

**ДЕВЯТЫЙ ВСЕРОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ И
ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**

**«КИНЕТИКА И ДИНАМИКА
СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ»,
ПРИУРОЧЕННЫЕ К 150-ЛЕТИЮ
СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ М.С. ЦВЕТА**



СБОРНИК ТРУДОВ СИМПОЗИУМА

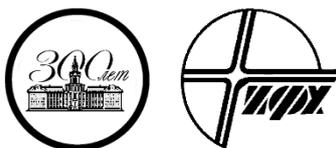
**30 октября – 03 ноября 2022
г. СОЧИ**

При информационной поддержке:



**ЛАБОРАТОРИЯ И
ПРОИЗВОДСТВО**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах
Научный Совет РАН по физической химии
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук



ДЕВЯТЫЙ ВСЕРОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ И
ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«КИНЕТИКА И ДИНАМИКА СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ»,
ПРИУРОЧЕННЫЕ К 150-ЛЕТИЮ
СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ М.С. ЦВЕТА

30 ОКТЯБРЯ – 03 НОЯБРЯ, 2022

г. СОЧИ

УДК 54
ББК 24.5
Ф503

Утверждено к печати Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

К413 Кинетика и динамика сорбционных процессов. Девятый всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых, приуроченные к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета, 30 октября – 3 ноября, 2022, Сочи, Россия. *Сборник трудов симпозиума.* — М.: ИФХЭ РАН, 2022. – 189 с.

ISBN 978-5-00202-186-4

В сборнике представлены материалы Девятого всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов», приуроченные к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета.

Сборник включает тезисы пленарных лекций, устных и стендовых докладов, а также публикации по следующим направлениям: физико-химические основы сорбционных процессов; приборные разработки; отечественные методические и программные решения в области сорбционных процессов; новейшие достижения в сочетании хроматографических методов и масс-спектрометрии и других объектов исследований; история хроматографии к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета (круглый стол); заседание, посвященное памяти доктора химических наук Вадима Александровича Даванкова; круглый стол по изданию книги «Хроматография в России, СССР и РФ».

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Для широкого круга химиков, физиков, экологов, специалистов научно-исследовательских групп, организаций, аспирантов и студентов.

ISBN 978-5-00202-186-4

© Авторы научных статей, 2022

© «ИФХЭ РАН», 2022

СПИСОК УСТНЫХ ДОКЛАДОВ

- 1** *Шапошник В.А.*

150 ЛЕТ ЖИЗНИ СОЗДАТЕЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ
М.С. ЦВЕТА
- 1-1** *Рыбакова Е.В.*

150 ЛЕТ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ М.С. ЦВЕТА
- 2** *Коллектив журнала «Лаборатория и производство»,
Кулькова Т.А.*

ПАМЯТИ ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК
ВАДИМА АЛЕКСАНДРОВИЧА ДАВАНКОВА
- 3** *Калиничев А.И.*

ЛАБОРАТОРИЯ ХРОМАТОГРАФИИ И ЕЕ ОСНОВАТЕЛЬ
(1950 г.) ЧЛЕН-КОРР. АН СССР К.В. ЧМУТОВ В ИФХ АН
ПОСВЯЩАЕТСЯ 70-ЛЕТНЕМУ ЮБИЛЕЮ ЛАБОРАТОРИИ
ХРОМАТОГРАФИИ
- 4** *Хамизов Р.Х., Комарова И.В., Прудковский А.Г.*

РАВНОВЕСИЕ И ДИНАМИКА ИОННОГО ОБМЕНА В
ЦИКЛИЧЕСКИХ
САМОПОДДЕРЖИВАЮЩИХСЯ ПРОЦЕССАХ
ПЕРЕРАБОТКИ СОЛЕННЫХ ВОД
- 5** *Родинков О.В.*

ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ
СОРБЕНТЫ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ И
ГАЗОВЫХ СРЕД
- 6** *Бутырская Е.В.*

УЧЕТ СОРБАТ-СОРБАТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В
ИЗОТЕРМАХ АДСОРБЦИИ

СПИСОК ДОКЛАДОВ

- 7 *Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н., Яковлева Е.Ю.,
Стысинская Е.О.*
- КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СЕЛЕКТИВНОСТИ
КАПИЛЛЯРНЫХ PLOT КОЛОНОК
- 8 *Нестеренко П.Н.*
- ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОДИСПЕРСНЫХ
ЦЕОЛИТОВ В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ
- 9 *Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рудаков Я.О.*
- ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ
ПОЛИМЕРОВ
- 10 *Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.В.*
- ОСОБЕННОСТИ ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ ЭЛЮЕНТОВ
ДЛЯ ВЭЖХ
- 11 *Зенкевич И.Г., Деруиш А., Никитина Д.А.*
- ОСОБЕННОСТИ ЗАВИСИМОСТИ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ
АНАЛИТОВ В ОФ ВЭЖХ ОТ СОДЕРЖАНИЯ
ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА ЭЛЮЕНТА
- 12 *Снегур Л.В.*
- СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В
БИОМЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ФЕРРОЦЕНА
- 13 *Платонов И.А., Платонов В.И., Балашова А.И., Афонин Н.А.,
Балашов А.О.*
- ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ С
ВОЗМОЖНОСТЬЮ ДОЗИРОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ПРОБ

- 14** *Каламбет Ю.А., Козьмин Ю.П.*
СБОР И ОБРАБОТКА ДАННЫХ В ХРОМАТОГРАФИИ
- 15** *Зяблов А.Н., Ву Хоанг Иен*
ПОЛИМЕРЫ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ –
СЕЛЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ
СЕНСОРОВ
- 16** *Гуськов В.Ю.*
МЕХАНИЗМ ХИРАЛЬНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ
АДСОРБЕНТОВ С СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ
ХИРАЛЬНОСТЬЮ
- 17** *Воронюк И.В., Елисеева Т.В.*
СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И АМИНОКИСЛОТ
ВОЛОКНАМИ ФИБАН
- 18** *Хохлова О.Н., Лисицына С.А.*
ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ
НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ ВЕЩЕСТВ
ИОНООБМЕННИКАМИ
- 19** *Елисеева Т.В., Харина А.Ю., Чарушина О.Е., Чухлебова О.Е.*
ЯВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ОТРАВЛЕНИЯ
ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПРИ РАБОТЕ С
РАСТВОРАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ
- 20** *Шолохова А.Ю., Матюшин Д.Д., Гриневич О.И., Буряк А.К.*
ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕСИММЕТРИЧНОГО
ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В СОЧЕТАНИИ С МЕТОДАМИ
МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ИХ ИДЕНТИФИКАЦИИ И
ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ

- 21** *Шарафутдинова Ю.Ф., Зиновьев И.М., Гуськов В.Ю.*
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМ АДсорбции α -ПИНЕНОВ НА
ЭНАНТИОМОРФНЫХ КРИСТАЛЛАХ $CsCuCl_3$
- 22** *Кравченко А.В., Колобова Е.А., Карцова Л.А.*
МОДИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛА В
КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ: РАЗДЕЛЕНИЕ И
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ
- 22-1** *Малюшевская А., Колобова Е.А., Карцова Л.А.*
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОМУ
ОПРЕДЕЛЕНИЮ НЕЙТРАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОВ
- 23** *Виноградов К.Ю., Шафигулин Р.В.,
Токранова Е.О., Буланова А.В.*
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ РЕАКЦИИ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА УГЛЕРОДНОМ
КАТАЛИЗАТОРЕ, ДОПИРОВАННОМ АЗОТОМ И
МЕТАЛЛАМИ
- 24** *Борисов Р.С., Половков Н.Ю., Старкова Ж.Е., Заикин В.Г.*
ДЕРИВАТИЗАЦИЯ КАК МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ
СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НЕФТИ
- 25** *Курганов А.А., Канатьева А.Ю., Королев А.А.*
НОВЫЕ НЕПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ МЕМБРАННЫХ
ПОЛИМЕРОВ
- 26** *Долгоносков А.М.*
МОДЕЛЬ ГИДРАТНЫХ ОБОЛОЧЕК ИОНОВ И
СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИОНИТОВ

27 *Зайцева Е.А., Долгоносов А.М.*

МЕТОД ТРЕХПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ДЛЯ ОПИСАНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ НА
ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

28 *Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Миненкова И.В., Буряк А.К.*

ПОДХОДЫ К КОЛИЧЕСТВЕННОМУ И
ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ МЕТОДАМИ
ПОВЕРХНОСТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

29 *Моргачева В.П., Макеева Д.В., Антипова К.С., Карцова Л.А.*

ТРЕХСЛОЙНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ЦИТРАТ-
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И
ПОЛИ(ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА) ДЛЯ
ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

30 *Костенко М.О., Паренаго О.О.*

АДСОРБЦИЯ N,N,N',N'-ТЕТРАОКТИЛ ДИГЛИКОЛЬАМИДА
НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ ИЗ РАСТВОРА В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

31 *Долгушев П.А., Шашков М. В.*

РАЗВИТИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ДВУМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С
ПОТОКОВОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ

32 *Рыбакова Е.В.*

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ХРОМАТОГРАФИИ.
ПРИБОРОСТРОЕНИЕ

СПИСОК СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ

- 33 *Арасланова А.Т., Лазаретова А.Д., Карпиций Д.А., Бессонова Е.А., Карцова Л.А.*
- МЕТАБОЛИЧЕСКОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ АМИНОКИСЛОТ И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СЫВОРОТКЕ КРОВИ БОЛЬНЫХ С ДИАГНОЗОМ ЭНДОМЕТРИОЗ
- 34 *Ву Хоанг Иен, Данковцева А.Г., Гречкина М.В., Зяблов А.Н.*
- ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЕМПЛАТНЫХ МОЛЕКУЛ НА МОРФОЛОГИЮ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ
- 35 *Фролова К.Э., Чубучина И.Е, Балгереева А.А., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.*
- СОРБЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ АНИОНООБМЕННИКАМИ РАЗЛИЧНОЙ ГИДРОФОБНОСТИ
- 36 *Шемякина А.О., Чикурова Н.Ю., Беляева А.А., Чернобровкина А.В.*
- ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ УДЕРЖИВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СЕРИИ ГИДРОФИЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РЕАКЦИИ УГИ
- 37 *Чикурова Н.Ю., Горбовская А.В., Ставрианиди А.Н., Чернобровкина А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.*
- ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
- 38 *Горбовская А.В., Петрова Е.К., Ужель А.С., Шпигун О.А.*
- НОВЫЕ СОРБЕНТЫ С ПРИВИТЫМИ ПОЛИМЕРАМИ ДЛЯ ИОННОЙ И ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ИХ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

