

VYUŽITÍ IONTOVÝCH KAPALIN PRO SEPARACI LÁTEK V PLYNOVÉ CHROMATOGRAFII

MICHAL ZAPADLO^{a*}, EVA BENICKÁ^b, JANKA MYDLOVÁ^b, KATEŘINA VÍTKOVÁ^a a JÁN KRUPČÍK^b

^a Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc, Česká republika, ^b Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
mikzap@seznam.cz

Došlo 26.6.06, přepracováno 8.1.07, přijato 22.1.07.

Klíčová slova: plynová chromatografie, stacionární fáze, Kovatsovy retenční indexy, iontové kapaliny

Úvod

Jako iontové kapaliny označujeme sloučeniny s obecným složením organický kation a organický nebo anorganický anion a teplotou tání nižší než 100 °C (cit.¹). Ve druhé polovině 20. století byly syntetizovány iontové kapaliny s bodem tání nižším než je laboratorní teplota². Pro odlišení se začalo používat označení RTIL (room temperature ionic liquid).

Fyzikálně-chemické vlastnosti iontových kapalin úzce souvisí se strukturou obou iontů. Podmínkou nízké teploty tání splňují soli s objemnými ionty, delokalizovaným nábojem a nízkým stupněm symetrie kationtu. Do této skupiny patří sloučeniny obsahující kvartérní atom dusíku, jako jsou pyridiniové, imidazoliové a amoniiové soli, dále také fosfoniové a sulfoniové soli. Jako nekoordinující anionty se nejčastěji používají tetrachlorohlinitany, hexafluorofosfáty, tetrafluoroboráty, ale i nitrát, acétát, trifluoroacetát, bis(trifluoromethansulfonyl)amidát a další³.

Od 60. let 20. století se iontové kapaliny dostaly do povědomí téměř všech chemických i ekologických oborů pro své velmi zajímavé fyzikálně-chemické vlastnosti. Velký zájem projevují pracovníci zabývající se tzv. zelenou chemií^{3,4}. Iontové kapaliny totiž umožňují snižování emisí těkavých organických sloučenin (VOC) a s tím spojené omezování spotřeby klasických rozpouštědel.

RTIL jsou fyzikálně-chemickými vlastnostmi podobné taveninám kovových solí a v roztoku se chovají jako ionty¹.

Teplotní rozsah použitelnosti těchto kapalin je od jejich teploty tání až po teplotu rozkladu, tedy v rozmezí do 250 až 350 °C. Jejich viskozita sice značně kolísá v závislosti na teplotě, ale přesto tenze par v celém teplotním rozsahu použitelnosti zůstává velmi nízká, až téměř zanedbatelná⁵.

Fyzikálně-chemické vlastnosti iontových kapalin, jako jsou povrchové napětí, teplota tání, viskozita, hustota a tepelná stabilita, jsou závislé na struktuře kationtu i aniontu⁶. Délka alkylového řetězce a další substituenty na skeletu cyklu ovlivňují dipólové, π - π a n - π interakce mezi iontovou kapalinou a dalšími molekulami či ionty. Proto s prodlužující se délkou alkylového řetězce klesá rozpustnost iontových kapalin v polárních a středně polárních rozpouštědlech⁷.

Výměnou aniontu v iontové kapalině je možné zcela změnit její fyzikálně-chemické vlastnosti a to zejména rozpustnost. Příkladem může být iontová kapalina EMIM-BF₄ (1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborát), která je ve vodě dobře rozpustná. Pouhou výměnou aniontu BF₄⁻ za PF₆⁻ se tato iontová kapalina stane ve vodě zcela nerozpustnou⁸.

Iontové kapaliny se v dnešní době využívají jako náhrada za klasická těkavá organická rozpouštědla, jako progresivní reakční systémy v organických syntézách, reakční prostředí nebo jeho součást při biokatalytických transformacích^{9,10} a katalyzátory v organických syntézách¹¹. Dále se používají při extrakcích kapalina-kapalina¹², jako velmi málo těkavé matrice pro MALDI-MS (cit.¹³) a pro svou nehořlavost jsou atraktivními kandidáty na elektrolyty v lithiových bateriových článcích¹⁴. Další využití našly při voltametrických metodách pro svou schopnost rozšiřovat využitelný potenciálový rozsah a jako základní elektrolyty s dobrou vodivostí¹⁵.

