

УДК 543.544.32:544.723  
DOI: 10.17223/24135542/14/3

**Ю.С. Сотникова, Ю.В. Патрушев**

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет  
(г. Новосибирск, Россия)  
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения  
Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия)*

## **Монолитные колонки для ВЭЖХ с сорбентом на основе 1-винил-2-пирролидона**

*Органические монолитные колонки имеют ряд преимуществ по сравнению с колонками, полученными на основе неорганических материалов. Например, органические монолиты являются химически стабильными в широком диапазоне значений pH и имеют одинаковый химический состав на поверхности и внутри глобул сорбента. Наряду с классическими монолитными сорбентами на основе дивинилбензол-стирола для приготовления монолитов могут быть использованы вещества различного химического происхождения. Чаще всего это вещества на основе акрилатов, ароматические мономеры с различными функциональными группами или мономеры с гетероатомами. Разнообразие органических монолитов и интерес к ним связаны с тем, что химические свойства неподвижной фазы могут оказывать существенное влияние на селективность колонки. Одним из перспективных мономеров для синтеза полимерных монолитных материалов является 1-винил-2-пирролидон. Этот мономер нетоксичен, биосовместим, а также обладает как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами. В данном исследовании представлена монолитная колонка с сорбентом на основе органического сополимера 1-винил-2-пирролидона, стирола и дивинилбензола. Монолит был синтезирован в стеклянных трубках с внутренним диаметром 2 мм. Пористую структуру монолита исследовали с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Изучены гидродинамические и хроматографические свойства приготовленных колонок. Для исследования механизма удерживания использовали неполярное вещество (бензол) и полярное вещество (фенол). Представлены примеры разделения малых молекул и некоторых полимерных молекул.*

**Ключевые слова:** ВЭЖХ, монолитные колонки, пористые полимеры, 1-винил-2 пирролидон.

### **Введение**

В качестве неподвижной фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) используют материалы неорганической и органической природы. Основным типом колонок для ВЭЖХ являются насадочные, сорбент в которых представляет собой сферические гранулы. Однако существует класс колонок, в которых сорбент находится в виде монолита,

заполняющего весь объем колонки и пронизанного каналами, которые называют транспортными порами. Монолиты бывают неорганической природы: пористые силикагели, синтезированные внутри колонки золь-гель методом. Известны также монолиты органической природы. Они более разнообразны по химическому составу. Преимущества органических монолитных колонок для ВЭЖХ связаны, прежде всего, с их высокой проницаемостью и возможностью синтеза пористого полимерного сорбента непосредственно внутри колонки. Это позволяет создавать колонку с теми характеристиками, которые необходимы для конкретной задачи разделения. В зависимости от химической природы прекурсора, используемого при синтезе сорбента, можно регулировать селективность монолитной колонки. Ранее нами были описаны монолитные колонки на основе 1-винилимидазола и 4-винилпиридина. Они продемонстрировали различную селективность в зависимости от количества азотсодержащего мономера в исходной полимеризационной смеси [1, 2].

Одним из перспективных прекурсоров для синтеза органических хроматографических сорбентов является 1-винил-2-пирролидон (ВП). Этот мономер проявляет одновременно гидрофильные (за счет полярной амидной группы) и гидрофобные (за счет метиленовой группы) свойства. Благодаря своей амфифильности ВП в основном используют для получения водорастворимых форм поли-ВП. Особенностью ВП являются его низкая токсичность, биосовместимость, комплексообразующие свойства. В связи с этим поли-ВП широко используется в косметической, текстильной и химической промышленности, фармацевтике, медицине [3]. Сополимеры ВП и сшивающих бифункциональных мономеров, представляющие собой трехмерную структуру, используются в хроматографии [4], твердофазной экстракции [5–7], концентрировании [8], электрофорезе [9].

В данной работе предложен монолитный органический сорбент для ВЭЖХ с функциональными группами 1-винил-2-пирролидона. Исследованы хроматографические, текстурные, гидродинамические свойства монолитного сорбента на основе сополимера стирол / дивинилбензол / 1-винил-2-пирролидон. Продемонстрирована возможность проводить разделение малых молекул и макромолекул на приготовленной колонке.

