



УДК 612.3

## Межмолекулярные взаимодействия в полиамидах с участием воды

©2020 Селеменев В.Ф.<sup>1</sup>, Карпов С.И.<sup>1</sup>, Беланова Н.А.<sup>1</sup>, Рудакова Л.В.<sup>2</sup>, Семенов В.Н.<sup>1</sup>, Кущев П.О.<sup>1</sup>, Синяева Л.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж

<sup>2</sup>Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, Воронеж

Поступила в редакцию 20.07.2020 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/2952

Впервые методом ИК-спектроскопии зафиксировано наличие в полиамиде-6 и в супрамолекулярном абсорбенте «Твердая вода» циклических структур, образованных карбоксильными группами в соседних параллельных цепочках, а также лактамных фрагментов, возникающих в результате таутомерных превращений (с участием амидных групп).

Установлена способность полиамидов поглощать фенол и его производные из водных растворов. Сорбция проявляет себя весьма эффективно, так как фенол образует с С=О-группами амид-

ных группировок более прочные водородные связи, чем связи  $\text{-NHCO}\cdots\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H-O-C}_6\text{H}_5$ .

Предложена концепция модификации в триаде взаимодействующих составляющих «вода-мицеллярный микрореактор с поверхностно активным веществом (ПАВ)-неподвижная фаза». Для суперабсорбента «Твердая вода» присуще то, что после его внесения в сухую почву и однократного полива, роль неподвижной фазы выполняет мицелла, модифицированная ПАВ. При этом поверхностно активное вещество проявляет себя и как кристаллит, и как жидкая фаза с ламинарной структурой.

Показано, что в трехкомпонентной модели главную роль играют коэффициент распределения вещества ( $K_{MW}$ ) между мицеллой и водой и коэффициент распределения вещества ( $K_{SM}$ ) между неподвижной фазой (НФ). Весьма скромная роль в рассматриваемой трёхкомпонентной модели отводится коэффициенту распределения вещества ( $K_{SW}$ ) между неподвижной фазой и водой, так как  $K_{SW}$  на два порядка и более меньше по сравнению с  $K_{MW}$ .

Представлены данные о влиянии pH на образование мицелл амфотерными ПАВ. В кислых средах данные соединения существуют в катионной форме ( $\text{pH} < \text{pI}$ ); в нейтральных средах (при  $\text{pH} = \text{pI}$ , где I – изоэлектрическая точка) в форме биполярных ионов; в средах с высокими значениями pH – в виде анионов ( $\text{pH} > \text{pI}$ ). В реакциях протолитиза с индикаторами они проявляют себя как инициаторы перехода бензольных структур в хиноидные, что приводит к появлению в индикаторах цепей сопряжения (конъюгации) с чередующимися одинарными и кратными связями.

Приведены данные, показывающие влияние коэффициентов распределения в подвижной (ПФ) и неподвижной (НФ) фазах в тонкослойной хроматографии на величины константы протолитиза  $K_a$  разделяемых компонентов и на значение pH в мицеллярных реакторах.

Авторы статьи убеждены, что полиамиды займут наряду с другими полимерами достойное место как неподвижные фазы в плоскостной хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

**Ключевые слова:** полиамиды, межмолекулярные процессы, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия.

### Введение

Химия полиамидов своими целями, задачами и традициями тесно связана с биоорганической химией, молекулярной биологией, хроматографией. Сюда можно

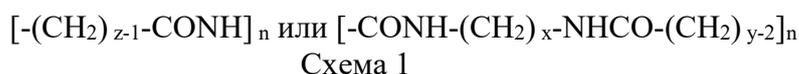
отнести формулировку идеи соучастия соседних групп в реакции у амидного центра; примеры выделения флавоноидов; азотсодержащих гетероциклических соединений; продуктов расщепления лигнина, аминокислот и пептидов [1-6].

Реакции, протекающие у амидного центра нельзя, конечно, рассматривать в отрыве от материала химии полиамидов в целом. Можно предположить, что предпочтительные направления и механизмы реакций контролируются структурой и конформацией всей молекулы полиамида. Соединения, называемые общим термином «амиды», могут содержать атомы, связывающие амидогруппу с остальными структурными фрагментами полимера. По этому признаку необходимо различать О- и N-содержащие группировки. N-группировки в зависимости от основности могут мутаротировать, подвергаться таутомерным превращениям. О-содержащие группы за счет образования Н-связей (внутри- и межмолекулярных) в большинстве случаев устойчивы к гидролизу и не меняют конфигурацию амидных центров. Однако, вопрос о влиянии амидных структур на межмолекулярные взаимодействия и на участие в этих процессах воды позволит уточнить механизм конформационных превращений в макромолекулах полимера, а также установить связь между положением полос в ИК-спектрах и структурой полиамидов. Последнее и явилось целью исследования в данной работе.

## Экспериментальная часть

I. Межмолекулярные взаимодействия в полиамидах. Наиболее распространенными способами экспериментальной работы с полиамидами, пептидами и белками являются хроматографические и спектральные методы [1-8]. В методах распределительной (бумажной), тонкослойной, колоночной хроматографии использованы приемы и методики, представленные в [1, 6, 7]. В связи с тем, что объекты исследования относятся к природным сорбентам, их структурные, транспортные, регулятивные, генетически-информационные свойства изучались с применением известных биологических методов [3, 7, 9]. Гидратационные и межмолекулярные взаимодействия в полиамидах, белках и пептидах исследовались методами визуальной микроскопии [6, 11], УФ- и ИК-спектроскопии [8, 10, 11].

Полиамиды получают поликонденсацией диаминов и дикарбоновых кислот или ω-аминокарбоновых кислот. При синтезе полиамидов в их структуре могут оставаться не вступившие в реакцию мономеры. В этом случае в межмолекулярных взаимодействиях участвуют как ионы  $-\text{COO}^-$ ;  $>\text{NH}_2^+$ , так и неионогенные группы  $-\text{OH}$ ;  $>\text{C}=\text{O}$ ;  $>\text{C}=\text{N}$ ;  $>\text{N}^+\text{H}_2$ . Структуру полиамидов определяют формулами, различающимися числом атомов углерода, расположенных в цепи между двумя атомами азота:



В соответствии с числом этих атомов полиамиды именуют –Z (найлон-Z) или полиамид-XY (найлон-XY). При этом макромолекула полиамида-Z полярна (в отличие от полиамида-XY) и для него различают параллельную и антипараллельную укладку цепей в полимере. Полосы поглощения в ИК-спектре полиамидов (рис. 1, табл. 1) имеют отчетливые характеристические максимумы амидных групп. Эти полосы от Амид I до Амид VII проявляются в виде колебаний нелинейного фрагмента OCN. Полосы  $1640-1666 \text{ см}^{-1}$  характерны антисимметричному валентному колебанию OCN-группы. Симметричные валентные колебания этой связи проявляются

симметричным валентным колебанием при  $1545\text{--}1556\text{ см}^{-1}$  (Амид II). Представляет интерес, что полоса при Амид II ( $1545\text{--}1556\text{ см}^{-1}$ ) расщепляется на Амид II и Амид III ( $1263\text{--}1227\text{ см}^{-1}$ ) согласно схеме 2:

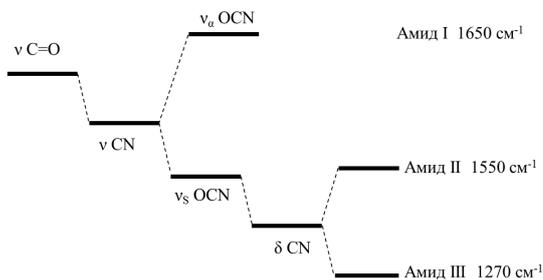


Схема 2

Пики Амид I соответствуют валентным колебаниям группы C=O, а в полосу Амид II вносят вклад колебания различных групп: NH-деформационные колебания (50%), CN-валентные колебания (40%) и C=O-валентные колебания (10%).

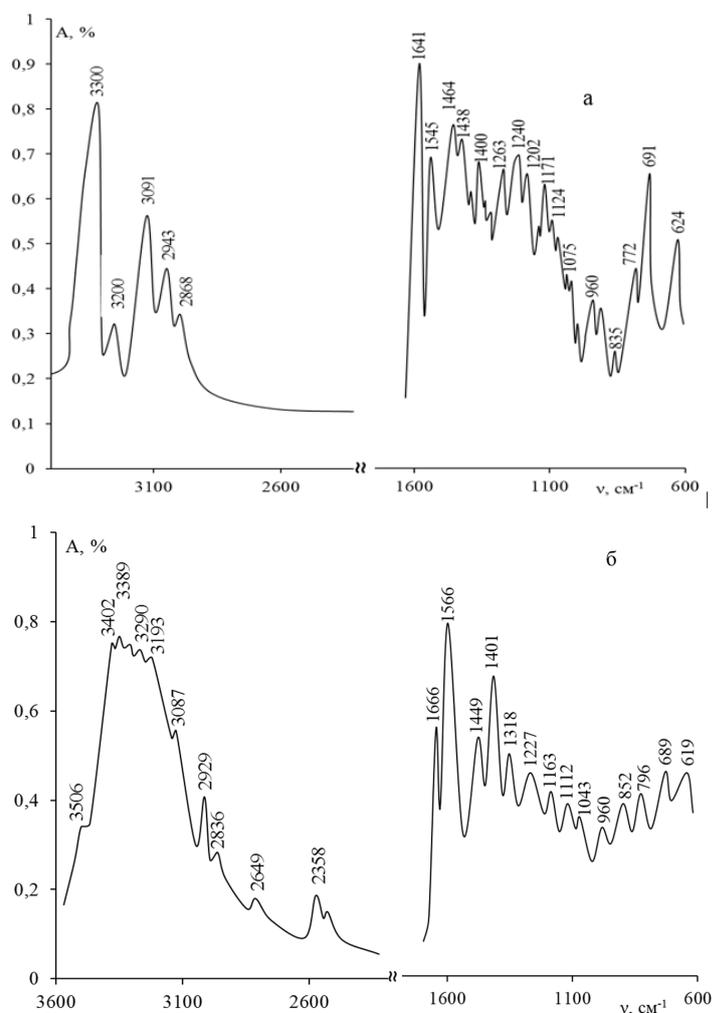


Рис. 1. ИК-спектры Полиамида-6 (а) и суперабсорбента «Твердая вода» (б)

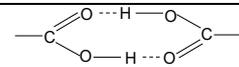
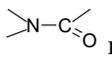
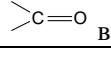
Fig. 1. IR spectra of Polyamide-6 (a) and supersorbent “Soild water” (b)

A · 10<sup>-2</sup> – absorption, %; ν – vibrational frequency, cm<sup>-1</sup>.

