

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

# **Cviterjonu šķidrumu hromatogrāfija un masspektrometrija**

Promocijas darbs  
Ķīmijas zinātņu nozares  
Fizikālās ķīmijas apakšnozarē

ILVA NAKURTE

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

RĪGA, 2009

Promocijas darbs izstrādāts un aprobēts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Fizikālās ķīmijas katedrā, Hromatogrāfijas un Masspektrometrijas laboratorijā no 2006. līdz 2009.gadam.

Zinātniskais vadītājs:

Dr.ķīm., asoc.prof. Pēteris Mekšs, Latvijas Universitāte

Recenzenti:

Dr.ķīm., prof. Māris Kļaviņš, Latvijas Universitāte

Dr.ķīm., Helēna Kažoka, Organiskās Sintēzes Institūts

Dr.ķīm., Solveiga Grīnberga, Organiskās Sintēzes Institūts

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes promocijas padomes atklātajā sēdē 2009. gada 2. jūlijā plkst. 14.00 Rīgā, Kr.Valdemāra ielā 48.

Ar promocijas darbu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Kalpaka Bulvārī 4.

## KOPSAVILKUMS

**Cviterjonu šķidrumu hromatogrāfija un masspektrometrija.** Nakurte I., zinātniskais vadītājs Dr.ķīm., asoc.prof. Mekšs P., Promocijas darbs, 124 lappuses, 54 attēli, 24 tabulas, 118 literatūras avoti. Latviešu valodā.

CVITERJONU ŠĶIDRUMI, AUGSTEFEKTĪVĀ ŠĶIDRUMU HROMATOGRĀFIJA, JONU PĀRU HROMATOGRĀFIJA, LINEĀRS SOLVENTA STIPRUMA MODELIS, HROMATOGRĀFISKIE SORBCIJAS RĀDĪTĀJI, SORBCIJAS TERMODINAMIKA, TANDĒMMASSPEKTROMETRIJA, JONIZĀCIJA AR ELEKTROIZSMIDZINĀŠANA, SADURSMJU INDUCĒTĀ DISOCIĀCIJA.

Darbā apkopota literatūra par jonu šķidrumu hromatogrāfisko analīzi, to sorbciju ietekmējošiem parametriem, termodinamiskajiem sorbcijas pētījumiem, kā arī par jonu šķidrumu masspektrometriskajām analīzes metodēm.

Praktiskajā daļā ir veikti līdz šim zinātniskajā periodikā neaprašītu jonu šķidrumu - cviterjonu šķidrumu sorbcijas pētījumi, izmantojot dažādus apgrieztās fāzes C18 sorbentus augstefektīvās šķidrumu hromatogrāfijas apstākļos. Noteikti analizējamo savienojumu sorbcijas koeficienti, joslu asimetrijas un efektivitātes faktori atkarībā no organiskā modifikatora daudzuma eluentā un jonu pāru reaģenta veida. Novērtēta tādu faktoru kā kustīgās fāzes pH, bufervielas koncentrācijas un kolonnas temperatūras ietekme uz cviterjonu šķidrumu hromatogrāfiskajiem rādītājiem jonu pāru veidošanās apstākļos. Pārbaudīta lineārā solventa stipruma modeļa atbilstība sorbcijas koeficientu prognozēšanai homologu rindu ietvaros. Noskaidrota temperatūras un organiskā modifikatora ietekme uz analizējamo cviterjonu šķidrumu termodinamiskiem sorbcijas parametriem - entalpiju, entropiju un Gibbsa enerģiju. Cviterjonu šķidrumu sorbcija izvērtēta, izmantojot dažādas hidrofobitātes un silanolaktivitātes hromatogrāfiskās kolonnas. Izstrādāta metode cviterjonu šķidrumu izdalīšanai apgrieztās fāzes augstefektīvās šķidrumu hromatogrāfijas kustīgās fāzes sastāva gradienta apstākļos.

Darba gaitā veikta cviterjonu šķidrumu masspektrometriska identifikācija, izmantojot jonizāciju ar elektroizsmidzināšanu. Pielietojot sadursmju inducēto disociāciju, noskaidroti iespējamie fragmentācijas mehānismi, kā arī izvērtēta gredzena otrās vietas metilgrupas ietekme uz masspektra īpašībām imidazola rindas cviterjonu šķidrumiem.

## SATURA RĀDĪTĀJS

IEVADS.....	7
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	10
1.1. Jonu šķidrumu apraksts.....	10
1.1.1. Cviterjonu šķidrumi.....	14
1.2. Jonu šķidrumu hromatogrāfiskās analīzes iespējas.....	15
1.2.1. Nekustīgās fāzes ietekme.....	16
1.2.2. Kustīgās fāzes ietekme .....	17
1.2.3. Bufersāļu koncentrācijas ietekme .....	19
1.3. Cviterjonu saturošo vielu analīze.....	20
1.4. Vielu sorbciju ietekmējošo parametru noteikšana AEŠH.....	23
1.4.1. Kustīgās fāzes ietekme.....	23
1.4.2. Temperatūras ietekme uz vielu sorbciju AEŠ .....	25
1.4.3. Sorbenta ietekme.....	31
1.5. Jonu šķidrumu pētīšana, izmantojot masspektrometrijas metodes.....	34
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	45
2.1. Aparatūra.....	45
2.2. Reaģenti un palīgvielas.....	45
2.3. Aprēķinu formulas .....	47
2.4. 3-(3- <i>n</i> -Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu sorbcija apgrieztās fāzes AEŠH un jonu pāru apstākļos.....	48
2.5. 3-(2-Metil-3- <i>n</i> -alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu sorbcija apgrieztās fāzes AEŠH apstākļos.....	50
2.6. CJŠ sorbcijas termodinamiskais novērtējums AEŠH apstākļos.....	50
2.7. 3-(3- <i>n</i> -Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu izdalīšana gradienta apstākļos.....	51
2.8. Sorbenta ietekme uz CJŠ sorbciju AEŠH apstākļos.....	52
2.9. Hromatogrāfiskās kolonnas tests.....	53
2.10. Tandēmmasspektrometriska (MS-MS) cviterjonu šķidrumu identifikācija, izmantojot jonizāciju ar elektroizsmidzināšanu.....	53
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS .....	55
3.1. 3-(3- <i>n</i> -Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu sorbcija apgrieztās fāzes AEŠH un jonu pāru apstākļos.....	55

3.2. 3-(2-Metil-3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu sorbcija apgrieztās fāzes AEŠH apstākļos.....	67
3.3. Jonu pāra reaģenta koncentrācijas, pH un temperatūras ietekme uz 3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu hromatogrāfisko sorbciju.....	69
3.4. CJŠ sorbcijas termodinamiskais novērtējums AEŠH apstākļos.....	73
3.5. 3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu izdalīšana gradienta apstākļos.....	84
3.6. Sorbenta ietekme uz CJŠ sorbciju AEŠH apstākļos.....	91
3.7. Hromatogrāfiskās kolonnas tests.....	98
3.8. Tandēm-masspektrometriska (MS-MS) cviterjonu šķidrumu identifikācija, izmantojot jonizāciju ar elektroizsmidzināšanu.....	99
SECINĀJUMI .....	112
LITERATŪRAS SARAKSTS .....	114

## SAĪSINĀJUMI

AEŠH – augstefektīvā šķidrumu hromatogrāfija  
AF-AEŠH - apgrieztās fāzes augstefektīvā šķidrumu hromatogrāfija  
AFŠH – apgrieztās fāzes šķidrumu hromatogrāfija  
[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> - tetrafluorborāts  
C4 - butilsilikagēls  
C8 – oktilsilikagēls  
C18, ODS - oktadecilsilikagēls  
CJŠ – cviterjonu šķidrumi  
CH<sub>3</sub>CN, ACN - acetonitrils  
CH<sub>3</sub>OH, MeOH – metanols  
[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> - bistriflimīds  
[EtNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> - etilamonija nitrāts  
ESI – *electrospray ionization* (elektroizsmidzināšanas jonizācija)  
Φ - organiskā modifikatora tilpuma daļa kustīgajā fāzē, (%)  
GH – gāzu hromatogrāfija  
H – kolonnu hidrofobitāte  
HILIC - hidrofilās atdalīšanas hromatogrāfija (*hydrophilic interaction chromatography*)  
HS - kolonnu hidrofobitātes selektivitāte  
[HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> - hidrogensulfāts  
[H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> - hidroģenfosfāts  
JŠ – jonu šķidrumi  
*k* – sorbcijas koeficients  
KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – kālija dihidrogenfosfāts  
KMR – kodolmagnētiskā rezonanse  
LSS – lineārais solventa stiprums  
MS-MS – tandēm-masspektrometrija  
N – teorētisko šķītvju skaits  
N<sub>1</sub>;N<sub>3</sub> – slāpekļa atomi imidazola gredzenā  
NI - kolonnu silanolaktivitāte  
PI – kolonnu polaritāte  
PS – kolonnu polaritātes selektivitāte  
[PSPy] - N-propāna sulfonija skābes piridīnijs  
[pTSA] - 4-metilbenzolsulfonāts  
[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> - heksafluorfosfāts  
RP – *reversed phase* (apgrieztā fāze)  
R<sub>s</sub> – izšķiršana  
S<sub>n,r</sub> - relatīvā standartnovirze  
RF – radiofrekvence  
SCX-*strong cation exchange* (stiprās katjonu apmaiņas)  
SE – sadursmju enerģija  
ŠH – šķidrumu hromatogrāfija  
T<sub>asim</sub> – asimetrijas faktors  
TBAF – tetrabutilamonija fosfāts  
TFE – trifluoretiķskābe  
v/v – tilpumu attiecība

## IEVADS

Cviterjonu dabas savienojumi, tostarp uz *3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* un *3-(2-metil-3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* bāzes veidotie cviterjonu šķidrums, ir ar daudzsološām izmantošanas iespējām organiskajā sintēzē – tajos notiekošās reakcijas iespējams novirzīt vēlamā produkta iegūšanas virzienā, nodrošinot vajadzīgo selektivitāti alkilēšanas, acilēšanas, kondensācijas u.c. reakcijās. Šie ambidentie jeb divējādi reaģēt spējīgie jonu šķidrums literatūrā aprakstīti pavisam nedaudz. Līdz ar to aktuāla ir šo savienojumu izpēte un analīzes metožu izstrāde.

Jā raksturošanai vēl pirms pāris gadiem visbiežāk izmantoja kušanas temperatūru, viskozitāti, blīvumu, mitruma saturu, kodolmagnētiskās rezonanses spektroskopiju, jonu hromatogrāfiju. Par drošāko savienojumu struktūras pareizības noteikšanas metodi uzskatīja kodolmagnētiskās rezonanses spektroskopiju.

Jonu šķidrums, tai skaitā arī cviterjonu šķidrums, parasti ir maz gaistoši savienojumi, kas izslēdz gāzu hromatogrāfijas izmantošanu to analīzēm. Šis ierobežojums neattiecas uz šķidrums hromatogrāfijas metodēm, kurās nenotiek analīta sadalīšanās, un paraugu sagatavošanas process ir vienkāršs. Lai arī zinātniskajā literatūrā ir aprakstīti jonu šķidrums pētījumi ar šķidrums hromatogrāfijas metodēm, tomēr tie, galvenokārt, attiecas uz atsevišķus katjonus un anjonus saturošiem jonu šķidrums. Savukārt, cviterjonu šķidrums gadījumā trūkst sistemātiskas minēto savienojumu hromatogrāfisko analīzes apstākļu izpētes.

Masspektrometrija ļauj ne tikai veikt kvantitatīvo un kvalitatīvo pētāmo objektu analīzi, bet arī noskaidrot to uzbūvi, nosakot masas fragmentus joniem, kas veidojas jonizācijas gaitā. Tandēmmasspektrometriska savienojumu izpēte ar elektroizsmidzināšanu ir ne vien ātra, ērta un droša visdažādākās uzbūves organisko vielu identifikācijas metode, bet arī „maiga” parauga jonizācijas metode, kas ir īpaši svarīga tādiem grūti gaistošiem savienojumiem kā cviterjonu šķidrums. Tomēr masspektrometriskās analīzes metodes sekmīgai izmantošanai, nepieciešams noskaidrot optimālos jonizācijas un jonu atdalīšanas apstākļus – šķīdinātāja sastāvu, izsmidzināšanas sprauslas spriegumu, jonu optikas parametrus, kā arī „meitas” un „mātes” jonu veidošanās mehānismus.

### **Darba mērķi:**

- noskaidrot *3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* un *3-(2-metil-3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* sorbcijas likumsakarības, lai varētu izstrādāt analīzes metodi šo imidazolu saturošu cviterjonu šķidrums (CJŠ) noteikšanai apgrieztās fāzes augstefektīvās šķidrums hromatogrāfijas kustīgās fāzes izokrātiskos un gradienta apstākļos, kā arī preparatīvai šo savienojumu izdalīšanai;

- balstoties uz iegūtajiem masspektriem, atrast fragmentēšanās procesu likumsakarības gan *3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu*, gan *3-(2-metil-3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* rindām, izmantojot elektroizsmidzināšanas tipa jonizāciju.

### **Darba uzdevumi:**

- noteikt imidazolu saturošu CJŠ sorbciju raksturojošos hromatogrāfiskos parametrus un pārbaudīt lineārā solventa stipruma modeļa piemērotību to sorbcijas aprakstam;

- noskaidrot kā šo pētāmo CJŠ savienojumu sorbciju ietekmē kustīgās fāzes sastāva, pH un hromatogrāfiskās kolonnas temperatūras maiņa;

- noteikt analizējamo CJŠ sorbcijas raksturlielumus atkarībā no hromatogrāfiskā procesa termodinamiskās funkcijas;

- izvērtēt dažādu apgrieztās fāzes AEŠH C18 sorbentu ietekmi uz imidazola rindas CJŠ sorbciju;

- izmantojot masspektrometrisko analīzi, noskaidrot jonizācijas apstākļu ietekmi uz CJŠ masspektu raksturlielumiem – jonu strāvu, jutību un izšķirtspēju. Atrast un pārbaudīt piemērotākos jonu – neitrālas gāzes sadursmes apstākļus, lai sasniegtu optimālas intensitātes fragmentu signālus. Izvērtēt gredzena otrās vietas metilgrupas ietekmi uz pētāmo imidazola rindas CJŠ masspektra īpašībām.

**Pētījuma zinātniskā novitāte** ir formulējama sekojoši:

- pirmo reizi pētīta un aprakstīta *3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* un *3-(2-metil-3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* sorbcija dažādās augstefektīvās šķidrums un jonu pāru hromatogrāfijas sistēmās, kā arī noteikta šo savienojumu fragmentācija ar masspektrometrijas metodi;

- izstrādāts fizikāli ķīmiskais pamats perspektīvai zinātniskajā literatūrā vēl neaprakstītai *3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* atdalīšanas metodei augstefektīvās šķidrums hromatogrāfijas kustīgās fāzes gradienta apstākļos.

Darba **praktiskā nozīme** ir iegūto rezultātu izmantošanā *3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* un *3-(2-metil-3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* identifikācijai un tīrības pārbaudei dažādos sintēzes maisījumos, kā arī šo savienojumu uzbūves apstiprināšanā sintēzes apstākļu kontrolei.

Promocijas darba rezultāti ir izklāstīti 5 zinātniskos rakstos un apspriesti 2 starptautiskās konferencēs.

Atzīstot darba nozīmību un veicot doktorantūras studijas Latvijas Universitātē, tai finansiālu atbalstu sniedzis Eiropas Sociālais fonds, par ko autore tam izsaka visdziļāko pateicību.

## ***1. LITERATŪRAS APSKATS***

Pēdējos gados, pieaugot globālajam piesārņojumam, arvien vairāk zinātnieku sāk pievērsties „zaļajai ķīmijai”. „Zaļās ķīmijas” uzdevumi balstās uz bīstamā piesārņojuma samazināšanu un videi draudzīgo ķīmisko vielu izmantošanas palielināšanu industriālajos procesos. Patreiz par šādiem unikāliem savienojumiem tiek uzskatīti jonu šķidrums (JŠ) [1]. Lai gan šie savienojumi ir zināmi jau sen, to izmantošanas straujā attīstība novērojama tikai pēdējo piecpadsmit gadu laikā. JŠ spēj šķīdināt ļoti plašu vielu klāstu, tie nav gaistoši, ir termiski izturīgi, un reakcijas tajos var veikt daudz augstākās temperatūrās nekā parastajos organiskajos šķīdinātājos [2-5]. Tikai temperatūrās virs 300 – 400 °C sākas to iztvaikošanas vai sadalīšanās procesi. Organisko vielu pārvērtības JŠ vidēs ir plaši pētītas kalorimetriskos apstākļos [6]. Tos bez izmaiņām var uzglābāt ilgu laiku un izmantot atkārtoti. Ļoti vērtīga JŠ īpašība ir iespēja pielāgot šos šķīdinātājus konkrētas ķīmiskās pārvērtības vajadzībām [7].

Ķīmiskajā rūpniecībā JŠ izmanto kā katalizatorus ogļūdeņražu pārstrādes, oligomerizācijas, alkilēšanas, disproporcionēšanas u.c. procesos. Reakcijas JŠ notiek būtiski zemākās temperatūrās un spiedienā nekā tradicionālajos molekulārajos šķidrums, kas ļauj ietaupīt enerģiju. Elektroķīmijā JŠ izmanto kā elektrolītus, fotoelektroķīmiskā saules enerģijas šūnā, kā kondensatorus dubultslānī, kā elektrolītus un kā katalizatorus metālu elektriskā izgulsnēšanā un sakausējumos. Arvien vairāk JŠ izmanto medikamentu, dabīgo kosmētisko līdzekļu, uztura bagātinātāju, pārtikas produktu un pat celulozes atvasinājumu ražošanas procesos, kā arī biokatalītiskās (enzīmu katalizētās) reakcijās [8,9].

### **1.1. Jonu šķidrumu apraksts**

Kā rāda zinātniskā periodika par JŠ, šobrīd pasaulē to īpašību un izmantošanas pētniecība ir aktuāls uzdevums. Sākotnēji par jonu šķidrums sauca vielu grupu, kuru kušanas temperatūra ir aptuveni vienāda ar istabas temperatūru un sastāv no dažādu sāļu sakausējumiem. Mūsdienās par jonu šķidrums pieņemts saukt sāļus, kuru kušanas temperatūra ir zem 100 °C. JŠ saimē pazīstami pat vairāki savienojumi ar kušanas temperatūru līdz pat -90 °C.

Jonu šķidrums ir sistēma, kuras sastāv no joniem – anjoniem un katjoniem. Savienojumi ir ļoti polāri, bet tie ir vāji koordinēti. JŠ „popularitāte” mūsdienu zinātnē ir izskaidrojama ar to, ka tie ir maz toksiski, nav ugunsbīstami un ir ērti lietošanai, parasti tos pieskaita „zaļajai ķīmijai” [1,10]. Jonu šķidrumiem ir zems piesātināto tvaiku spiediens un augsta termiskā stabilitāte. Zināmākie jonu šķidrums sastāv no slāpekli saturoša organiska katjona un neorganiska anjona. Plaši pētīti ir arī fosforu saturoši jonu šķidrums. Zemā kušanas temperatūra jonu šķidrumiem izskaidrojama ar nesimetrisko struktūru, kas samazina kristāliskā režģa enerģiju.

Pirmo jonu šķidrumu ieguva Pauls Valdens un to aprakstīja 1914. gadā. Tas bija etilamonija nitrāts  $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$  - viela ar kušanas temperatūru  $12^\circ\text{C}$  [11,12]. Izmantošanas iespējas un jauni jonu šķidrumu veidi īpaši daudz tiek aprakstīti pēc 1992. gada, kad Vilkes (*Wilkes*) un Zavarotko (*Zaworotko*) sāka pētīt un veidot jonu šķidrumus ar vāji koordinētiem anjoniem (tādiem kā heksafluorfosfāts  $[\text{PF}_6]^-$  un tetrafluorborāts  $[\text{BF}_4]^-$ ), kas paplašināja jonu šķidrumu izmantošanas iespējas elektroķīmijā. Šobrīd novērojama tendence atteikties no  $[\text{PF}_6]^-$  un  $[\text{BF}_4]^-$  saturošu jonu šķidrumu izmantošanas to toksiskuma dēļ, tos aizvietojo ar halogēnus nesaturošiem anjoniem, piemēram, bistriflimīdu  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  [11].

20.gs. 80.-tajos gados parādījās publikācijas par iespējām izmantot jonu šķidrumus kā katalizatorus. Viens no populārākajiem piemēriem šajā jomā ir skābie jonu šķidrums, kurus izmanto par *Fridela-Kraftsa* un *Dīlsa-Aldera* reakciju katalizatoriem. To izmantošanas rezultātā noskaidrots, ka jonu šķidrums ir atzīstami katalizatori alkilēšanas, oligomerizācijas, izomerizācijas, dimerizācijas un ogļūdeņražu pārstrādes procesos [11].

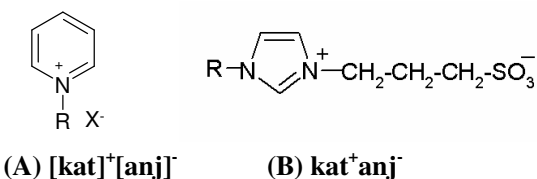
JŠ izmanto par šķīdinātājiem plašai grupai organisku, neorganisku un polimēru materiālu. Tos iesaka izmantot kā šķīdinātājus pat enzīmu katalizētās reakcijās, kā arī ķīmiskajos katalīzes, sadalīšanas vai elektroķīmiskos procesos [11,13]. Daudzi no JŠ ir stipri polāri un nekoordinē reakcijas dalībniekus – ideāli piemēroti katalītiskām reakcijām [14]. Darbā [5] JŠ parādīti kā šķīdinātāji, kuros notiek tādas ķīmiskās reakcijas kā krekinga, hidrogenēšana, dimerizācija, izomerizācija, oligomerizācija un daudzas citas. Reakcijas produktus no JŠ var atdalīt ar šķidrums- šķidrums ekstrakciju, neizmantojot destilāciju.

Novērojumi liecina, ka reakcijas, kurās jonu šķidrumus izmanto kā katalizatorus, ir selektīvākas un noris ātrāk nekā citos tradicionālos šķīdinātājos. Pierādīts, ka tie nodrošina augstākus iznākumus, kā arī ļauj kontrolēt produktu izdalīšanas ātrumu. Lai arī mūsdienās sintēzēm tiek izmantoti tikai daži uz imidazolija katjona bāzēti jonu šķidrumi, paredzams, ka to pielietošana palielināsies, jo, mainot šo savienojumu anjonu vai katjonu, mainās kušanas punkts, viskozitāte, blīvums un citas īpašības [5].

Bieži vien lietojot vārdu "sāls", vispirms prātā nāk nātrija hlorīds (*NaCl*). Nātrija hlorīda kušanas temperatūra ir 801°C, jo tā labi sakārtotajā kristālā joni saistās elektrostatiski. Enerģijas vērtība ir atkarīga no tā, cik tālu joni atrodas viens no otra un kāds ir to lādiņš. Jo lielāks attālums starp joniem, jo vājāka mijiedarbība. Tas nozīmē, ka, lai sāls kušanas temperatūra būtu mazāka, attālumam starp joniem jābūt lielākam [15]. To ir iespējams panākt šādi:

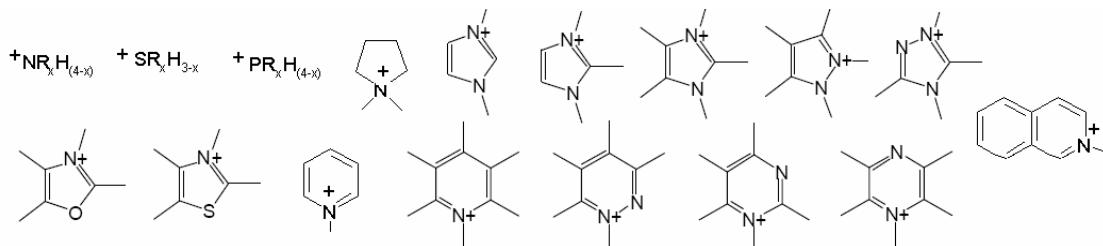
- izmantojot jonu, kura lādiņš atrodas uz centrālā atoma, kuram piesaistītas garas aizvietotāju grupas, kas apgrūtina citu jonu piekļūšanu;
- apmainot anjonu pret masīvu vai telpiski lielu, negatīvi lādētu veidojumu;
- delokalizējot lādiņu starp vairākiem atomiem;
- lietojot nesimetrisku katjonu, lai tādējādi apgrūtinātu anjonu tuvošanos.

Tā kā jonu šķidrumi galvenokārt sastāv no anjona un katjona, tad atkarībā no tā, cik tālu šie joni atrodas viens no otra, JŠ var iedalīt divos veidos: katjonus un anjonus saturošie JŠ (A) un cviterjonu šķidrumi (B), kuru struktūrformulu piemēri parādīti 1.1.attēlā.



1.1.att. Jonu šķidrumu vispārējo struktūrformulu piemēri.

Katjoni, galvenokārt, veidoti no organiskiem savienojumiem, kuri satur slāpekli, sēru vai fosforu. Populārākie no tiem ir imidazolijs un piridīnija sāļi (1.2. attēls).



1.2.att. Daži jonu šķidrumu katjonu piemēri.

Kā zināms, jonogēni savienojumi ir grūti gaistoši, tāpēc to zemais piesātināta tvaika spiediens ierobežo gāzu hromatogrāfijas izmantošanu JŠ analīzei. Tomēr, kā liecina jaunākie pētījumi, ir pētnieku grupas, kuras tomēr cenšas izmantot gāzu hromatogrāfiju JŠ analīzei [16].

Hromatogrāfijas un masspektrometrijas jomā JŠ sākotnēji tika izmantoti gāzu hromatogrāfijā par nekustīgo fāzu komponentiem [17]. Tad tika secināts, ka JŠ selektivitāte ir atkarīga galvenokārt no anjona dabas un tos sāka izmantot kā matricas TOF (*time of flight*) tipa masspektrometros [6]. Augstefektīvajā šķidrumu hromatogrāfijā (AEŠH) JŠ sāka lietot kā piedevas kustīgai [18-24] un nekustīgai fāzēm, galvenokārt, bāzisku savienojumu iedarbību novēršanai ar silanolgrupām, tādā veidā palielinot hromatogrāfisko kolonnu efektivitāti [25-28]. JŠ izmanto arī kapilārajā elektroforēzē, jo konstatēts, ka tie uzlabo savienojumu joslu izšķiršanu un efektivitāti. Vēl kapilārajā elektroforēzē JŠ izmanto par „skrejošiem” elektrolītiem un piedevām kustīgajai fāzei [19].

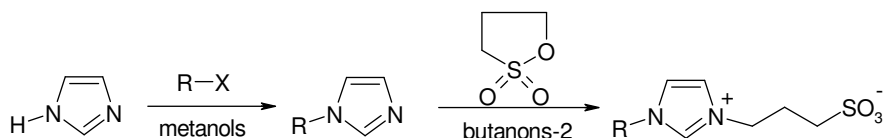
Īpaši plašu pielietojumu jonu šķidrums ieguvuši elektroķīmijā, kur tos izmanto par elektrolītiem fotoelektroķīmiskās saules enerģijas šūnās, kondensatoru dubultslānī, pārlādējamās šūnās un metālu elektroķīmiskā izgulsnēšanā [26,29].

Kā limitējošs faktors JŠ izmantošanai minēta to augstā viskozitāte, kura mainās atkarībā no ūdeņraža saites stipruma starp anjonu un C<sub>2</sub> ūdeņraža atomiem imidazolija gredzenā. Viskozitāti ietekmē arī *Van der Vālsa* spēki starp joniem. Jonu šķidrums zaudē savas īpašības, ja tos izšķīdina - tie kļūst par vienkāršu sāļu šķīdumu [5,11].

### 1.1.1. Cviterjonu šķidrums

Kā jau minēts, cviterjonu šķidrums ir savienojums (skatīt 1.1. attēlu), kas satur vienā molekulā saistītus pozitīvos un negatīvos lādiņus (līdzīgi kā citās aminosulfonskābēs), kuriem piemīt jonu tipa elektrovadītspēja.

CJŠ, galvenokārt, tiek iegūti 1-alkilimidazolu alkilēšanas reakcijās ar 1,3-propānsulftonu vai 1,4-butānsulftonu, kā tas parādīts 1.3. attēlā.



1.3.att. 3-(3-*n*-Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu iegūšanas shēma (R-alkilaizvietotājs, X-halogēns) [30].

Šādi izgatavotos CJŠ visbiežāk izmanto šķidrums hromatogrāfijā un elektroforēzē par nekustīgām fāzēm dažādu grūti atdalāmu molekulu savienojumu, kā arī katjonu un anjonu noteikšanai [25,31-34].

Ideja par CJŠ izmantošanu jonu apmaiņtājos, lai uzlabotu to selektivitāti, radās drīz pēc jonu apmaiņas sveķu iegūšanas. 1951. gadā *Stahs* (Stach) sintezēja cviterjonus saturošus jonītus, kuros bija gan sulfonskābes, gan četraizvietotā slāpekļa grupas [35]. Lai arī iegūtiem polimēru materiāliem netika noteiktas ne fizikālās un ķīmiskās īpašības, ne selektivitāte, tomēr pēc šī atklājuma radās arvien lielāka interese par šādu materiālu izgatavošanu un izmantošanu jonu apmaiņā.

1980. gadā parādījās publikācijas, kurās aprakstīti cviterjonus saturoši sorbenti (*n*-alkildimetilamonija propānsulfonāti, kā arī ar amino- un karboksilgrupām modificētie silikagēli) šķidrums hromatogrāfiskajām analīzes metodēm [36-39]. Tomēr īpašu ievērību šie pētījumi neguva, un turpmāko 10 gadu laikā aprakstīti tikai daži eksperimenti, izmantojot šāda tipa sorbentus [40-44]. Cviterjonu izmantošana hromatogrāfijā atdzima, sākot ar 1994. gadu, kad *Hu* ar līdzstrādniekiem aprakstīja jaunizveidotu sorbentu, kurš tika radīts oktadecilsilikagelu skalojot ar sulfobetaīna (*sulfobetaine*) cviterjonu tipa virsmas aktīvajām vielām [45-50]. Daudzu gadu garumā sekoja virkne šīs zinātnieku grupas pētījumu, kurās šāda tipa sorbenti, galvenokārt, izmantoti neorganiskas

dabas katjonu un anjonu noteikšanai, par kustīgo fāzi lietojot ūdeni [45,51,53] vai ūdens šķīdumu ar nelielām buferšķīdumu koncentrācijām [50,54]. Vēlāk cviterjonu virsmas aktīvās vielas tika uzklātas gan uz fosfoholīna (*phosphocholine*) [51,53] un karboksibetaīna (*carboxybetaine*) [52], nosaucot to par „elektrostatisko jonu hromatogrāfiju”. Savukārt, *Kuks* (Cook) ierosināja nosaukumu „cviterjonu jonu hromatogrāfija” (*zwitterion ion chromatography*) [55]. Minētais hromatogrāfijas veids ātri kļuva populārs tieši tāpēc, ka hidrofobajos sorbentos atradās funkcionālas grupas saturoši pārklājumi. Līdzīgi procesi sastopami jonu mijiedarbību hromatogrāfijā (*ion interaction chromatography*), kurā neizmanto piedevas kustīgajai fāzei, radot efektīvu un ekonomiski izdevīgu metodi savienojumu analīzei. Laika gaitā radīti cviterjonu saturoši sorbenti, tomēr to skaits nebija pārāk liels. Līdz ar to joprojām ir aktuāla šāda tipa savienojumu un to saturošu sorbentu izveide [25,31-34,56,57]. Šobrīd ļoti aktuāla ir stipri polāru savienojumu izdalīšana, izmantojot polārus sorbentus ar kustīgajām fāzēm, kas galvenokārt satur tīru ūdeni. Šāda tipa atdalīšanu sauc par hidrofilās atdalīšanas hromatogrāfiju (*HILIC – hydrophilic interaction chromatography*). Šie polārie sorbenti lielākoties tiek modificēti, pievienojot cviterjonu tipa savienojumus [57].

Cviterjonu šķīdumi ir populāri izejmateriāli elektroķīmijā, kur tos izmanto kā piedevas elektrolītiem [58-60]. Šāda tipa elektrolīti ir termiski stabili, ar augstu jonu elektrovadītspēju, jo tajos saistītas katjonās un anjonās grupas nepieļauj jonu migrāciju, mainoties potenciālam.

## 1.2. Jonu šķīdumu hromatogrāfiskās analīzes iespējas

Literatūrā atrodamo datu par JŠ analīzes iespējām ir ievērojami mazāk nekā to izmantošanas aprakstu. Populārākās analīzes metodes ir AEŠH, kapilārā elektroforēze un masspektrometrija. Tā kā JŠ nav īsti molekulāri savienojumi, to sorbcija apgrieztās fāzes šķīdumu hromatogrāfijā (AFŠH) varētu būt citāda nekā molekulārām vielām.

Jonu šķīdumu starpmolekulāro mijiedarbību analīze ir noderīga to sorbcijas raksturošanai, izmantojot dažādas hromatogrāfiskās sistēmas. Jonu šķīdumam nonākot ūdens fāzē, tas disociē katjonos un anjonos, turklāt citu jonu klātbūtnē tie

var pastāvēt gan kā brīvi joni, gan arī veidot jaunus asociētu jonu pārus. Kā zināms, galvenais jonu mijiedarbību mehānisms ir elektrostatiskas dabas, taču iespējamas arī cita veida kompleksas mijiedarbības ar kustīgo un nekustīgo fāzi hromatogrāfijas apstākļos. Jonu šķidrums, kuru sastāvā ir aromātiskas dabas fragmenti, var elektrostatiski mijiedarboties ne tikai ar vājiem (karboksil-) un stipriem (sulfonāt-) katjonu apmainītājiem, bet arī ar polāriem ieslēgumiem - brīvajām silanolgrupām, ko satur sorbenta daļiņu virsma nekustīgajā fāzē u.c. Tas, iespējams, notiek, pateicoties augstam delokalizētās aromātiskās sistēmas elektronu akceptorajām spējām. Sprotams, ka palielinoties  $-CH_2-$  grupu skaitam jonu šķidruma alkilķēdē, pastiprinās arī to hidrofobās īpašības. Apgrieztās fāzes sistēmās jonu šķidrumu katjoni sorbējas hidrofobo mijiedarbību rezultātā. Šāda sorbcijas norise ir atkarīga no izmantotā anjona dabas. Pateicoties imidazolija gredzena aromātiskajai sistēmai, var notikt  $\pi-\pi$  mijiedarbības starp aromātiska rakstura piedevām un  $\pi$ -elektroniem bagātām nekustīgajām (fenilgrupas saturošām) fāzēm [107,108].

### 1.2.1. Nekustīgās fāzes ietekme

Pārsvārā jonu šķidrumu analīzei ar AEŠH izmanto dažādu izmēra hromatogrāfiskās kolonnas ar plaša diapazona silikagēla daļiņu un poru lielumiem. Populārākie ir *C4*, *C8*, *C18* un katjonu (*SCX-strong cation exchange*) apmaiņas sorbenti [61-66]. Kolonnas temperatūru parasti uztur robežās 25-30 °C. Var iegūt apmierinošu analizējamo vielu atdalīšanu gan izokrātiskos, gan gradienta apstākļos [63]. Gandrīz visi jonu šķidrums absorbē UV gaismu robežās no 210 līdz 215 nm, atkarībā no to šķīdināšanas vides, tāpēc detektēšanai, galvenokārt, izmanto UV detektorus. Iespējama arī detektēšana, izmantojot masspektrometriskos [63,65], (plašāk aprakstīts nodaļā 1.5.2.), konduktivitātes [18,61], kā arī hemiluminiscences detektorus [66].

Literatūrā [13] aprakstīta nekustīgās fāzes ietekme uz JŠ katjonu atdalīšanu AF-AEŠH apstākļos, izmantojot komerciālo *RP18* (kas atšķirībā no parastajiem *C18* sorbentiem satur mazāk brīvās silanolgrupas, kas uzlabo kolonnas efektivitāti) un *C4*, kā arī divus pašu veidotus sorbentus un ar tiem uzpildītas kolonnas. Viens no tiem - ar silikagēlu saistītiem holesterīna ligandiem (*SG-CHOL*), otrs - jaukta tipa sorbents ar saistītiem *cianopropil-*, *aminopropil-*, *fenil-*,

oktil- un oktadecil- ligandiem (*SG-MIX*). Eksperimentiem izmantoti septiņi jonu šķidrums: *1-n-propil-3-metilimidazolija [BF<sub>4</sub>]*, *1-n-butil-3-metilimidazolija [BF<sub>4</sub>]*, *1-n-amil-3-metilimidazolija [BF<sub>4</sub>]*, *1-n-heksil-3-metilimidazolija [BF<sub>4</sub>]*, *1-butil-3-etilimidazolija [BF<sub>4</sub>]*, *1-(p-metilbenzil)-3-metilimidazolija [BF<sub>4</sub>]*, *1-butil-4-metilpiridīnija [BF<sub>4</sub>]*. Izmēģinājuma rezultāti parādīja, ka ar *SG-CHOL* nevar panākt pilnīgu atdalīšanu ( $R_s \geq 1,5$ ). Mazliet labāku rezultātu panāca, lietojot *SG-MIX* sorbentu, kaut gan, tāpat kā *SG-CHOL*, uz tā nesadalīja etilimidazolija un metilpiridīnija katjonus. Tas skaidrots ar abu savienojumu līdzīgo hidrofobitāti. Faktiski rezultāti parādīja, ka šāda veida sorbenti nav piemēroti konkrēto jonu šķidrums analīzei.

Apmierinoša atdalīšana sasniegta ar *C4* sorbentu, bet, izmantojot *RP 18*, etilimidazolija un metilpiridīnija atvasinājumi netika pilnībā atdalīti. Pētīto JŠ hromatogrāfisko joslu simetrija ievērojami uzlabojās, par nekustīgajām fāzēm izmantojot *C4* un *RP 18*. Visoptimālākā atdalīšana tika iegūta ar *RP 18*, tomēr kopējais analīzes laiks sasniedza 50 minūtes, salīdzinot ar 22 minūtēm, izmantojot *C4* kolonnu. Pārejot uz hromatogrāfiskās analīzes gradienta apstākļiem (izmantojot *RP 18* kolonnu), kopējo analīzes laiku saīsināja līdz 13 minūtēm. No tā izrietēja, ka, izmantojot polārāko *C4* sorbentu izokrātiskos apstākļos, tiek panākta labāka izšķiršana ( $R_s > 1,5$ ), lai gan iegūtās joslas ir diezgan nesimetriskas ( $T_{asim} > 2,5$ ) [13].

Darbā [61] autori novērtējuši maksimāli pieļaujamo JŠ daudzumu (60 nmol), ko ievadot kolonnās, neizraisās to pārslodze. Savukārt, UV absorbcija ir atkarīga no katjona alkānu ķēdes garuma aizvietotājā, un JŠ elektrovadītspēja samazinās, pieaugot alkilgrupu garumam.

### 1.2.2. Kustīgās fāzes ietekme

Jonu šķidrums hromatogrāfiskai analīzei par eluentiem parasti lieto divus galvenos organiskos modifikatorus - metanolu un acetonitrilu, kombinācijā ar kādu buferšķīdumu (parasti  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  šķīdumu).

Literatūrā [64] aprakstīta vielu atdalīšana, izmantojot divu veidu hromatogrāfiskās kolonnas *RP 18* un *RP 8* ar kustīgo fāzi metanols/ūdens. Abu kolonnu gadījumā novērota hidrofīlāko savienojumu vāja sorbcija, kā arī iegūto rezultātu zema atgūstamība. Atdalīšanu uzlabo, pievienojot etiķskābi, savukārt,

atgūstamību - nomainot organisko modifikatoru (metanolu pret acetonitrilu). Rezultātā tiek saīsināts analīzes laiks un uzlabota joslu asimetrija ( $T_{asim} \approx 1,0$ ). Turklāt novērots, ka acetonitrila izmantošana uzlabo detektēšanu vielām ar absorbciju pie zemiem viļņa garumiem (zem 210 nm) [27].

Savukārt, aprakstītajā [63] jonu šķīdumu analīzes metodē kustīgā fāze sastāv no metanola un  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  buferšķīduma ar pH 4,0, kurā notiek sorbenta protonēšanās. Elektrostatiskā atgrūšanās iedarbojas uz jonu šķīdumu katjoniem un pozitīvi lādētā sorbenta funkcionālo grupu, kas samazina jonu šķīdumu izdalīšanas laikus, lai gan atdalīšana kļūst nepilnīgāka. Šajā gadījumā nevar izmantot, piemēram, cianopropil- vai aminopropilgrupas saturošus sorbentus, jo tiem ir izteikta tieksme protonēties pie zemām pH vērtībām. Protonēšanās ietekmē tāda veida sorbentu kā *RP 18* un *RP 8* īpašības, samazinot analīzes laikus. Minētajām nekustīgajām fāzēm zemas pH vērtības ir pat vēlamas, jo pie tām samazinās analizējamo savienojumu joslu asimetrijas faktori.

Darbā [67] aprakstītās JŠ analīzēs ar AF-AEŠH izmantota kustīga fāze ACN/ $\text{H}_2\text{O}$  30/70 (v/v) bez bufervielu klātbūtnes. Izmantojot šo metodi, tika noteikta detektēšanas zemākā robeža analizētajiem JŠ, kas bija 40-50 nmol.

Katjonu apmaiņa ar sulfonilgrupu līdzdalību var notikt pie jebkādas kustīgās fāzes polaritātes, tomēr ir iespējama izkliede, ko nosaka adsorbcija uz brīvajām silanola grupām. Alkilmetilimidazolijs savienojumiem pie 20 % ACN apgrieztās fāzes šķīdumu hromatogrāfijā izdalīšanās laiki ir lieli ( $k > 10$ ). Palielinot organiskās vielas saturu kustīgajā fāzē, novēro izdalīšanās laiku samazināšanos un eluēšanās secības maiņu [61].

Salīdzinot organisko modifikatoru ietekmi uz dažāda tipa JŠ (*4-metil-1-butilpiridīnija* [ $\text{BF}_4$ ]; *1-benzil-3-metilimidazolijs* [ $\text{BF}_4$ ]; *1-etil-3-etilimidazolijs* [ $\text{BF}_4$ ]), secināts, ka butilpiridīnija izdalīšanās laiki bija līdzīgi kā imidazolijs JŠ. Mazāk hidrofobais butilpiridīnija katjons tiek aizkavēts nekustīgajā fāzē ilgāku laiku pie 50 % ACN [64].

Atšķirīgi rezultāti iegūti pētījumos, kuros JŠ atšķiras ar katjona vai anjona sastāvu. Par to liecina elektrovadītspējas signāls, kas parāda joslas intensitāti atbilstoši izdalīšanas tilpumam. Lietojot UV detektoru,  $t_0$  tuvumā dubultjoslas nenovēro. Tas izskaidrots ar UV absorbējošā imidazolijs katjona trūkumu. Katjons, kas rada elektrovadītspējas maiņu, izdalās brīvajā tilpumā, līdzīgi kā  $\text{H}_3\text{O}^+$  un  $\text{Na}^+$  joni. Daļēji jonu apmaiņā piedalās visi joni, ieskaitot [ $\text{PF}_6$ ].