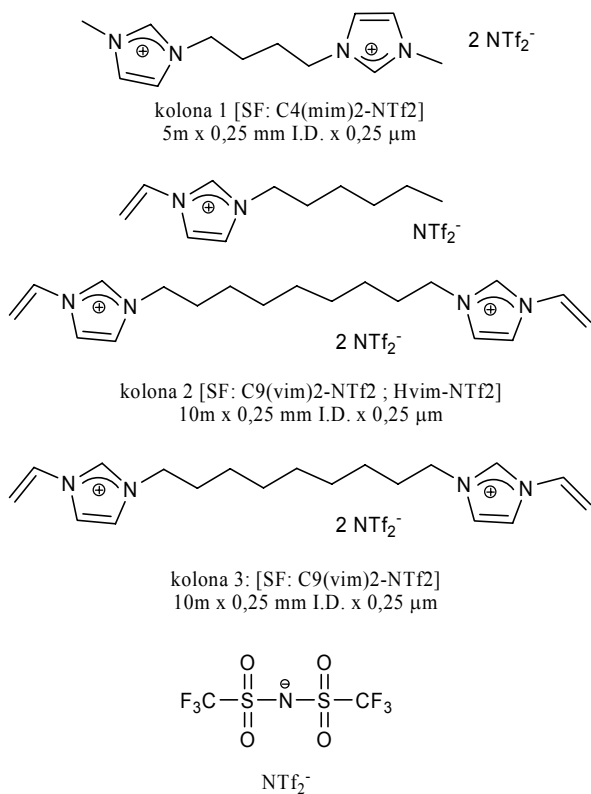
V současné době se věnuje značná pozornost experimentálnímu využití iontových kapalin jako stacionárních fází v plynové rozdělovací chromatografii a jako mobilních fází ve vysokoúčinné kapalinové chromatografii⁴.

Experimentální část

Přístroje

Analýza vzorků byla provedena na přístroji HP 5890 series II s plamenově-ionizačním detektorem (FID) a dávkovačem s děličem toku. Dělicí poměr byl 1:100, nosným plynem byl vodík o průtoku 1,26 ml min⁻¹. Všechny separace probíhaly za izotermických podmínek (100 °C). Tep-

* Michal Zapadlo se s touto prací úspěšně zúčastnil soutěže O cenu firmy Merck 2006 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie.



Obr. 1. Struktura a parametry testovaných kolon

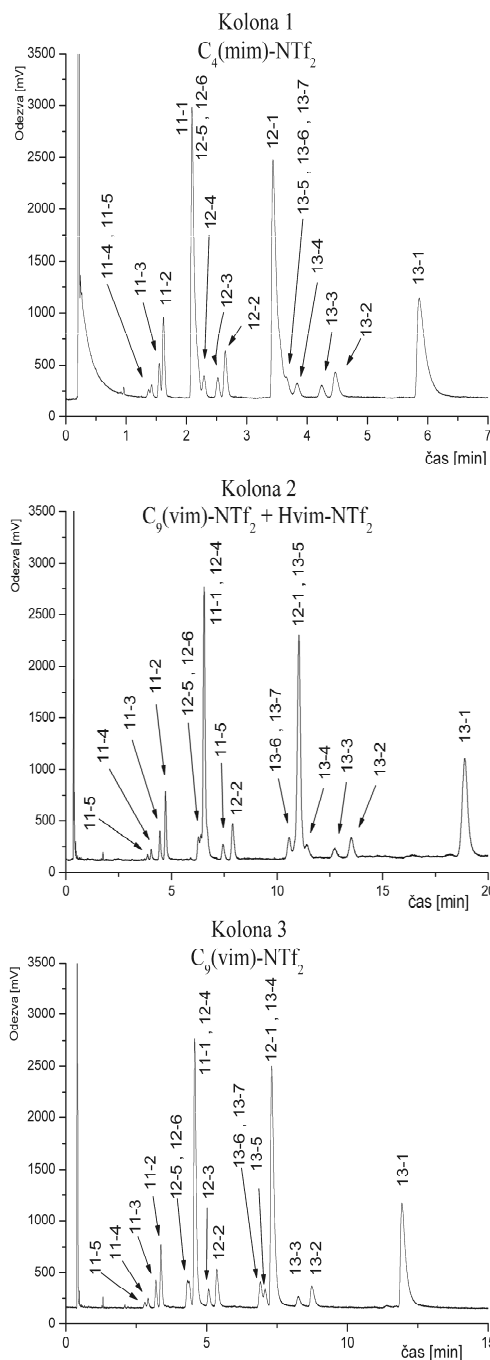
lota nástřiku byla 250 °C a teplota detektoru 300 °C. Byl dávkován 1 μl vzorku technikou horké jehly.