- 39 *Шмелев А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.*

АДСОРБЦИЯ АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО С И
МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО НА МЕЗОПОРИСТОМ TiO₂,
ДОПИРОВАННОМ La

- 40 *Данилова Е.Ю., Ерощенко Н.Н., Ставрианиди А.Н.,
Чернобровкина А.В., Носырев А.Е.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДА НА ОСНОВЕ ГИДРОФИЛЬНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ
ДИАГНОСТИКИ ХРОНИЧЕСКОЙ БОЛЕЗНИ ПОЧЕК У
ДЕТЕЙ

- 41 *Федорова Е.С., Ставрианиди А.Н., Буряк А.К.*

ПРЕДСКАЗАНИЕ ВРЕМЕН УДЕРЖИВАНИЯ ДЛЯ
РАЗЛИЧНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ В ГИДРОФИЛЬНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

- 42 *Федорова Е.С., Красавина Е.Д., Ставрианиди А.Н.,
Шпигун О.А., Буряк А.К.*

ПРЕДСКАЗАНИЕ УДЕРЖИВАНИЯ ИЗОМЕРНЫХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ
ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

- 43 *Каширцева Е.Р., Сафронова А.В., Чужикова Е.М.,
Хохлов В.Ю., Хохлова О.Н.*

ПОГЛОЩЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ РАЗНОЙ ПОЛЯРНОСТИ С
ГИДРОГЕЛЕМ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛАМИДА
И АКРИЛАТА КАЛИЯ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

- 44 *Соловцова О.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А.
Хозина Е.В.*

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ
ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

СПИСОК ДОКЛАДОВ

- 45** *Хрисанфов М.Д., Матюшин Д.Д., Самохин А.С.*
- ПРЕДСКАЗАНИЕ ВРЕМЕНИ УДЕРЖИВАНИЯ В ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ
- 46** *Матюшин Д.Д., Боровикова С.А., Шолохова А.Ю.,
Самохин А.С., Буряк А.К.*
- ПРЕДСКАЗАНИЕ МАСС-СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ
ИОНИЗАЦИИ МЕТОДАМИ ГЛУБОКОГО ОБУЧЕНИЯ
- 47** *Хабаров В.Б., Лебедев С.Н.*
- О НОРМАТИВНОМ ПРАВОВОМ ОБЕСПЕЧЕНИИ
САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
МЕБЕЛИ И ЛАМИНИРОВАННЫХ ПАНЕЛЕЙ

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ В МАТЕРИАЛАХ СИМПОЗИУМА

- 48** *Холин А.Ю., Курбатова С.В.*
- ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА
ИХ УДЕРЖИВАНИЕ В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ
- 49** *Шкутина И.В., Мироненко Н.В., Селеменев В.Ф.*
- ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА
МЕТИЛУРАЦИЛ – СВЕРХСШИТЫЙ ИОНООБМЕННИК
- 50** *Иванова Р.Э., Толочилин Н.А., Онучак Л.А.*
- ПРИМЕНЕНИЕ ПАРОФАЗНОГО
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРА
ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ РАСТЕНИЯ «ШАЛФЕЙ
ЛЕКАРСТВЕННЫЙ» В ВЕГЕТАЦИОННЫЙ ПЕРИОД
- 51** *Мироненко Н.В., Шкутина И.В., Селеменев В.Ф.*
- КИНЕТИКА СОРБЦИИ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ
ПРИРОДНЫМ СОРБЕНТОМ – ЛИГНИНОМ
- 52** *Мироненко Н.В., Шкутина И.В., Селеменев В.Ф.*
- ДИНАМИКА СОРБЦИИ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ
ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ
- 53** *Рыжкин С.А., Финкельштейн Е.Е., Курбатова С.В.*
- ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ
ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА В УСЛОВИЯХ ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

- 54** *Чекулаев М.В., Курбатова С.В.*
- ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ СОРБЦИИ
ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА И БЕНЗОТРИАЗОЛА В
УСЛОВИЯХ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
- 55** *Као Ньят Линь, Нгуен Ван Чи, Зяблов А.Н., Миненкова И.В.*
- ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ
ОБНАРУЖЕНИЯ ХЛОРА НА ПОВЕРХНОСТИ
АРМАТУРНЫХ СТАЛЕЙ
- 56** *Волков А.А., Бутырская Е.В.*
- АДСОРБЦИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА МЕТАЛЛ-
ОРГАНИЧЕСКОМ КАРКАСЕ IRMOF-3
- 57** *Буцких Е.А., Воронюк И.В., Елисеева Т.В.,
Поликарпов А.П., Шункевич А.А.*
- ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ
ВОЛОКНОМ ФИБАН А-5
- 58** *Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Куркин В.А., Буланова А.В.*
- ОФ ВЭЖХ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ ФЛАВОНОИДОВ С
ПОДВИЖНЫМИ ФАЗАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ИОННЫЕ
ЖИДКОСТИ
- 59** *Кураева Ю.Г., Фадеева Н.В., Горбачева Е.С., Онучак Л.А.*
- СОРБЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА
НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ
ПОЛИФЕНИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА И
ПЕРМЕТИЛИРОВАННОГО β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА

- 60** *Румянцева А.А., Лошин А.А., Ужель А.С., Шпигун О.А.*
- НЕПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА С АДСОРБИРОВАННЫМ
ПОЛИМЕРОМ
- 61** *Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Останкова Ю.А.*
- ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В
ПРОБОПОДГОТОВКЕ И АНАЛИЗЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ
- 62** *Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Ревинская Е.В.*
- ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ГУБНЫХ
ПОМАД ПРИ СОЧЕТАНИИ ТСХ С ИК СПЕКТРОМЕТРИЕЙ И
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЕЙ
- 63** *Токранов А.А., Токранова Е.О., Шафигулин Р.В.,
Буланова А.В.*
- СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ СМЕСИ ГЕКСИН-
1/ГЕКСЕН-1 НА МЕЗОПОРИСТОМ СИЛИКАГЕЛЕ,
ДОПИРОВАННОМ ДИСПРОЗИЕМ И
МОДИФИЦИРОВАННОМ СЕРЕБРОМ
- 64** *Васильева В.И., Акберова Э.М., Добрыдень С.В.,
Костылев Д.В., Говорова М.В., Мамонов Д.Р.*
- ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ
МЕМБРАН

- 65** *Аникина М.А., Платонов И.А.*
- ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ
ДОНОРСКОЙ ПЛАЗМЫ КРОВИ
- 66** *Беланова Н.А., Синяева Л.А., Селеменев В.Ф., Богатырев Д.В.*
- ВЫДЕЛЕНИЕ ИНДОЛИЛ-3-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ ТИПА
МСМ-41
- 67** *Лаптев А.Ю., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н.*
- ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УДЕРЖИВАНИЕ
УГЛЕВОДОВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕМ СОРБЕНТЕ
В УСЛОВИЯХ ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
- 68** *Лузанова В.Д., Бандорин И.С., Рожманова Н.Б.,
Нестеренко П.Н.*
- ИЗУЧЕНИЕ УДЕРЖИВАНИЯ И ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ
СПИРТОВ НА ФОЖАЗИТЕ 13X МЕТОДОМ ВЭЖХ
- 69** *Растрига Н.В., Гасанова Д.А., Смирнов С.А., Левашов П.А.*
- ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА СОРБЦИИ КУРИНОГО
ЛИЗОЦИМА НА БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТКАХ
ESCHERICHIA COLI В ПРИСУТСТВИИ СВОБОДНЫХ
АМИНОКИСЛОТ
- 70** *Мартина Ю.В., Гапчина А.В., Копытин К.А., Онучак Л.А.*
- ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ
ГАЛЛАТА МАРГАНЦА

- 71 *Карсункина А.С., Платонов И.А., Новикова Е.А.*
КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БЛОЧНО-ПОРОЗНОГО МАТЕРИАЛА
- 72 *Игитханян А.Э., Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Новикова Е.А.*
МИКРОФЛЮИДНЫЕ ПЛАНАРНЫЕ КОНЦЕНТРАТОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОМАРКЕРОВ В ПРОБАХ ВЫДЫХАЕМОГО ВОЗДУХА
- 73 *Платонов В.И., Платонов И.А., Лабаев М.Ю., Брыксин А.С., Минахметов Р.А.*
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОНА И ВОДОРОДА В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ
- 74 *Ле Д.Т., Бутырская Е.В., Елисеева Т.В.*
АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ L-ГИСТИДИНА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
- 75 *Ле Д.Т., Бутырская Е.В.*
АНАЛИЗ АДСОРБЦИИ D,L-ГИСТИДИНА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ АДСОРБЦИИ
- 76 *Крысанова Т.А., Котова Д.Л., Давыдова Е.Г., Тютина Н.А., Тимошенко А.С.*
СОРБЦИЯ ГИДРОХЛОРИДА ДОКСИЦИКЛИНА НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

77 *Гайнуллина Ю.Ю.*

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТИ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ
НА ОСНОВЕ 3,4,9,10 – ПЕРИЛЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ

78 *Шапошник В.А.*

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЯНОГО ПАРА МЕТОДОМ
МЕМБРАННОГО КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ДИССОЦИАЦИИ ВОДЫ

79 *Шапошник В.А.*

ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 543.544

150 ЛЕТ ЖИЗНИ СОЗДАТЕЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ М.С. ЦВЕТА

Шапошник В.А.

*Воронежский государственный университет,
Россия, 394006, г. Воронеж, Университетская пл.1
v.a.shaposhnik@gmail.com*

Изложены важнейшие страницы жизни и деятельности создателя хроматографического метода анализа Михаила Семеновича Цвете. Определен критический момент открытия элюентной хроматографии. Рассмотрена жизнь его идей после смерти ученого, приведены факты признания его выдающийся роли в развитии естествознания.

The most important pages of the life and work of the creator of the chromatographic method of analysis, Mikhail Semenovich Tsvett, have been turned over. The critical moment of the discovery of eluent chromatography has been determined. The life of the idea after the death of the scientist is considered, the facts of recognition of his outstanding role in the development of natural science are given.