Rezultāti faktiski pierāda to, ka jonu apmaiņas hromatogrāfija ir izmantojama metode JŠ atdalīšanai bufervielas nesaturošās ACN/H<sub>2</sub>O kustīgajās fāzēs [62].

### 1.2.3. Bufersāļu koncentrācijas ietekme

Kolonnas efektivitātes un joslu simetrijas uzlabošanu, kā arī lielākus izdalīšanas laikus JŠ analīzē var panākt, izmantojot kustīgo fāzi, kuras sastāvā ir kāda no bufervielām. Par bufervielām JŠ izdalīšanai visbiežāk izmanto amonija acetātu, kālija fosfātus, trifluoretiķskābi (TFE) u.c. [61].

JŠ pilnīgi disociē šķīdumos, kur ūdens saturs pārsniedz 70%. Pievienojot kustīgai fāzei bufervielu, JŠ ar atšķirīgām alkilgrupām var izdalīt tikai katjonu formā. Kālija fosfāta buferšķīdumu koncentrācijas ietekme uz JŠ sorbciju tika pētīta koncentrāciju diapazonā no 10 līdz 60 mM K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Novērota buferšķīduma koncentrācijas ietekme uz kolonnas efektivitāti, joslu simetriju, kā arī JŠ izdalīšanas laiku samazināšanās, pieaugot buferšķīduma koncentrācijai [62-64].

TFE izmanto kā kustīgās fāzes paskābinātāju. TFE izmantošana var būt vēlama šādu iemeslu dēļ: tai piemīt laba šķīdība, un absorbcija UV apgabalā notiek pie zemām viļņa garuma vērtībām. Taču to nevar izmantot masspektrometriskai detektēšanai. Darbā [64] aprakstīti eksperimenti, kuros JŠ atdalīšanai un analīzei izmantota TFE, ar kuru modificēta acetonitrila-ūdens kustīgā fāze. Mainot jonu pāra reaģenta koncentrāciju diapazonā no 10 līdz 30 mM, mijiedarbības starp sorbātu un nekustīgo fāzi pastiprinās un lineāri mainās atkarībā no reaģenta koncentrācijas. Kopumā izdalīšanās laiki palielinās, un tiek panākta labāka selektivitāte ( $\alpha > 1$ ), salīdzinājumā ar nemodificētu kustīgo fāzi bez bufervielu piedevām. Jonu pāru reaģentu izmantošana var būt īpaši noderīga stipri hidrofīlo JŠ selektīvai atdalīšanai [64].

Piridīnija un imidazolija JŠ analīzēm [63] tiek izmantota arī jonu apmaiņas hromatogrāfija, pielietojot stipro katjonu apmaiņas (SCX-*strong cation exchange*) tipa sorbentus. Kustīgajā fāzē, mainot organiskā modifikatora daudzumu, buferšķīduma koncentrāciju un pH, iespējams optimizēt hromatogrāfiskās analīzes apstākļus JŠ noteikšanai. Palielinot bufervielu koncentrāciju vairāk par 30 mM, selektivitāte un JŠ izdalīšanas laiki mainās nenozīmīgi. Novērota bufervielas pH

izmaiņas ietekme uz JŠ sorbciju. Optimālas buferšķīdumu pH vērtības JŠ izdalīšanai ieteiktas robežās no 3,0 līdz 4,5.

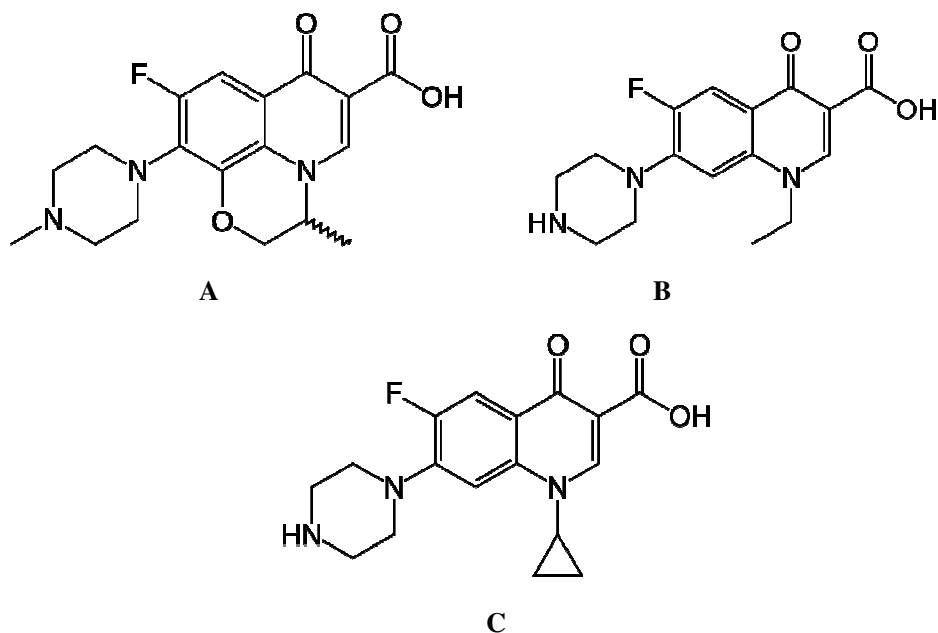
Pārsvārā JŠ sastāv no vāji koordinēta anjona un masīva, nesimetriski aizvietota imidazolijs vai piridīnija katjona. Pētot anjona dabas ietekmi uz izdalīšanās laikiem, novērots, ka *1-butil-3-metilimidazolijs* katjonu sorbciju īpaši neietekmē ne organiskā modifikatora daudzumi, ne dažādu bufervielu koncentrācija kustīgajā fāzē. Daudzi pētnieki uzskata, ka nav iespējams atdalīt JŠ ar vienādiem katjoniem, bet dažādiem anjoniem – tie visi izdalās vienā joslā. Tomēr literatūrā atrodami ziņojumi, kuros AEŠH apstākļos, izmantojot *C18* tipa sorbentus un kustīgās fāzes bez bufervielu piedevām, izdevies atdalīt JŠ ar dažādiem anjoniem. Izdalīšanās secība ir sekojoša: halogēni (hlorīdi, bromīdi) < tetrafluorborāti < heksafluorfosfāti. Joslu laukumu atkārtamība, izmantojot četras injicēšanas, ir 1,36 % (relatīvā standartnovirze ( $S_n, r$ )) un atkārtamība joslu izdalīšanas laikiem ir 0,23 % ( $S_n, r$ ). Detektēšanas zemākā robeža ir ap 20 µg/ml [61].

### 1.3. Cviterjonu saturošo vielu analīze

Informācija par CJŠ hromatogrāfisko analīžu metodēm zinātniskajā literatūrā ir diezgan paskopa, lai gan ir sastopamas ziņas par citu cviterjonu tipa savienojumu hromatogrāfisko izpēti. Cviterjonu savienojumos pastāv gan iekšmolekulāras, gan starpmolekulāras mijiedarbības, kas ietekmē to fizikāli ķīmisko raksturojumu. To īpašības var mainīties atkarībā no vides pH un disociācijas pakāpes.

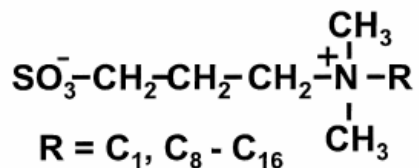
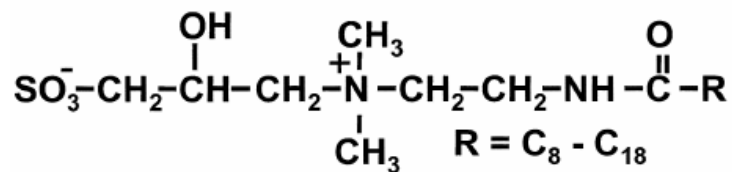
Jonu pāru hromatogrāfijā hidrofobo jonu klātbūtne kustīgajā fāzē galvenokārt palielina pretēji lādēto jonu sorbciju. Fizikāli ķīmiskais mehānisms, kas ir šāda sorbcijas procesa pamatā, joprojām līdz galam nav noskaidrots. Atbilstoši vienai hipotēzei, notiek neitrālo jonu pāru veidošanās, kas sorbējas nepolārās nekustīgajās fāzēs. Jonu apmaiņas modelī pieņem, ka jonu mijiedarbības aģents pirmais adsorbējas nekustīgajā fāzē, kas piešķir šim procesam jonu apmaiņas raksturu. Abas hipotēzes raksturo robežgadījumus un izskaidro sorbcijas norisi.

Literatūrā [68] aprakstītās cviterjonu (skatīt 1.4. attēlu) hromatogrāfiskās analīzes ir veiktas apgrieztās fāzes AEŠH apstākļos, izmantojot jonu pāru reaģentus.



1.4.att. *Ofloksacīna* (A), *norfloksacīna* (B) un *ciprofloksacīna* (C) struktūrformulas [68].

Tajās pētīta sorbcijas koeficientu atkarība no kustīgās fāzes pH. Analīzēm izmantota *RP 18* kolonna (4,0x250 mm) istabas temperatūrā. Kustīgā fāze - organiskais modifikators/ universālais buferšķīdums (0,1 M fosforskābe, 0,1M etiķskābe, 0,1 M borskābe;1:1:1) pie plūsmas ātruma 1,0 ml/min. Kustīgās fāzes pH kontrolēts ar 10 M NaOH un mainīts robežās no 2,5 līdz 7,5. Par organiskiem modifikatoriem izmantoti acetonitrils un metanols (attiecībā 75:25 pret buferšķīdumu). Tad seko buferšķīduma koncentrācijas ietekmes izvērtējums uz cviterjonu sorbcijas koeficientiem. Universālam buferšķīdumam tika pievienots tetrabutilamonija hidroksīds šādās koncentrācijās: 2,5; 50; 100 un 200 mM. Nātrija heksānsulfonāts tika pagatavots ūdens šķīdumā koncentrācijās 2,5; 7,5 mM un 0,1; 0,2 M. Piemērotākie apstākļi analītiskiem uzdevumiem atrasti ar sistēmu CH<sub>3</sub>CN/kālija fosfāta buferšķīdums ar pH 4. Novērots, ka, samazinoties kustīgās fāzes pH, sorbcijas koeficienti strauji krīt. Izmantojot CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O šķīdumus par kustīgajām fāzēm, novērots, ka *k* vērtības kļūst optimālas (2<*k*<10), ja pH ir robežās no 5 līdz 6 [68].



**1.5.att. Literatūrā [66] pētīto cviterjonu tipa virsmas aktīvo vielu struktūrformulas.**

Nekustīgās fāzes loma var būt izšķiroša savienojumiem, kuru grupas, iespējams, saistās ar silanolgrupām nekustīgajā fāzē. Brīvās silanolgrupas var saistīties elektrostatisko mijiedarbību ceļā ar pozitīvi lādētām analīta daļiņām. Mazāku ieguldījumu sorbcijā sniedz ūdeņraža saišu veidošanās starp protonētām silanolgrupām un tādiem  $\text{H}^+$  akceptoriem kā karbonilgrupas vai skābeklis. Abos gadījumos novēro paaugstinātu sorbciju. Dažu cviterjonu gadījumā tādas mijiedarbības var ietekmēt arī to jonizācijas pakāpe un tautomērais līdzsvars. Organiskā modifikatora ietekme uz  $k$  vērtību var būt saistīta ar tā H-donorajām īpašībām. Šis pieņēmums var izskaidrot faktu, ka metanola gadījumā  $k$  maiņa ir mazāka, salīdzinājumā ar acetonitrilu [66,68].

Katjona daļas ietekme tika pētīta uz *ODS C18* sorbenta, par kustīgo fāzi izmantojot ACN / universālo buferšķīdumu (25/75; v/v), mainot tetrabutilamonija (TBA) koncentrāciju. Novērots, ka, palielinoties TBA koncentrācijai, samazinājās izdalīšanās laiki. Pie pH 2,5,  $k$  samazināšanās izskaidrota ar nekustīgās fāzes un TBA katjonu atgrūšanos.

Cviterjonu savienojumu sorbciju AEŠH būtiski var ietekmēt arī polāras dabas iedarbības. Jonu pāru hromatogrāfijā pH maiņa ļauj samazināt sorbciju, ko nosaka cviterjonu jonogēno īpašību neitralizācija. Jonu pāru metodes lietošana ir atkarīga no molekulu un jonu izmēriem, kas var stēriski traucēt dipolu-dipolu iedarbības, apgrūtinot dipola centru piekļūšanu nekustīgai fāzei [68]. Izdalīšanās laiks no *CN* sorbenta (hidrofobajiem savienojumiem) ir līdzīgs, kā izmantojot apgrieztas fāzes kolonnas (*C8* un *C4*) vienādos apstākļos. Tas nozīmē, ka *CN*

sorbentus var izmantot apgrieztas fāzes hromatogrāfijā hidrofobo savienojumu analīzei, bet ievērojot, ka sorbcijas koeficienti būs mazāki nekā uz *C4* un *C8* tipa sorbentiem [66].

## 1.4. Vielu sorbciju ietekmējošo parametru noteikšana AEŠH

### 1.4.1. Kustīgās fāzes ietekme

AF-AEŠH kā viens no sorbcijas procesu aprakstošiem modeļiem ir lineārā solventa stipruma (LSS) modelis, kas izsaka vielu sorbcijas atkarību no organiskā modifikatora koncentrācijas eluentā. To raksturo *Sočevinska-Snaidera* vienādojums [69]:

$$\lg k = \lg k_w - S \varphi \quad (1.1.),$$

kur:

$k$  – sorbcijas koeficients;

$k_w$  – ekstrapolētā  $k$  vērtība pie 100 % ūdens ( $\varphi=0$ );

$S$  – kalibrēšanas grafika taisnes slīpuma koeficients;

$\varphi$  – organiskā modifikatora tilpuma daļa (%/100).

Izmantojot LSS modeli, analītu  $\lg k$  var izteikt teorētiski, prognozējot pētāmo savienojumu izdalīšanās secību AF-AEŠH. Sākumā noskaidro organisko modifikatoru ietekmi uz paraugu sorbciju, par kustīgo fāzi izmantojot dažādas acetnitrila un metanola koncentrācijas dejonizētā ūdenī vai buferšķīdumā. Izmantojot LSS modeli, veic prognozējošus aprēķinus analizējamo savienojumu izdalīšanas secības noskaidrošanai, tad nosaka sadalījuma koeficientus  $\lg k$  pie dažādiem kustīgās fāzes sastāviem (organiskā modifikatora daudzumiem, %). Izmantojot matemātiskās datu apstrādes metodes, izvērtē teorētiskās un praktiskās vielu izdalīšanas secības korelatīvās sakritības. Pēc korelācijas koeficientu vērtībām nosaka šo savienojumu hidrofobitāti un to, kādas mijiedarbības dominē starp analizējamo paraugu un kustīgo fāzi ( $\pi$ - $\pi$ ; dipola -dipola mijiedarbības u.c.). Jo augstāks korelācijas koeficients ( $R^2 \approx 0,99$ ) starp teorētiski un praktiski iegūtajiem rezultātiem, jo augstāka ir rezultātu ticamība.

Taisnes slīpuma koeficients,  $S$ , 1.1. vienādojumā raksturo analizējamā savienojuma dabu, ko, galvenokārt, nosaka kustīgās fāzes un analīta savstarpējā

mijiedarbība. Zināms, ka, realizējoties apgrieztās fāzes mehānismam hromatogrāfiskajās sistēmās, vairumam organisko savienojumu sorbcijas spēju nosaka to hidrofobitāte. Parametru  $\lg k_w$  hromatogrāfijā lieto, lai definētu savienojuma hidrofobitāti. Bieži vien šis parametrs tiek salīdzināts ar  $\lg P$ , pēc *Rekkera* (1.2. vienādojums) [70]. Izmantojot sorbātu struktūrformulas, var tuvināti noteikt to izdalīšanās secību AF-AEŠH, balstoties uz atsevišķu struktūras elementu ieguldījumiem sadalījuma konstantē sistēmā oktānols-ūdens.

$$\lg P = \sum a_i f_i \quad (1.2.),$$

kur:

$P$  – polaritātes indekss;

$a_i$  – viena veida fragmentu skaits;

$f_i$  – fragmenta *Rekkera* konstante [71].

Izmantojot šādu modeli, var iegūt virkni analīta sorbciju raksturojošu parametru.

Tomēr daudzu zinātnieku vidū [69,72] valda priekšstats, ka *Sočevinska-Snaidera* modelis šķidrums hromatogrāfijā precīzi darbojas tikai tad, ja kustīgā fāze sastāv no organiskā modifikatora (ACN, MeOH) un tīra dejonizēta ūdens, kas nesatur buferpiedevas. Darbā [61] pētīta JŠ sorbcijas atkarība no organiskā modifikatora koncentrācijas, atbilstoši *Sočevinska-Snaidera* 1.1. vienādojumam. Hidrofīlām vielām novēroti mazāki izdalīšanas laiki, turklāt tie stipri mainās līdz ar nelielām metanola koncentrācijas izmaiņām kustīgajā fāzē. Samazinoties metanola daudzumam kustīgajā fāzē līdz 30 %, samazinās sadarbības intensitāte starp sorbātu un nekustīgo fāzi. Stipri hidrofīlo vielu un pretēji - hidrofobo JŠ selektīva atdalīšana izokrātiskā režīmā ir praktiski nesasniedzama. Veiktie aprēķini ar 1.1. vienādojuma palīdzību parādīja, ka nepieciešama gradienta režīma izveidošana [61].

Alternatīva LSS ir nedaudz vienkāršots modelis (1.3.), kas līdzīgā veidā raksturo analizējamā savienojuma hidrofobitāti. Lai pārlicinātos par JŠ hidrofobās daļas ieguldījumu mijiedarbībā ar nekustīgo fāzi, tika pētīti piecu dažādu (*butil-* un *etil-* alkilgrupas saturošu) JŠ sorbcija, mainot acetonitrila saturu kustīgajā fāzē no 10 % līdz 70 %. Tika novērota AFŠH raksturīga parādība – sorbcijas koeficienti samazinājās, pieaugot acetonitrila koncentrācijai, saskaņā ar izteiksmi:

$$\lg k = -cACN\% + d \quad (1.3.),$$

kur:

$c$  – izsaka kustīgās fāzes eluēšanas stiprumu,

$d$  - ir raksturojams ar  $\lg k_w$ , kas ir sorbcijas faktors tīrā ūdenī [61].

Jš gadījumā izdalīšanas laiks ir saistīts ar  $n_c$  - oglekļa atomu skaitu imidazola alkilgrupā, un to parāda klasiskā hidrofobitātes izteiksme homologu rindai:

$$\lg k = an_c + b \quad (1.4.),$$

kur:

$a$  ir  $-\text{CH}_2-$  selektivitāte;

$b$  – koeficients.

#### 1.4.2. Temperatūras ietekme uz vielu sorbciju AEŠH

Nav viegli stingri definēt temperatūras ietekmes likumsakarības uz vielu sorbciju AEŠH apstākļos. Visbiežāk, palielinoties temperatūrai, kolonnas efektivitāte pieaug, jo samazinās kustīgās fāzes viskozitāte, kas paātrina masas pārnese procesus. Bet ir iespējama arī efektivitātes samazināšanās. Vielu sorbcijas koeficienti var gan palielināties, gan samazināties. Temperatūras pieauguma priekšrocība ir kopējā analīzes laika samazināšanās, jo kustīgās fāzes viskozitātes samazinājums un difūzijas koeficientu pieaugums tajā ļauj lietot lielāku plūsmas ātrumu. Ja eluents vai parauga šķīdums ir viskozs, paaugstināta temperatūra ir pat ieteicama, jo mazāks spiediens nepieciešams kustīgās fāzes sūknēšanai, un parauga ievadīšana kļūst iespējama vienīgi šādos apstākļos [73]. Temperatūras ietekme vienmēr ir jāpārbauda, ja tiek uzlabota vielu atdalīšana, un vienmēr pastāv iespēja veikt analīzi ātrāk un precīzāk temperatūrā, kas ir augstāka vai zemāka par sākotnējo. Tomēr temperatūras izmantošanai ir savi ierobežojumi - maksimālā pieļaujamā temperatūra ir ap 120 °C silikagela kolonnām un 80 °C – kolonnām ar saistīto fāzi.

Izmantojot temperatūras maiņas, jāreķinās ar sekojošiem ierobežojumiem:

- pastāv lielāka varbūtība, ka šķīdinātājs vai analizējamā parauga komponenti sadalīsies;

- šķīdinātāja tvaiku pieaugums palielinās gaisa burbuļu veidošanās varbūtību detektorā, kā rezultātā var tikt izkropļota nulles līnija, radīsies viltus joslas vai pat notiks pilnīga gaismas absorbcija;
- visi hromatogrāfiskie līdzsvāri ir atkarīgi no temperatūras, jo īpaši jonu līdzsvāri H<sub>2</sub>O saturošās kustīgās fāzēs (apgrieztās fāzes un jonu apmaiņas hromatogrāfijā);
- silikagela šķīdība paaugstinātā temperatūrā palielinās visāda veida kustīgajās fāzēs, tāpēc darbā ar ķīmiski saistītajām uz silikagela bāzes iegūtajām nekustīgajām fāzēm iesaka izmantot termostatētu uztvērēju kolonnu (scavenger column) pirms injekcijas vārsta.

Kolonnas pretestība kustīgās fāzes plūsmai izraisa tās sasilšanu. To izsaka likumība, ka *uz katru 1 bar spiediena krituma, temperatūra palielinās par 0,1 °C, vai 10 °C uz 100 bar tīra ūdens gadījumā*. Tāpēc ir ieteicams kolonnu dzesēt un strādāt ar mazu plūsmas ātrumu, ja izmanto kustīgās fāzes ar zemu viršanas temperatūru (kā n-pentāns, kas virst 36 °C) [74].

Kolonnas temperatūra AEŠH galvenokārt ietekmē divus svarīgus parametrus - analizējamo savienojumu izdalīšanās laikus ( $t_R$ ) un atdalīšanas selektivitāti ( $\alpha$ ). Temperatūras izmaiņas, ietekmējot izdalīšanās laikus, likumsakarīgi ietekmē arī izšķiršanu ( $R_s$ ) starp savienojumiem. Tomēr norāde uz kolonnas temperatūru var tikt attiecināma vai nu uz kustīgās fāzes, vai kolonnas sorbenta vai AEŠH iekārtas kolonnas termostata temperatūru, bet patieso temperatūru kolonnas iekšienē nav iespējams precīzi noteikt bez tās īpašas fizikālas modificēšanas. Izmatojot tā saucamo caurteces termopāri (*flow-through thermocouple*), iespējams daudz precīzāk noteikt īsto vidējo temperatūru gan pirms, gan pēc kustīgās fāzes ieplūšanas kolonnā. Mūsdienu AEŠH iekārtām kolonnu termostati ir konstruēti tā, lai kapilāri, pa kuriem plūst kustīgā fāze, gan pirms, gan pēc kolonnas arī atrastos šajā zonā, kurā tiek uzturēta noteiktā temperatūra, līdz ar to kaut nedaudz samazinot mērījuma neprecizitātes.

Līdz 20.gs.70.-tajiem gadiem hromatogrāfistu praktiskā pieredze par kolonnu temperatūras ietekmi nebija pārāk liela. To, galvenokārt, izmantoja, lai samazinātu izdalīšanās laikus mazāk polāriem savienojumiem. Gidings (*Gidding*) [74] bija viens no pirmajiem, kurš veica detalizētus pētījumus par temperatūras ietekmi uz vielu izdalīšanos. Viņš secināja, ka, mainoties temperatūrai apmēram par 20°C, mainās izšķiršana starp savienojumiem, saskaņā ar 1.5. vienādojumu:

$$\Delta K/K = a/T - b \quad (1.5.),$$

kur:

$K$  – termodinamiskā sadalījuma konstante;

$\Delta K/K$  - relatīvā selektivitāte;

$T$  – kolonnas temperatūra (K);

$a$  un  $b$  - konstantes.

Gidings uzskatīja, ka atbilstoši 1.5. vienādojumam, pieaugot temperatūrai, tiks nevēlami samazināta relatīvā selektivitāte  $\Delta K/K$ . Tikai pēc vairākiem gadiem pierādījās pretējais - palielinot temperatūru, iespējams uzlabot atdalīšanas selektivitāti. Tomēr Gidingam izdevās vienam no pirmajiem parādīt, ka temperatūras izmaiņas būtiski ietekmē kolonnas teorētisko šķīvju skaitu. Novērotais tika izskaidrots ar to, ka, palielinoties temperatūrai, samazinās difūzijas koeficients, kas analīzes apstākļos palielina kolonnas efektivitāti un uzlabo joslu simetriju.

Snaiders (*Snyder*) ar līdzstrādniekiem [74] pirmie ieteica 1.6. vienādojumu, kurā aprakstīta temperatūras lietderīgā ietekme uz izšķiršanu:

$$\lg k_T = \lg k_R - a(1/T_R - 1/T) \quad (1.6.),$$

kur:

$k_R$  – sorbcijas koeficients standarta apstākļos;

$T_R$  – kolonnas temperatūra, standarta apstākļos (25°C=298,3K);

$k_T$  – sorbcijas koeficients eksperimenta apstākļos;

$T$  - kolonnas temperatūra eksperimenta apstākļos (K);

$a$  - konstante individuālajiem savienojumiem.

Tālāk, ņemot vērā kustīgās fāzes ietekmi uz sadalījumu, formulās bija svarīgi ieviest kustīgās fāzes stiprumu, izsakot to kā organiskā modifikatora tilpuma daļu ( $\Phi$ ) tajā:

$$\lg k = b - c\Phi \quad (1.7.),$$

kur:

$k$  – sorbcijas koeficients;

$\Phi$ - organiskā modifikatora tilpuma daļa kustīgajā fāzē, (%);

$b, c$  - konstantes individuālajiem savienojumiem.

1.7. vienādojums izsaka, ka sorbcijas koeficients ir funkcija no organiskā modifikatora tilpuma daļas kustīgajā fāzē,  $\Phi$ . Ja 1.7. vienādojumu ievieto 1.6. vienādojumā, tad iegūst jaunu 1.8. vienādojumu:

$$\lg k_{\Phi} = \lg k_R - c(\Phi - \Phi_R) \quad (1.8.),$$

kur:

$k_{\Phi}$  – sorbcijas koeficients eksperimenta apstākļos;

$k_R$  - sorbcijas koeficients standarta apstākļos;

$\Phi$  - organiskā modifikatora tilpuma daļa kustīgajā fāzē eksperimenta apstākļos, (%);

$\Phi_R$  - organiskā modifikatora tilpuma daļa kustīgajā fāzē standarta apstākļos, (%);

$c$  - konstante individuālajiem savienojumiem.

Apvienojot 1.6. un 1.8. vienādojumus, iegūst 1.9. izteiksmi:

$$\lg k_{\Phi,T} = \lg k_{\Phi} - a(1/T_R - 1/T) \quad (1.9.),$$

kur:

$k_{\Phi,T}$  - sorbcijas koeficients eksperimenta apstākļos;

$k_{\Phi}$  - sorbcijas koeficients standarta apstākļos;

$T_R$  - temperatūra, standarta apstākļos ( $25^{\circ}\text{C}=298,15\text{K}$ );

$T$  - temperatūra eksperimenta apstākļos, (K);

$a$  - konstante individuālajiem savienojumiem.

1.9. sakarība rāda, ka  $\lg k_{\Phi,T}$  ir funkcija no temperatūras un organiskā modifikatora tilpumu daļas (%) kustīgajā fāzē. Izmantojot 1.9. vienādojumu un veicot mērījumus 4 dažādos eksperimentālajos apstākļos, iespējams noteikt nepieciešamās konstantes. Dīvos eksperimentos var noteikt  $c$  (no 1.8. vienādojuma) un dīvos  $a$  (no 1.6. vai 1.9. vienādojuma). Tad var aprēķināt  $k$ , zinot  $T$  un  $\Phi$ . Piemēram, ja standarta apstākļi ir  $25^{\circ}\text{C}$  un 50% organiskā modifikatora (B), tad eksperimenti būtu jāveic šādos apstākļos:

- $25^{\circ}\text{C}$  un 50% B;
- $25^{\circ}\text{C}$  un 40% B;
- $40^{\circ}\text{C}$  un 50% B;
- $40^{\circ}\text{C}$  un 40% B.

Izmantojot 1.9. vienādojumu, šādos apstākļos var noteikt sorbcijas koeficientu, piemēram,  $30^{\circ}\text{C}$  un 45% B. Gents (*Gant*) ar līdzautoriem [75] parādīja, ka 1.9. vienādojums ir piemērots AEŠH un dod precīzus, atkārtojamus rezultātus, lai gan, interesanti atzīmēt, ka pēc šī pētījuma turpmākos 10 gadus

temperatūras ietekmes pētījumi uz atdalīšanas selektivitāti AEŠH tika ignorēti [74].

Mūsdienās temperatūras ietekme uz dažādu vielu sorbciju un atdalīšanas selektivitāti AEŠH tiek plaši pētīta. Zinātnieku vidū nav vienprātības par pareizāko izteiksmi, kas adekvāti aprakstītu temperatūras ietekmi uz sorbciju [76-79]. Plaši izmanto Van't Hofa vienādojumus (izteiksmes 1.10.un 1.11.), kuros ietverta temperatūras ietekme uz vielu sorbciju AF-AEŠH:

$$\ln k = -\Delta H/RT + \Delta S/R + \ln \Phi \quad (1.10.),$$

$$\Delta G = -RT \ln (k/\Phi) \quad (1.11.),$$

kur:

$k$  – sorbcijas koeficients;

$T$  - temperatūra, K;

$\Phi$  - organiskā modifikatora tilpuma daļa kustīgajā fāzē, (%);

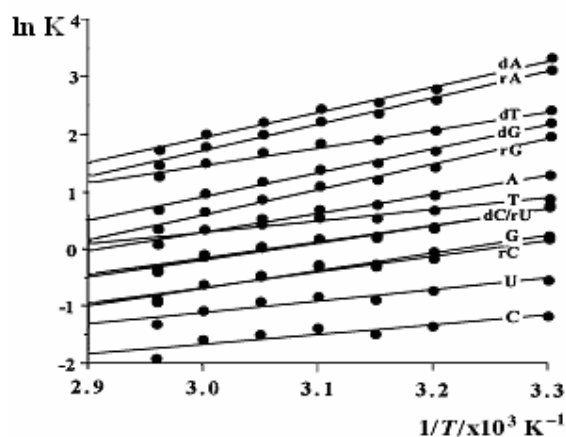
$\Delta G$  – Gibbsa enerģijas maiņa sorbcijas procesā, kJ;

$\Delta H$  – entalpijas maiņa, kJ/mol;

$\Delta S$  – entropijas maiņa, J/mol K;

$R$  – gāzu universālā konstante, 8,314 J/mol·K.

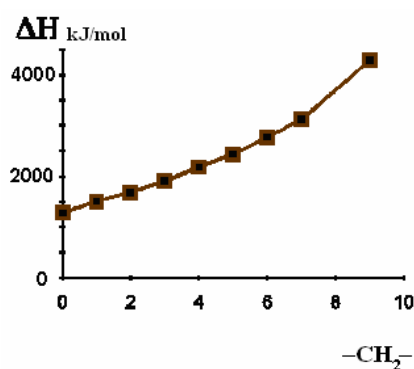
Hromatogrāfijā lielumi  $G$ ,  $H$  un  $S$  attiecināmi uz parauga sorbciju, t.i., sorbāta sadalījuma procesu starp kustīgo uz nekustīgo fāzēm. Van't Hofa vienādojumā grafiskā formā saistīta sadalījuma līdzsvara konstantes atkarība no apgrieztās ( $1/T$ ) temperatūras (1.6. attēls) [77].



1.6. att. Van't Hofa taisnes ribo- un dezoksiribonukleozīdu un to bāzu sorbcijas līdzsvara konstanšu atkarība no inversās temperatūras AF-AEŠH sistēmā.

Parasti minētā atkarība ir lineāra, kaut gan mēdz novērot atkāpes no linearitātes [80]. Balstoties uz 1.10. vienādojumu, taisnes slīpuma koeficients izsaka sorbcijas entalpiju, bet brīvais loceklis – savienojumu entropijas maiņu sorbcijas procesā.

Veicot eksperimentus dažādās temperatūrās, var noteikt savienojumu sorbcijas entalpiju, entropiju un Gibbsa enerģiju. Svarīgs apstāklis ir  $-\text{CH}_2-$  grupu skaita homologu alkilķēdē ietekme uz enerģijas palielināšanos. Jo lielāks  $-\text{CH}_2-$  grupu skaits, jo lielāka sorbcijas entalpija, kā tas redzams 1.7. attēlā [80].



1.7.attēls. Entalpijas atkarība no  $-\text{CH}_2-$  grupu skaita homologu alkilķēdē.

Divu savienojumu savstarpējai izšķiršanai nepieciešama to dažāda Gibbsa brīvās enerģijas maiņa, ko izsaka 1.11. vienādojums. Piemēram, divu savienojumu izšķiršana  $R_s=1,5$  ar vidējo sorbcijas koeficientu  $k=1,0$  atbilst sistēmas brīvās enerģijas sorbcijas izmaiņām  $18 \text{ J/mol}$ . Tas rāda, ka hromatogrāfisko izdalīšanas procesu raksturo visai mazas brīvās enerģijas izmaiņas. Tajā pašā laikā nelielas izmaiņas kolonnas temperatūrā kaut nedaudz, tomēr uzlabo atdalīšanas selektivitāti un kolonnas efektivitāti. 1970.-to gadu beigās tika veikts pētījums par poliāromātisko ogļūdeņražu savienojumu sorbciju dažādās temperatūrās [77], kuru ietekmes efekts skaidrots kā entropijas vērtībās dominējošais kustīgās- nekustīgās fāzes savstarpējās mijiedarbības process. Balstoties uz šo pētījumu, Snaiders iedalīja no temperatūras atkarīgos sorbcijas procesus „regulārajos” un „entropijas noteiktajos”. Savienojumi, kuriem piemīt regulārās sorbcijas īpatnības, pakļaujas lineārai likumsakarībai, kurā  $\Delta H$  vērtības atkarīgas no  $\lg k$ . Šādās sistēmās Van't Hofa taisnes slīpuma koeficienti ir līdzīgi un kolonnas temperatūra necīgā mērā ietekmē līdzīgas dabas savienojumu sorbciju. „Entropijas

noteiktajos” sorbcijas procesos sorbātu pārnese entalpija ir dažāda, tā mainās līdz ar temperatūru un ietekmē atdalīšanas selektivitāti. Snaiders atzīmēja, ka šādas atšķirības tiek novērotas dažādās formas molekulām – kurās atomi novietojusies uz taisnes, plaknē vai izkārtotusies sfēriski [77].

### 1.4.3. Sorbenta ietekme

1.2. sadaļā jau tika plašāk aprakstīta sorbentu ietekme uz JŠ izdalīšanos. Zinātniskajā literatūrā tiek aprakstītas dažādas testēšanas metodes AF-AEŠH sorbentu raksturošanai, un katrai zinātnieku grupai ir savas hipotēzes un zinātniski pamatoti eksperimenti [81,82]. Galvenokārt tiek izmantoti tādi kolonnu parametri kā hidrofobitātes selektivitāte (*HS*), polaritāte (*Pl*) u.c., lai gan tie nav saistīti ar specifiskajām sorbcijas teorijām vai sorbcijas un selektivitātes procesu termodinamiskajām funkcijām. Darbos [83,84] tiek piedāvāts apgrieztās fāzes kolonnu raksturošanai izmantot gan solvātu sorbcijas modeli, gan empīriskus testus. Solvātu sorbcijas modelis ļauj vairākas kolonnu īpašības izteikt termodinamiski korektākā veidā, balstoties uz brīvās enerģijas maiņu hromatogrāfiskajā procesā. Pēc šī izstrādāta modeļa ar *ChromLife* programpaketes (*ChromSword*<sup>®</sup> *Auto* – VWR International GMmbH, Darmstadt, Vācija) palīdzību testi tika veikti 17 dažādām kolonnām. Tika aprēķināti tādi kolonnu parametri kā hidrofobitāte (*H*), kolonnu *HS*, *Pl* un polaritātes selektivitāte (*PS*), un visbeidzot NH<sub>2</sub>-iedarbības (*NI*) jeb silanolaktivitāte.

Šādā veidā tika konstatēts, ka visaugstākā hidrofobitāte no testētajām kolonnām piemīt kolonnai *LiChrospher 100 RP18e* (Merck KGaA, Darmstadt, Vācija), bet viszemākā *H* vērtība - *Aluspher RP Select B* (Merck KGaA, Darmstadt, Vācija). Eksperimenta laikā tika secināts, ka nav stingru robežu starp sorbentiem ar oktil- un oktadecilgrupām, kas ķīmiski saistītas ar silikagēla virsmu. Tas nozīmē, ka *LiChrospher 100 RP18e* kolonnas ir efektīvākas relatīvi hidrofīlu savienojumu atdalīšanai (ar zemām sorbcijas koeficientu vērtībām), salīdzinājumā ar tām kolonnām, kurām ir zemāka *H* vērtība. Viena no visaugstākām hidrofobitātes selektivitātes vērtībām tika noteikta kolonnai *Purospher RP18* (Merck KGaA, Darmstadt, Vācija). Šāda tipa sorbentus (ar augstām *HS* vērtībām) ir ieteicams izmantot metodes izstrādēm, ja ir svarīga maksimāla selektivitāte pret analizējamās vielas izmēru, kā tas ir homologo

savienojumu atdalīšanā. Nosakot polaritāti, tika konstatēts, ka viena no visaugstākajām *PI* vērtībām piemīt kolonnai *LiChrospher 60 RP Select B* (Merck KGaA, Darmstadt, Vācija), savukārt zemākās vērtības – jau iepriekš minētajām kolonnām *Purospher RP18* un *LiChrospher 100 RP18e*. Jo zemāka ir sorbenta virsmas slāņa polaritāte, jo augstāka ir polaritātes selektivitāte. Līdz ar to, izstrādājot analīzes metodi vienāda izmēra savienojumiem ar nedaudz atšķirīgu polaritāti, ieteicams izmantot kolonnas, kuru sorbenti uzrāda zemāku *PI* vērtību, piemēram, *Purospher RP18* un *LiChrospher 100 RP18e* kolonnas.  $\text{NH}_2$ -iedarbības jeb silanolaktivitātes vērtības palīdz izvēlēties, kuras kolonnas būs efektīvākas bāzisku analītu atdalīšanai. Jo augstāka *NI* vērtība, jo sliktāka būs bāzisku savienojumu atdalīšana. No pārbaudītajiem sorbentiem, samērā zemas *NI* vērtības tika noteiktas sorbentiem *LiChrospher 100 RP18e* un *Purospher RP18*. Skābajām silanolgrupām nav ieguldījuma atdalīšanas selektivitātē, ja izmanto sorbentus, kuru pamatā nav silikagēls, kā tas ir, piemēram, uz *Aluspher RP Select B* virsmas, kur ar polibutadiēnu pārklāts alumīnija oksīds. Sorbāti pārsvarā šeit iedarbojas ar virsmas slāņa fragmentu  $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$  metilēngrupām.

Literatūrā [83,84] minēto kolonu salīdzinājums redzams 1.1. tabulā.

## Sorbentu salīdzinājums, izmantojot Purosphere RP 18e kā references sorbentu

Sorbents	Daiņu izmērs, $\mu\text{m}$	$\Delta H$ , %	$\Delta NI$ , %	$\Delta PI$ , %	$\Delta HS$ , %	DKV
<i>Purosphere RP 18e</i>	5	0	0	0	0	0,000
<i>Zorbax ODS</i>	5	-27	-7	-2	-2	0,075
<i>Supersphere 100 RP 18</i>	4	-10	5	21	-5	0,116
<i>Supersphere 100 RP 18e</i>	4	-5	21	16	-5	0,121
<i>LiChrosphere 100 RP 18e</i>	5	-6	24	18	-4	0,121
<i>Kromasil 100 C18</i>	5	-28	-40	6	-1	0,137
<i>LiChrosphere 100 RP 18</i>	5	3	38	13	-5	0,142
<i>Spherisorb S ODS-2</i>	5	-40	40	6	-3	0,154
<i>Lichrosorb RP 18</i>	5	-36	26	22	-6	0,176
<i>Eurosphere 100-5 C18</i>	5	-16	58	21	-5	0,194
<i>Hypersil ODS</i>	5	-58	24	34	-8	0,260
<i>Nucleosil 100-5-C18</i>	5	-42	34	35	-10	0,268
<i>TSKgel SuperODS (2<math>\mu\text{m}</math>)</i>	2	<-99	7	17	-7	0,270
<i>Nucleosil 120-5-C18</i>	5	-48	-19	46	-11	0,274
<i>LiChrosphere 100 RP 8</i>	5	-59	16	58	-16	0,382
<i>LiChrosphere 60 RP Select B</i>	5	-76	19	58	-17	0,403
<i>Alusphere RP Select B</i>	5	<-99	<-99	20	-7	0,711
kur: $\Delta H$ - hidrofobitātes izmaiņa attiecībā pret sorbentu <i>Purosphere RP 18e</i> ; $\Delta NI$ - hidrofobitātes selektivitātes izmaiņa attiecībā pret sorbentu <i>Purosphere RP 18e</i> ; $\Delta PI$ – polaritātes izmaiņa attiecībā pret sorbentu <i>Purosphere RP 18e</i> ; $\Delta HS$ - silanola aktivitātes izmaiņa attiecībā pret sorbentu <i>Purosphere RP 18e</i> ; DKV – diferences kritērija vērtība attiecībā pret sorbentu <i>Purosphere RP 18e</i> .						

Augšminētie faktori tālāk tiks ņemti vērā eksperimentālajā daļā (3.6. nodaļā), pētot sorbentu ietekmi uz pētāmo savienojumu sorbciju parametriem.

## 1.5. Jonu šķidrums pētīšana, izmantojot masspektrometrijas metodes

Masspektrometrija ļauj ne tikai veikt kvantitatīvo un kvalitatīvo pētāmo objektu analīzi, bet arī noskaidrot to uzbūvi, nosakot masas fragmentu joniem, kas veidojas jonizācijas gaitā un jonu atdalīšanas procesā [85-87]. Tandēmmasspektrometriska (MS-MS) savienojumu izpēte ar elektroizsmidzināšanu ir ātra, ērta un droša visdažādākās uzbūves organisko vielu identifikācijas metode, bet arī „maiga” parauga jonizācijas metode, īpaši tādiem grūti gaistošiem savienojumiem, kādi ir JŠ.