Příprava iontových kapalin

Obecná syntéza iontových kapalin imidazolové struktury, které byly použity v této studii, je založena na reakci alkyl a *N*-alkylimidazolu s halogenalkanem, resp. dihalogenalkanem za laboratorní teploty bez přístupu světla. Reakční směs se několikrát promyje ethyl-acetátem pro odstranění vedlejších reakčních produktů. Nadbytek ethyl-acetátu je odpařen ve vakuové odparce a zbytek je rozpuštěn ve vodě. Výměna aniontu se provádí ve vodném prostředí a výsledný monomer iontové kapaliny je uchováván bez přístupu světla nad P₂O₅ (cit.^{16,17}).

Stacionární fáze

V této studii byly při separacích použity iontové kapaliny jako stacionární fáze pro kapilární plynovou chromatografii. Jednotlivé stacionární fáze a parametry příslušných kolon jsou uvedeny na obr. 1. Iontové kapaliny i kapilární kolony byly připraveny týmem spolupracovníků pod vedením prof. D. W. Armstronga z Iowa State University, USA¹⁷.



Obr. 2. Ukázka separace alkoholů; 11-1: dodekan-1-ol; 11-2: 2-methylundekan-1-ol; 11-3: 2-ethyldekan-1-ol; 11-4: 2-propylnonan-1-ol; 11-5: 2-butyloktan-1-ol; 12-1: tridekan-1-ol; 12-2: 2-methyldodekan-1-ol; 12-3: 2-ethylundekan-1-ol; 12-4: 2-propyldekan-1-ol; 12-5: 2-butylnonan-1-ol; 12-6: 2-pentyloktan-1-ol; 13-1: tetradekan-1-ol; 13-2: 2-methyltridekan-1-ol; 13-3: 2-ethyl-dodekan-1-ol; 13-4: 2-propylundekan-1-ol; 13-5: 2-butyldodekan-1-ol; 13-6: 2-pentylnonan-1-ol; 13-7: 2-hexyloktan-1-ol

Analyty

Analyzovány byly produkty hydroformylace alkenů C11–C13. Hydroformylací alkenů vzniká směs rozvětvených aldehydů. Následnou hydrogenací vzniká směs příslušných alkoholů, které jsou důležitými meziprodukty při průmyslové výrobě detergentů¹⁸. Dále byly připraveny deriváty a analoga alkoholů. Byly připraveny acetáty a trifluoracetáty alkoholů a příslušné bromalkany. Pro označení jednotlivých analytů bylo použito zkratk ve formátu: a-b, kde a udává počet uhlíkových atomů výchozího alkenů, b udává polohu dvojné vazby výchozího alkenů (např. pro tridekan-1-ol zkratka 12-1).

Výsledky a diskuse

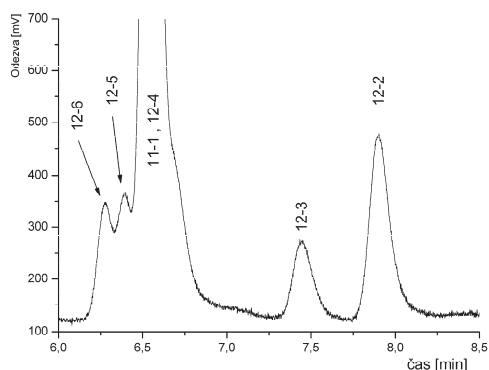
Na obr. 2 jsou ukázky separace modelové směsi alkoholů na třech různých stacionárních fázích.

