

## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13416

### Закономерности удерживания полиолов на цеолите 13X в полярных органических растворителях

Виктория Дмитриевна Казакова, Павел Николаевич Нестеренко<sup>✉</sup>

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,  
p.nesterenko@phys.chem.msu.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** В работе рассмотрены закономерности удерживания полиолов на цеолите 13X в условиях ВЭЖХ с целью систематизации знаний относительно влияния структуры полиолов и условий разделения на удерживание сорбатов. Исследование продолжает изучение электростатически индуцированного ситового эффекта (ЭИСЭ), ранее обнаруженного для разделения одноатомных спиртов на цеолите 13X. Полученные результаты подтверждают присутствие ЭИСЭ при разделении полиолов на цеолите 13X. Удерживание полиолов на сорбенте возрастает по мере снижения содержания воды в подвижной фазе, что согласуется с принципами нормально-фазовой ВЭЖХ с водосовместимыми элюентами, известной также как хроматография гидрофильных взаимодействий (HILIC), однако наличие субнанопористой структуры с катионами  $\text{Na}^+$ , обуславливающими появление ЭИСЭ, серьезно видоизменяют механизм удерживания. В случае полиолов возрастает роль положения гидроксильной группы в молекуле сорбата и вклада стерических факторов в удерживание. Сложный характер зависимости удерживания ( $\log k'$ ) полиолов от гидрофобности сорбатов ( $\log P$ ) обусловлен комбинацией различных факторов, включая геометрию пор, способность к специфическим электростатическим взаимодействиям и формированию водородных связей с группами на поверхности цеолита. В оптимальных условиях показана возможность разделения смеси низших полиолов и воды на цеолите 13X, что представляет интерес для препаративных разделений в промышленности. Также, полученные результаты позволяют обосновать возможность определения микроколичеств воды в полиолах с использованием цеолита 13X методом ВЭЖХ.

**Ключевые слова:** нормально фазовая хроматография, микропористые сорбенты, цеолит 13X, динамическая адсорбция полиолов, электростатически индуцированный ситовый эффект.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке научного гранта РНФ, проект 24-23-00161

**Для цитирования:** Казакова В.Д., Нестеренко П.Н. Закономерности удерживания полиолов на цеолите 13X в полярных органических растворителях // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 5. С. 664-674. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13416>

Original article

### Patterns of polyol retention on zeolite 13X in polar organic solvents

Viktoriia D. Kazakova, Pavel N. Nesterenko<sup>✉</sup>

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, p.nesterenko@phys.chem.msu.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** The paper considers the patterns of polyol retention on zeolite 13X under HPLC conditions. Its purpose is to systematise our knowledge about the effect of the polyol structure and separation conditions on the retention of sorbates. The study continues to investigate the electrostatically-induced sieving effect (EISE) that had been discovered for the separation of monohydric alcohols on zeolite 13X. The obtained results confirm the presence of EISE during the separation of polyols on zeolite 13X. The retention of polyols on the sorbent increased with a decrease of the water content in the mobile phase, which is consistent with the principles of normal-phase HPLC with water-compatible eluents, also known as hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC). However, the presence of a subnanoporous structure with  $\text{Na}^+$  cations, which causes

the EISE, seriously modifies the retention mechanism. In the case of polyols, the role of the position of the hydroxyl group in the sorbate molecule and the contribution of steric factors to retention increase. The complex nature of the dependence of the polyol retention ( $\log k'$ ) on the hydrophobicity of sorbates ( $\log P$ ) is due to a combination of factors, including the pore geometry, the ability to undergo specific electrostatic interactions and form hydrogen bonds with groups on the surface of the zeolite. It was shown that there is a possibility to separate a mixture of lower polyols and water on zeolite 13X under optimal conditions, which is of interest for industrial preparative separation. Also, the obtained results make it possible to substantiate the possibility of using zeolite 13X to determine micro-quantities of water in polyols by HPLC.

**Keywords:** normal phase chromatography, microporous sorbents, zeolite 13X, dynamic adsorption of polyols, electrostatically induced sieving effect.

**Acknowledgments.** The research was supported by the Russian Science Foundation, project No. 24-23-00161.

**For citation:** Kazakova V.D., Nesterenko P.N. Patterns of polyol retention on zeolite 13X in polar organic solvents. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2025. 25(5): 664-674. (In Russ.).* <https://10.17308/sorpchrom.2025.25/13416>

## Введение

ВЭЖХ широко используется для изучения адсорбционных свойств сорбционных материалов и является одним из наиболее распространенных методов разделения сложных смесей благодаря своей универсальности, высокой чувствительности и селективности [1]. Несмотря на огромное число сорбентов, используемых в качестве неподвижной фазы (НФ) в ВЭЖХ, поиск новых эффективных и селективных сорбентов является актуальной задачей. Особый интерес в последние годы привлекают микропористые сорбенты каркасного типа с фиксированным размером пор от 0.5 до 2.0 нм, такие как металлоорганические каркасы (МОК), координационные органические каркасы (КОК) и неорганические цеолиты [2, 3]. Отличительной чертой этих сорбентов, является высокая селективность, связанная с возможностью реализации высокоспецифичных эффектов, таких как квантовые ситовые эффекты [4, 5], квантовые ситовые эффекты химического сродства [6], а также проявление кинетической селективности и турбулентной хроматографии [7].

Особый интерес для ВЭЖХ представляют алюмосиликатные цеолиты. Высокая механическая прочность, термическая и гидролитическая устойчивость, способность к ионному обмену обуславливает их преимущество над МОК и КОК [2, 3]. Адсорбционные свойства цеолитов, связанные с микропористой структурой, кислотностью поверхностных групп

и просеивающими свойствами изучены достаточно подробно. Однако крайне мало известно о механизмах удерживания соединений в динамических условиях на цеолитах в жидкой фазе.