Настоящий симпозиум и школа-конференция свидетельствуют о том, что память о выдающемся ученом и человеке создателе хроматографии Михаиле Семеновиче Цвете жива в наших делах и воспоминаниях. В мае 1872 г. его родители Семен Николаевич Цвет и Мария Дороцца остановились в гостинице «Реале» в итальянском городе Асти, где 14 мая у них родился сын. Вскоре после родов мать умерла, и Михаил был навсегда лишен материнской нежности и ласки. После учебы в коллежах Лозанны и Женевы он поступил в Женевский университет, который закончил с ученой степенью доктора ботаники в 1896 г. Темой его докторской диссертации было исследование плазматических мембран и хлоропластов, содержащих хлорофилл. Ч. Дарвин считал хлорофилл важнейшим веществом на Земле, потому что он принимает энергию Солнца и обеспечивает жизнь на Земле. Цвет со свойственной ему проницательностью выбрал исследования именно хлорофилла целью своей жизни.

Критическим моментом, который привел его к открытию, было наблюдение парадоксального явления расширения зон растительных пигментов – хлорофиллов и ксантофиллов – и их полное разделение при промывании колонки с адсорбентом, поглотившим растительные пигменты растворителем. Открытию способствовало то, что он работал в это время лаборантом, и у него не было помощников. При подготовке колонок с адсорбентами к новым экспериментам он промывал их растворителем и видел как неожиданно разделяются растительные пигменты на зоны. В сообщении в Биологическом отделении Варшавского

общества естествоиспытателей в 1903 г. он только описал эффект разделения растительных пигментов, а превратил его в метод в публикациях 1906 г. [1,2]. Предложенный Цветом метод был совершеннее традиционного адсорбционного анализа и применявшие его Вильштеттер и Тимирязев, стали его постоянными оппонентами. В обстановке непризнания Цвет многократно подавал на конкурсы с целью получить профессию в каком либо университете, но только в 1917 г. ему удалось пройти по конкурсу в Тартуский университет, однако оккупация Эстонии немецкими войсками лишило его этой работы. Последние годы он был профессором Воронежского университета, куда был эвакуирован осенью 1918 г. Цвет был болен, но ректор не пошел ему навстречу с предоставлением жилья и не платил зарплату. 26 июня Цвет умер и был похоронен на Чугуновском кладбище в Воронеже.

М. Планк говорил, что истина не побеждает в споре, а новое поколение сразу выбирает новую идею. Свидетельство этому Нобелевские премии П. Каррера (1937 г.), Р. Куна (1938 г.), А. Бутенанта, Л. Ружички (1939 г.), А. Мартина и Р. Синга (1952 г.). Стало мировой традицией отмечать юбилейные даты, связанные с открытием хроматографии и рождением М.С. Цвета. Только в 2003 г. были проведены международные конференции в Петербурге, Амстердаме и Нью-Йорке, российские конференции в Москве и Воронеже. В 1974 г. в США были вручены первые медали выдающимся хроматографистам. Президент АН СССР С.И. Вавилов познакомился в 1946 г. с трудами Цвета, поручил их издать в серии «Классики науки» [1] и при этом сказал, что биологи, химики и физики навсегда останутся в неоплатном долгу перед М.С. Цветом. В настоящее время хроматография составляет почти две трети от всех методов аналитической химии и дает возможность экспрессного и точного анализа газов и растворов.

Литература

1. *Цвет М.С.* Хроматографический адсорбционный анализ. Избранные работы. М.: АН СССР, Серия классики науки, 1946.
2. *Цвет М.С.* Избранные труды. М.: Наука, 2013.
3. *Сенченкова Е.М.* М.С. Цвет создатель хроматографии. М.: Янус-К, 1997.
4. *Sakodynskii K.I.* Michael Tswett. Life and Work. Milan.

УДК 543.544. (091)

150 ЛЕТ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ М.С. ЦВЕТА

Рыбакова Е.В.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: rybakova_elena@list.ru*

М.С. Цвет — один из крупнейших деятелей науки XX века, русский ботаник-физиолог и биохимик растений, создатель многофункционального метода хроматографии. Представлен обзор научного наследия М.С. Цвета, отражены его идеи, получившие развитие его последователями, представлены ключевые достижения хроматографии за почти 120 лет. Имя М.С. Цвета в ряду с Ломоносовым, Менделеевым, Бутлеровым и Семеновым - в числе ста выдающихся химиков мира, а созданный им метод - относится к 20-ти выдающимся открытиям прошедшего столетия.

M.S. Tswett is one of the largest scientists of the 20th century, a Russian botanist-physiologist and plant biochemist, creator of a multifunctional chromatography method. An overview of the scientific heritage of M.S. Tswett is presented, his ideas, which were developed by his followers, key achievements of chromatography over almost 120 years are presented. The name M.S. Tswett with Lomonosov, Mendeleev, Butlerov and Semenov – in the hundred outstanding chemists of the world, and the method he created - refers to 20 outstanding discoveries of the past century.

Михаил Семёнович Цвет родился 14 мая 1872 года в г. Асти, Италия в семье высокопоставленного российского чиновника, общественного деятеля, мыслителя Семёна Николаевича Цвета. Цвет получил блестящее образование в Женевском университете. Еще будучи на 3м курсе университета за серьезную научную работу, Михаил Цвет получил премию Дэви. По окончании университета защитил в 1896 г. диссертацию в области клеточной физиологии; в ней М. С. Цвет впервые столкнулся с вопросом о строении хлорофильного зерна. Переехав в Петербург, М.С. Цвет привлекает к себе внимание крупнейших русских ботаников. Академик А. С. Фаминцын предоставил ему возможность работать в своей лаборатории, И. П. Бородин, М. С. Воронин и Д. И. Ивановский провели М. С. Цвета в члены Петербургского общества естествоиспытателей. К 1901 г. М. С. Цвет подготовил магистерскую диссертацию "Физико-химическое строение хлорофильного зерна. Экспериментальное и критическое исследование", которую защитил в Казанском университете. В 1902 г. М. С. Цвет переехал в Варшаву. 21 марта 1903 года, в возрасте 30 лет, Цвет, в то время работавший в должности ассистента кафедры анатомии и физиологии растений Варшавского университета, прочитал доклад "О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биологическому анализу". Эксперименты в области адсорбции, приведшие в итоге к открытию хроматографии, ученый начал двумя годами раньше.

Публикация, в которой Цвет подробно описал новый метод, вышла в 1906 г. на немецком языке, благодаря чему открытие стало широко известно и было замечено в основном в среде физиологов растений и биохимиков.

М.С. Цвет на протяжении более десяти лет скрупулёзно изучал и пытался разобраться в природе отрытого им явления. Наиболее подробно Цвет изложил свои умозаключения в докторской диссертации 1910 г., в которой отметил способность пигментов вытеснять друг друга из их адсорбционных соединений с адсорбатом в строгой последовательности и показал, что эти вещества образуют на адсорбенте последовательный ряд зон по убыванию степени сродства к адсорбенту.

Некоторые идеи М.С. Цвета не могли быть им реализованы технически, были ряд исследований, которые были забыты и даже позднее утверждались в науке без связи с именем Цвета.

Цвет хорошо понимал, что его метод применим к разделению не только органических пигментов, но и других, как окрашенных, так и бесцветных веществ. Согласно Цвету, *«с точки зрения объективной, все вещества «окрашены», белок, сахар и вода, так же как антоциан и хлорофилл, только главные поглощения лучистой энергии падают на другие спектральные участки»* (1914). Это потрясающая догадка Цвета была подтверждена его последователями уже в 1930 гг. Так наблюдение в люминесцентном свете оказалось основным методом проявлений адсорбционных колонок с разделенными на них бесцветными полициклическими углеводородами.

Используя колоночную хроматографию, Цвет обратил внимание также на возможность использования бумаги как адсорбента, т.е. фактически предложил метод бумажной хроматографии, появившийся позднее, авторство которого приписывают А. Мартину и Р. Сингу: *«полоса фильтровальной бумаги, применяемая для капилляризации растворов, является аналогом столба углекислокальциевого порошка или иного адсорбента, применяемого в хроматографическом анализе»*.

На это высказывание Цвета обратили внимание Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер, и написали в 1938 г.: *«В продолжение идей М.С. Цвета было доказано, что плоский слой сорбента является аналогом хроматографической колонки. Результаты, полученные предложенным методом, совпадали с результатами, полученными при колоночной хроматографии»*. Так появилась тонкослойная хроматография.

Цвет отмечал возможность существования полярной адсорбции. *«При адсорбции из водных растворов должно проявляться зачастую то, что Михаэлис и Эренрейх называют электрохимической адсорбцией и что в сущности это не что иное, как химическое соединение»* (1910). Михаэлис в 1908 г. исследовал адсорбцию смесей растворенных веществ углем и исходя из результатов этой работы Цвет предположил возможность ионообменных разделений с применением хроматографического метода.

Только в 20-х годах появилась серия работ, посвященная обменным свойствам углей – американские исследования Е. Миллер и Ф. Бартела, а также работы Н.А. Шилова и Л.К. Лепинь. В 1936-1942 гг. немецкий физико-химик Г.-М. Шваб развил метод Цвета в область хроматографии неорганических ионов.

Занимаясь выяснением механизма сорбционных процессов, Цвет полагал, что на адсорбенте сорбируется и элюент. *«Явлению конденсации на поверхности твердых тел, – писал он, – подлежат не только растворенные вещества, но и растворитель»*. По существу Цвета интересовал механизм адсорбции в жидкостно-жидкостной системе - *«особенный интерес представляют явления адсорбции хлорофилловых пигментов на границе жидкого адсорбента, воды»*. Здесь истоки идеи распределительной хроматографии, развитой А.Мартинином и Р. Сингом.

Неоспоримой заслугой Цвета является также тщательно отработанная им техника хроматографического анализа, которая практически в неизменном виде применялась его последователями до конца 1950 гг.

Многие из наших современников, признавая большие заслуги ученого в открытии хроматографии, полагают, однако, что вклад его в развитие теоретических представлений о процессах, лежащих в основе этого метода, незначителен. Внимательное знакомство с положениями, которые были разработаны Цветом в области теории хроматографии, позволяет убедиться в несостоятельности такого мнения. Так в своей нобелевской речи Р. Синг отмечал: *«Цвет был таким же хорошим физико-химиком, как и настоящим ботаником, и он выдвинул очень ясные идеи о принципах и механизме хроматографии»*.

По существу, развитые М.С. Цветом идеи включали те теоретические основы, на которых строилось дальнейшее развитие хроматографии. Цвет выявил некоторые математически сформулированные зависимости в системе сорбат-сорбент-элюент, которых на тот момент было достаточно, чтобы научно обосновать хроматографический процесс, а также стимулировать дальнейшие исследования в этом направлении. Долгие годы хроматография совершенствовалась методом проб и ошибок, а теоретическое обоснование практически отсутствовало. Лишь с 1950-х годов ситуация с развитием теории метода слала меняться.