V závislosti na použité stacionární fázi se mění eluční pořadí kritických párů isomerů. Na následujících výřezech z chromatogramů budou demonstrovány výhody použití iontových kapalin jako stacionárních fází pro separaci isomerů s podobnou teplotou varu.

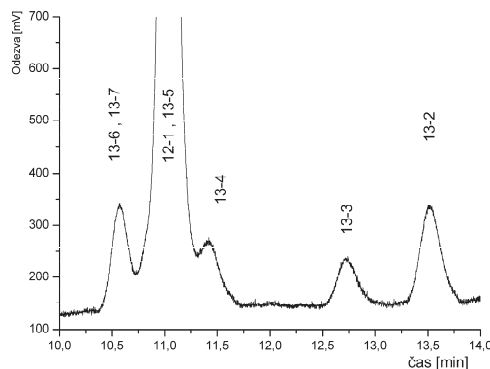
Při použití kolony se stacionární fází $C_4(\text{mim})_2\text{-NTf}_2$ separace alkoholů 12-5, 12-6 a 11-1 neprobíhala. Stejný případ je i u alkoholů 13-5, 13-6, 13-7, které eluují společně s alkoholem 12-1.

Při použití kolony se směsí dvou iontových kapalin (Hvim-NTf_2 ; $C_9(\text{vim})_2\text{-NTf}_2$) anebo pouze s $C_9(\text{vim})_2\text{-NTf}_2$ se změnilo eluční pořadí alkoholů 12-5 a 12-6 (obr. 3).

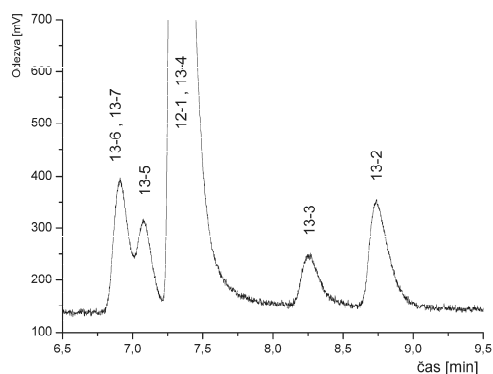
U druhého kritického páru isomerů je zřetelnější změna elučního pořadí způsobená kombinací dvou iontových kapalin. Při použití směsné stacionární fáze byly odděleny alkoholy 13-6 a 13-7 od alkoholu 13-5, který eluoval s alkoholem 12-1 a alkohol 13-4 eluoval z kolony na chvostu alkoholů 12-1 a 13-5 (obr. 4).



Obr. 3. Chromatogram alkoholů; kolona 2, výřez I



Obr. 4. Chromatogram alkoholů; kolona 2, výřez II



Obr. 5. Chromatogram alkoholů; kolona 3, výřez II

Změnou stacionární fáze, resp. jejího složení se změnilo eluční pořadí v porovnání se směsnou stacionární fází (společný základ v použití iontové kapaliny $C_9(\text{vim})_2\text{-NTf}_2$). Touto změnou se oddělily alkoholy 13-6 a 13-7 od isomeru 13-5. Alkoholy 12-1 a 13-4 eluovaly spolu (obr. 5).

Iontové kapaliny jako stacionární fáze skýtají obrovský potenciál při použití v plynové chromatografii. Na výřezech chromatogramů (obr. 3–5) je demonstrována výhoda jejich použití. Pouhou změnou složení stacionární fáze je možné změnit eluční pořadí isomerů.

Pro exaktní popis elučního chování jednotlivých složek modelové směsi hydroformylačních produktů bylo využito retenčních indexů. Kovatsovy retenční indexy alkoholů na kolonách s iontovými kapalinami a koloně HP-5 jsou uvedeny v tabulce I.

Jako další parametr popisu jednotlivých stacionárních fází byl zvolen výškový ekvivalent teoretického patra jako míra účinnosti separačního procesu¹⁹.