Полоса Амид III позволяет внести ясность в структурные и конформационные модификации полиамидов-Z, которые в силу своей полярности различаются параллельной  $\alpha$ - и  $\beta$ - укладкой цепей, соединенных Н-связями и полностью вытянутых. Эти полосы Амид III имеют две компоненты 1266-1202  $\text{см}^{-1}$  [1, 2, 5]. В случае скручивания полимерных цепочек за счет поворота плоскости амидных групп относительно плоскости метиленовой цепи образуется  $\gamma$ -конформация. Полиамиды, в которых X и Y – четные числа (схема 1), имеют  $\alpha$ -структуру. Если X и Y – нечетные числа метиленовых групп, то имеет место  $\gamma$ -структура и полоса Амид III проявляется при 1270-1275  $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, для исследуемых образцов полиамид-6 характерна  $\alpha$ -модификация (рис. 1, табл. 1).

Таблица 1. Полосы поглощения в ИК-спектрах полиамида-6 и суперабсорбента «Твердая вода» [2, 5, 6, 8-12]

Table 1. Absorption bands in the IR spectra of polyamide-6 and the supersorbent “Solid water”

Колебания $\nu$ , $\text{см}^{-1}$		$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Отнесение полос		
Полиамид-6	«Твердая вода»				
-	3506	-	$\nu \text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ с 3 или 2 Н-связями; $\text{NH} \dots \text{OH}_2$		
-	3402	-	$\nu \text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ с 4-мя или Н-связями		
-	3389	-			
3300	3290	10	$\nu_s \text{NH}$		
3200	3193	7	Резонанс Ферми Амид I + Амид II с $\nu \text{NH}$		
3091	3087	4	Резонанс Ферми Амид II $\times 2$ с $\nu \text{NH}$ ; $\nu \text{C}=\text{O} \dots \text{HN}$		
2943	2929	14	$\nu_{as} \text{CH}_2$ вициальная; $\nu_s \text{CH}_2$ вициальная;		
2868	2836	32			
-	2649	-	$\sigma=\alpha$ – ножничные $\text{COOH} \dots \text{OH}_2$		
-	2358	-	N в димерах 		
1641	1666	-25	$\gamma_w=\varphi$ веерные Амид I $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$		
1545	1556	-11	$\gamma_t=\psi$ маятник. Амид II $\text{CN} \dots \text{H}_2\text{O}$		
1464	1449	15	Совмещенные полосы: $\gamma_t=\chi$ – крутильн. $\text{CH}_2$ ;  вициал. $\sigma=\alpha$ – ножничные $\text{CH}_2$ ;  вициал.		
1438				-	-
1418				-	-
1400	1401	-1	Совмещенные полосы: $\gamma_w=\varphi$ веерные $\text{CH}_2$ ; $\gamma_t$ маятник. $\text{CH}_2$ ; Частично ассоциированы с Амид III ( $\nu \text{OCN}$ с $\alpha$ ножничн. NH)		
1374	-	-			
1316	1318	-2			
1263	-	-			
1240	1227	13			
1263	-	-	Амид III		
1240	1227	13			
1202	-	-			
1171	1163	-8	$\gamma_t \text{CH}_2$ или $\nu \text{C}_\alpha\text{N}$		
1029	1043	-14	$\nu \text{C}-\text{C}$ ; Амид IV; $\Delta$ (CONH)		
960	960	0			
835	852	-17	$\gamma_t \text{CH}_2$ крутильн.; CO или N вициал.		
772	796	-24			
691	689	2	Амид V ( $\sigma=\alpha$ ножничн. NH)		
624	619	5	Амид V ( $\sigma=\alpha$ ножничн. $\text{C}=\text{O}$ )		
524	520	4			

$\gamma_t$  – крутильные;  $\gamma_t$  – маятниковые;  $\gamma_w$  – веерные;  $\sigma$  – ножничные;  $q=Q$  – валентные колебания

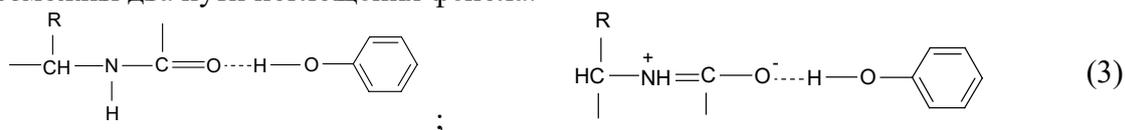
Полоса Амид IV характеризуется плоскостными деформационными колебаниями фрагмента OCN, лежащими в интервале 1045-900 см<sup>-1</sup>, что соответствует скелетным колебаниям амидных групп CONH в плоскости [1, 6, 8] (табл. 1).

В наибольшей степени конформационно чувствительными являются максимумы Амид V и Амид VI (691 и 625-524 см<sup>-1</sup> соответственно). Для Амида V полоса 691 см<sup>-1</sup> характерна в нашем случае α-модификации полиамида-6 и принадлежит ножничным колебаниям NH-группы перпендикулярно к плоскости амидной группировки. Полоса Амид VI характеризует деформационные колебания группы C=O, происходящие перпендикулярно к плоскости CONH-групп [1, 10-12].

Таким образом, на основании анализа ИК-спектров можно утверждать, что для полиамида-6 характерна α-модификация, подтверждаемая наличием колебаний в группировках Амид I-Амид VI. Установлено межмолекулярное взаимодействие амидных группировок с молекулами воды и СН<sub>2</sub>- метиленовыми группами. Подтверждено, что максимумы при 3200 и 3091 см<sup>-1</sup> обусловлены резонансом Ферми валентных колебаний NH-группы, а также обертонами (или комбинационными колебаниями) Амид I и Амид II. В представленных ИК-спектрах полиамида-6 четко проявляются полосы при 1438, 1374, 1029, 772 см<sup>-1</sup>, свидетельствующие о их принадлежности к конформационным пикам, позволяющим отнести исследуемый полимер к гош-форме [1-5].

II. Полиамиды со свойствами адсорбента. Наряду с конформационными, полиамиды проявляют сорбционные свойства, что позволяет рассматривать механизм хроматографических процессов и хроматографическое разделение органических соединений на полиамидных полимерах методами колоночной и планарной хроматографии. Полиамиды обладают как распределительными, так и адсорбционными свойствами. Карбоксиамидная группа (-CONH<sub>2</sub>-) в полиамидах способна участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях и является адсорбционно-активной. Полиамидные фазы особенно эффективны для разделения и идентификации фенолов, флавонов, таннинов, нитрофенолов, спиртов, карбоновых кислот, производных аминокислот и пептидов. Расстояние и поворотные изомеры СН<sub>2</sub>-цепи, регулируемые количеством гидрофобных СН<sub>2</sub>-групп, которые вносят вклад в механизм разделения, являются определяющими при гидрофобных взаимодействиях реагентов с цепями полиамида. Результатом вышеописанных реакций является возможность использования полиамидов как в нормально-фазовой, так и в обращенно-фазовой ТСХ [12, 13].

На рис. 2 приведена изотерма сорбции фенола из водного раствора на порошке полиамида. Из рисунка следует, что при малых концентрациях фенола наблюдается линейная зависимость между сорбцией и концентрацией реагента в растворе. Эта зависимость соответствует равновесному распределению фенола, с коэффициентом распределения 12.0-12.4. В дальнейшем кривая (рис. 2а) не стремится к предельному значению, как в классической адсорбции, а имеет вид асимптоты и становится все более крутой, что означает сильное связывание фенола полиамидом [11, 14]. Возможны два пути поглощения фенола:



Такое водородное связывание между фенолом и амидной группой происходит за счет взаимодействия фенольной и OH-группы с кислородом карбонильного фрагмента амидного звена полиамидной цепочки. Наличие таких ассоциатов подтверждается появлением новых максимумов 2646; 2500; 1826; 893 см<sup>-1</sup>; смещением валентных колебаний при 3200; 3091; 2943; 1075; 1029 см<sup>-1</sup> в коротковолновую область (пики 3166; 3067; 2936; 1072; 1016 см<sup>-1</sup>) и смещением полос поглощения деформаци-

онных колебаний при 2868; 1641; 1545; 1418; 1240; 1171; 1075; 1029; 691; 624  $\text{cm}^{-1}$  в длинноволновую область (2850; 1600; 1538; 1406; 1228; 1168; 1072; 1016; 684; 620  $\text{cm}^{-1}$  соответственно) (табл. 2, рис. 3). Поглощение фенола в данном случае можно рассматривать как один из вариантов фронтальной хроматографии [1, 6, 7], когда удается выделить из смеси только один реактант (рис. 2а).

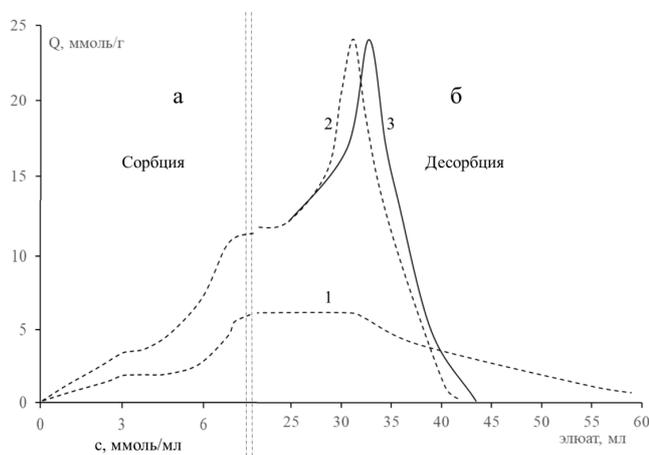


Рис. 2. Изотерма сорбции фенола на полиамиде (а) и десорбция реактанта различными растворителями (б): 1 – вода; 2 – 50% этанол; 3 – 20% ацетон.

Fig. 2. Isotherm of phenol sorption on the polyamide (a) and the desorption of the reactant by various solvents (b).  $Q$  – mmol/g of the sorbent;  $C$  – mmol/cm<sup>3</sup> of the solution. 1 – water; 2 – 50% ethanol; 3 – 20% acetone.