### **Экспериментальная часть**

В работе использовали жидкостный хроматограф Милихром А-02 с автоматическим программируемым дозатором. Реактивы: вода деионизованная (0,05 мкСм/см), ацетонитрил (НПО Экрос, Санкт-Петербург), стирол (99%), дивинилбензол (80%, смесь изомеров), 1-винил-2-пирролидон (99%), перекись бензоила, Pluronic 10R5 (бифункциональный блок-сополимер поли(пропиленгликоль)-блок-поли(этиленгликоль)-блок-поли(пропиленгликоль) со средней молекулярной массой 2 000). Все реактивы производства Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Штайнхайм, Германия. В качестве колонок сравнения использовали полумикромикрокolonки длиной 75 мм и внутренним диа-

метром 2 мм: 1) с сорбентом Диасфер-250-СТ (дивинилбензол-стирольный сополимер, диаметр гранул 5 мкм); 2) с сорбентом ProntoSIL-120-5-C18 (силикагельный сорбент, модифицированный группами  $C_{18}$ , диаметр гранул сорбента 5 мкм); обе колонки производства ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова», Новосибирск.

### ***1. Предварительная обработка стеклянной трубки***

Для приготовления колонок использовали трубки из свинцового стекла С87-2 внутренним диаметром 2 мм.

Для того чтобы обеспечить химическую пришивку монолита к стенке колонки, необходимо предварительно обработать поверхность стекла. Для этого использовали 3-(триметоксисил)пропилметакрилат (ТМСПМ), бифункциональный сшивающий агент. Алкоксильными группами ТМСПМ взаимодействует с поверхностными силанольными группами стеклянной трубки, а двойная связь реагента принимает участие в радикальной полимеризации при образовании монолита. Предварительная обработка стеклянной трубки описана в [1].

### ***2. Приготовление колонок***

Готовили полимеризационную смесь, состоящую из сомономеров (стирол (Ст), дивинилбензол (ДВБ), 1-винил-2-пирролидон (ВП)) в объемном соотношении 20:50:30%. Общий объем мономеров составлял 2 мл, объем порообразователя, в качестве которого использовали Pluronic 10R5, – 3 мл. В качестве инициатора полимеризации использовали пероксид бензоила, содержание которого составляло 1% от суммарной массы мономеров.



Рис. 1. Внешний вид монолитной колонки.

Предварительно обработанную стеклянную трубку заполняли полимеризационной смесью и запаивали оба конца. Далее трубку помещали в воздушный термостат на 4 ч при температуре 80°C. После этого трубку с монолитом охлаждали и вырезали колонку нужной длины. В работе использовали колонки длиной от 50 до 90 мм.

Колонку устанавливали в хроматограф Милихром А-02 при помощи стандартных фиттингов. Для удаления порообразователя и остатков полимеризационной смеси колонку промывали ацетонитрилом со скоростью 50 мкл/мин. Объем ацетонитрила для промывки колонки составлял 20 мл. После этого колонка была готова к работе. Внешний вид приготовленных монолитных колонок представлен на рис. 1.

### **3. Текстурные свойства монолитного сорбента**

#### **3.1. Транспортные поры**

Для исследования приготовленных монолитов методом электронной сканирующей микроскопии монолит извлекали из трубки и отрезали от него примерно 2 мм по длине.

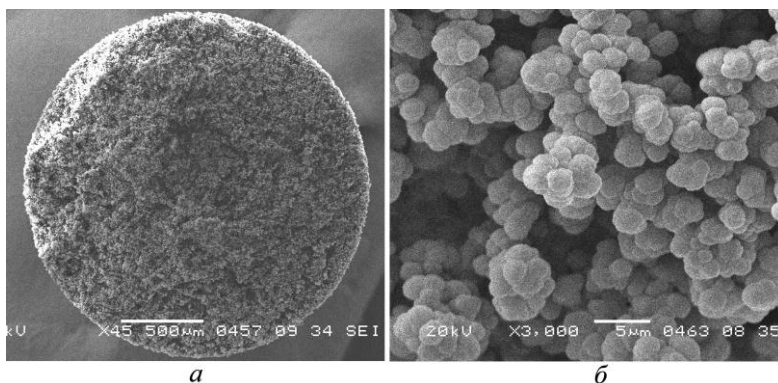


Рис. 2. Микрофотография монолитной колонки: *а* – поперечное сечение монолита, извлеченного из стеклянной трубки; *б* – фрагмент макроструктуры монолитного сорбента

На рис. 2 показан общий вид приготовленного монолита, извлеченного из колонки. Наблюдается картина, типичная для органических пористых полимеров на основе Ст и ДВБ. Каркас монолита представляет собой ассоциаты из глобул различного диаметра. Между ассоциатами глобул находятся пустые полости, которые являются транспортными порами для движения элюента вдоль колонки.