Tabulka I
Kovatsovy retenční indexy složek modelové směsi alkoholů

Označení	Název	Kolona 1	Kolona 2	Kolona 3	HP5
11-1	dodekan-1-ol	1558	1617	1649	1675
11-2	2-methylundekan-1-ol	1503	1566	1590	1634
11-3	2-ethyldekan-1-ol	1495	1556	1581	1628
11-4	2-propylnonan-1-ol	1479	1540	1563	1613
11-5	2-butylloktan-1-ol	1472	1535	1556	1607
12-1	tridekan-1-ol	1639	1701	1736	1776
12-2	2-methyldekan-1-ol	1591	1648	1678	1735
12-3	2-ethylundekan-1-ol	1583	1638	1668	1728
12-4	2-propyldekan-1-ol	1566	1617	1649	1713
12-5	2-butylnonan-1-ol	1558	1613	1638	1707
12-6	2-pentylloktan-1-ol	1558	1610	1638	1704
13-1	tetradekan-1-ol	1735	1787	1822	1880
13-2	2-methyltridekan-1-ol	1686	1734	1768	1837
13-3	2-ethyldekan-1-ol	1677	1725	1758	1830
13-4	2-propylundekan-1-ol	1659	1708	1736	1814
13-5	2-butyldekan-1-ol	1655	1701	1729	1806
13-6	2-pentylnonan-1-ol	1655	1695	1725	1803
13-7	2-hexylloktan-1-ol	1655	1695	1725	1803

Tabulka II
Počet teoretických pater a výška teoretického patra

12-2	Kolona 1		Kolona 2		Kolona 3		SP-2340		HP-5	
	n	H [mm]	n	H [mm]	n	H [mm]	n	H [mm]	n	H [mm]
Alkohol	13686	0,365	25287	0,396	18764	0,533	–	–	70215	0,266
Acetát	16757	0,298	31875	0,314	20795	0,481	22382	0,447	83284	0,225
Trifluoracetát	16109	0,310	27588	0,363	26192	0,382	17195	0,582	77012	0,243
Bromalkan	18668	0,268	28573	0,350	38555	0,259	18048	0,554	68320	0,274

Porovnáním počtu pater, resp. jejich výšky, která zohledňuje i délku kolony, je možné konstatovat, že na základě naměřených retenčních dat a vypočtených hodnot jsou kolony s iontovými kapalinami srovnatelně účinné jako referenční kolona HP-5 (tab. II). Srovnání kolon 2 a 3 s kolonou HP-5 ukazuje, že výškové ekvivalenty teoretických pater jsou srovnatelné. Rozdíly ve výšce teoretického patra u kolon 2 a 3 jsou způsobeny iontovou kapalinou Hvim-NTf₂, která je kopolymerována s iontovou kapalinou C₉(vim)₂-NTf₂. Volný hexylový řetězec narušuje jednotnost filmu a vnáší do stacionární fáze znaky nepolární fáze.

Tyto kolony mají dobrou účinnost a v budoucnosti se dají využít pro dosažení volitelného stupně selektivity při separaci bohatých směsí alkylovaných sloučenin. Další široké a specifické použití iontových kapalin je otázkou vývoje a výzkumu nových stacionárních fází.

Závěr

V této studii byla testována použitelnost iontových kapalin jako stacionárních fází v plynové chromatografii. Pro jednoduchý popis použitých stacionárních fází byla zvolena modelová směs hydroformylačních produktů (alkoholy, příslušné deriváty a analoga).

Na základě retenčních dat byly vypočteny retenční indexy složek modelových směsí a bylo popsáno eluční chování jednotlivých složek modelových směsí v závislosti na použité stacionární fázi. Pro srovnání byly modelové směsi separovány i na komerčně vyráběných kolonách. Jako referenční byla použita kolona HP-5.

Na základě uvedených výsledků lze konstatovat, že iontové kapaliny mají velký potenciál pro použití v plynové chromatografii. Vhodnou volbou iontové kapaliny, či směsi iontových kapalin je možné dosáhnout změn

v elučním pořadí řetězových isomerů s blízkou teplotou varu. Tato vlastnost velice ovlivní možnosti kvalitativní i kvantitativní analýzy reálných vzorků.