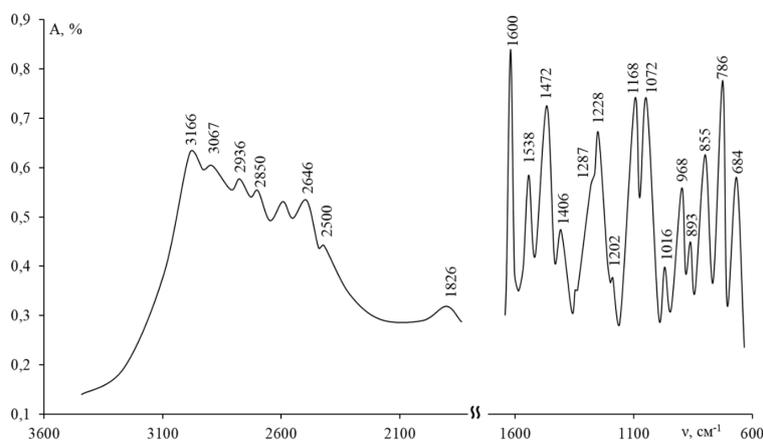


Рис. 3. ИК-спектр полиамида, сорбирующего фенол  
Fig. 3. IR spectrum of the polyamide that absorbed phenol.  
 $A \cdot 10^{-2}$  – absorption, %;  $\nu$  – vibrational frequency,  $\text{cm}^{-1}$ .

Между тем, процесс регенерации полиамида после поглощения фенола, позволяет отнести его к элюентному варианту хроматографического выделения целевого вещества (рис. 2б). Наиболее эффективна десорбция фенола растворами этанола и ацетона. Этот процесс можно рассматривать как реакцию вытеснения (элюции) фенола реагентами, способными образовывать более прочные связи по сравнению с Н-ассоциатами амидной группы с фенолом:

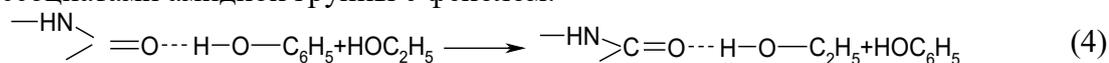
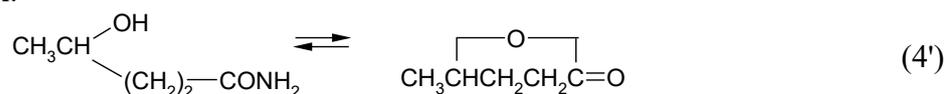


Таблица 2. Полосы поглощения в ИК-спектрах полиамида, сорбирующего фенол [11-13]  
 Table 2. Absorption bands in the IR spectra of the polyamide which absorbed phenol

Колебания $\nu$ , $\text{см}^{-1}$		$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Отнесение полос
Полиамид-6	Полиамид-6-фенол		
3300	-	-	$\nu_s \text{NH}_3$
3200	3166	34	Резонанс Ферми Амид I + Амид II с $\nu \text{NH}$
3091	3067	24	Резонанс Ферми Амид II $\times 2$ с $\nu \text{NH}$ ; $\text{N}=\text{C}=\text{O} \dots \text{HN}$
2943	2936	9	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ вициальная
2868	2850	18	ОН валент. колеб. Н-связи ОН...NH; $\nu_s \text{CH}_2$ вициальная
-	2646	-	$\nu \text{HN}-\overset{ }{\text{C}}=\text{O} \dots \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_5$
-	2500	-	$\nu -\text{HN}=\overset{+}{\text{C}}-\overset{ }{\text{O}} \dots \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_5$
-	1826	-	Совмещенные колебания: Обертон $\delta$ ножн. $\nu -\text{HN}=\overset{+}{\text{C}}-\overset{ }{\text{O}} \dots \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_5$ ; и валентные $\nu \text{C}=\text{O}$ в $\gamma$ -лактонах
1641	1600	41	Совмещенные полосы колебаний $\gamma_w$ верные Амид I $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ ; и валентных $\nu \text{HN}-\overset{ }{\text{C}}=\text{O} \dots \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_5$
1545	1538	7	Совмещенные полосы колебаний $\gamma_t$ маятник. Амид II $\text{CN} \dots \text{H}_2\text{O}$ $\delta$ ножнич. $\nu -\text{HN}=\overset{+}{\text{C}}-\overset{ }{\text{O}} \dots \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_5$
1464 } 1418 } 1400 }	1472 1406 -	-8 12 -	Совмещенные колебания $\gamma_t$ крутил. $\text{CH}_2$ ; вициал. $>\text{N}-\text{C}=\text{O}$ $\delta$ ножнич. $\text{CH}_2$ ; вициал. $>\text{N}-\text{C}=\text{O}$
1374 } 1316 } 1263 } 1240 }	1358 1287 - 1228	16 29 - 12	$\gamma_w$ верн. $\text{CH}_2$ ; $\gamma_t$ маятн. $\text{CH}_2$ частично ассоциац. с Амид III Валентные ( $\nu_s \text{OCN}$ с $\delta$ ножнич. NH)
1263 } 1240 } 1202 }	- 1228 1202	- 12 0	Амид III; $\delta$ С-ОН в фенолах
1171	1168	3	Совмещенные полосы $\gamma_t \text{CH}_2$ ; $\nu \text{C}_\alpha\text{N}$
1124	-	-	Валентные $\nu \text{C}-\text{C}$
1075	1072	3	Валентные $\nu \text{C}_\alpha\text{N}$
1029 } 960 }	1016 968	13 -8	Совмещенные полосы валентных $\nu \text{C}-\text{C}$ ; Амид IV и $\Delta(\text{CONH})$
- 835	893 855	- -20	Совмещенные полосы $\gamma_t \text{CH}_2$ крутильных; $\text{C}=\text{O}$ и N-вициальных
772	786	-14	$\gamma_t \text{CH}_2$ ;
691	684	7	Совмещенные полосы Амид V и $\delta$ ножнич. NH
624 } 524 }	620 -	4 -	Совмещенные полосы Амид VI и $\delta$ ножнич. $\text{C}=\text{O}$

Следует отметить появление полосы поглощения  $1826\text{ см}^{-1}$ , характерную для  $\text{C}=\text{O}$  в  $\gamma$ -лактонах.



Эти циклы образуются в результате таутомерных превращений с участием  $\text{—CONH}_2$ -групп.

Таким образом, процесс регенерации полиамида оказывается всегда совмещенным с элюционным процессом выделения фенола этанолом и ацетоном из фазы сорбента.

III. Микрореакторы ПАВ в хроматографических процессах. Полиамиды являются эффективными сорбентами при использовании мицеллярных подвижных фаз в тонкослойной хроматографии. Как отмечено выше, в мицеллярной ТСХ процессы взаимодействия и разделения смеси соединений происходят в микрореакторах с участием поверхностно-активных веществ (ПАВ) [8, 10-12]. Хорошую разделительную способность пластин (как на прямых неподвижных фазах в поверхностных слоях Силуфола, Сорбфила, целлюлозы так и на обращенных НФ Плазмахрома, Силикагеля с привитой фазой  $\text{C}_{18}$ ) объясняют относительно слабой адсорбцией ПАВ. В наибольшей мере, по сравнению с вышеприведенными НФ, слабой адсорбцией ПАВ обладают полиамидные мицеллярные пластины. Вследствие этого на полиамидах наблюдается относительно постоянная концентрация мицелл ПАВ в ПФ при ее продвижении вдоль поверхности сорбента, что способствует хорошей воспроизводимости определений.

Разумеется, химическая устойчивость НФ на пластинах ТСХ зависит от природы ПАВ, образующих модифицированную подвижную фазу. Установлено также [10-12, 19-30], что при движении подвижной фазы, содержащей ПАВ, по слою сорбента в хроматографической колонке, или в слоях хроматографической пластины в связи с адсорбцией гидрофобных ионов или молекул ПАВ происходит динамическая модификация поверхности неподвижной фазы. Следствием модифицирования неподвижной фазы выступают абсолютное изменение ее свойств и исходного режима хроматографирования. На этой (третьей) особенности неподвижной фазы в МЖХ остановимся подробнее.

Адсорбция анионных ПАВ происходит в основном по гидрофобному механизму и, соответственно, движущей силой процесса выступают гидрофобные взаимодействия между углеводными радикалами привитого слоя сорбента и ПАВ [3, 5, 14]. В результате поверхность полимера заряжается отрицательно благодаря гидрофильным группам анионных ПАВ и неподвижный слой приобретает способность к катионному обмену с ионами подвижной фазы (рис. 4а). Результатом происходящих изменений является вариация обращенно-фазового режима хроматографирования на нормально-фазовый и порядок элюирования анализируемых веществ в анализе также меняется на обратный (рис. 4б).

Если на гидрофобной поверхности адсорбируются катионные ПАВ, то становится возможной реализация двух механизмов взаимодействия: гидрофобного и электростатического. Первый из них аналогичен случаю анионных ПАВ (то есть реализуется за счет гидрофобных взаимодействий). Второй происходит за счет ассоциации между немодифицированными диссоциирующими силанольными группами поверхности силикагеля и катионными группами ПАВ (рис. 4б) [15]. Конечный результат зависит от модификации слоя, то есть от соотношения алкилированных и неалкилированных поверхностных силанольных групп.

В отличие от обращенных фаз адсорбция ионных ПАВ на нормальной фазе немодифицированного и гидрофильно-модифицированного силикагеля способствует

гидрофобизации сорбента, который становится обращенно-фазовым [12-14]. Результатом таких взаимодействий является изменение нормально-фазового режима хроматографирования на обращенно-фазовый. На рис. 5 в качестве примера вышеописанного явления приведены хроматограммы ксиленолового оранжевого на Силуфоле с двумя различными ПФ [15], когда соответствующим образом меняется порядок элюирования веществ.