#### **3.2. Адсорбционные поры**

Для изучения пористой структуры полученного материала сорбент извлекали из приготовленной и промытой колонки, высушивали в течение 4 ч

при температуре 150°C. Затем сухой сорбент исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. Площадь поверхности, рассчитанная методом БЭТ, составила 399 м<sup>2</sup>/г. Объем мезопор – 0,25 см<sup>3</sup>/г. Средний диаметр пор составил 2,5 нм (метод ВЈН, адсорбционная ветвь изотермы).

#### 4. Гидродинамические свойства

Сопротивление колонки потоку подвижной фазы определяется транспортными порами (полостями в каркасе монолита), размер и количество которых зависит от состава материала и условий полимеризации. Рассмотрим, как перепад давления на приготовленных колонках зависит от состава исходной полимеризационной смеси.

На рис. 3 представлены зависимости перепада давления на исследованных колонках от скорости потока подвижной фазы. Видно, что для насадочных колонок (ProntoSIL 120-5-C18 и Диасфер 250-СТ) угол наклона графика линейной зависимости существенно больше, чем для приготовленной монолитной колонки. То есть гидродинамическое сопротивление насадочных колонок значительно выше по сравнению с монолитной.

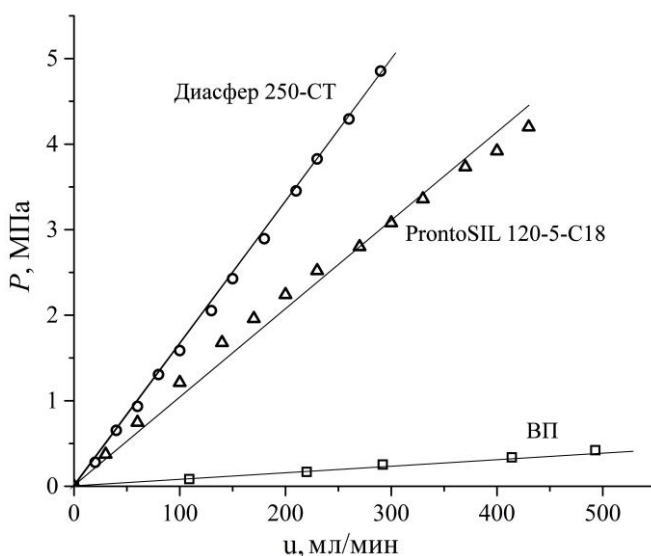


Рис. 3. Зависимость перепада давления на колонках от объемной скорости потока подвижной фазы (ацетонитрила)

Для характерных значений потока элюента в жидкостной хроматографии проницаемость колонки можно определить по уравнению Дарси [10, 11]:

$$B_0 = \frac{u\eta L}{\Delta P},$$

где  $\Delta P$  – перепад давления на колонке,  $L$  – длина колонки,  $\eta$  – вязкость подвижной фазы,  $u$  – линейная скорость потока подвижной фазы.

Рассчитанные из полученных зависимостей коэффициенты проницаемости (таблица) для монолитной колонки примерно на порядок выше, чем для насадочных.

**Значения коэффициентов проницаемости для исследованных колонок**

Колонка	Длина колонки, мм	Диаметр гранул сорбента, мкм	$B^0 (\times 10^{13} \text{ м}^2)$
ProntoSIL 120-5-C18	75	5	0,18
Диасфер-250 СТ	75	5	0,12
ВП	75	—	9,97

То есть при одном и том же потоке элюента перепад давления на монолитных колонках будет намного меньше, чем на насадочных. Поэтому использование монолитных колонок позволяет работать при более низких значениях перепада давления по сравнению с насадочными. Как следствие, возникает возможность как ускорить процесс разделения, так и использовать длинные колонки при умеренных давлениях.

### **5. Зависимость ВЭТТ от скорости потока подвижной фазы**

Для того чтобы оценить эффективность приготовленной колонки, строили зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), от линейной скорости потока подвижной фазы (рис. 4).

