N,N*-trimetilamonio)etil] maleamāta metilsulfāts (**16**), B – [2-(*N,N,N*-trimetilamonio)etil]-*N'*-dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāts (**15**).

Izmērītās asimetrijas faktoru vērtības  $T$  (2.6) ir augstas (2,8 – 5,3), kas norāda uz starpmolekulāro iedarbību dažādību, realizējoties sorbcijas procesam mainot ne tikai pH, bet arī organiskā modifikatora koncentrāciju (3.17. att.). Bez jau minētām hidrofobajām iedarbībām, iespējams, notiek –NH– grupu iesaistīšanās ūdeņraža saišu veidošanā ar sorbenta virsmas skābajām silanolgrupām. Palielinoties vides bāziskumam, šis ieguldījums pieaug, kas ir īpaši izteikts pie pH 6,2. Turklāt C=O grupas četrreizvietotajos amonija maleīnskābes atvasinājumos un Si–OH grupas var veidot atšķirīgas enerģijas ūdeņraža saites, kas var sniegt noteiktu ieguldījumu mijiedarbību dažādībā un joslu asimetrijas lielumā. To palielināšanā nav izslēgtas arī kvaternārā  $N^+$  un  $Si-O^-$  mijiedarbības.



3.17. att. Maleīnskābes četraizvietotā amidestera hromatogramma iegūta ar dažādām metanola koncentrācijām. {2-[2'-(N,N,N-trimetilamonio) etoksi] etil}-N'-dodecil-maleamāta 4-metilbenzolsulfonāts (**14**): 1 –  $\phi=95\%$ ; 2 –  $\phi=90\%$ ; 3 –  $\phi=85\%$ ; 4 –  $\phi=80\%$ ; 5 –  $\phi=75\%$ . Kolona ZORBAX SB-C18 (4.6×150 mm), par kustīgo fāzi izmantots CH<sub>3</sub>OH/10 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ūdens šķīdumi (pH=2,1).

Maleīnskābes atvasinājumu sorbcijas raksturošanai apgrieztās fāzes apstākļiem izmantots Levina piedāvātais vienādojums (2.24), kas atšķirībā no Sočevinska vienādojuma (1.9) ietver abu kustīgās fāzes komponentu ietekmi. Modelis raksturo sorbāta mijiedarbību gan ar alkilgrupām, gan brīvajām silanolgrupām (vai citām polārām sorbenta grupām). Vienādojuma koeficients  $a_2$  atspoguļo tiešās fāzes mehānisma ieguldījumu (aktīvais komponents – ūdens), bet  $a_1$  – apgrieztās fāzes mehānisma ieguldījumu (aktīvais komponents – metanols). Napolāriem sorbātiem  $a_2$  vērtības ir tuvas nullei, bet, ja tajos ir polāras grupas,  $a_2$  kļūst atšķirīgs no nulles un salīdzināms ar  $a_1$ . Aprēķinātās vērtības pētītajiem savienojumiem apkopotas 3.10. tabulā. No tabulas datiem redzams, ka savienojumiem koeficients  $a_2$  maz atšķiras no nulles, tas liecina par polāro grupu vāju iesaistīšanos sorbcijas mehānismā. No tā var secināt, ka galvenokārt savienojumu sorbciju nosaka to sastāvā esošās hidrofobās grupas. Augstāku korelāciju (2.7) starp izdalīšanas faktora un metanola koncentrācijas vērtībām iegūst, lietojot vienotā adsorbcijas centra modelis, kas ar pH = 6,2 ir  $r = 0,983 - 0,994$  pretstatā iegūtajām ar Sočevinska vienādojumu  $r = 0,978 - 0,994$  (3.10. tab.).

Veicot interpolāciju, ar sakarības (2.24) palīdzību iespējams noteikt savienojumu izdalīšanas faktora vērtības. Aprēķinātie koeficienti sniedz iespēju paredzēt analizēto savienojumu izdalīšanas faktoru  $k$  vērtības ar atšķirīgu kustīgās fāzes sastāvu.



Sorbcijas mehānismu raksturojošie koeficienti  $AF$  apstākļos aprēķināti ar Levina (A) un Sočevinska (B) vienādojumiem, par kustīgo fāzi izmantojot metanola/ūdens šķīdumus ar dažādu  $pH$

Sorbāts	A						B			
	$\lg k = a_0 + a_1 \lg \varphi_1 + a_2 \lg \varphi_2$						$\lg k = a_0 + a_1 \lg \varphi_1$			
	Diapazons, $\varphi_{CH_3OH}, \%$	$a_0$	$-a_1$	$a_2$	$\hat{S}_z^2$	$r$	$-a$	$b$	$S_e$	$r$
$pH = 2,1$										
<b>12</b>	70-95	- 0,81	9,4	- 0,20	0,020	0,998	8,3	16	0,02	0,998
<b>12a</b>	70-95	- 0,81	9,4	- 0,20	0,020	0,998	9,8	19	0,03	0,998
<b>14</b>	70-95	- 0,82	10	- 0,11	0,030	0,996	9,4	18	0,03	0,996
<b>15</b>	70-95	- 0,89	11	- 0,19	0,040	0,992	10	20	0,05	0,992
<b>16</b>	70-95	- 0,24	9,1	0,10	0,11	0,987	8,3	16	0,02	0,998
$pH = 4,3$										
<b>12</b>	70-95	- 1,3	13	- 0,94	0,030	0,996	7,7	0,88	0,10	0,995
<b>12a</b>	70-95	- 1,3	13	- 0,94	0,030	0,996	8,3	0,83	0,09	0,995
<b>14</b>	70-95	- 0,57	9,2	- 0,35	0,11	0,976	6,7	0,72	0,07	0,962
<b>15</b>	70-95	- 1,1	12	- 0,75	0,050	0,985	10	0,43	0,04	0,956
<b>16</b>	75-95	- 0,46	13	- 0,36	0,030	0,997	7,7	0,88	0,10	0,994
$pH = 6,2$										
<b>12</b>	80-95	0,77	5,0	0,040	0,090	0,983	5,7	12	0,02	0,994
<b>12a</b>	80-95	0,77	5,0	0,040	0,090	0,983	8,1	16	0,02	0,997
<b>14</b>	80-95	0,41	8,5	- 0,020	0,080	0,992	6,2	13	0,04	0,983
<b>15</b>	80-95	- 0,65	15	- 0,86	0,10	0,978	12	23	0,04	0,994
<b>16</b>	80-95	0,27	12	0,010	0,11	0,994	5,7	12	0,02	0,994
$pH = 8,2$										
<b>16</b>	80-95	0,17	12	- 0,030	0,010	1,000	10	0,06	0,01	0,999

### 3.3.2. Sorbcija jonu pāru veidošanās apstākļos

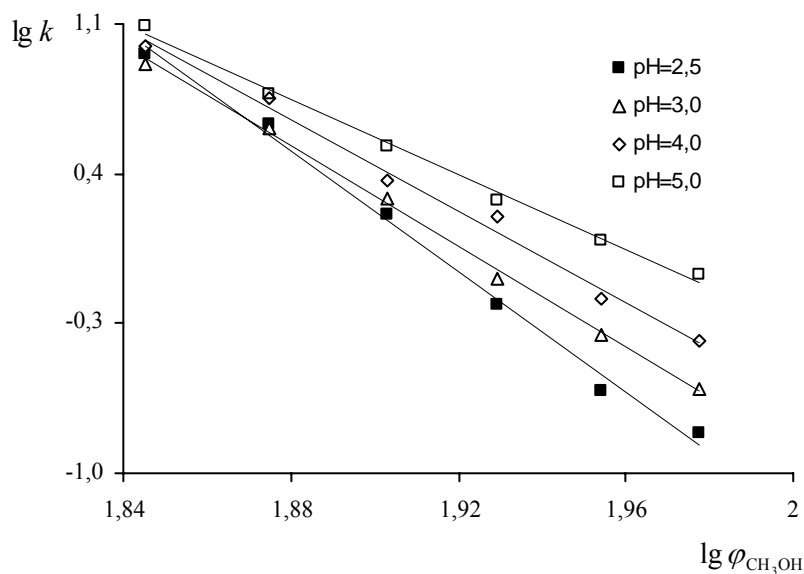
Jonu pāru AEŠH apstākļos tika pētīta izdalīšanas faktoru atkarība no metanola koncentrācijas eluentā un pH. Par jonu pāru veidojošo reaģentu lietots nātrija heksānsulfonāts. Tā alkilvirtnes garums izvēlēts ar mērķi samazināt nekustīgās fāzes daļēju modificēšanos ar to, kā rezultātā var notikt jonapmaiņas noteiktā sorbcija.

Jonu pāru hromatogrāfijā savienojumu izdalīšanas selektivitāti uzlabo, mainot vides pH. Izdalīšanas faktora vērtību ietekmē ar modifikatora un jonu pāru veidojošā reaģenta koncentrācijām. Mazās jonu pāru koncentrācijās jonu pāru efekts var būt neizteikts, tādēļ pētīto maleīnskābes četraizvietotā amonija sāļu  $k$  vērtības noteiktas ar 10 mM nātrija heksānsulfonātu.

Izvēlētajos apstākļos noteiktās savienojumu izdalīšanas faktoru vērtības, ar dažādu kustīgās fāzes sastāvu un vides pH, ievietotas 3.–5. pielikumā. To vērtības rāda, ka izpētes objektu hromatogrāfiska izdalīšana iespējama ar eluentiem, kuros organiskās piedevas daļa pārsniedz 70 %. Iespējams, to nosaka hidrofobās alkilgrupas pētītajos maleīnskābes atvasinājumos. Maleīnskābes atvasinājumu izdalīšanas faktoru atkarība no metanola satura kustīgajā fāzē veido lineāru sakarību ( $r = 0,990 - 0,999$ ) starp  $\lg k$  un  $\lg \varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ . Novērotais saskan ar rezultātiem, kas iegūti autoriem [135] analizējot piridīna atvasinājumus, kur lineāra sakarība konstatēta jonu pāru veidojošā reaģenta koncentrāciju palielinot līdz 0,005 un 0,1 mol/L.

3.18. attēlā redzama dodecil- $N$ -[2-( $N'$ ,  $N'$ ,  $N'$ -trimetilamonija)etil]maleamāta metilsulfāta (**16**)  $\lg k$  vērtību atkarība no  $\lg \varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$  vērtībām. Taišņu slīpums parāda savienojumu dažādo sorbcijas spēju stacionārās fāzes hidrofobajā daļā atkarībā no vides pH [136]. No sakarības izriet, ka palielinot eluenta pH vērtību no 2,1 līdz 5,0, sorbcija norisinās vājāk uz modificētās sorbenta virsmas. Līdzīga tendence novērojama arī maleīnskābes diamīda **12** un amīdesteru **14**, **15** gadījumā.