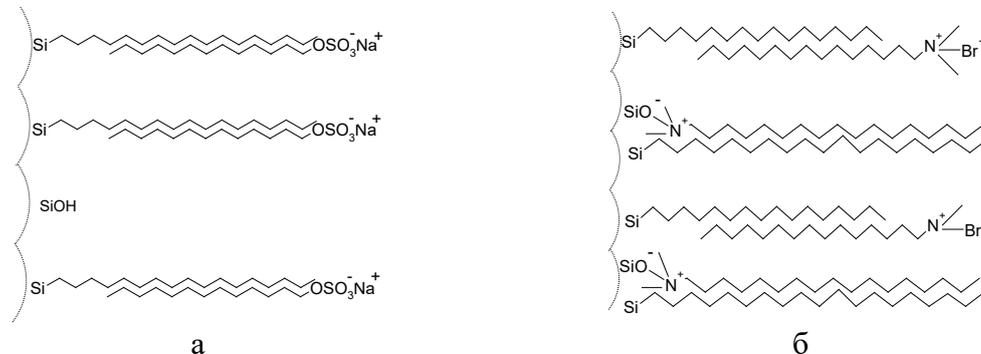


Рис. 4. Возможные варианты адсорбции ПАВ на октадецилсилане: а – додецилсульфата натрия (гидрофобная адсорбция); б – гидрофильно-гидрофобная адсорбция на примере бромида цетилтриметиламмония [13-14]

Fig. 4. Options of SAM adsorption on octadecylsilane: a – sodium dodecyl sulphate (hydrophobic adsorption); b – hydrophobic-hydrophilic adsorption based on the example of cetyltrimethylammonium bromide

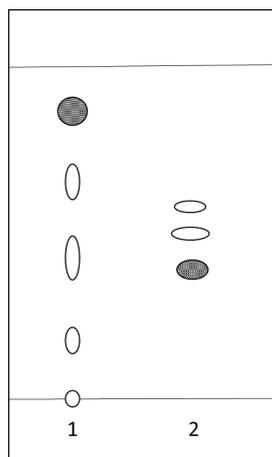


Рис. 5. Хроматограммы ксиленолового оранжевого на Силуфоле 1 – ПФ является водный раствор додецилсульфата натрия; 2 – ПФ является смесь *n*-бутанола, 25%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , изопропанола (5:5:3). Зоны красителя заштрихованы.

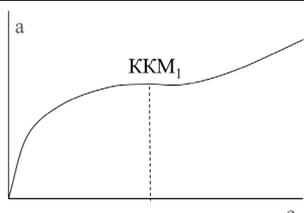
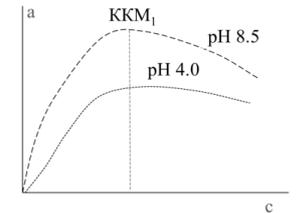
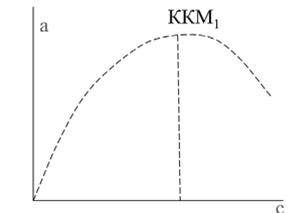
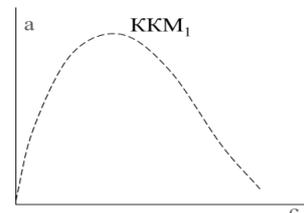
Fig. 5. Chromatograms of Xylenol orange on Silufol. 1 – SP is a dodecyl sulphate aqueous solution; 2 – SP is the mixture of *n*-butanol, 25% solution of  $\text{NH}_4\text{OH}$ , and isopropanol (5:5:3). The colouring agent zones are crosshatched.

Наиболее часто в качестве модификаторов неподвижной фазы применяют ионные ПАВ, которые при адсорбции на твердой поверхности ориентируются вертикально. В отличие от ионных ПАВ, неионные оксиэтилированные цепи модификатора располагаются горизонтально к поверхности и в меньшей мере способны модифицировать неподвижную фазу [9-16]. Сильное влияние (независимо от природы адсорбента) на модификацию поверхности и формы изотерм адсорбции ПАВ оказывают природа и структура ПАВ, pH, ионная сила водного раствора, температура, присутствие органических растворителей и добавок, одновременное нахождение в

растворе нескольких разновидностей поверхностно активных веществ. Весьма заметно на адсорбцию анионных ПАВ влияют неионные, вызывая появление адсорбционного максимума на изотерме (табл. 3). Существует мнение, что превышение концентрации ПАВ величин ККМ, меняются относительные концентрации молекул (или ионов) ПАВ в растворе в связи с образованием смешанных мицелл.

Таблица 3. Влияние изменения свободной энергии адсорбции ( $-\Delta G^{\circ}_H$ ) и мицеллообразования ( $-\Delta G^{\circ}_{acc}$ ), соотношения эффективных поверхностей соответственно сорбента ( $S_c$ ) и мицеллярной фазы ( $S_m$ ) системы на формы изотерм адсорбции из водных растворов

Table 3. The influence of the change in the free energy of adsorption ( $-\Delta G^{\circ}_H$ ) and formation of micelles ( $-\Delta G^{\circ}_{acc}$ ), the proportion of the effective surfaces of the sorbent ( $S_c$ ) and the micellar phase ( $S_m$ ) of the system on the form of the isotherms of adsorption from aqueous solutions

Сорбат	Сорбент	$S_c$ , м <sup>2</sup>	$S_m$ , м <sup>2</sup>	Формы изотермы адсорбции	$-(\Delta G^{\circ}_{acc} - \Delta G^{\circ}_H)$ , кДж/моль
Тритон Х-100	Полисорб-70	27.4	61		$-(3.5-26.2) = -22.7$
Додецил-сульфат Na	Силикагель pH 8.5 pH 4.0	24 24	163.0 107.2		$-(22.1-8.5) = -13.6$ $-(22.5-10.5) = -12.2$
Гексадецил-пиридиний бромид	Аэросил	300	861.8		$-(17.6-27.6) = 10$
Тритон-305	Полисорб-60	39.1	10.8		$-(32.0-22.2) = -9.8$

IV. Мицеллярные жидкие фазы в экологии. Мицеллярные микрореакторы на основе поверхностно активных веществ находят широкое применение в анализе минеральных и органических токсикантов. Мицеллярные подвижные фазы (МПФ) с участием мицеллярных ПАВ используются также для изучения механизма удерживания веществ на нормальных и обращенно-фазовых носителях и для установления способов удерживания во взаимосвязи с гидрофобностью определяемых веществ [7, 13-16]. Выборка отдельных примеров применения мицеллярных вариантов ТСХ и ВЭЖХ приведена в таблице 4.

Таблица 4. Основные хроматографические параметры разделения органических веществ методом тонкослойной хроматографии в мицеллярных растворах ПАВ [14,15]  
Table 4. Main chromatographic parameters of the separation of organic substances by means of thin-layer chromatography in micellar solutions of SAM

Разделяемые соединения	Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Детектирование
п, м-нитрофенол	Полиамид-6 UV <sub>254</sub> импрегнированный ПАВ	ЦТАБ; ЦТАХ; ДДС	УФ 218 нм – ДДС; ЦТАБ, ЦТАХ – 226 нм
20 аминокислот	Полиамид-6 UV <sub>254</sub> ; силанизированный силикагель	1.3 М ДОСС в циклогексане (обратные мицеллы)	0.1 % р-р нингидрина
Ацетаминофен (парацетамол)	Nucleosil C-18	0.05 М ДДС – 3.0% 1-пропанол; Амп; 0.02 мкг/см <sup>3</sup>	
Никотин (I), котинин (II)	Econospher CN	0.2 М ДДС – 3% 2-пропанол с pH 4.6 и 40°C	УФ 260 нм; 0.2 (I); 0.1 (II) мкг/см <sup>3</sup>
Кодеин (I), морфин (II)	μ-Bondapak C-18 и Supelcosil LC-CN	0.02-0.05 М ДДС – 10% пропанол	ФЛ 219/300 нм 0.3 (I, II) мкг/см <sup>3</sup>
Пролин	C18	0.03 М ДДС – 8% 1-пропанол в 0.01 М ацетатном буферном растворе pH 5.3 и 40°C. Предкол. дериват. С 0.001 М Cu <sup>2+</sup>	УФ 235 нм; 10 мкг/см <sup>3</sup>
Цинк, медь, марганец, кобальт, никель	Inertsil ODS-2	0.0945 М ДДС в 0.0684 М тартр. буф. р-ре pH 4.2. постколоночная дериватизация с пиридилазорезорцином	УФ 540 нм
Имидазол, метилимидазол	Nucleosil 100-5 C8	Метанол – 0.02 М р-р калия дегидрофосфата – вода (32.5:25:42.5) с 0.005 ДДС	УФ 215 нм
Лидокаина гидрохлорид (I), толперизон	C18	0.075 М ДДС – 7.5% изопропанола	УФ 210 нм; 0.73 (I); 1.43 (II) нг/дм <sup>3</sup>
Кофеин	Spherisorb ODS-2	0.05 М ДДС – 1.5% 1-пропанол – 0.01 М буфер, раствор фосфатн. буф. р-ра pH 7.0	УФ 273 нм; 6.0 мкг/см <sup>3</sup>

Сравнение модификации подвижных и неподвижных фаз в ТСХ И ВЭЖХ мицеллами ПАВ позволяет сделать определенные заключения:

- 1) Использование наногетерогенных мицеллярных подвижных фаз с элементами самоорганизации позволяет одновременно разделять полярные и неполярные аналиты;
- 2) Наблюдается существенное уменьшение объемов использования канцерогенных объемов использования канцерогенных и токсичных органических растворителей;
- 3) Водно-мицеллярные элюенты позволяют в динамическом режиме модифицировать прямую и обращенную фазы, а также сорбенты средней полярности (полиамидные и полипептидные сорбенты) ионными ПАВ;

4) Разделение в модифицированных фазах менее эффективно, но более селективно, чем при использовании классических водно-органических ПФ и неводных подвижных фаз;

5) В мицеллярной ВЭЖХ в большинстве случаев эффективны неполярные сорбенты [3, 4, 13-16].