Недавно на основе анализа данных по удерживанию одноатомных спиртов на микропористом цеолите 13X в условиях ВЭЖХ был обнаружен электростатически-индуцированный ситовый эффект (ЭИСЭ), основанный на взаимодействии между гидроксильной группой *n*-алканолов и катионом натрия в порах цеолита 13X; что приводит к появлению высоко-селективной дискриминации молекул по размеру за счет конфигурационной диффузии внутрь пор [8]. В частности, реализация данного эффекта позволила осуществить селективное ( $\alpha = k'_D/k'_H = 1.57$ ) разделение метанола и его полностью дейтерированного аналога (рис. 1). Интересно отметить, что открытый эффект является проявлением квантовых ситовых эффектов, широко известных лишь для диффузии молекул в газовой фазе. Можно предположить, что ЭИСЭ должен проявляться и для многоатомных спиртов и сахаров с большим количеством гидроксильных групп в молекулах.

Адсорбция полиолов на цеолитах из жидкой фазы изучена слабо. В работе по статической адсорбции полиолов из водной фазы полярным цеолитом NaY (Si/Al=7.3) отмечено более высокое сродство сорбента к этиленгликолю по сравнению с бутандиолом-1,2 [9]. Авторы

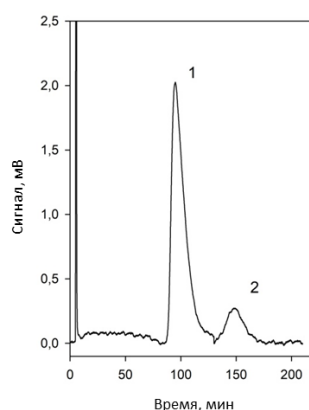


Рис. 1. Разделение смеси метанола (1) и дейтерометанола- $d_4$  (2). Колонка: 13X, 50x4.6 мм, 4 мкм. Элюент: ацетонитрил; скорость потока 0.1 см<sup>3</sup>/мин; 14 °C; рефрактометрический детектор.

Fig 1. Separation of a mixture of methanol (1) and deuteromethanol-  $d_4$  (2). Column: 13X, 50x4.6 mm, 4  $\mu$ m. Eluent: acetonitrile; flow rate: 0.1 ml/min; 14 °C; refractometric detector.

связывают данный эффект с разницей в кинетических диаметрах этиленгликоля (0.4 нм) и бутандиола-1,2 (0.6 нм). Кроме того, этиленгликоль и бутандиол-1,2 адсорбируются по-разному на цеолите NaY — этиленгликоль вблизи атома натрия в структуре цеолита, в то время как бутандиол-1,2 предпочтительнее адсорбируется на w-центрах с образованием 12-членной структуры.

По данным ВЭЖХ [10] адсорбция полиолов на цеолите NaY (Si/Al = 2.4) в динамических условиях во многом определялась строением цеолита. Авторы считают, что пространственное расположение  $Na^+$ -ионов внутри пор определяет взаимодействие с полифункциональными молекулами за счёт создания специфического электростатического поля и ограниченной подвижности молекул воды внутри пор. Катионы металлов координируют полиолы по ОН-группам [10].

Вышеупомянутые закономерности адсорбции полиолов на цеолитах в статических и, в особенности, динамических условиях, не противоречат принципам ЭИСЭ, обнаруженного для одноатомных спиртов на гидрофильном цеолите 13X в условиях ВЭЖХ [8]. Поэтому целью настоящей работы было изучение удерживания полиолов на цеолите 13X с акцентом на проявление эффекта ЭИСЭ.

### Экспериментальная часть

В качестве элюентов использовали хроматографически чистый метанол или ацетонитрил (Merck, Германия). В качестве модельных сорбатов использовали этиленгликоль (Компонент-Реактив, Россия), 1,2-пропандиол и 1,3-пропандиол (Aldrich, Германия), 1,2-бутандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол (все Fluka, Германия) и 2,3-бутандиол (Acros organics, Бельгия), 1,2-пентандиол и 1,5-пентандиол (Clearsynth, India), 1,2-гександиол и 1,6-гександиол (Angene International, China), глицерин, этиритол, сорбитол, инозитол, арабиноза, манноза, фруктоза, глюкоза, ксилоза (Реахим, Россия).

В работе использовали хроматограф Кристалл ВЭЖХ 2014 (Хроматэк, Россия), состоящий из насоса высокого давления, дегазатора элюента, спектрофотометрического (СФД) и рефрактометрического (РД) детекторов. Термостатирование хроматографических колонок проводили с использованием жидкостного термостата ВТ-8 (Thermex, Россия). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения Хроматэк Аналитик 3.1. Значения коэффициентов гидрофобности соединений ( $\log P_{exp}$ ) взяты из программы EPI-WEB 4.1. Хроматографические колонки

длиной 50 или 100 мм и внутренним диаметром 4.6 мм заполняли суспензионным способом микропористым цеолитом 13X с диаметром частиц 4.0 или 5.0 мкм.

Измерение времен удерживания модельных сорбатов проводили при скорости потока подвижной фазы 0.1-1.0 см<sup>3</sup>/мин, объеме пробы 20 мкл, температуре от комнатной до 60°C. Время установления температурного равновесия контролировали по постоянству базовой линии РД.