Palielinot organiskās piedevas tilpuma daļu eluentā, izdalīšanas faktora vērtības samazinās visiem pētītajiem maleīnskābes atvasinājumiem. Iespējams, šādos apstākļos jonu pāris veidojas eluenta tilpumā un sorbējas uz nepolārā sorbenta virsmas pēc apgrieztās fāzes mehānisma. Šajā gadījumā jonu pāru sorbcija uz hidrofobās fāzes norit ar heksānsulfonāta vai četraizvietotā amonija maleīnskābes sāļu alkilvirknēm.



3.18. att. Dodecil-*N*-[2-(*N'*, *N'*, *N'*-trimetilamonija)etil]maleamāta metilsulfāta (**16**)  $\lg k$  atkarība no  $\lg \varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$  ar dažādās pH vērtībām, kas iegūtas, izmantojot oktadecilsilikagela saturošu kolonnu, jonu pāru apstākļos.

Piesaistoties heksānsulfonāta molekulām hidrofobā sorbenta virsmai ar pietiekoši augstu ūdens saturu kustīgajā fāzē (< 90%), sorbents iegūst jonapmaiņas īpašības. Šajā gadījumā savienojumu izdalīšanas var noritēt pēc jonapmaiņas hromatogrāfijas likumsakarībām [87 (168. -180. lpp.)].

Veidojot kustīgo fāzi, jāņem vērā ne tikai ūdens buferšķīduma un organiskās fāzes tilpuma daļu attiecības, bet arī jonu pārus veidojošā reaģenta daudzums un skābes-bāzes īpašības eluentā, kas var mainīt hromatogrāfiskās sistēmas uzvedību (sorbenta virsmas modificēšanās pakāpi un jonu pārus veidojošā reaģenta daļiņu agregāciju), stāvokli (kompleksa jonizācijas un asociācijas pakāpi, ko veido molekula ar hidrofobajiem pretjoniem) un analizējamo kompleksu sastāvu. Līdz ar to ir apgrūtināta tādu apstākļu noteikšana, kuros dominē viens vai otrs sorbcijas mehānisms.

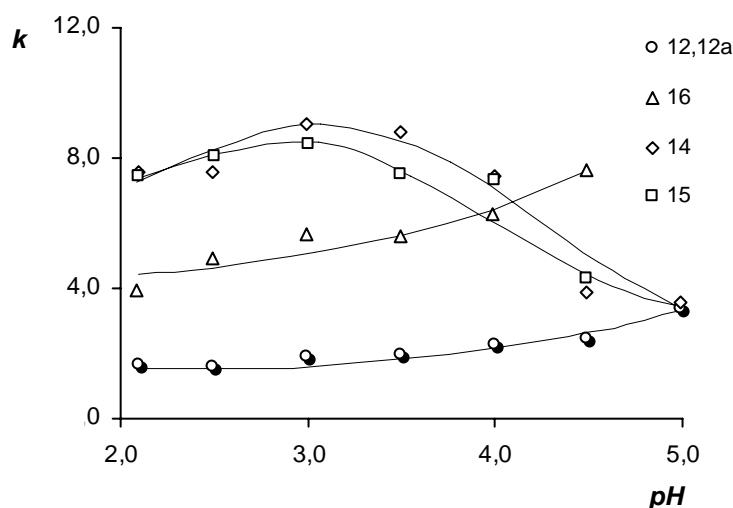
Savienojumu izdalīšanas secība no kolonnas metanola/ūdens sistēmā saglabājas neatkarīgi no kustīgās fāzes sastāva, bet mainās, palielinot pH. Ja eluenta pH ir 2,1, pēdējie izdalās maleīnskābes amīdesteri **14** un **15**, bet apstākļos ar pH = 5,0 – amīdesteris **16**. Savienojumu **12** un **12a** izdalīšanas atšķirības raksturo struktūras fragments  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ . Abu savienojumu izdalīšanas faktoru vērtības liecina, ka aplūkotajā sistēmā tie nav hromatogrāfiski atdalāmi viens no otra. Acīmredzot neliels hidrofobais fragments maz ietekmē savienojuma sorbcijas spēju jonu pāru apstākļos.

Zemākās izdalīšanas faktora vērtības novērojamas maleīnskābes diamīdam **12**.

Iespējams, bāziskās –NH– grupas protonējas, savienojuma sorbcijai realizējoties pēc jonapmaiņas mehānisma. Savienojumi, kas satur amīdgrupas, stipri solvatējas polāros šķīdinātājos, tāpēc var pieļaut, ka maleīnskābes amīdesteriem solvatācijas pakāpe ir zemāka par diamīdiem un tādēļ tie sorbējas vājāk uz hidrofobās sorbenta virsmas.

Līdzīga aina novērojama ar maleīnskābes amīdesteri **16**, kas raksturojas ar augstākām  $k$  vērtībām, tātad izteiktāku mijiedarbību, pieaugot kustīgās fāzes pH. Savienojumu izdalīšanu var ietekmēt vairāki faktori. No vienas puses, funkcionālo grupu izvietojums var darboties kā ģeometriskais faktors, no otras – kā iekšmolekulārais. Iespējams, ka –CONH– grupa traucē –C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> virknei mijiedarboties ar hidrofobo sorbenta virsmu, tādējādi samazinot starpmolekulāro spēku intensitāti.

Grafiskā sakarība starp izdalīšanas faktoru un eluenta pH vērtībām norāda, ka amīdesteriem **14** un **15** līkne veido maksimumu (3.19. att.).



3.19. att. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četrizvietotā amonija grupām izdalīšanas faktora vērtību atkarība no eluenta pH ( $\varphi_{\text{CH}_3\text{OH}} = 80\%$ ), kas iegūta ar oktadecilsilikagela saturošu kolonnu jonu pāru apstākļos.

Šāda to izturēšanās ļauj izteikt pieņēmumu, ka savienojumu sorbciju ietekmē ne tikai –N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, bet arī –CONH– un –COO– grupas. Iespējams, pie zemām kustīgās fāzes pH vērtībām amīdesteru –CONH– grupas protonēšanās pakāpe palielinās un norisinās konkurence starp H<sup>+</sup> joniem un protonētajiem amīdesteriem par saistīšanos ar heksānsulfonāta joniem, kā rezultātā samazinās sorbātu  $k$  vērtības.

Kā izriet no rezultātiem (3.–5. pielikumi), pievienojot jonu pāru reaģentu kustīgai

fāzei, izdalīšanas faktoru vērtības ir vidēji par 10 % lielākas.

Lai izvērtētu kustīgās fāzes sastāva ietekmi kolonnas efektivitātē pret pētāmajiem savienojumiem, tika noteikts teorētisko šķīvju skaits  $N_{teor}$ , kas aplūkojams 3.–5. pielikumā. No iegūtajiem rezultātiem var spriest, ka kustīgās fāzes sastāvs un pH mainīgi ietekmē sistēmas efektivitāti. Samazinot organiskā modifikatora koncentrāciju no 95% līdz 80%, teorētisko šķīvju skaits  $N_{teor}$  palielinās, bet robežās no 80% līdz 70% tas samazinās. Kolonnas efektivitāte pret maleīnskābes diamīdu **12** un amīdesteri **16** ir relatīvi zema, to augstākās vērtības (2000 – 2500 teorētisko šķīvju) var sasniegt pH apgabalā 4,0 – 4,5 ar metanola koncentrācijas eluentā 70 – 75%. Pret maleīnskābes amīdesteriem **14** un **15** augstākā kolonnas efektivitāte  $N_{teor} = 4000 – 6000$  novērojama pH intervālā 3,0 – 3,5 metanola koncentrācijas 80 – 75% diapazonā. Spriežot pēc rezultātiem, kolonnas efektivitāte ir mazāk atkarīga no pH maleīnskābes diamīdam **12** un amīdesterim **16**, pretstatā maleīnskābes amīdesteriem **14** un **15**, kuriem tā ir lielāka. Tas ir labi redzams pH intervālā 2,5 – 3,5.

Salīdzinot jonu pāru sistēmā iegūtās teorētisko šķīvju vērtības ar sistēmu bez jonu pāru veidojošā reaģenta izmantošanas, novērojams, ka apstākļos ar pH = 2,1 kolonnas efektivitāte pret amīdesteriem **14** un **15** ir augstāka  $N_{teor} = 2500 – 4500$  jonu pāru apstākļos. Pie pH = 5,0, metanola koncentrācijas robežās 75 – 85% , kolonnas efektivitāte samazinās vidēji par 800 teorētiskajiem šķīvjiem (5. pielikums).

No izmērītajām vērtībām izriet, ka augstāku sistēmas efektivitāti pret analizētajiem savienojumiem iegūst, izmantojot jonu pāru sistēmas. Analizējamo savienojumu optimālai izdalīšanai ( $1 < k < 10$ ) var lietot 80% metanola kustīgajā fāzē. Maleīnskābes amīdesterus **14** un **15** neizdodas savstarpēji atdalīt, lietojot apgrieztās fāzes sistēmas ar un bez jonu pāru veidojošā reaģenta pievienošanas pētītajā pH un  $\varphi_{CH_3OH}$  intervālā.

Lai raksturotu hromatogrāfiskās sistēmas brīvās enerģijas izmaiņu, pārejot savienojumam no sistēmas ar pH = 2,1 sistēmā ar pH = 5,0 jonu pāru apstākļos un apstākļos bez jonu pāru reaģenta pievienošanas, pēc vienādojumiem (2.25, 2.26) tika aprēķinātas Gibbsa enerģijas izmaiņas  $\Delta(\Delta G)$  vērtības (3.11. tab.).

Iegūtās vērtības raksturo sorbcijas brīvās enerģijas starpību, lietojot atšķirīga sastāva kustīgo fāzi [137]. Aplūkotajās sistēmās maleīnskābes diamīda **12** un amīdestera **16** mijiedarbība ar sorbentu izpaužas mazākā mērā ar pH = 2,1 ( $\Delta H_{ads} \approx 0$ ). Šajā gadījumā visu brīvo sorbcijas enerģiju nosaka entropijas izmaiņas  $\Delta G_{ads} \approx -T\Delta S_{ads}$ .

Nekustīgā fāze adsorbē ne tikai pētītos savienojumus, bet arī šķīdinātāja molekulas, kas savstarpēji konkurē par vietu sorbenta porās. Molekula, pārejot no šķīduma porās,

piesaistās poru virsmai un zaudē daļu brīvās enerģijas.