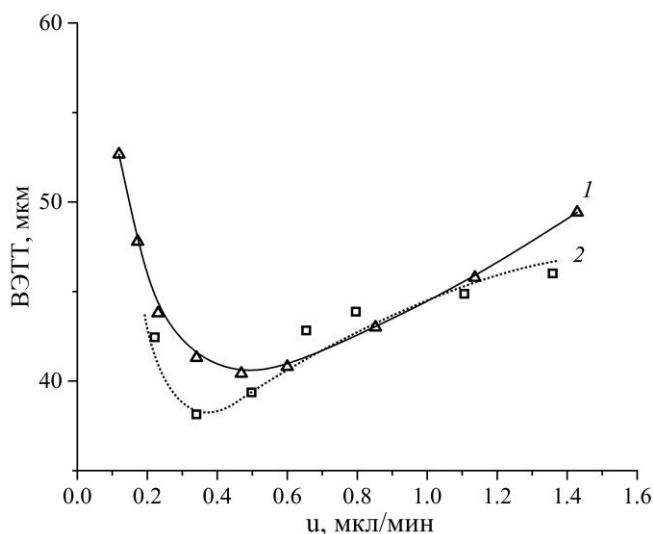


Рис. 4. Зависимость ВЭТТ от линейной скорости подвижной фазы для колонок: 1 – ВП; 2 – Диасфер 250-СТ. Подвижная фаза: ацетонитрил / вода в объемном отношении 70/30

Чем меньше величина ВЭТТ, тем выше эффективность хроматографической колонки. В качестве тестового вещества использовали бензол. Максимальная эффективность колонки Диасфер 250-СТ несколько выше, чем колонки ВП (см. рис. 4). Оптимальная линейная скорость подвижной фазы

составляет 0,3–0,4 мм/с для колонки Диасфер 250-СТ и 0,4–0,5 мм/с для колонки ВП. Однако на практике хроматографирование редко проводят при оптимальных скоростях потока, поскольку они достаточно низкие и разделение при этом занимает длительное время. Обычно скорость потока подвижной фазы выше оптимальной. Как видно из рис. 4, при скоростях потока, больших, чем оптимальная (правая ветвь зависимости), величина эффективности для обеих колонок примерно одинакова.

### ***Смешанный механизм удерживания***

Известно, что для обращенно-фазовой ВЭЖХ существует эмпирическая зависимость десятичного логарифма фактора удерживания ( $\lg k$ ) от объемной доли органического растворителя в элюенте ( $\phi$ ). Эта зависимость является линейной в широком интервале значений  $\phi$ , если имеет место распределительный механизм удерживания аналитов на неподвижной фазе. Распределительный механизм обычно характерен для типичных обращенно-фазовых сорбентов с привитыми углеводородными группами. Для неподвижных фаз на основе пористых полимеров часто наблюдается смешанный механизм удерживания: распределительный и адсорбционный [12]. Это приводит к тому, что с увеличением содержания органической составляющей в элюенте зависимость  $\lg k$  от  $\phi$  отклоняется от линейной. Если же в полимерном сорбенте присутствуют гидрофильные функциональные группы, то при высоком содержании органической составляющей в подвижной фазе существенный вклад в удерживание вносят гидрофильные взаимодействия [12–14]. В этом случае зависимость  $\lg k$  от  $\phi$  имеет минимум.

На рис. 5 представлены зависимости фактора удерживания (в логарифмической шкале) от объемной доли ацетонитрила в подвижной фазе для монолитной колонки ВП и для колонки сравнения. В качестве колонки сравнения выбрана обращенно-фазовая колонка с силикагельным сорбентом ProntoSIL C18. В качестве тестовых веществ использовали бензол, как неполярный компонент и фенол как компонент, способный взаимодействовать с образованием водородной связи (в качестве донора протона).

Видно, что при любом содержании ацетонитрила в элюенте выше 40% зависимости для бензола являются линейными для обеих исследованных колонок. Для фенола зависимость также линейна в диапазоне содержания ацетонитрила в элюенте от 40% до 80%. Однако при дальнейшем повышении содержания ацетонитрила для колонки C18 зависимость остается линейной до 100% ацетонитрила в элюенте, а для колонки с монолитным сорбентом картина меняется. Видно, что повышение объемной доли ацетонитрила от 40 до 80% приводит к линейной зависимости  $\lg k$  от  $\phi$ . При доле ацетонитрила в элюенте выше 80% зависимость приобретает нелинейный характер, а когда величина  $\phi$  становится выше 90%, фактор удерживания начинает возрастать. Рост продолжается до  $\phi = 100$ . Таким образом, данная зависимость имеет минимум в области значений  $\phi$  от 90 до 92. Такая форма зависимости может указывать на то, что при объемной доле

ацетонитрила в элюенте, большей 90%, разделение происходит по механизму гидрофильных взаимодействий.