### Обсуждение результатов

Адсорбция полиолов на неполярных цеолитах. Закономерности адсорбции полиолов из жидкой фазы на неполярных цеолитах достаточно хорошо изучены в работах [11, 12]. Отмечается, что основной движущей силой адсорбции полиолов на гидрофобных цеолитах являются дисперсионные силы между адсорбатом и стенками пор цеолитов. Полиолы с большим количеством гидроксильных групп адсорбируются хуже, а положение гидроксильной группы в молекуле практически не влияет на адсорбцию. Увеличение полярности сорбента при уменьшении соотношения Si/Al в цеолите повышает адсорбционную емкость по полиолам [11, 13]. Структурные дефекты, приводящие к образованию силанольных групп, вносят значительный вклад в адсорбцию полиолов [11, 13]. При уменьшении размера пор цеолита адсорбция полиолов возрастает. В работе [12] отмечается сильное влияние присутствия воды в растворах, снижающее адсорбцию полиолов по сравнению с одноатомными спиртами с одинаковой длиной алкильной цепи за счет конкуренции ОН-групп за адсорбционные центры цеолита. Таким образом, по мнению авторов, при адсорбции полиолов на алюмосиликатных материалах необходимо учитывать вклад как кислотных центров Бренстеда, так и силанольных групп.

Адсорбция полиолов на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из жидкой фазы. Ранее была отмечена ведущая

роль центров Льюиса с катионами металлов в удерживании одноатомных спиртов на полярном цеолите 13X [8]. Однако, из-за ограниченного числа работ по адсорбции полиолов на полярных цеолитах с низким соотношением Si/Al для оценки влияния различных центров на адсорбцию соединений этого класса можно использовать данные, полученные для гидратированного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - типичного представителя твёрдой кислоты Льюиса [14]. Показано, что адсорбция полиолов из водных растворов увеличивается с ростом числа гидроксильных групп в молекуле спирта, а расположение ОН-групп в молекуле полиола оказывает значительное влияние на адсорбцию. Глицерин с тремя ОН-группами лучше всего конкурирует с водой за адсорбционные центры  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждается наиболее высокой адсорбцией среди полиолов. Авторы наблюдали два наиболее сильных поверхностных  $\alpha$ - и  $\gamma$ -взаимодействия между двумя концевыми ОН-группами глицерина и оксидом алюминия, а центральная ОН-группа формировала водородную связь с поверхностью  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\beta$ -взаимодействие). Отсутствие центральной гидроксильной группы в пропандиоле-1,3 обуславливает более слабую адсорбцию по сравнению с глицерином. Конкурентная адсорбция между адсорбированной водой и полиолами (этиленгликолем, 1,2-пропандиолом) влияет на их поглощение из водных растворов на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а адсорбция глицерина и 1,3-пропандиола практически не зависит от количества воды, адсорбированной на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Удерживание полиолов на цеолите 13X. В работе [15] для цеолита 13X авторами были получены линейные корреляционные зависимости удерживания ( $\log k'$ ) различных соединений в метаноле и ацетонитриле от их полярности по Снайдеру ( $P'$ ). Однако, зависимость для  $n$ -алканолов имела характерную S-образный характер, более выраженный в ацетонитриле, что позволило обосновать ЭИСЭ. Следует отметить, что значения

$P'$  измеряются экспериментально, и в литературе отсутствуют значения этого параметра для многих соединений, включая полиолы. Поэтому была построена зависимость (рис. 2)  $\log k'$  от параметра гидрофобности  $\log P_{\text{exp}}$ , значения которого определены для многих органических соединений (табл. 1). Полученная для 38 соединений зависимость имеет вид гипер-

болы и демонстрирует снижение удерживания органических соединений с ростом гидрофобности, что характерно для НФ ВЭЖХ. Интересно отметить, что соединения с  $\log P_{\text{exp}} \geq 1.0$  не удерживаются в метаноле и элюируются в мертвом объеме. Наиболее сильное удерживание отмечено для полиолов с длиной цепи  $< C5$  (точки 34-43 на рис. 2).

Таблица 1. Значения  $\log P_{\text{exp}}$  и  $\log k'$  (метанол, 1.0 мл/мин) для модельных соединений на цеолите 13X в условиях ВЭЖХ.

Table 1.  $\log P_{\text{exp}}$  and  $\log k'$  (methanol, 1.0 ml/min) values for model compounds on zeolite 13X under HPLC conditions

№	Вещество	$\log P_{\text{exp}}$	$\log k'$	№	Вещество	$\log P_{\text{exp}}$	$\log k'$
1	<i>n</i> -гексан	4.15	-0.902	23	ДМСО	-1.35	-0.400
2	<i>n</i> -гептан	4.66	-0.875	24	вода	-1.38	0.728
3	толуол	2.73	-0.952	25	диэтилкетон	0.99	-1.000
4	<i>n</i> -ксилол	3.15	-0.997	26	метилбутилкетон	1.38	-1.036
5	бензол	0.89	-1.035	27	<i>n</i> -гептанол	2.62	-1.086
6	диэтиловый эфир	0.89	-0.930	28	<i>n</i> -нонанол	3.77	-1.086
7	дихлорметан	1.25	-0.911	29	<i>n</i> -додеканол	5.13	-1.097
8	<i>n</i> -гексано́л	2.03	-1.078	30	1,2-гександиол	0,69 <sup>a</sup>	1,20
9	<i>n</i> -пентано́л	1.19	-1.122	31	1,6-гександиол	0,77 <sup>a</sup>	0,991
10	<i>n</i> -пентано́л	1.51	-1.036	32	1,2-пентандиол	0,20 <sup>a</sup>	1.190
11	<i>изо</i> -бутано́л	0.76	-1.000	33	1,5-пентандиол	0,27 <sup>a</sup>	0,94
12	<i>n</i> -бутано́л	0.88	-0.597	34	1,2-бутандиол	-0.29 <sup>a</sup>	-0.128
13	<i>и</i> -пропа́нол	0.05	-0.813	35	1,3-бутандиол	-0.29 <sup>a</sup>	-0.123
14	<i>n</i> -пропа́нол	0.25	-0.576	36	2,3-бутандиол	-0.92	-0.093
15	эта́нол	-0.31	-0.531	37	1,4-бутандиол	-0.83	-0.087
16	метилэтилкетон	0.29	-0.737	38	1,2-пропандиол	-0.92	0.025
17	1,4-диокса́н	-0.27	-0.556	39	1,3-пропандиол	-1.04	0.067
18	а́цетон	-0.24	-0.571	40	этиленглико́ль	-1.36	0.615
20	а́цетонитри́л	-0.34	-0.160	41	глице́рин	-1.76	1.625
21	ни́троме́тан	-0.35	0.069	42	э́ритрито́л	-2.29	2.263 <sup>б</sup>
22	ДМФА	-1.01	-0.349	43	сорби́тол	-2.47	2.754 <sup>б</sup>