Elektroizsmidzināšanas jonizācija (ESI – *electrospray ionization*) ir „maiga” jonizācijas metode, kas nodrošina jonu pārnesei no šķidrās uz gāzes fāzi. Šo jonizācijas metodi izmanto lielu, negaistošu molekulu jonizācijai. Mūsdienās ESI ir viena no jonizācijas metodēm, kuru izmanto šķidrums hromatogrāfijas – masspektrometrijas analīzēs [85-88].

ESI-MS efektīvi izmanto bioķīmijā, jo ar šo metodi iespējams noteikt molekulu masu lielmolekulārām vielām (peptīdiem, proteīniem u.c), kuru molmasa sasniedz pat vairākus tūkstošus *g/mol*. Attīstoties masspektroskopijas nozarei, šī ķīmiski analītiskā metode tiek lietota aizvien plašāk - ķīmijas, farmācijas un bioloģijas zinātņu nozarēs dažādu vielu noteikšanai. Ar ESI-MS var noteikt gan katjonus, gan anjonus, un to ir iespējams savienot ar citām analītiskajām metodēm (GH, ŠH vai kādu citu vielu atdalīšanas metodi) [89-92].

Pirmo reizi masspektrometrija ar elektroizsmidzināšanas jonizāciju jonu šķidrums analīzēm tika izmantota 1980. gadā, kad ieguva masspektru alkoksidiāzīnija sālim bez šķīdinātāja pievienošanas [93].

1985. gadā tika analizēts sāls šķidrums, kas veidots no *n*-butilpiridīnija hlorīda (BuPyCl) un AlCl<sub>3</sub> ar ātro atomu bombardēšanas (*fast atom bombardment* (FAB)) masspektrometriju.

1999. gadā JŠ EMI<sup>+</sup>AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> tiek izmantots kā šķīdinātājs V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> izpētei ar matricas veicināto lāzera desorbcijas jonizāciju (*matrix-assisted laser desorption/ionization* (MALDI)), tos izmantojot kā jaunas matricas MALDI masspektrometrijā [93,94].

Jonu šķidrums masspektrometriskā analīze zinātniskajā periodikā nav īpaši plaši aprakstīta. Kā piemērotākā JŠ jonizācijas metode pēdējā laikā tiek

atzīta elektroizsmidzināšanas jonizācija [92,95]. ESI-MS bieži izmanto kā detektoru, analizējot jonu šķidrumus ar AEŠH. Lielai daļai JŠ UV absorbcijas maksimums ir zem 200 nm, kas ierobežo UV detektora izmantošanu [63]. ESI-MS izmanto, lai identificētu un raksturotu JŠ īpašības, kā arī, lai noteiktu JŠ notikušo reakciju produktus [96]. Tāpat ir aprakstīti pētījumi, kuros ESI-MS izmanto, nosakot to šķīdību ūdenī, mērot relatīvo saišu stiprumu starp anjonu un katjonu, kā arī noskaidrojot, kādu klasteru veidošanās iespējama JŠ [65,91,97].

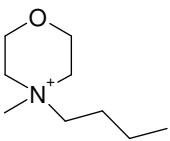
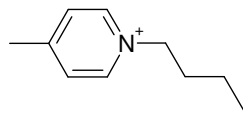
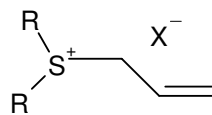
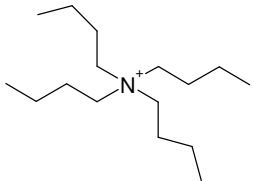
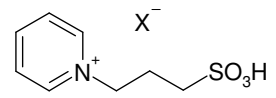
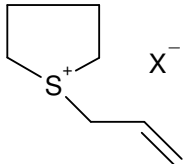
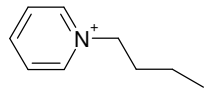
Biežāk aprakstītās JŠ klases ir imidazolija un piridīnija katjonus saturošie jonu šķidrumi. Tas izskaidrojams ar šo savienojumu plašo pielietojumu [89,98]. Galvenokārt, tiek pētīti no atsevišķiem anjoniem un katjoniem sastāvošie JŠ, retāk - cviterjonu tipa savienojumi [99,100].

1.2. tabulā apkopoti galvenie JŠ pārstāvji, kuri pētīti, izmantojot masspektrometriju.

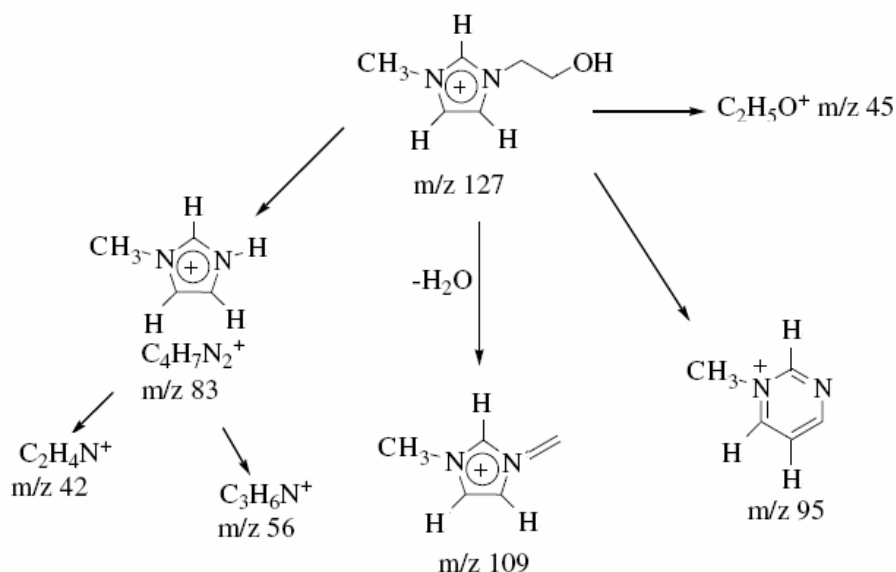
## Literatūrā aprakstītie JŠ vai to katjoni, kuri pētīti, izmantojot masspektrometriju

Nr	Vielas struktūrformula	Lit.	Nr	Vielas struktūrformula	Lit.	Nr	Vielas struktūrformula	Lit.
1		[98]	7		[98]	13		[101]
2		[98]	8		[101]	14		[103]
3		[98]	9		[101]	15		[103]
4		[98]	10		[101]	16		[103]
5		[98]	11		[101, 102]	17		[103]
6		[98]	12		[101]	18		[103]

19		[103]	25		[103]	31		[89,91, 97, 102, 104]
20		[103]	26		[89]		31 a - R = H 31 b - R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 31 c - R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 31 d - R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 31 e - R = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> 31 f - R = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> 31 g - R = C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	
21		[103]	27		[89]	32		[63]
22		[103]	28		[63]	33		[63]
23		[103]	29		[63]	34		[97]
24		[103]	30		[63]	35		[97]

36		[97]	39		[93]	41	 <p>41a - <math>X = [Tf_2N]^-</math>, <math>R = C_2H_5</math>  41b - <math>X = [N(CN)_2]^-</math>, <math>R = C_2H_5</math>  41c - <math>X = [Tf_2N]^-</math>, <math>R = C_4H_9</math>  41d - <math>X = [N(CN)_2]^-</math>, <math>R = C_4H_9</math></p>	[106]
37		[97]	40	 <p>40 a - <math>X = [BF_4]^-</math>  40 b - <math>X = [H_2PO_4]^-</math>  40 c - <math>X = [HSO_4]^-</math>  40 d - <math>X = [p-CH_3(C_6H_4)SO_3]^-</math></p>	[105]	42	 <p>42a - <math>X = [Tf_2N]^-</math>  42b - <math>X = [N(CN)_2]^-</math></p>	[106]
38		[97]						

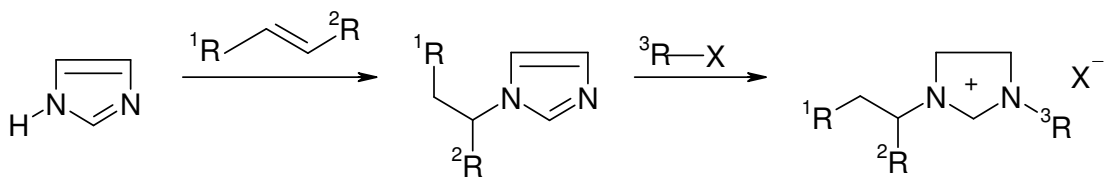
Pētot JŠ **1-7** (1.2. tabula), izmantojot masspektrometriju ar elektroizsmidzināšanu, atklājās interesanti to fragmentēšanās veidi. Šiem JŠ piemīt raksturīgs, nemainīgs lādiņš, līdz ar to, lai ierosinātu to disociāciju, izmanto ar argona gāzi inducēto sadursmju enerģiju [98]. Savienojumu **1-2** C-N saites šķelšanās notiek reizē ar protona migrāciju no aizejošās alkilgrupas, kā arī imidazola gredzena paplašināšanos (1.8. attēls):



*1.8.att. Hidroksilgrupu saturošu aizvietotu imidazoliņa atvasinājumu jonu fragmentācija [98].*

Savienojumiem **4-7**, pievadot jau nelielus sadursmju enerģijas daudzumus, novērota joda-oglekļa saites šķelšanās. Savukārt JŠ **5-7**, kuros iekļauta esteru grupa, sadalīšanās divos fragmentos ir atkarīga no  $-\text{CH}_2-$  skaita starp estera funkcionālo grupu un imidazoliņa gredzenu. Ja šis skaits ir mazs, vislielākās intensitātes jons veidojas pēc lādiņa pārnese estera pusē. Savukārt,  $-\text{CH}_2-$  skaitam pieaugot, lādiņš novietojas imidazoliņa jonu saturošā fragmentā [98].

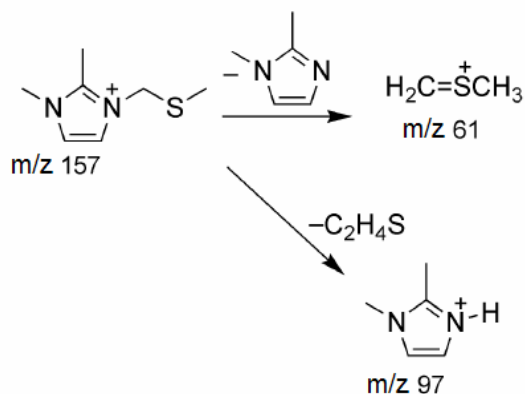
Literatūrā [101] aprakstīta JŠ **8-13** sintēze (1.9. attēls), ievadot multifunkcionālas grupas imidazoliņa katjonā.



1.9.att. Multifunkcionālo grupu saturošo imidazoliņa jonu šķidrums iegūšanas shēma [101].

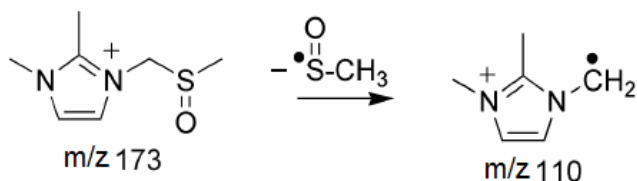
Šos savienojumus autori nosaukuši par multifunkcionālajiem imidazoliņa JŠ. Pētot šo JŠ klasi, izmantojot ESI-MS, tika iegūta papildus informācija par to īpašībām. Konstatēta acīmredzamā katjona lieluma ietekme uz JŠ **8-10** (1.2. tabula), kuri nesatur estera grupu, salīdzinot ar atbilstošajiem hidrolizētajiem **11-13** JŠ. Novērots, ka vairākas estera grupas saturošiem jonu šķidrums nepieciešama augstāka sadalīšanās enerģija. Savienojumiem raksturīga augstāka viskozitāte, kas skaidrota ar Van der Waals spēku mijiedarbības pieaugumu [101].

Interesanta ir sēru saturošo JŠ **14-25** tandēmmaspektrometriska izpēte, izmantojot elektroizsmidzināšanu. Tie ir 1,2-dimetil-aizvietotie JŠ, ar dažādiem alkilvirtnes garumiem pie N<sup>II</sup>, kuru noslēdz dažādas oksidācijas pakāpes sēru saturošas funkcionālās grupas [103]. Šādu JŠ masas spektri ir atkarīgi ne tikai no sēra atoma oksidācijas stāvokļa, bet arī no alkilvirtnes garuma - jo augstāki homologi, jo atšķirīgāka to fragmentēšanās. Neatkarīgi no sēra oksidācijas pakāpes, intensīvāka fragmentu jonu veidošanās notiek, atšķēloties aizvietotāju gala grupām pie N atoma (1.10. attēls) [103].



1.10.att. C-N saites šķelšanās sēra funkcionālo grupu saturošiem imidazoliņa jonu šķidrums [103].

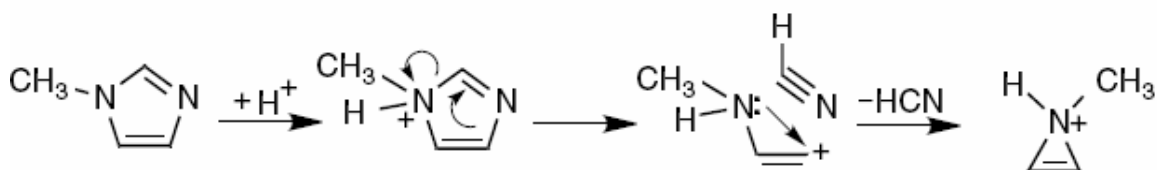
Lai arī savienojumiem ir 2 metilgrupas, novērota nevis metil- radikāļa, bet gan sulfoksimetil- radikāļa atšķelšanās (1.11. attēls):



**1.11.att. Sēru funkcionālo grupu saturošo imidazolijs jonu šķīdumu radikāļu tipa šķelšanās piemērs [103].**

JŠ **26-33** (1.2. tabula) īpašības ir atkarīgas no to ‘kvazi-molekulārās’ struktūras, kas veidota trīsdimensionālā supramolekulārā polimēru tīklā, anjoniem un katjoniem, saistoties ar C-H ūdeņraža saišu starpniecību. Arī šo savienojumu fragmentēšanās ir līdzīga sēru saturošiem JŠ **14-25** [92]. No molekulārā veidojas fragmenta jons, šķēloties C-N saitei, vienlaikus notiekot protona pārnesei no atšķeļošās alkilgrupas. Arī šajā gadījumā vielām **31a- 31g** nenovēro ar imidazolijs gredzenu saistītās metilgrupas atšķelšanos, kas norāda uz šo savienojumu augsto stabilitāti [89,91,96,102,104].

Aprakstīta jona ar  $m/z$  56 veidošanās, ja notiek īpatnēja metilaizvietota imidazolijs jona pārgrupēšanās, kuras rezultātā atšķeļas HCN un veidojas trīslocekļu cikls (1.12. attēls):



**1.12.att. Jona ar  $m/z$  56 veidošanās, pārgrupējoties metilaizvietota imidazolijs jonam [104].**

Pētot imidazola rindas JŠ **28-33** (1.2. tabula) ar dažādiem alkilaizvietotājiem pie N atoma, novērota masas spektra atkarība no alkilķēdes garuma [98, 103]. Tā kā imidazoliju saturošie joni satur N atomu pārskaitli, pamatojoties uz „slāpekļa likumu”, šo savienojumu nominālā masa ir pārskaitlis, atšķirībā no [M+H] jona. No šāda savienojuma [M+H] jona atšķēloties brīvajam radikālim, rodas jons ar pārskaitļa  $m/z$  vērtību, savukārt, ja parādās jons ar nepārskaitļa masu, ir notikusi neitrālas, valencei atbilstošas daļiņas rašanās [63].

ESI-MS ir piemērota metode relatīvā anjona – katjona mijiedarbības spēka novērtēšanai jonu šķīdumā. Pēc savienojumu **34-39** veidoto kompleksu ( $[C^{13}BrC^{13}]^+$ ) fragmentjonu relatīvajām intensitātēm tika noteikts tiem raksturīgais saites stiprums, kura samazināšanās secība ir šāda:  $[mor1,2]^+ > [mor1,4]^+ > [bupy]^+ > [bpyrr]^+ > [picol]^+ > [TBA]^+$  [63].

Pēdējā laikā sintezēti jauni Brensteda skābju tipa JŠ (**40a-40d**). Izmantojot ESI-MS, tika pētīti sulfonskābes grupu saturošie piridīnija rindas JŠ [PSPy]. Masspektrometriskā analīze tika izmantota, lai noskaidrotu anjona ietekmi uz šo JŠ katalītisko aktivitāti. Pamatojoties uz fragmentēšanās veidu un fragmentu jonu intensitātēm, novērtēta Brensteda skābju tipa JŠ ar  $[BF_4]^-$  un  $[HSO_4]^-$  anjoniem augstāka katalītiskā aktivitāte, salīdzinājumā ar vājākajiem  $[pTSA]^-$  un  $[H_2PO_4]^-$  anjoniem. Šīs novērojums liecina par anjona dabas ietekmi uz pētīto savienojumu skābumu [105].

Pretstatā tipiskajiem JŠ, mazāk pētīti ir sulfonija grupas saturoši JŠ. Sulfonija sāļi parasti ir nestabilāki par imidazolija sāļiem. Dicianamīda anjonus saturošajiem trialkilsulfonija sāļiem piemīt zema viskozitāte (20-60 cP pie 20°C), kas ir svarīga īpašība to izmantošanā par saules bateriju elektrolītiem [106].

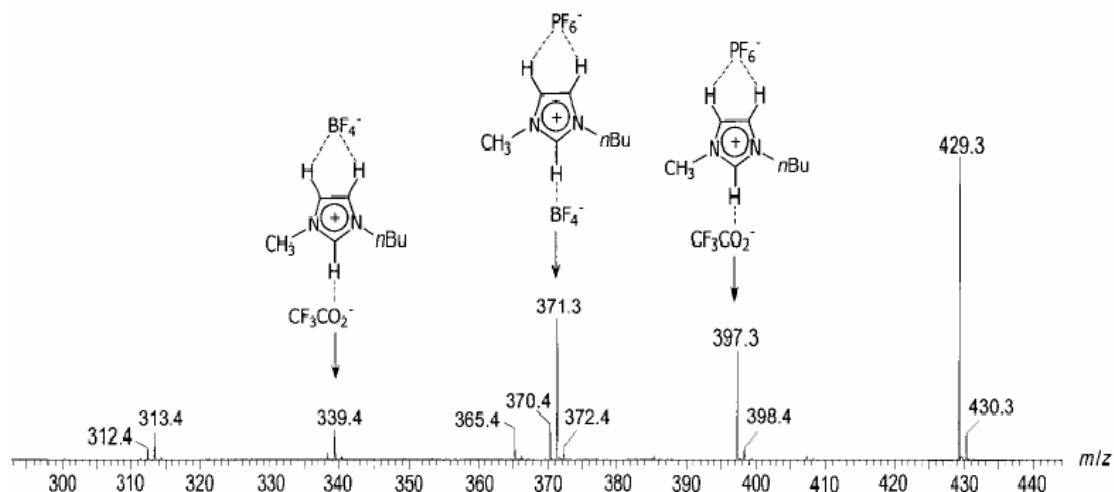
Viena no šo savienojumu raksturošanas metodēm (līdz ar IS,  $H^1$  un  $C^{13}$  KMR metodēm) ir ESI-MS. Tādā veidā noteikta savienojumu tīrība.

ESI pozitīvā jonu skenēšana savienojumiem **41-42** uzrādīja intensīvākos signālus, kas atbilst joniem ar  $m/z$  131, 201 un 97 (katjoni  $[C_2alilsul]^+$ ,  $[C_4alilsul]^+$  un  $[aliltio]^+$ ). ESI negatīvo jonu skenēšanā atbilstoši iegūti signāli, kas atbilda attiecīgajiem anjoniem. Pieaugot analizēto savienojumu koncentrācijai, novērota dažādu klasteru veidošanās [106], kas raksturīga katjonus un anjonus saturošajiem

jonu šķidrumiem. Parasti pozitīvo jonu skenēšanā veidojas klasteri ar struktūrformulu  $[Cat+Cat+Anj]$  (1.13. attēls), bet negatīvo -  $[Anj+Anj+Cat]$  (1.14. attēls) [89].



1.13.att. JŠ 27 ESI-MS masas spektrs, kas iegūts pozitīvo jonu skenēšanā [89].



1.14.att. JŠ 31 ESI-MS masas spektrs, kas iegūts negatīvo jonu skenēšanā [89].

Apkopojot jonu šķidrumu pētīšanas rezultātu ESI-MS analīzes apstākļos, saskatāmas vairākas kopsakarības. Galvenokārt, fragmentu signālu intensitāte ir atkarīga no konusam pievadītā sprieguma. Parasti tas ir robežās no 20-45 V [65,91,93,95,97,98,102-105]. Jonizācijai izmantots spriegums robežās no 2,50 līdz pat 4,50 kV. Lai varētu noteikt fragmentu jonu veidošanās principus (kuri fragmentu joni veidojas no molekulārā jona, bet kuri ir otrās paaudzes fragmentu joni), veikti

eksperimenti, kuros vienai un tai pašai vielai tiek uzņemti masspektri, mainot sadursmju enerģijas (SE) lielumu, tādējādi mainot enerģiju, ar kādu notiek vielu molekulu sadalīšanās. Sadursmju inducētās disociācijas (*collision-induced dissociation* CID) ierosināšanai izmantots *Ar* [98]. Palielinot SE, molekulāro jonu sašķel ar lielāku enerģiju, un kļūst iespējama „meitas” jonu veidošanās, kas ir otrās paaudzes fragmentu joni. Notiekot disociācijai, kurā veidojas otrās paaudzes fragmentu joni, samazinās to [M+H] jonu daudzums [98].

ESI-MS ir strauji attīstījusies un kļuvusi par svarīgu metodi jonu šķidrumu pētīšanā, kas var pavērt jaunas iespējas šo savienojumu raksturošanai.

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. Aparatūra

Analīzes tika veiktas, izmantojot sekojošas augstefektīvās šķidrums hromatogrāfiskās iekārtas:

1. *Shimadzu LC20AD prominence* augstefektīvo šķidrums hromatogrāfu, kura sistēmā ietilpst: diožu matricas detektors *SPDM20A*, rokvadības paraugu ievadīšanas sistēma *Rheodyne 7725i* ar cilpas ietilpību 20  $\mu\text{l}$ , kolonnas termostats *CTO-10AS<sub>VP</sub>*, nepārtrauktas darbības vakuuma degazators *DGU-20A<sub>3</sub>*, datu apstrādes sistēma *Shimadzu LC solution chromatography data system operation*;
2. *Waters 2690 Alliance*, kura sistēmā ietilpst: diožu matricas detektors 996, kolonnas un paraugu termostats, nepārtrauktas darbības kustīgās fāzes degazēšanas iekārta, automātisko paraugu injicēšanas iekārta un *Millenium<sup>32</sup>* un *MasLynx* datu apstrādes sistēmas;
3. *Waters Quattro Micro<sup>TM</sup> API* ar elektroizsmidzināšanas jonizāciju, par izsmidzināmo gāzi izmantojot slāpekli  $N_2$ ; rezultāti tiek iegūti un apstrādāti ar *MasLynx* datu apstrādes sistēmu.

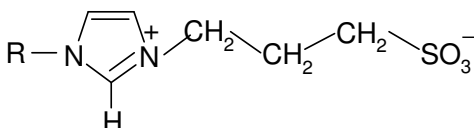
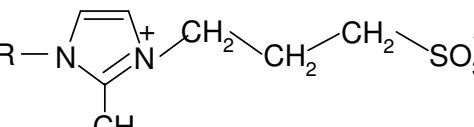
### 2.2. Reāģenti un palīgvielas

1. Dejonizēts ūdens  $H_2O$  (Millipore *MilliQ-plus*);
2. Trifluoretiķskābe, *TFE*, (*Merck*, AEŠH tīrība);
3. Tetrabutilamonija fosfāts, *TBAF* (*Fluka*, AEŠH tīrība);
4. Ortofosforskābe  $H_3PO_4$  (*Fluka*, AEŠH tīrība);
5. Kālija dihidrogenfosfāts  $KH_2PO_4$  (*Riedel de Haen*);
6. Acetonitrils,  $CH_3CN$ , (*Lab Scan*, AEŠH tīrība);
7. Metanols,  $CH_3OH$ , (*Lab Scan*, AEŠH tīrība);
8. Skudrskābe, *HCOOH* (*Riedel-de-Haën*, AEŠH tīrība);
9. Deiterēts ūdens,  $D_2O$  (*Merck*);
10. Mikrošļirce 25  $\mu\text{l}$  (*Hamilton*);

11. Analītiskie svāri *Precisa XB 220A* ( $\pm 0,0001\text{g}$ );
12. pH metrs (*InoLab*);
13. Kustīgās fāzes filtrēšanas iekārta *Millipore*, kas saistīta ar *AIR ADMIRAL™* vakuumsūkni;
14. Membrānfiltri kustīgās fāzes filtrēšanai  $0,22\ \mu\text{m}$  (*Sartorius*);
15. Hromatogrāfiskā kolonna *SHIELD™ RP-18*  $4,6 \times 250\ \text{mm}$ , daļiņu izmērs  $5\ \mu\text{m}$  (*Waters*);
16. Hromatogrāfiskā kolonna *KROMASIL C18*  $4,6 \times 150\ \text{mm}$ , daļiņu izmērs  $5\ \mu\text{m}$ , (*Higgins Analytical*);
17. Analizējamās vielas ir *3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāti* un *3-(2-metil-3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāti*, kuri sintezēti LU Ķīmijas fakultātē, Organiskās ķīmijas laboratorijā pēc [30] aprakstītām metodēm. To nosaukumi un apzīmējumi sakopoti 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Analizētie cviterjonu šķidrums

Nosaukums	Apzīmējums	Molekulmasa, g/mol	Formula
<i>3-(3-metil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāts</i>	<b>1a</b>	204,3	 <p><i>a rindas homologi</i></p>
<i>3-(3-n-butil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāts</i>	<b>2a</b>	248,3	
<i>3-(3-n-heksil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāts</i>	<b>3a</b>	274,4	
<i>3-(3-n-heptil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāts</i>	<b>4a</b>	288,4	
<i>3-(3-n-oktil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāts</i>	<b>5a</b>	302,4	
<i>3-(2,3-dimetil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāts</i>	<b>1b</b>	218,3	 <p><i>b rindas homologi</i></p>
<i>3-(2-metil-3-n-butil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāts</i>	<b>2b</b>	260,4	
<i>3-(2-metil-3-n-heksil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāts</i>	<b>3b</b>	288,4	
<i>3-(2-metil-3-n-heptil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāts</i>	<b>4b</b>	302,4	
<i>3-(2-metil-3-n-oktil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāts</i>	<b>5b</b>	316,5	

## 2.3. Aprēķinu formulas

Sorbcijas koeficientu  $k$ , kas raksturo sorbāta sadalījumu starp kustīgo un nekustīgo fāzi, no eksperimentā iegūtajiem rezultātiem aprēķina pēc 2.1. vienādojuma:

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (2.1.),$$

kur:

$t_R$  – izdalīšanas laiks, min.;

$t_0$  – nesorbējošās vielas izdalīšanas laiks, min.

Kustīgās fāzes izdalīšanas laika “ $t_0$ ” noteikšanai izmantots metanols.

Asimetrijas faktori  $T_{asim}$  un teorētisko šķīvju skaits  $N$  tika aprēķināti, izmantojot *Shimadzu LC solution chromatography data system operation* un *Millenium*<sup>32</sup> datu apstrādes sistēmas.

Asimetrijas faktoru  $T_{asim}$ , kas nosaka maksimāli atļauto joslas asimetriju (attālumā starp joslas maksimumu un joslas beigām), aprēķina pēc 2.2. vienādojuma:

$$T_{asim} = \frac{W}{2 \times F} \quad (2.2.),$$

kur:

$T_{asim}$  – asimetrijas faktors;

$F$  – joslas platumam atbilstošais laiks 5 % augstumā;

$W$  – joslu platumu 5% no joslas augstuma.

Teorētisko šķīvju skaitu  $N$ , ko izmanto kolonnas efektivitātes novērtēšanai, aprēķina pēc 2.3. vienādojuma:

$$N = 18,421 \cdot \left( \frac{t_R}{W_{10\%h}} \right)^2 \quad (2.3.),$$

kur:

$N$  – teorētisko šķīvju skaits;

$t_R$  – izdalīšanas laiks;

$W$  – joslas platumu 10% no joslas augstuma;

18,421 – empīriskā konstante [109].

Lielums  $R_s$  raksturo divu vai vairāku blakus esošu joslu savstarpējo izšķiršanu (2.4. vienādojums) [73]. Izšķiršana nedrīkst būt mazāka par 1,5.

$$R_s = \frac{1,18(t_{R2} - t_{R1})}{(W_2 + W_1)} \quad (2.4.),$$

kur:

$R_s$  – izšķiršana;

$t_R$  – izdalīšanās laiks;

$W_2$ ;  $W_1$  – blakus novietotu joslu platumi augstuma pusē.

Hromatogrāfiskās sorbcijas entalpijas un entropijas vērtības aprēķinātas, izmantojot Van't Hofa līknes pēc 2.5. vienādojuma. Entalpijas vērtības aprēķinātas pēc taisnes slīpuma koeficienta, entropija – pēc taisnes vienādojuma brīvā locekļa [80]:

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.5.),$$

kur:

$k$  – sorbcijas koeficients;

$\Delta H$  – sorbcijas entalpija, kJ/mol;

$\Delta S$  – sorbcijas entropija, J/mol K;

$T$  - absolūtā temperatūra, K;

$R$  – gāzu universālā konstante, 8,314 J/mol·K.

#### **2.4. 3-(3-*n*-Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu sorbcija apgrieztās fāzes AEŠH un jonu pāru apstākļos**

Pagatavo analizējamo savienojumu maisījumu šķīdumu 50 % metanolā, kurā katra jonu šķīduma koncentrācija ir 0,2 mg/ml. Noskaidrojot organisko modifikatoru ietekmi uz jonu šķīdumu analīzes apstākļiem, par kustīgo fāzi tika izmantoti MeOH/H<sub>2</sub>O un ACN/H<sub>2</sub>O šķīdumi. Acetonitrila un metanola koncentrācijas kustīgajā fāzē tika mainītas robežās no 5 līdz 50%. Dejonizētais ūdens filtrēts caur 0,22 μm membrānfiltru.

Tālāk tika pētīta jonu pāru šķidrums hromatogrāfijas apstākļu ietekme uz cviterjonu sorbciju. Par pretjoniem tika izvēlēti TFE, kā anjonu pāru reaģents un TBAF, kā katjonu pāru reaģents. Bufervielu koncentrācija tika mainīta, tādējādi novērtējot to ietekmi uz sorbcijas procesiem. Jonu pāru hromatogrāfisko apstākļu pētījumos par organiskiem modifikatoriem izmantoti ACN un MeOH šķīdumi 0,1 % (1 ml/1000 ml H<sub>2</sub>O) TFE, kuri gatavoti svaigi katru dienu. TBAF 50 mM šķīdumu ieguva, izšķīdinot 17 g vielas 1 litrā dejonizēta ūdens. Kustīgās fāzes plūsma tika uzturēta 1,0 ml/min. Parauga šķīduma ievadīšanas tilpums 10 µl.

Hromatogrāfiskā kolonna *Symmetry Shield RP-18* tika izvēlēta tāpēc, ka tā satur vairāk dezaktivēto silanola grupu nekā parastās *C18* kolonnas. Tās uzlabo metodes specifiskumu, īpaši analizējot dabas paraugus [110].

Katrs mērījums tika veikts trīs reizes. Maksimālā relatīvā kļūda (%) izdalīšanas laikiem nepārsniedza 0,2 %, bet sorbcijas koeficientiem - 0,5 %. Rezultāti apkopoti 3.1. - 3.3. tabulās.

Izmantojot *Rekera* konstantes (1.2. vienādojums) un slīpuma koeficienta vienādojumu, tā saucamo *Sočevinska-Snaidera* modeli (1.1. vienādojums), tika veikti prognozējošie aprēķini savienojumu izdalīšanas secības noskaidrošanai. Tika noteikti teorētiskie sadalījuma koeficienti pie dažādiem kustīgās fāzes sastāviem, organiskā modifikatora daudzumiem un jonu pāru reaģenta koncentrācijām. Izmantojot matemātiskās datu apstrādes metodes, tika izvērtēta teorētiskās un praktiskās vielu izdalīšanas secības korelatīvā sakritība. Rezultāti parādīti 3.2. - 3.8. attēlos un apkopoti 3.4. tabulā.

Lai izvērtētu dažādu faktoru ietekmi uz cviterjonu šķidrums hromatogrāfiskiem rādītājiem, kā joslu asimetrija un teorētisko šķīvju skaits, tika mainīti trīs dažādi faktori – bufervielas TBAF koncentrācija, buferšķīduma pH un hromatogrāfiskās kolonnas temperatūra. Bufervielas koncentrācija tika mainīta no 5 līdz 50 mM (5; 10; 20; 30; 40; 50), pH - robežās no 2,5 līdz 7,0 (2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0) un temperatūra no 25 līdz 80 °C (25; 30; 40; 50; 60; 70; 80). Rezultāti apkopoti 3.6. - 3.7. tabulās un parādīti 3.11. - 3.13. attēlos.

## 2.5. 3-(2-Metil-3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu sorbcija apgrieztās fāzes AEŠH apstākļos

Tā kā sākumā tika pētīti 3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāti – CJŠ homologu rinda, kas nesatur *metil*-aizvietotāju pie C<sub>2</sub> atoma imidazolija gredzenā, tad tagad analizējamie CJŠ ar nodomu tik numurēti tāpat, tikai attiecīgi nosaukti par b homologu rindu, jo šie savienojumi satur *metil*-aizvietotāju pie C<sub>2</sub> atoma imidazola gredzenā.

Pagatavo analizējamo savienojumu maisījumu šķīdumu 50 % metanolā, kurā katra cviterjonu šķidrums koncentrācija ir 0,05 mg/ml. Hromatogrāfisko sistēmu stabilizē vismaz 30 minūtes. Sākumā hromatogrāfiskajā sistēmā ievada šķīdināšanas vidi, tad šķīdumu “t<sub>0</sub>”noteikšanai un, visbeidzot, analizējamo savienojumu maisījumu. Parauga šķīduma ievadīšanas tilpums bija 5 µL.

Lielākā daļa hromatogrāfisko apstākļu un aprēķinu tika izvēlēti, balstoties jau uz iepriekšējo eksperimentu rezultātiem CJŠ **1a-5a** analizēšanā, izmantojot AF-AEŠH. Izmantojot *Sočevinska-Snaidera* modeli (1.1. vienādojumu), tika veikti prognozējošie aprēķini savienojumu izdalīšanas secības noskaidrošanai un, izmantojot matemātiskās datu apstrādes metodes, izvērtēta teorētiskās un praktiskās vielu izdalīšanas secības korelatīvā sakritība.

Iegūtie rezultāti apkopoti 3.5. tabulā un parādīti 3.9. un 3.10. attēlos attiecīgi.

## 2.6. CJŠ sorbcijas termodinamiskais novērtējums AEŠH apstākļos

Hromatogrāfiskās metodes parametri tika izvēlēti, gan balstoties uz literatūras datiem, gan sorbcijas eksperimentiem, piemērojot parametrus esošajām laboratorijas iekārtām un palīgierīcēm.

Kustīgās fāzes sastāvs tika mainīts no 90% (tilpuma vienībās) līdz 50 % dejonizēta ūdens un no 10% (tilpuma vienībās) līdz 50 % attiecīgā organiskā modifikatora (metanola un acetonitrila) ar soli ik pa 10%. Kustīgā fāze tika filtrēta caur 0,22 µm membrānfiltru. Kustīgās fāzes plūsma tika uzturēta 1,0 ml/min. Detektora viļņu garums – 210 nm.

Pagatavo analizējamo savienojumu maisījumu šķīdumu 50 % acetonitrilā ar aptuvenu CJŠ koncentrāciju  $1 \cdot 10^{-4}$  mg/ml. Hromatogrāfisko sistēmu stabilizē vismaz 30 minūtes, hromatogrāfiskajā sistēmā ievada metanolu, tad analizējamus savienojumus. Parauga šķīduma ievadīšanas tilpums bija 2  $\mu$ L.

Lai izvērtētu temperatūras ietekmi uz cviterjonu šķīdumu sorbciju parametriem, augstākminētie hromatogrāfiskie apstākļi tika lietoti pie dažādām kolonnas temperatūrām - no 25 līdz 60 °C (25; 30; 40; 50; 60). Katrs analizējamais savienojumu tika injicēts pie konkrētas temperatūras. Tad tika konstruēts grafiks, kurā uz X ass tiek atlikta absolūtā temperatūra ( $(1/T) \cdot 1000$ ), bet uz Y ass - naturālā logaritma vērtība no sadalījuma konstantes ( $\ln k$ ). Aprēķini tika veikti, izmantojot 2.5. un 1.11. vienādojumu. Rezultāti parādīti 3.14. - 3.25. attēlos un apkopoti 3.8. tabulā.

## **2.7. 3-(3-n-Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu izdalīšana gradienta apstākļos**

Pagatavo analizējamo savienojumu maisījumu šķīdumu 50% metanolā, kuru izmanto arī visiem pārējiem eksperimentiem, ar katra cviterjona šķīduma (**1a-5a**) koncentrāciju 0,02 mg/ml. Metodes izstrāde un mērījumu apstākļi un to ietekme uz analizējamo vielu sorbciju parametriem apkopoti 3.9. tabulā.

Izvērtēta kustīgās fāzes buferšķīduma pH vērtības un kolonnas temperatūras ietekme uz izstrādātās metodes hromatogrāfiskās sorbcijas parametriem. Eksperimentiem izmantots 40 mM fosfāta buferšķīdums, kura pH 2,5; 3,5 un 4,5 ieregulēts ar 20%  $H_3PO_4$ , savukārt, pH 5,5; 6,5 un 7,5 – ar 10% NaOH. Mērījumi veikti 25, 30, 40, 50, 60, 70 un 80 °C hromatogrāfiskās kolonnas temperatūrās. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.10.- 3.11. tabulās un parādīti 3.26. - 3.28. attēlos.

## 2.8. Sorbenta ietekme uz CJŠ sorbciju AEŠH apstākļos

Hromatogrāfiskās metodes parametri tika izvēlēti, gan izpētot literatūras datus, gan balstoties uz iepriekšējiem sorbcijas eksperimentu mērījumiem un piemērojot esošajām laboratorijas iekārtām un palīgierīcēm. Tika izvēlētas 4 dažādas hromatogrāfiskās kolonnas, kuras aprakstītas 2.2. tabulā.

Sorbcijas mērījumi tika veikti, par kustīgo fāzi izmantojot 50, 40, 30, 20, 10 (% tilp.) metanola šķīdumus dejonizētā ūdenī un 40, 30, 20, 10 un 5 % (% tilp.) acetnitrila attiecīgus šķīdumus. Kustīgā fāze tika filtrēta caur 0,22 μm membrānfiltru. Kustīgās fāzes plūsma tika uzturēta 1,0 ml/min. Detektora viļņu garums – 210 nm. Katrs eksperiments tika atkārtots katrai no četrām pētītajām hromatogrāfiskajām kolonnām 30 °C.

2.2. tabula

**Hromatogrāfisko kolonnu apraksts**

	<i>LiChrospher 60 RP Select B</i>	<i>LiChrospher 100 RP18e</i>	<i>Aluspher 100 RP Select B</i>	<i>Purospher RP18e</i>
<b>Ražotājs</b>	Merck KGaA, Darmstadt, Vācija			
<b>Izmērs</b>	4,6 x 125 mm			
<b>Daļiņu izmērs</b>	5 μm			
<b>Poru diametrs</b>	60 Å	100 Å	100 Å	90 Å
<b>Poru tilpums</b>	0,9 ml/g	1,25 ml/g	-	1,05 ml/g
<b>Specifiskais virsmas laukums</b>	350 m <sup>2</sup> /g	350 m <sup>2</sup> /g	170 m <sup>2</sup> /g,	480 m <sup>2</sup> /g
<b>Oglekļa saturs</b>	21,16 % C	11,5 % C	-	18 % C
<b>pH diapazons</b>	pH 2-8	pH 2-8	pH 2-12	pH 2-8
<b>Metālu daudzums</b>	Na:150-250 ppm; Ca:6-10 ppm; Al:75-140 ppm; Mg:4-6 ppm; Fe:20-40 ppm		-	Na; Ca; Al; Mg: 1 ppm; Fe: 3 ppm
<b>Sorbenta raksturojums</b>	Silīcija sfēriskās daļiņas, saistītas ar <i>oktil-</i> grupu. Īpaši piemērota bāzisku savienojumu izdalīšanai	Silīcija sfēriskās daļiņas saistītas ar <i>oktil-</i> grupu (endcapped)	Sfēriskas alumīnija daļiņas sakausētas ar polibutadiēnu, bāzisku savienojumu analīzei, izmantojot stipri sārmainu kustīgo fāzi	Augstas tīrības silīcijs, piemērota gan ļoti skābu, gan bāzisku savienojumu izdalīšanai

Analizējamie savienojumi pagatavoti 50% acetonitrila ūdens šķīdumā ar aptuvenu koncentrāciju  $1 \cdot 10^{-4}$  mg/ml. Hromatogrāfisko sistēmu stabilizē vismaz 30 minūtes, hromatogrāfiskajā sistēmā ievada metanolu, tad paraugus. Ievadīšanas tilpums bija 2  $\mu$ L. Iegūtie rezultāti parādīti 3.29. - 3.30. attēlos un apkopoti 3.12. - 3.17. tabulās.

## 2.9. Hromatogrāfiskās kolonnas tests

Lai precīzi izvērtētu dažādu hromatogrāfisko apstākļu ietekmi uz pētāmo savienojumu sorbciju, ik pēc noteiktiem eksperimentiem tika veikts kolonnas tests, lai izvairītos no neprecīzu datu apkopojuma. Hromatogrāfiskie apstākļi sekojoši:

- testēšanai tika izmantots acetona (6  $\mu$ l/ml) un acenaftēna (0,5 mg/ml) maisījums izšķīdināts kustīgajā fāzē;
- kustīgā fāze acetonitrils/ūdens 60/40 v/v;
- plūsma 1,0 ml/min;
- detektēšana 254 nm;
- parauga šķīduma ievadāmais tilpums - 3  $\mu$ l.

Teorētisko šķīvju skaits  $N$  aprēķināts, pēc 2.2. vienādojuma, asimetrija  $T_{asim}$  – pēc 2.2. vienādojuma. Iegūtie rezultāti apkopoti kopējā 3.18. tabulā.

## 2.10. Tandēmmasspektrometriska (MS-MS) cviterjonu šķidrumu identifikācija, izmantojot jonizāciju ar elektroizmidzināšanu

Analizējamie savienojumi izšķīdināti 0,5 % skudrskābes šķīdumā. Datu ieguvei izmantota pozitīvo (ESI+) jonu skenēšana. Masspektrometriskie parametri apkopoti 2.3. tabulā.