Последние годы жизни выдающегося ученого были сопряжены с множеством бедствий и лишений, а также омрачены резко ухудшающимся физическим состоянием. После потери библиотеки и почти всего имущества при эвакуации из Варшавы, Цвет с супругой переехали в Юрьев, их единственным средством существования было жалованье Цвета. После оккупации Юрьева немцами, личное имущество Цветов, а также его приборы были арестованы, вновь то немногое, чем располагала

семья Цветов после приезда в Юрьев, было потеряно. Его коллега К. Реггель вспоминал: *«Цвет выехал в Воронеж осенью 1918 г. с последним поездом, который перевозил в Россию русских чиновников и профессоров университета. Во время моего пребывания в Юрьеве я видел Цвета неоднократно, а последний раз на вокзале, когда он шел на поезд. У него была седящая борода, он плохо выглядел, говорили, что он болен»*. Ни постоянная забота супруги Елены Александровны, ни помощь врачей не могли предотвратить неумолимо надвигающийся исход болезни. Смерть наступила 26 июня 1919 г. вскоре, после того как учёному исполнилось 47 лет. На предполагаемом месте захоронения установлен памятник с эпитафией: «Ему было дано открыть хроматографию, разделяющую молекулы, объединяющую людей».

Ранняя кончина ученого не могла не сказаться на развитии метода. Однако в начале 1930 гг. метод получил второе рождение и на протяжении нескольких десятилетий после открытия Цвета другие ученые придумали новые виды хроматографии, различные сорбенты и хроматографическую технику. За научные исследования в области хроматографии или с применением хроматографического метода были присуждены несколько Нобелевских премий: П.Каррер (1937), Р.Кун (1938), А.Бутенандт и Л.Ружичка (1939) Дж. Мартин и Р. Синг (1952 г.), С.Мур, В.Штайн и К. Анфинсен (1972) и др.

Согласно рекомендациям ИЮПАК, термин «хроматография» имеет три значения и используется для обозначения специального раздела химической науки, процесса и метода. Хроматография стала неотъемлемой частью не только аналитической химии, но также химической технологии, биохимии, биологии, геологии, медицине, атомной, пищевой и фармацевтической промышленности, применяется в очистке воды, гидрометаллургии, теплоэнергетике, криминалистике, космических исследованиях и других областях человеческой деятельности. Препаративная хроматография – основная процедура разделения и очистки компонентов при производстве лекарств, химических веществ, красителей, ароматизаторов и пр. Без хроматографии невозможно производить такие необходимые человечеству препараты, как высокоочищенные интерфероновые белки и инсулин. По экспертным оценкам, хроматография относится к двадцати выдающимся открытиям прошедшего столетия, которые в наибольшей степени преобразовали науку, а через нее определили уровень развития техники и промышленности, цивилизации в целом. Хотя по образованию и роду занятий М.С. Цвет был ботаником, результаты его открытия столь значимы для всех естественных наук, что Федерация европейских химических обществ, например, приводит имя Цвета, наряду с четырьмя другими русскими именами - Ломоносова, Менделеева, Бутлерова и Семенова, - в числе ста выдающихся химиков прошлого.

УДК 543.544

**ПАМЯТИ ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК
ВАДИМА АЛЕКСАНДРОВИЧА ДАВАНКОВА****Коллектив журнала «Лаборатория и производство»¹, Кулькова Т.А.²**¹<https://labpro-media.ru/kontakty/>²*ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4**e-mail: rec-tech@mail.ru*

Российская и мировая хроматография понесла невосполнимую утрату – 2 октября 2022 года на 85 году жизни скончался выдающийся ученый с мировым именем – Вадим Александрович Даванков – российский всемирно известный специалист в области хроматографии, стереохимии, химии полимеров, сорбционных процессов, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, председатель, заместитель председателя Научного совета по хроматографии (до 2009 года), заместитель председателя секции «Физикохимия поверхности, кинетика и динамика обменных процессов» Научного совета РАН по физической химии, заслуженный деятель науки РФ, лауреат Государственной премии РФ, лауреат премии им. В.А. Каргина РАН, лауреат международных наград: Chirality Gold Medal 1999, золотая медаль А. Мартина хроматографического сообщества 2006, Molecular Chirality Award 2010, премия М. Цвета – В. Нернста и именная награда Европейского научного сообщества Separation Science 2010.

Вадим Александрович известен пионерскими работами в области хроматографического разделения изомеров оптически активных веществ и их внедрением в аналитическую практику. Предложенный им метод разделения и анализа энантиомеров получил название лигандообменной хроматографии, а за его создание ученый номинировался на Нобелевскую премию в области химии. В полимерной химии ученому принадлежит идея создания нового типа трехмерных полимерных сеток – сверхсшитых полистиролов. Этот тип полимеров обладает уникальными сорбционными свойствами и нашел широкое применение в очистке водных и воздушных сред, хроматографии, химической технологии, пищевой промышленности, медицине.

Вадим Александрович Даванков родился 20 ноября 1937 года в семье доцента Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. В 1954 году, сразу после окончания школы с золотой медалью, поступил в МХТИ. На третьем курсе в числе самой первой группы лучших советских студентов был направлен в Высшую техническую школу Дрездена в ГДР.

По возвращению в Москву в 1962 году Вадим Александрович приступил к работе старшим лаборантом в ИНЭОС АН СССР и на всю

жизнь сохранил верность своему академическому институту, пройдя путь от аспиранта до заведующего лабораторией и заместителя директора. 47 лет, вплоть до 2022 года, ученый руководил лабораторией стереохимии сорбционных процессов № 314, которая приказом директора ИНЭОС РАН академика А.Н.Несмеянова в 1975 году была специально организована для развития предложенных Вадимом Александровичем нетривиальных направлений сразу в нескольких областях химии.

В научной школе, созданной под руководством Вадима Александровича Даванкова, защитили диссертации 5 докторов и более 30 кандидатов наук. Вадим Александрович – автор более 500 научных публикаций. Работы его научной школы высоко котируются во всем мире: в системе Web of Science статьи ученого цитировались более 7,5 тысяч раз. Количество лекций и докладов, прочитанных профессором Вадимом Александровичем Даванковым и его сотрудниками на симпозиумах по хроматографии, стереохимии, химии высокомолекулярных соединений, новым материалам и другим направлениям, приближается к 500. На счету ученого более 50 патентов и авторских свидетельств.

В разные годы Вадим Александрович Даванков был членом редколлегий нескольких международных химических журналов и организатором целого ряда конференций, в том числе двух международных симпозиумов: 5th Danube Symposium on Chromatography в 1985 году Ялте и 3rd International Symposium on Separations in Biosciences: 100 Years of Chromatography в 2003 году Москве. Вадим Александрович являлся членом Международного союза теоретической и прикладной химии, Американского химического общества, Научного совета по аналитической химии РАН. С 1989 по 2001 год, работая председателем Научного совета по адсорбции и хроматографии РАН, был бессменным руководителем Секции по жидкостной хроматографии.

Научные заслуги В.А. Даванкова отмечены рядом отечественных и международных наград, в числе которых Государственная премия РФ, Премия им. Академика В.А.Каргина за работу «Сверхсшитые полимеры», международные золотые медали Chirality Medal и Martin Gold Medal, медаль им. М.С.Цвета за вклад в хроматографию, международные персональные премии Molecular Chirality Award и Tswett-Nernst Separation Science Award.

Круг научных интересов Вадима Александровича Даванкова никогда не ограничивался только химическими проблемами. Самостоятельность, нетривиальность и даже парадоксальность мышления ученого проявлялись во всех областях научного познания, в последние годы он активно занимался поиском решений фундаментальных общечеловеческих проблем: происхождением кислорода в атмосфере Земли и хиральностью как имманентным свойством материи.

Многогранность интересов и широкая эрудиция, стремление понять причины и физический смысл наблюдаемых явлений, неукоснительная логика в сопоставлении и анализе большого количества фактов, новизна и оригинальность предлагаемых решений, непредвзятое отношение к любым общепринятым догмам и мнению высокопоставленных авторитетов – эти качества были присущи Вадиму Александровичу Даванкову на протяжении всей его научной карьеры и служили прочным фундаментом его отношения к жизни, соратникам, ученикам.

Ушел из жизни замечательный человек, выдающийся ученый и истинный патриот своей страны. Вместе со всем российским научным сообществом мы глубоко скорбим и искренне сопереживаем горю родных и близких Вадима Александровича. Вадим Александрович Даванков навсегда останется в наших сердцах образцом бескорыстного служения науке и обществу, принципиальности и порядочности, а результаты его научных трудов будут служить многим поколениям во благо всего человечества.

Последние публикации

1. **2022** Attempts to Optimizing the Synthesis of Hypercrosslinked Polystyrene. 1. Crosslinking with Monochlorodimethyl Ether. *Polym. Sci. Ser. C* (2022). <https://doi.org/10.1134/S1811238222700059>
Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Davidovich Y.A., M M.Ilyin, V A.Davankov
в журнале *Polymer Science – Series C*, издательство *Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation)* DOI
2. **2022** Capabilities of size exclusion chromatography (in off- and on-line modes) to reduce matrix effects in ICP-MS analysis of complex solutions
Seregina I.F., Lebedeva L.M., Tsyurupa M.P., Davankov V.A., Bolshov M.A.
в журнале *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, том 88, № 4, с. 10-20 DOI
3. **2022** Reversible Sorptive Preconcentration of Noble Metals Followed by FI-ICP-MS Determination
Maksimova Yulia A., Dubenskiy Alexander S., Pavlova Lyudmila A., Shigapov Ilya V., Korshunov Dmitry M., Seregina Irina F., Davankov Vadim A., Bolshov Mikhail A.
в журнале *Molecules*, издательство *MDPI (Basel, Switzerland)*, том 27, № 19, с. 6746 DOI
4. **2022** Synthesis of Strong Anion Exchangers by the Interaction of 4-Vinylpyridine with Epoxy-Containing Alkylating Reagents and Their Use in the Sorption of Noble Metals
Pavlova L.A., Kononova E.G., Maksimova Y.A., Lyubimov S.E., Davankov V.A.
в журнале *Polymer Science, Series B*, издательство *Pleiades Publishing, Ltd (Road Town, United Kingdom)* DOI

5. **2021** Chance and Necessity in the Evolution of Matter to Life: A Comprehensive Hypothesis

Даванков В.А.