<sup>a</sup> – приведены расчетные значения  $\log P_{\text{calc}}$ ;

<sup>б</sup> – аппроксимированные значения ввиду сильного роста удерживания адсорбата с уменьшением содержания воды в элюенте.

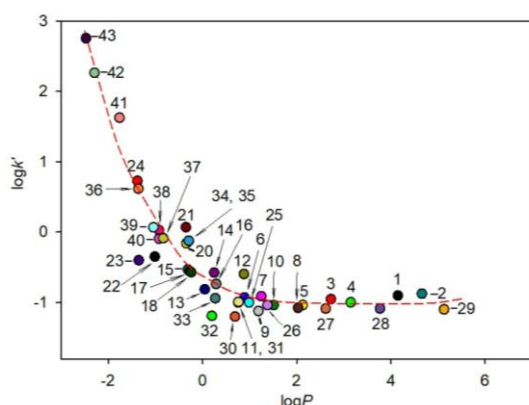


Рис. 2. Зависимость  $\log k'$  модельных соединений на цеолите 13X от  $\log P_{\text{exp}}$ . Элюент метанол, 35°C. Номера соответствуют обозначению соединений в таблице 1.

Fig 2. Dependence of  $\log k'$  model compounds on zeolite 13X on  $\log P_{\text{exp}}$ . Eluent: methanol, 35 °C. The numbers correspond to the designations of the compounds in Table 1.

В целом, нелинейная зависимость говорит о сложном механизме удерживания сорбатов, где учитывается не только гидрофильность соединения, но и способность к образованию специфических взаимодействий с адсорбционными центрами, а также, соотношение размера пор цеолита и кинетического диаметра молекул. Например, отклонение от полученной зависимости отмечено для относительно слабо удерживаемых диметилформамида (ДМФА) и диметилсульфоксида (ДМСО) (22 и 23) и относительно сильно удерживаемых ацетонитрила и нитрометана (20 и 21).

При использовании ацетонитрила в качестве элюента удерживание полиолов на цеолите 13X оказалось чрезвычайно сильным, что связано со слабой способностью этого растворителя образовывать водородные связи [8, 10]. Зависимости, полученные для полиолов в метаноле, показывают корреляцию удерживания с длиной углеводородного радикала адсорбата (рис. 3), что характерно для ЭИСЭ, наблюдаемого для одноатомных спиртов [8].

**Кинетические эффекты.** Для диолов, в особенности, для бутандиолов, в отличие от одноатомных спиртов, с уменьшением

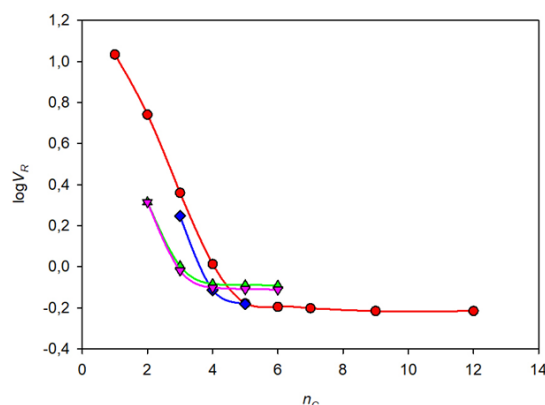


Рис. 3.  $\log V_R$  от  $n_C$  для  $n$ -спиртов (●), изо-спиртов (◇) (элюент – ацетонитрил) и диолов (элюент – метанол) (▲ – терминальные; ▼ – 1,2-диолы), скорость потока

0.5  $\text{cm}^3/\text{мин}$ . Колонка: 13X, 50x4.6 мм, 5 мкм  
Fig. 3.  $\log V_R$  on  $n_C$  for  $n$ -alcohols (●), isoalcohols (◇) (eluent: acetonitrile) and diols (eluent: methanol) (▲ – terminal; ▼ – 1,2-diols); flow rate: 0.5 ml/min. Column: 13X, 50x4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$

скорости потока наблюдается рост объема удерживания ( $\log V_R$ ), что хорошо согласуется с представлениями о кинетической селективности в микропористых сорбентах [7], которая объясняется более глубоким проникновением молекул адсорбата в поры адсорбента при уменьшении линейной скорости элюента (рис. 4). В данной работе такой эффект был наиболее ярко выражен для бутандиолов при объемной скорости меньше 0.3  $\text{cm}^3/\text{мин}$ . Близкие размеры молекул бутандиола-1,2 (кинетический диаметр 0.60 нм), бутандиола-2,3 (0.68 нм) [9, 16] и диаметра пор цеолита 13X ( $D_{\text{пор}} = 0.74$  нм) позволяют предположить наличие эффектов кинетической селективности при разделении этих соединений.