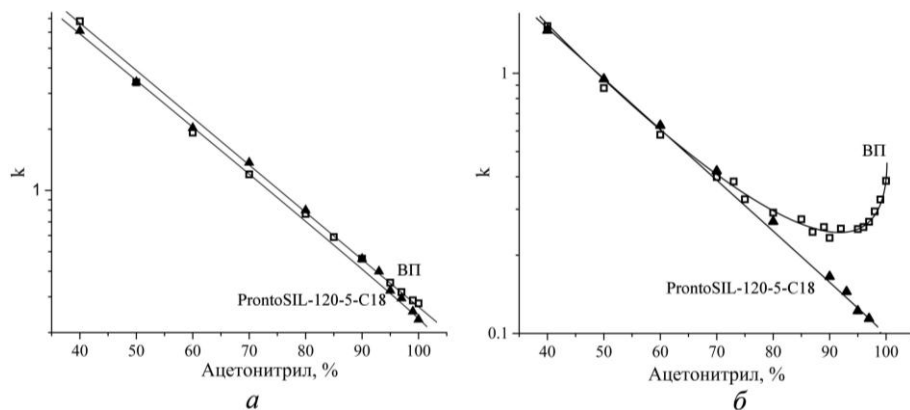


Рис. 5. Зависимости фактора удерживания от состава подвижной фазы по бензолу (а) и фенолу (б). Подвижная фаза: ацетонитрил/вода

Действительно, для того чтобы работал механизм гидрофильных взаимодействий, необходимо иметь полярный сорбент, полярный аналит и подвижную фазу, обогащенную органической составляющей (обычно от 60% до 90% ацетонитрила) [15]. В колонке ВП полярность обеспечивают пирролидоновые функциональные группы. На этих гидрофильных фрагментах адсорбируются молекулы воды, образуя на поверхности полимерного сорбента слой жидкости, обогащенный водой. Полярные аналиты (в нашем случае фенол) абсорбируются в этом слое. Подвижная фаза, обогащенная органической составляющей (ацетонитрил), и поверхностный слой жидкости, обогащенный водой, конкурируют в процессе распределения молекул фенола. Теперь, если увеличить содержание ацетонитрила в подвижной фазе, сорбционное равновесие будет сдвинуто в сторону поверхностного слоя и фенол будет удерживаться сильнее. Если же в подвижную фазу добавить воду, то равновесие будет сдвигаться в сторону объемной подвижной фазы, а удерживание фенола будет слабее, поскольку он больше времени будет проводить в элюенте.

### Примеры разделения на приготовленных колонках

Приготовленные монолитные колонки на основе 1-винил-2-пирролидона позволяют разделять как вещества с небольшой молекулярной массой, так и макромолекулы. На рис. 6 представлен пример разделения нитропроизводных ароматических углеводородов в градиентном режиме на колонке длиной 70 мм. На рис. 7 можно видеть хроматограммы полипропиленгликолей (ППГ) с молекулярной массой 250 и 425. В качестве хроматографического детектора использовали детектор заряженных аэрозолей, входящий в состав хроматографа DIONEX UltiMate 3000 (Thermo scientific, США).



Разделение ППГ на колонке ВП проходит, вероятно, по обращенно-фазовому механизму. Каждая молекула полипропиленгликоля имеет относительно гидрофобную полиэфирную цепь и гидрофильные концевые ОН-группы. Чем короче длина цепи ППГ, тем больше влияние на механизм удерживания концевых групп. Чем короче цепь, тем более гидрофильные свойства проявляет макромолекула ППГ. В обращенно-фазовом режиме разделение ППГ происходит по длине цепи макромолекул: первыми элюируются самые короткие молекулы, а в конце самые длинные.

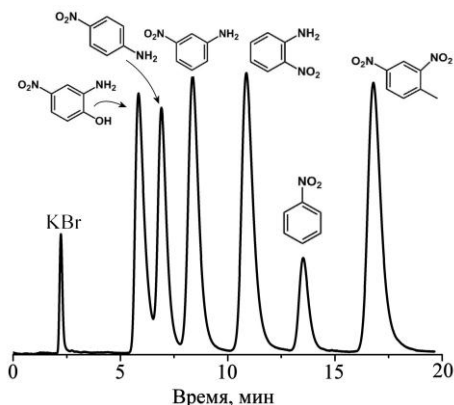


Рис. 6. Разделение смеси нитропроизводных ароматических углеводородов. Длина колонки – 70 мм. Поток элюента – 100 мкл/мин. Подвижная фаза – вода / ацетонитрил. Градиент: 1–5 мин – 40% (AcN), 5–10 мин – 50% (AcN), 10–20 мин – 50% (AcN)