Для описания равновесных процессов на поверхности сорбента и в колонке мицеллярной жидкостной хроматографии существует несколько моделей, одна из которых предложена Армстронгом и Ноумом [13-14]. Достоинством этой модели является то, что авторы учитывают не только распределение сорбата между неподвижной и подвижной фазами, но и дополнительно внутри самой подвижной фазы – между водой и мицеллами ПАВ. Наличие этого второго равновесия отличает МЖХ от классической жидкостной хроматографии с водно-органическими элюентами [14-16]. Некоторая ограниченность модели Армстронга-Ноума, вызванная тем, что в ней фактически не учитывается изменение баланса между полярными и лиофильными частями ПАВ, может дополнена изменениями фазовых превращений в ПАВ в зависимости от концентрации [17]. Кроме этого, в модели Армстронга-Ноума отсутствуют представления о том, что необходимо считать неподвижной фазой, мицеллярной фазой, если процессы мицеллообразования с участием ПАВ происходят в фазе полимерного сорбента. Подобные взаимодействия вступают в силу, когда в качестве объекта исследования рассматриваются супрамолекулярные сорбенты типа «Твердая вода», характеризующиеся значительным поглощением воды (до 500 л на один кг сорбента) [18-19]. Эти адсорбенты синтезированы на основе биodeградирующихся полисахаридов (крахмала, хитозана, пектина), акриламида в метакриловой кислоте или N,N-метилден-бис-акриламида и Редокс-инициирующей системы  $H_2O_2 + Fe_2(SO_4)_3$  [12, 19]. Содержат подобные адсорбенты как неиногенные группы (гидроксильные полисахаридных звеньев, амидные  $\begin{matrix} O=C-NH \\ | \end{matrix}$  - группы), ионы ( $-COO^-$ ;  $-N^+H_2$ ) и различной длины углеводородные цепочки. Поэтому для суперсорбента «Твердая вода» являются характерными ламеллярная (на отдельных участках цепи) и кристаллическая фаза. Таким образом, можно считать, что суперсорбент способен образовывать внутри гранул фазы ПАВ в диапазоне между кристаллом и кристаллической ламеллярной структурами, проявляя супрамолекулярные самоорганизующиеся свойства с участием фрагментов ионоподобных поверхностно-активных веществ [14, 17, 19]. Помещенные в почву (для обеспечения влагой корневой системы растений) сухие гранулы суперсорбента выступают в двух ипостасях. При однократном обильном поливе гранулы играют роль неподвижной фазы, которая кардинально отличается от таковой в общепринятой трехфазной модели, так как мицеллы ПАВ (I) находятся не вне неподвижной фазы (рис. 6а), а соседствуют внутри неподвижной фазы с участками ионов  $-COO^-$  и  $-N^+H_2$ , которые способствуют образованию молекулярного раствора ПАВ (II).

Хроматографическое поведение сорбата хотя и определяется в мицеллярной подвижной фазе тремя коэффициентами, но значение коэффициента распределения  $K_{SM}$  в отличие от общепринятой модели имеет две составляющие  $K_{SM}'$  и  $K_{SM}''$ , что необходимо учитывать при расчете константы связывания ионов сорбата с мицеллами ПАВ. Сделав допущение, что при наступлении равновесия можно ввести вместо двух констант  $K_{SM}'$  и  $K_{SM}''$  общую константу  $K_{SM}$ , которая учитывает распределение сорбата между неподвижной фазой и сорбатом.

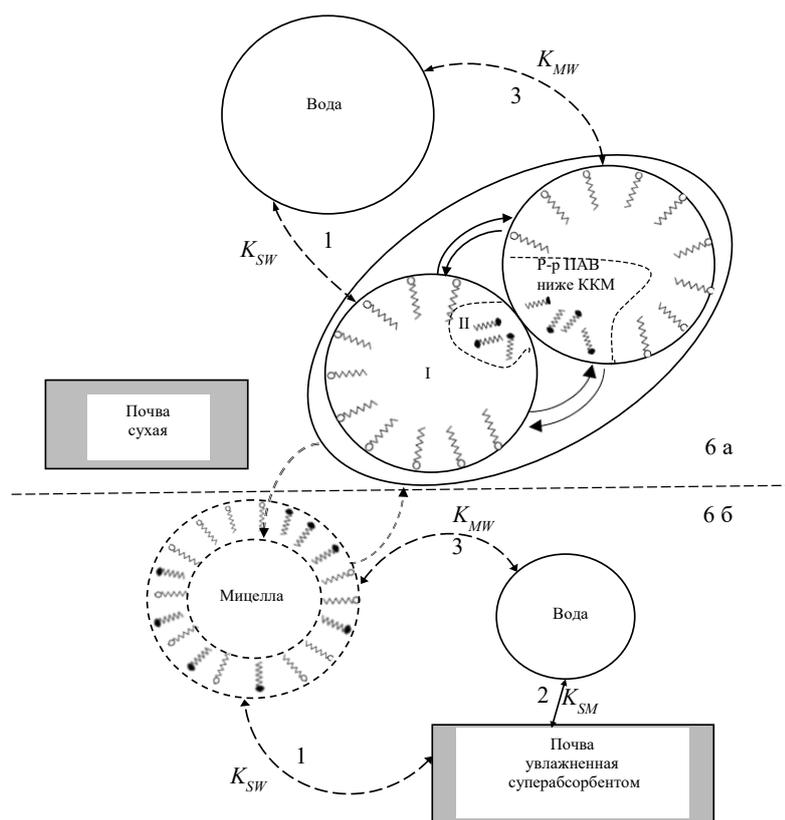


Рис. 6. Трехфазная модель мицеллярной жидкостной хроматографии в системе: неподвижная фаза-мицелла ПАВ-вода. Роль неподвижной фазы и мицеллы до полива смещены в матрице суперсорбента «Твердая вода» (рис. 6а). После полива неподвижной фазой стала почва (рис. 6б), а роль мицелл выполняют дифильные фрагменты в структуре сорбента

Fig. 6. A three-phase model of micellar liquid chromatography in the system “stationary phase-SAM micelle-water”. The roles of the stationary phase and the micelle prior to watering are shifted in the matrix of the superabsorbent “Solid water” (Fig. 6a). After watering, the solid phase is the soil (Fig. 6b) and the micelles are the diphilic fragments in the structure of the sorbent.

В соответствие с нашими представлениями все аналиты можно разделить по отношению к мицеллам в «Твердой воде» на четыре группы. К первой группе относят вещества, связывающиеся мицеллами, их подвижность возрастает с увеличением концентрации ПАВ в неподвижной фазе и коэффициент распределения между мицеллой и водой принимает значение  $K_{MW} > 0$ . Вторая группа – это аналиты, не связывающиеся мицеллами при изменении концентрации ПАВ, и  $K_{MW} = 0$  [15]. Третью группу составляют анти-связывающие вещества, для которых с ростом концентрации ПАВ в подвижной фазе  $K_{MW} < 0$ . Четвертую группу представляют высокомолекулярные аналиты с аномально высоким связыванием, в котором реагируют более одной мицеллы ПАВ (влияние «солевого эффекта» проявляется и  $K_{MW} \gg 0$ ). Таким образом, распределение аналита по трехфазной модели зависит от всех трех коэффициентов распределения ( $K_{SW}$ ,  $K_{SM}$ ,  $K_{MW}$ ). Изменение коэффициентов распределения в значительной мере зависит от диэлектрической проницаемости растворителей  $\epsilon^\circ$  и определяет их элюирующую силу на твердых хроматографических носителях. В частности, элюотропный ряд для полиамидных сорбентов выглядит следующим образом [14, 17, 20] (схема 5):

↑ Значение диэлектрической постоянной $\epsilon$	Экстрагент		↓ Увеличение диэлектрической проницаемости $\epsilon^\circ$	
	$\epsilon^\circ/\epsilon$	$\epsilon^\circ/\epsilon$		
↑	78.5/-	Трибутилфосфат	-/8.0	
		ТГФ	7.4/-	
		Этилацетат	6.4/6.0	
	Глицерин	47.0/-	Хлорбензол	-/5.9
	Ацетонитрил	37.5/-	Хлороформ	4.8/5.0
	Нитрометан	35.9/-	Диизопропил. спирт	3.9/-
	Нитробензол	35.7/-	Трихлорэтилен	3.4/-
	Метанол	32.6/-	Толуол	2.4/2.4
	Этанол	24.3/-	Бензол	2.3/2.3
	Ацетон	20.7/-	1,4-Диоксан	2.2/-
	1-Пропанол/2-пропанол	20.1/18.3	CCl <sub>4</sub>	2.2/2.2
	Метилэтилкетон	18.5/11.9	Циклогексан	2.0/-
	2-бутанол/н-бутанол	17.8/7.8	н-Гептан	2.0/-
	Пиридин	12.3/-	н-Гексан	1.9/-
	Третбутанол	12.2/-	н-Пентан	1.84/-
	Дихлорметан	9.08/-	Формамид	-/-

Определение  $K_{SW}$ ,  $K_{SM}$ ,  $K_{MW}$  для колоночной хроматографии соответствует уравнению [13, 15]:

$$\frac{V_S}{V_I - V_0} = \frac{v(K_{MW} - 1)}{K_{SW}} \cdot C_M + \frac{1}{K_{SW}}; \quad (6)$$

где  $V_S$  – объем неподвижной фазы;  $V_I$  – объем подвижной фазы;  $V_0$  – «мертвый объем колонки»;  $v$  – парциальный удельный объем ПАВ (мл/г) (для ДДС – 0.862 см<sup>3</sup>/г);  $C_M$  – концентрация мицелл в подвижной фазе  $\{C_M = [C - KKM]\}$ ;  $C$  – общая концентрация ПАВ в подвижной фазе;  $KKM$  – критическая концентрация мицеллообразования (г/см<sup>3</sup>).

Для тонкослойной хроматографии используется уравнение [13-15]:

$$\frac{R_f}{1 - R_f} = \frac{V_M}{V_S} \left( \frac{v(K_{MW} - 1)}{K_{SW}} \right) \cdot C_M + \frac{V_M}{V_S} \frac{1}{K_{SW}}; \quad (7)$$

где  $R_f$  – подвижность сорбата;  $V_S$  – объем неподвижной фазы;  $V_M$  – объем подвижной фазы;  $v$  – парциальный удельный объем ПАВ (см<sup>3</sup>/г);  $C_M$  – концентрация мицелл в подвижной фазе  $\{C_M = [C - KKM]\}$ ;  $C$  – общая концентрация ПАВ в подвижной фазе;  $KKM$  – критическая концентрация мицеллообразования (г/см<sup>3</sup>);  $V_M/V_S$  – фазовое отношение [13-15].

В уравнениях 6 и 7 зависимости  $V_S/(V_I - V_0)$  от  $C_M$  и  $R_f/(1 - R_f)$  от  $C_M$  являются линейными, что позволяет рассчитывать константу равновесных процессов из графических данных [20-21].