Masspektrometriskie parametri

Parametrs	Vērtība
Parauga ievadīšanas ātrums	10 $\mu$ l/min
Jonu avota temperatūra	100 °C
Desolvācijas temperatūra	200 °C
Kapilāra spriegums	2,7 kV
Konusa spriegums	50 V
Sadursmju enerģija	0 – 50 eV (ar soli 5 eV)
Sadursmju gāze	Argons (99,99999%).

Pilnas kopējās jonu strāvas masspektru dati un MS-MS tandēma fragmentācijas dati parādīti 3.29.-3.32. attēlos un apkopoti 3.19. tabulā.

Lai noteiktu fragmentu jonu veidošanās likumības, proti, noskaidrotu, kuri fragmentu joni veidojas no  $[M+H]^+$ , bet kuri ir otrās paaudzes fragmentu joniem, tika veikti eksperimenti, kuros vienai un tai pašai vielai uzņemti masspektri, mainot sadursmju enerģijas lielumu 0-50 eV intervālā (3.33. attēls). Šos eksperimentus veica ar vielām **4a** un **5b**, jo tās veido savām homologu rindām raksturīgus masspektus. Iegūtie rezultāti grafiski parādīti 3.34. un 3.35. attēlos. Vispārīgā pētāmo CJŠ fragmentācijas shēma parādīta 3.36. attēlā.

Lai pierādītu *jonu C, B un D* rašanās mehānismu, veikti eksperimenti analizējamo paraugu  $D_2O$  šķīdumos (3.37. attēls).

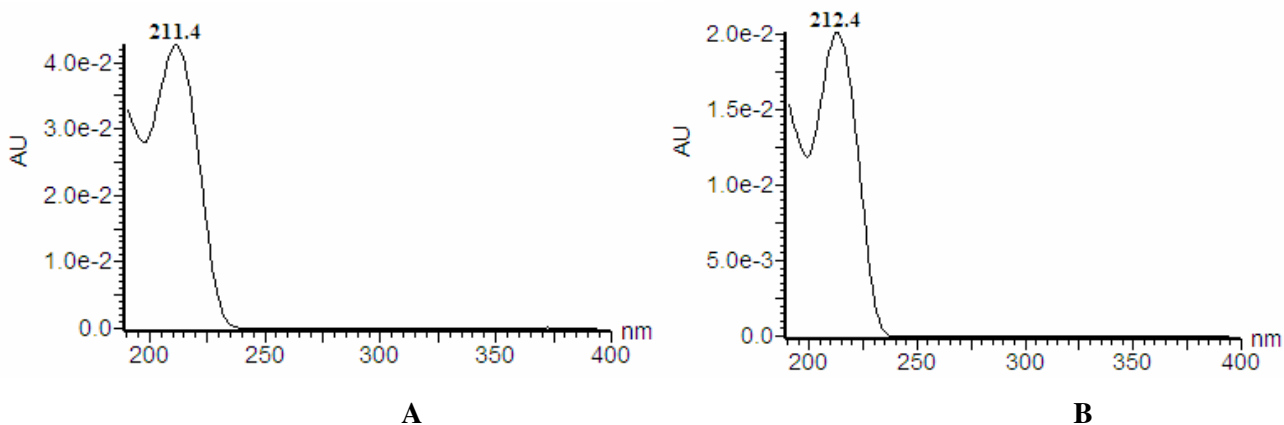
Lai izpētītu likumsakarības starp jona  $[M+H]^+$  un *jona D* veidošanās intensitātēm abās homologu rindās, vielām **5a** un **3b** veicot masspektrometrisko analīzi, tika mainīts spriegums uz konusa robežās no 20-50 V (3.38. attēls).

### 3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

#### 3.1. 3-(3-*n*-Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu sorbcija apgrieztās fāzes AEŠH un jonu pāru apstākļos

Pētījumā tika analizēti cviterjonu savienojumi ar jonu šķidrumu dabu, kas tika sintezēti Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Organiskās ķīmijas laboratorijā pēc 1.3 attēlā parādītās shēmas [30].

Diožu matricas detektors atvieglo jaunu, nezināmu aktīvu vielu analīzi, nodrošinot viļņu garumu izmantošanu diapazonā no 190-800 nm, kā rezultātā var precīzi noteikt gan pamatvielas, gan tās piemaisījumu patiesos absorbcijas maksimumus. Uzņemot analizējamo vielu absorbcijas spektrus, secināts, ka pētījumā izmantotajiem jonu šķidrums nav izteikta UV absorbcijas maksimuma virs 210 nm. Pētītajiem savienojumiem absorbciju spektri ir gandrīz vienādi (skat. 3.1. attēlā). Tāpēc joslas tiek mērītas pie viļņu garuma 210 nm, kas ir zemākā UV robeža šo savienojumu detektēšanai ar AEŠH metodi.



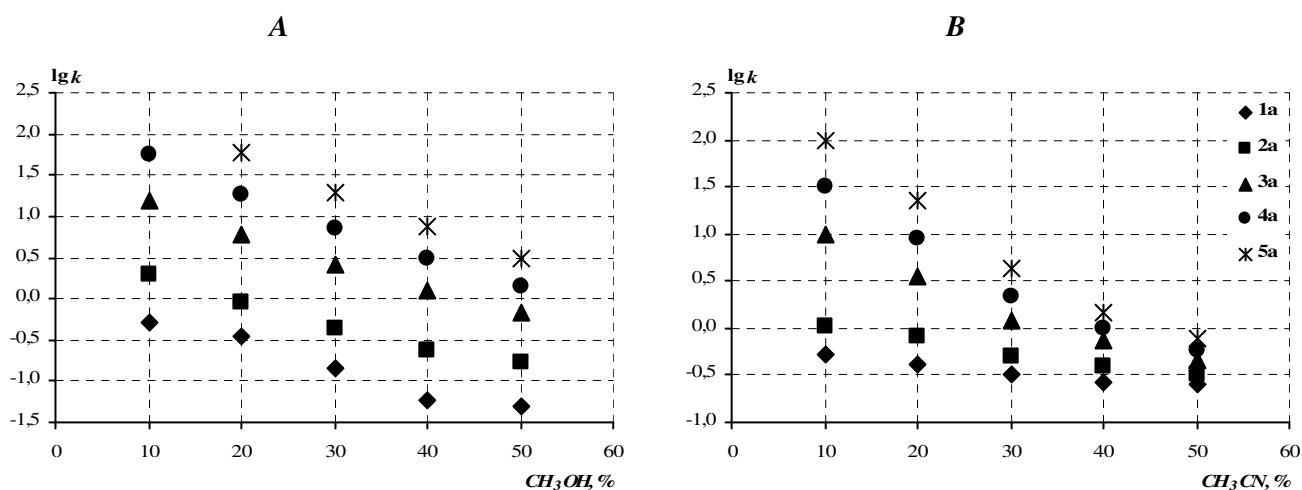
3.1.att. Cviterjonu šķidrumu 1a-5a (A) un 1b-5b (B) UV tipiskie absorbcijas spektri 50% metanola šķīdumā, uzņemti ar PDA detektoru.

Pētot analizējamo savienojumu **1a-5a** sorbciju, veikti eksperimenti kustīgās fāzes apstākļos, kuros izmantots gan tīrs dejonizēts ūdens, gan reaģenti jonu pāru hromatogrāfijai. Šādus apstākļus izmanto gan jonu tipa vielu, gan skābju vai bāzu atdalīšanai. Tā kā analizējamie savienojumi ir cviterjoni, kuru molekulā ir gan

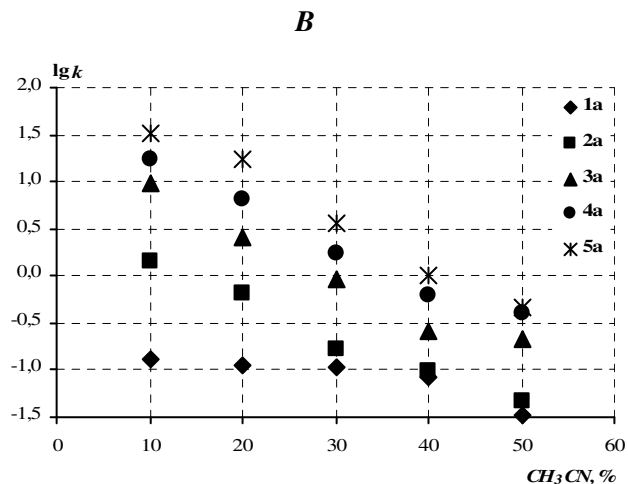
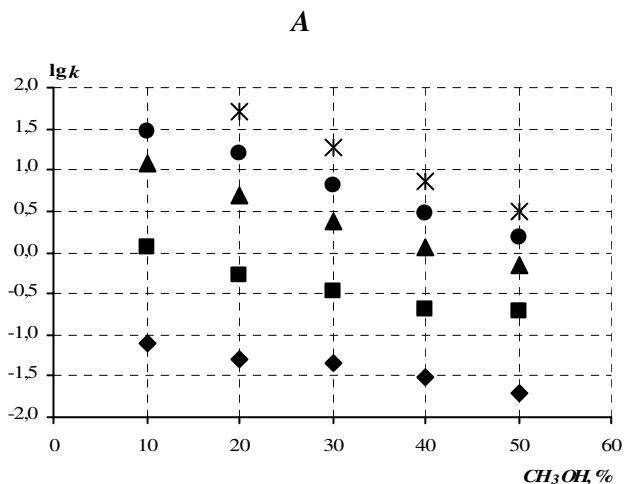
pozitīvais, gan negatīvais lādiņš, eksperimenti tika veikti ar reaģentiem, kas veido pretēja lādiņa jonu pārus.

Trifluoretiķskābe (TFE) un tetrabutilamonija fosfāts (TBAF) jonu pāru hromatogrāfijā ir vieni no populārākajiem jonu pāru reaģentiem, kurus izmanto attiecīgi kā jonu apmaiņas anjonus (TBAF) un katjonus (TFE). TFE plašais pielietojums hromatogrāfijā izskaidrojams ar to, ka tā „maigi” paskābina kustīgo fāzi, kā arī tai piemīt laba UV caurlaidība [110,111]. Savukārt TBAF ir viens no visefektīvākajiem un plašāk lietotajiem jonu pāru katjonu apmaiņas reaģentiem (dažkārt tos pat sauc par katalizatoriem) hromatogrāfijā [112].

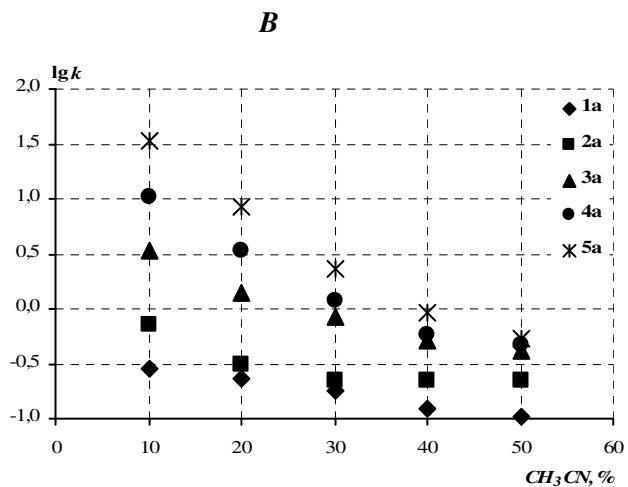
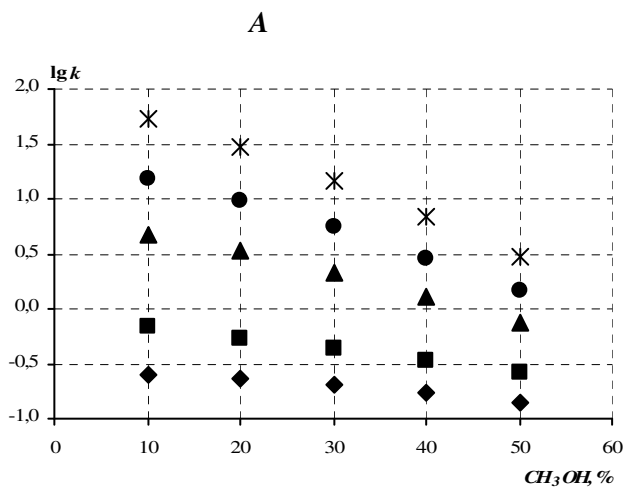
Pētāmo savienojumu sorbcijas koeficientu logaritmisko vērtību ( $\lg k$ ) atkarība no organiskā modifikatora satura kustīgajā fāzē parādīta 3.2.-3.4. attēlos, savukārt 3.1. - 3.3. tabulās apkopotas analizēto savienojumu asimetrijas faktoru ( $T_{asim}$ ) un teorētisko šķīvjņu skaita vērtības ( $N$ ), kas iegūtas ar dažāda sastāva kustīgajām fāzēm.



3.2.att. 3-(3-*n*-Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu sorbcijas koeficientu atkarība no metanola (A) un acetonitrila (B) tilpuma daļas dejonizētā ūdenī.



3.3.att. 3-(3-*n*-Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu sorbcijas koeficientu atkarība no metanola (A) un acetonitrila (B) tilpuma daļas TFE.



3.4.att. 3-(3-*n*-Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu sorbcijas koeficientu atkarība no metanola (A) un acetonitrila (B) tilpuma daļas TBAF.

3.1. tabula

Analizēto savienojumu asimetrijas un teorētisko šķīvju skaita vērtības, kas iegūtas ar *Symmetry Shield RP-18* kolonnu sistēmā organiskais modifikators – ūdens, v/v

Savienojums	Metanola saturs kustīgajā fāzē (tilp. %)					Acetonitrila saturs kustīgajā fāzē (tilp. %)					
	10	20	30	40	50	5	10	20	30	40	50
<i>Asimetrijas faktori, <math>T_{asim}</math></i>											
<b>1a</b>	0,94	1,21	1,33	1,27	1,34	1,06	1,46	1,49	1,40	1,43	1,58
<b>2a</b>	1,22	1,26	1,32	1,42	1,46	1,25	1,31	1,20	1,58	1,30	1,25
<b>3a</b>	0,77	1,19	1,33	1,21	1,26	1,65	1,53	1,46	1,15	1,03	1,67
<b>4a</b>	1,25	1,26	1,19	1,08	1,18	2,02	1,78	1,34	1,18	1,25	1,28
<b>5a</b>	-	1,61	1,38	1,23	1,19	-	3,64	3,12	1,33	1,06	0,86
<i>Teorētisko šķīvju skaits <math>N \cdot 10^{-4}</math></i>											
<b>1a</b>	0,48	0,40	0,47	0,21	0,20	0,29	0,74	0,65	0,57	0,38	0,37
<b>2a</b>	0,62	0,52	0,57	0,58	0,53	1,00	0,81	0,30	0,31	0,30	0,26
<b>3a</b>	0,89	1,15	0,97	0,82	0,65	1,59	1,52	1,00	0,83	0,39	0,21
<b>4a</b>	1,41	1,15	1,20	0,94	0,77	0,73	1,49	1,51	1,21	0,93	0,82
<b>5a</b>	-	0,36	1,29	1,16	0,87	-	0,20	0,75	1,21	0,70	0,20

Analizēto savienojumu asimetrijas un teorētisko šķīvju skaita vērtības, kas iegūtas ar *Symmetry Shield RP-18* kolonnu sistēmā organiskais modifikators – TFE, v/v

Savienojums	Metanola saturs kustīgajā fāzē (tilp. %)							Acetonitrila saturs kustīgajā fāzē (tilp. %)					
	5	10	15	20	30	40	50	5	10	15	20	30	40
<i>Asimetrijas faktori, <math>T_{asim}</math></i>													
<b>1a</b>	1,51	1,48	1,33	1,29	1,38	1,13	-	1,37	1,22	0,97	1,22	-	-
<b>2a</b>	1,17	1,20	1,25	1,18	1,32	1,30	0,99	1,22	1,13	1,08	0,92	-	-
<b>3a</b>	1,48	1,19	1,25	1,30	1,20	1,07	1,24	1,46	2,06	1,15	1,32	1,26	-
<b>4a</b>	-	1,21	1,31	1,11	1,15	1,12	1,18	-	1,92	1,37	1,41	1,26	1,05
<b>5a</b>	-	-	1,28	1,18	1,13	1,12	1,18	-	1,23	1,18	1,94	1,23	1,29
<i>Teorētisko šķīvju skaits <math>N \cdot 10^{-4}</math></i>													
<b>1a</b>	0,70	0,29	0,73	0,80	0,56	0,14	-	0,77	0,99	0,36	0,28	-	-
<b>2a</b>	0,66	0,57	0,63	0,68	0,59	0,61	0,27	0,86	0,90	1,08	1,36	-	-
<b>3a</b>	0,13	1,27	1,20	1,04	0,95	0,84	0,72	1,79	8,58	1,49	1,08	0,85	-
<b>4a</b>	-	1,74	1,36	1,44	1,04	1,01	0,84	-	11,1	0,22	1,22	1,10	0,13
<b>5a</b>	-	-	1,31	1,53	1,33	1,16	0,88	-	15,9	0,46	1,06	1,26	0,73

Analizēto savienojumu asimetrijas un teorētisko šķīvju skaita vērtības, kas iegūtas ar *Symmetry Shield RP-18* kolonnu sistēmā organiskais modifikators – TBAF, v/v

Savienojums	Metanola saturs kustīgajā fāzē (tilp. %)					Acetonitrila saturs kustīgajā fāzē (tilp. %)				
	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
<i>Asimetrijas faktori, <math>T_{asim}</math></i>										
<b>1a</b>	1,50	1,42	1,37	1,46	1,49	1,31	1,12	1,53	1,56	1,56
<b>2a</b>	1,01	1,24	1,31	1,39	1,36	1,25	1,29	1,19	1,20	1,21
<b>3a</b>	1,09	1,08	1,26	1,40	1,29	1,16	1,19	1,19	1,25	1,23
<b>4a</b>	1,18	1,25	1,21	1,16	1,12	1,19	1,20	1,17	1,19	1,20
<b>5a</b>	1,60	1,52	1,39	1,23	1,19	1,42	1,31	1,20	1,15	1,22
<i>Teorētisko šķīvju skaits <math>N \cdot 10^{-4}</math></i>										
<b>1a</b>	0,61	0,61	0,56	0,54	0,54	0,92	0,62	0,36	0,36	0,30
<b>2a</b>	0,29	0,46	0,49	0,55	0,62	0,98	0,91	0,92	0,84	0,55
<b>3a</b>	1,10	0,99	0,86	0,69	0,69	1,07	0,90	0,79	0,75	0,63
<b>4a</b>	1,21	1,20	1,04	0,93	0,78	1,31	1,10	0,90	0,84	0,74
<b>5a</b>	1,34	1,28	1,16	1,07	0,86	1,37	1,26	0,79	0,52	0,50

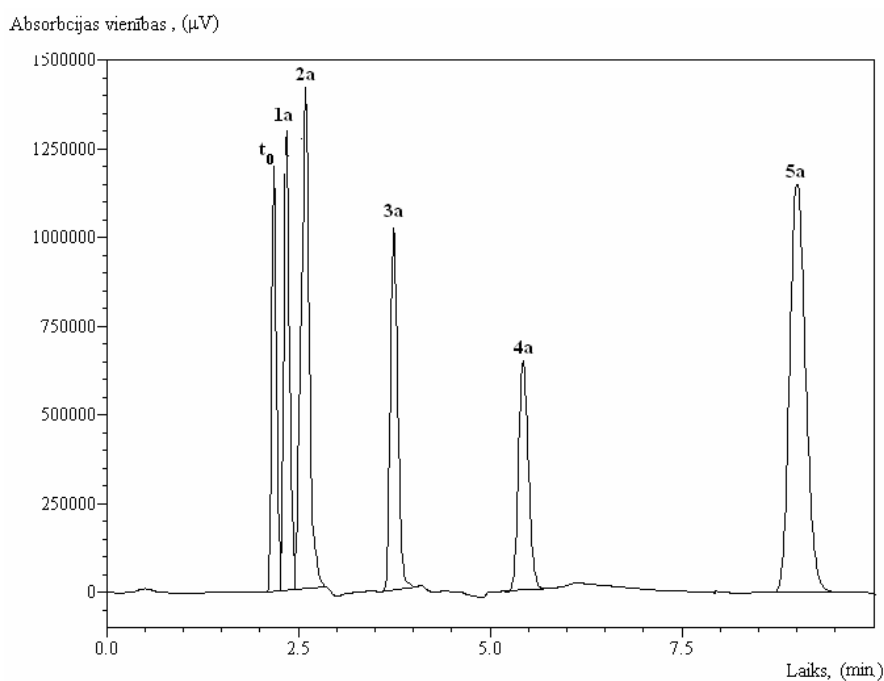
Novērots, ka visu analizēto savienojumu izdalīšanas secība pakļaujas vispārējām apgrieztās fāzes šķidrumu hromatogrāfijas likumībām (hidrofobie savienojumi ar lielāku  $-\text{CH}_2-$  grupu skaitu alkilaizvietotājā izdalās vēlāk, nekā mazāk hidrofobie). Sorbcijas koeficientu  $k$  vērtībām ir jābūt lielākām par 1,0, kas nozīmē, ka analizējamā savienojuma izdalīšanas laiks būs lielāks kā nesorbējošajam savienojumam ( $t_R > t_0$ ). Analīta sorbcijas koeficienta nullei tuvās vērtības samazina sorbcijas iespēju izvēlētajos apstākļos. Maksimālās  $k$  vērtības novērojamas hidrofobākajiem savienojumiem **3a**, **4a** un **5a**, jo tie satur stipri hidrofobos *heksil-*, *heptil-* un *oktil-* aizvietotājus. Kā redzams vairākos attēlos (3.2.-3.4.), hidrofilākiem savienojumiem **1a** un **2a** sorbcijas koeficients  $k$  būtiski nemainās. Atšķirībā no metanola, acetonitrilā ir lielāks elektronu skaits un tas, iespējams, nosaka dipola – dipola mijiedarbības starp sorbātu un nekustīgo fāzi. Analizēto savienojumu

izdalīšanas laiki samazinās straujāk, palielinoties acetonitrila koncentrācijai kustīgajā fāzē. 50 % šī organiskā šķīdinātāja, salīdzinot ar metanolu noteiktajos apstākļos, piecu pētāmo savienojumu kopīga izdalīšana praktiski ir neiespējama, ko izsaka arī sorbcijas koeficientu līdzīgās vērtības. Acetonitrila gadījumā novēro arī izteiktāku nelinearitāti, ko apraksta arī citi autori [72], veicot līdzīgus eksperimentus.

Joslu laukumu atkārtojamība, izmantojot trīs paralēlas paraugu ievadīšanas, ir robežās no 0,01 līdz 0,50 % ( $S_n, r$ ), un atkārtojamība sorbcijas koeficientiem ir 0,10 – 0,50 % ( $S_n, r$ ).

Mainoties organiskā šķīdinātāja daudzumam kustīgajā fāzē, izmaiņas notiek arī asimetrijas faktoru un teorētisko šķīvju skaita vērtībās. Jo vairāk kustīgajā fāzē organiskā šķīdinātāja, jo simetriskākas joslas ( $T_{asim} \approx 1, 0$ ). Pretējais notiek ar teorētisko šķīvju skaitu, kas, samazinoties organiskā šķīdinātāja daudzumam, pieaug.

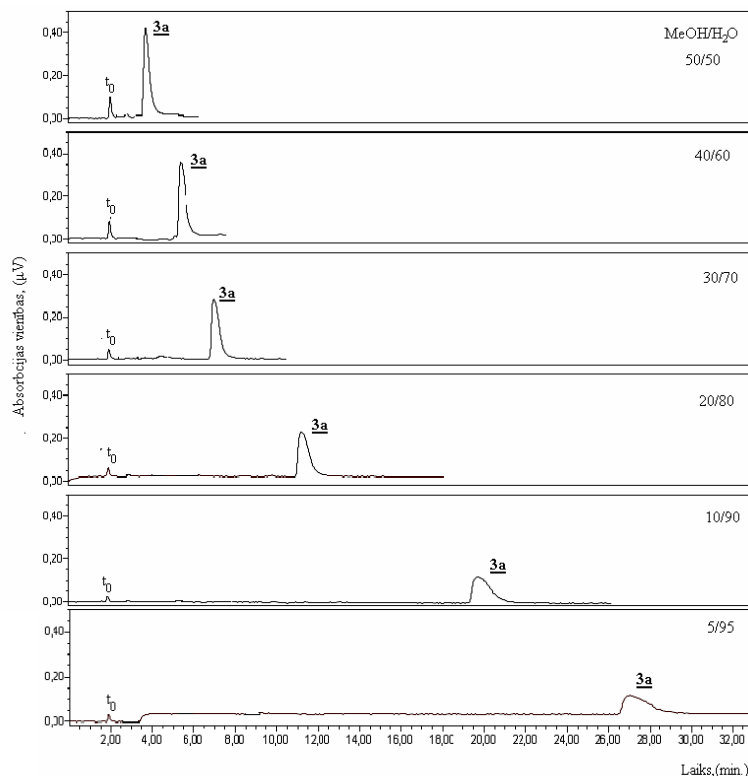
Tik plaša hidrofobitātes diapazona savienojumu pētīšana ir darbietilpīgs process. Polārāko savienojumu **1a** un **2a** izdalīšanai nepieciešama kustīgā fāze ar mazu organiskā šķīdinātāja daudzumu (līdz 5 %), savukārt, šādos apstākļos hidrofobākie savienojumi **3a**, **4a** un **5a** eluējas ļoti vēlu vai neeluējas vispār.



**3.5.att. Analizēto CJŠ 1a-5a hromatogramma CH<sub>3</sub>OH/0,1% TFE 50%/50%, v/v; 210 nm. Kolonna Symmetry Shield RP-18 4,6x250 mm.**

3.5. attēlā redzama analizējamo vielu maisījuma hromatogramma. Pirmā josla atbilst nesorbējošā parauga izdalīšanas laikam. Pārējo vielu izdalīšanās secība ir numeroloģiska, atbilstoši 2.1. tabulai, un tā noris AF-AEŠH likumsakarīgi vielu izdalīšanas secībai, t.i., jo lielāks alkilaizvietotājs, jo vēlāk viela eluējas.

Savukārt, 3.6. attēlā parādīta organiskā modifikatora kustīgajā fāzē koncentrācijas ietekme uz cviterjonu šķidrums **3a** sorbciju. Samazinoties organiskās piedevas koncentrācijai, analizējamā savienojuma **3a** izdalīšanas laiks pieaug, un līdz ar to pieaug arī sorbcijas koeficienta logaritmiskā vērtība  $lg k$ . Josla kļūst nesimetriskāka, jo asimetrijas faktors palielinās ( $T_{asim} > 1,0$ ). Vienlaikus samazinās teorētisko šķīvju skaits  $N$ , kas raksturo kolonnas efektivitāti (skatīt 3.1. tabulu).



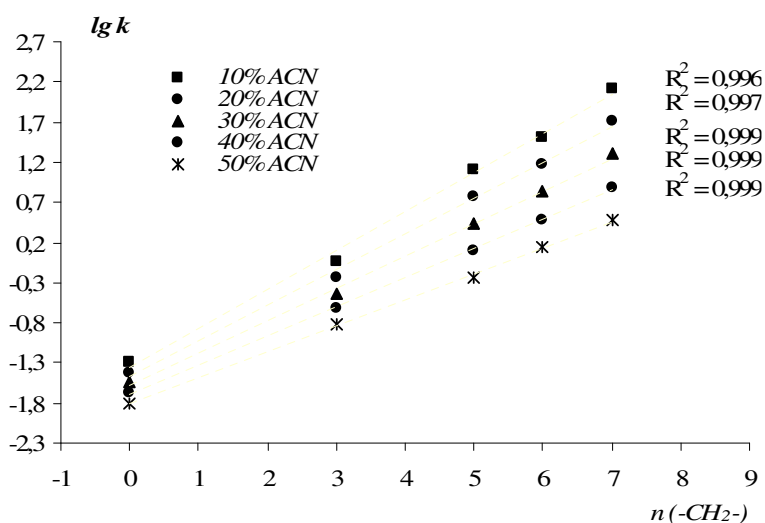
3.6.att. 3-(3-*n*-Heksil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāta (**3a**) sorbcija atkarībā no metanola koncentrācijas dejonizētā ūdenī.

Hidrofobitāti AF-AEŠH ir pieņemts izteikt  $lg P$  veidā, balstoties uz atsevišķu struktūras elementu ieguldījumiem sadalījuma konstantē sistēmā oktānols-ūdens. Polāras grupas (–OH) raksturo negatīvas  $lg P$  vērtības, savukārt, hidrofobos (–CH<sub>2</sub>-)

fragmentus – pozitīvas. Tādējādi teorētiski iespējams novērtēt analizējamo cviterjonu šķīdumu izdalīšanās secību:

Savienojums	1a	2a	3a	4a	5a
$lg P$	-1,29	0,27	1,32	1,83	2,36

Kā redzams,  $lg P$  vērtības CJŠ **1a-5a** pieaug, palielinoties hidrofobo  $-CH_2-$  fragmentu skaitam pie  $N_3$  slāpekļa atoma imidazola ciklā. Šo likumsakarību ataino 3.7. attēls.



3.7. att. Korelācija starp CJŠ **1a-5a**  $-CH_2-$  grupu skaitu pie  $N_3$  slāpekļa atoma imidazola ciklā un eksperimentāli iegūtām  $lg k$  vērtībām sistēmā *Symmetry Shield RP-18 / CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O*.

Hidrofobitātes pieaugums izskaidrojams ar to, ka ikviena  $-CH_2-$  grupa veic vienādu enerģētisko ieguldījumu analizējamā savienojuma mijiedarbībā ar sorbenta virsmu, kas nosaka sorbcijas koeficienta  $lg k$  vērtības lineāru maiņu līdz ar  $-CH_2-$  grupu skaita pieaugumu organiskā modifikatora koncentrāciju diapazonā 10-50%. Homologiem ar garākām alkilgrupām  $k$  ir lielāks par hidrofilāko savienojumu atbilstošajiem lielumiem, neatkarīgi no kustīgās fāzes sastāva, organiskā modifikatora un jonu pāra reaģenta koncentrācijas. Iegūtās korelācijas ļauj tuvināti paredzēt pārējo CJŠ homologo sorbcijas raksturlielumus. Sistēmās MeOH/TFE un ACN/TFE šis atkarības raksturs ir lineārs, savukārt, sistēmu MeOH/TBAF un ACN/TBAF gadījumā novērotas atkāpes no linearitātes (0,91-0,92 un 0,90-0,97 attiecīgi).

Izmantojot LSS modeli (1.1. vienādojums), iespējams tuvināti aprēķināt analizējamo vielu sorbcijas parametrus, balstoties uz to uzbūvi un īpašībām. Šo modeli iesaka lietot, ja par kustīgām fāzēm izmanto, galvenokārt, ūdens-organiskā

modifikatora šķīdumus. Pētījumā salīdzināti iegūtie rezultāti gan organiskā modifikatora/ūdens vidēs, gan jonu pāru apstākļos par kustīgo fāzi izmantojot organiskos modifikatorus/TFE un TBAF. Taišņu vienādojumu skaitliskās raksturvērtības, kas atbilst 3.2.-3.4. attēlos redzamajām, apkopotas 3.4. tabulā.

Slīpuma koeficients  $S$  atspoguļo šķīduma dabu un, galvenokārt, ir atkarīgs no mijiedarbībām starp analizējamo vielu šķīdumu un kustīgo fāzi. Tāpēc lielums  $S$  ir izmantojams kā alternatīvs hromatogrāfiskais rādītājs, kas raksturo izdalīšanas mehānismu un ir kritērijs radniecīgo savienojumu hidrofobitātes novērtējumam.

3.4. tabula

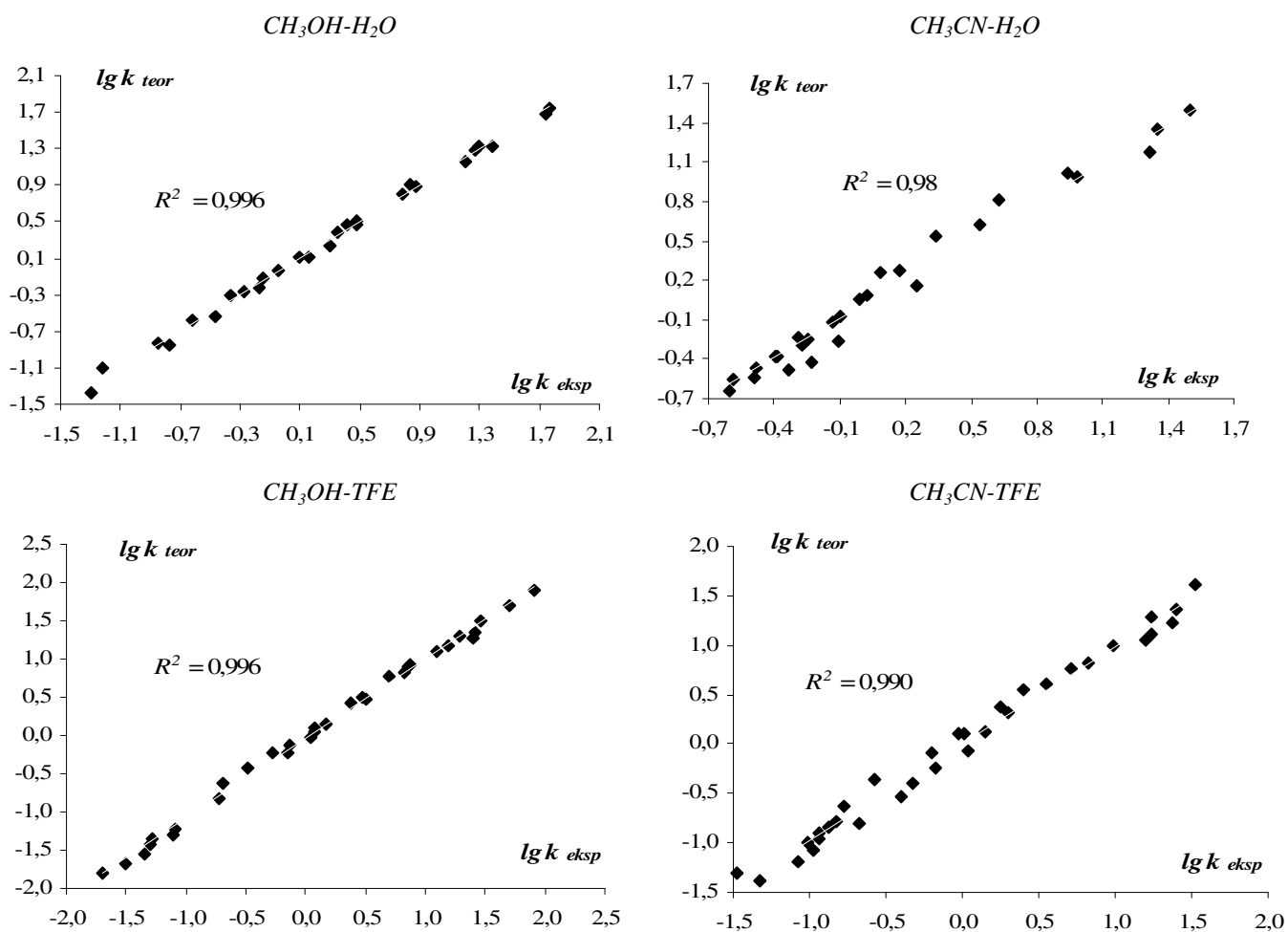
**Korelācijas koeficienti ( $R^2$ ), taisnes slīpuma koeficienti ( $S$ ) un ( $\lg k_w$ )\*, kas iegūti, izmantojot lineāra solventa stipruma modeli cviterjonu šķīdumu sorbcijas pētījumos**

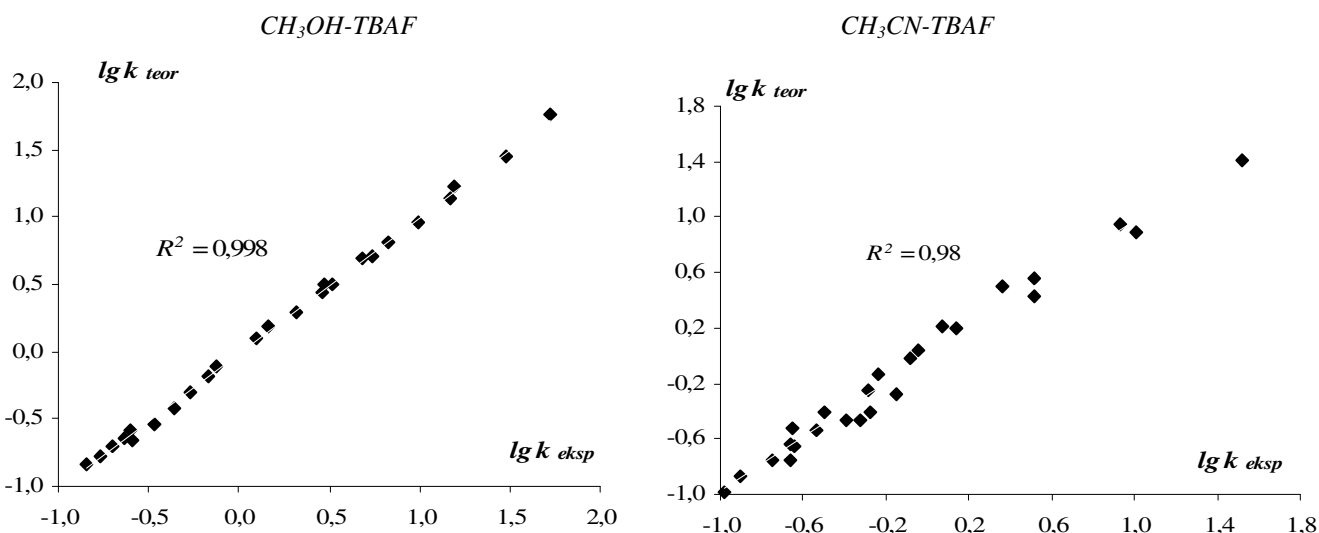
Kustīgā fāze Savienojums	CH <sub>3</sub> CN-H <sub>2</sub> O			CH <sub>3</sub> OH-H <sub>2</sub> O		
	$\lg k_w$	$S$	$R^2$	$\lg k_w$	$S$	$R^2$
1a	-0,21	0,86	0,97	0,02	2,80	0,96
2a	0,24	1,56	0,95	0,52	2,72	0,98
3a	1,36	3,68	0,96	1,49	3,43	0,992
4a	1,97	4,78	0,97	2,08	3,95	0,995
5a	2,42	5,37	0,97	2,61	4,30	0,998
Kustīgā fāze Savienojums	CH <sub>3</sub> CN-TFE			CH <sub>3</sub> OH-TFE		
	$\lg k_w$	$S$	$R^2$	$\lg k_w$	$S$	$R^2$
1a	-0,73	1,16	0,792	-1,16	1,29	0,95
2a	0,50	3,77	0,990	0,16	1,96	0,96
3a	1,44	4,49	0,97	1,44	3,35	0,98
4a	1,73	4,52	0,97	1,85	3,40	0,994
5a	2,11	5,00	0,990	2,52	4,07	0,9990
Kustīgā fāze Savienojums	CH <sub>3</sub> CN-TBAF			CH <sub>3</sub> OH-TBAF		
	$\lg k_w$	$S$	$R^2$	$\lg k_w$	$S$	$R^2$
1a	-0,42	1,14	0,994	-0,52	0,63	0,98
2a	-0,16	1,19	0,73	-0,06	1,20	0,996
3a	0,66	2,25	0,95	0,90	2,02	0,996
4a	1,24	3,42	0,94	1,48	2,58	0,995
5a	1,87	4,56	0,97	2,08	3,16	0,995

\* $\lg k_w$  - ekstrapolētā  $k$  vērtība pie 100 % ūdens ( $\varphi=0$ ).

Attiecīgie korelācijas un taisnes slīpuma koeficienti acetonitrila gadījumā ir ar zemākām vērtībām, salīdzinājumā ar metanolu saturošām kustīgajām fāzēm. Iespējams, to varētu izskaidrot ar pētīto CJŠ **1a-5a** izteiktākām dipola-dipola mijiedarbībām ar kustīgo fāzi, līdzīgi kā tas novērots citu šāda tipa savienojumu gadījumā AEŠH apstākļos, par kustīgo fāzi izmantojot acetonitrilu [110,113].

Veicot CJŠ **1a-5a** izdalīšanas laiku prognozēšanu, tika novērots, ka korelācija starp teorētiski un eksperimentāli iegūtiem rezultātiem ir tuva. To atspoguļo 3.8. attēls.





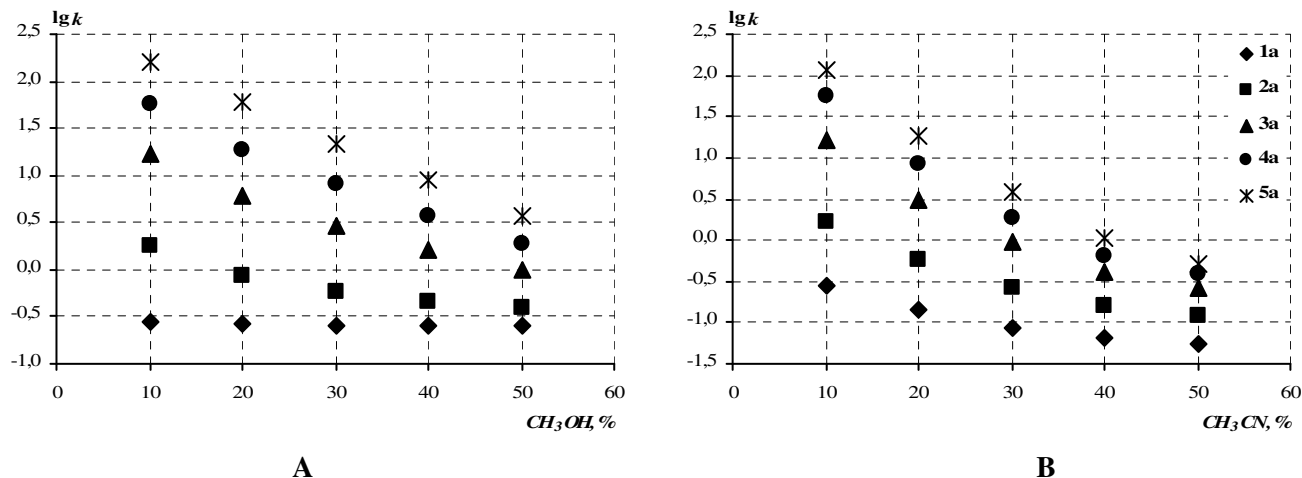
3.8. att. Korelācija starp eksperimentālajām un ar LSS modeļa palīdzību iegūtajām  $\lg k$  vērtībām.

Atšķirībā no citu autoru [69,72] apgalvojumiem, ka LSS darbojas tikai ūdeni saturošās kustīgajās fāzēs, mūsu rezultāti parāda modeļa atbilstību CJŠ sorbcijai ar relatīvi augstiem korelācijas koeficientiem (0,98-0,998), kas iegūti ar buferšķīdumus saturošām kustīgajām fāzēm.