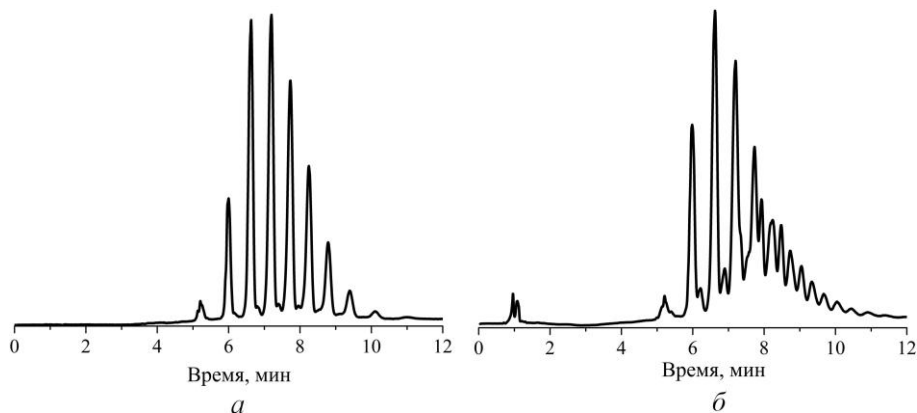


Рис. 7. Хроматограммы полипропиленгликоля с  $M_r = 250$  г/моль (Serva) (а) и полипропиленгликоля с  $M_r = 425$  г/моль (Loba Feinchemie) (б). Концентрации анализов 5 мг/мл в 10%-ном ацетонитриле. Длина колонки 88 мм. Условия: температура 30С°; элюент вода / ацетонитрил; градиент от 10 до 70% за 7 мин; скорость 0,30 мл/мин. Объем пробы 3 мкл

Таким образом, на рис. 6, 7 представлено распределение молекул ППГ по молекулярным массам. При сравнении хроматограмм можно предпо-

жить, что ППГ-425 имеет более однородный изомерный состав, поскольку отчетливо видны основные пики гомологического ряда. ППГ-250, наоборот, имеет менее однородный состав. Между пиками, отвечающими за линейные изомеры, наблюдаются довольно большие пики, которые, по видимому, отвечают за разветвленные полипропиленгликоли.

### **Заключение**

В работе представлена колонка для ВЭЖХ с новым монолитным сорбентом на основе 1-винил-2-пирролидона. Проведена оценка хроматографических свойств колонки. Показано, что гидродинамическое сопротивление колонки с монолитным органическим сорбентом примерно на порядок ниже, чем для насадочных колонок с диаметром гранул сорбента 5 мкм. При этом эффективность монолитной колонки сопоставима с эффективностью насадочной колонки с сорбентом аналогичной природы. Показано, что наличие гидрофильных пирролидоновых групп в монолите позволяет колонке работать как в обращенно-фазовом, так и в гидрофильном режиме в зависимости от состава элюента.

### **Литература**

1. Patrushev Y. V., Sidelnikov V. N., Yudina Y. S. Monolithic columns with organic sorbent based on poly-1-vinylimidazole for high performance liquid chromatography // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. № 91. P. 581–585.
2. Patrushev Y., Yudina Y., Sidelnikov V. Monolithic rod columns for HPLC based on divinylbenzene-styrene copolymer with 1-vinylimidazole and 4-vinylpyridine // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2018. № 41. P. 458–466.
3. Teodorescu M., Bercea M. Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2015. № 54. P. 293–243.
4. Kou C. R., Luoh H. D., Huang C. C., Den T. G. Reversed phase and normal phase liquid chromatography on poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) or poly(1-vinylimidazole) bonded silica using  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane as coupling agent. Stationary phases 23 // Fresenius. J. Anal. Chem. 1990. № 336. P. 409–414.
5. Brousmiche D. W., O'Gara J. E., Walsh D. P., Lee P. J., Iraneta P. C., Trammell B. C., Xu Y., Mallet C. R. Functionalization of divinylbenzene/N-vinylpyrrolidone copolymer particles: Ion exchangers for solid phase extraction // J. Chromatogr. A. 2008. № 1191. P. 108–117.
6. Peruzzi M., Bartolucci G., Cioni F. Determination of phenoxyalkanoic acids and other herbicides at the ng/ml level in water by solid-phase extraction with poly(divinylbenzene-co-N-vinylpyrrolidone) sorbent and high-performance liquid chromatography – diode-array detection // J. Chromatogr. A. 2000. № 867. P. 169–175.
7. Rosales-Conrado N., León-González M. E., Pérez-Arribas L. V., Polo-Díez L. M. Capillary liquid chromatography of chlorophenoxy acid herbicides and their esters in apple juice samples after preconcentration on a cation exchanger based on polydivinylbenzene-N-vinylpyrrolidone // J. Chromatogr. A. 2005. № 1076. P. 202–206.
8. Jiang H., Yuan H., Qu Y., Liang Y., Jiang B., Wu Q., Deng N., Liang Z., Zhang L., Zhang Y. Preparation of hydrophilic monolithic capillary column by in situ photo-polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidinone and acrylamide for highly selective and sensitive enrichment of N-linked glycopeptides // Talanta. 2016. № 146. P. 225–230.