Šis apstākļi samazina molekulas entropiju  $\Delta S_{ads} < 0$ , rezultātā no otrā termodinamikas likuma izriet, ka  $\Delta G_{ads} > 0$ . Pozitīvās sorbcijas brīvās enerģijas izmaiņas vērtības norāda, ka visā analizētajā metanola koncentrācijas intervālā maleīnskābes diamīds **12** un amīdesteris **16**, salīdzinājumā ar pārējiem savienojumiem, patērē mazāk iekšējās enerģijas sorbcijas realizēšanai.

Maleīnskābes amīdesteru **14** un **15** gadījumā savienojuma adsorbcijas enerģija pārsniedz iespējamus entropijas zudumus ( $|\Delta H_{ads}| > |T\Delta S_{ads}|$  pie pH 5,0 un, kad  $\Delta H_{ads} < 0$ , tad  $\Delta G_{ads} < 0$ ). Šajā gadījumā savienojumi, pārejot no kustīgās fāzes ar pH = 5,0 uz pH = 2,1, būtiski maina sorbcijas spēju. Kustīgās fāzes īpašības izpaužas arī apstākļi, ka sorbcijas enerģija kļūst zemāka, palielinot metanola saturu kustīgajā fāzē. Sistēmā, kurā nav lietots jonu pāru reaģents, novērojams, ka sorbcijas brīvās enerģijas maiņa nenotiek, mainot metanola saturu kustīgajā fāzē. Tas nozīmē, ka sorbcija norisinās pēc viena mehānisma, apstākļos ar pH = 2,1 un 5,0.

### 3.11. tabula

*Pētīto savienojumu  $\Delta(\Delta G)$  (kJ/mol) vērtības, kas ir iegūtas AF AEŠH apstākļos ar un bez jonu pāru reaģenta klātbūtni*

Sorbāts	$\varphi_{CH_3OH}$ , %					
	95	90	85	80	75	70
Jonu pāru apstākļi						
<b>12</b>	3,0	2,5	1,8	1,7	1,3	0,7
<b>16</b>	4,8	3,7	3,1	2,5	2,1	2,0
<b>15</b>	- 2,4	- 1,8	- 1,7	- 1,8	- 2,0	- 1,5
<b>14</b>	- 2,2	- 2,1	- 1,9	- 1,8	- 2,2	- 1,8
Apstākļi bez jonu pāru reaģenta						
<b>12</b>	1,9	1,6	1,6	1,1	0,8	0,8
<b>16</b>	3,8	3,6	3,3	2,7	2,4	2,2
<b>15</b>	- 2,8	- 2,9	- 2,6	- 2,6	- 2,6	- 2,8
<b>14</b>	- 2,8	- 2,8	- 2,5	- 2,5	- 2,8	- 2,8

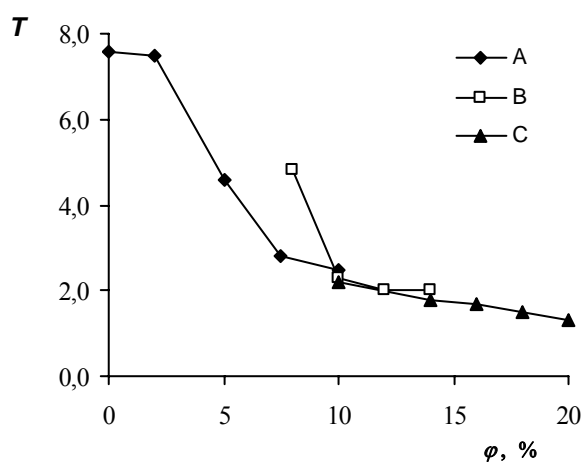
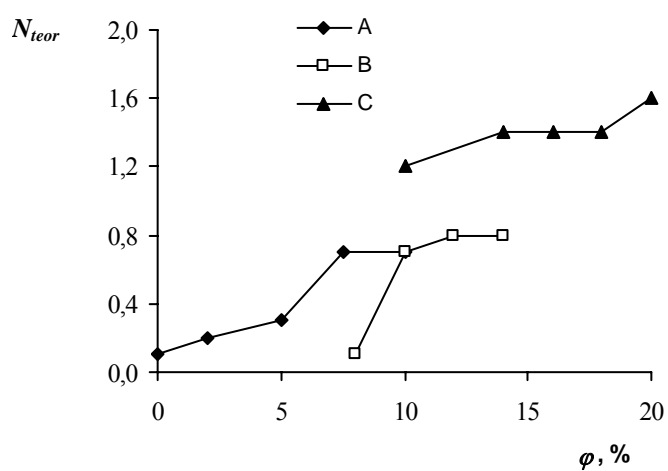
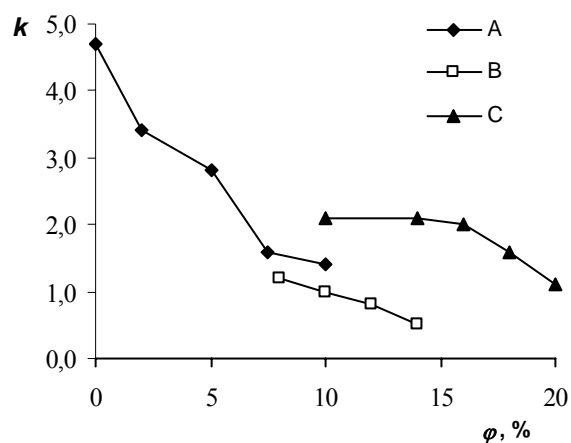
### 3.3.3. Sorbcijas pētījumi katjonapmaiņas apstākļos

Pētītie maleīnskābes četraizvietotā amonija sāļi satur bāziskas funkcionālās grupas, kas jonu veidā pastāv pietiekoši plašā pH apgabalā. Šis apstākļis ļauj izmantot vāja tipa katjonapmainītāju materiālus, kura jonu apmaiņas kapacitāti stipri ietekmē kustīgās fāzes pH.

Pētījumā par kustīgo fāzi lietots  $\text{CH}_3\text{CN}/10 \text{ mM Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  ūdens šķīdumi, bet orientējošām analīzēm izmantoti  $\text{CH}_3\text{CN}/5 \text{ mM HCOONa}$  un  $\text{CH}_3\text{CN}/10 \text{ mM NaH}_2\text{PO}_4$  (pH = 4,0) ūdens šķīdumi. Sistēmu pētījumi parādīja, ka kustīgo fāzi veidojot ar formiāta un fosfāta buferšķīdumiem, acetonitrila saturs kustīgajā fāzē ir lietojams augsts, jo pie zema tā satura joslu asimetrija būtiski palielinās (6. pielikums). Īpaši augstas asimetrijas faktora vērtības tiek iegūtas, par buferšķīdumu lietojot formiātu ( $T = 1,5 - 7,6$ ). Optimālos apstākļos tām jābūt ne lielākām par 2,5, pretējā gadījumā savienojuma kvantitatīvie mērījumi kļūst kļūdaini [125].

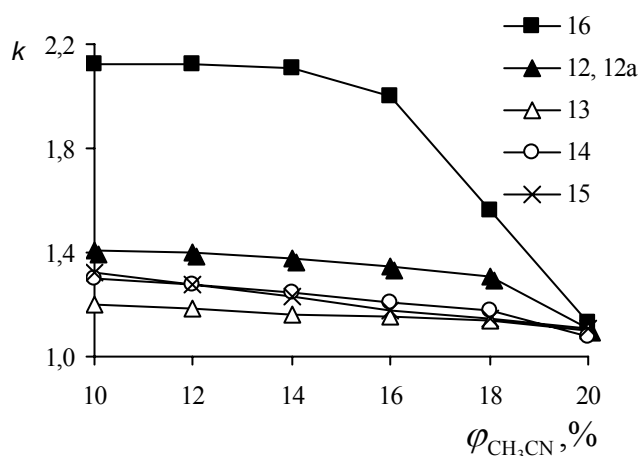
Sorbcijas parametri, atkarībā no modifikatora koncentrācijas dodecil-N-[2-(N',N',N'-trimetilamonio)etil]maleamāta metilsulfātam (**16**) redzami 3.20. attēlā. No sistēmas efektivitātes viedokļa formiāta un fosfāta buferšķīduma lietošana ir mazefektīva, un tās palielināšanu ierobežo acetonitrila koncentrācija kustīgajā fāzē no vienas un joslu asimetrija no otras puses.

Sekojošā kustīgās fāzes satura izmaiņām citrāta buferšķīduma/acetonitrila sistēmā, novērojams, ka acetonitrils samazina joslu asimetrijas rādītājus  $T$  (3.12. tab.) un savienojumu izdalīšanas faktora vērtības (3.13. tab.). Palielinot acetonitrila koncentrāciju, savienojumiem  $k$  vērtības samazinās nelineāri ( $r = 0,57 - 0,97$ ) (3.21. att.). Savukārt, palielinot eluenta pH, izdalīšanas faktora vērtības palielinās, ja pārējo komponentu sastāvs nemainās. Pārbaudītajā pH vērtību intervālā augstākās  $k$  vērtības novērotas, ja kustīgās fāzes pH = 5,5, kas ir skaidrojams ar jonapmaiņas pieaugošo ieguldījumu sorbcijas procesā. Domājams, ka augstākās  $k$  vērtības uzrāda bāziskākie no maleīnskābes četraizvietotā amonija sāļiem.



3.20. att. Dodecil-N-[2-(N', N', N'-trimetilamonio)etil maleamāta metilsulfāta (**16**)  $k$ ,  $N_{teor}$  un  $T$  vērtību atkarība no modifikatora koncentrācijas kustīgajā fāzē katjonapmaiņas apstākļos. A –  $\text{CH}_3\text{CN}/5 \text{ mM HCOONa}$ , B –  $\text{CH}_3\text{CN}/10 \text{ mM NaH}_2\text{PO}_4$ , C –  $\text{CH}_3\text{CN}/10 \text{ mM Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  ( $\text{pH} = 4,0$ ).





3.21. att. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četraizvietotā amonija grupām (12-16) izdalīšanas faktora  $k$  atkarība no organiskā modifikatora koncentrācijas, kas iegūta ar CM300 ( $6 \mu\text{m}$ ,  $100 \times 4,6 \text{ mm}$ ), par kustīgo fāzi izmantojot  $\text{CH}_3\text{CN} / 10 \text{ mM Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  šķīdumu ( $\text{pH} = 4,0$ ).

Diamīdiem **12** un **12a**  $k$  vērtības neatšķiras, kas liek uzskatīt, ka šajā gadījumā pētīto savienojumu atšķirīgo pretjonu ieguldījums nav ievērojams. Turklāt pretjona metilbenzolsulfonāta formai novērojama josla, kas izdalās tuvu kolonnas brīvajam tilpumam, neatkarīgi no modifikatora satura kustīgajā fāzē.