#### Тепловые эффекты адсорбции диолов.

Для понимания механизма адсорбции полиолов на цеолите 13X из уравнения Вант-Гоффа (1) были рассчитаны значения относительных теплот адсорбции: энтальпии ( $-\Delta H^{00}$ ) и энтропии ( $-\Delta S^0 + \varphi \cdot R$ ):

$$\ln k' = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{S^0}{R} + \text{const}(\varphi), (1)$$

где  $\varphi$  – фазовое соотношение, постоянное для отдельно взятой колонки. В работе

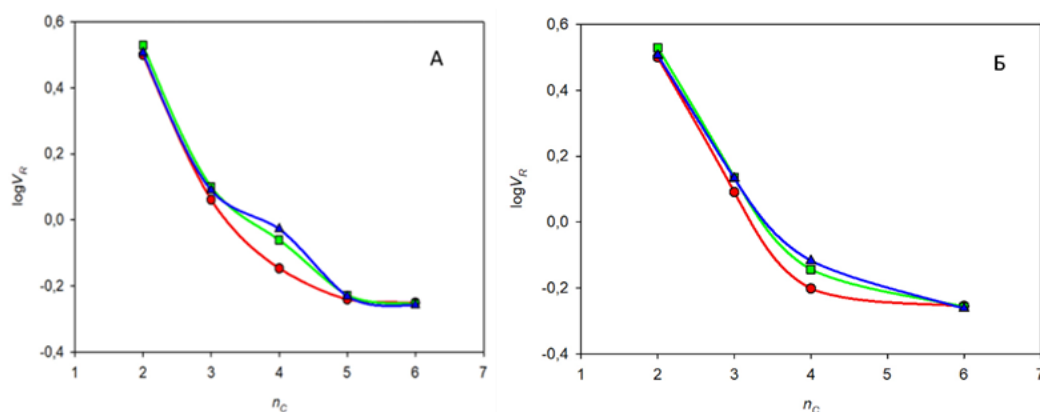


Рис. 4.  $\log V_R$  от  $n_C$  для  $\alpha,\omega$ -замещенных диолов (А) и 1,2-диолов (Б) при скорости потока  $0.3 \text{ cm}^3/\text{мин}$  (●),  $0.2 \text{ cm}^3/\text{мин}$  (■),  $0.1 \text{ cm}^3/\text{мин}$  (▲). Колонка: 13X,  $50 \times 4.6 \text{ мм}$ ,  $4 \text{ мкм}$ .

Fig. 4.  $\log V_R$  on  $n_C$  for  $\alpha,\omega$ -substituted diols (A) and 1,2-diols (B) at a flow rate of  $0.3 \text{ ml/min}$  (●),  $0.2 \text{ ml/min}$  (■),  $0.1 \text{ ml/min}$  (▲). Column: 13X,  $50 \times 4.6 \text{ mm}$ ,  $4 \text{ }\mu\text{m}$ .

Таблица 2. Рассчитанные значения кажущихся теплот адсорбции одноатомных спиртов из ацетонитрила и полиолов из метанола на цеолите 13X.

Table 2. The calculated values of the apparent heat of adsorption of monohydric alcohols from acetonitrile and polyols from methanol on zeolite 13X.

Соединение	$-\Delta H^{oo}$ , кДж/моль	$-(\Delta S^o + \varphi^* R)$ , Дж/(моль * K)
Бутандиол-1,2	$15.05 \pm 0.5$	$51.0 \pm 0.3$
Бутандиол-1,3	$15.73 \pm 0.4$	$53.4 \pm 0.2$
Бутандиол-2,3	$13.28 \pm 0.3$	$44.8 \pm 0.2$
Бутандиол-1,4	$15.86 \pm 0.2$	$54.0 \pm 0.2$
Пропандиол-1,2	$2.3 \pm 0.1$	$6.8 \pm 0.1$
Пропандиол-1,3	$3.7 \pm 0.3$	$10.4 \pm 0.2$
Этиленгликоль	$5.38 \pm 0.05$	$6.61 \pm 0.01$
<i>n</i> -бутанол <sup>В</sup>	$11.05 \pm 0.02$	$41.76 \pm 0.02$
<i>n</i> -пропанол <sup>В</sup>	$18.83 \pm 0.03$	$55.47 \pm 0.01$
Этанол <sup>В</sup>	$19.85 \pm 0.01$	$48.75 \pm 0.01$
Метанол <sup>В</sup>	$19.94 \pm 0.02$	$41.48 \pm 0.02$

<sup>В</sup> – данные взяты из работы [8].

соблюдали условия применимости уравнения Вант-Гоффа в ВЭЖХ, сформулированные в работе [17].

Значения  $-\Delta H^{oo}$  уменьшаются от этиленгликоля к пропандиолам аналогично ранее полученным данным для *n*-алканолов [8], и возрастают для бутандиолов (табл. 2), что может быть связано со стерическими препятствиями для диффузии более крупных молекул внутрь пор цеолита 13X. Авторы работы [9] отметили, что с ростом температуры плотность упаковки молекул бутандиола-1,2 в порах цеолита NaY, влияющая на  $-(\Delta S^o)$ , возрастает по сравнению с этиленгликолем.