Apkopojot veiktos eksperimentus ar *3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātiem*, izrādījās, ka, pretēji iepriekš cerētajam, jonu pāru hromatogrāfiskie apstākļi visai maz ietekmē savienojumu sorbciju, pretēji tam, kas novērots citiem cviterjonu dabas savienojumiem [66,68]. Tas zināmā mērā apstiprina, kāpēc CJŠ sāk plaši izmantot hromatogrāfijā kā piedevas kustīgajai fāzei vai sorbentiem - savienojumi paši darbojas kā jonapmainītāji noteiktos apstākļos. Minēto apsvērumu dēļ tālākajos eksperimentos jonu apmaiņas hromatogrāfisko apstākļu izpēte netika izvērsta.

### 3.2. 3-(2-Metil-3-*n*-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu sorbcija apgrieztās fāzes AEŠH apstākļos

Novērots, ka arī CJŠ **1b-5b** sorbcijas raksturlielumi pakļaujas vispārējām apgrieztās fāzes šķidrumu hromatogrāfijas likumībām, kā tas izriet no 3.9. attēla.



3.9.att. 3-(2-Metil-3-*n*-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu sorbcijas koeficientu atkarība no metanola (A) un acetonitrila (B) satura dejonizētā ūdenī.

Līdzīgi kā 3-(3-*n*-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātiem, arī šiem CJŠ maksimālās  $k$  vērtības novērojamas hidrofobākajiem savienojumiem **3b**, **4b** un **5b**, jo tie satur hidrofobos *heksil*-, *heptil*- un *oktil*- aizvietotājus. Tomēr, salīdzinot ar 3-(3-*n*-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātiem, attiecīgajiem *b* rindas homoloģiem  $k$  vērtības ir nedaudz lielākas. To varētu izskaidrot ar savienojumu augstāku hidrofobitāti, ko nosaka *metil*-aizvietotājs pie C<sub>2</sub> atoma imidazola gredzenā. Arī šajā gadījumā hidrofilāko savienojumu **1b** un **2b** sorbcijas koeficienti  $k$  visai maz atkarīgi no organiskā modifikatora tilpuma daļas. Salīdzinājumā ar metanolu, acetonitrila koncentrācijas pieaugums straujāk samazina  $k$  vērtības, un jau pie 50% šī organiskā šķīdinātāja kustīgajā fāzē, visu piecu pētīto savienojumu atdalīšana kļūst neiespējama, uz ko norāda arī sorbcijas koeficientu tuvās vērtības.

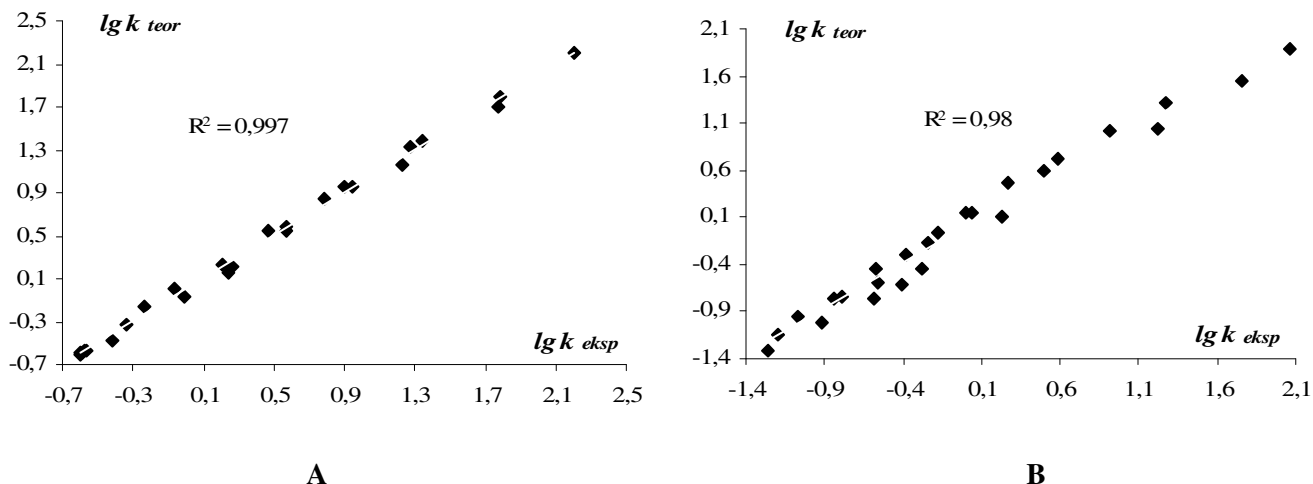
Izmantojot LSS modeli (1.2. vienādojums) no 3.9. attēlā iegūtajiem datiem, pārvēršot tos taisnes vienādojumos, iegūst rezultātus, kuri apkopoti 3.5. tabulā.

Korelācijas koeficienti ( $R^2$ ), taisnes slīpuma koeficienti ( $S$ ) un ( $\lg k_w$ ), kas iegūti, izmantojot LSS modeli CJŠ sorbcijas pētījumos

Kustīgā fāze Savienojums	CH <sub>3</sub> CN-H <sub>2</sub> O			CH <sub>3</sub> OH-H <sub>2</sub> O		
	$\lg k_w$	$S$	$R^2$	$\lg k_w$	$S$	$R^2$
<b>1b</b>	-0,46	1,70	0,94	-0,55	0,11	0,91
<b>2b</b>	0,40	2,85	0,95	0,32	1,60	0,92
<b>3b</b>	1,49	4,49	0,95	1,46	3,06	0,98
<b>4b</b>	2,09	5,41	0,96	2,07	3,72	0,991
<b>5b</b>	2,51	5,90	0,98	2,61	4,12	0,9990

Korelācijas koeficientu vērtības acetonitrila gadījumā uzrāda lielākas atkāpes no linearitātes (3.9. attēls) savienojumiem ar augstāku hidrofobitāti (**3b**, **4b** un **5b**), nekā par organisko modifikatoru izmantojot metanolu. Savukārt, savienojumiem ar zemāku hidrofobitāti (**1b** un **2b**) atkāpes no linearitātes ir izteiktākas metanola gadījumā. To, iespējams, varētu izskaidrot ar analizējamo savienojumu un kustīgās fāzes mijiedarbībām – stiprāku mijiedarbību gadījumā ar kustīgo fāzi izteiktākas kļūst atkāpes no  $\lg k$  - organiskā modifikatora koncentrācijas lineārās atkarības. Dotajā gadījumā savienojumiem ar augstāku hidrofobitāti dominē dipola-dipola mijiedarbības, savukārt, savienojumiem ar zemāku hidrofobitāti noteicošās ir protonu-donorās mijiedarbības. Salīdzinot iegūtos rezultātus ar iepriekš aprakstītajiem (3.1. nodaļā, pētot *3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātus*), novēro līdzīgu mijiedarbību dabu. Tomēr savienojumam **2a** nedaudz izteiktāka atkāpe no linearitātes tika novērota acetonitrila gadījumā, kas varētu liecināt par *metil-*aizvietotāja pie C<sub>2</sub> atoma imidazola gredzenā ietekmi uz sorbāta un kustīgās fāzes mijiedarbību izmaiņām.

Veicot cviterjonu šķīdumu izdalīšanas laiku prognozēšanu, tika novērota salīdzinoši augsta korelācija starp teorētiski un eksperimentāli iegūtiem rezultātiem. To atspoguļo 3.10. attēls.



3.10.att. Korelācija starp teorētiski un eksperimentāli iegūtiem rezultātiem 3-(2-metil-3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu rindas CJŠ atkarībā no dažādām metanola (A) un acetonitrila (B) tilpuma daļām kustīgajā fāzē.

Arī šajā gadījumā iegūtie korelācijas koeficienti norāda uz lielākām atkāpēm no linearitātes acetonitrila gadījumā, salīdzinājumā ar metanolu saturošām kustīgajām fāzēm. Līdzīga parādība novērota arī, analizējot 3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātus.

### 3.3. Jonu pāra reaģenta koncentrācijas, pH un temperatūras ietekme uz 3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu sorbciju AEŠH apstākļos

**Jonu pāra reaģenta koncentrācijas ietekme.** Par kustīgajām fāzēm izmantojot TBAF/ACN un TBAF/MeOH šķīdumus, kolonnas *Symmetry Shield RP-18* efektivitāte, ko raksturo teorētisko šķīvju skaits, pieaug, salīdzinājumā ar TFE/ACN un TFE/MeOH sistēmām. Savukārt, TBAF koncentrācijas maiņa diapazonā 5 mM–50 mM tikai nedaudz ietekmē asimetrijas faktoru un kolonnas efektivitātes rādītāju vērtības. Teorētisko šķīvju skaits (3.6. tabula) attiecībā pret hidrofilākiem savienojumiem **1a**, **2a** un **3a** kopumā ir lielāks nekā stipri hidrofobākiem savienojumiem **4a** un **5a**. Pieaugot pretjona koncentrācijai kustīgajā

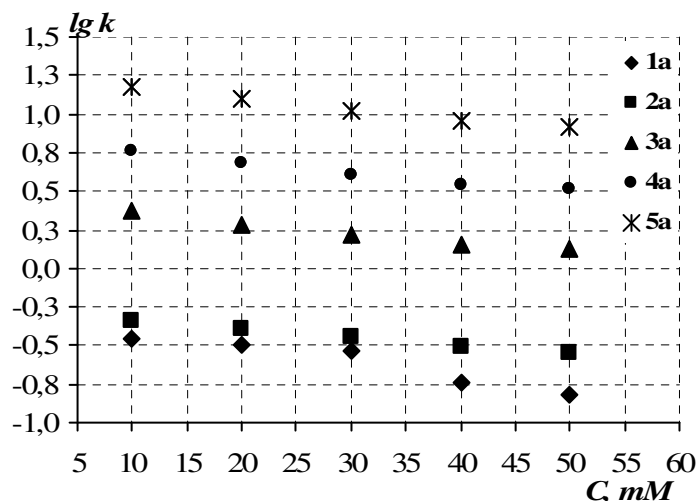
fāzē, nedaudz samazinās gan kolonnas efektivitāte, gan asimetrijas faktori pret sorbātiem.

3.6. tabula

**Analizējamo savienojumu asimetrijas faktora un teorētisko šķīvju skaita vērtību atkarība no jonu pāra reaģenta koncentrācijas kustīgajā fāzē**

Savienojums	Koncentrācija, mM				
	10	20	30	40	50
<i>Asimetrijas faktori, <math>T_{asim}</math></i>					
<b>1a</b>	1,59	1,54	1,52	1,50	1,47
<b>2a</b>	2,20	2,15	2,10	1,66	1,56
<b>3a</b>	1,27	1,25	1,24	1,21	1,19
<b>4a</b>	1,24	1,20	1,19	1,05	0,86
<b>5a</b>	1,59	1,38	1,37	1,21	1,21
<i>Teorētisko šķīvju skaits, <math>N \cdot 10^{-4}</math></i>					
<b>1a</b>	0,59	0,62	0,68	0,64	0,73
<b>2a</b>	1,02	1,00	0,91	0,88	0,82
<b>3a</b>	0,95	0,93	0,94	0,94	0,91
<b>4a</b>	1,27	1,20	1,15	1,04	0,82
<b>5a</b>	1,22	1,21	1,23	1,17	1,11

TBAF koncentrācijai palielinoties, sorbcijas koeficientu  $lg k$  vērtības (3.11. attēlā) samazinās visiem analizējamiem savienojumiem. Tāpat kā AF-AEŠH apstākļos, arī jonu pāru apstākļos hidrofilie savienojumi **1a** un **2a** eluējas brīvājam tilpumam atbilstošā laikā.



3.11. att. Jonu pāra reaģenta koncentrācijas ietekme uz 3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu  $lg k$  vērtībām.

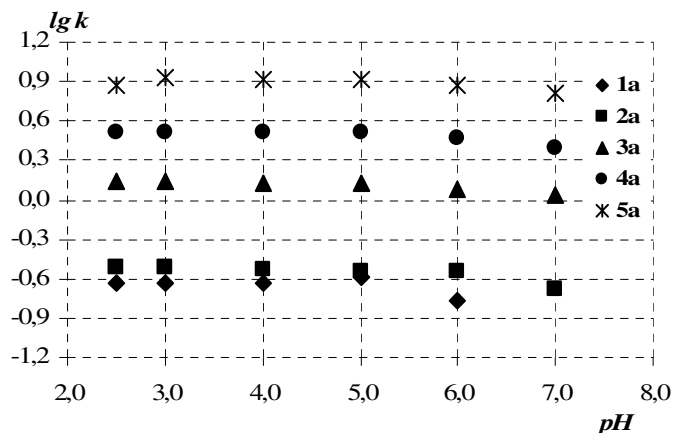
**Bufēršķīduma pH ietekme.** Izvērtējot literatūras datus [66,68], nonācām pie slēdziena, ka pH ietekmei uz cviterjonu tipa savienojumu sorbcijas parametriem jābūt izteiktai, tomēr eksperimentālie rezultāti (3.7. tabula) parādīja, ka pH izmaiņa (2,5-7,0) sistēmā TBAF/ACN maz ietekmē joslu asimetrijas faktoru un teorētisko šķīvju skaita vērtības analizējamiem CJŠ savienojumiem.

3.7. tabula

**Analizējamo savienojumu asimetrijas faktora un teorētisko šķīvju skaita vērtību atkarība no buferšķīduma pH vērtības kustīgajā fāzē**

Savienojums	pH vērtība					
	2,50	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
<i>Asimetrijas faktori, <math>T_{asim}</math></i>						
1a	1,10	1,10	1,37	1,45	1,54	-
2a	1,36	1,36	1,36	1,25	1,13	1,18
3a	1,26	1,24	1,24	1,23	1,24	1,26
4a	1,26	1,26	1,26	1,20	1,20	1,16
5a	1,30	1,33	1,29	1,24	1,20	1,19
<i>Teorētisko šķīvju skaits, <math>N \cdot 10^{-4}</math></i>						
1a	0,65	0,61	0,82	1,34	0,69	-
2a	0,64	0,65	0,92	1,53	0,77	0,23
3a	0,91	0,60	0,91	1,43	0,90	0,72
4a	1,08	1,09	0,81	1,16	1,20	1,04
5a	1,25	1,11	1,20	1,22	1,20	1,20

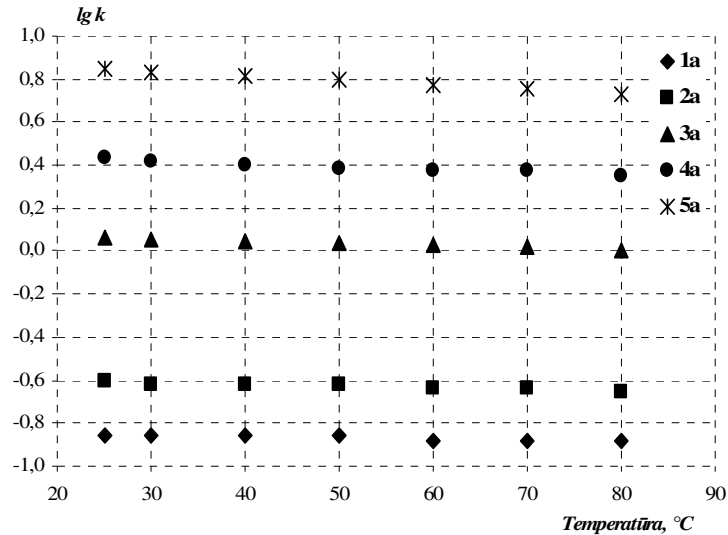
Sorbcijas koeficienta  $lg k$  atkarība no buferšķīduma pH vērtības parādīta 3.12. attēlā, kas rāda, ka buferšķīduma pH maiņa visai maz ietekmē analizēto CJŠ sorbcijas koeficientus.



3.12.att. 3-(3-*n*-Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu  $lg k$  vērtības, kas iegūtas ar dažādām buferšķīduma pH vērtībām kustīgajā fāzē.

Šādas atkarības parāda savienojumu dabu, proti, dotajā gadījumā novērojums liecina par to, ka pētāmie CJŠ savienojumi varētu būt neitrāli vai vairāk pozitīvi lādēti.

**Temperatūras ietekme.** Lai pārbaudītu temperatūras ietekmi uz sorbcijas procesu,  $lg k$  vērtības tika noteiktas robežās no 25 līdz 80 °C, kas parādīja, ka temperatūras paaugstināšana visai maz, tomēr ietekmē pētāmo CJŠ sorbciju (3.13. attēls). Temperatūras maiņai nav būtiskas ietekmes uz asimetrijas faktoru un teorētisko šķīvju skaita vērtībām.

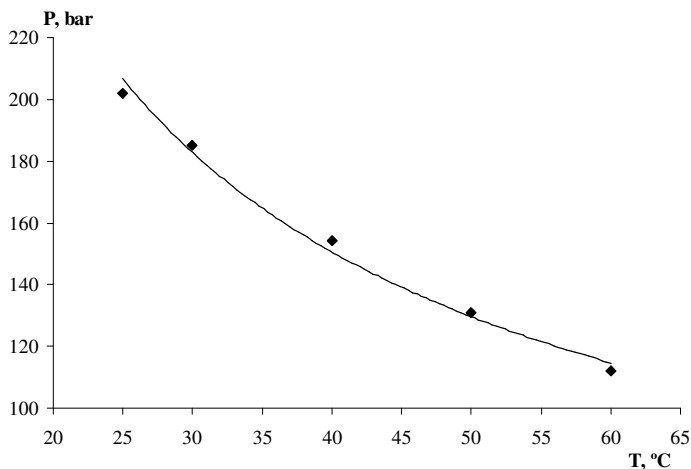


3.13. att. 3-(3-*n*-Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu sorbcijas koeficientu  $lg k$  vērtību atkarība no temperatūras.

Pilnīgākam temperatūras ietekmes novērtējumam uz sorbcijas procesu piemērotākās ir termodinamiskās funkcijas, kuru analīzei veltīta nākošā nodaļa.

### 3.4. CJŠ sorbcijas termodinamiskais izvērtējums AEŠH apstākļos

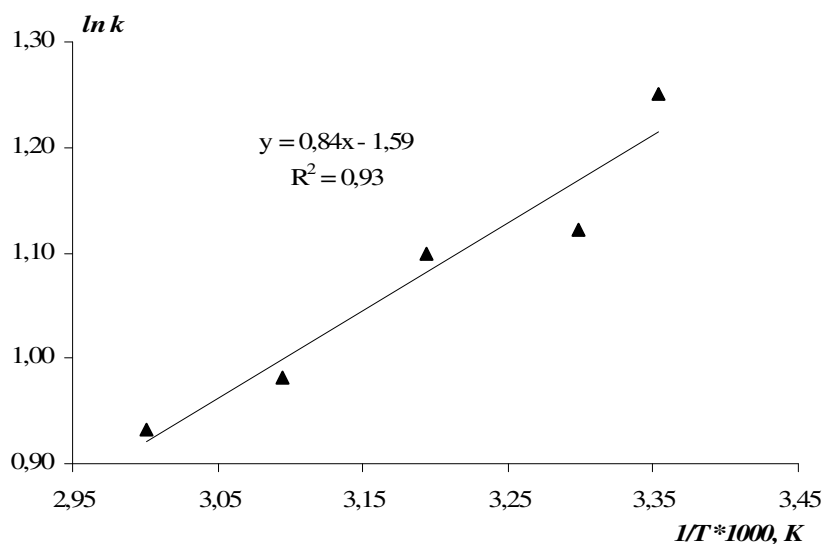
Apgrieztās fāzes augstefektīvajā šķidrums hromatogrāfijā temperatūras izmaiņas var ietekmēt daudzus parametrus. Viens no galvenajiem ir kustīgās fāzes viskozitātes un sistēmas kopējā spiediena samazinājums, palielinoties temperatūrai, kas grafiski parādīts 3.14. attēlā.



3.14.att. Sistēmas kopējā spiediena atkarība no temperatūras sistēmā *Symmetry Shield RP-18 - MeOH/H<sub>2</sub>O 10/90, v/v.*

Analizējamie savienojumi ietilpst plašā hidrofobitātes diapazonā, tāpēc tika izvēlēts veikt eksperimentus ar dažādiem kustīgās fāzes sastāviem. Vājāka kustīgā fāze (10 % organiskā modifikatora) nodrošina precīzākus sorbcijas koeficientu mērījumus hidrofilākiem (**1a**, **2a**, **1b** un **2b**) savienojumiem ( $k > 1$ ), savukārt, hidrofobāko (**3a**, **4a**, **5a**, **3b**, **4b** un **5b**) savienojumu izdalīšana šajos apstākļos ir gandrīz neiespējama. Līdz ar to pētījumu diapazons tika izvēlēts robežās 10 – 50% organiskā modifikatora. Lai gan 10 % organiskā modifikatora nebija iespējama savienojumu **5a** un **5b** izdalīšana, pārējie eksperimenti tika veikti sekmīgi. Vielu sorbcijas koeficienti mainās arī atkarībā no kustīgās fāzes organiskā modifikatora (acetnitrila vai metanola) dabas. Acetonitrils, atšķirībā no metanola, samazina analīzes laiku un kopējo sistēmas spiedienu. Šādā gadījumā kustīgās un nekustīgās fāzes savstarpējās mijiedarbības nosaka dipola - dipola mijiedarbība. Minētais faktors varētu veicināt hidrofobāko savienojumu (**3a**, **4a**, **5a**, **3b**, **4b** un **5b**) sorbciju. Aizstājot acetonitrilu ar metanolu, novēro pretēju efektu, kas sekmē hidrofilāko savienojumu (**1a**, **2a**, **1b** un **2b**) sorbciju. Šajā gadījumā kustīgās un nekustīgās fāzes savstarpējo saistību nosaka metanola spēja vienlaikus veidot ūdeņraža saites (protonu-donorās mijiedarbības).

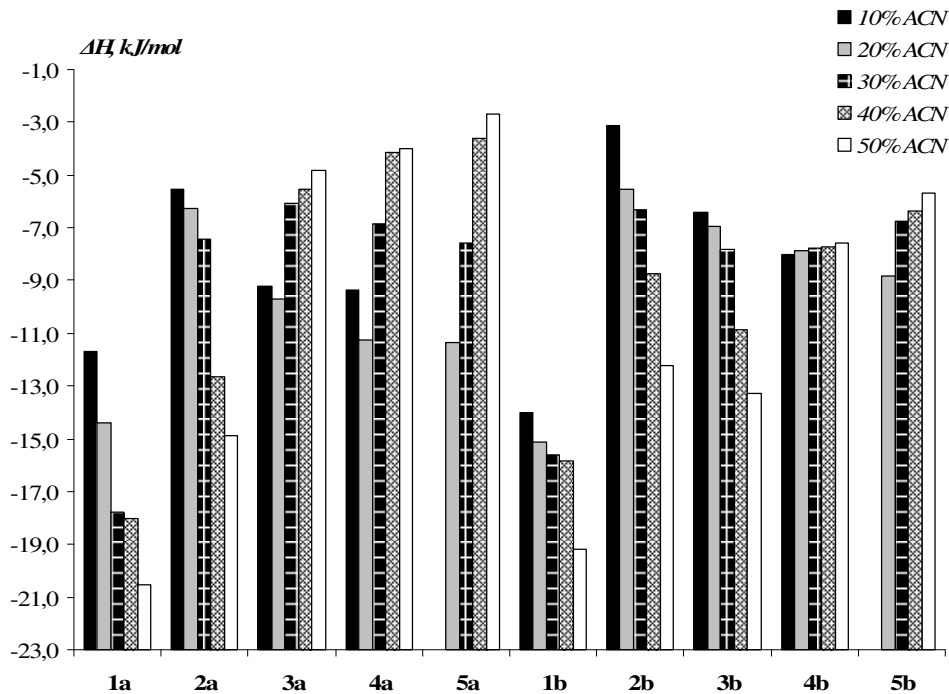
3.15. attēlā parādīta cviterjonu šķidrums **3b** sorbcijas koeficientu atkarība no temperatūras kustīgajā fāzē ar 20% acetnitrila saturu dejonizētā ūdenī.



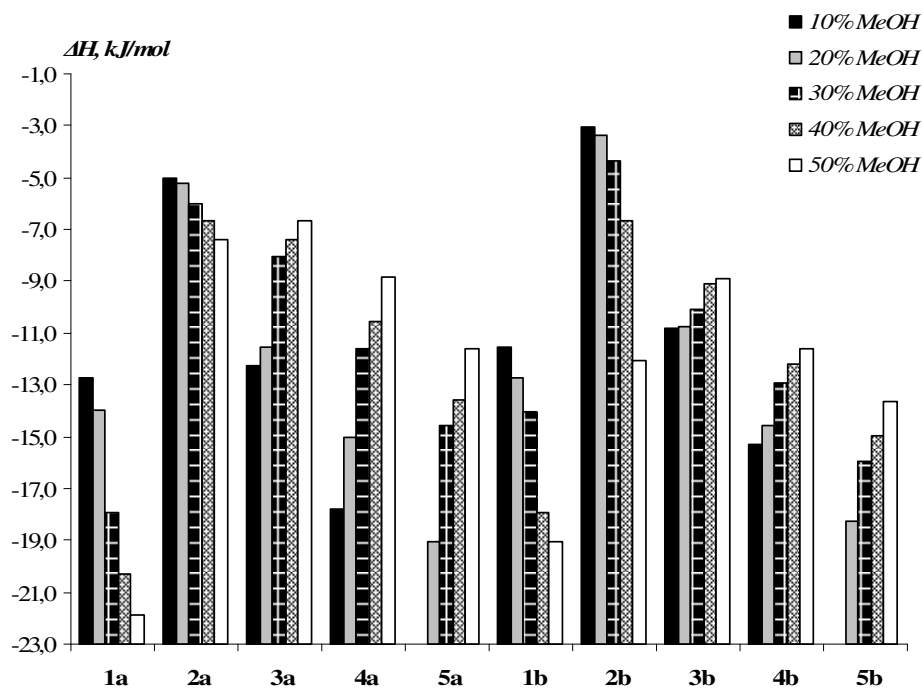
3.15.att. Van't Hofa taisne 3-(2-metil-3-n-heksil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātam (3b) acetonitrila/ūdens 20/80 (v/v) kustīgajā fāzē.

Arī pārējām pētītajām vielām ar atšķirīgiem kustīgās fāzes sastāviem tika iegūtas līdzīgas Van't Hofa taisnes. Slīpuma koeficients izsaka hromatogrāfiskās sorbcijas entalpiju ( $\Delta H$ ), bet brīvais loceklis - hromatogrāfiskās sorbcijas entropijas ( $\Delta S$ ) lielumu individuālajam savienojumam. Jonu šķidrumu termiskā stabilitāte ir vispārzināma [114-117], kas padara tos par ērtiem pētījuma objektiem termodinamisko funkciju noteikšanai. Arī mūsu gadījumā esam novērojuši, ka, gan pieaugot  $-CH_2-$  grupu skaitam alkilaizvietotājā, gan atkarībā no organiskā modifikatora kustīgajā fāzē, analizējamo savienojumu sorbcijas izmaiņas kļūst izteiktākas atkarībā no temperatūras.

3.16. un 3.17. attēlos grafiski parādītas pētīto savienojumu hromatogrāfiskās sorbcijas entalpijas izmaiņas atkarībā no organiskā modifikatora tilpuma daļas kustīgajā fāzē.



3.16.att. Pētāmo CJŠ sorbcijas entalpijas izmaiņas atkarībā no acetonitrila tilpuma daļas (%) kustīgajā fāzē.

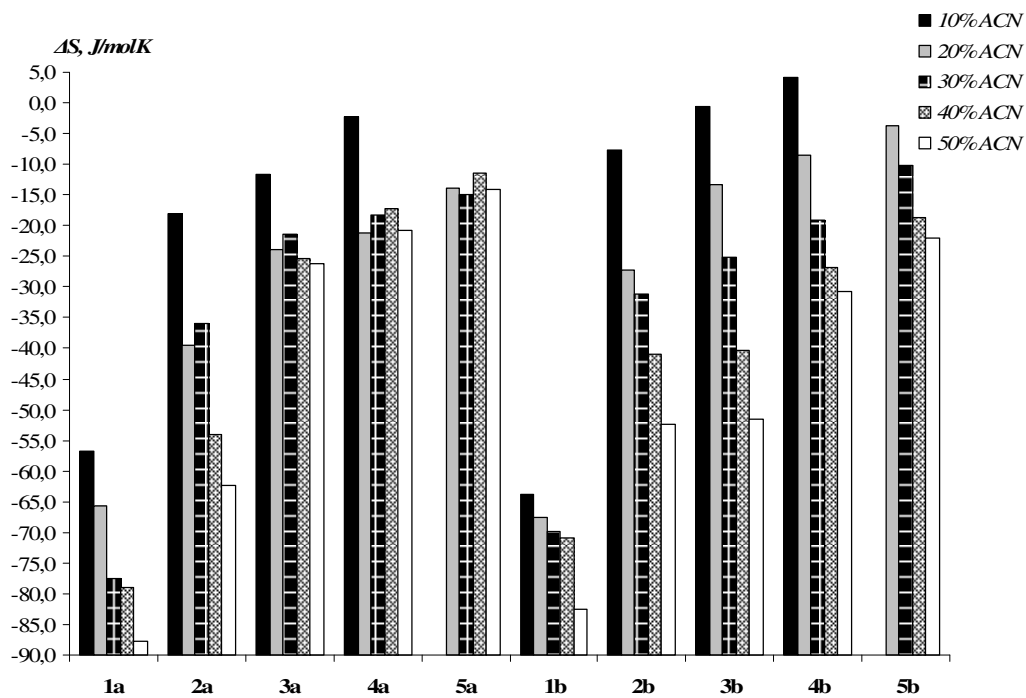


3.17.att. Pētāmo CJŠ sorbcijas entalpijas izmaiņas atkarībā no metanola tilpuma daļas (%) kustīgajā fāzē.

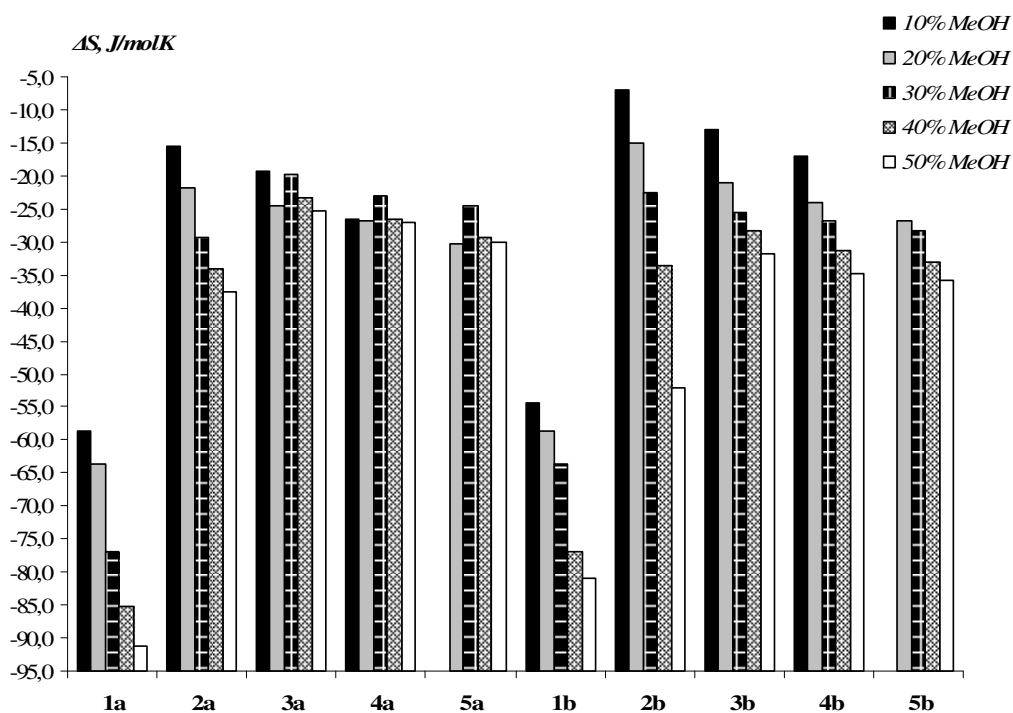
Entalpijas vērtības izsaka mijiedarbību enerģiju ( $kJ/mol$ ) pētītajos sorbcijas apstākļos. Mijiedarbības notiek starp analītu, sorbentu un kustīgo fāzi. Noteikto entalpijas vērtību zīme rāda, ka pētīto savienojumu sorbcijas process eksperimentu apstākļos ir eksotermisks. No attēliem izriet, ka savienojumu **1a**, **2a**, **1b**, **2b** un **3b** sorbcijas entalpijas vērtība pieaug, palielinoties acetoni-trila daudzumam kustīgajā fāzē, savukārt, savienojumu **3a** un **4a** sorbcijas entalpija pieaug līdz kustīgās fāzes sastāvam ar 20 % acetoni-trila, un pēc tam pakāpeniski samazinās. Hidrofobāko savienojumu **4b**, **5a** un **5b** sorbcijas entalpija samazinās, palielinoties acetoni-trila daudzumam kustīgajā fāzē. Izmantojot metanolu, var saska-tīt zināmas līdzības ar tām, kuras novēro acetoni-trila gadījumā, tomēr šoreiz savienojuma **3b** sorbcijas entalpija samazinās, palielinoties metanola daudzumam kustīgajā fāzē. Šie novērojumi, iespējams, saistīti ar mazāk hidro-fobo savienojumu sorbcijas procesā izdalītās enerģijas pieaugumu. Pretējais notiek ar hidro-fobākajiem savienojumiem (kam aizvietotāji ir *heksil-*, *heptil-* un *oktil-*grupas) – tiem sorbcijas procesā izdalītā enerģija samazinās.

Iegūtie rezultāti ļauj izteikt minējumu, ka zemās entalpijas vērtības nosaka dipola-dipola mijiedarbības. Visiem analizētajiem savienojumiem, izņemot **1a** un **1b**, sorbējoties no acetoni-trilu saturošām kustīgajām fāzēm, noteicošās varētu būt dipola-dipola mijiedarbības. Pieaugot šī organiskā modifikatora tilpuma daļām, palielinās savienojumu **2a**, **2b** un **3b** entalpijas vērtības ( $>10kJ/mol$ ), kas varētu norādīt uz dipola-dipola mijiedarbību pastiprināšanos sorbcijas procesā. Metanolu saturošajās kustīgajās fāzēs novērojama cita tendence, kas, galvenokārt, saistīta ar tā protonu donora-akceptorajām mijiedarbībām.

3.18. un 3.19. attēlos grafiski parādītas pētāmo savienojumu sorbcijas entropiju vērtības ar dažādiem organiskā modifikatora daudzumiem kustīgajā fāzē.



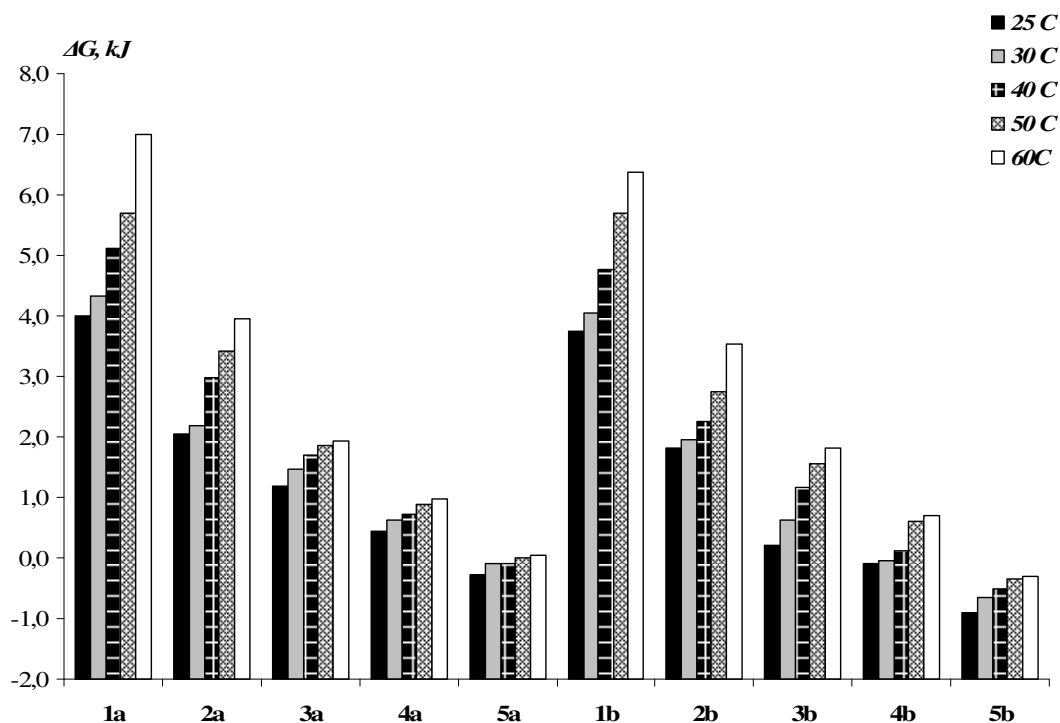
3.18.att. Pētāmo CJŠ sorbcijas entropijas izmaiņas atkarībā no acetonitrila koncentrācijas tilpuma daļas (%) kustīgajā fāzē.



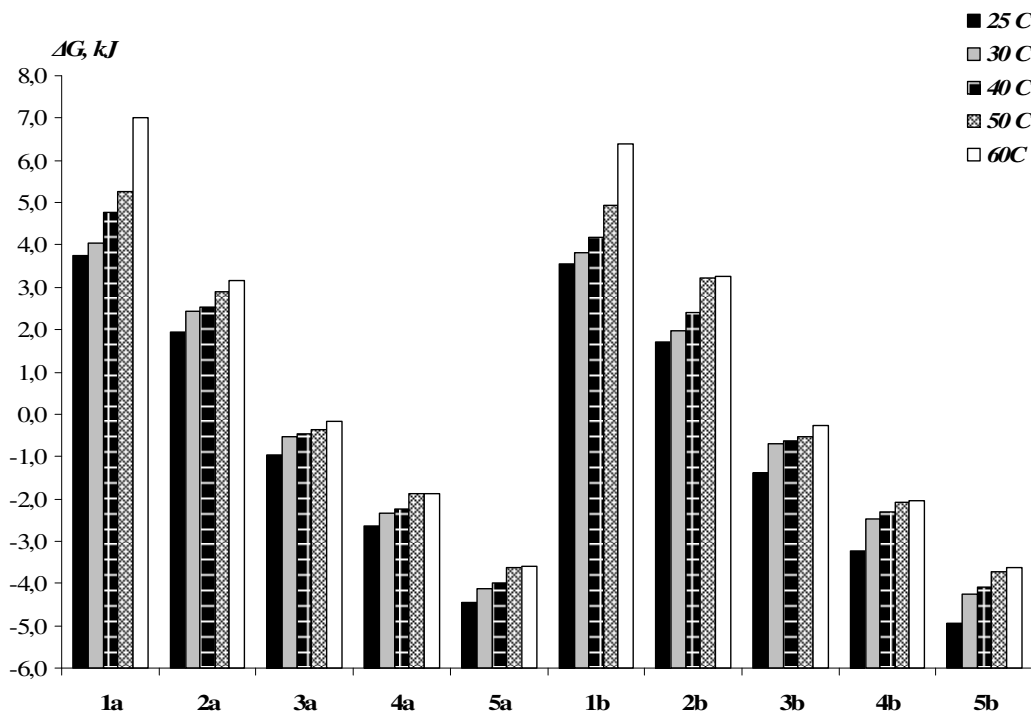
3.19.att. Pētāmo CJŠ sorbcijas entropijas izmaiņas atkarībā no metanola koncentrācijas tilpuma daļas (%) kustīgajā fāzē.

Iegūtās entropiju vērtības norāda uz to, ka sorbcijas procesā visos pētītajos apstākļos notiek nekustīgās fāzes virsmas slāņa sakārtotības pieaugums. Izmantojot par organisko modifikatoru acetonitrilu, novēro, ka lielāku (hidrofobāku) molekulu sorbcijas procesā hromatogrāfiskās sistēmas sakārtotība samazinās (entropijas vērtības kļūst pozitīvākas). Samazinoties acetonitrila un metanola tilpuma daļām kustīgajā fāzē (50%-10%), *a rindas* un *b rindas homologiem* novēro sistēmas sakārtotības pieaugumu (entropijas vērtības kļūst negatīvākas). Gadījumā, kad kā organisko šķīdinātāju kustīgajā fāzē izmanto metanolu, pieaugot CJŠ hidrofobitātei, sorbcijas procesu raksturo lielāks sakārtotības pieaugums.

Noteiktās CJŠ sorbcijas Gibbsa enerģijas izmaiņas atkarībā no temperatūras parādītas 3.20. un 3.21. attēlos.



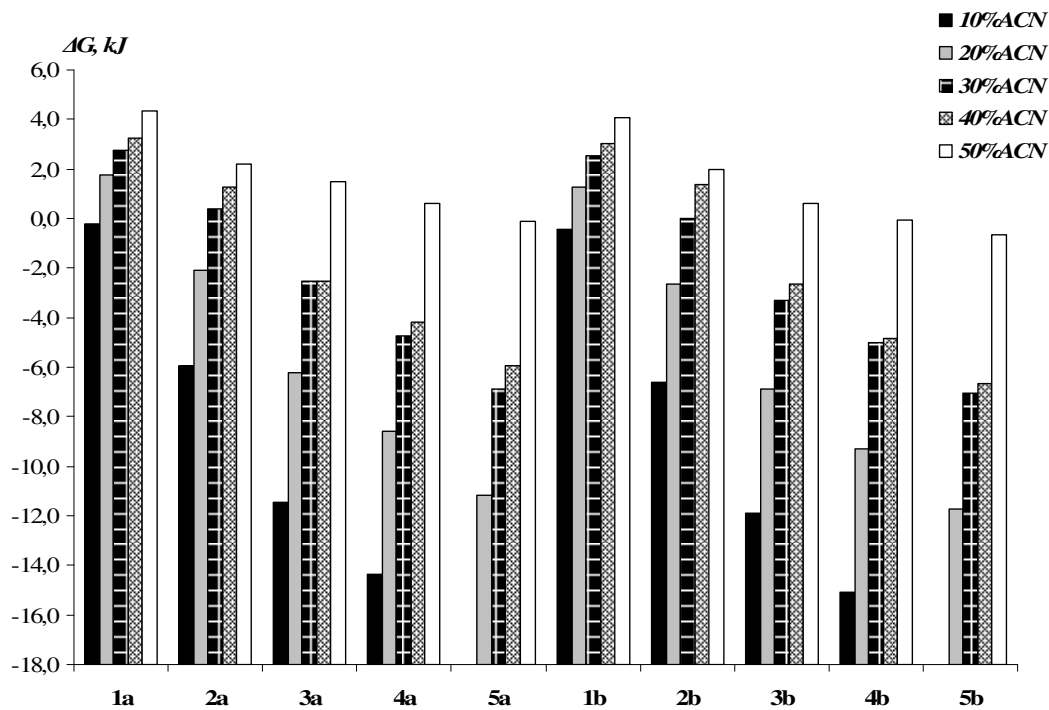
3.20.att. CJŠ sorbcijas Gibbsa enerģijas izmaiņas atkarībā no temperatūras 50 % metanola.