3.12. tabula

Joslu asimetrijas faktora  $T$  (A) un kolonnas CM300 ( $6 \mu\text{m}$   $100 \times 4,6 \text{ mm}$ ) efektivitātes  $N_{\text{eor}} \cdot 10^{-3}$  (B) vērtības maleīnskābes diamīdiem un amīdesteriem ar četraizvietotā amonija grupām ( $\text{pH} = 4,0$ )

Sorbāts	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
	Acetonitrila saturs kustīgajā fāzē (tilp.%)									
	10		12		14		18		20	
<b>12</b>	1,5	1,5	1,5	1,7	1,9	1,7	1,4	1,9	1,3	2,0
<b>12a</b>	1,5	1,5	1,5	1,7	1,4	1,7	1,3	1,9	1,2	2,0
<b>13</b>	1,5	1,8	1,5	1,8	1,4	1,8	1,4	1,9	1,2	2,1
<b>14</b>	1,8	0,8	1,7	1,3	1,5	1,5	1,5	1,5	1,3	1,6
<b>15</b>	1,4	1,5	1,3	1,5	1,1	1,6	1,1	1,7	1,1	2,0
<b>16</b>	2,2	1,2	2,0	1,4	1,8	1,5	1,7	1,6	1,3	1,6

No eksperimentāli iegūtās sakarības (3.13. tab.) redzams, ka lietojot dažādas kustīgās fāzes koncentrācijas  $k$  vērtības atšķiras starp maleīnskābes četraizvietotā amonija sāļu

diamīdiem (**12**, **12a**, **13**) un amidesteriem (**14**, **15**, **16**). Iespējams, ka mijiedarbības raksturu starp pētīto savienojumu un acetonitrilu saturošo kustīgo fāzi daļēji nosaka hidrofilā amīdgrupa –CONH–, kura nosaka vielas spēju pašasociēties un veidot ūdeņraža saites ar elektrondonorām un akceptorām grupām. Savienojumu izdalīšanos galvenokārt nosaka jonapmaiņas mehānisma ieguldījums sorbcijas procesā. Iespējams, ka vienlaicīgi to ietekmē arī elektronu blīvuma sadalījums molekulā un sorbenta virsma ar jonizētajām silanolu grupām.

Jonogēnās grupas sorbenta matricā zemās pH vērtībās ir daļēji disociētā stāvoklī, līdz ar to zemā jonapmaiņas spēja novērojama praktiski visiem savienojumiem, izņemot **16**. Pārējo savienojumu zemās izdalīšanas faktoru vērtības norāda uz jonu apmaiņas mehānisma nelielo ieguldījumu sorbcijas procesā, ja  $\text{pH} = 3,5$ .

Vides buferšķīdumu lietošana ar  $\text{pH} > 5,0$  tomēr ir mazāk piemērota, jo šādos apstākļos savienojumu joslas izdalās vēlu un ir asimetriskas. Parādību iespējams novērst, palielinot buferšķīduma un modifikatora koncentrāciju, taču, palielinot acetonitrila koncentrāciju līdz 10%, samazinās izdalīšanas laiki katjonu dabas maleīnskābes atvasinājumiem, nenodrošinot iespējamo piemaisījumu joslu atdalīšanos. Analizējamo paraugu joslu asimetrija nepārsniedz iepriekšminētās robežas, tikai savienojumam **15** ir novērojama lielāka asimetrija nekā pārējiem.

Atdalīšanas selektivitāti būtiski ietekmē atšķirības savienojumu hidrofobitātē. Dodecilgrupas aizstāšana pret benzilgrupu maleīnskābes diamīda atvasinājumā **13** samazina  $k$  visā pētītajā pH vērtību apgabalā, kā rezultātā selektivitāte pārim **12** un **13** ir lielāka par 2.

Kolonnas (*CM300*,  $6 \mu\text{m}$ ,  $100 \times 4,6 \text{ mm}$ ) efektivitāte pret pētītajiem savienojumiem ir robežās 200 – 2900 teorētisko šķīvju, un šis lielums ir atkarīgs no kustīgās fāzes sastāva. Augstāku efektivitāti novēro gadījumā, kad samazina kustīgās fāzes pH un palielina modifikatora tilpuma daļu tajā. Kolonnas efektivitāte  $N_{\text{teor}}$  pret maleīnskābes diamīdu **12**, mainot modifikatora saturu kustīgajā fāzē no 10% līdz 20%, palielinās no 1500 līdz 2000 teorētisko šķīvju. Tālāku efektivitātes pieaugumu ierobežo katjonu apmaiņas kapacitāte.

Joslu asimetrijas faktoru vērtības  $T$  ir robežās starp 1,1 – 3,8. Palielinoties pH, novērojama to samazināšanās tendence. No pētītajiem maleīnskābes atvasinājumiem, pusamīdam **16** novērojamas asimetriskākas joslas par pārējiem savienojumiem (3.13. tab.).

Pētīto maleīnskābes atvasinājumu hromatogrāfijā par piemērotāko jāatzīst AF jonu pāru metodi, kuru lietojot, iegūst simetriskākas joslas un augstāku efektivitāti salīdzinājumā ar jonu apmaiņas metodi.

## Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četrāizvietotā amonija grupām sorbcijas raksturojošās vērtības katjonapmaiņas AEŠH apstākļos

$\Phi_{CH_3CN}$ , %	10	12	14	16	18	20	10	12	14	16	18	20	10	12	14	16	18	20	14	16	18	20
pH	3,5						4,5						5,0						5,5			
<b>16 Dodecil-N-[2-(N',N',N'-trimetilamonio) etil] maleamāta metilsulfāts</b>																						
<i>k</i>	1,0	0,80	0,60	0,40	0,40	0,30	6,7	6,1	4,8	3,8	2,7	2,4	11	9,7	7,5	5,8	4,5	4,4	–	15	8,1	7,8
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	1,2	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	0,80	0,80	0,80	1,3	1,4	1,4	1,5	1,2	0,90	1,3	1,4	1,5	–	0,20	–	1,1
<i>T</i>	2,1	2,0	1,9	1,7	1,7	1,6	2,6	2,0	1,8	1,8	1,6	1,5	3,8	2,4	1,9	1,8	1,8	1,6	–	2,0	–	1,9
<b>12 Maleīnskābes N-dodecil-N'-[2-(N'',N'',N''-trimetilamonio) etil] diamīda 4-metilbenzolsulfonāts</b>																						
<i>k</i>	0,60	0,50	0,30	0,30	0,20	0,20	3,2	3,1	2,8	2,7	2,6	2,5	5,1	4,9	4,4	4,0	3,7	3,3	7,7	7,5	5,9	5,6
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	1,8	1,6	1,8	1,9	2,2	2,4	1,7	1,6	1,6	1,6	1,7	1,7	1,5	1,6	1,6	1,8	2,0	1,9	1,3	0,60	1,4	1,8
<i>T</i>	2,3	1,8	1,6	1,6	1,6	1,5	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,2	1,5	1,5	1,3	1,2	1,1	1,1	1,6	1,3	1,3	1,2
<b>12a Maleīnskābes N-dodecil-N'-[2-(N'',N'',N''-trimetilamonio) etil] maleamāta metilsulfāts</b>																						
<i>k</i>	0,60	0,50	0,30	0,30	0,20	0,20	3,2	3,1	2,8	2,7	2,6	2,5	5,1	4,9	4,4	4,0	3,7	3,3	7,7	7,5	5,9	5,6
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	1,8	1,6	1,8	1,9	2,2	2,4	1,7	1,6	1,6	1,6	1,7	1,7	1,5	1,6	1,6	1,8	2,0	1,9	1,3	0,6	1,4	1,8
<i>T</i>	2,3	1,8	1,6	1,6	1,6	1,5	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2	1,2	1,5	1,5	1,3	1,2	1,1	1,1	1,6	1,3	1,3	1,2
<b>13 Maleīnskābes N-benzil-N'-[2-(N'',N'',N''-trimetilamonio) etil] diamīda 4-metilbenzolsulfonāts</b>																						
<i>k</i>	0,50	0,50	0,30	0,30	0,20	0,20	2,7	2,8	2,5	2,4	2,4	2,4	4,4	4,3	3,8	3,7	3,7	3,6	6,4	7,0	6,5	5,8
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	1,1	1,1	1,2	1,4	2,3	2,7	1,4	1,5	1,6	1,9	2,1	2,6	2,0	1,5	1,4	1,5	1,7	1,8	1,9	0,30	1,4	2,0
<i>T</i>	2,1	2,0	1,9	1,9	1,9	1,7	1,8	1,7	1,6	1,4	1,2	1,1	1,5	1,5	1,3	1,3	1,2	1,1	1,9	1,8	1,3	1,3
<b>14 {2-[2'-(N,N,N-trimetilamonio) etoksi] etil}-N'-dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāts</b>																						
<i>k</i>	0,60	0,50	0,40	0,30	0,30	0,30	3,6	3,5	3,1	2,6	2,4	2,3	5,3	5,0	4,5	4,2	4,1	4,1	8,9	8,6	8,5	5,0
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	1,6	1,7	1,8	2,9	2,2	2,9	1,3	1,4	1,5	1,8	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,6	1,8	–	1,5	1,2	1,4
<i>T</i>	1,8	1,7	1,6	1,6	1,6	1,5	2,3	2,1	2,0	1,8	1,5	1,3	1,8	1,7	1,7	1,6	1,5	1,4	–	2,2	2,1	1,6
<b>15 [2-(N,N,N-trimetil-amonio) etil]-N'-dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāts</b>																						
<i>k</i>	0,60	0,60	0,40	0,30	0,30	0,30	3,8	6,7	3,0	2,5	2,5	2,4	5,1	4,9	4,5	4,2	4,2	4,1	8,7	8,2	6,2	5,4
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	2,1	2,0	2,0	1,3	1,9	2,1	1,5	1,5	1,6	1,8	1,9	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5	1,7	2,1	–	–	1,7	1,5
<i>T</i>	1,7	1,7	1,7	1,7	1,6	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,2	1,2	1,8	1,6	1,3	1,3	1,2	1,1	–	–	1,3	1,2

## SECINĀJUMI

1. Alkil(politrihidroksipropil)maleātu homologus, kas veidojas reakcijā starp 1,2-epoksipropān-1-olu (glicidolu) un alkilbutēndioātiem (alkilmaleātiem), var pilnīgi atdalīt adsorbcijas hromatogrāfijas apstākļos uz silikagela kā sorbenta, par kustīgo fāzi lietojot propan-2-ola/*n*-heksāna/dietilētera 40 minūšu gradientu (5/35/60 → 40/0/60). Izmantojot sililēšanas reakciju ar N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamīdu iespējams atdalīt alkil-poli(2-hidroksipropiloksil) maleātus no alkil-poli(1-hidroksimetiletiloksil) atvasinājumiem ar kapilāro gāzu hromatogrāfiju un identificēt tos masspektrometriski.