Хотя энергия адсорбции 1,2-бутандиола на цеолите NaY выше энергии адсорбции этиленгликоля, но из-за более плотной упаковки молекул этиленгликоля в порах, относительно меньшее число молекул 1,2-бутандиола взаимодействуют с внутренней поверхностью пор. Литературные данные [8] хорошо согласуются с результатами данной работы. Наименьшие значения  $-\Delta H^{oo}$  среди бутандиолов наблюдали для 2,3-бутандиола, что связано с ограничениями на вращения его молекулы из-за наличия двух OH-групп у соседних атомов углерода [18]. Изменение  $\Delta H^{oo}$  отвечает за изменение энергии,

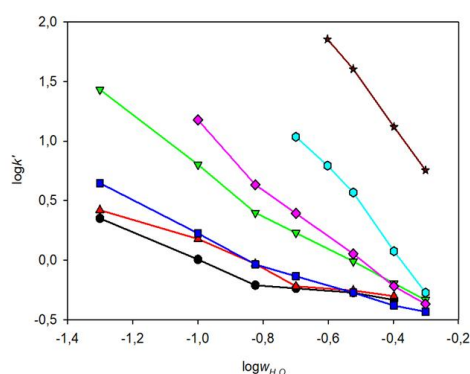


Рис. 5. Зависимость удерживания ( $\log k'$ ) полиолов от содержания воды в ацетонитриле. Полиолы: 1,3-пропандиол (●), 1,2-пропанол (▲), этиленгликоль (■), глицерин (▼), эритритол (◇), сорбитол (●), инозитол (★). Скорость потока 1 см<sup>3</sup>/мин, 35 °С.

Fig 5. Dependence of the polyol retention ( $\log k'$ ) on the water content in acetonitrile. Polyols: 1,3-propanediol (●), 1,2-propanol (▲), ethylene glycol (■), glycerol (▼), erythritol (◇), sorbitol (●), and inositol (★).

Flow rate: 1 ml/min, 35 °C

возникающее в результате взаимодействия адсорбата с цеолитом, а изменение  $\Delta S^\circ$  связано с пространственным расположением молекул и пор цеолита. Близость размеров молекул бутандиолов и пор цеолита заставляет молекулы проникать в поры впри-тирку, что сопровождается эффектом эн-тальпийно-энтропийной компенсации [19]. Таким образом, расположение гидроксиль-ных групп в полиолах оказывает сильное влияние на их удерживание.

Влияние состава фазы на удерживание полиолов. Считается [10], что фактором, определяющим удерживание полиолов в хроматографии гидрофильных взаимо-действий (HILIC) на цеолитах является относительное расположение катионов  $\text{Na}^+$ , которые создают электростатиче-ские поле в порах и координируют моле-кулы воды и полиолов по гидроксильным группам. В работе показано, что с ростом количества ОН-групп удерживание по-лио-лов на колонке, заполненной цео-литом NaY, возрастает. Также, удержи-вание полиолов увеличивается по мере сни-жения содержания воды в элюенте [10].

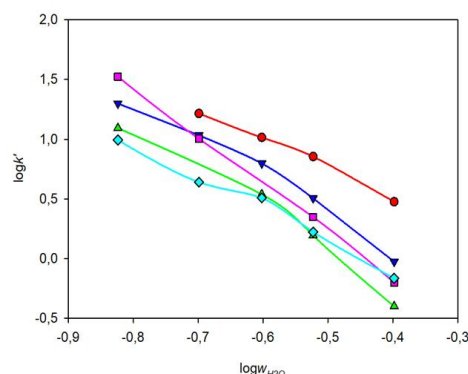


Рис. 6. Зависимость удерживания ( $\log k'$ ) сахаров от состава содержания воды в аце-тонитриле. Полиолы: арабиноза (●), ман-ноза (▲), фруктоза (▼), глюкоза (■), кси-лоза (◇). Скорость потока 1 см<sup>3</sup>/мин, 35 °С.

Fig 6. Dependence of the sugar retention ( $\log k'$ ) on the water content in acetonitrile. Polyols: arabinose (●), mannose (▲), fructose (▼), glucose (■), and xylose (◇). Flow rate: 1 ml/min, 35 °C.

Данное наблюдение было проверено в настоящей работе для более полярного цеолита 13X. Из рис. 5 видно, что с ростом содержания ацетонитрила в элюенте удержи-вание полиолов на цеолите 13X возраст-ает аналогично результатам, полученным для NaY [5], и закономерностям HILIC. Кроме того, как и в работе [10], графики зависимости  $\log k'$  полиолов от содержания воды в элюенте ( $\log w_{\text{H}_2\text{O}}$ ) практически ли-нейны и описываются уравнением Снай-дера-Сочевинского [20]):

$$\log k' = \log k'_0 - n \times \log w_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

где  $n$  – количество молекул сильноудер-живаемого компонента подвижной фазы, вытесняемое одной молекулой сорбата с поверхности адсорбента (как правило,  $1 < n < 2$ ). В данной работе значение  $n$  варь-ировалось от 0.73 для 1,3-пропандиола до 3.69 для инозитола.