в журнале *Symmetry*, издательство *MDPI (Basel, Switzerland)*, том 13

6. **2021** On the Mechanism of Swelling of Gel-Type, Macroporous and Hypercrosslinked Copolymers of Styrene

Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Popov A.Yu

в журнале *Polymer Science, Series A*, издательство *Pleiades Publishing, Ltd (Road Town, United Kingdom)*, том 63, № 3, с. 1-7 DOI

7. **2021** The Riddle of Atmospheric Oxygen: Photosynthesis or Photolysis?

Даванков В.А.

в журнале *Russian Journal of Physical Chemistry A*, издательство *Pleiades Publishing, Ltd (Road Town, United Kingdom)*, том 95, № 10, с. 1963-1970 DOI

8. **2021** ЗАГАДКА АТМОСФЕРНОГО КИСЛОРОДА: ФОТОСИНТЕЗ ИЛИ ФОТОЛИЗ?

Даванков В.А.

в журнале *Журнал физической химии*, издательство *Наука (М.)*, том 95, № 10, с. 1445-1453

9. **2021** Чистим кровь полимерной сеткой: сверхсшитый полистирол в терапии цитокиновой бури, «Природа»

Даванков В.А., Цюрупа М.П., Павлова Л.А., Пастухов А.В.

в журнале *Природа*, издательство *Наука (М.)*, № 4, с. 3-11 DOI

10. **2020** A simple synthesis of ethylene carbonate from carbon dioxide and 2-chloroethanol using silica gel as a catalyst

Lyubimov Sergey E., Zvinchuk Anastasia A., Sokolovskaya Marina V., Davankov Vadim A., Chowdhury Biswajit, Zhemchugov Pavel V., Arzumanyan Ashot V.

В журнале *Applied Catalysis A: General*, издательство *Elsevier BV (Netherlands)*, том 592, № 25, с. 117433 DOI

11. **2020** Additivity of retention of diastereoisomeric and enantiomeric arylphthalides, aryl(arylene)phthalides and aryldiphthalides of dyadic and triadic composition

Kraikin V.A., Gileva N.G., Yangirov T.A., Ivanov S.P., Fatykhov A.A., Davankov V.A., Ilyin M.M., Salazkin S.N.

в журнале *Journal of Chromatography A*, издательство *Elsevier BV (Netherlands)* DOI

12. **2020** Conditions and mechanisms of noble metals ions sorption in the process of their preconcentration on the new polyvinylpyridine sorbents

Maksimova Yulia A., Dubenskiy Alexander S., Davankov Vadim A., Pavlova Lyudmila A., Shigapov Ilya V., Seregina Irina F., Bolshov Mikhail A.

в журнале *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, том 151, с. 1291-1303 DOI

13. **2020** Critical review on the origin of atmospheric oxygen: Where is organic matter?

Davankov Vadim A.

в журнале *Planetary and Space Science*, издательство *Elsevier BV (Netherlands)*, с. 105023 [DOI](#)

14. **2020** Hydroxy-containing ionic liquids as catalysts in the synthesis of organic carbonates from epoxides and CO₂

Любимов С.Е., Звинчук А.А., Чоудхури Б., Даванкова В.А.

в журнале *Russian Chemical Bulletin*, издательство *Springer Nature (Switzerland)*, том 69, № 8, с. 1598-1600 [DOI](#)

15. **2020** Iridium nanoparticles deposited on hypercrosslinked polystyrene: synthesis and application in the hydrogenation of aromatic compounds

Lyubimov Sergey E., Sokolovskaya Marina V., Korlyukov Alexander A., Parenago Oleg P., Davankov Vadim A.

в журнале *Journal of the Iranian Chemical Society*, издательство *Iranian Chemical Society (Iran, Islamic Republic of)* [DOI](#)

16. **2020** Iron-containing composite based on hypercrosslinked polymer sorbents in the sorption of toxic and bad-smelling substances

Lyubimov S.E., Sokolovskaya M.V., Zhemchugov P.V., Pavlova L.A., Kutumov S.P., Davankov V.A.

в журнале *Russian Chemical Bulletin*, издательство *Springer Nature (Switzerland)*, том 69, № 4, с. 712-714 [DOI](#)

17. **2020** Palladium Nanoparticles in Hypercrosslinked Polystyrene: Synthesis and Application in the Hydrogenation of Arenes

Lyubimov S.E., Zvinchuk A.A., Korlyukov A.A., Davankov V.A., Parenago O.P.

в журнале *Petroleum Chemistry*, издательство *Pleiades Publishing, Ltd (Road Town, United Kingdom)* [DOI](#)

18. **2020** Supercritical fluids in chemistry

Alekseev E.S., Alentiev A.Yu, Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A. at al.

в журнале *Russian Chemical Reviews*, издательство *Turpion - Moscow Ltd. (United Kingdom)*, том 89, № 12, с. 1337-1427 [DOI](#)

19. **2020** Synthesis of Polymer–Metal Composites by the Impregnation of Hypercrosslinked Polystyrene with Palladium Compounds in Supercritical Carbon Dioxide and Their Catalytic Activity in the Liquid-Phase Hydrogenation of Diphenylacetylene

Lazhko A.E., Bragina G.O., Lyubimov S.E., Davankov V.A., Staheev A.Yu, Parenago O.P.

в журнале *Russian Journal of Physical Chemistry B*, издательство *Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation)*, том 14, № 7, с. 1172-1177 [DOI](#)

20. **2020** Synthesis of organic cyclic carbonates assisted by macroporous polystyrene-based catalyst

Lyubimov S.E., Zvinchuk A.A., Tyutyunov A.A., Pestrikova A.A., Chowdhury B., Davankov V.A.

в журнале *Russian Chemical Bulletin*, издательство *Springer Nature (Switzerland)*, том 69, № 12, с. 2345-2348 DOI

21. 2020 The use of a diammonium salt in the synthesis of organic carbonates from epoxides and CO₂: promoting effect of support

Lyubimov S.E., Zvinchuk A.A., Davankov V.A., Chowdhury B., Arzumanyan A.V., Muzafarov A.M.

в журнале *Russian Chemical Bulletin*, издательство *Springer Nature (Switzerland)*, том 69, № 6, с. 1076-1079 DOI

22. 2020 ZINC-CONTAINING COMPOSITE BASED ON HYPERCROSSLINKED POLYMER SORBENTS IN THE SORPTION OF TOXIC AND EVIL-SMELLING SUBSTANCES

Lyubimov S.E., Zvinchuk A.A., Popov A.Yu, Korlyukov Alexander A., Pavlova L.A., Davankov V.A.

в журнале *ИНЭОС OPEN*, издательство *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (Москва)*

23. 2020 Гидроксилсодержащие ионные жидкости как катализаторы синтеза органических карбонатов из эпоксидов и CO₂

Любимов С.Е., Звинчук А.А., Чоудхури Б., Даванкова В.А.

в журнале *Известия Академии наук. Серия химическая*, издательство *Наука (М.)*, № 8, с. 1598-1600

24. 2020 Железосодержащий композит на основе сверхсшитых полимерных сорбентов для сорбции токсичных и пахучих веществ

Любимов С.Е., Соколовская М.В., Жемчугов П.В., Павлова Л.А., Кутумов С.П., Даванков В.А.

в журнале *Известия Академии наук. Серия химическая*, издательство *Наука (М.)*, № 4, с. 712-714

25. 2020 Применение диаммонийной соли в синтезе органических карбонатов из эпоксидов и CO₂: содействующий эффект подложки

Любимов С.Е., Звинчук А.А., Даванков В.А., Чоудхури Б., Арзуманян А.В., Музафарова А.М.

в журнале *Известия Академии наук. Серия химическая*, издательство *Наука (М.)*, № 6, с. 1076-1079 DOI

26. 2020 Сверхсшитому полистиролу полвека: от нетривиальной идеи до промышленной реализации

Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Павлова Л.А., Пастухов А.В., Даванков В.А.

в журнале *Лаборатория и производство*, том 11, № 1, с. 86-96 DOI

27. 2020 Синтез органических циклических карбонатов при действии катализатора на основе макропористого полистирола

Любимов С.Е., Звинчук А.А., Тютюнов А.А., Пестрикова А.А., Чоудхури Б., Даванкова В.А.

в журнале *Известия Академии наук. Серия химическая*, издательство *Наука (М.)*, том 2020, № 12, с. 2345-2347

УДК 541.183

**ЛАБОРАТОРИЯ ХРОМАТОГРАФИИ И ЕЕ ОСНОВАТЕЛЬ (1950 г.)
ЧЛЕН-КОРР. АН СССР К.В. ЧМУТОВ В ИФХ АН
ПОСВЯЩАЕТСЯ 70-ЛЕТНЕМУ ЮБИЛЕЮ
ЛАБОРАТОРИИ ХРОМАТОГРАФИИ**

Калиничев А.И., Буряк А.К.

(1942 г.р., стаж работы в ИФХЭ, в Лаб. хроматографии – 54 г.)

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 1а
e-mail: kalin_phyche@mail.ru*

Презентация посвящена 70-летию лаб. хроматографии, включая кратко деятельность ее основателя, член-корр. АН К.В. Чмутова. В конце презентации представлено слайд-шоу исследовательских работ автора А.И. Калиничева (старейшего сотрудника лаб. хроматографии ИФХЭ) в области теории хроматографии в России и за рубежом (Карлсруэ, Токио, Кембридж и др.).

The presentation is dedicated to the 70th anniversary of the Lab. of Chromatography, including briefly the activities of the founder AS Corresponding Member K.V. Chmutov. In addition there is presented a slide show of the author's research work in Russia and abroad (Karlsruhe, Tokyo, Cambridge etc.) at the end of the presentation.

Приведена краткая биография зав. Лаб. хроматографии К.В. Чмутова (1902–1979), включая учебу и работу в МВТУ им. Баумана, а также участие его и Лаб. хроматографии в наиболее важных конференциях.

В презентации имеются две «жемчужинки-изюминки»: А – изложено исследование автора о пребывании К.В. Чмутова в Германии в 1945 г. после войны; Б – рассказ автора о личных встречах с крупнейшим теоретиком хроматографии проф. F. Helfferich (Германия и США, 1922–2005).

В ходе упомянутой служебной командировки К.В. Чмутовым была обнаружена важная книга [1] и осуществлен ее перевод и редактирование с переводчиками Б. Ласкориным и В. Серпинским (ИФХ) к 1950 г.