2. Maleīnskābes diamīdu optimāla hromatogrāfiska izdalīšana iespējama uz oktadecilsilikagela ar augstu (> 70 %) organiskā modifikatora (CH<sub>3</sub>OH un CH<sub>3</sub>CN) koncentrāciju kustīgajā fāzē. Sistēmas efektivitāte pret pētītajiem maleīnskābes diamīdiem ir 3000 – 20000 teor. šķ. uz kolonnas 1 metru. Līdztekus ar sorbātu un modifikatoru adsorbcijas-desorbcijas kvaziķīmiskajiem līdzsvāriem monomolekulārajā sorbcijas slānī iespējama arī asociātu veidošanās starp sorbāta un modifikatora molekulām.

3. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četraizvietotā amonija grupām hromatogrāfiskā analīze iespējama sistēmā oktadecilsilikagels/metanols/fosfāta buferšķīdums, un to izdalīšanas faktora *k* vērtības pieaug, samazinoties metanola koncentrācijai kustīgajā fāzē pie visām pārbaudītajām pH vērtībām. Sistēmas efektivitāte ir atkarīga no organiskā modifikatora koncentrācijas un buferšķīduma pH. Savienojumu sorbciju galvenokārt nosaka to sastāvā esošie hidrofobās dabas aizvietotāji.

4. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četraizvietotā amonija grupām kvalitatīvai raksturošanai ir izmantojama jonu pāru hromatogrāfijas metode sistēmā oktadecilsilikagels/metanols/citrāta buferšķīdums, par jonu pārus veidojošo reaģentu izmantojot nātrija heksānsulfonātu. Šo savienojumu rindā lg *k* vērtība ir lineāri atkarīga no organiskā modifikatora satura kustīgajā fāzē.

5. Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru ar četraizvietotā amonija grupām hromatogrāfiskā analīze ir iespējama ar vājā tipa karboksil grupas saturošu jonu apmaiņas sorbentu (CM300 WAX) un izokrātisku kustīgās fāzes sastāvu- 10-20% CH<sub>3</sub>CN/0,001M nātrija citrāts, pH intervālā 3,5 – 5,5. Jonu apmaiņas apstākļos sorbcijas raksturlielumi

samazinās, palielinoties kustīgās fāzes pH un CH<sub>3</sub>CN koncentrācijai. Zemākās izdalīšanas faktora vērtības novērojamas maleīnskābes alkildiamīdiem ar četraizvietotā amonija grupām. Izmantotajā jonapmaiņas sistēmā efektivitāte ir robežās no 2000 – 29000 teor. šķ. uz kolonnas 1 metru.

## LITERATŪRAS SARAKSTS

### Citēto žurnālu saīsinājumi un pilnie nosaukumi:

Anal. Chem.	Analytical Chemistry
Anal. Lett.	Analytical Letters
Colloid Surf. A	Colloids and Surfaces A
Environ. Sci. Technol.	Environmental Science and Technology
Eur. J. Med. Chem.	European Journal of Medical Chemistry
Fresenius' Z. anal. Chem.	Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemi
Forensic Sci. Int.	Forensic Science International
J. Am. Oil Chem. Soc.	Journal of the American Oil Chemists' Society
J. Anal. Chem.	Journal of Analytical Chemistry
J. Chromatogr. (A)	Journal of Chromatography (A)
J. Chromatogr. Sci.	Journal of Chromatographic Science
J. Deiry Sci.	Journal of Dairy Science
J. Disp. Sci. Techn	Journal of Dispersion Science and Technology
J. Liq. Chromatogr.	Journal of Liquid Chromatography
J. Liq. Chrom. Rel. Technol.	Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies
J. Med. Chem.	Journal of Medicinal Chemistry
J. Pharm. Biomed. Anal.	Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis
J. Pharm. Sci.	Journal of Pharmaceutical Sciences
J. Surfact. Deterg.	Journal of Surfactants and Detergents
Latv. Ķīm. Žurn.	Latvijas Ķīmijas Žurnāls
Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmittel- untersuchung und Hygiene
Tenside Deterg.	Tenside Detergents
Tenside Surf. Det.	Tenside Surfactants Detergents
Water Res.	Water Research
Журн. аналит. химии	Журнал аналитической химии
Журн. физ. химии	Журнал физической химии
Изв. Акад. наук. Сер. хим.	Известия Академии наук. Серия химическая
Изв. АН Латв.ССР. Сер. хим.	Известия Академии наук Латвийской ССР. Серия химическая
ЛКМ	Лакокрасочные материалы и их применение
Узб. хим. журн.	Узбекский химический журнал

1. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена, Пер. с. Мосва, Химия, 1982, 449 с.
2. Ага-заде А. Д. Нефтехимия, 2002, **4**, 301.
3. Махкамов Р. Р. Узб. хим. журн., 2000, **4**, 24.
4. Гонорская А. Г., Марина С. А. ЛКМ, 1984, **1**, 18.
5. Исаев Р. Н., Ишков А. В., Лобанова Т. В. Журн. аналит. химии, 2001, **3**, 283.
6. Buschmann N., Hulskotter F. Tenside Surf. Det., 1997, **34**, 8.
7. Kunkel E. Tenside Deter., 1980, **17**, 10.
8. Chlebicki, J., Garncarz W. Tenside Deterg., 1980, **17**, 13.
9. Gum M. L., Goddard E. D. J. Am. Oil Chem. Soc., 1982, **59**, 142.
10. Billian P., Stan H. –J. Tenside Deterg., 1998, **35**, 181.
11. Jandera P., Urbanek J., Prokeš B., Churaček J. J. Chromatogr., 1990, **504**, 297.
12. Ahel M., Giger W. Anal. Chem., 1985, **57**, 2584.
13. Levsen K., Wagner-Redeker W., Scäfer K.H., Dobberstein P. J. Chromatogr., 1985, **323**, 135.
14. Pilc J. A., Sermon P. A. J. Chromatogr., 1987, **398**, 375.
15. Desbène P.L, Desmazieres B., Basseler J., Even V., Minssieux L. Chromatographia, 1987, **24**, 857.
16. Zeman J., Bares S., Bares M. Tenside Deterg., 1986, **23**, 4.
17. Chang Q., Parkin, K. L. J. Chromatogr. A., 1997, **779**, 337.
18. Jandera P., Rozkošná J. Chromatogr., 1986, **362**, 325.
19. Aserin, M. Frenkel, N. Garti. J. Am. Oil Chem. Soc., 1984, **61**, 805.
20. Kibbey T. C. G., Yavaraski T. P., Hayes K. F. J. Chromatogr. A., 1996, **752**, 155.
21. Murphy R. E., Schure M. E., Foley J. P. Anal. Chem., 1998, **70**, 4353.
22. Lee H.B., Peart D.T., Bennie D.T., Maguire R., James J. J. Chromatogr. A., 1997, **785**, 385.
23. Allen M. C., Linder D. E. J. Am. Oil Chem. Soc., 1981, **58**, 950.
24. McClure J. D. J. Am. Oil Chem. Soc., 1982, **59**, 364.
25. Crescenzi C., Di Corcia A., Samperi R., Macromini A. Anal. Chem. 1995, **67**, 1797.
26. Bear G. R. J. Chromatogr. A., 1988, **459**, 91.
27. Morelli J. J., Szajer G. J. Surfact. Deterg., 2001, **4**, 75.
28. Ambrus G., Takahashi L. T., Marty P. A. J. Pharm. Sci., 1987, **76**, 174.
29. Vallada O. M., Sandine W. E. J. Deiry Sci., 1994, **77**, 1509.

30. *Song M., Liang S. –Q. Chin. J. J. Anal. Chem.*, 1996, **14**, 228.
31. *Fernandez P., Alder A. C., Suter M. J. F., Giger W. Anal. Chem.*, 1996, **68**, 921.
32. *Kreisig S. M., Tarazona A., Koglin E., Schwuger M. J. Langmuir*, 1996, **12**, 5279.
33. *Masadome T. Anal. Lett.*, 1998, **31**, 1071.
34. *Kümerer K., Eitel A., Braun U., Hubner P. J. Chromatog. A.*, 1997, **774**, 281.
35. *Wee V.T., Kennedy J.M. Anal. Chem.*, 1982, **54**, 1631.
36. *Nitschke L., Müller R., Metzner G., Huber L. Fresenius' Z. anal. Chem.*, 1992, **342**, 711.
37. *Jandera P. J. Chromatogr.*, 1984, **314**, 101.
38. *Lai S. –T., Sangermano L. J. Chromatogr.*, 1984, **312**, 313.
39. *Marcomini A., Capri S., Giger W. J. Chromatogr. A.*, 1987, **403**, 243.
40. *Armstrong D. W., Bul K. H. Anal. Chem.*, 1982, **54**, 706.
41. *Crescenzi C., Di Corsia A., Samperi R. Anal. Chem.*, 1995, **67**, 1797.
42. *Nishikawa M., Katagi M., Miki A., Tsuchihashi H. Journal of Health Science jp.*, 1998, **49**, 138.
43. *Kiewiet A.T., van der Steen J.M.D., Parson J.R. Anal. Chem.*, 1995, **67**, 4409.
44. *Jandera P., Holčapek M., Theodoridis G. J. Chromatogr. A.*, 1998, **813**, 299.
45. *Petrović M., Barceló D. Anal. Chem.*, 2000, **72**, 4560.
46. *Nakae A., Kunihiro K., Muto G. J. Chromatogr.*, 1977, **134**, 459.
47. *Prieto-Blanco M. C., López-Mahía P., Prada-Rodríguez D. J. Chromatogr. Sci.*, 1999, **37**, 295.
48. *Ferrer I., Furlong E. T. Envir. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 2583.
49. *Conboy J. J., Henion J. D., Martin M. W., Zweigenbaum J. A. Anal. Chem.*, 1990, **62**, 800.
50. *Llenado R. A. Anal. Chem.*, 1983, **55**, 93R.
51. *Abidi S. L. J. Chromatography*, 1981, **213**, 463.
52. *Caesar R., Weightman H., Mintz G. R. J. Chromatogr.*, 1989, **478**, 191.
53. *Meyer R.C. J. Pharm. Sci.*, 1980, **69**, 1148.
54. *Ambrus G., Takahashi L.T., Marty P. A. J. Pharm. Sci.*, 1987, **76**, 174.
55. *Marsh D. F., Takahashi L. T. J. Pharm. Sci.*, 1983, **75**, 521.
56. *Gomez-Gomar A., Gonzalez-Aubert M. M., Garces-Torrents J., Costa-Segarra J. J. Pharm. Biomed. Anal.*, 1990, **8**, 871.
57. *Parris N. J. Liq. Chromatogr.*, 1980, **3**, 1743.