В случае графического варианта расчета для ТСХ соотношение, описывающее зависимость удерживания ( $R_f$ ) от концентрации мицелл ПАВ  $R_f/(1 - R_f) = f(C_M)$ , представляет собой уравнение прямой  $y = ax + b$ , в котором коэффициенты равны:

$$a = \frac{V_M}{V_S} \left[ \frac{(K_{MW} - 1)v}{K_{SW}} \right]; \quad (8)$$

$$b = \frac{V_M}{V_S} \cdot \frac{1}{K_{SW}}. \quad (9)$$

Перегруппировка к отношению  $a/v$ , то есть к тангенсу угла наклона этой прямой (коэффициент  $a$ ) к отрезку, отсекаемому на оси ординат (коэффициент  $v$ ), позволяет сократить в уравнении (7) величины  $(V_M/V_S)$  и  $K_{SW}$  и получить зависимость:

$$\frac{a}{b} = \frac{V_M \cdot (K_{MW} - 1) \cdot v \cdot K_{SW} \cdot V_S}{V_S \cdot K_{SM} \cdot V_M} = (K_{MW} - 1) \cdot v \quad (10)$$

Тогда, измерив величину  $R_f$  и построив графическую функцию  $R_f/(1-R_f)=f(C_M)$ , коэффициенты распределения сорбата между водной (дисперсионная среда) и мицеллярной фазами можно рассчитать по формуле [15, 20, 21]:

$$K_{MW} = \frac{a}{b \cdot v} + 1. \quad (11)$$

Коэффициент распределения  $K_{SW}$  можно вычислить, используя выражение (9), а коэффициент  $K_{SM}$  определяется как отношение двух предыдущих коэффициентов [15]:

$$K_{SM} = \frac{K_{SW}}{K_{MW}}. \quad (12)$$

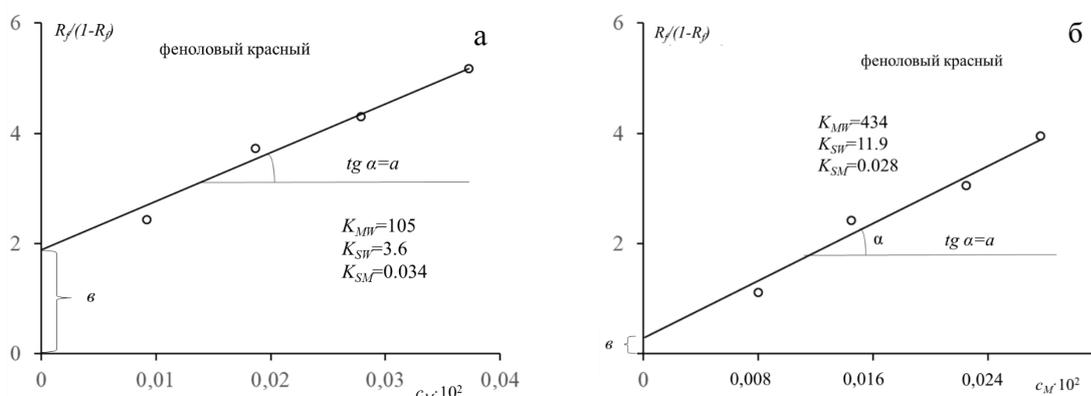


Рис. 7. Графическая зависимость  $R_f/(1-R_f)$  от концентрации мицеллярной формы ПАВ в подвижной фазе  $C_M$ . а – Полиамид-6; б – «Твердая вода»

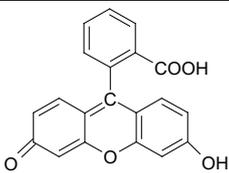
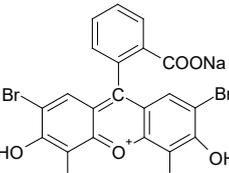
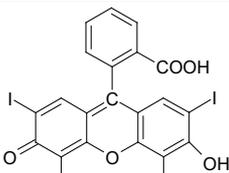
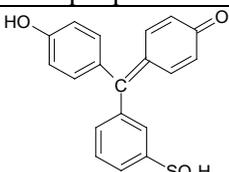
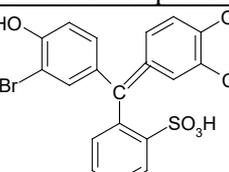
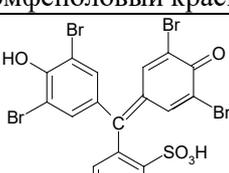
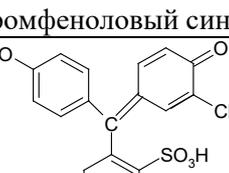
Fig. 7. Dependence diagram of  $R_f/(1-R_f)$  on the concentration of the micellar form of SAM in the mobile phase  $C_M$ . а – Polyamide-6; б – “Solid water”.

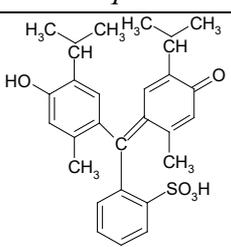
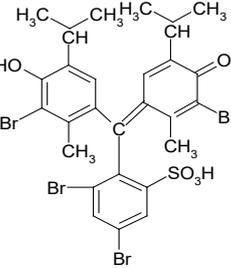
Представленные на рис. 7 и в табл. 5 данные позволяют сделать определенные выводы, касающиеся солубилизации индикаторов в мицеллы додецилсульфата  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{H}$  [13-17]. Значимым фактором, обусловленным гидрофобными взаимодействиями, является строение связываемого мицеллами сорбата. Кроме того, ассоциация индикаторов в ДДС, зависит от заряда ПАВ, природы иономицеллообразователя, длины углеводородного радикала ПАВ. Об этом свидетельствуют результаты расчета коэффициентов распределения  $K_{MW}$  между мицеллой и водой и  $K_{SW}$  между неподвижной фазой и водой (рис. 7 и табл. 5).

Видно, что значения  $K_{MW}$  превышают величины  $K_{SW}$  для индикаторов ксантового (флуоресцеин, эозин, эритрозин) и трифенилметнового рядов на 2 порядка. Аналогичный эффект четко проявляется при поглощении воды мицеллами ДДС фенолового красного редкосшитым сорбентом «Твердая вода» по сравнению с  $K_{SW}$  в том случае, когда неподвижной фазой является сухая почва. На первом этапе увлажнения (поливе) приоритет по ассоциации воды принадлежит мицеллам. Только после этого происходит постепенное насыщение почвы влагой согласно очень малым значениям  $K_{SM}$  между неподвижной фазой и мицеллами фенолового красного и  $-\text{COOH}$ -группами в структуре абсорбента «Твердая вода» [12, 18, 19].

Таблица 5. Параметры уравнения (11) и коэффициенты распределения  $K_{SW}$ ,  $K_{SM}$ ,  $K_{MW}$  реагентов из воды и неподвижной фазы в мицеллы ДДС [13-15]

Table 5. Parameters of the equation (11) and distribution coefficients  $K_{SW}$ ,  $K_{SM}$ ,  $K_{MW}$  of the reagents from water and stationary phase to the micelles of SDS [13-15] \*parameters for polyamide-6 \*\*parameters for the sorbent "Solid water"

Реагент	$a$	$b$	$K_{MW}$	$K_{SW}$	$K_{SM}$
1	2	3	4	5	6
 Флуоресцеин	42.6	4.07	13.1	0.30	0.23
 Эозин	29.1	0.33	105	3.6	0.034
 Эритрозин	37.4	0.10	431	11.7	0.027
 Феноловый красный	* 29.1 ** 37.2	0.33 0.15	105 434	3.6 11.9	0.034 0.028
 Бромфеноловый красный	56.5	1.39	48.1	0.80	0.016
 Бромфеноловый синий	35.5	0.38	108	3.1	0.029
 Крезоловый красный	46.2	0.45	119	2.6	0.022

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
 <p>Тимоловый синий</p>	37.1	0.06	6.81	18.6	0.027
 <p>Бромтимоловый синий</p>	38.9	0.06	710	18.5	0.026

\*параметры для Полиамида-6; \*\*параметры для сорбента «Твердая вода»

Следует также отметить, что присутствие атомов Br (эозин) и I (эритрозин) в молекулах реагентов ряда флуоресцеина значительно увеличивает константу связывания анионов индикаторов с мицеллами анионного ДДС. Совместное присутствие атомов галогенов и алкильных заместителей в индикаторах производных сульфоталеина приводит к росту их связывания с мицеллами додецилсульфата [13-16, 20].

V. Влияние pH на результаты разделения методом ТСХ. В случаях хроматографирования соединений, проявляющих кислотно-основные свойства, методом ТСХ скорость движения по слою пластины зависит от следующих факторов: pH среды; констант протолитизации  $K_a$  (для кислот) и  $K_b$  (для оснований); ионной силы раствора, коэффициентов распределения ионных и молекулярных форм. Уравнения, связывающие значения  $R'_f$ ,  $R'_M$ , и pH в тонкослойной хроматографии имеет вид:

$$R'_f = \frac{1}{\left\{1 + \left(\frac{A_{H\Phi}}{A_{П\Phi}}\right) \cdot D \cdot [1 + 10^{(pH - pK_a)}]\right\}}, \quad (13)$$

где  $A_{H\Phi}/A_{П\Phi}$  – фазовое отношение;  $D$  – коэффициент распределения сорбата между подвижной и неподвижной фазами;  $pK_a = -\lg K_a$ .

$$R'_M = \lg D \cdot \left(\frac{A_{H\Phi}}{A_{П\Phi}}\right) + \lg [1 + 10^{(pH - pK_a)}]. \quad (14)$$

Из уравнений (13) и (14) видно, что с увеличением pH раствора величина  $R'_f$  снижается, а величина  $R'_M$  растет.

В случае оснований члены pH и  $pK_a$  меняют знаки:

$$R'_f = \frac{1}{\left\{1 + \left(\frac{A_{H\Phi}}{A_{П\Phi}}\right) \cdot D \cdot [1 + 10^{(pK_a - pH)}]\right\}}. \quad (15)$$

Из представленных данных видно, что протолиты с различными значениями  $pK$  могут быть разделены даже тогда, когда все остальные параметры в ТСХ будут одинаковы [13-15].