Редактор книги [1] F.C. Nachod (1913–1992) родом из Лейпцига, бежал от преследований фашистами, к 1939 г. оказался в Нью-Йорке.

Вторая книга «Ion Exchange Technology», 1956 г. [2] была издана в США под редакцией двух ученых F.C. Nachod и J. Schubert. Перевод книги [2], представляющей из себя фактически продолжение первой [1], был осуществлен авторским коллективом под редакцией будущего академика Б. Ласкорина (1915–1997) и затем напечатан в России [2].

Далее в презентации представлены книги о хроматографии, написанные К.В. Чмутовым, а также отмечена книга в соавторстве с другом К.В. Чмутова академиком М.М. Дубининым. Представлена деятельность член-корр. АН К.В. Чмутова как зав. Лаб. хроматографии, охарактеризованы его книги, описывающие хроматографию как сложное

явление, включающее массоперенос в колонке и сопровождающееся явлениями кинетики сорбции и равновесия хроматографируемых компонентов. Кратко охарактеризована работа лаборатории в годы работы К.В. Чмутова, а также отмечена работа созданного им Научного Совета (НС) по хроматографии при АН. Упомянуто о дальнейшей работе НС под руководством его преемника д.х.н. О.Г. Ларионова (с 1980 г.), который принял (после К.В. Чмутова) также и обязанности Председателя НС при АН.

Докладчик А.И. Калиничев был принят на работу в Лаб. хроматографии К.В. Чмутовым в 1968 г. и позже включен им в состав НС при АН. В 1973 г. А.И. Калиничев защитил кандидатскую диссертацию по теории хроматографии. Докторскую диссертацию по теории многокомпонентной хроматографии автор доклада защитил в 1986 г.

Далее в 1989 г. по инициативе О.Г. Ларионова была образована Лаб. препаративной хроматографии, которую возглавил д.х.н. А.И. Калиничев. Будучи завлабом, он в 1996 г. начал совместную работу по немецким грантам DFG (ННИО) (1996–2011 гг.) с д-ром W.H. Noell (вице-директором Института технической химии НИЦ г. Карлсруэ, Германия, 1944–2010).

В разделе 2 презентации дополнительно к описанию работы Лаб. хроматографии представлено слайд-шоу автора, А.И. Калиничева, об участии в зарубежных поездках и командировках в Германию по грантам ННИО. Представлены описания и материалы с фотографиями семинаров и конференций за рубежом: Италия (Милан, советско-итальянский симпозиум, 1981); Великобритания (Кембридж, 2004–2016); Венгрия (озеро Балатон, 1984–1990); Япония (Токио и Фукуока, 1991); Южная Корея (2002); Тайвань (лекции в четырех университетах Тайбэя, 2006); Германия (Научно-исследовательский центр г. Карлсруэ, 1997–2011).

Работы автора посвящены теоретическим исследованиям в области препаративной нелинейной многокомпонентной хроматографии и динамики и кинетики сорбции, а также ионного обмена. Эти теоретические авторские работы по многокомпонентной хроматографии и динамике сорбции опубликованы в частности в известном обзорном журнале «Успехи химии» в 1996 и 2004 гг. [3–5].

Литература

1. *Nachod F.C.*, ed. Ion Exchange. NY: Academic Press, 1940 (ред. К.В. Чмутов, перевод 1951 г.).
2. *Nachod F.C., Schubert J.*, eds. Ion Exchange Technology. NY: Academic Press, 1956 (ред. Б. Ласкорин, перевод 1959 г.).
3. *Калиничев А.И.* Нелинейная теория многокомпонентной динамики сорбции и хроматографии. // Успехи химии. 1996. Т. 65. С. 103–124.
4. *Хелль В.Х., Калиничев А.И.* Теория образования поверхностных комплексов и ее применение для описания многокомпонентных сорбционных динамических систем. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 383–403
5. *Калиничев А.И.* Динамика многокомпонентных ионообменных хроматографических систем на основе теории образования поверхностных комплексов. // Руденко Б.А., ред. «Сто лет хроматографии». М.: Наука, 2003. С. 337–366.

УДК: 541.1+628.16

РАВНОВЕСИЕ И ДИНАМИКА ИОННОГО ОБМЕНА В ЦИКЛИЧЕСКИХ САМОПОДДЕРЖИВАЮЩИХСЯ ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ СОЛЕННЫХ ВОД

Хамизов Р.Х., Комарова И.В., Прудковский А.Г.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ),
Москва; e-mail: khamiz@mail.ru*

Дано теоретическое обоснование возможности реализации циклических самоподдерживающихся процессов умягчения-опреснения соленых вод, в которых в качестве реагента для регенерации катионообменника-умягчителя используется только рассол после опреснения. Приведены результаты численных экспериментов для вод различного типа.

A theoretical justification is given for the possibility of implementing cyclic self-sustaining processes of softening-desalination of saline water, in which nothing but brine after desalination is used as a reagent for the regeneration of the cation exchanger. The results of numerical experiments for waters of various types are presented.

Схема циклического самоподдерживающегося (СМП) процесса показана на Рис.1: через колонну с катионообменником в Na-форме пропускается соленая вода, ионы жесткости сорбируются, умягченная вода подвергается глубокому опреснению без опасности образования отложений слаборастворимых веществ, рассол, содержащий только соли натрия, накапливается и возвращается на регенерацию катионита для десорбции катионов жесткости и регенерации Na-формы.

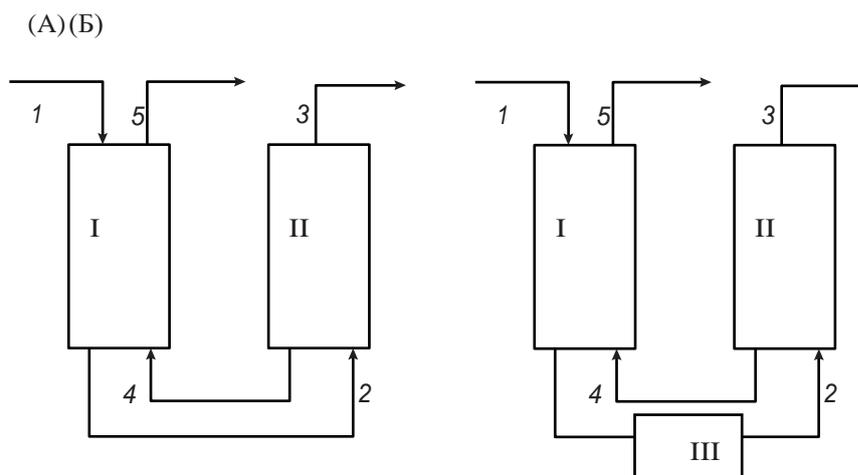


Рис.1. Самоподдерживающиеся процессы умягчения-опреснения в хлоридных (а) и хлоридно-сульфатных (б) системах. Процессы: I – Na-катионирование; II – опреснение; III – удаление сульфата. Потoki: 1 – исходная соленая вода; 2 – умягченная соленая вода; 3 – опресненная вода; 4 – рассол без ионов жесткости; 5 – рассол после регенерации.

Идея СМП процессов умягчения-опреснения возникла [1] в связи с быстро растущей индустрией опреснения морской воды и исследованием возможностей создания безреагентных замкнутых систем для решения специальных технологических задач, включая достижение высоких степеней извлечения пресной воды и концентрирования рассолов для их комплексной переработки, а также создание автономных и мобильных опреснительных установок.

Дано физико-химическое обоснование реализуемости СМП-процессов, связанных с эффектом электроселективности в ионном обмене и закономерностями ИО динамики при нелинейных изотермах. Теоретически были предсказаны свойства и практически получены катионообменники, на которых реализуются СМП-процессы [2]. Показано, что для слабосоленых, солоноватых вод, можно подобрать условия реализации таких процессов на сильнокислотных катионитах. Численные эксперименты с десятками последовательных циклов позволили показать влияние варьируемых параметров на формирование стационарных режимов [3,4]. На рис.2 показана устойчивость циклических процессов для бинарных растворов.

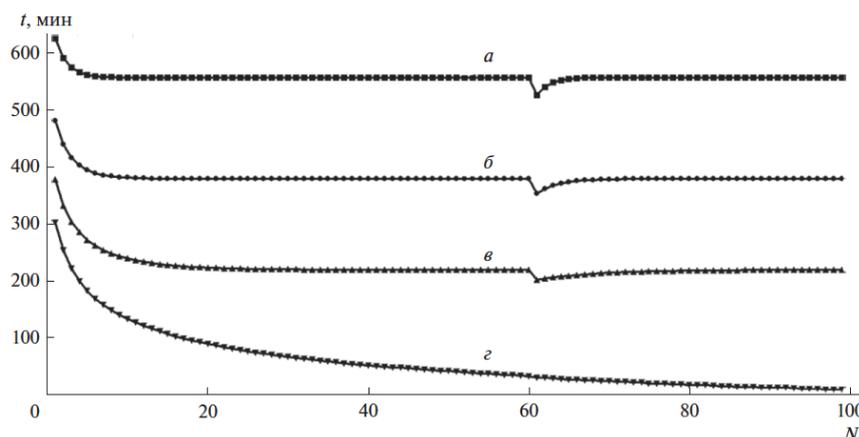


Рис.2. Зависимость времени сорбции Ca^{2+} до заданного проскока от номера цикла при четырех эквивалентных соотношениях компонентов в исходном растворе с суммарной концентрацией 0.05 моль-экв/л: а – $[\text{Na}^+] = [\text{Ca}^{2+}] = 0.025$; б – $[\text{Na}^+] = 0.02$, $[\text{Ca}^{2+}] = 0.03$; в – $[\text{Na}^+] = 0.015$, $[\text{Ca}^{2+}] = 0.035$; г – $[\text{Na}^+] = 0.01$, $[\text{Ca}^{2+}] = 0.04$.

Выведены критерии формирования стационарных СМП-процессов и показаны возможности их реализации для переработки реальных вод.