58. *Abidi S. L. J. Chromatogr.*, 1986, **362**, 33.
59. *De Shutter J. A., De Moerloose P. J. Chromatogr.*, 1988, **437**, 83.
60. *Eksborg S., Lagerstrom P.-O., Modin R., Schill G. J. Chromatogr.*, 1973, **83**, 99.
61. *Schlegel U., Hohl C., Bürgi C. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.*, 1997, **88**, 191.
62. *Flanagan R. J. Harvey E. J., Spencer E. P. Forensic Sci. Int.*, 2001, **121**, 97.
63. *Wall R. A. J. Chromatogr.*, 1980, **194**, 353.
64. *Wee V. T. Water Res.*, 1984, **18**, 223.
65. *Gerike P., Klotz H., Kooijman J. G. A., Matthijs E., Waters J. Water Res.*, 1994, **28**, 147.
66. *Tegeler A., Ruess W., Gmahl E. J. Chromatogr. A*, 1995, **715**, 195.
67. *Toomey A. A., Dalrymple D. M., Jasperse J. L. J. Liq. Chrom. Rel. Technol.*, 1997, **20**, 1037.
68. *Croes K., McCarthy P. T., Flanagan R. J. J. Chromatogr. A*, 1995, **693**, 289.
69. *Snyder L. R. An Introduction to modern liquid chromatography. 2nd ed.*, Wiley, New York, 1979, 863 pp.
70. *Рудаков. О. Б., Себишев И. П. Изв. Акад. наук. Сер. хим.*, 2003, **1**, 52.
71. *Boumahraz M., Davydov V. Ya., Elizalde Gonzalez M., Kiselev A. V. Chromatographia*, 1983, **3**, 17.
72. *Hammett L. P. Physical Organic Chemistry. McGraw-Hill Book*, New York, 1970, 420 pp.
73. *Mekšs P. A., Andersons A. A., Šimanska M. V. Latv. Ķīm. Žurn.*, 1991, **4**, 426.
74. *Kuchar M., Tomkova H., Reiholec V., Skaliska O. J. Chromatogr.*, 1985, **333**, 21.
75. *Hanai T., Hubert J. J. Chromatogr.*, 1982, **239**, 527.
76. *Wells M. J. M., Clark C. R., Patterson R. M. J. Chromatogr.*, 1982, **235**, 43.
77. *Sabljić A. J. Chromatogr.*, 1984, **314**, 1.
78. *Шату В. Д., Сахартова О. В., Бривкалне Л. А., Беликов В. А. Журн. аналит. химии*, 1984, **39**, 894.
79. *Семикин В. В., Чикишев Ю. Г., Зеленева Т. П., Сенявин М. М. Журн. аналит. химии*, 1989, **44**, 120.
80. *Rekker R. Eur. J. Med. Chem.*, 1979, **14**, 479.
81. *Unger S. J. Pharm. Sci.*, 1978, **67**, 1364.
82. *Андерсон А. А. Жидкостная хроматография аминсоединений. Рига, Зинатне*, 1984, 295 с.
83. *Golovnya R. V. J. Chromatogr.*, 1986, **364**, 193.

84. *Snyder L. R.* Principles of adsorption chromatography. Marcel Dekker, New York, 1968, 201 pp.
85. *Гризодуб А. И., Левин М. Г., Асмолова Н. Н., Григорьева В. Д., Георгиевский В. Д.* Журн. аналит. химии, 1992, **47**, 514.
86. *Шатиц В. Д.* Журн. физ. химии, 1986, **40**, 1.
87. *Шатиц В. Д., Сахартова О. В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Основы теории. Методология. Применение в лекарственной химии. Рига, Зинатне, 1988, 390 с.
88. *Левин М. Г., Гризодуб А. И., Асмолова Н. Н., Григорьева В. Д., Георгиевский В. Д.* Журн. аналит. химии, 1993, **48**, 81.
89. *Kažoka H. J.* Chromatogr. A., 2002, **942**, 1.
90. *Locke D. C. J.* Chromatogr., 1968, **35**, 24.
91. *Flanagan R. J., Harvey E. J., Spencer E. P.* Forensic Sci. Int., 2001, **121**(1-2), 97.
92. *Jandera P., Colin H., Gulochon G.* Anal. Chem., 1982, **54**, 435.
93. *Colin H., Gulochon G., Jandera P.* Anal. Chem., 1983, **55**, 442.
94. *Jandera P. J.* Chromatogr., 1984, **314**, 13.
95. *Scott R. P. J.* Chromatogr., 1976, **122**, 35.
96. The Supelco Report, September 1989, **8**, 1.
97. *Сычев С. Н., Аксенова Н. С., Криволапов С. С.* Журн. физ. химии, 1985, **59**, 121.
98. *Ланин С. Н., Никитин Ю. С.* Журн. аналит. химии, 1991, **46**, 1493.
99. *Ланин С. Н., Никитин Ю. С.* Журн. аналит. химии, 1991, **46**, 1971.
100. *Ланин С. Н., Ланина Н. А., Никитин Ю. С.* Журн. физ. химии, 1995, **69**(11), 2045.
101. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Ленинград, Химия, 1967, 388 с.
102. *Balcan M., Anghel D. F., Voicu A., Balcan D. C.* Colloids Surf. A., 2002, **204**, 141.
103. *Melander W., Campbell D., Horváth C.* J Chromatogr., 1978, **158**, 215.
104. *Vigh Gy., Varga-Puchony Z.* J. Chromatogr., 1980, **196**, 1.
105. *Sander L. C., Field L. R.* Anal. Chem., 1980, **52**, 2009.
106. *Tchapla A., Heron S., Colin H., Guiochon G.* Anal. Chem., 1988, **60**, 1443.

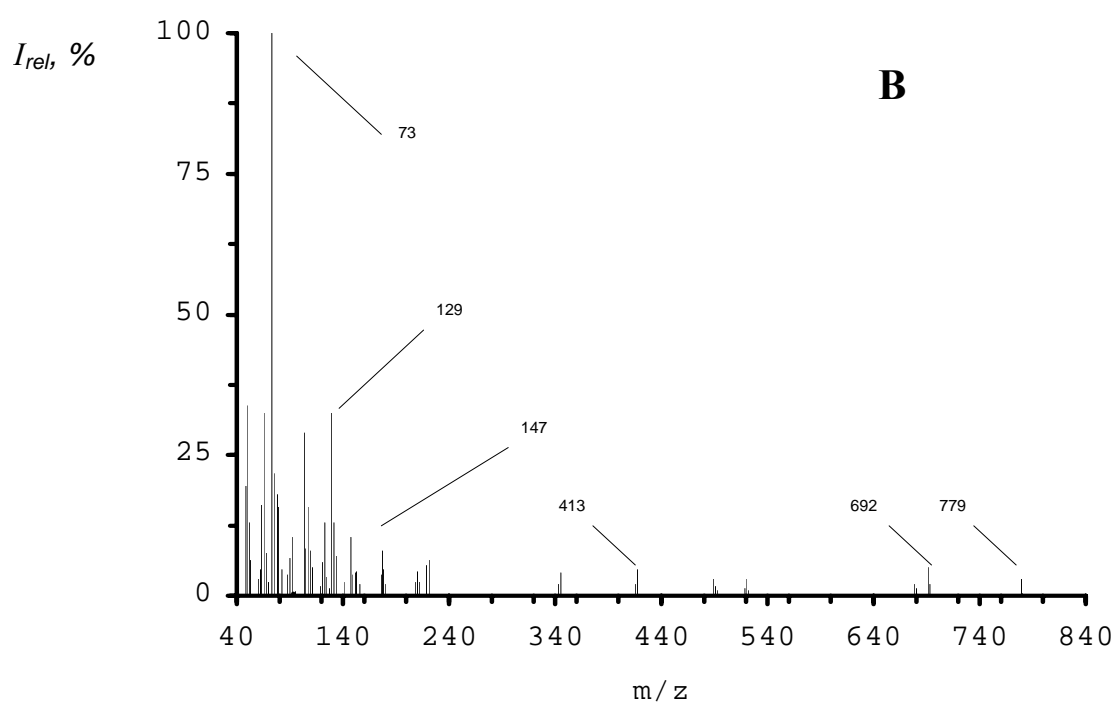
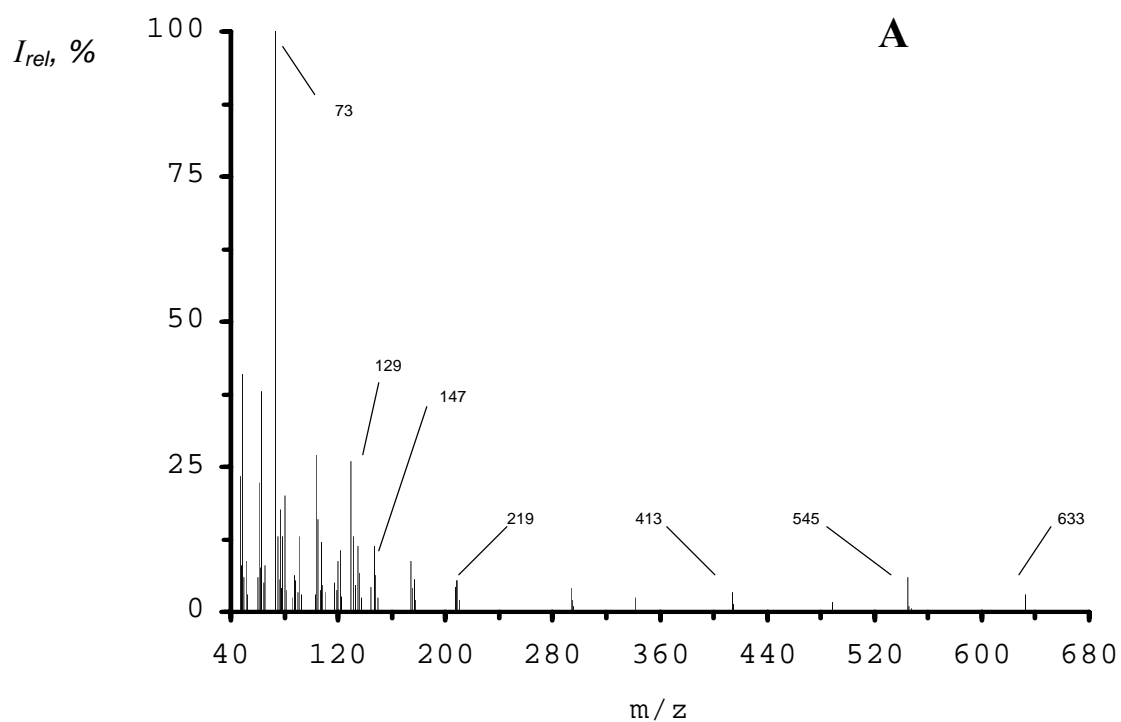
107. *Woodburn K. B., Lee L. S., Rao P. S. C., Delfino J. J.* Environ. Sci. Tech., 1989, **23**, 407.
108. *Vole L. A., Dorsey J. G.* Anal. Chem., 1992, **64**, 1317.
109. *Horváth C., Melander W., Molnár I.* Anal. Chem., 1977, **49**, 142.
110. *Horváth C., Melander W., Molnár I., Molnár P.* Anal. Chem., 1977, **49**, 2295.
111. *Reynolds D. L., Riley C. M., Sternson L. A., Repta A. J.* J. Pharm. Biomed. Anal., 1983, **3**, 347.
112. *Galushko S. V.* J. Chromatogr. A., 1991, **552**, 91.
113. *Galushko S. V., Kamenchuk A. A., Pit G. L.* J. Chromatogr. A., 1994, **660**, 47.
114. *Tomilson E., Jefferies T. M., Riley C. M.* J. Chromatogr., 1978, **159**, 315.
115. *Eksborg S., Schill G.* Anal. Chem., 1973, **45**(12), 2092.
116. *Галушко С. В., Шишкина И. П., Пулипенко А. П.* Журн. аналит. химии, 1989, **44**, 1094.
117. *Калиничев А. И., Хель В.* Журн. физ. химии, 2000, **74**(3), 466.
118. *Hoell W. H., Horst J., Franzreb M.* Reactive Polymers, 1991, **14**, 251.
119. *Klimenkova I., Zicmanis A., Uzulina A., Graillat C., Guyot A.* J. Disp. Sci. Techn., 2004, **25**, 58.
120. *Zicmanis A., Klimenkova I., Mekss P., Kviesis J., Guyot A.* Reactions of Maleisoimides with Amines and Alcohols. In: 10 th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry, Vienn, Austria, September 306, 2003. Vienn, 2003, p. PO-209.
121. *Grigorjeva A., Kaspars G.* Latv. Ķīm. Žurn., 2004, **2**, 160.
122. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Москва, Мир, 1976, 239 с.
123. *Mekšs P., Andersons A., Šimanska M.* Latv. Ķīm. Žurn., 1992, **1**, 57.
124. *Meyer V. R.* Practical High-Performance Liquid Chromatography. Chichester, England, John Wiley and Sons, 1999, 181.
125. *Snyder L. R., Kirkland J. J.* Introduction to modern liquid chromatography. New York, John Wiley and Sons, 1979, 863.
126. *Krastiņš O., Ciemiņa I.* Statistika, Latvijas Republikas Centrālā statistikas pārvalde. Rīga, 2003, 267.
127. *Davies. J. T., Rideal E. K.* Interfacial phenomena. New York and London, 1963, 371-383.
128. *Rekker R. F., de Kort H. M.* Eur. J. Med. Chem., 1979, **14**, 479.
129. *Galpin D. R., Kandeel E. M., Martin A. L.* J. Pharm. Sci., 1978, **67**, 1367.