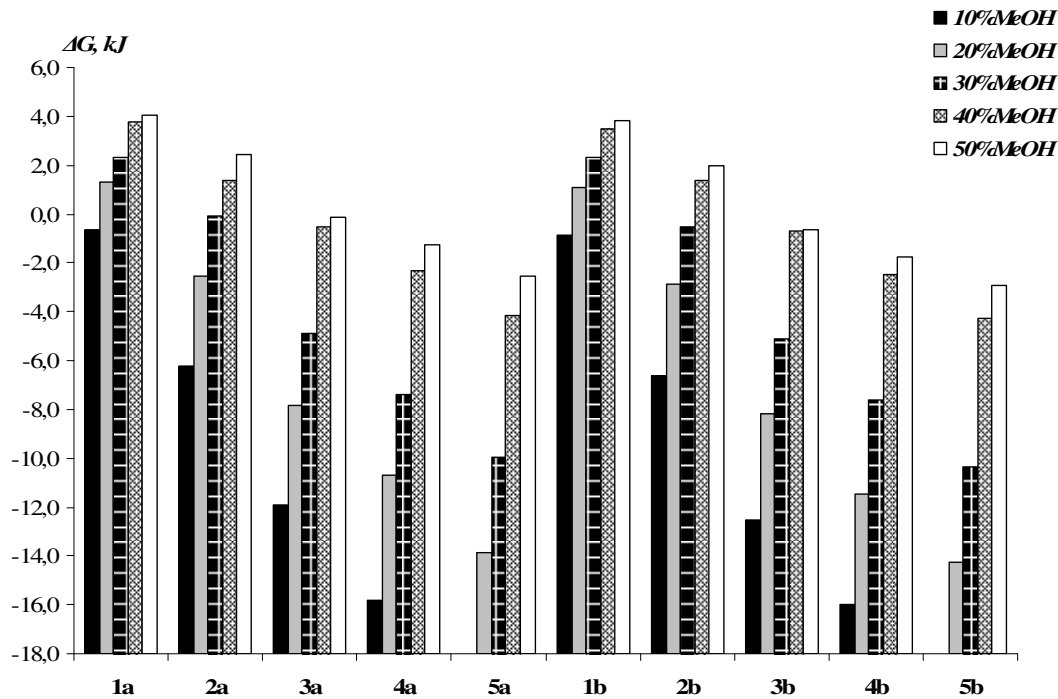
3.21.att. CJŠ sorbcijas Gibbsa enerģijas izmaiņas atkarībā no temperatūras 50 % acetoniātrila.

Gibsa enerģijas vērtības raksturo sorbcijas procesa patvaļīgumu. Šajā gadījumā novēro, ka sorbcijas Gibbsa enerģija pieaug, palielinoties temperatūrai, un samazinās, pieaugot  $-CH_2-$  grupu skaitam alkilaizvietotājos. Tātad pieaugot  $-CH_2-$  grupu skaitam, sorbcijas process kļūst patvaļīgāks, savukārt, pieaugot temperatūrai – nepatvaļīgāks. Šāda likumsakarība novērojama abu rindu homologiem. Gadījumā, kad kustīgajā fāzē lieto acetoniātrilu, sorbcijas Gibbsa enerģiju samazinājums atkarībā no pētāmo savienojumu hidrofobitātes ir izteiktāks, nekā metanola gadījumā. Tas varētu liecināt, ka CJŠ sorbcijas procesā sorbcijas Gibbsa enerģiju izmaiņas lielākā mērā ietekmē dipola-dipola mijiedarbības ( $\mu_{ACN} > \mu_{MeOH}$ ).

3.22. un 3.23. attēlos grafiski parādīta Gibbsa enerģijas atkarība no organiskā modifikatora daudzuma kustīgajā fāzē.



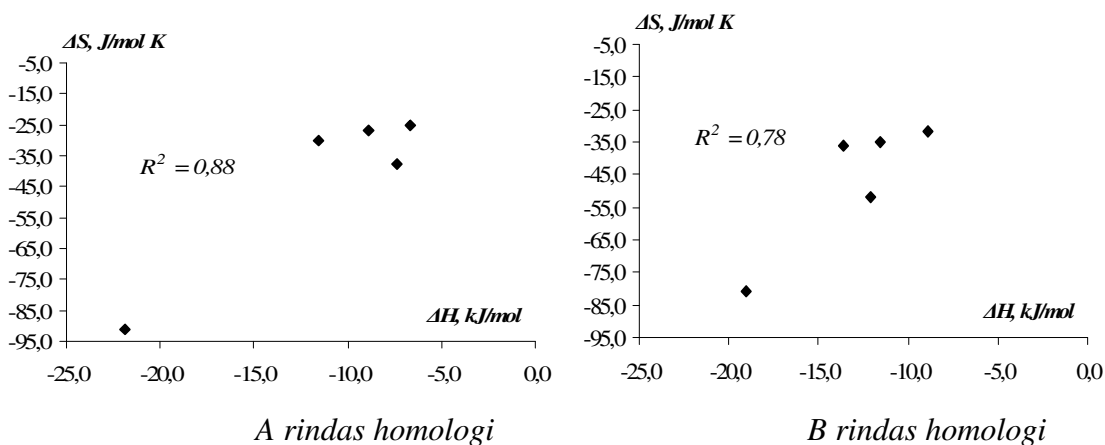
3.22.att. CJŠ sorbcijas Gibbsa enerģijas izmaiņas atkarībā no acetonitrila tilpuma daļas (%) kustīgajā fāzē 30 °C.



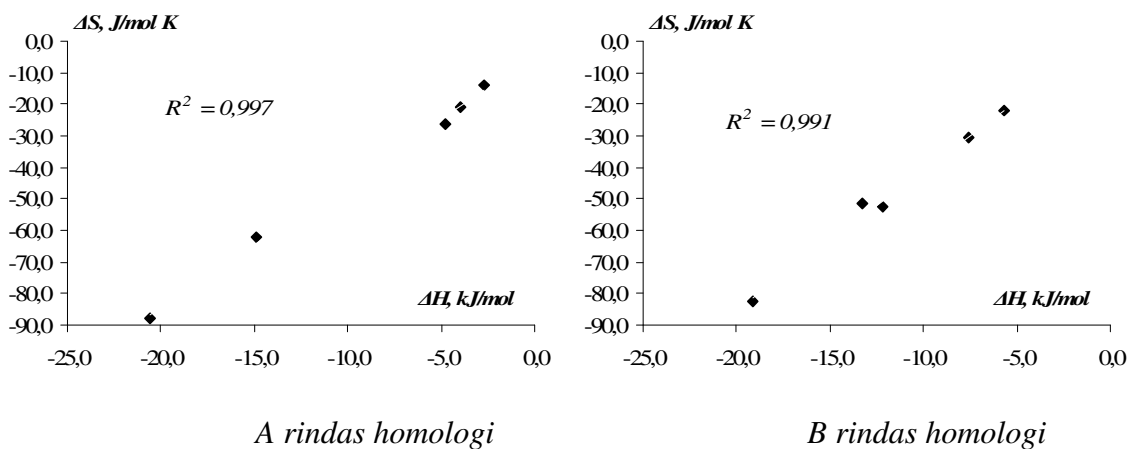
3.23.att. CJŠ sorbcijas Gibbsa enerģijas izmaiņas atkarībā no acetonitrila tilpuma daļas (%) kustīgajā fāzē 30 °C.

3.22. un 3.23. attēli rāda, ka sorbcijas process pētītajiem savienojumiem kļūst patvaļīgāks, samazinoties organiskā modifikatora tilpuma daļai kustīgajā fāzē. Turklāt homologu rindā, palielinoties alkilgrupas lielumam, Gibbsa enerģijas kļūst negatīvākas (sorbcijas process norisinās patvaļīgāk) līdz ar zemākām organisko modifikatoru koncentrācijām. Vienlaikus zemāku modifikatora koncentrāciju (10-20%) gadījumā Gibbsa enerģijas maiņa notiek straujāk, pieaugot  $-CH_2-$  grupu skaitam aizvietotājos homologu rindā, nekā augstāku (40-50%).

3.24. un 3.25. attēlos parādīta abu homologu rindu savienojumu sorbcijas entalpijas un entropijas korelatīvā atkarība.



3.24.att. CJŠ sorbcijas entalpijas un entropijas homologu korelatīvā atkarība 50 % metanola kustīgajā fāzē.



3.25.att. CJŠ sorbcijas entalpijas un entropijas homologu korelatīvā atkarība 50 % acetnitrila kustīgajā fāzē.

Minēto korelāciju esamība varētu norādīt uz līdzīgas uzbūves sorbāta-sorbenta asociātu veidošanos pētītajiem homologiem, kas ir izteiktāka par kustīgo fāzi izmantojot acetonitrila, nekā metanola ūdens šķīdumus. Līdzīgi secinājumi par sorbāta-sorbenta asociātiem izteikti darbā [118].

Korelācija samazinās, pieaugot organiskā modifikatora tilpuma daļām kustīgajā fāzē. To atspoguļo 3.8. tabula.

3.8. tabula

**Analizējamo savienojumu 1a-5a un 1b-5b korelācijas koeficienti atkarībā no organiskā modifikatora un tā daudzuma kustīgajā fāzē**

Tilpuma daļas (%) kustīgajā fāzē	Korelācijas koeficienti	
	<i>Acetonitrils</i>	<i>Metanols</i>
<b>10%</b>	0,54	0,13
<b>20%</b>	0,40	0,10
<b>30%</b>	0,88	0,34
<b>40%</b>	0,97	0,64
<b>50%</b>	0,98	0,84

Novēro šo koeficientu vērtību samazinājumu arī atkarībā no alkilaizvietotāja - jo hidrofobāka molekula, jo savstarpējā korelācija mazāka. Tas, iespējams, izskaidrojams ar pieņēmumu, ka vienas homologu rindas savienojumu asociāti ir atšķirīgi no otras rindas veidotajiem.

### 3.5. *3-(3-n-Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* izdalīšana gradienta apstākļos

Kvalitatīvai un kvantitatīvai *3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* noteikšanai sintēzes maisījumos un tīrības pārbaudei perspektīva atdalīšanas metode ir ar kustīgās fāzes gradienta izmantošanu, kas ļauj vienlaikus atdalīt komponentus plašā ( $1 < k < 20$ ) sorbcijas koeficientu vērtību diapazonā.

Kā jau tika minēts 3.1. nodaļā aprakstot *3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* sorbciju, polārāko savienojumu **1a** un **2a** sorbcijai nepieciešama kustīgā fāze ar mazu organiskā šķīdinātāja daudzumu (līdz 5%), savukārt, šādos apstākļos hidrofobākie savienojumi **3a**, **4a** un **5a** eluējas ļoti vēlu vai neeluējas vispār. Līdz ar to bija jāpiemeklē optimāli hromatogrāfiskie apstākļi stipri hidrofilo un stipri hidrofobo savienojumu izdalīšanai. 3.9. tabulā apkopoti rezultāti pakāpeniskai hromatogrāfisko apstākļu izveidei optimālai CJŠ sadalīšanai vienas analīzes ietvaros.

**Analizējamo cviterjonu šķidrumu izdalīšanas laiku, asimetrijas faktoru, teorētisko šķīvju skaita un izšķiršanas vērtības dažādos AEŠH apstākļos**

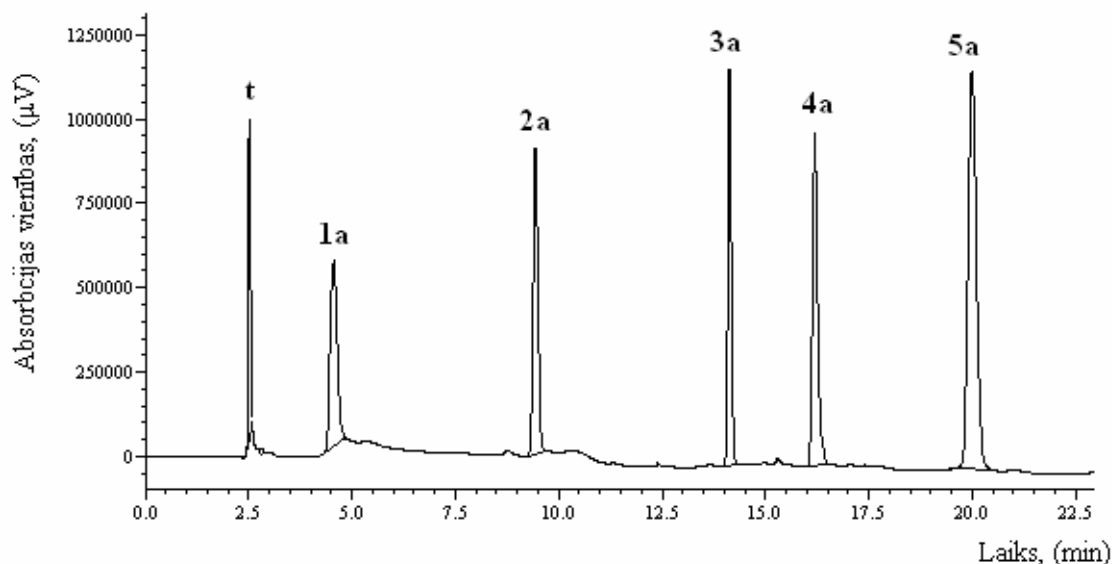
Nr	Apstākļi	Sav.	$t_R$	$T_{asim}$	$R_s$	$N \cdot 10^{-4}$	
1.	Kustīgā fāze - 60/40 v/v H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH (izokrātiski); Kolonna - <i>Kromasil C18</i> 4,6x150 mm, $d_p^* = 5 \mu\text{m}$ ; Plūsmas ātrums - 1,0 ml/min.	Vielu izdalīšana netika sasniegta					
2.	Kustīgā fāze - 94/6 v/v H <sub>2</sub> O / CH <sub>3</sub> OH (izokrātiski); Kolonna - <i>Kromasil C18</i> 4,6x150 mm, $d_p = 5 \mu\text{m}$ ; Plūsmas ātrums – 0,5ml/min.	<b>1a</b> <b>2a</b> <b>3a</b> <b>4a</b> <b>5a</b>	2,20 4,31	1,45 1,38	0,70 2,66	0,35 0,49	
3.	Kustīgā fāze - 95/5 v/v 40 mM fosfātbufferšķīdums pH 4,0 / CH <sub>3</sub> CN (10 min. lineārs gradients no 95-50 % buferšķīduma); Kolonna - <i>Kromasil C18</i> 4,6x150 mm, $d_p = 5 \mu\text{m}$ ; Plūsmas ātrums – 0,5ml/min.	<b>1a</b> <b>2a</b> <b>3a</b> <b>4a</b> <b>5a</b>	2,14 4,17 6,14	- 1,20 1,59	- 67,2 28,9	- 7,33 22,6	
4.	Laiks 0-3 min 3-7 min 7-20 min 20-22 min 22-25 min Kolonna - <i>Kromasil C18</i> 4,6x150 mm, $d_p = 5 \mu\text{m}$	40 mM fosfāt- biferšķīdums 95 95-50 50 95 95 CH <sub>3</sub> CN, % 5 5-50 50 5 5 Plūsmas ātrums 0,5 ml/min	<b>1a</b> <b>2a</b> <b>3a</b> <b>4a</b> <b>5a</b>	2,55 7,13 15,01 16,81 17,14	1,32 1,06 1,54 1,40 2,23	0,89 22,3 14,1 2,80 3,40	0,27 0,67 16,4 13,4 16,2
5.	Laiks 0-2,5 min 2,5-9 min 9-15 min 15-20 min 20-25 min Kolonna - <i>Symmetry Shield RP-18</i> 4,6x250 mm, $d_p = 5 \mu\text{m}$	40 mM fosfāt- biferšķīdums 97 97-50 50 97 97 CH <sub>3</sub> OH, % 3 3-50 50 3 3 Plūsmas ātrums 1,0 ml/min	<b>1a</b> <b>2a</b> <b>3a</b> <b>4a</b> <b>5a</b>	2,62 9,01 13,99 16,06 19,63	1,40 1,10 1,55 1,25 1,54	1,09 26,70 19,36 10,56 12,13	0,69 1,04 11,9 7,80 4,75

$d_p^*$  - sorbenta daļiņu diametrs.

Izokrātiskos AEŠH apstākļos analizēto savienojumu sorbciju izsaka ar sorbcijas koeficientu vērtībām, bet gradienta apstākļos analītu sorbcijas rādītāju izsaka ar izdalīšanas laiku  $t_R$ . Analizējamā savienojuma izdalīšanas laikam  $t_R$  jābūt lielākam kā nesorbējošajam savienojumam ( $t_R > t_0$ ). Jo šo savienojumu  $t_R$  vērtības būs tuvākas, jo mazāka iespēja pavērsies sorbcijai izvēlētajos apstākļos. Lielākas  $t_R$

vērtības novērojamas hidrofobākajiem savienojumiem **3a**, **4a** un **5a**. Hidrofīlākais savienojums **1a** gandrīz visos hromatogrāfiskos apstākļos eluējas līdz ar „t<sub>0</sub>”.

Tik plašas hidrofobitātes komponentu izdalīšana izokrātiskos apstākļos nav efektīva. Izmainot kustīgās fāzes sastāvu, dejonizēta ūdens vietā izmantojot buferšķīdumu un izvēloties kustīgās fāzes gradienta apstākļus, tika panākta sekmīgāka vielu izdalīšanās. Optimizējot laiku un kustīgās fāzes sastāva attiecības gradienta režīmā, tika panākta visu piecu savienojumu izdalīšana vienas analīzes ietvaros. Tomēr polārākais savienojums **1a** izdalījās „t<sub>0</sub>” tuvumā. Nomainot nekustīgo fāzi, no *C 18* uz *RP 18*, kā arī izvēloties garāku kolonnu (no 150 mm uz 250 mm), ievērojami tika palielināta savienojumu **1a** un **2a** sorbcija. Lai arī acetonitrilam (3.9. tabula, apstākļi Nr4), salīdzinājumā ar gala metodē izvēlēto metanolu, piemīt zemāks UV caurlaidības sliekšnis, kā arī tā klātbūtne kustīgajā fāzē samazina viskozitāti un līdz ar to sistēmas kopējo spiedienu, tomēr šis organiskais modifikators izteikti paātrina pētīto savienojumu izdalīšanos.



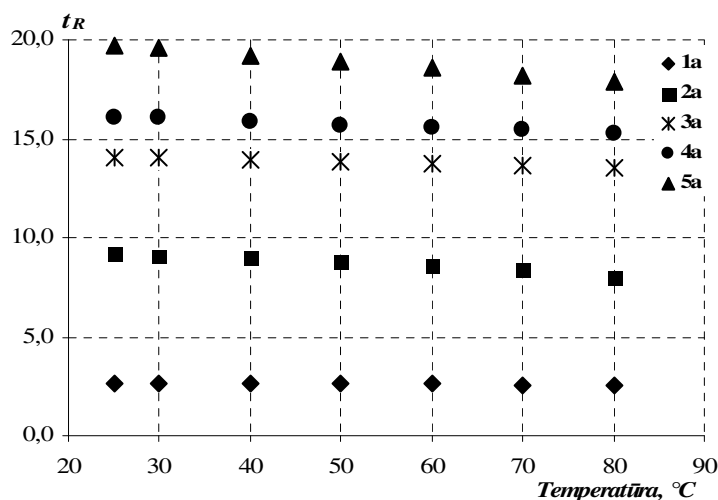
3.26.att. *3-(3-n-Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* maisījuma **1a-5a** hromatogramma. CH<sub>3</sub>OH/40 mM buferšķīdums, pH 7,5 gradients (3.9. tabula Nr5); 210 nm. Kolonna Symmetry Shield RP-18 4,6x250 mm.

3.26. attēlā redzama cviterjonu šķīdumu maisījumu hromatogramma, kas iegūta 3.9. tabulā aprakstītajos apstākļos. Pirmā josla atbilst nesorbējošās vielas izdalīšanas laikam. Pārējo vielu izdalīšanās noris atbilstoši to hidrofobitātes pieaugumam.

Pēc optimālāko apstākļu piemeklēšanas cviterjonu šķidrumu hromatogrāfiskām analīzēm tika novērtēta metodes drošība, mainot divus būtisku parametrus – hromatogrāfiskās kolonnas temperatūru un kustīgās fāzes buferšķīduma pH (3.9. tabulā Nr5 aprakstītajos apstākļos).

Galvenie parametri, kurus ietekmē šādas temperatūras izmaiņas, ir izdalīšanas laiks ( $t_R$ ) (3.27. attēls), izšķiršana ( $R_s$ ), asimetrijas faktors ( $T_{asim}$ ) un teorētisko šķīvju skaits ( $N$ ) (3.10. tabula). Pieaugot temperatūrai,  $t_R$  vērtības bieži vien samazinās, savukārt, kolonnas efektivitāte parasti palielinās, kas izskaidrojams ar kustīgās fāzes viskozitātes un sistēmas spiediena samazināšanos.

Maksimālā relatīvā kļūda (%) izdalīšanas laikiem nepārsniedz 0,2 %. 3.26. attēls ataino analizējamo savienojumu izdalīšanas laiku  $t_R$  atkarību no kolonnas temperatūras, kas rāda, ka analizēto CJŠ  $t_R$  vērtības samazinās, pieaugot temperatūrai. Temperatūras maiņa ietekmē savienojumu **2a** un **5a** sorbciju lielākā mērā nekā **1a**, **3a** un **4a**.



3.27.att. 3-(3-*n*-Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu izdalīšanas laiku ( $t_R$ ) atkarība no kolonnas temperatūras (3.9. tabulas Nr5 apstākļos).

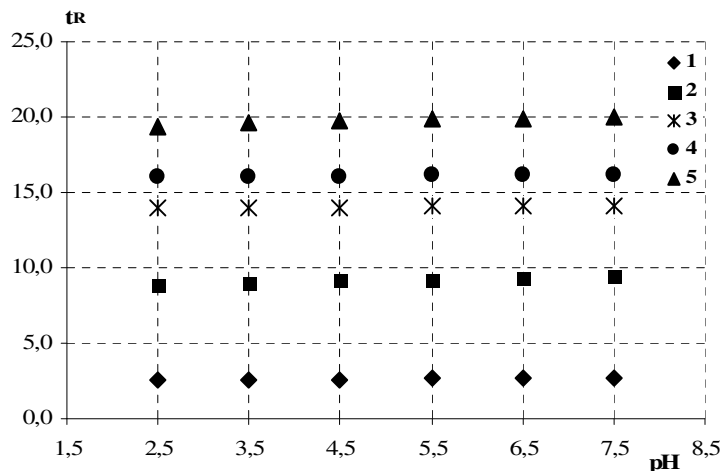
Palielinoties temperatūrai, kolonnas efektivitāte palielinās attiecībā pret visiem analizējamiem savienojumiem (3.10. tabula).

Analizēto cviterjonu šķidrums asimetrijas faktoru, teorētisko šķīvju skaita un izšķiršanas vērtības atkarībā no hromatogrāfiskās kolonnas temperatūras

Savienojums	Temperatūra ( °C)						
	25	30	40	50	60	70	80
<i>Asimetrijas faktori, <math>T_{asim}</math></i>							
<b>1a</b>	1,40	1,47	1,45	1,42	1,35	1,35	1,34
<b>2a</b>	1,10	1,13	1,14	1,16	1,14	1,13	1,14
<b>3a</b>	1,55	1,29	1,38	1,15	1,56	1,61	1,64
<b>4a</b>	1,25	0,80	0,78	1,08	0,79	1,18	1,14
<b>5a</b>	1,54	1,06	1,19	1,20	1,19	1,27	1,48
<i>Teorētisko šķīvju skaits, <math>N \cdot 10^{-4}</math></i>							
<b>1a</b>	0,69	0,69	0,73	0,81	0,79	0,79	0,84
<b>2a</b>	1,04	1,39	1,19	1,07	0,89	0,83	0,84
<b>3a</b>	11,9	11,9	13,3	15,4	18,3	19,6	20,5
<b>4a</b>	7,80	10,3	12,6	16,1	15,9	18,6	19,1
<b>5a</b>	4,75	4,83	5,78	6,71	7,65	7,36	8,69
<i>Izšķiršana, <math>R_s</math></i>							
<b><math>t_0/1a</math></b>	1,09	1,19	1,17	1,19	1,12	1,11	1,11
<b>1a/2a</b>	26,70	29,7	28,2	27,3	25,1	23,9	23,7
<b>2a/3a</b>	19,36	20,9	20,7	20,9	21,0	21,4	23,4
<b>3a/4a</b>	10,56	11,3	12,0	12,9	13,1	13,5	13,6
<b>4a/5a</b>	12,13	12,8	13,5	14,1	13,9	13,4	13,5

Savukārt asimetrijas faktoru vērtības ir mainīgas – vielas **2a**  $T_{asim}$  vērtības mainās vien dažu procentu robežās. Savienojumam **1a**, temperatūrai pieaugot,  $T_{asim}$  vērtība samazinās (tuvinās ieteicamajam  $T_{asim}=1,0$ ), pretēji savienojumam **5a**, kuram asimetrija palielinās (attālinās no ieteicamā  $T_{asim}=1,0$ ). Tā kā izšķiršana starp hromatogrammā blakus esošo analizējamo savienojumu joslām ir atkarīga no izdalīšanas laiku starpības,  $R_s$  maiņa ir saistīta ar  $t_R$  lielumiem.

Kustīgās fāzes buferšķīduma pH vērtības kaut nedaudz, tomēr ietekmē analizējamo savienojumu sorbciju parametrus. Kā redzams 3.28. attēlā, cviterjonu šķidrums dažādos buferšķīduma pH apstākļos izturas kā izteikti neitrāli savienojumi –  $t_R$  vērtību izmaiņas ir niecīgas. Vienīgi savienojumiem **2a** un **5a** novēro nelielu izdalīšanas laiku pieaugumu līdz ar pH maiņu. Maksimālā relatīvā kļūda (%) izdalīšanas laikiem nepārsniedz 0,4 %.



3.28.att. 3-(3-*n*-Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu izdalīšanas laiku ( $t_R$ ) mērījumi, lietojot dažādu kustīgās fāzes buferšķīdumu pH (3.9. tabulas Nr5 apstākļos).

Palielinoties fosfāta buferšķīduma pH vērtībām kustīgajā fāzē (3.11. tabula), kolonnas efektivitāte visvairāk palielinās savienojumam **2a**. Savienojumu **3a**, **4a** un **5a** teorētisko šķītvju skaita vērtības ir gandrīz nemainīgas. Vispolārākajam savienojumam **1a** arī pieaug kolonnas efektivitāte, pieaugot pH vērtībām līdz pH 4,5, bet pēc pH 4,5 atkal samazinās.

Analizējamo cviterjonu, asimetrijas faktoru, teorētisko šķīvju skaita un izšķiršanas vērtības atkarībā no kustīgās fāzes buferšķīduma pH

Savienojums	Fosfātbufferšķīduma pH					
	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
<i>Asimetrijas faktori, <math>T_{asim}</math></i>						
<b>1a</b>	1,93	1,40	1,20	0,99	1,31	1,11
<b>2a</b>	1,14	1,10	1,15	1,16	1,17	1,19
<b>3a</b>	1,22	1,55	1,18	1,18	1,18	1,18
<b>4a</b>	1,13	1,25	1,13	1,15	1,24	1,31
<b>5a</b>	1,15	1,54	1,15	1,16	1,16	1,16
<i>Teorētisko šķīvju skaits, <math>N \cdot 10^{-4}</math></i>						
<b>1a</b>	0,29	0,69	0,75	0,47	0,57	0,32
<b>2a</b>	0,99	1,04	1,83	2,36	2,58	3,21
<b>3a</b>	13,6	13,4	13,3	12,9	13,4	13,5
<b>4a</b>	9,63	9,50	9,33	9,38	8,95	8,96
<b>5a</b>	4,98	4,95	4,98	4,83	4,82	4,71
<i>Izšķiršana, <math>R_s</math></i>						
<b><math>t_0/1a</math></b>	1,09	1,09	1,45	1,85	4,51	9,7
<b>1a/2a</b>	22,8	26,7	29,3	3255,	31,7	18,4
<b>2a/3a</b>	19,9	20,0	22,7	24,0	24,5	25,8
<b>3a/4a</b>	11,5	11,4	11,3	11,4	11,3	11,2
<b>4a/5a</b>	12,7	12,8	12,9	12,9	12,9	13,0

Savukārt asimetrijas faktora vērtības ir diezgan mainīgas, un lielas likumsakarības starp savienojumiem un kustīgās fāzes pH vērtībām nav novērojamas.

Uzskatāmi cviterjonu šķīdumu izdalīšanos pie pH vērtību maiņām atspoguļo komponentu  $R_s$  lielumi - pieaugot pH vērtībām (>4,5) kustīgajā fāzē, izšķiršana starp vispolārāko savienojumu **1a** un sistēmas „ $t_0$ ” palielinājās. Lai arī cviterjonu šķīdumu stabilitāte nav atkarīga no pH, pie augstākām pH vērtībām polārākie no tiem (**1a** un **2a**) sāk izdalīties vēlāk. Šis apstāklis atrisina dažādas hidrofobitātes CJŠ savienojumu atdalīšanas problēmu.

### 3.6. Sorbenta ietekme uz CJŠ sorbciju AEŠH apstākļos

Ievērojot bieži sastopamās apgrieztās fāzes sorbentu īpašību atšķirības, sorbcijas likumības tika pārbaudītas arī, izmantojot virkni citu sorbentu – *Aluspher 100 RP Select B*, *Purospher RP 18e*, *LiChrospher 100 RP 18e* un *LiChrospher 60 RP Select B*.

3.12. tabulā apkopotas pētīto CJŠ *lgk* vērtības, kuras iegūtas, izmantojot *Purospher RP 18e* sorbentu, mainot organiskā modifikatora (MeOH un ACN) tilpuma daļas kustīgajā fāzē.

3.12. tabula

Vielu **1a–5a**, **1b–5b** sorbcijas koeficientu *lgk* vērtību atkarība no organisko modifikatoru satura kustīgajā fāzē, kā sorbentu izmantojot *Purospher RP 18e*

<i>Purospher RP 18e</i>										
Φ, % Vielas	MeOH					ACN				
	10	20	30	40	50	5	10	20	30	40
<b>1a</b>	-1,82	-1,87	-1,93	-2,00	-2,09	-2,10	-2,38	-4,57	-4,55	-
<b>2a</b>	0,56	-0,25	-0,76	-1,02	-1,44	0,86	0,03	-1,24	-2,61	-4,55
<b>3a</b>	3,06	1,96	1,09	0,42	-0,20	3,44	2,40	0,73	-0,56	-1,51
<b>4a</b>	4,38	3,17	2,15	1,30	0,52	-	3,63	1,73	0,23	-0,97
<b>5a</b>	-	4,38	3,22	2,20	1,24	-	-	2,73	0,96	-0,36
<b>1b</b>	-1,64	-1,68	-1,73	-1,85	-1,92	-1,75	-2,27	-3,48	-4,55	-4,55
<b>2b</b>	0,87	0,02	-0,72	-0,96	-1,31	1,30	0,40	-0,84	-1,99	-2,36
<b>3b</b>	3,37	2,27	1,14	0,49	-0,16	3,88	2,78	1,04	-0,31	-0,94
<b>4b</b>	4,69	3,43	2,19	1,36	0,55	-	4,01	2,03	0,43	-0,56
<b>5b</b>	-	4,63	3,31	2,29	1,29	-	-	3,06	1,21	-0,07

CJŠ sorbcijas mērījumi uz šī sorbenta rāda, ka *lgk* vērtības mainās atbilstoši to hidrofobitātes pieaugumam. Vielu **1b–5b** izdalīšanās metanolu saturošās kustīgajās fāzēs ir visai līdzīga **1a–5a** izdalīšanās ainai, tomēr, tā kā *b* homologu rindas savienojumi satur *metil-* aizvietotāju C<sub>2</sub> vietā imidazola gredzenā, to sorbcijas koeficientu vērtības ir lielākas. Acetonitrila gadījumā savienojumu izdalīšanās secība kopumā mainās līdz ar –CH<sub>2</sub>– grupu skaita pieaugumu alkilaizvietotājā pie N<sub>3</sub> atoma CJŠ, tomēr tikai pie ACN satura 20-30% tiek sasniegta pilnīga visu savienojumu

atdalīšana. Tas skaidrojams ar iespējamajām dipola-dipola mijiedarbībām starp kustīgo un nekustīgo fāzi, kuras zemās ACN koncentrācijās ir pārāk vājas, lai panāktu vielu sadalīšanu.

Izmantojot sorbentu *LiChrospher 100 RP 18e*, iegūtie dati apkopoti 3.13. tabulā. Arī šajā eksperimentu sērijā pētītie savienojumi izdalās hidrofobitātes pieauguma secībā gan MeOH, gan ACN gadījumā. Palielinot organiskā modifikatora saturu kustīgajā fāzē, savienojumu *lgk* vērtības samazinās, izņemot vielas **1a** un **1b**, kuru *lgk* vērtības pieaug. Tā kā MeOH ir šķīdinātājs ar protonu donorajām īpašībām, tas var veidot ūdeņraža saiti ar sulfonāta grupu. Palielinot MeOH daudzumu kustīgajā fāzē, palielinās savienojumu solvatācijas pakāpe un analizējamo savienojumu izdalīšanās laiki.

3.13. tabula

**Vielu 1a–5a, 1b–5b sorbcijas koeficientu *lgk* vērtību atkarība no organisko modifikatoru satura kustīgajā fāzē, kā sorbentu izmantojot *LiChrospher 100 RP 18 e***

<i>LiChrospher 100 RP 18 e</i>										
Φ, % Vielas	MeOH					ACN				
	10	20	30	40	50	5	10	20	30	40
<b>1a</b>	-1,27	-1,22	-1,21	-1,06	-0,92	-1,06	-1,17	-1,20	-1,31	-1,39
<b>2a</b>	0,88	0,07	-0,37	-0,57	-0,64	1,20	0,44	-0,39	-0,86	-1,03
<b>3a</b>	3,29	2,13	1,30	0,70	0,24	3,72	2,69	1,13	0,07	-0,44
<b>4a</b>	4,59	3,31	2,34	1,54	0,87	-	3,93	2,09	0,71	-0,08
<b>5a</b>	-	4,49	3,40	2,43	1,57	-	-	3,09	1,42	0,37
<b>1b</b>	-1,19	-1,18	-1,17	-1,06	-0,92	-0,91	-1,06	-1,16	-1,27	-1,44
<b>2b</b>	1,19	0,22	-0,30	-0,46	-0,62	1,24	0,76	-0,18	-0,75	-1,00
<b>3b</b>	3,63	2,32	1,42	0,85	0,27	3,88	3,06	1,44	0,27	-1,03
<b>4b</b>	4,90	3,49	2,45	1,69	0,90	-	4,30	2,42	0,94	-0,44
<b>5b</b>	-	4,66	3,53	2,58	1,61	-	-	3,45	1,68	-0,08

Veicot pētījumus ar *LiChrospher 60 RP 18 Select B* sorbentu, iegūtie rezultāti (3.14. tabula) parāda līdzīgas tendences, kā izmantojot *LiChrospher 100 RP 18e*, jo **1a** un **1b** savienojumu *lgk* vērtības arī pieaug, palielinot MeOH saturu kustīgajā fāzē.

Vielu 1a–5a, 1b–5b sorbcijas koeficientu  $lgk$  vērtību atkarība no organisko modifikatoru satura kustīgajā fāzē, kā sorbentu izmantojot *LiChrospher 60 RP 18 Select B*

<i>LiChrospher 60 RP 18 Select B</i>										
$\Phi$ , % Vielas	MeOH					ACN				
	10	20	30	40	50	5	10	20	30	40
1a	-1,42	-1,35	-1,15	-1,11	-1,10	-1,36	-1,39	-1,45	-1,50	-1,53
2a	0,80	0,11	-0,30	-0,50	-0,67	1,09	0,36	-0,46	-0,90	-1,17
3a	3,00	2,04	1,31	0,72	0,22	3,43	2,49	1,06	0,06	-0,52
4a	4,23	3,14	2,26	1,50	0,81		3,65	1,95	0,67	-0,16
5a	4,85	4,11	3,24	2,31	1,45		4,11	2,85	1,30	0,23
1b	-1,42	-1,22	-1,11	-1,07	-1,06	-1,00	-1,17	-1,45	-1,50	-1,53
2b	1,12	0,25	0,01	-0,46	-0,64	1,47	0,76	-0,22	-0,78	-1,09
3b	3,47	2,20	1,72	0,78	0,25	3,84	2,88	1,34	0,25	-0,39
4b	4,54	3,30	2,61	1,55	0,84		4,01	2,23	0,86	-0,04
5b	5,15	4,40	3,50	2,37	1,48		5,16	3,15	1,52	0,40

Atšķirīgākus rezultātus iegūst, izmantojot sorbentu *Aluspher RP Select B* (3.15. tabula). Vielu sorbcija notiek hidrofobitātes pieaugšanas secībā. Sorbents *Aluspher RP Select B*, saskaņā ar literatūras [83,84] ziņām, ir viens no hidrofilākajiem sorbentiem, salīdzinot ar iepriekš aprakstītajiem, jo tas veidots no alumīnija oksīda daļiņām, kuras sakausētas ar polibutadiēnu. Šī sorbenta īpašības izpaužas kā savienojumu  $lgk$  vērtību palielināšanās, pieaugot organiskā modifikatora daudzumam kustīgajā fāzē vielām **1a**, **1b** ar MeOH un vielām **1a**, **2a**, **1b** un **2b** ar ACN kā kustīgo fāzi. Iespējams, ka  $lgk$  vērtības nosaka MeOH proton-donorās īpašības, kuras, pieaugot MeOH koncentrācijai, gūst pārsvaru pār dipolu-dipolu mijiedarbībām sorbāta un kustīgās fāzes starpā. ACN gadījumā dipolu-dipolu mijiedarbība ar hidrofilākajiem **1a**, **2a**, **1b** un **2b** savienojumiem nomāc šo vielu hidrofobitāti, un līdz ar to palielinās to izdalīšanās laiks, pieaugot ACN koncentrācijai kustīgajā fāzē.

Vielu 1a–5a, 1b–5b sorbcijas koeficientu  $\lg k$  vērtību atkarība no organisko modifikatoru satura kustīgajā fāzē, kā sorbentu izmantojot *Aluspher RP Select B*

<i>Aluspher RP Select B</i>										
$\Phi$ , %	MeOH					ACN				
	10	20	30	40	50	5	10	20	30	40
<b>1a</b>	-1,29	-1,24	-1,13	-1,06	-0,97	-0,82	-0,72	-0,68	-0,65	-0,56
<b>2a</b>	-0,43	-1,17	-1,13	-1,06	-0,94	-0,79	-0,69	-0,66	-0,65	-0,56
<b>3a</b>	0,06	-0,53	-0,71	-0,73	-0,82	-0,02	-0,13	-0,32	-0,47	-0,54
<b>4a</b>	0,27	0,08	-0,33	-0,48	-0,62		0,44	0,02	-0,30	-0,54
<b>5a</b>	1,23	0,37	0,23	0,01	-0,36		1,30	0,52	-0,02	-0,51
<b>1b</b>	-1,18	-1,17	-1,13	-1,06	-1,06	-0,79	-0,72	-0,66	-0,65	-0,54
<b>2b</b>	-0,38	-0,51	-1,13	-1,06	-1,06	-0,79	-0,69	-0,63	-0,62	-0,54
<b>3b</b>	0,18	0,08	-0,67	-0,79	-0,70	0,05	-0,04	-0,29	-0,46	-0,51
<b>4b</b>	0,37	0,29	-0,21	-0,46	-0,43		0,57	0,06	-0,28	-0,51
<b>5b</b>	1,30	0,85	0,43	-0,04	-0,15		1,42	0,61	-0,01	-0,49

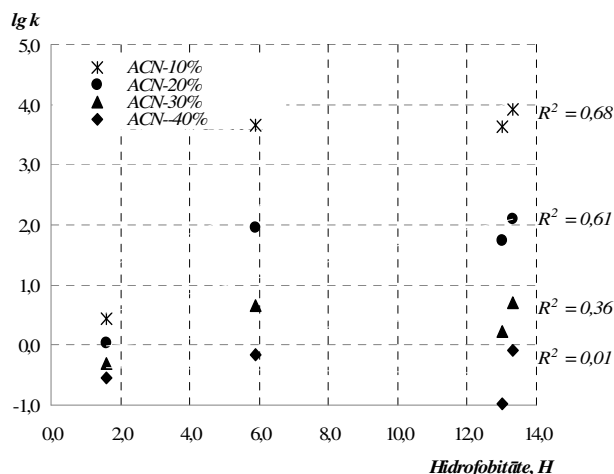
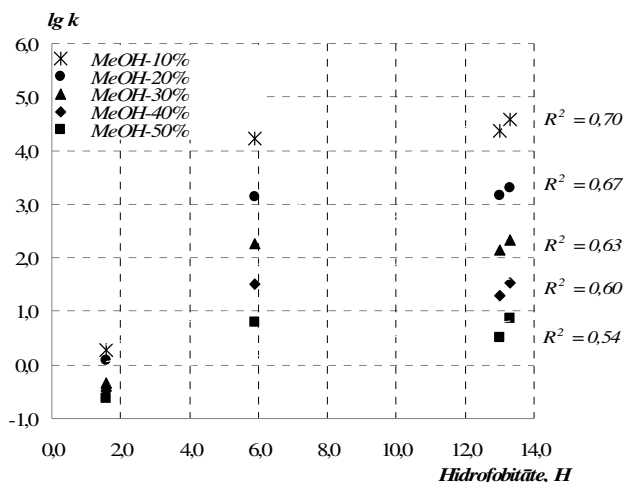
Literatūrā [83,84] aprakstīti eksperimentāli noteiktie parametri dažādu sorbentu salīdzināšanai, piemēram, hidrofobitāte ( $H$ ), hidrofobitātes selektivitāte ( $HS$ ), polaritāte ( $Pl$ ), polaritātes selektivitāte ( $PS$ ) un silanolaktivitāte ( $NI$ ). Balstoties uz šīm noteiktajām vērtībām, tika veikti pētījumi, kuros meklēta CJŠ sorbcijas koeficientu atkarība no iepriekš minētajiem parametriem dažādiem izmantotajiem sorbentiem. Šāda veida ietekmes izvērtējums ļauj spriest par analizējamo savienojumu dabu. Iegūtie rezultāti parādīja, ka  $HS$ ,  $Pl$  un  $PS$  faktoru ietekme uz CJŠ sorbciju ir nebūtiska. Savukārt, CJŠ sorbcijas rādītāji ir izteikti atkarīgi no  $H$  un  $NI$  lielumiem.