Графическая зависимость  $R'_f$  от pH характеризуется точкой инверсии  $pH_i$  (точкой перегиба) (рис. 8). Значение точки инверсии рассчитывается по уравнениям:

$$pH_i = pK_a + \lg(K^*r + 1) \quad (\text{для кислот}) \quad (16)$$

$$pH_i = pK_a - \lg(K^*r + 1) \quad (\text{для оснований}) \quad (17)$$

где  $K^*$  – величина обратная коэффициенту распределения  $D$  ( $K^*_r = 1/D$ );  $r$  – величина обратная фазовому отношению ( $r = A_{ПФ}/A_{НФ}$ ).

Из уравнений (16) и (17) следует, что  $pH_i$  определяется константой протолиза и коэффициентом распределения сорбата. Для сильных растворителей имеется сдвиг  $pH_i$  в область больших значений  $R_f$  для кислот и в область меньших значений  $R_f$  для оснований. Из представленных данных следует, что при хроматографическом определении  $K_a$  по величинам  $R_f$  и  $pH$  следует учитывать коэффициент распределения [13-15] (рис. 8).

Оптимальное значение  $pH$  при разделении двух протолитов определяют по уравнению:

$$pH_{opt} = \frac{1}{2}(pK'_a + pK''_a) - \frac{1}{2}(\lg K^* \cdot r + \lg K^{**} \cdot r). \quad (18)$$

Параметры использования уравнений (13-18) относятся и к нормальным и обращенным фазам. В первом случае буферный раствор является составляющей частью неподвижной фазы, во втором – подвижной.

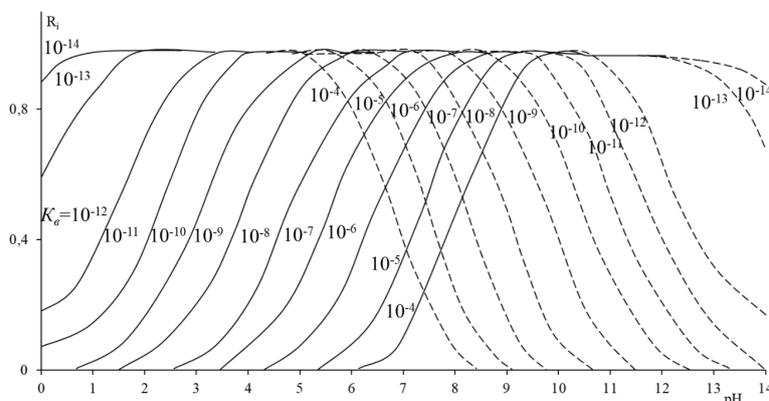
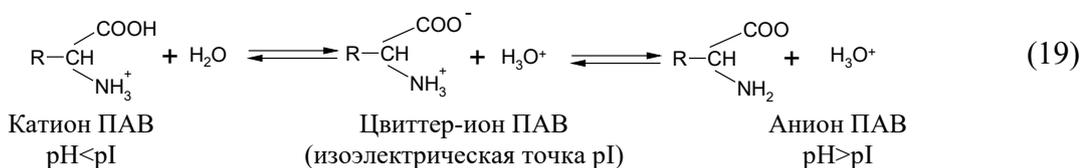


Рис. 8. Зависимость величины  $R_i$  от  $pH$ .

Сплошные линии – основания; штрихпунктирные – кислоты

Fig. 8. Dependence of  $R_i$  on  $pH$ . Solid lines denote bases, and dot-and-dash lines denote acids.

Заслуживает внимания тот факт, что особое внимание по влиянию  $pH$  уделяется амфолитным ПАВ. Указанные соединения содержат функциональные группы и кислого и основного характера (например, карбоксильную и аминную группы). В зависимости от  $pH$  среды амфотерные ПАВ обладают либо катионными, либо анионными свойствами:



Наряду с ПАВ амфотерными свойствами могут обладать и неподвижные фазы (табл. 6), в том числе матрица сорбента «Твердая вода».

Влияние  $pH$  на индикаторы проявляется в том, что наряду с бензоеидной, у них при изменении цвета проявляется хиноидная структура:

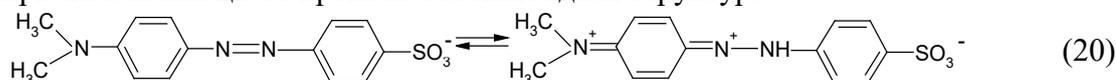
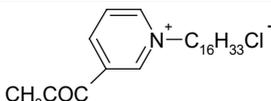
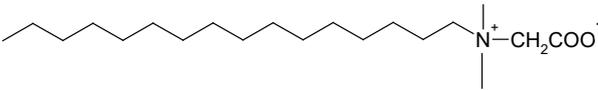
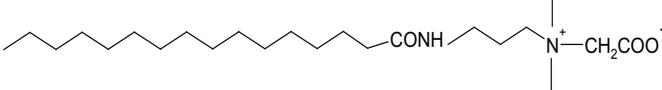
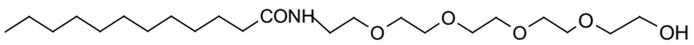
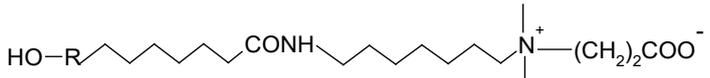


Таблица 6. Некоторые амфотерные носители в ТСХ  
Table 6. Some of the amphoteric carriers in TLC

Название	Формула	ККМ, мМ
Карбосипентадециламид	$C_{25}H_{51}OOC-(CH_2)_{15}N^+H_3$	-
Карбосипентадецил-триметиламмоний бромид (сентонекс)	$[C_{25}H_{51}OOC(CH_2)_{15}-N^+(CH_3)_3]Br^-$	0.77-1.6
Цетиламид никотиновой кислоты		-
Додецилметил-аминоуксусная кислота	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$	1.8
Бетаины		-
Амидобетаины		-
Этоксильированный амид жирной кислоты		-
«Твердая вода»		-

Это приводит к появлению цепи их чередующихся одинарных и двойных связей (цепь сопряжения или цепь конъюгации). В данном случае в системах при титровании идут процессы, которые приводят к самоорганизации под действием супрамолекулярных сил.

## Заключение

В статье представлены результаты исследований по межмолекулярным взаимодействиям в полиамидах с участием воды, что позволило: уточнить механизм конформационных превращений в матрице полимеров; установить связь между положением полос в ИК-спектрах и структурой полиамидов; изучить сорбционные свойства полиамидов, в том числе и суперсорбента «Твердая вода»; представить роль микрореакторов на основе мицелл поверхностно активных веществ; описать роль мицеллярных жидких фаз в экологических системах; рассчитать коэффициенты распределения в трехфазной модели мицеллярной хроматографии в системе неподвижная фаза-мицелла ПАВ-вода; изучить влияние pH на разделение компонентов в ТСХ-процессах.

Впервые определены положения в Полиамиде-6 и суперсорбенте «Твердая вода» деформационных колебаний ножничных, веерных, маятниковых, торсионных. Установлено наличие димеров при реакции между двумя COOH-группами и циклических структур с участием связей Амид III.

Показано, что H-связывание между фенолом и амидной группой полимеров происходит за счет взаимодействия фенольной OH-группы с кислородом карбонильного фрагмента амидного звена полиамидной цепи полимера.

Представлены механизмы совмещения процесса регенерации полиамида после поглощения фенола с элюентным вариантом хроматографического выделения

целевого вещества. Наиболее эффективна десорбция фенола растворами этанола и ацетона.

Предложены формы изотерм процесса мицеллообразования для сорбатов в зависимости от соотношения эффективных поверхностей  $S_c$  и дифильной молекулы  $S_M$  ПАВ вблизи точки ККМ. Превышение концентрации поверхностно активным веществом величин ККМ приводит к росту концентрации смешанных мицелл в неподвижной и подвижной фазах ТСХ.

Предложена гипотеза разделения полярных и неполярных аналитов в связи с возникновением наногетерогенных мицеллярных подвижных фаз с элементами самоорганизации.

Обсуждена возможность поглощения воды сухой почвой как вторичного процесса при наличии в мицеллах ПАВ фазы суперсорбента «Твердая вода» жидкокристаллических ламинарных и кристаллических структур, для которых характерны коэффициенты распределения  $K_{MW}$  на несколько порядков превышающие значения коэффициентов распределения  $K_{SM}$  между почвой и растворителем.

Рассчитаны коэффициенты распределения  $K_{MW}$  между мицеллой фенолового красного и водой;  $K_{SW}$  – между неподвижной поверхностью и водой;  $K_{SM}$  – между неподвижной фазой и модификатором для Полиамида -6 и суперсорбента «Твердая вода».

Установлены оптимальные параметры разделения ионов и молекул индикаторов-протолитов для ТСХ с нормальной и обращенной фазами. При хроматографическом определении констант протолиза кислот и оснований по величинам  $R_f$  и pH следует учитывать величины коэффициентов их распределения между подвижной и неподвижной фазами.

Авторы статьи единогласно согласились с тем, что полученные результаты по межмолекулярным взаимодействиям с участием воды в подвижной (ПФ) и неподвижной (НФ) фазах полиамидов будут способствовать внедрению этого класса полимеров для использования в анализе и разделении органических веществ хроматографическими методами.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.*

## Список литературы

1. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М. Химия. 1976. 472 с.
2. Беккер Ю. Спектроскопия. М. Техносфера. 2009. 528 с.
3. Тиноко И., Зауэр К., Вэнг Дж. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. М. Техносфера. 2005. 743 с.
4. Bull H.V., Brese K. // *Arch. Biochem. Fnd Biophys.* 1968. Vol. 128. pp. 488-496.
5. Пиментел Дж., Мак-Клеллан. Водородная связь. М. Мир. 1964. 462 с.
6. Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Орос Г.Ю. Загородний А.А. // в кн. «100 лет хроматографии». М. Наука. 2003. С. 546-569.
7. Беккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза. М. Техносфера. 2009. 472 с.
8. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж. ВГУ. 1989. 208 с.
9. Жеребцов Н.А., Попова Т.Н., Артюхов В.Г. Биохимия. Воронеж. ВГУ. 2002. 696 с.
10. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М. Мир. 1972. 404 с.
11. Селеменев В.Ф. Дисс. д-ра хим. наук. Воронеж. 1993. 602 с.