Seznam symbolů a zkratk

C ₄ (mim) ₂ -NTf ₂	1,4-bis(3-methylimidazolium)butan-bis (trifluoromethansulfonyl)imid
Hvim-NTf ₂	1-hexyl-3-vinylimidazolium-bis (trifluoromethansulfonyl)imid
C ₉ (vim) ₂ -NTf ₂	1,9-bis(3-vinylimidazolium)nonan-bis (trifluoromethansulfonyl)imid

Autoři děkují prof. Danielu W. Armstrongovi z Iowa State University za zapůjčení testovaných kolon a Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy ČR (projekt MSM 6198959216) a programu CEEPUS za finanční podporu.

LITERATURA

- Hanusek J.: Chem. Listy 99, 263 (2005).
- Carda-Broch S., Berthold A., Armstrong D. W.: Anal. Bioanal. Chem. 375, 191 (2003).
- Earle M. J., Seddon K. R.: Pure Appl. Chem. 72, 1391 (2000).
- Pandey S.: Anal. Chim. Acta 556, 38 (2005).
- Brennecke J. F., Maginn E. J.: AIChE J. 47, 2384 (2001).
- <http://bama.ua.edu/~rdrogers/webdocs/ionicliquids.html>, staženo 26.března 2006.
- Anderson J. L., Ding R., Ellern A., Armstrong D. W.: J. Am. Chem. Soc. 127, 593 (2005).
- Qin W., Wei H., Li S. F. Y.: J. Chromatogr., A 985, 447 (2003).
- Nara S. J., Harjani J. R., Saunkhe M. M.: Tetrahedron Lett. 43, 2979 (2002).
- Basso A., Cantone S., Linda P., Ebert C.: Green Chem. 7, 671 (2005).
- Judeh Z. M. A., Schen H.-Y., Chi B. Ch., Feng L.-Ch., Selvasothi S.: Tetrahedron Lett. 43, 9381 (2002).
- Huddleston J. G., Willauer H. D., Swatloski R. P.,

- Visser A. E., Rogers R. D.: Chem. Commun 16, 1765 (1998).
- Anderson J. L., Ding J., Welton T., Armstrong D. W.: J. Am. Chem. Soc. 124, 14247 (2002).
- Matsumoto H., Sakaebe H., Tatsumi K.: J. Power Sources 146, 45 (2005).
- Berthold A., Carda-Broch S.: Actualite Chim. 271, 24 (2004).
- Cassol C. C., Ebeling G., Ferrera B., Dupont J.: Adv. Synth. Catal. 348, 243 (2006).
- Anderson J. L., Armstrong D. W.: Anal. Chem. 77, 6453 (2005).
- Krupčík J., Repka D.: Collect. Czech. Chem. Commun. 50, 1808 (1985).
- Churáček J. a kol.: Analytická separace látek. SNTL, Praha 1991.

M. Zapadlo^a, E. Benická^b, J. Mydlová^b, K. Vítková^a, and J. Krupčík^b (^a Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, Olomouc, Czech Republic; ^b Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovakia): **Using Ionic Liquids for Separation in Gas Chromatography**

Room temperature ionic liquids (RTIL) are organic salts composed of an organic cation and organic or inorganic anion, with a melting point below room temperature. They have been used as novel solvent systems in organic synthesis, solvents immiscible with water and polar solvents in liquid-liquid extraction, new background electrolytes for voltammetric studies and batteries, non-volatile matrices for MALDI-MS, stationary phases in gas chromatography and mobile phases in HPLC. In this study, RTILs were used as stationary phases in capillary gas chromatography. Kovats retention indexes of model mixtures of hydroformylating products of undec-1-ene, dodec-1-ene and tridec-1-ene, were measured. The measured data were confronted with those on classical (commercial) nonpolar column HP-5 (5 % poly(diphenylsiloxane) – 95 % poly(dimethyl-siloxane)) and polar column SP-2340 (100 % poly[bis(3-cyanopropyl)siloxane]).