Viena no novērotajām tendencēm liecina, ka korelācija starp sorbcijas koeficientiem un dažādu sorbentu hidrofobitātes vērtībām pieaug, palielinoties alkilķēdes garumam CJŠ molekulā (3.16. tabula). Iespējams, šajā gadījumā dominē mijiedarbības starp pētīto savienojumu alkilaizvietotāju un sorbenta virsmu  $-CH_2-$  grupām. Jo vairāk šo grupu savstarpēji mijiedarbojas, jo augstāka korelācija tiek sasniegta.

Pētīto savienojumu korelācijas koeficienti ( $R^2$ ) atkarībā no izmantoto sorbentu hidrofobitātes un kustīgās fāzes modifikatora tilpuma daļām

Vielas $\Phi$ , %	MeOH					ACN				
	10	20	30	40	50	5	10	20	30	40
<b>1a</b>	0,21	0,23	0,36	0,28	0,23	0,35	0,45	0,37	0,40	0,47
<b>2a</b>	0,56	0,46	0,24	0,05	0,06	0,61	0,47	0,08	0,36	0,37
<b>3a</b>	0,69	0,64	0,59	0,52	0,39	0,68	0,66	0,53	0,02	0,21
<b>5a</b>	-	0,71	0,66	0,64	0,61	-	-	0,66	0,52	0,17
<b>1b</b>	0,17	0,29	0,34	0,29	0,17	0,35	0,44	0,39	0,39	0,45
<b>2b</b>	0,56	0,45	0,12	0,11	0,002	0,56	0,50	0,002	0,34	0,47
<b>3b</b>	0,65	0,68	0,45	0,56	0,37	0,65	0,65	0,56	0,14	0,79
<b>4b</b>	0,70	0,69	0,54	0,62	0,53	-	0,68	0,63	0,42	0,07
<b>5b</b>	-	0,70	0,62	0,66	0,62	-	-	0,67	0,56	0,08

Korelācijai ir tendence pieaugt pie zemākām organiskā modifikatora tilpuma daļām kustīgajā fāzē (3.29. attēls), tomēr ne visu savienojumu gadījumā. Tas liecina, ka relatīvi liels MeOH vai ACN saturs kustīgajā fāzē nomāc sorbenta un analizējamo vielu hidrofobās iedarbības. Hidrofīlākajiem savienojumiem **1a** un **1b** šīs hidrofobās iedarbības ir niecīgas, tāpēc to sorbcijas parametri nav atkarīgi no sorbentu hidrofobitātes rādītājiem.



A

B

3.29.att. 3-(3-n-Heptil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāta (4a) sorbcijas koeficienti ( $\lg k$ ) atkarībā no sorbentu hidrofobitātes vērtībām pie dažādām MeOH (A) un ACN (B) koncentrācijām kustīgajā fāzē.

Cits CJŠ sorbcijai būtisks faktors ir sorbentu silanolaktivitāte. Iegūtie sorbcijas mērījumi ļāva novērot korelāciju starp  $\lg k$  un  $NI$  vērtībām, turklāt tā uzlabojas, pieaugot alkilaizvietotāja lielumam CJŠ (3.17. tabula).

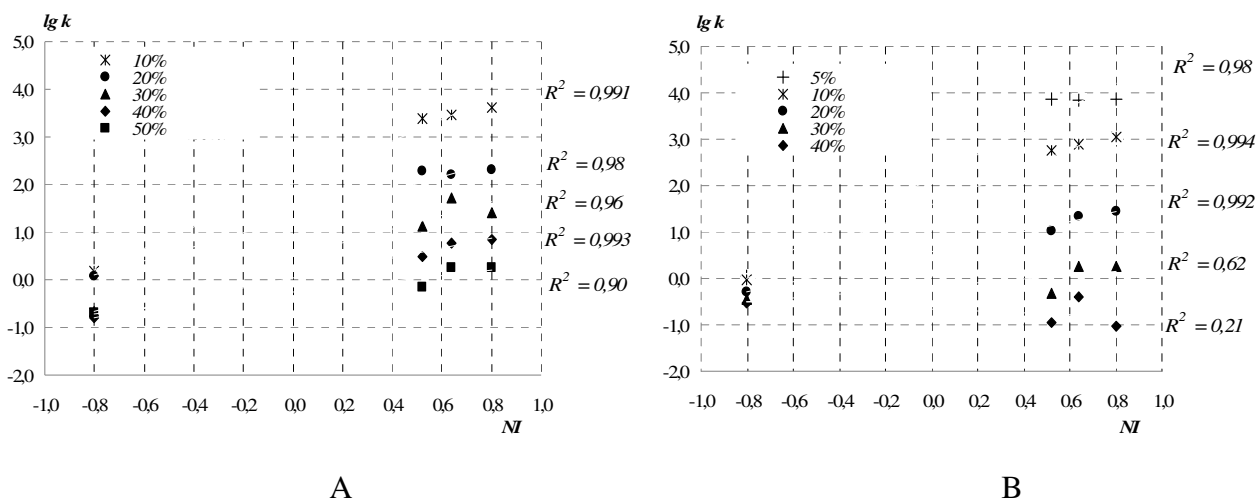
3.17. tabula

Pētīto savienojumu korelācijas koeficienti ( $R^2$ ) atkarībā no izmantoto sorbentu silanolaktivitātes un kustīgās fāzes modifikatora tilpuma daļām

$\Phi$ , % Vielas	MeOH					ACN				
	10	20	30	40	50	5	10	20	30	40
1a	0,08	0,07	0,07	0,06	0,05	0,25	0,30	0,14	0,16	0,95
2a	0,991	0,97	0,81	0,49	0,03	0,998	0,95	0,007	0,10	0,12
3a	0,990	0,990	0,991	0,98	0,91	0,991	0,996	0,98	0,35	0,02
4a	0,990	0,990	0,990	0,995	0,990	-	0,992	0,9990	0,88	0,09
5a	-	0,98	0,990	0,994	0,998	-	-	0,9991	0,97	0,60
1b	0,16	0,07	0,05	0,05	0,02	0,14	0,22	0,19	0,15	0,20
2b	0,995	0,96	0,70	0,56	0,18	0,96	0,98	0,22	0,09	0,24
4b	0,98	0,98	0,98	0,998	0,98	-	0,992	0,9996	0,92	0,13
5b	-	0,98	0,990	0,996	0,9992	-	-	0,998	0,98	0,60

Tas varētu liecināt, ka pētītie savienojumi nav īsti neitrālas vielas (kā tas parādījās sorbcijas pētījumos dažādās buferšķīduma pH vērtībās) īpaši pieaugot to hidrofobitātei - neitralitāte ar vien samazinās.

Iegūtās korelācijas koeficientu vērtības  $lgk$  atkarībai no sorbentu  $NI$  ir augstākas nekā no to hidrofobitātes ( $H$ ). Kopumā, ar nelielām atkāpēm, novēro korelācijas samazināšanos starp  $lgk$  un  $NI$ , ja palielina organiskā modifikatora saturu kustīgajā fāzē (3.30. attēls). To varētu izskaidrot ar CJŠ molekulu un sorbentu mijiedarbību ekrānāciju, kas, iespējams, notiek, palielinoties sorbātu solvatācijas pakāpei.



3.30.att. 3-(2-Metil-3-n-heksil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāta (3b) sorbcijas koeficienti ( $lg k$ ) atkarībā no sorbentu silanolaktivitātes ( $NI$ ) vērtībām pie dažādām MeOH (A) un ACN (B) tilpuma daļām kustīgajā fāzē.

Iepriekš aprakstītie rezultāti norāda, ka, izvēloties sorbentus CJŠ analīzēm, ir svarīgi novērtēt to hidrofobitātes un silanolaktivitātes parametrus, kā arī ļauj spriest par iespējamo pētāmo CJŠ dabu.

### 3.7. Hromatogrāfiskās kolonnas tests

Lai izvairītos no neprecīzu rezultātu iegūšanas, veicot sorbcijas pētījumus dažādos hromatogrāfiskajos apstākļos un izmantojot vienu un to pašu kolonnu, nepieciešams novērtēt to, kā lietotie apstākļi (temperatūras un pH maiņa) ietekmē šī sorbenta īpašības, tādas kā asimetrijas faktoros un teorētisko šķīvju skaitu.

Pēc 3.18. tabulā apkopotajiem rezultātiem var secināt, ka kolonnas sistēmas piemērotības parametri izmainās ik pēc noteikta eksperimentu stundu skaita.

3.18. tabula

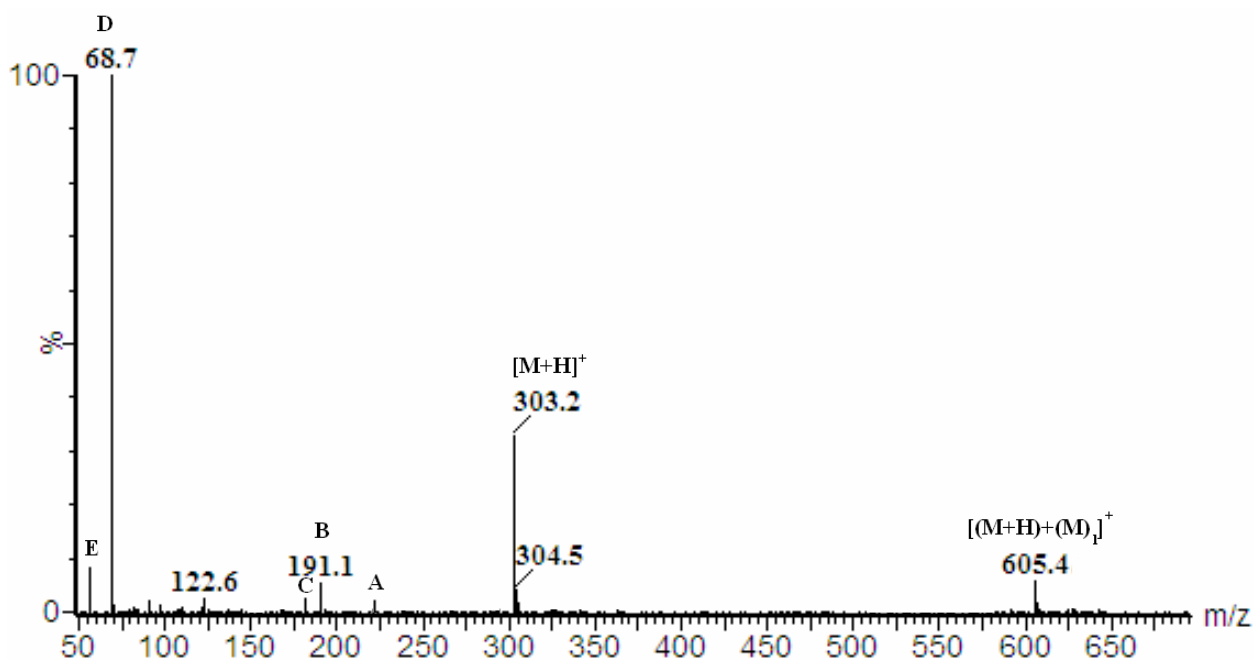
**Hromatogrāfiskās kolonnas *Symmetry SHILED<sup>TM</sup> RP-18* (Waters, 4,6x250 mm 5 μm) testa rezultāti acenaftēnam**

	<b>Izdalīšanas laiks <math>t_R</math>, min</b>	<b>Teorētisko šķīvju skaits <math>N \cdot 10^{-4}</math></b>	<b>Asimetrijas faktori <math>T_{asim}</math></b>
<b>Sākuma dati</b>	18,71	2,17	1,04
<b>Pēc 260 h kolonnas darbības AF-AEŠH un jonu pāru apstākļos savienojumiem 1a-5a</b>	18,72	2,16	1,03
<b>Pēc 80 h kolonnas darbības AF AEŠH apstākļos savienojumiem 1b-5b</b>	18,69	2,08	1,04
<b>Pēc 190 h kolonnas darbības pie pH (2,5-7,0) un kolonnas temperatūrām (25-80 °C) savienojumiem 1a-5a</b>	18,71	2,02	1,03
<b>Pēc 340 h kolonnas darbības temperatūru intervālā 25-60 °C savienojumiem 1a-5a, 1b-5b</b>	18,68	1,81	0,99
<b>Pēc 140 h kolonnas darbības AF-AEŠH kustīgās fāzes gradienta apstākļos savienojumiem 1a-5a</b>	18,59	1,56	0,99

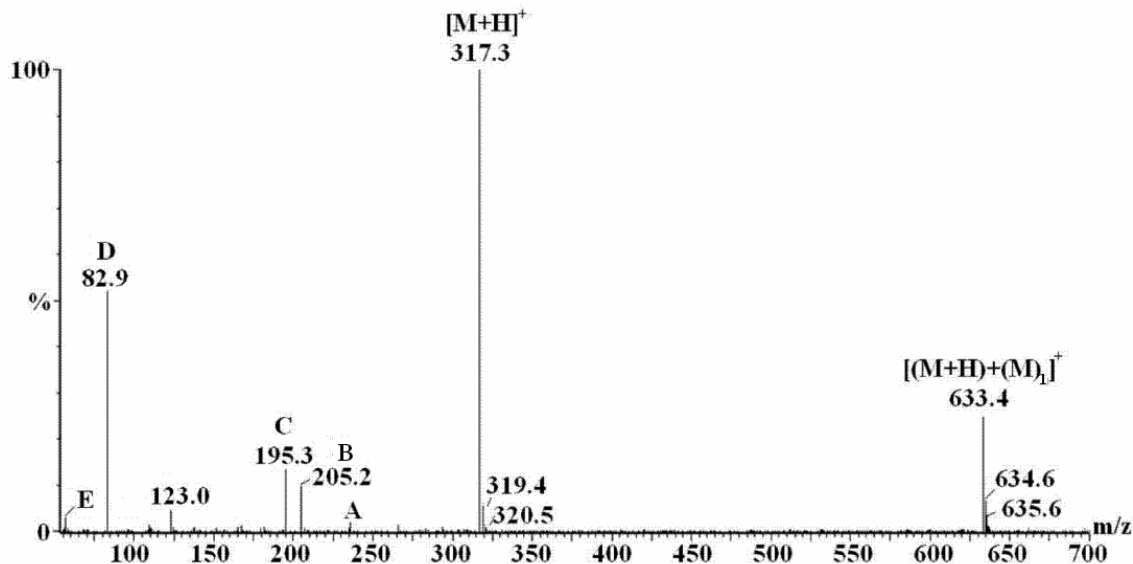
### 3.8. Tandēmmasspektrometriskā (MS-MS) cviterjonu šķidrumu identifikācija, izmantojot jonizāciju ar elektroizsmidzināšanu

Ievērojot pētīto savienojumu identifikācijas un uzbūves apstiprinājuma nepieciešamību to sintēzes apstākļu kontrolei, darbā tika izvirzīts mērķis izstrādāt masspektrometrisku analīzes metodi, izmantojot jonizāciju ar elektroizsmidzināšanu. Minētās metodes sekmīgai izmantošanai nepieciešama gan sorbcijas likumību izpratne, gan masspektru iegūšanas apstākļu un interpretācijas likumsakarību noskaidrošana.

Vielām **1a-5a** un **1b-5b** tika uzņemti pilnas jonu strāvas masspektri. Masspektros intensīvākos signālus veido CJŠ (ar molmasu M) protonētām formām atbilstošie  $[M+H]^+$  joni. Redzami arī mazas intensitātes  $^{13}C$ ,  $^{33}S$  un  $^{34}S$  izotopus saturošu jonu signāli. Domājams, ka visiem pētītajiem savienojumiem  $[M+H]^+$  jons veidojas, piesaistoties protonam pie CJŠ molekulu negatīvo lādiņu saturošā centra ( $-SO_3$  grupas). 3.31. attēlā parādīts *a* homologu rindas pārstāvja 3-(3-*n*-oktil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāta (**5a**) masspektrs, bet 3.32. attēlā - *b* homologu rindas pārstāvja 3-(2-metil-3-*n*-oktil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāta (**5b**) masspektrs.

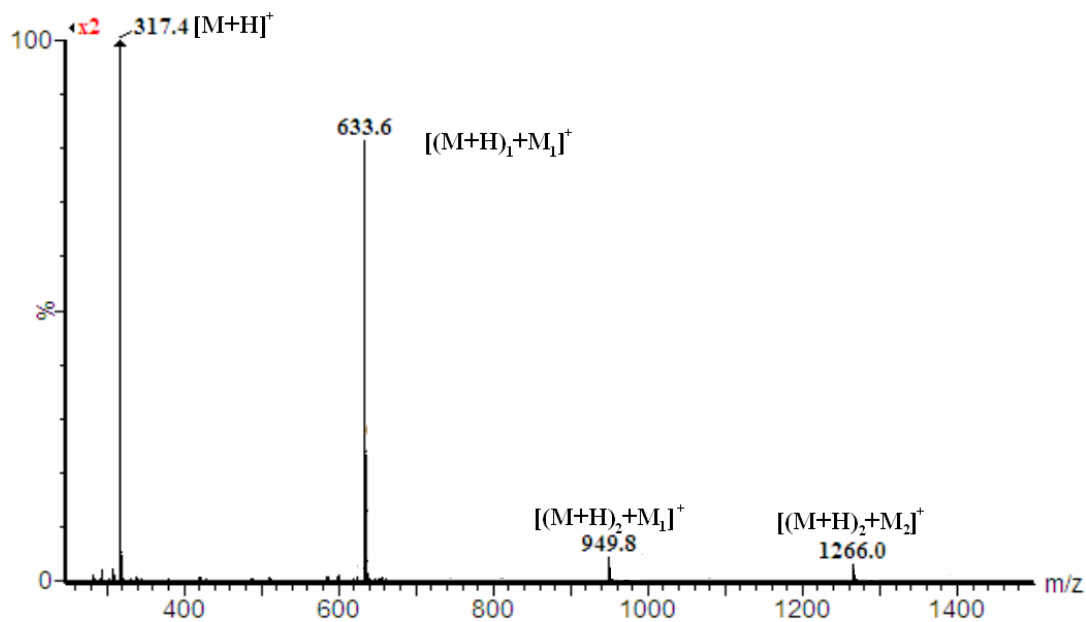


3.31.att. 3-(3-*n*-Oktil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāta (**5a**) masspektrs, kas iegūts, izmantojot jonizāciju ar elektroizsmidzināšanu (ESI) un kapilāra spriegumu 2,7 kV.

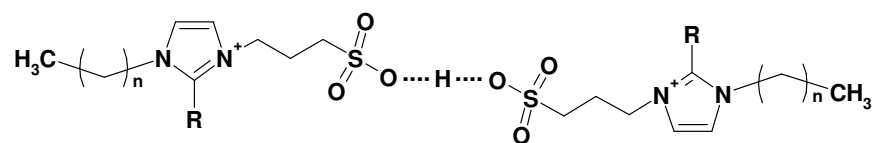


3.32. att. 3-(2-Metil-3-n-oktil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāta (5b) masspektrs, kas iegūts, izmantojot jonizāciju ar elektroizsmidzināšanu (ESI) un kapilāra spriegumu 2,7 kV.

Signāli masspektros ir atkarīgi no aizvietotāju alkilgrupas virknes garuma pie imidazola cikla otrā slāpekļa atoma, kas atbilst arī literatūrā [98,103] novērotajam. Tā kā elektroizsmidzināšanas jonizācija (ESI) ir „maiga” metode, savienojumi var veidot aduktus, piemēram, pievienojot nātriju ( $[M+Na]^+$ ). CJŠ masspektros novēro jonu parādīšanos, kuri atbilst klasteriem  $[(M+H)_x+(M)_y]^+$  ( $x;y=1-2$ ). To veidošanās un iespējamā uzbūve parādīta 3.33. un 3.34. attēlos. Šāda veida klasteru veidošanās aprakstīta literatūrā [91,97], kuros pētīti anjonus un katjonus saturoši jonu šķidrums.



3.33.att. 3-(2-Metil-3-n-oktil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāta (5b) iespējamiem klasteriem atbilstošie signāli.



R = H; CH<sub>3</sub>, n=0-7

3.34.att. Viens no iespējamiem 3-(3-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu un 3-(2-metil-3-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu klasteru veidiem.

Lai noteiktu konkrētās vielas  $[M+H]^+$  veidotos fragmentu jonus, tika veikta to „meitas jonu” skenēšana. Iegūtie dati apkopoti 3.19. tabulā.

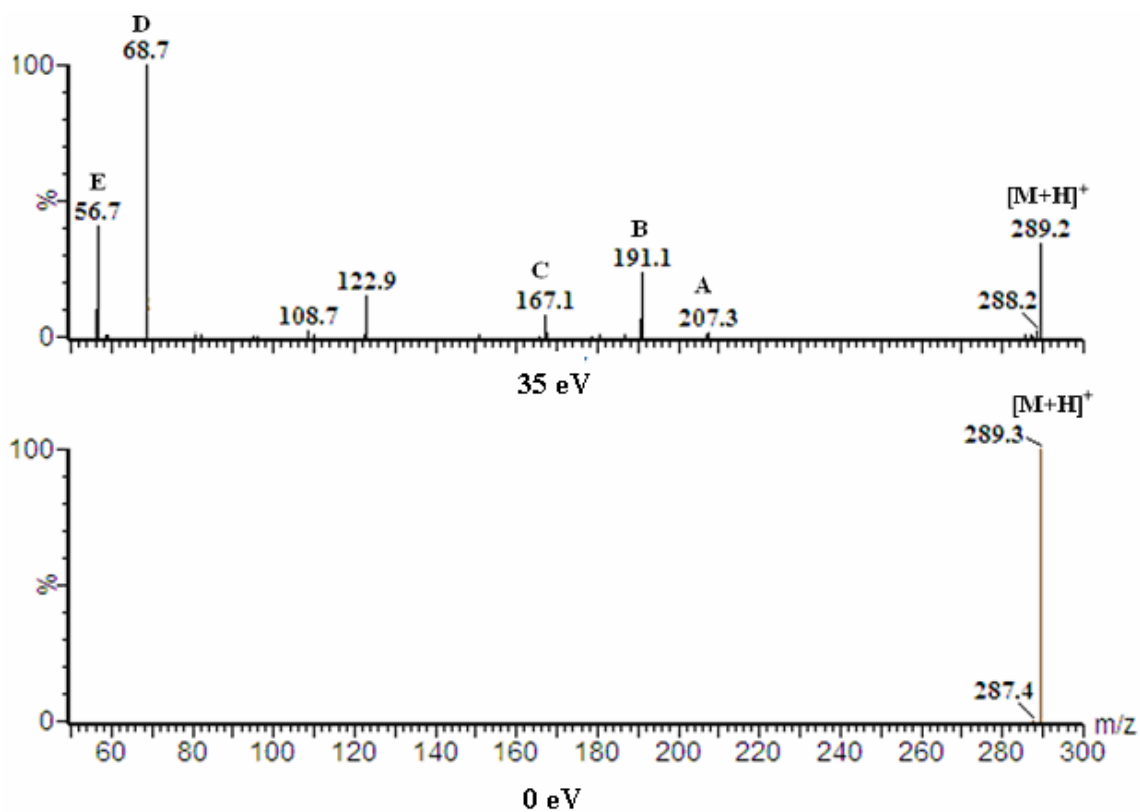
## “Meitas jonu” skenēšanā iegūtie dati

Savienojums	Molmasa	[M+H] <sup>+</sup>	Fragmentjonu masas un to relatīvā intensitāte %					
			<i>Jons A</i>	<i>Jons B</i>	<i>Jons C</i>	<i>Jons D</i>	<i>Jons E</i>	<i>Jons F</i>
<b>1a</b>	204	205 (100)	123 (10)	-	83 (60)	-	56 (5)	96 (6)
<b>2a</b>	246	247 (100)	165 (41)	191 (8)	125 (12)	69 (45)	56 (4)	138 (5)
<b>3a</b>	274	275 (100)	193 (1)	191 (5)	153 (25)	69 (100)	56 (4)	-
<b>4a</b>	288	289 (55)	207 (1)	191 (2)	167 (20)	69 (100)	56 (3)	-
<b>5a</b>	302	303 (38)	221 (1)	191 (7)	181 (5)	69 (100)	56 (9)	-
<b>1b</b>	218	219 (100)	137 (10)	-	97 (78)	-	56 (2)	110 (8)
<b>2b</b>	260	261 (100)	179 (8)	205 (19)	139 (50)	83 (52)	56 (3)	152 (4)
<b>3b</b>	288	289 (42)	207 (4)	205 (6)	167 (25)	83 (100)	56 (5)	-
<b>4b</b>	302	303 (100)	221 (1)	205 (8)	181 (9)	83 (40)	56 (3)	-
<b>5b</b>	316	317 (100)	235 (1)	205 (12)	195 (15)	83 (50)	56 (6)	-

Kā tabulā redzams, lielākajai daļai vielu [M+H]<sup>+</sup> jona vietotais signāls atbilst masspektra pamatlīnijai. 3.19. tabulā var saskatīt zināmu saistību starp joniem, ko veido gan vienas homologu rindas savienojumi, gan *a* un *b* homologu rindas locekļi.

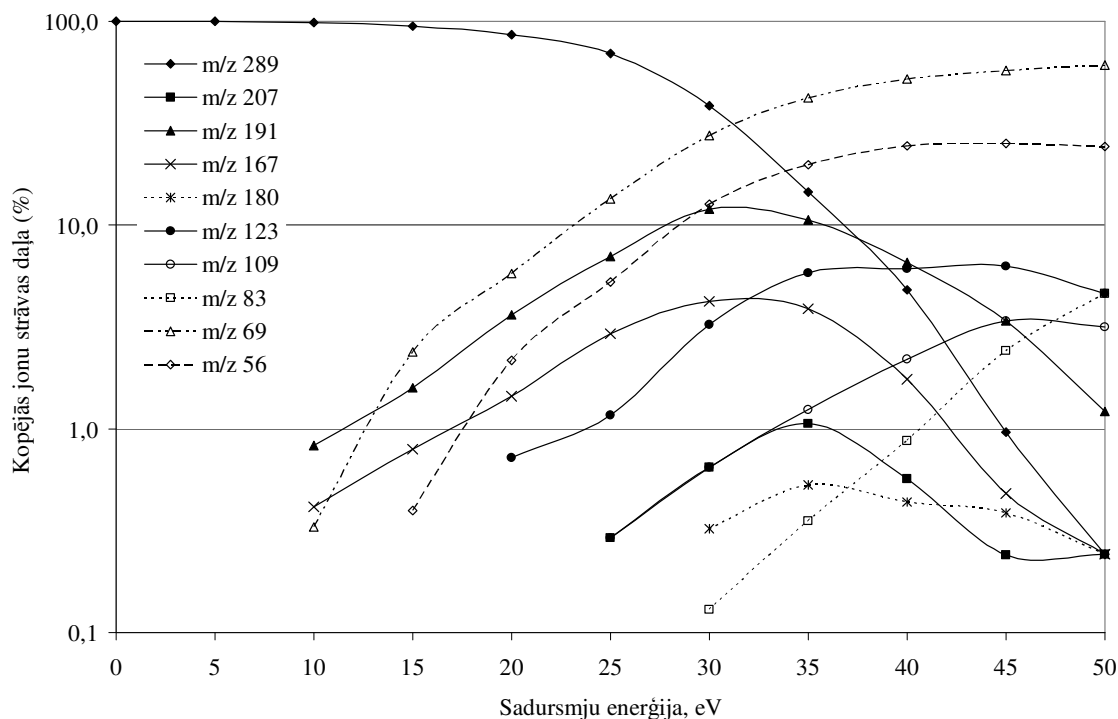
Fragmentu joni ar *m/z* 123, 109 un 56 (*E*) veidojas visām gan *a*, gan *b* homologu rindas vielām. Tas norāda, ka šie joni nesatur *R*<sub>1</sub> un *R*<sub>2</sub> grupas, kā arī imidazola gredzenu un pie N<sub>3</sub> aizvietotās alkilvirknes. *Joni A, C* un *F* vienas homologu rindas pārstāvjiem atšķiras par 14 Da, kas atbilst -CH<sub>2</sub>- grupas masai un liecina par to, ka šajos jonus ir alkilvirkne, kas saistīta ar N<sub>3</sub> atomu. Fragmentu joni *B* un *D* ir satopami katrā homologu rindā, tikai to masas *a* un *b* homologiem atšķiras par 14 Da, kas atbilst metilaizvietotajam imidazola gredzenā. Šie joni satur imidazola gredzenu un, iespējams, kādu fragmentu no alkilvirknes.

Lai noskaidrotu fragmentu jonu iespējamo veidošanās procesu, proti, kuri fragmentu joni veidojas no  $[M+H]^+$ , bet kuri ir otrās paaudzes fragmentu joni, vienai un tai pašai vielai tika uzņemti masspektri pie dažādām sadursmju enerģijas vērtībām. Šos eksperimentus veica ar vielām **4a** un **5b**, jo tās veido savām homologu rindām raksturīgos spektrus. 3.35. attēlā parādīti savienojuma **4a** masspektri, kas iegūti ar dažādām sadursmju enerģijas vērtībām (eV).



3.35.att. Savienojuma **4a** masspektri, kas iegūti ar sadursmes enerģijām 35 eV (augšējais) un 0 eV.

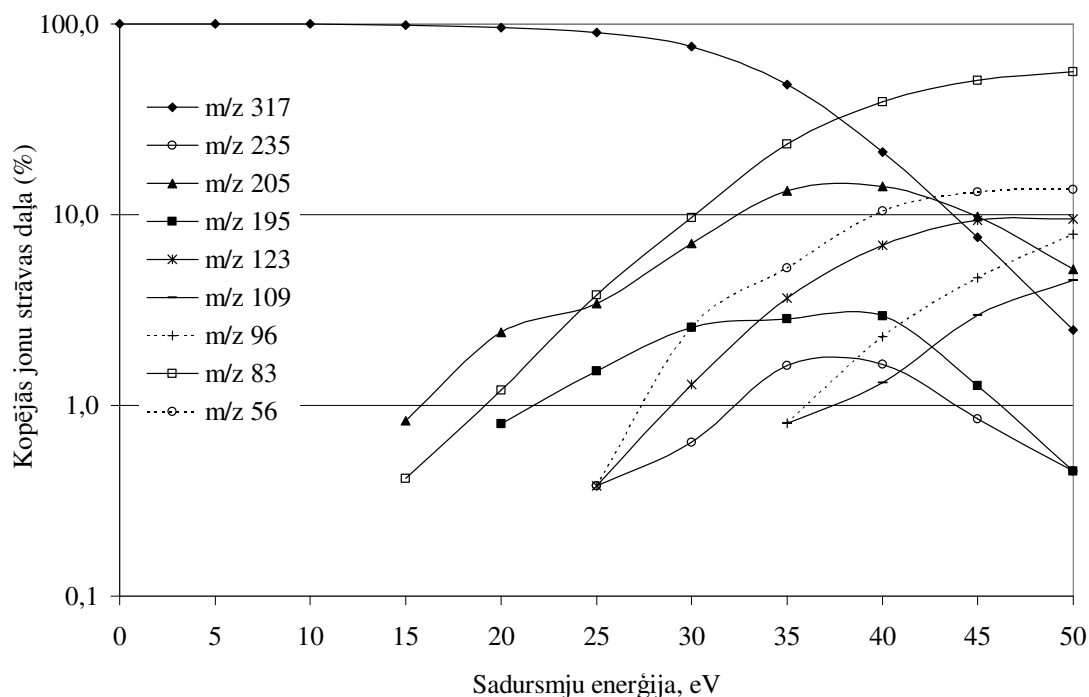
Rezultāti, kuri tika iegūti, mainot sadursmju enerģijas lielumu savienojumiem **4a** un **5b**, apkopoti 3.36 un 3.37. attēlos.



3.36. att. **Vielas 4a fragmentu jonu signālu intensitāšu atkarība no sadursmju enerģijas.**

Ja sadursmju enerģijas vērtība ir 0, tad masspektrā novēro tikai  $[M+H]^+$  joniem atbilstošās līnijas. Palielinot sadursmju enerģiju līdz 10 eV,  $[M+H]^+$  jona ( $m/z$  289) intensitāte samazinās, veidojot fragmentu jonus ar  $m/z$  69 (*D*),  $m/z$  167 (*C*) un  $m/z$  191 (*B*). Tas, iespējams, norāda, ka šie joni veidojas zemās sadursmju enerģijās. Fragmentu joni  $m/z$  191 (*B*) un  $m/z$  167 (*C*) maksimālo intensitāti sasniedz, ja sadursmju enerģija kļūst  $\sim 30$  eV. Palielinot sadursmju enerģiju virs 30 eV, minēto fragmentu jonu signālu intensitāte samazinās, bet pieaug  $m/z$  83 intensitāte. Iespējams, ka šis jons veidojas no  $m/z$  191 (*B*) un  $m/z$  167 (*C*), nevis no  $[M+H]^+$ . Sadursmju enerģijas palielināšana virs 35 eV nosaka jonu ar  $m/z$  207 (*A*),  $m/z$  180,  $m/z$  123,  $m/z$  109 un  $m/z$  56 (*E*) veidošanos. 3.36. attēls neapstiprina saistības pastāvēšanu starp šo fragmentu jonu daudzuma palielināšanos un citu fragmentu jonu

samazināšanos, kas liecina par šo jonu iespējamo rašanos no  $[M+H]^+$  un nevis no kāda cita fragmenta jona.



3.37. att. **Vielas 5b fragmentu jonu signālu intensitāšu atkarība no sadursmju enerģijas.**

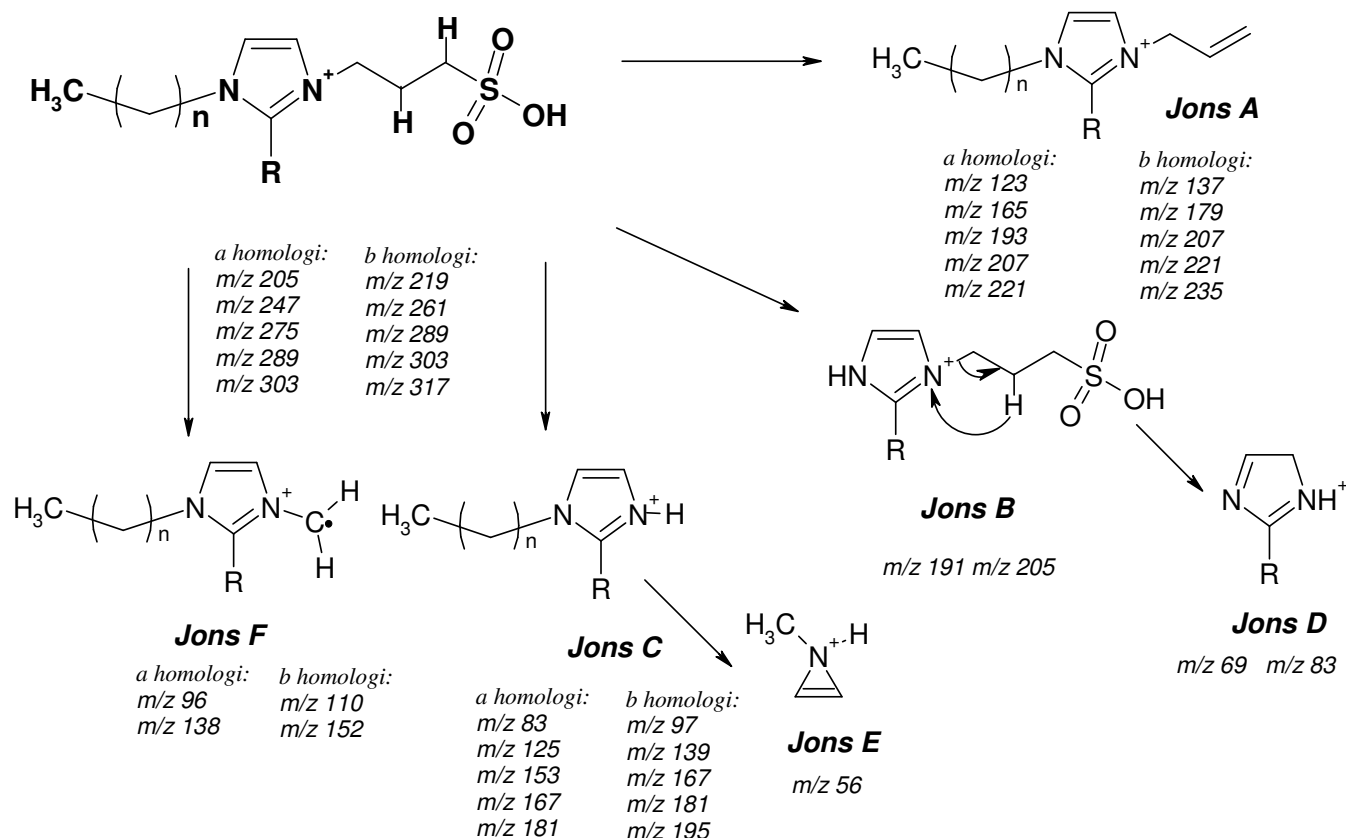
Līdzīgas sakarības ir novērojamas arī *b* rindas homologiem. Palielinot sadursmju enerģiju līdz 15 eV,  $[M+H]^+$  jona (*m/z* 317) intensitāte samazinās, jo veidojas fragmentu joni ar *m/z* 205 (*B*) un *m/z* 83 (*D*). Palielinot sadursmju enerģiju līdz 20 eV, parādās jons ar *m/z* 195 (*C*). Fragmentu joni *m/z* 205 (*B*) un *m/z* 195 (*C*) maksimālo daudzumu sasniedz, ja sadursmju enerģija ir ~ 35 eV. Palielinot sadursmju enerģiju līdz 40 eV, intensitāte joniem ar *m/z* 205 (*B*) un *m/z* 195 (*C*) samazinās, bet ar *m/z* 97 - pieaug. Tas liek domāt, ka šis jons (*m/z* 97) veidojas no viena vai abiem iepriekš minētajiem fragmentu joniem un nevis no  $[M+H]^+$ . Sadursmju enerģijas tālāka palielināšana nosaka jonu ar *m/z* 235 (*A*), *m/z* 123, *m/z* 109, *m/z* 56 (*E*) veidošanos no  $[M+H]^+$ .

No 3.36. un 3.37. attēliem izriet, ka pirmie fragmentu joni rodas, trūkstot  $N_1-C$  saitei, savukārt, pieaugot sadursmju enerģijai, rodas fragmentu joni, trūkstot C-C

saitēm. *B rindas homologiem* nepieciešama lielāka sadursmju enerģija, lai notiktu iepriekš aprakstītā fragmentācija. Pieaugot sadursmju enerģijai, abu homologu rindās  $[M+H]^+$  jona intensitāte samazinās.

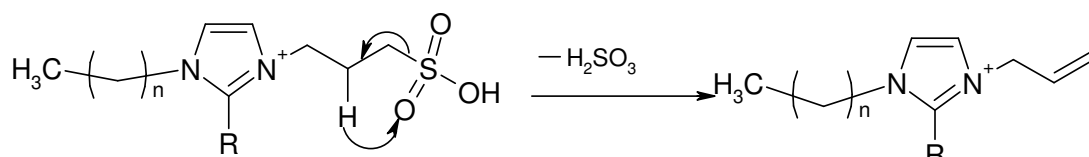
Masspektru interpretācijā ir izmantojams tā sauktais „slāpekļa likums”. Šo savienojumu nominālā masa ir pāra skaitlis, bet jonam  $[M+H]^+$  - nepāra. Ievērojot “slāpekļa likumu”, ja no  $[M+H]^+$  atšķēlas radikālis, rodas jons ar pārskaitļa  $m/z$  vērtību. Savukārt, ja veidojas jons ar nepārskaitļa masu, tad tas liecina par neitrālas, valencei atbilstošas daļiņas atšķelšanos.

Apkopojot iegūtos rezultātus, nonācām līdz vispārīgai imidazolu saturošo cviterjonu šķelšanās shēmai (3.38. attēls).



3.38. att. Vispārīgā pētāmo vielu fragmentācijas shēma ( $R=H$ ;  $CH_3$   $n=0-7$ ).

*Jona A* veidošanos var izskaidrot ar  $H_2SO_3$  atšķelšanos pēc protona pārnesei atbilstoši 1. shēmai:



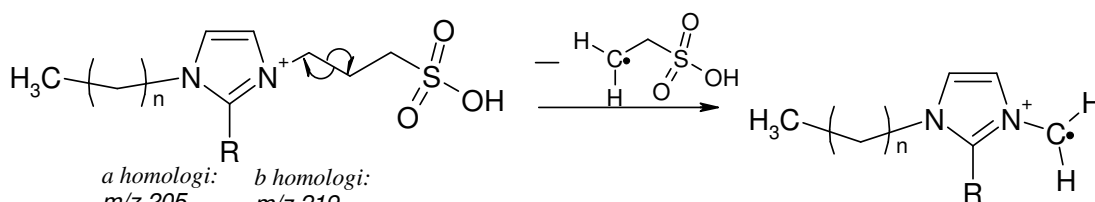
**Jons A**

<i>a</i> homologi:	<i>b</i> homologi:
<i>m/z</i> 205	<i>m/z</i> 219
<i>m/z</i> 247	<i>m/z</i> 261
<i>m/z</i> 275	<i>m/z</i> 289
<i>m/z</i> 289	<i>m/z</i> 303
<i>m/z</i> 303	<i>m/z</i> 317

<i>a</i> homologi:	<i>b</i> homologi:
<i>m/z</i> 123	<i>m/z</i> 137
<i>m/z</i> 165	<i>m/z</i> 179
<i>m/z</i> 193	<i>m/z</i> 207
<i>m/z</i> 207	<i>m/z</i> 221
<i>m/z</i> 221	<i>m/z</i> 235

### 1. shēma.

Tā kā *jonam F* ir pārskaitļa masa, tad tas liecina, ka tas veidojas no jona  $[M+H]^+$ , atšķēloties brīvajam radikālim (2. shēma):



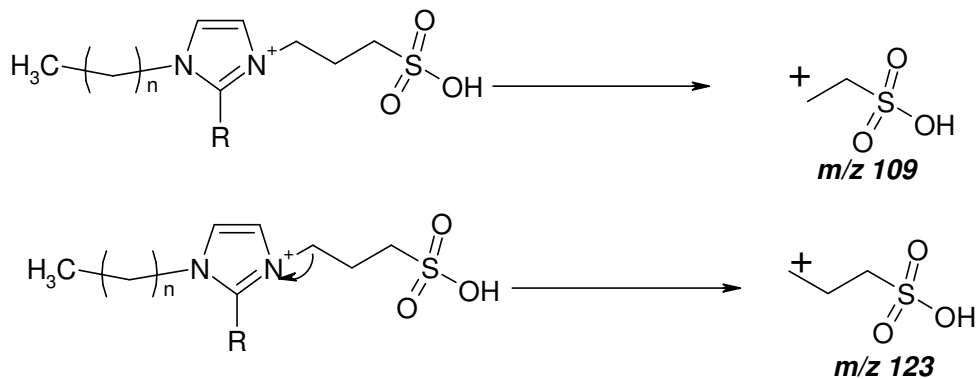
**Jons F**

<i>a</i> homologi:	<i>b</i> homologi:
<i>m/z</i> 205	<i>m/z</i> 219
<i>m/z</i> 247	<i>m/z</i> 261
<i>m/z</i> 275	<i>m/z</i> 289
<i>m/z</i> 289	<i>m/z</i> 303
<i>m/z</i> 303	<i>m/z</i> 317

<i>a</i> homologi:	<i>b</i> homologi:
<i>m/z</i> 96	<i>m/z</i> 110
<i>m/z</i> 138	<i>m/z</i> 152

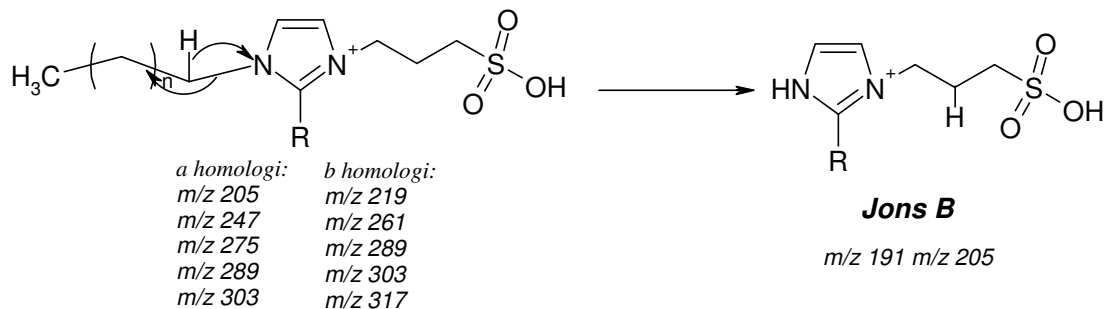
### 2. shēma.