Удерживание сахаров. В случае саха-ров можно ожидать высокую селектив-ность разделения, поскольку для близких по размеру молекул, диполи которых ста-тичны из-за стерических препятствий при диффузии в поры цеолита, роль катиона

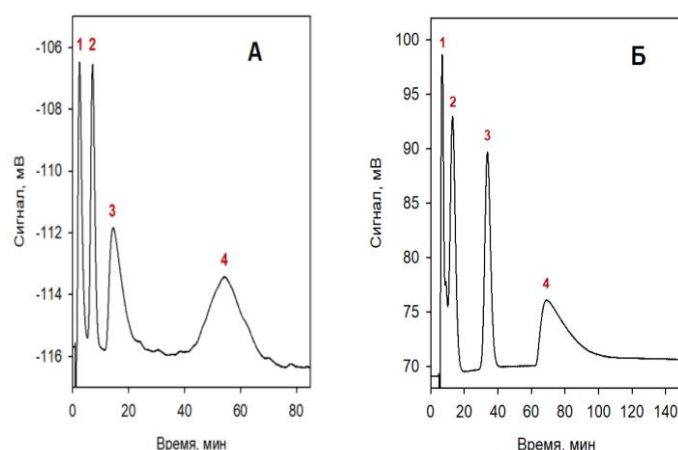


Рис. 7. Разделение модельных смесей полиолов и воды. Колонка 13X 50x4.6 мм, 4 мкм. Элюент – метанол; 0.5 см<sup>3</sup>/мин (А) и 0.1 см<sup>3</sup>/мин (Б), 35°C; РД. Пики: 1 – 1,2-пропандиол, 2 – этиленгликоль, 3 – вода, 4 – глицерин на хроматограмме справа и 1 – 1,2-бутандиол, 2 – 1,2-пропандиол, 3 – этиленгликоль, 4 – вода.

Fig 7. Separation of model mixtures of polyols and water. Column: 13X, 50x4.6 mm, 4  $\mu$ m. Eluent: methanol; 0.5 ml/min (A) and 0.1 ml/min (B), 35°C; RD. Peaks: 1 – 1,2-propanediol, 2 – ethylene glycol, 3 – water, 4 – glycerol in the chromatogram on the right and 1 – 1,2-butanediol, 2 – 1,2-propanediol, 3 – ethylene glycol, 4 – water.

металла в структуре цеолита типа MeY (Me = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) становится особенно заметной [21]. Фруктоза сильнее удерживается на цеолите в Ca<sup>2+</sup>-форме благодаря ее способности к комплексообразованию с щелочноземельными металлами, в отличие от глюкозы, которая слабо адсорбируется. Кроме того, цеолит CaX адсорбировал фруктозу сильнее CaY, что авторы связывали с уменьшением пространства в CaY, оптимального для координации фруктозы. Значения  $k'$  уменьшаются в ряду арабиноза > фруктоза > манноза > глюкоза для калиевой формы и фруктоза > арабиноза > манноза > глюкоза для кальциевой формы. Авторы отмечают, что снижение числа ОН-групп в углеводах уменьшает взаимодействие с цеолитами. Следует отметить, что кинетические диаметры арабинозы (0.81 нм), мальтозы (1.11 нм), ксилозы (0.79 нм) и других сахаров [16] исключают возможность их проникновения внутрь большинства пор цеолита 13X диаметром 0.74 нм.

Для цеолита 13X наблюдали следующую последовательность удерживания сахаров: арабиноза > фруктоза > глюкоза > манноза > ксилоза при содержании

воды в элюенте более 20%, при уменьшении содержания воды в элюенте порядок менялся: арабиноза > глюкоза > фруктоза > манноза > ксилоза (рис. 6).

Разделение смеси полиолов на цеолите 13X. Многие полиолы являются ценными реагентами для промышленности. 1,2-пропиленгликоль является важным реагентом для производства насыщенных полиэфиров, фармацевтических препаратов, косметики и т.д. При синтезе 1,2-пропиленгликоля из биомассы в качестве примеси образуется этиленгликоль [22]. В процессе каталитического риформинга глицерина образуются 1,2-пропандиол, ацетон и этиленгликоль [23]. Этиленгликоль является незаменимым химическим веществом для производства полиэфиров, антифризов, растворителей, прекурсоров поверхностно-активных веществ и тд. В процессе углеродно-нейтрального синтеза этиленгликоля из биомассы из-за побочных реакций в качестве примесей получают 1,2-пропандиол и 1,2-бутандиол [24]. Большинство известных методов разделения, таких как дистилляция или перегонка, осложняются близостью физико-химических свойств перечисленных полиолов, в особенности, первых

членов гомологического ряда диолов, способных образовывать азеотропы. Кроме того, часто полиолы получают в разбавленных растворах, а нормальные температуры кипения 1,2-пропандиола и этиленгликоля выше, чем у воды, поэтому разделение методом дистилляции требует больших затрат энергии.

В работе была показана потенциальная возможность селективного жидкофазного разделения 1,2-пропандиола, этиленгликоля, воды и глицерина (рис. 7 А), а также 1,2-бутандиола, 1,2-пропандиола, этиленгликоля и воды (рис. 7 Б) на колонке с цеолитом 13Х. Потенциально, отделение воды от перечисленных компонентов имеет большое промышленное значения для выделения индивидуальных полиолов из водных растворов. Найденные условия разделения могут быть также использованы для количественного определения микропримесей воды в диолах с использованием способа, предложенного ранее в работе [15].

### Заключение

Рассмотрены закономерности удерживания полиолов на цеолите 13Х в условиях ВЭЖХ и подтверждено наличие ЭИСЭ как составной части механизма разделения. Зависимости удерживания полиолов от длины углеводородного радикала совпадают с таковыми для одноатомных спиртов в отличие от тепловых эффектов сорбции. Изменения значений  $\Delta H^{oo}$

$\Delta H^{oo}$  этиленгликоля и пропандиолов совпадают с изменениями  $-\Delta H^{oo}$  одноатомных спиртов, в то время как для бутандиолов наблюдался резкий рост значений  $-\Delta H^{oo}$  по сравнению с бутанолом, что связывают с ограничением свободного вращения и плотной упаковкой молекул в порах. Найдено, что такое изменение значений  $-\Delta H^{oo}$  связано с проявлением энтальпийно-энтропийной компенсации, при которой стерические эффекты упаковки молекул в сопоставимую по размеру пору цеолита приводят к компенсационному росту энтропии.