130. *Khaledi M. G., Peuler, E., Ngeh-Ngwainbi J.* Anal Chem., 1987, **59**, 2738.
131. *Jandera P. J.* Chromatogr., 1988, **449**, 361.
132. *Capella P., Zorzut C. M.* Anal. Chem., 1968, **40**, 1458.
133. *Rekker. R. F.* Eur. J. Med. Chem., 1970, **14**, 479.
134. *Scott R. P. W., Kucera P. J.* Chromatogr., 1977, **142**, 213.
135. *Шату В. Д., Бривкалне Л. А., Мекш П. А.* Изв. АН Латв.ССР. Сер. хим., 1988, **6**, 681.
136. *Онучак Л. А., Минахметов Р. А., Куркин В. А.* Журн. физ. химии, 2002, **76**, 1691.
137. *Riley C. M., Tomlinson E., Hafkenscheid T. L.* J. Chromatogr., 1981, **218**, 427.

## PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

1. *Kviesis J., Mekšs P., Zicmanis A., Klimenkovs I., Leicunaite J., Amelina J.* Study of maleic diamide sorption in conditions of the reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 2004, 1, 58.–66. lpp.
2. *Kviesis J., Mekšs P., Zicmanis A., Leicunaite J.* Study of physicochemical regularities of maleic diamide derivative sorption in conditions of the reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 2004, 3, 258.–266. lpp.
3. *Kviesis J., Katkeviča S., Mekšs P., Zicmanis A.* High-performance liquid and gas chromatography-mass spectrometry of promising surfactants – alkyl(polyglycerolyl) maleates. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 2005, 4, 364.–374. lpp.
4. *Kviesis J., Mekšs P.* Katjonaktīvo maleīnskābes atvasinājumu sorbcija apgrieztās fāzes augstefektīvās šķidrums hromatogrāfijas apstākļos, izmantojot jonogēnas kustīgās fāzes. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 2006, 2, 134.–140. lpp.
5. *Kviesis J., Mekšs P., Zicmanis A.* HPLC quaternary ammonium surfactants on microparticulate weak cation – exchange materials. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 2006, 4 (pieņemts publicēšanai).
6. *Zicmanis A., Klimenkovs I., Mekšs P., Kviesis J., Guyot A.* Reactions of Maleisoimides with Amines and Alcohols. In: 10th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry, Vienna, Austria, September 3-6, 2003. Vienna, 2003, p. PO-209.
7. *Kviesis J., Katkeviča S., Zicmanis A., Mekšs P.* Identification of maleic acid 2,3-epoxyprop-1yl alkildiester by gas chromatography – massspectrometry method. International conference EcoBalt 2004, Riga, May 6-7, 2004, p. 49-50.
8. *Kviesis J., Leicunaite J., Mekšs P.* Separation of maleic amidesters and diamides by reversed – phase high – pressure liquid chromatography. International conference EcoBalt 2005, Riga, May 5-6, 2005, p. 16-18.

9. *Leicunaite J., Kviesis J., Mekšs P.* Ion – pair high – performance liquid chromatography of the quaternary maleic acid derivatives. International conference EcoBalt 2006, Riga, May 11-12, 2006, p. 111-112.
  
10. *Kviesis J., Mekšs P., Selezņovs R.* Virsmas aktīvo vielu augstefektīvā šķidrumu hromatogrāfija. Ģeogrāfija, Ģeoloģija, Vides zinātnes, Rīga, Latvijas Universitātes 63. Zinātniskā konference 2005, 182.-184. lpp.
  
11. *Leičūnaite J., Kviesis J., Začs D., Mekšs P.* Katjono virsmas aktīvo vielu hromatogrāfija jonapmaiņas apstākļos. Ģeogrāfija, Ģeoloģija, Vides zinātnes, Rīga, Latvijas Universitātes 64. Zinātniskā konference 2006, 243.-245. lpp.



*ET (70 eV) apstākļos iegūtie maleīnskābes diesteru TMS atvasinājumu masspektri. A – dodecil(poli-2-hidroksipropiloksi)maleāts ( $n=2$ ) (3), B – dodecil(poli-1-hidroksimetiletiloksi)maleāts ( $n=3$ ) (4).*

Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru atvasinājumu ar četraizvietotā amonija grupām izdalīšanas faktora, teorētisko šķīvju skaita un asimetrijas faktora vērtības, kas iegūtas AF apstākļos ar dažādu jonogēnās kustīgās fāzes sastāvu un pH.

Sorbāts	Izdalīšanas faktors, $k$						Teorētisko šķīvju skaits, $N_{teor} \cdot 10^{-3}$						Asimetrijas faktors $T$					
	$\varphi_{CH_3OH}, \%$																	
	95	90	85	80	75	70	95	90	85	80	75	70	95	90	85	80	75	70
	$pH = 2,1$																	
<b>16</b>	0,67	1,2	2,1	3,3	7,1	18	1,2	1,4	0,92	0,23	0,29	0,30	3,4	3,0	3,2	5,2	4,8	2,8
<b>12</b>	0,47	0,66	1,11	1,7	3,2	5,8	1,4	1,5	1,4	0,37	0,35	0,20	2,7	2,5	3,2	4,5	4,9	4,3
<b>12a</b>	0,47	0,66	1,11	1,7	3,2	5,8	1,4	1,5	1,4	0,37	0,35	0,20	2,7	2,5	3,2	4,5	4,9	4,3
<b>14</b>	0,36	0,57	1,07	1,9	3,3	7,4	0,9	0,71	1,0	0,35	0,24	0,40	3,4	3,5	3,5	3,9	4,4	6,0
<b>15</b>	0,38	0,62	1,01	1,8	3,0	7,2	1,3	1,1	0,92	0,33	0,21	0,35	2,7	3,0	3,4	3,8	5,4	4,2
$pH = 4,3$																		
<b>16</b>	2,0	3,3	5,3	11	24	—	1,30	0,76	0,16	0,17	0,90	—	3,1	3,2	3,4	3,4	3,5	—
<b>12</b>	1,6	1,7	2,5	3,7	7,5	16	0,60	0,49	0,45	0,40	0,32	0,27	2,9	2,8	3,1	3,8	3,9	5,8
<b>12a</b>	1,6	1,7	2,5	3,7	7,5	16	0,60	0,49	0,45	0,40	0,32	0,27	2,9	2,8	3,1	3,8	3,9	5,8
<b>14</b>	1,3	1,5	2,6	3,9	6,2	17	0,25	0,35	0,78	0,17	0,16	0,16	4,7	3,4	4,5	5,8	6,2	7,4
<b>15</b>	1,9	2,1	3,1	4,4	6,5	15	0,57	0,34	0,34	0,47	0,35	0,32	3,1	3,6	4,6	3,8	2,4	5,6
$pH = 6,2$																		
<b>16</b>	3,3	6,1	12	31	—	—	0,62	0,60	0,53	0,65	—	—	4,1	4,4	5,4	4,5	—	—
<b>12</b>	6,9	9,2	15	20	—	—	0,23	0,23	0,23	0,26	—	—	3,0	3,4	3,6	3,7	—	—
<b>12a</b>	6,9	9,2	15	20	—	—	0,23	0,23	0,23	0,26	—	—	3,0	3,4	3,6	3,7	—	—
<b>14</b>	4,3	6,6	12	20	—	—	0,20	0,36	0,10	0,10	—	—	4,6	4,7	5,9	6,1	—	—
<b>15</b>	6,4	7,9	13	20	—	—	0,33	0,33	0,35	0,52	—	—	2,3	2,4	3,2	3,5	—	—
$pH = 8,1$																		
<b>16</b>	3,0	5,4	11	21	—	—	2,0	1,9	1,8	1,6	—	—	3,4	3,5	3,9	4,2	—	—
<b>12</b>	24	—	—	—	—	—	0,16	—	—	—	—	—	1,3	—	—	—	—	—
<b>12a</b>	24	—	—	—	—	—	0,16	—	—	—	—	—	1,3	—	—	—	—	—