Fragmentu jons ar *m/z* 123 veidojas, lietojot mazākas sadursmju enerģijas (SE), salīdzinājumā ar jonu *m/z* 109, jo tā veidošanās ir saistīta C-N<sub>1</sub> saites šķelšanās. Savukārt, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> saites šķelšanai nepieciešama lielāka SE (3. shēma):



### 3. shēma.

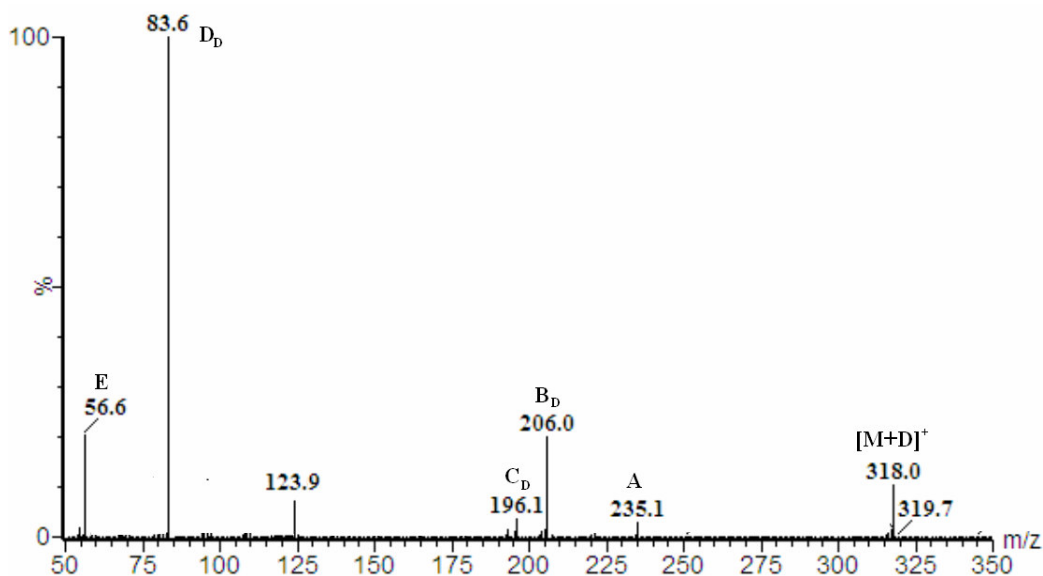
Palielinot sadursmju enerģiju, pirmie fragmentu joni, kas rodas, ir *B,C* un *D* (4.shēma):



#### 4. shēma.

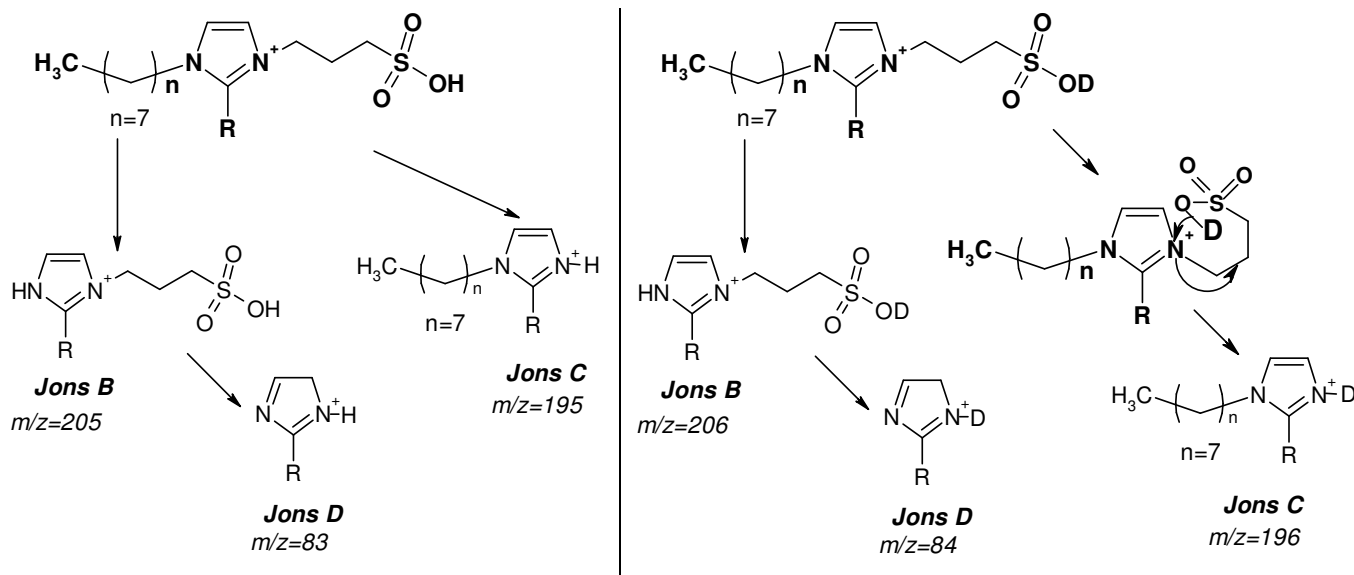
Tā kā *jons D* nevar veidoties tiešā ceļā no  $[M+H]^+$ , iespējams, ka tas rodas vai nu no *joniem B*, vai *C*. Fragmentu joni ar *m/z* 83 (*a rindas homologiem*) vai *m/z* 97 (*b rindas homologiem*) arī veidojas no *joniem B* vai *C*, kā tas parādīts 3.36.un 3.37. attēlos. *Jons B* neveidojas savienojumiem, kuriem pie  $N_3$  ir metil aizvietotājs (**1a**, **1b**). Tas norāda, ka aizejošā grupa ir neitrāla. Tā kā savienojumiem **1a** un **1b** neveidojas *jons B* un *jons D*, bet veidojas *jons C* un fragmentu joni ar *m/z* 83 (*a rindas homologiem*) vai *m/z* 97 (*b rindas homologiem*), tad varētu secināt, ka *jons D* rodas no *jona B*, bet *m/z* 83 vai *m/z* 97 - no *jona C*.

Lai gūtu apstiprinājumu *jonu C*, *B* un *D* rašanās maršrutam, tika veikti eksperimenti, šķīdinot analizējamus savienojumus deiteriju saturošā šķīdinātājā ( $D_2O$ ) (3.39. attēls).



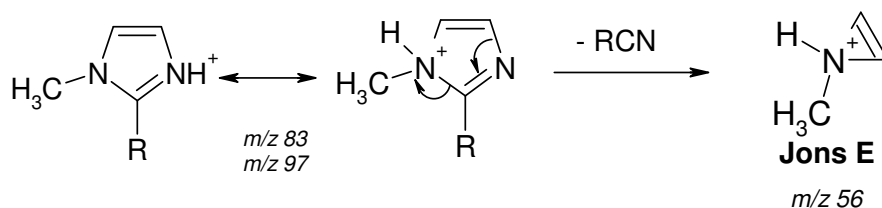
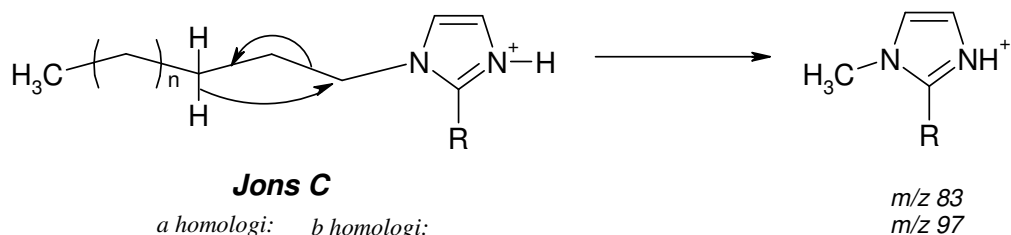
3.39. att. 3-(2-Metil-3-n-oktil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonāta (5b) masspektrs, kas iegūts, izmantojot deiterēta ūdens šķīdumu.

No šādi iegūtajiem masspektriem var secināt, ka *jonu C* un *D* veidošanās notiek, šķeloties C-N<sub>1</sub> saitei, ko parāda nākošā shēma:



5. shēma.

*Jons E*, iespējams, veidojas no *jona C*, (kurš veido fragmentu jonus ar  $m/z$  83 (*a* rindas homologiem) vai  $m/z$  97 (*b* rindas homologiem)), atšķelot HCN no *a* homologu rindas savienojumiem, bet CH<sub>3</sub>CN - no *b* rindas homologu savienojumiem (6. shēma). Līdzīgi mehānismi ir aprakstīti darbā [104].



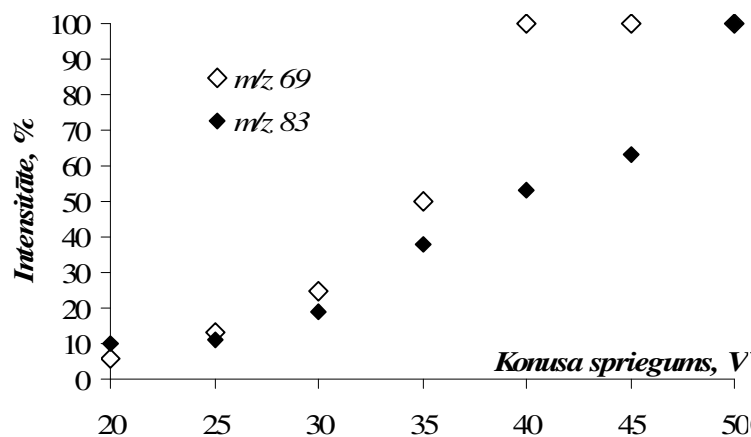
## 6. shēma.

No *b* rindas homologiēm ar garām alkilvirknēm (garākām par *butil-grupu*) veidojas tikai tie fragmentu joni, kas ir saistīti ar C-N saišu šķelšanu. Lai notiktu šo savienojumu fragmentācija, nepieciešama lielāka sadursmju enerģija. Metilgrupas atšķelšanās no C<sub>2</sub> imidazola gredzenā netika novērota. Tas liecina par metil aizvietotāja stabilizējošo iedarbību uz CJŠ molekulām.

Iepriekš aprakstītā imidazola cviterjonu šķīdumu masspektu interpretācija atvieglo to identifikāciju un apstiprina uzbūvi. Optimālā sadursmju enerģija CJŠ masspektu iegūšanai ir 35 eV, jo tad veidojas visi raksturīgie joni un kļūst iespējama to identifikācija.

Mainot konusa spriegumu, izdevās novērot saistību starp šo spriegumu un relatīvo fragmentu jonu intensitāti. Palielinot spriegumu, mainās spēks, ar kādu vielas [M+H]<sup>+</sup> joni tiek „ievilkti” masas analizatorā. Palielinoties šim spēkam, var notikt molekulu šķelšanās jau pirms tās ir nonākušas sadursmju šūnā. Tas nozīmē, ka var izmainīties jonu radīto signālu intensitāte pilna skenējuma masas spektrus uzņemšanas laikā. Šo sakarību, tāpat kā sadursmju enerģijas ietekmi uz fragmentu jonu veidošanos, var izmantot, lai raksturotu saišu stiprumu. Šim nolūkam tika izvēlēts *jons D* (3.40. attēls), jo tas rodas, šķeloties abām saitēm starp

alkilaizvietotājiem un N atomiem, ļaujot salīdzināt šo saišu stiprumu *a* un *b* rindas homologiem.



3.40. att. Sakarība starp konusa spriegumu un jona *D* relatīvo intensitāti.

Palielinot konusa spriegumu, pieaug jona *D* intensitāte gan *a* (*m/z* 69), gan *b* (*m/z* 83) rindas homologiem. Tomēr *a* rindas homologiem jona *D* intensitāte palielinās straujāk. Maksimālo vērtību *a* rindas homologiem tā sasniedz, ja konusa spriegums ir 40 V, bet *b* rindas homologiem - 50 V. Tas, iespējams, apstiprina, ka saite starp alkilvirkni un N<sub>3</sub> atomu *b* rindas homologiem ir stiprāka, salīdzinājumā ar *a* rindas homologiem, un 2. vietas metilaizvietotājs imidazola gredzenā *b* homologu rindā stabilizē pētīto cviterjonu šķidrums molekulas.

## SECINĀJUMI

1. Izpētot sorbcijas raksturu virknei *3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* un *3-(2-metil-3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* dažādos *oktadecil*-grupu saturošos apgrieztās fāzes sorbentos šķidrums hromatogrāfijas izokrātiskos un gradienta apstākļos, par kustīgajām fāzēm lietojot metanola un acetonitrila ūdens šķīdumus, pamatojoties uz lineārā solventa stipruma modeli, ir kļuvis iespējams prognozēt izdalīšanās parametrus homologu rindām piederošiem cviterjonu šķīdumiem (CJŠ).

2. Pētīto cviterjonu šķidrums hromatogrāfiskās sistēmas atdalīšanas parametri: izdalīšanas laiki, sorbcijas koeficienti, asimetrijas faktori, kā arī teorētisko šķīvju skaita vērtības ir atkarīgas no organisko modifikatoru koncentrācijām kustīgajā fāzē.

3. *3-(3-n-Alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātu* atvasinājumu atdalīšanai ir izmantojami jonu pāru hromatogrāfiskie apstākļi sistēmās *oktadecilsilikagels / organiskais modifikators / trifluoretiķskābes* vai *tetrabutilamonija fosfāta ūdens šķīdumi*.

4. Hromatogrāfiskās kolonnas temperatūras ietekmē cviterjonu šķidrums sorbciju sistēmās *oktadecilsilikagels / organiskais modifikators / ūdens*. Noteikto entalpijas vērtību zīme rāda, ka pētīto savienojumu sorbcijas process ir eksotermisks, savukārt, tā entropiju vērtības liecina par nekustīgās fāzes virsmas slāņa sakārtotības pieaugumu līdz ar organiskā modifikatora koncentrācijas palielināšanos.

5. Sorbcijas procesa Gibbsa enerģija pieaug, palielinoties temperatūrai, bet samazinās, pieaugot  $-CH_2-$  grupu skaitam alkil-aizvietotajos imidazola gredzenā, kas norāda, uz sorbcijas procesa patvaļīgāku norisi lielākas alkilgrupas (*heksil-, heptil-oktil-*) saturošiem *3-(3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātiem* un *3-(2-metil-3-n-alkil-1-imidazolio)-propān-1-sulfonātiem*.

6. Izvēloties piemērotākos no pieejamiem *oktadecil-* grupas saturošiem sorbentiem CJŠ atdalīšanai, paši nozīmīgākie rādītāji ir sorbentu hidrofobitāte un silanolaktivitāte.

7. Tandēm-masspektrometriska (MS-MS) cviterjonu šķidrumu identifikācija, izmantojot jonizāciju ar elektroizsmidzināšanu, ir piemērota metode savienojumu uzbūves noskaidrošanai, nosakot masas fragmentus joniem, kas veidojas jonizācijas un jonu atdalīšanas procesos.

8. Pieaugot sadursmju enerģijai, pirmie fragmentu joni veidojas, šķeloties cviterjonu šķidruma C-N<sub>1</sub> saitei, bet, enerģijai pieaugot līdz 10-15 eV, notiek arī alkilķēžu C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> saišu šķelšanās. Optimālā sadursmju enerģija CJŠ masspekturu iegūšanai ir 35 eV, jo tad veidojas visi raksturīgie joni un kļūst iespējama to pilnīga identifikācija.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. *Jastorff B., Mölter K., Behrend P.* Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids—basis for an eco-design of sustainable products. *Green Chemistry*, 2005, **7**, 362–372.
2. *Wasserscheid P., Welton T.* *Ionic Liquids in Synthesis. Vol.1.* Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 367.
3. *Zicmanis A., Vavilina G., Drozdova S., Mekss P., Klavins M.* Alkylation of ambident indole anion in ionic liquids. *Central European Journal of Chemistry*, 2007, **5**, 156-168.
4. *Zicmanis A., Vavilina G., Drozdova S., Klavins M., Mekss P.* Ionic liquids – both solvents and reagents. *Latvian Journal of Chemistry*, 2006, **3**, 301-302.
5. *Chiappe C., Pieraccini D.* Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2005, **18**, 275–297.
6. *Poole C. F.* Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids. *Journal of Chromatography A*, 2004, **1037**, 49-82.
7. *Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофантов В.А.* Ионные жидкости как каталитические среды. *Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева*, 2004, т. XLIII, N **6**, 13–35.
8. *Egorov V. M., Smirnova S.V., Formanovsky A.A.* Dissolution of cellulose in ionic liquids as a way to obtain test materials for metal-ion detection. *Anal.Bioanal.Chem.*, 2007, **387**, 2263–2269.
9. *Fernicola A., Scrosati B., Ohno H.* Potentialities of ionic liquids as new electrolyte media in advanced electrochemical devices. *Ionics*, 2006, **12**, 95–102.
10. *Wilkes J.S., Zaworotko M.J.* Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Chemical Communications*, 1992, **13**, 965-967.
11. *Jastorff B., Störmann R., Ranke J., Mölter K., Stock F., Oberheitmann B., Hoffmann W., Hoffmann J., Nüchter M., Ondruschka B., Filser J.* How hazardous are ionic liquids? Structure–activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation. *Green Chemistry*, 2003, **5**, 136–142
12. *Игнатьев Н.В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х.* Новые перспективные ионные жидкости; *Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева*; 2004, т. XLIII, N **6**, 36–39.

13. *Buszewski B., Kowalska S., Stepnowski P.* Influence of stationary phase properties on the separation of ionic liquid cation by RP-HPLC. *J. Sep. Sci.*, 2006, **29**, 1116-1125.
14. *Pandey S.* Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts. *Analytica Chimica Acta*, 2006, **556**, 38-45.
15. *Endres F., El Abedin S.Z.*, Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Phys. Chem.*, 2006, **8**, 2101-2116.
16. *Von Wald G., Albers D., Cortes H.*, Background vapor from six ionic liquids and the partition coefficients and limits of detection for 10 different analytes in those ionic liquids measured using headspace gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2008, **1201**, 15-20.
17. *Armstrong, D.W., He, L., Liu, Y.* Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography. *Anal. Chem*, 1999, **71**, 3873-3876.
18. *Berthod A., Ruiz-Ángel M.J., Carda-Broc S.*, Ionic liquids in separation techniques. *Journal of Chromatography A*, 2008, **1184**, 6-18.
19. *Xiao Xiaohua, Zhao Liang, Liu Xia, Jiang Shengxiang.* Ionic liquids as additives in high performance liquid chromatography. Analysis of amines and the interaction mechanism of ionic liquids. *Analytica Chimica Acta*, 2004, **519**, 207-211.
20. *Ruiz-Ángel M.J., Carda-Broc S., Berthod A.* Ionic liquids versus triethylamine as mobile phase additives in the analysis of  $\beta$ -blockers. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1119**, 202-208.
21. *Lijun He, Wenzhu Zhang, Liang Zhao.* Effect of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as the eluent on the separation of ephedrine by liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2003, **1007** 39-45.
22. *Fei Tang, Liang Tao, Xubiao Luo.* Determination of octopamine, synephrine and tyramine in Citrus herbs by ionic liquid improved 'green' chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1125**, 182-188.
23. *Waichigo M. M., Riechel T. L., Danielson N. D.* Ethylammonium Acetate as a Mobile Phase Modifier for Reversed Phase Liquid Chromatography. *Chromatographia*, 2005, **61**, 17-23.
24. *Zheng J., Row K.H.* Separation of Guanine and Hypoxanthine with Some Ionic Liquids in RP-HPLC. *American Journal of Applied Sciences*, 2006, **3**, 2160-2166.

25. *Jiang W., Fischer G., Girmay Y.* Zwitterionic stationary phase with covalently bonded phosphorylcholine type polymer grafts and its applicability to separation of peptides in the hydrophilic interaction liquid chromatography mode. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1127**, 82-91.
26. *Morszall M.P., Baczek T., Koliszan R.* Reduction of silanophilic interactions in liquid chromatography with the use of ionic liquids. *Analytica Chimica Acta*, 2005, **547**, 172-178.
27. *Sun Y., Stalcup A.M.* Mobile phase effect of retention on a new butylimidazolium-based high-performance liquid chromatography stationary phase. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1126**, 276-282.
28. *Van Meter D.S., Stuart O.D., Carle A.B., Stalcup A.M.* Characterization of a novel pyridinium bromide surface confined ionic liquid stationary phase for high-performance liquid chromatography under normal phase conditions via linear solvation energy relationships. *Journal of Chromatography A*, 2008, **1191**, 67-71.
29. *Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Кустов Л.М., Дунаев С.Ф.* Ионные жидкости в электрохимических процессах. *Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева*, 2004, т. XLIII, N **6**, с. 59-73.
30. *Bonhote P., Dias A.P.* Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg.Chem.*, 1996, **35**, 1168-1178.
31. *Jiang W., Irgum K.* Covalently Bonded Polymeric Zwitterionic Stationary Phase for Simultaneous Separation of Inorganic Cations and Anions. *Analytical Chemistry*, 1999, **71**, 333-344.
32. *Jiang W., Irgum K.* Synthesis and Evaluation of Polymer-Based Zwitterionic Stationary Phases for Separation of Ionic Species. *Analytical Chemistry*, 2001, **73**, 1993-2003.
33. *Jiang W., Irgum K.* Tentacle-type Zwitterionic Stationary Phase, Prepared by Surface Initiated Graft Polymerization of 3-[N,N-dimethyl-N-(methacryloyloxyethyl) ammonium] propanesulfonate Through Peroxide Groups Tethered on Porous Silica. *Analytical Chemistry*, 2002, **74**, 4682-4687.
34. *Jiang W., Awasum J.N., Irgum K.* Control of Electroosmotic Flow and Wall Interactions in Capillary Electrophoresis Capillaries by Photografted Zwitterionic Polymer Surface Layers. *Analytical Chemistry*, 2003, **75**, 2768-2774.
35. *Nesterenko P.N., Haddad P.R.* Zwitter ion exchangers in liquid chromatography. *Analytical Sciences*, 2000, **16**, 565-574.

36. *Knox J.H., Jurand J.* Mechanism of zwitterion-pair chromatography. I. Nucleotides. *J.Chromatogr.* 1981, **218**, 341-354.
37. *Knox J H., Jurand J.* Mechanism of zwitterion-pair chromatography. II. Ampicillin I. *J.Chromatogr.* 1981, **218**, 355-363.
38. *Knox J.H., Jurand J.* Zwitterion-pair chromatography of nucleotides and related species. *J.Chromatogr.* 1981, **203**, 85-92.
39. *Knox J.H., Hartwick R.A.* Mechanism of ion-pair liquid chromatography of amines, neutrals, zwitterions and acids using anionic hetaerons. *J. Chromatogr.* 1981, **204**, 3-21.
40. *El Rassi Z., Horvath C.* Ion-Pair Chromatography with Dipolar Hetaerons. *Chromatographia*, 1982, **15**, 75-82.
41. *Tramposch W.G., Weber S.G.* n-Alkyldimethylammonium propanesulfonates as stationary phase modifiers in reversed-phase liquid chromatography. *Anal. Chem.* 1986, **58**, 3006-3010.
42. *Yu L.W., Floyd T.R., Hartwic, R.A.* The synthesis and characterization of chemically bonded silica-based zwitterion-exchangers for HPLC. *J. Chromatogr. Sci.* 1986, **24**, 177-182.
43. *Nomura A., Yamada J., Tsunoda K.* Preparation and Characteristics of Silica-Based Packings for High-Performance Liquid-Chromatography Modified with Amino and Carboxyl Groups. *Anal.Chem.* 1988, **60**, 2509-2512.
44. *Yu L.W., Hartwick R.A.* Zwitterionic stationary phases in HPLC. *J. Chromatogr. Sci.* 1989, **27**, 176-185.
45. *Hu W. Z., Tao H., Tominaga M., Miyazaki A., Haraguchi H.* A New Approach for the Simultaneous Determination of Inorganic Cations and Anions Using Ion Chromatography. *Anal.Chim. Acta*, 1994, **299**, 249-256.
46. *Hu W.Z., Miyazaki A., Tao H., Itoh A., Umemura T., Haraguchi H.* Direct Determination of Inorganic-Ions at Sub-Ppb Levels by Ion Chromatography Using Water as a Mobile-Phase. *Anal.Chem.* 1995, **67**, 3713-3716.
47. *Hu W.Z., Haddad P.R., Hasebe K., Tanaka K., Tong P., Khoo C.* Direct determination of bromide, nitrate, and iodide in saline matrixes using electrostatic ion chromatography with an electrolyte as eluent. *Anal. Chem.* 1999, **71**, 1617-1620.

48. *Hu W.Z., Hasebe K., Tanaka K., Haddad P R.* Electrostatic ion chromatography of polarizable anions in saline waters with N-{2-[acetyl(3-sulfopropyl)amino]ethyl}-N,N-dimethyldodecanaminium hydroxide (ammonium sulfobetaine-1) as the stationary phase and a dilute electrolytic solution as the mobile phase. *J. Chromatogr. A* 1999, **850**, 161-166.
49. *Hu W.Z., Haddad P.R., Hasebe K., Cook H.A., Fritz J.S.* Analysis of inorganic anions by electrostatic ion chromatography using zwitterionic/cationic mixed micelles as the stationary phase. *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000, **367**, 641-644.
50. *Hu W.Z., Haddad P.R.* Electrostatic ion chromatography using dilute electrolytes as eluents: a new method for separation of anions. *Anal. Commun.* 1998, **35**, 317-320.
51. *Hu W.Z., Hasebe K., Tanaka K., Fritz J.S., Inoue S., Ozeki M.* Determination of inorganic acids by ion chromatography with n-tetradecylphosphocholine (zwitterionic surfactant) as the stationary phase and pure water as the mobile phase. *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001, **370**, 399-402.
52. *Hu W.Z., Haddad P.R., Tanaka K., Hasebe K.* Electrostatic ion chromatography using a carboxybetaine-type zwitterionic surfactant as the stationary phase. *Anal. and Bioanal. Chem.* 2003, **375**, 259-263.
53. *Hu W.Z., Haddad P.R., Hasebe K., Tanaka K.* Electrostatic ion chromatography of cations using an N-dodecylphosphocholine zwitterionic stationary phase and water as the mobile phase. *Anal. Commun.* 1999, **36**, 97-100.
54. *Hu W.Z., Haddad P.R., Tanaka K., Hasebe K.* Modulation of the separation selectivity of inorganic anions in electrostatic ion chromatography using acidic eluents. *Analyst*, 2000, **125**, 241-244.
55. *Cook H.A., Hu W.Z., Fritz J.S., Haddad P.R.* A mechanism of separation in electrostatic ion chromatography. *Anal. Chem.* 2001, **73**, 3022-3027.
56. *Eadaoin T., Brett P.* Zwitterionic ion chromatography using a dynamically coated column and mobile phase recycling. *Journal of Chromatography A*, 2002, **973**, 103-113
57. *Hemström P., Irgum K.* Hydrophilic interaction chromatography. *J. Sep. Sci.*, 2006, **29**, 1784-1821.
58. *Ohno H., Yoshizawa M., Ogihara W.* A new type of polymer gel electrolyte: zwitterionic liquid/polar polymer mixture. *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, 2079-2083.
59. *Yoshizawa M., Hirao M., Ito-Akita K., Ohno H.* Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers. *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1057-1062.

60. *Yoshizawa M., Narita A., Ohno H.* Design of Ionic Liquids for Electrochemical Applications. *Aust. J. Chem.* 2004, **57**, 139-144.
61. *Ruiz-Angel M.J., Berthod A.* Reversed phase liquid chromatography of alkyl-imidazolium ionic liquids. *Journal of chromatography A*, 2006, **1113**, 101-108.
62. *Stepanowski P.*, Solid-phase extraction of room-temperature imidazolium ionic liquids from aqueous environmental samples. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 2005, **381**, 189-193.
63. *Stepnowski P., Muller A., Behrend P.* Reversed-phase liquid chromatographic method for the determination of selected room-temperature ionic liquid cations. *Journal of Chromatography A*, 2003, **993**, 173-178.
64. *Stepanowski P., Mrozek W.*, Analysis of selected ionic liquids cations by ion exchange chromatography and reversed-phase high performance liquid chromatography. *J. Sep. Sci.*, 2005, **28**, 149-154.
65. *Alfassi Z.B., Huie R.E., Milman B.L., Neta P.* Electrospray ionization massspectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 2003, **377**, 159-164.
66. *Harrison R.C., Lucy C.A.* Determination of zwitterionic and cationic surfactants by high performance liquid chromatography with chemiluminescent nitrogen detection. *Journal of Chromatography A*, 2002, **956**, 237-244.
67. *Morszall M.P., Baczek T., Koliszan R.* Evaluation of the silanol-suppressing potency of ionic liquids. *J. Sep. Sci.*, 2006, **29**, 1138-1145.
68. *Pistos C., Tsantili-Kakoulidou A., Koupparis M.* Investigation of the retention/pH profile of zwitterionic fluoroquinolones in reversed-phase and ion-interaction high performance liquid chromatography. *Journal of Pharmaceutical and Biochemical Analysis*, 2005, **39**, 438-443.
69. *Djakovi-Sekulič T.L., Petrovič S.M., Perič-Janič N.U.* HPLC Behaviour and Hydrophobic Parameters of some Anilides. *Chromatographia*, 2001, **54**, 60-64.
70. *Rekker R.* The Hydrophobic Fragmental Constant, Elsevier, Amsterdam, 1977.
71. *Rekker R. F., de Kort H. M.* The hydrophobic fragmental constant; an extension to a 1000 data point set. *Eur. J. Med. Chem.* 1979, **14**, 479 – 488.
72. *Baczek T., Markuszewski M., Kalisan R., van Straten M.A., Claessens H.A.* Linear and quadratic relationships between retention and organic modifier content in eluent in reversed phase high-performance liquid chromatography: A systematic comparative statistical study. *J. High Resol. Chromatogr.*, 2000, **23**, 667.

73. Meyer V.R. Practical High-Performance Liquid Chromatography. Third Edition, New York, USA, John Wiley & Sons, 2000, 338 p. (45-46).
74. Dolan John W. Temperature selectivity in reversed-phase high performance liquid chromatography. Journal of Chromatography A, 2002, **965**, 195–205.
75. Gant J.R., Dolan J.W., Snyder L.R. Systematic approach to optimizing resolution in reversed-phase liquid chromatography, with emphasis on the role of temperature. J. Chromatogr., 1979, **185**, 153-177.
76. Hu W., Hasebe K., Haddad P.R. Temperature Effects on Retention in Reversed-phase Liquid Chromatography of Nucleosides and Their Bases Using Water as the Mobile Phase. Analytical Communications, 1997, **34**, 311–314.
77. Sander L.C., Wise S.A. The influence of column temperature on selectivity in reversed-phase liquid chromatography for shape constrained solutes. J. Sep. Sci., 2001, **24**, 910-920.
78. Felinger A., Boros B., Ohmacht R. Effect of Pressure on Retention Factors in HPLC Using a Non-Porous Stationary Phase. Chromatographia Supplement, 2002, **56**, 61-64.
79. Bolliet D., Poole C.F. Influence of temperature on retention and selectivity in reversed phase liquid chromatography. Analyst, 1998, **123**, 295–299.
80. Kazakevics V.Y., McNair H.M. Low-energy interactions in high performance liquid chromatography. Journal of Chromatography A, 2000, **872**, 49-59.
81. Claessens H., Vermeer E., Cramer's C. LC-GC Int., 1993, **6**, 692-693.
82. Kiamata K., Iwagushi K., Onoshi S., Jinno K., Exteen R., Hosoya K., Araki M., Tanaka N. Chromatographic characterization of silica C18 packing materials. Correlation between a preparation method and retention behavior of stationary phase. J.Chromatogr.Sci., 1989, **27**, 721.
83. Galushko J., Mekšs P., Galushko S., Kamenchuk A., Shishkina I. Computer-aided method for characterization and comparison of reverse-phase HPLC columns. I. Theory. Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 2007, **1**, 43-48.
84. Galushko J., Mekšs P., Galushko S., Kamenchuk A., Shishkina I. Computer-aided method for characterization and comparison of reverse-phase HPLC columns. II. Column characterization. Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 2007, **2**, 147-154.
85. Gross J. H. Mass spectrometry. Berlin-Heidelberg: Springer Verlag, 2004. 518.

86. Micromass quattro micro API mass spectrometer operator's guide. USA: Waters Corporation, 2003. 198 p.
87. *Dyson P.J., McIndoe J.S., Zhao D.* Direct analysis of catalysts immobilized in ionic liquids using electrospray ionization ion trap mass spectrometry. *Chem. Commun.*, 2003, 508-509.
88. *Person D., Charmbault P., Elfakir C.* Analysis of native amino acids by liquid chromatography/ electrospray ionization mass spectrometry: comparative study between two sources and interfaces ....Pieejams Internetā:  
<http://www.univ-orleans.fr/icoa/communications/com2005/chaimbault1.pdf>
89. *Gozzo F.C., Santos L.S., Augusti R., Consorti C.S., Dupont J., Eberlin, M.N.* Gaseous supramolecules of imidazolium ionic liquids: „magic” numbers and intrinsic strengths of hydrogen bonds. *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 6187 - 6193.
90. *Santos L.S., DaSilveira N.B.A., Consorti C.S., Pavam C.H., Almeida W.P., Coelho F., Dupont J., Eberlin M. N.* The role of ionic liquids in co- catalysis of Baylis-Hillman reaction: interception of supramolekular species via electrospray ionization mass spectrometry. *J. Phys. Org. Chem.*, 2006, **19**, 731-736.
91. *Freire M.G., Carvalho P.J., Fernandes A.M., Marrucho I.M., Queimada A.J., Coutinho J.A.P.* Surface tension of imidazolium based ionic liquids: anion, cation, temperature and water effect. *Journal of Colloid Interface Science*, 2007, **314**, 621–630.
92. *Henderson M.A., McIndoe J.S.* Ionic liquids enable electrospray ionization mass spectrometry in hexane. *Chem. Commun.*, 2006, 2872–2874.
93. *Milman B.L., Alfassi Z.B.* Detection and identification of cation and anion of ionic liquids by means of electrospray ionization mass spectrometry and tandem mass spectrometry. *European Journal of Mass Spectrometry*, 2005, **11**, 35–42.
94. *Pan C., Xu S., Zhou H., Fu Y., Ye M., Zou H.* Recent development in methods and technology for analysis of biological samples by MALDI-TOF-MS. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 2007, **387**, 193-204.
95. *Jackson G.P., Duckworth D.C.* Electrospray mass spectrometry of undiluted ionic liquids. *Chem. Commun.*, 2004, 522–523.
96. *Zhao D.* Analysis of ionic liquids and dissolved species by electrospray ionization MS. *Aust. J. Chem.*, 2004, **57**, 509.
97. *Bini R., Bortolini O., Chiappe C., Pieraccini D., Sicilliano T.* Development of cation/anion „interaction” scales for ionic liquids through ESI-MS measurements. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, **111**, 598–604.

98. *Lesimple A., Mamer O., Miao W., Chan T.H.* Electrospray mass spectral fragmentation study of N, N` - disubstituted imidazolium ionic liquids. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2006, **17**, 85–95.
99. *Dyson P.J., Khalaila I., Leuttgen S., McIndoe J.S., Zhao D.* Direct probe electrospray (and nanospray) ionization mass spectrometry of neat ionic liquids. *Chem. Commun.*, 2004, 2204–2205.
100. *Bortolini O., Bottai M., Chiappe C., Conte V., Pieraccini D.* Trihalide – based ionic liquids. Reagents – solvent for stereoselective iodination of alkenes and alkynes. *Green Chemistry*, 2002, **4**, 621–627.
101. *Geng W.G., Li X.H., Wang L.F., Duan H.L., Pan W.P.* Synthesis of multiester-appended and multicarboxylic-appended imidazolium ionic liquids. *Chinese Chemical Letters*, 2006, **17**, 169-172.
102. *Fei Z., Zhao D., Geldbach T.J., Scopelliti R., Dyson P.J.* Bronsted acidic ionic liquids and zwitterions: synthesis, characterization and pK<sub>a</sub> determination. *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 4886-4893.
103. *Lesimple A., He X., Chan T.H., Mamer O.* Collision – induced dissociation of sulphur – containing imidazolium ionic liquids. *Journal of Mass Spectrometry*, 2008, **43**, 35–41.
104. *Mamer O.A., Lesimple A.* Protonated 1-methylimidazole decomposition by electrospray tandem mass spectrometry. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 2005, **19**, 1771–1774.
105. *Xing H., Wang T., Zhou Z., Dai Y.* The sulfonic acid-functionalized ionic liquids with pyridinium cations: acidities and their acidity-catalytic activity relationships. *J. Molecular Catalysis A:Chem.*, 2007, **264**, 53-59.
106. *Zhao D., Fei Z., Ang W.H., Dyson P.J.* Sulfonium- based ionic liquids incorporating the allyl functionality. *Int. J. Mol. Sci.*, 2007, **8**, 304-315.
107. *Stepnowski P., Nichthauser J., Mrozik W., Buszewski B.* Usefulness of  $\pi$ - $\pi$  aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 2006, **385**, 1483-1491.
108. *Stepnovski P.* Application of chromatographic and electrophoretic methods for the analysis of imidazolium and pyridinium cations as used in ionic liquids. *Int. J. Mol. Sci.*, 2006, **7**, 497–509.

109. *Li P., Lo Brutto R., Kazakevich Y.V.* Influence of inorganic mobile phase additives on the retention, efficiency and peak symmetry of protonated basic compounds in reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2004, **1049**, 63-73.
110. *Gritti F., Guiochon G.* Effect of the density of the C<sub>18</sub> surface coverage on the adsorption mechanism of a cationic compound and on the silanol activity of the stationary phase in reversed phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1132**, 51-66.
111. *McCalley D.V.* Effect of buffer on peak shape of peptides in reversed-phase high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2004, **1038**, 77-84.
112. *Moberg R., Bokman F., Bohman O., Siegbahn H.O.G.* ESCA studies of phase-transfer catalysts in solution: ion pairing and surface activity. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 3663-3667.
113. *Horak J., Maier N. M., Lindner W.* Investigations on the chromatographic behavior of hybrid reversed-phase materials containing electron donor-acceptor systems II. Contribution of  $\pi$ - $\pi$  aromatic interactions. *Journal of Chromatography A*, 2004, **1045**, 43-58.
114. *Baranyai K.J., Deacon G.B., MacFarlane D.R., Pringle J.M., Scott J.L.* Thermal Degradation of Ionic Liquids at Elevated Temperatures. *Aust. J. Chem.*, 2004, **57**, 145-147.
115. *Ennis E., Handy S.T.* The Chemistry of the C2 Position of Imidazolium Room Temperature Ionic Liquids. *Current Organic Synthesis*, 2007, **4**, 381-389.
116. *Forsyth S.A., Pringle J.M., MacFarlane D.R.* Ionic Liquids – An Overview. *Aust. J. Chem.*, 2004, **57**, 145-147.
117. *Greaves T.L., Drummond C.J.* Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 206-237.
118. *Mesmer R.E., Bacs C.F.* Correlation of  $\Delta H$  and  $\Delta S$  for the association of the rare earth (III) ions with fluoride. *J.Phys.Chem.*, 1968, **72**, 4720-4721.

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Fizikālās ķīmijas katedrā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autore:

Ilva Nakurte

Zinātniskais vadītājs:

Dr.ķīm., asoc.prof. Pēteris Mekšs

Darbs iesniegts Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomei  
2009. gada 1. aprīlī.

## PUBLIKĀCIJAS:

1. I.Nakurte, K.Vanags, P.Mekšs, G.Vavilina, „SEPARATION OF ZWITTERIONIC LIQUIDS BY REVERSE-PHASE LIQUID CHROMATOGRAPHY”, Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 2007, vol 2, p.167-171.
2. Nakurte, Z.Zhavoronkova, P.Mekšs, A.Zicmanis, G.Vavilina, „SORPTION OF 3-(3-ALKYL-1-IMIDAZOLIO)-PROPANE SULFONATES IN REVERSE-PHASE HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY”, Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 2007, vol 3, p.285-286.
3. I.Nakurte, P.Mekšs, K.Vanags, G.Vavilina, A.Zicmanis, S.Dubrovina “SORPTION REGULARITIES OF ZWITTERIONIC LIQUIDS ACCORDING WITH THE MODEL OF LINEAR SOLVENT STRENGTH IN REVERSED-PHASE HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY”, proceedings of the XXIII international symposium on physico-chemical methods of separation "ARS SEPARATORIA 2008", Poland, editors: S.Koter and I.Koter, ISBN 978-83-231-2208-1, p.131-134.
4. I.Nakurte, P.Mekšs, A.Zicmanis, G.Vavilina, Z.Zhavoronkova, „SORPTION OF ZWITTERIONIC LIQUIDS 3-(3-ALKYL-1-IMIDAZOLIO)-PROPANE SULFONATES IN REVERSE-PHASE HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY”, Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 2008, vol 3, p.233-243.
5. I.Nakurte, P.Mekss, K.Klavins, A.Zicmanis, G.Vavilina, S.Dubrovina, “COLLISION-INDUCED DISSOCIATION OF IMIDAZOLIUM-BASED ZWITTERIONIC LIQUIDS”, pieņemts publicēšanai žurnālā European Journal of Mass Spectrometry.