9. Xu R.J., Vidal-Madjar C., Seville B., Diez-Masa J.C. Separation of basic proteins by capillary zone electrophoresis with coatings of a copolymer of vinylpyrrolidone and vinylimidazole // *J. Chromatogr. A*. 1996. № 730. P. 289–295.
10. Cramers C.A., Rijks J.A., Schutjes C.P.M. Factors determining flow rate in chromatographic columns // *Chromatographia*. 1981. № 14. P. 439–444.
11. Barrioulet M.P., Delaunay-Bertoncini N., Demesmay C., Rocca J.L. Development of acrylate-based monolithic stationary phases for electrochromatographic separations // *Electrophoresis*. 2005. № 26. P. 4104–4115.
12. Causon T.J., Nischang I. Critical differences in chromatographic properties of silica- and polymer-based monoliths // *J. Chromatogr. A*. 2014. № 1358. P. 165–171.
13. Urban J., Skeeikova V., Jandera P., Kubickova R., Pospisilova M. Preparation and characterization of polymethacrylate monolithic capillary columns with dual hydrophilic interaction reversed-phase retention mechanism for polar compounds // *J. Sep. Sci.* 2009. № 32. P. 2530–2543.
14. Jiang Z., Smith N.W., Ferguson P.D., Taylor M.R. Hydrophilic interaction chromatography using methacrylate-based monolithic capillary column for the separation of polar analytes // *Anal. Chem.* 2007. № 79. P. 1243–1250.
15. Jandera P. Stationary and mobile phases in hydrophilic interaction chromatography: a review // *Anal. Chim. Acta*. 2011. № 1692. P. 1–25.

#### Информация об авторах:

**Сотникова Юлия Сергеевна**, аспирант кафедры аналитической химии факультета естественных наук Новосибирского национального исследовательского государственного университета (г. Новосибирск, Россия); младший научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: julias94@catalysis.ru  
**Патрушев Юрий Валерьевич**, доцент кафедры аналитической химии факультета естественных наук Новосибирского национального исследовательского государственного университета (г. Новосибирск, Россия); научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: patrush@catalysis.ru

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2019, 14, 40–52. DOI: 10.17223/24135542/14/3

**Yu.V. Sotnikova, Yu.V. Patrushev**

*Novosibirsk State University (Novosibirsk, Russia)  
Boraskov Institute of Catalysis (Novosibirsk, Russia)*

### **Monolithic columns for HPLC with sorbent based on 1-vinyl-2-pyrrolidone**

*Organic monolithic columns have several advantages compared to columns obtained on the basis of inorganic materials. For example, organic monoliths are chemically stable in a wide range of pH values and have the same chemical composition on the surface of the sorbent globules and inside the bulk. Along with classical monolithic sorbents based on divinylbenzene-styrene, substances of different chemical origin can be used for the preparation of monoliths. Most often, these are acrylate-based substances, aromatic monomers with different functional groups or monomers with heteroatoms. The diversity of organic monoliths and the interest in them are related to the fact that chemical features of a stationary phase can have a significant impact on column selectivity. One of the promising monomers for the synthesis of polymeric monolithic materials is 1-vinyl-2 pyrrolidone. This monomer is non-toxic, biocompatible, and also has both hydrophilic and hydrophobic properties. This work describes a novel organic polymer monolithic column was developed by copolymerizing 1-vinyl-2-pyrrolidone, styrene and divinylbenzene. The monolith was synthesized*

*in glass tubes with the inner diameter of 2 mm. The porous structure of the monolithic material was characterized by scanning electron microscopy and low-temperature nitrogen adsorption. Hydrodynamic and chromatographic properties of the prepared columns were studied. To investigate the retention mechanism, a non-polar substance (benzene) and a polar substance (phenol) were used. An examples of small molecules and some polymer molecules separations are presented.*