12. Зенищева А.В., Семенов В.Н., Кузнецов В.А., Куцев П.О. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020. №1. С. 66-74.
13. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Основы модифицирующего действия поверхностно-активных веществ в жидкостной хроматографии. Саратов. ФАЩРФ Саратовский университет. 2006. 136 с.
14. Сумина Е.Г. // в кн. «Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе». М. Наука. 2015. С. 267-305.
15. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Основы модифицирующего действия поверхностно-активных веществ в жидкостной хроматографии. Учебн. пособие. Саратов. Изд-во Саратовского университета. 2006. 101 с.
16. Штыков С.Н. // в кн. «Люминесцентный анализ. Проблемы аналитической химии». М. Наука. 2015. Т. 19. С. 121-146.
17. Чернова Р.К., Доронин С.Ю. Определение органических аналитов в растворах ПАВ: ионные и мицеллярные эффекты. Саратов. Изд-во Саратовского университета. 2017. 1200 с.
18. Кузнецов В.А., Куцев П.О. Патент РФ. № 2569377-С1. 2015.
19. Кузнецов В.А., Селеменов В.Ф., Семенов В.Н., Бакалова М.В. Патент РФ. № 2574722. 2016.
20. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2004. Т.4. № 6. С. 750-756.
21. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся ВТУзов. М. Наука. 1886. С. 11-209.

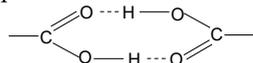
## Intermolecular interactions in polyamides involving water

©2020 Selemenev V.F.<sup>1</sup>, Karpov S.I.<sup>1</sup>, Belanova N.A.<sup>1</sup>, Rudakova L.V.<sup>2</sup>,  
Seменов V.N.<sup>1</sup>, Kushev P.O.<sup>1</sup>, Sinyaeva L.A.<sup>1</sup>

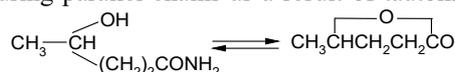
*Voronezh State University, Voronezh*  
*Voronezh state medical University named after N.N. Burdenko, Voronezh*

The article specifies the classification of adsorption bands in the IR spectra of polyamides. The study revealed the presence of wagging, scissoring, rocking, and twisting which are characteristic of the structures in amide I, amide II, amide III, amide IV, amide V, and amide VI.

The IR spectroscopy demonstrated the presence of cyclic structures in the polyamide-6 and the supramolecular sorbent "Solid water". The cyclic structures were formed by carbocyclic groups:

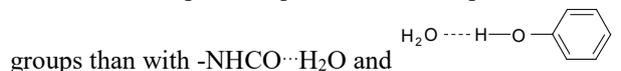


in neighbouring parallel chains as a result of tautomeric transformations (involving



amide groups) of lactam fragments:

The study also demonstrated that polyamides can absorb phenol and its derivatives from aqueous solutions. This sorption is quite active since phenol forms stronger hydrogen bonds with C=O groups of amide

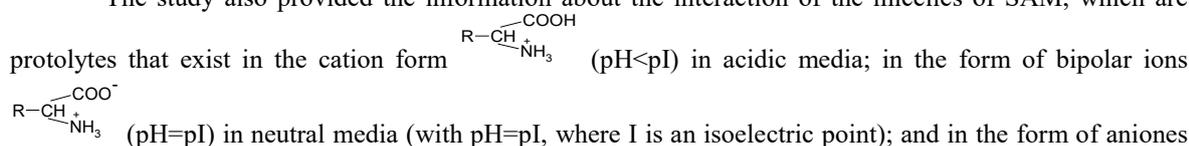


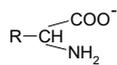
groups than with  $\text{-NHCO}\cdots\text{H}_2\text{O}$  and

The article suggests a modification principle of the triad of interacting components "water - micellar microreactor with surface-active material (SAM) - stationary phase". The characteristic feature of the super-sorbent "solid water" is that when it is sown in dry soil and watered once, the stationary phase is the micelle modified with SAM. The surface-active material acts as a crystallite and as a liquid phase with laminar structure.

The study demonstrated that in a three-component model, the key role belongs to the coefficient ( $K_{MW}$ ) of distribution between the micelle and water, as well as the coefficient of distribution ( $K_{SM}$ ) in the stationary phase (SP). Of much less importance in the three-component model is the coefficient of distribution ( $K_{SW}$ ) between the stationary phase and water, since  $K_{SW}$  is two and more times smaller than  $K_{MW}$ .

The study also provided the information about the interaction of the micelles of SAM, which are protolytes that exist in the cation form





(pH > pI) in the media with high pH values. In protolytic reactions, they appear with indicators and initiate the transitions of benzol structures into quinoid ones and result in the appearance of conjugation chains with alternating single and multiple bonds.

The article also provides data demonstrating the influence of the distribution coefficients  $K_L$  in the mobile (MP) and stationary phases (SP) of TLC on the protolysis constants  $K_a$  of the separated components and on the pH in micellar reactors.

We believe that polyamides, along with other polymers, will play a significant role as stationary phases in planar chromatography and high-performance liquid chromatography.

**Keywords:** polyamides, intermolecular interactions, IR spectroscopy, UV spectroscopy.

## References

1. Dekhant I., Dants R., Kimmer V., Shmol'ke R. *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov*, M., Khimiya, 1976, 472 p.
2. Bekker Yu. *Spektroskopiya*, M., Tekhnosfera, 2009, 528 p.
3. Tinoko I., Zauer K., Veng Dzh., *Fizicheskaya khimiya. Printsipy i primeneniye v biologicheskikh naukakh*, M., Tekhnosfera, 2005, 743 p.
4. Bull H.B., Brese K., *Arch. Biochem. Fnd Biophys*, 1968, Vol. 128, pp. 488-496.
5. Pimentel Dzh., Mak-Klellan, *Vodorodnaya svyaz'*, M., Mir, 1964, 462 p.
6. Selemenev V.F., Kotova D.L., Oros G.Yu. Zagorodnii A.A., *v kn. «100 let khromatografii»*. Mo., Nauka, 2003, pp. 546-569.
7. Bekker Yu., *Khromatografiya. Instrumental'naya analitika: metody khromatografii i kapillyarnogo elektroforeza*, M., Tekhnosfera, 2009, 472 p.
8. Uglyanskaya V.A., Chikin G.A., Selemenev V.F., Zav'yalova T.A., *Infrakrasnaya spektroskopiya ionoobmennyykh materialov*, Voronezh, VGU, 1989, 208 p.
9. Zherebtsov N.A., Popova T.N., Artyukhov V.G., *Biokhimiya*, Voronezh, VGU, 2002, 696p.
10. Tsundel' G. *Gidratatsiya i mezhmolekulyarnoe vzaimodeistvie*. M., Mir, 1972, 404 p.
11. Selemenev V.F. *Diss. d-ra khim. nauk*. Voronezh, 1993, 602 p.
12. Zenishcheva A.V., Semenov V.N., Kuznetsov V.A., Kushchev P.O., *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2020, No 1, pp. 66-74. DOI: 10.17308/kcmf.2020.22/2530.
13. Sumina E.G., Shtykov S.N., Tyurina N.V., *Osnovy modifitsiruyushchego deistviya pov-erkhnostno-aktivnykh veshchestv v zhidkostnoi khromatografii*, Saratov, FASHchRF Saratovskii universitet, 2006, 136 pp.
14. Sumina E.G., *v kn. «Nanoob"ekty i nanotekhnologii v khimicheskoy analize»*, M., Nauka, 2015, pp. 267-305.
15. Sumina E.G., Shtykov S.N., Tyurina N.V., *Osnovy modifitsiruyushchego deistviya pov-erkhnostno-aktivnykh veshchestv v zhidkostnoi khromatografii*, Uchebn. posobie. Saratov, Izd-vo Saratovskogo universiteta, 2006, 101 p.
16. Shtykov S.N., *v kn. «Lyuminestsentnyy analiz. Problemy analiticheskoy khimii»*, M., Nauka, 2015, Vol. 19, pp. 121-146.
17. Chernova R.K., Doronin S.Yu., *Opredele- niye organicheskikh analitov v rastvorakh PAV: ionnye i mitsellyarnyye efekty*, Saratov, Izd-vo Saratovskogo universiteta, 2017, 1200 p.
18. Kuznetsov V.A., Kushchev P.O. *Patent RF*, No 2569377-S1, 2015.
19. Kuznetsov V.A., Selemenev V.F., Semenov V.N., Bakalova M.V. *Patent RF*, No 2574722, 2016.
20. Sumina E.G., Shtykov S.N., Tyurina N.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2004, Vol. 4, No 6, pp. 750-756.
21. Bronshtein I.N., Semendyaev K.A. *Spravochnik po matematike dlya inzhenerov i uchashchikhsya VTUzov*. Moskva, Nauka, 1886, pp. 11-209.

**Селеменев Владимир Федорович** – д.х.н., проф. каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Карпов Сергей Иванович** – к.х.н., доцент каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Selemenev Vladimir F.** – DSc in chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [common@chem.vsu.ru](mailto:common@chem.vsu.ru)

**Karpov Sergey I.** – PhD in Chemistry, the senior lecturer of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [karsiv@mail.ru](mailto:karsiv@mail.ru)

**Беланова Наталья Анатольевна** – к.х.н., ассистент каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Рудакова Людмила Васильевна** – д.х.н., профессор, заведующая кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии, Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, Воронеж

**Семенов Виктор Николаевич** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Российская Федерация

**Кушев Петр Олегович** – к.х.н., ассистент каф. высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Российская Федерация

**Синяева Лилия Александровна** – к.х.н., ведущий инженер кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Belanova Natalya A.** – PhD in Chemistry, the assistant of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [belanovana@mail.ru](mailto:belanovana@mail.ru)

**Rudakova Lyudmila V.** – Doctor of Chemistry, Full Professor, Head of the Department of Pharmaceutical Chemistry, Voronezh state medical University named after N.N. Burdenko, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [yodoley65@mail.ru](mailto:yodoley65@mail.ru)

**Semenov Victor N.** – Doctor of Chemistry, Full Professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [semenov@chem.vsu.ru](mailto:semenov@chem.vsu.ru)

**Kushev Petr O.** – PhD in Chemistry, the assistant of the department of Polymer Science and Colloid Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [peter.kushev@gmail.com](mailto:peter.kushev@gmail.com)

**Sinyayeva Liliia A.** – PhD in Chemistry, the senior engineer, department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Russian Federation; e-mail: [liliya.sinyayevavsu@mail.ru](mailto:liliya.sinyayevavsu@mail.ru)