### 3. PIELIKUMS

Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru atvasinājumu ar četraizvietotā amonija grupām izdalīšanas faktora  $k$  vērtības un teorētisko šķīvju skaits

$N_{teor} \cdot 10^{-3}$ , kas iegūts ar dažādām metanola koncentrācijām eluentā AF AEŠH jonu pāru apstākļos ( $pH = 2,1 - 3,0$ )

$\varphi_{CH_3OH}, \%$	95	90	85	80	75	70	95	90	85	80	75	70	95	90	85	80	75	70
pH	2,1						2,5						3,0					
<b>12</b> Maleīnskābes $N'$ -dodecil-[2-( $N''$ , $N''$ , $N''$ -trimetilamonio)etil]diamīda 4-metilbenzolsulfonāts																		
$k$	0,25	0,44	0,92	1,7	3,5	9,2	0,15	0,24	0,61	1,6	4,3	9,0	0,25	0,45	0,81	1,9	4,1	8,2
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	0,20	0,30	0,40	0,70	0,90	1,5	0,45	1,4	1,4	1,6	1,7	1,4	0,45	1,2	1,4	1,7	1,2	1,1
<b>14</b> {2-[2'-( $N$ , $N$ , $N$ -trimetiamonio)etoksi]etil}- $N'$ -dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāts																		
$k$	1,1	2,0	3,8	7,6	16	32	1,0	1,8	3,6	7,7	22	42	1,0	2,2	4,2	9,1	19	36
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	0,80	0,85	1,2	2,3	4,6	1,3	1,5	4,1	3,0	3,8	3,9	4,1	1,5	3,8	3,2	4,3	5,1	2,5
<b>15</b> [2-( $N$ , $N$ , $N$ -trimetiamonio)etil]- $N'$ -dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāts																		
$k$	1,1	1,8	3,5	7,5	16	29	0,96	1,8	3,6	8,1	20	42	1,1	2,1	4,2	8,5	19	36
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	0,75	0,65	1,1	2,7	2,1	1,4	2,1	3,0	3,0	3,6	4,4	4,5	1,6	2,6	3,5	4,2	5,3	4,8
<b>16</b> Dodecil- $N$ -[2-( $N'$ , $N'$ , $N'$ -trimetiamonio)etil]maleamāta metilsulfāts																		
$k$	0,37	0,87	1,8	4,0	8,7	22	0,40	1,0	2,1	4,9	11,8	28	0,51	1,2	2,4	5,8	12	28
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	0,60	0,30	0,40	0,70	1,1	0,80	0,60	1,6	1,6	2,0	1,1	1,1	0,60	1,5	1,7	1,5	1,1	0,90

## 4. PIELIKUMS

Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru atvasinājumu ar četraizvietotā amonija grupām izdalīšanas faktora  $k$  vērtības un teorētisko šķīvju skaits

$N_{teor} \cdot 10^{-3}$ , kas iegūts ar dažādām metanola koncentrācijām eluentā AF AEŠH jonu pāru apstākļos ( $pH = 3,5 - 4,5$ )

$\varphi_{CH_3OH}, \%$	95	90	85	80	75	70	95	90	85	80	75	70	95	90	85	80	75	70
pH	3,5						4,0						4,5					
<b>12</b> Maleīnskābes $N'$ -dodecil-[2-( $N'',N'', N''$ -trimetilamonio)etil]diamīda 4-metilbenzolsulfonāts																		
$k$	0,19	0,46	1,3	2,0	4,3	11	0,4	0,66	1,6	2,3	5,6	10	0,37	0,70	1,2	2,5	4,7	10
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	1,1	1,2	1,7	1,2	1,8	2,0	0,80	0,85	0,90	1,3	2,2	2,2	0,80	1,0	1,50	2,1	1,9	1,6
<b>14</b> {2-[2'-( $N, N, N$ -trimetiamonio)etoksi]etil}- $N'$ -dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāts																		
$k$	1,1	1,8	4,0	8,8	18	36	0,63	1,1	4,2	7,8	12	25	0,48	0,96	2,0	3,9	8,0	17
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	1,6	1,7	3,3	2,5	5,8	2,9	1,2	1,6	2,2	1,5	2,8	3,9	1,4	2,0	2,0	2,5	2,0	1,6
<b>15</b> [2-( $N, N, N$ -trimetiamonio)etil]- $N'$ -dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāts																		
$k$	0,97	1,7	4,1	7,6	17	36	1,1	1,8	4,1	7,4	12	22	0,51	1,1	2,0	4,3	8,4	17
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	1,3	1,4	3,7	3,8	3,9	3,4	0,90	1,5	2,2	1,3	2,5	2,6	1,1	1,9	1,8	2,3	1,9	0,8
<b>16</b> Dodecil- $N$ -[2-( $N', N', N'$ -trimetiamonio)etil] maleamāta metilsulfāts																		
$k$	0,59	1,2	3,0	5,6	13	31	1,2	1,8	3,5	6,3	16	29	1,2	1,9	3,5	7,6	14	36
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	0,48	0,55	0,85	0,90	1,3	0,7	0,6	0,9	1,0	1,4	1,7	2,3	0,60	0,90	1,8	1,5	2,5	1,6

Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru atvasinājumu ar četraizvietotā amonija grupām izdalīšanas faktora  $k$  vērtības un teorētisko šķīvjū skaits

$N_{teor} \cdot 10^{-3}$ , kas iegūts ar dažādām metanola koncentrācijām eluentā AF AESH jonu pāru apstākļos ( $pH = 5,0$  un  $2,1$ )

$\varphi_{CH_3OH}, \%$	95	90	85	80	75	70	95	90	85	80	75	70	95	90	85	80	75	70
pH	5,0						2,1 *						5,0 *					
<b>12</b> Maleīnskābes $N'$ -dodecil-[2-( $N''$ , $N''$ , $N''$ -trimetilamonio)etil]diamīda 4-metilbenzolsulfonāts																		
$k$	0,85	1,2	1,9	3,4	5,9	12	0,23	0,48	0,80	1,5	3,1	6,5	0,49	0,90	1,5	2,2	4,3	9,1
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	0,40	0,50	1,0	1,0	1,3	1,0	1,2	1,4	1,5	1,7	1,5	0,6	0,20	0,25	0,30	0,30	0,50	0,60
<b>14</b> {2-[2'-( $N$ , $N$ , $N$ -trimetiamonio)etoksi]etil}- $N'$ -dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāts																		
$k$	0,46	0,87	1,7	3,6	6,6	15	1,4	2,6	4,6	9,4	20	45	0,46	0,81	1,6	3,3	6,4	15
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	1,3	1,7	1,9	1,6	1,4	0,60	2,7	3,3	4,3	3,9	4,2	2,5	0,60	0,90	1,0	1,2	0,70	0,60
<b>15</b> [2-( $N$ , $N$ , $N$ -trimetiamonio)etil]- $N'$ -dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāts																		
$k$	0,41	0,87	1,8	3,58	7,1	16	1,5	2,7	4,7	9,6	20	45	0,48	0,80	1,6	3,3	6,8	14
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	1,7	1,7	1,6	1,6	1,3	0,5	3,0	3,6	4,5	4,3	3,9	2,5	0,60	0,80	0,80	0,90	0,40	0,30
<b>16</b> Dodecil- $N$ -[2-( $N'$ , $N'$ , $N'$ -trimetiamonio)etil] maleamāta metilsulfāts																		
$k$	2,7	4,0	6,3	11	20	49	0,46	0,80	1,5	3,5	7,2	16	2,2	3,6	6,1	10	19	40
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	0,60	0,70	0,90	1,2	1,2	1,5	1,8	1,8	1,9	1,7	1,2	0,6	0,20	0,30	0,30	0,40	0,40	1,0

\*AF AESH apstākļi bez jonu pāru reaģenta pievienošanas

## 6. PIELIKUMS

Maleīnskābes diamīdu un amīdesteru atvasinājumu ar četrreizvietotā amonija grupām sorbciju raksturojošās vērtības, kas iegūtas katjonapmaiņas saistītās fāzes AEŠH apstākļos pie dažāda eluenta sastāva ( $pH = 4,0$ )

Kustīgā fāze	CH <sub>3</sub> CN/5 mM NaOOCH				CH <sub>3</sub> CN/10 mM NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>				
$\varphi_{CH_3CN}$ , %	0	2,0	5,0	7,5	10	8,0	10	12	14
<b>12</b> Maleīnskābes <i>N'</i> -dodecil-[2-( <i>N''</i> , <i>N''</i> , <i>N''</i> -trimetilamonio)etil] diamīda 4-metilbenzolsulfonāts									
<i>k</i>	1,8	1,3	1,1	1,1	0,80	0,60	0,60	0,50	0,50
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	0,30	0,31	1,1	1,3	1,3	1,3	1,5	1,6	1,8
<i>T</i>	5,5	3,7	3,0	2,3	1,2	2,0	1,8	1,7	1,7
<b>15</b> [2-( <i>N</i> , <i>N</i> , <i>N</i> -trimetilamonio) etil]- <i>N'</i> -dodecilmaleamāta 4-metilbenzolsulfonāts									
<i>k</i>	4,7	3,4	2,8	1,6	1,4	1,2	1,0	0,80	0,5
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	0,10	0,20	0,30	0,70	0,70	0,10	0,70	0,80	0,80
<i>T</i>	7,6	7,5	4,6	2,8	2,5	4,8	2,3	2,0	2,0
<b>16</b> Dodecil- <i>N</i> -[2-( <i>N'</i> , <i>N'</i> , <i>N'</i> -trimetilamonio)etil] maleamāta metilsulfāts									
<i>k</i>	2,5	1,4	1,3	1,1	1,0	0,73	0,60	0,50	0,90
$N_{teor} \cdot 10^{-3}$	0,20	0,70	0,80	1,1	1,2	1,4	1,5	1,7	1,8
<i>T</i>	2,2	2,0	1,5	1,3	1,2	1,8	1,4	1,3	1,1

*k* – izdalīšanas faktors,  $N_{teor} \cdot 10^{-3}$  – teorētisko šķīvju skaits, *T* – asimetrijas faktors.