**Key words:** HPLC, monolithic columns, porous polymers, 1-vinyl-2-pyrrolidone.

## References

1. Patrushev Y V., Sidelnikov V.N., Yudina Y.S. Monolithic columns with organic sorbent based on poly-1-vinylimidazole for high performance liquid chromatography. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017, 91, 581–585.
2. Patrushev Y., Yudina Y., Sidelnikov V. Monolithic rod columns for HPLC based on divinylbenzene-styrene copolymer with 1-vinylimidazole and 4-vinylpyridine. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2018, 41, 458–466.
3. Teodorescu M., Bercea M. Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2015, 54, 293–243.
4. Kou C.R., Luoh H.D., Huang C.C., Den T.G. Reversed phase and normal phase liquid chromatography on poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) or poly(1-vinylimidazole) bonded silica using  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane as coupling agent. *Stationary phases 23. Fresenius. J. Anal. Chem.* 1990, 336, 409–414.
5. Brousmiche D.W., O’Gara J.E., Walsh D.P., Lee P.J., Iraneta P.C., Trammell B.C., Xu Y., Mallet C.R. Functionalization of divinylbenzene/N-vinylpyrrolidone copolymer particles: Ion exchangers for solid phase extraction. *J. Chromatogr. A*. 2008, 1191, 108–117.
6. Peruzzi M., Bartolucci G., Cioni F. Determination of phenoxyalkanoic acids and other herbicides at the ng/ml level in water by solid-phase extraction with poly(divinylbenzene-co-N-vinylpyrrolidone) sorbent and high-performance liquid chromatography – diode-array detection. *J. Chromatogr. A*. 2000, 867, 169–175.
7. Rosales-Conrado N., León-González M.E., Pérez-Arribas L.V., Polo-Diez L.M. Capillary liquid chromatography of chlorophenoxy acid herbicides and their esters in apple juice samples after preconcentration on a cation exchanger based on polydivinylbenzene-N-vinylpyrrolidone. *J. Chromatogr. A*. 2005, 1076, 202–206.
8. Jiang H., Yuan H., Qu Y., Liang Y., Jiang B., Wu Q., Deng N., Liang Z., Zhang L., Zhang Y. Preparation of hydrophilic monolithic capillary column by in situ photopolymerization of N-vinyl-2-pyrrolidinone and acrylamide for highly selective and sensitive enrichment of N-linked glycopeptides. *Talanta*. 2016, 146, 225–230.
9. Xu R.J., Vidal-Madjar C., Sebillé B., Diez-Masa J.C. Separation of basic proteins by capillary zone electrophoresis with coatings of a copolymer of vinylpyrrolidone and vinylimidazole. *J. Chromatogr. A*. 1996, 730, 289–295.
10. Cramers C.A., Rijks J.A., Schutjes C.P.M. Factors determining flow rate in chromatographic columns. *Chromatographia*. 1981, 14, 439–444.
11. Barrioulet M.P., Delaunay-Bertoncini N., Demesmay C., Rocca J.L. Development of acrylate-based monolithic stationary phases for electrochromatographic separations. *Electro-phoresis*. 2005, 26, 4104–4115.
12. Causon T.J., Nischang I. Critical differences in chromatographic properties of silica- and polymer-based monoliths. *J. Chromatogr. A*. 2014, 1358, 165–171.
13. Urban J., Skeekova V., Jandera P., Kubickova R., Pospisilova M. Preparation and characterization of polymethacrylate monolithic capillary columns with dual hydrophilic interaction reversed-phase retention mechanism for polar compounds. *J. Sep. Sci.* 2009, 32, 2530–2543.

14. Jiang Z., Smith N.W., Ferguson P.D., Taylor M.R. Hydrophilic interaction chromatography using methacrylate-based monolithic capillary column for the separation of polar analytes. *Anal. Chem.* 2007, 79, 1243–1250.
15. Jandera P. Stationary and mobile phases in hydrophilic interaction chromatography: a review. *Anal. Chim. Acta.* 2011, 1692, 1–25.

**Information about the authors:**

**Sotnikova Yuliia**, PhD-student, Novosibirsk State University (Novosibirsk, Russia); scientific researcher, Boreskov Institute of Catalysis (Novosibirsk, Russia). E-mail: julias94@catalysis.ru

**Patrushev Yuri**, associated professor at the Department of analytical chemistry, Novosibirsk State University (Novosibirsk, Russia); Boreskov Institute of Catalysis (Novosibirsk, Russia). E-mail: patrush@catalysis.ru