Литература

1. Klein G., NATO ASI Ser. Ser.E., 1981, Vol. 33.P. 427-441.
2. Tokmachev MG, Tikhonov NA, Khamizov R.Kh., React.Funct. Polym., 2008, Vol. 68, P. 1245-1252
3. Хамизов Р.Х., Комарова И.В., Галкина Н.К., Прудковский А.Г., ТОХТ, 2020, Том 54, № 5, С. 649-660.
4. Хамизов Р.Х., Комарова И.В., Галкина Н.К., Прудковский А.Г., ТОХТ, 2022, Том 56, № 2, С. 183-196.
R. Khamizov

УДК 543.544

ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ И ГАЗОВЫХ СРЕД¹**Родинков О.В.**

*СПбГУ, Институт химии,
Россия 198504, г. Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26
e-mail: o.rodinkov@spbu.ru*

Оригинальным решением проблемы повышения эффективности сорбционных процессов без увеличения противодавления сорбционных колонок явилось создание в середине прошлого века поверхностно-слойных сорбентов (ПСС), в которых микродисперсный сорбционно-активный материал, обеспечивающий высокую скорость массопередачи, находится на поверхности относительно крупнодисперсного носителя. Несмотря на многолетнюю историю развития ПСС до недавнего времени отсутствовали сведения об их применении для концентрирования из газовых и жидких сред. Отсутствие интереса к ПСС применительно к концентрированию летучих органических соединений (ЛОС) из водных растворов, по нашему мнению, связано с неадекватным объяснением механизма сорбционных процессов в системе водный раствор – гидрофобный сорбент. В докладе доказана значительно более высокая эффективность выделения ЛОС из воды на углеродно-фторопластовых ПСС по сравнению с объемно-пористыми сорбентами того же гранулометрического состава и дано объяснение этому эффекту [1].

Выбор ПСС для концентрирования ЛОС из газовых сред значительно шире, чем из водных растворов. Наряду с углеродно-фторопластовыми эффективны углеродно-кремнеземные и ПСС на основе солей переходных металлов. В последнем случае селективность сорбентов по отношению к O-, N- и S-содержащим ЛОС зависит от природы переходного металла. Показана возможность модификации традиционных полимерных сорбентов солями переходных металлов и придания им гиперполярных свойств. Предложен селективный осушитель на основе KF, который в отличие от известных осушителей поглощает из потока воздуха только водяной и не удерживает высоко полярные ЛОС.

Литература

1. Родинков О.В., Москвин Л.Н. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 3–23.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00285.

УДК 541.18

УЧЕТ СОРБАТ-СОРБАТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ИЗОТЕРМАХ
АДСОРБЦИИ**Бутырская Е.В.***ВГУ, Россия 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1**e-mail: bev5105@yandex.ru*

Разработана адсорбционная модель, учитывающая межмолекулярные взаимодействия между молекулами сорбата. Модель позволяет глубже понять природу сорбции на пористых и непористых сорбентах по сравнению с традиционной.

An adsorption model has been developed that takes into account intermolecular interactions between sorbate molecules. The model allows a deeper understanding of the nature of sorption on porous and non-porous sorbents compared to the traditional one.

Сорбат-сорбатные взаимодействия являются значимыми при физической адсорбции, поскольку их вклад в энергию адсорбции может быть сравним с энергией сорбент-сорбат, если число сорбат-сорбатных связей достаточно велико. Однако в теории адсорбции эти взаимодействия практически не представлены. В пористых системах сорбционные центры окружены свободным пространством, вследствие чего несколько молекул сорбата первого слоя могут фиксироваться вокруг одного центра, однако соответствующие модели адсорбции в литературе отсутствуют. В литературе также не разработана модель однослойной адсорбции, учитывающая сорбат-сорбатные взаимодействия между молекулами первого слоя, однако такая адсорбция является наиболее энергетически выгодной, если поверхность сорбента достаточна для однослойного покрытия. Все эти случаи описывает предлагаемая модель адсорбции.

Модель в общем случае описывает адсорбцию, заключающуюся в фиксации на сорбенте мономеров, димеров, ... n -меров из мономерных молекул сорбтива A в соответствии с уравнениями (1). Соответствующее уравнение изотермы адсорбции получено из выражений коэффициентов равновесия реакций (1), выраженных через долю покрытия сорбента адсорбированными молекулами и имеет вид (2) [1-3].

$$\begin{cases} S + A = SA \\ \dots \\ S + iA = SA_i \\ \dots \\ S + nA = SA_n \end{cases} \quad (1) \quad q = q_m \frac{K_1 P + \frac{2}{m_2} K_2 P^2 + \dots + \frac{i}{m_i} K_i P^i + \dots + \frac{n}{m_n} K_n P^n}{1 + K_1 P + K_2 P^2 + \dots + K_i P^i + \dots + K_n P^n} \quad (2)$$

q_m - емкость монослоя, K_i - коэффициенты равновесия реакций (1), параметр $i=1,2,\dots,n$ - число мономеров в кластерах сорбата, m_i - число молекул сорбата в первом слое кластера из i молекул [1-3].

Важными частными случаями уравнения (2) являются уравнения (3) и (4), описывающие адсорбцию мономеров и кластеров максимально возможного размера n , что приводит к большему числу связей сорбат-сорбат и большему понижению энергии системы при адсорбции:

$$q = q_m \frac{K_1 P + \frac{n}{m_n} K_n P^n}{1 + K_1 P + K_n P^n} \quad (3) \quad q = q_m \frac{K_1 P + K_n P^n}{1 + K_1 P + K_n P^n} = q_1 + q_n \quad (4).$$

Модель (3) описывает многослойную адсорбцию кластеров из n молекул с m_n молекулами в 1 слое, модель (4) - однослойную адсорбцию ($n=m_n$). Модели применены для интерпретации изотерм адсорбции молекул CO₂ металл-органическими каркасами IRMOF-1 (рис.1), 6, 11 и MOF-177.

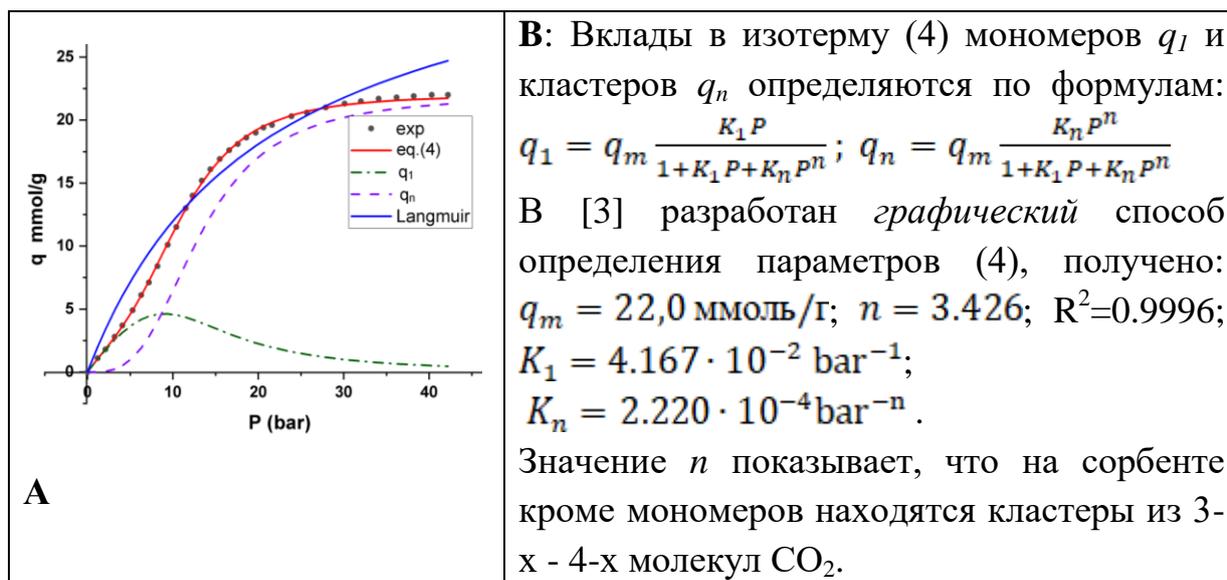


Рис. 1. Адсорбция CO₂ металл-органическим каркасом IRMOF-1. **А:** Изотермы адсорбции: точки - эксперимент [4]; линия eq(4) - теоретическая изотерма (4); штрих-пунктир q_1 - вклад в адсорбцию мономеров, пунктир q_n - вклад кластеров; линия Langmuir - изотерма Ленгмюра. **В:** Характеристики теоретической изотермы (4)

Показано, что мономеры и кластеры сорбата расположены в первом слое. Доказаны новые научные выводы: 1) информация о структуре сорбата может быть получена из изотермы адсорбции [1-3]; 2) «неленгмюровская» форма изотерм может соответствовать однослойной адсорбции [3]; 3) изотерма адсорбции может быть разложена на вклады в адсорбцию различных кластеров [1-3]; 4) при высоких давлениях в равновесии на поверхности сорбента находятся в основном кластеры, мономеры сорбата практически отсутствуют [3]; 5) один сорбционный центр может фиксировать несколько молекул сорбата [3].

Литература

1. Butyrskaya E. V., Zapryagaev S. A., Izmailova E. A. // Carbon. 2019. Т. 143. С. 276-287.
2. Butyrskaya E. V., Zapryagaev S. A. // Microporous and Mesoporous Materials. 2021. Т. 322. С. 111146.
3. Butyrskaya E. V. // Materials Today Communications. 2022. С. 104327.
4. Millward A. R., Yaghi O. M. // J. Am. Chem. Soc. 2005 127: 17998-17999.

УДК 543.544.33

**КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СЕЛЕКТИВНОСТИ КАПИЛЛЯРНЫХ
PLOT КОЛОНОК¹****Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н., Яковлева Е.Ю., Стысинская Е.О.**

*Институт Катализа СО РАН,
Россия 630090, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5
e-mail: vlad@catalysis.ru*

Были определены коэффициенты Абрахама для 9 PLOT колонок с пористым слоем сорбента различной природы: на основе дивинилбензол-стирольного сополимера (DVB/St, HP-PLOT/Q, Rt-S-BOND, RT-U-BOND, VIm30, VIm50), полидиметилсилопропина (колонки PTMSP и PTMSP/N₂O), органо-неорганического полимера на основе диоксида кремния VTEOS50. Рассмотренные сорбенты обладают примерно одинаковой способностью к дисперсионным и к π - π взаимодействиям. Диполь-дипольные взаимодействия выше других сорбентов проявляет RT-U и VIm 50. Наиболее активным акцептором протона выступает сорбент VIm 50 а донором VTEOS 50. Самая низкая полярность была найдена для фаз PTMSP и PTMSP/N₂O. Полученные данные позволяют ориентироваться в том, какие PLOT колонки следует использовать для разделения смесей соединений различных химических классов.