Закономерности удерживания полиолов и сахаров на цеолите 13Х в метаноле и ацетонитриле с добавками воды соответствуют закономерностям хроматографии гидрофильных взаимодействий. Высокая селективность разделения смесей полиолов и воды перспективна для промышленного выделения низших представителей гомологического ряда полиолов в качестве индивидуальных соединений из сложных водосодержащих матриц, а также для определения микроколичеств воды в полиолах методом ВЭЖХ.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы/References

1. Nesterenko P.N., Palamareva M.D. Liquid Chromatography | Overview. Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition). Academic Press. Oxford, 2019: 174-181. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14214-3>
2. Luzanova V.D., Rozhmanova N.B., Lanin S.N., Nesterenko P.N. *J. Anal. Chem.*, 2024; 79: 1353-1363. <https://doi.org/10.1134/S1061934824700722>
3. Luzanova V.D., Rozhmanova N.B., Lanin S.N., Nesterenko P.N. *Sorbtsionnyye i*

*khromatograficheskiye protsessy*, 2023; 23: 691-704. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11576>

4. Wang Y., Zhao D. *Crystal Growth and Design*, 2017; 17: 2291-2308. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00287>

5. Nesterenko P.N., Kazakova V.D. *J. Chromatogr. Open*, 2025; 7: 100207. <https://doi.org/10.1016/j.jcoa.2025.100207>

6. Puricelli S., Bruno G., Gatti C., Pont A.i., Mella M. *Appl. Surf. Sci.*, 2024; 657: 159596. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159596>

7. Nesterenko P.N. *Laboratoriya i proizvodstvo*, 2022; 20 (1-2): 92-100.



<https://doi.org/10.32757/2619-0923.2021.1-2.20.92.100> (In Russ.)

8. Kazakova V.D., Rozhmanova N.B., Lanin S.N., Nesterenko P.N. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2025; 384 (113443). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113443>

9. Xiong P., He P., Qu Y., Wang L., Cao Y., Xu S., Chen J., Ammar M., Li H. *Green Energy & Environment*, 2021; 6: 102-113. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.12.006>

10. Otis J., Hofmann J., Schmidt T., Buttersack C., Gläser R. *Anal. Chim. Acta*, 2023; 1267 :341323. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.341323>

11. Mallon E.E., Babineau I.J., Kranz J.I., Guefrachi Y., Siepmann J.I., Bhan A., Tsapatsis M. *J. Phys. Chem. B*, 2011; 115 (39): 11431-11438. <https://doi.org/10.1021/jp208143t>

12. Xiong R., Sandler S.I., Vlachos D.G. *Langmuir*, 2012; 28 (9): 4491-4499. <https://doi.org/10.1021/la204710j>

13. Mallon E.E., Jeon M.Y., Navarro M., Bhan A., Tsapatsis M. *Langmuir*. 2013; 29 (22): 6546-6555. <https://doi.org/10.1021/la4001494>

14. Copeland J.R., Shi X.-R., Sholl D.S., Sievers C. *Langmuir*, 2013; 29: 581-593. <https://doi.org/10.1021/la304074x>

15. Luzanova V.D., Rozhmanova N.B., Volgin Y.V., Nesterenko P.N., *Anal. Chim. Acta*,

2023; 1239:340697. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340697>

16. Lao J., Fu Q., Avendano M., Bentley J.A., Chiang Y., Realff M.J., Nair S. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024; 12(38): 14173-14186. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c04121>

17. Asnin L.D., Stepanova M.V. *J. Chromatogr. A*, 2024; 1733:465250. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.465250>

18. Fujisawa M., Kimura T., Takagi S. *Fluid Phase Equil.*, 1997; 136 (1-2): 197-205. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00120-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00120-9)

19. Hercigonja R., Rakic V. *Science of Sintering*, 2015; 47 (1): 83-88.

20. Snyder L.R., Poppe H. *J. Chromatogr. A*, 1980; 184: 363-413.

21. Wach W., Fornfett I., Buttersack C., Buchholz K. *Anal. Methods*, 2018; 10: 1817-1832. <https://doi.org/10.1039/C7AY02634J>

22. Dhale A.D., Myrant L.K., Chopade S.P., Jackson J.E., Miller D.J. *Chem. Eng. Sci.*, 2004; 59(14): 2881-2890. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.02.018>

23. Fortea J., García L., Ruiz J., Oliva M., Arauzo J. *Processes*, 2021; 9(8): 1438. <https://doi.org/10.3390/PR9081438>

24. Ai S., Qin Y., Hong Y., Liu L., Yu W. *J. Catalysis*, 2022; 413: 870-879. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.07.034>

### Информация об авторах / Information about the authors

**В.Д. Казакова** – м.н.с., аспирант Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

**П.Н. Нестеренко** – д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

**V.D. Kazakova** – Junior researcher, Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: [viktorialuza-nova.1998@gmail.com](mailto:viktorialuza-nova.1998@gmail.com). ORCID: 0000-0002-0788-6938, Russian Federation

**P.N. Nesterenko** – PhD, DSc, Professor, Leading Researcher, Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: [p.nesterenko@phys.chem.msu.ru](mailto:p.nesterenko@phys.chem.msu.ru), ORCID: 0000-0002-9997-0650, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 07.10.2025; одобрена после рецензирования 12.11.2025; принята к публикации 19.11.2025.

The article was submitted 07.10.2025; approved after reviewing 12.11.2025; accepted for publication 19.11.2025.