Abraham coefficients were determined for 9 PLOT columns with a porous layer of a various nature sorbents : based on divinylbenzene-styrene copolymer (DVB/St, HP-PLOT/Q, Rt-S-BOND, RT-U-BOND, VIm30, VIm50), polydimethylsilylpropyne (PTMSP and PTMSP/N₂O columns), organic-inorganic silica-based polymer VTEOS50. The considered sorbents have approximately the same ability for dispersion and π - π interactions. RT-U and VIm 50 exhibit dipole-dipole interactions higher than other sorbents. VIm 50 is the most active proton acceptor, while VTEOS 50 is the donor. The lowest polarity was found for the PTMSP and PTMSP/N₂O phases. The data obtained make possible to navigate which PLOT columns should be used to separate mixtures of different chemical classes.

Наиболее распространенный способ оценки полярности неподвижных фаз в газовой хроматографии предполагает использование системы Мак-Рейнольдса, который основан на сравнении индексов удерживания пяти веществ-маркеров. Данный способ в течение длительного времени применялся для характеристики неподвижных жидких фаз (НЖФ).

В настоящее время для оценки полярности НЖФ используют модель линейных отношений энергии сольватации (ЛОЭС), разработанную Абрахамом, которая основана на вкладах различных типов межмолекулярных взаимодействий с удерживаемыми соединениями. Эта

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4).

модель предполагает дифференцирование вкладов всех специфических межмолекулярных взаимодействий, таких как диполь-дипольные, водородная связь, где вещество играет роль как донора, так и акцептора протона, дисперсионные взаимодействия в также π - π и n - π взаимодействия, возникающие между аналитом и НЖФ в колонке в процессе сольватации. Сегодня почти все неподвижные жидкие фазы охарактеризованы с использованием данной модели.

Однако, к настоящему времени в рамках данной модели не были исследованы твердые неподвижные фазы (сорбенты), которые используют в открытых пористослойных капиллярных (PLOT) колонках.

В данной работе мы провели исследование капиллярных колонок с сорбентами различной химической природы: на основе дивинилбензол-стирольного сополимера (DVB/St, HP-PLOT/Q, Rt-S-BOND, RT-U-BOND, VIm30, VIm50), политриметилсилилпропина (колонки PTMSP и PTMSP/N₂O), органо-неорганического полимера на основе диоксида кремния VTEOS50. Таким образом были исследованы 9 PLOT колонок с пористым слоем сорбента различной природы.

Оказалось, что все рассмотренные сорбенты обладают примерно одинаковой способностью к дисперсионным взаимодействиям что обусловлено наличием в их составе метильных групп. Способность всех сорбентов к π - π , n - π взаимодействиям примерно одинакова. Неудивительно, что способность к диполь-дипольным взаимодействиям более других сорбентов проявляет RT-U-BOND, в состав которого входит этиленгликоль/диметакрилат, а также VIm50, в дивинил-стирольной матрице которого содержится обладающий значительным дипольным моментом имидазол. Что касается донорно-акцепторных свойств сорбентов, то наиболее активным донором протона выступает сорбент VIm50 за счет наличия в нем имидазола с неподеленными парами электронов на атомах азота, в то время как лучшим донором протона является органо-неорганический сорбент VTEOS50, на поверхности которого находятся силанольные группы Si-OH. Неподвижные фазы на основе PTMSP имеют аномально низкую хроматографическую полярность, что отличает их от остальных сорбентов, используемых в газоадсорбционной хроматографии.

Полученные данные позволяют целенаправленно подходить к выбору PLOT колонок для разделения смесей соединений различных химических классов.

УДК 543.544
ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОДИСПЕРСНЫХ ЦЕОЛИТОВ В
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ¹

Нестеренко П.Н.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3
e-mail: pnesterenko@phys.chem.msu.ru*

В последние годы отмечен растущий интерес к применению микропористых сорбентов, таких как металлоорганические каркасы (МОК) и координационные органические полимеры, в качестве неподвижных фаз в ВЭЖХ. А цеолиты, известные и хорошо изученные микропористые сорбенты, оказались незаслуженно забыты. Почему?

A growing interest for the application of microporous adsorbents, such metal organic frameworks (MOF) and covalent organic frameworks (COF), as stationary phases in HPLC was noted in the recent years. However, zeolites, well known and well-studied inorganic adsorbents, turned out to be undeservedly forgotten. Why it happens?

Одной из наиболее выраженных тенденций развития современной ВЭЖХ является получение новых микропористых сорбентов и их использование в качестве неподвижных фаз. Подавляющее большинство работ в этой области посвящено изучению хроматографических свойств металлоорганических каркасов (МОК) [1] и координационных органических сеток [2]. Вышеуказанные адсорбенты не отличаются высокой механической и гидrolитической стабильностью, поэтому остается непонятным весьма ограниченное использование в ВЭЖХ их неорганических аналогов - цеолитов, хотя цеолитные сорбенты достаточно широко используются в газо-адсорбционной хроматографии. Настоящее исследование посвящено рассмотрению свойств цеолитов, особенности их применения в ВЭЖХ, а также механизму удерживания и разделения органических соединений, включая режим кинетически селективной жидкостной хроматографии [4].

В докладе будут рассмотрены результаты по использованию цеолитов в ВЭЖХ, полученные в рамках проекта РФФИ.

Литература

1. Arrua R.D., Peristy A., Nesterenko P.N., Das A., D'Alessandro D.M., Hilder E.F. // *Analyst*. 2017. Vol. 142. No. 3. P. 517-524.
2. Qian H.L., Yang C.X., Wang W.L., Yang C., Yan X.P. // *J. Chromatogr. A* 2018. Vol. 1542. P.1-18.
3. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г. // *Успехи хроматографии*. М., Наука. 1972. С. 226-235.
4. Нестеренко П.Н. // *Лаборатория и производство*. 2022. № 1-2. С.92-100.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00584а

УДК 543.544

**ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ
ПОЛИМЕРОВ****Рудаков О.Б.¹, Селеменев В.Ф.², Рудаков Я.О.¹**¹ ВГТУ, Россия 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д.84² ВГУ, Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл. 1.e-mail: robi57@mail.ru

Рассмотрены возможности метода пиролитической масс-спектрометрии в идентификации полимеров и композитов на их основе, в определении теплофизических характеристик высокомолекулярных соединений, их молекулярно-массового распределения, в установлении строения структурных звеньев гомо- и гетерополимеров, в идентификации присадок, используемых в полимерных материалах, в контроле качества и безопасности изделий из полимеров.

The possibilities of the pyrolytic mass spectrometry method in the identification of polymers and composites based on them, in determining the thermophysical characteristics of high-molecular compounds, their molecular mass distribution, in establishing the structure of the structural units of homo- and heteropolymers, in identifying additives used in polymer materials, in quality control and safety of polymer products are considered.

Классическая пиролитическая газовая хроматография внесла существенный вклад в анализ синтетических полимеров, биополимеров, в их идентификацию и контроль качества [1]. Современное развитие пиролитической аппаратуры и совмещение ее с газовой хромато-масс-спектрометрией (Py-GC-MS) придало мощный импульс в исследовании полимерных материалов и композитов на качественно новом уровне [2].

Py-GC-MS решает следующие задачи: а) расшифровка химической структуры полимера и технологии производства (обратный инжиниринг), в частности, позволяет определить природу концевых групп, молекулярно-массовое распределение, последовательность структурных звеньев гетерополимеров, характеристики смеси или сополимера, стереорегулярность; б) качественный и количественный анализ добавок – антиоксиданты, стабилизаторы, пластификаторы, антистатика, антипомутнители, огнеупоры, порообразователи и др.; в) определение токсичности материалов – летучие органические соединения, фталаты; г) механизм и кинетика термической дегградации объекта, устойчивость к воздействию УФ-излучения.

Пирохроматограммы различных полимеров имеют индивидуальный профиль, создаются атласы термограмм, пирохроматограмм и масс-спектров продуктов пиролиза полимерных материалов [3]. Базы данных постоянно пополняются, на момент подготовки доклада базы содержали

термограммы более 1000 полимеров, более 2800 пирохроматограмм, более 5500 масс-спектров пиролизатов.

Современные комплексы Py-GC-MS работают в 6 основных режимах: а) анализ в режиме программирования температуры пиролиза (EGA-MS); б) одностадийный пиролиз (PY-GC/MS); в) термодесорбция (TD-GC/MS); г) двухстадийный анализ (TD и PY-GC/MS); д) многоступенчатый анализ с ГХ-разделением каждой термической зоны (Heart-Cut-GC/MS); и е) реакционный пиролиз (RxPy-GCMS).

Так, в режиме EGA-MS осуществляют быстрый анализ фталатов в ПВХ. Количественный анализ после термодесорбции фталатов реализуем в режиме TD-GC/MS. В этом же режиме можно одновременно определять добавки различного строения в синтетических каучуках: 1-октантиола, 1-октадеканола, Irganox 1076, октилдисульфида, 4-винил-1-циклогексена и др., контролировать качество эпоксидного клея, определять в нем наличие остаточного количества бисфенола А и его биглицидиловых эфиров, эфиров бисфенола С.

Весьма эффективным и информативным метод Py-GC-MS оказался при изучении древесно-композитных материалов [4] и даже при анализе неорганических вяжущих. В работе [5] показана возможность применения Py-GC-MS для определения химических добавок, вводимых при помолу цементного клинкера при производстве портландцемента или введенных в смесь цемента, песка и воды при производстве бетона. Этот метод применим для обнаружения гликолей, алканоламинов и интенсификаторов помола цемента на основе фенола, а также добавок на основе конденсата формальдегида нафталинсульфоната для бетонных смесей. Эффективность методологии применения Py-GC-MS может быть повышена за счет процесса дериватизации методом *in situ*, что может значительно увеличить извлекаемость добавок, которые обычно термически не десорбируются ни из цемента, ни из бетона. В целом, анализ состава цемента и бетона этим методом может быть намного менее трудоемким и более точным, чем стандартные методы анализа, применяемые в настоящее время.

Литература

1. Алексеева К.В. Пиролитическая газовая хроматография. М.: Химия, 1985. 256 с.
2. Пыцкий И.С. Кузнецова Е.С., Буряк А.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 1. С. 69-76.
3. Tsuge Snin, Ohtani Hajime, Watanabe Chuichi. Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers. Pyrograms, Termograms and MS of Pyrolizates. Elsevier. 2011. 390 p.
4. Han T., Young-Min Kim, Watanabe Chuichi and others // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. V.32. No 1. p. 345-352.
5. Чекнаворян А.А. // Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2013. № 2(29). с. 76-83.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации. Проект No 2021-2296-512-0001-060.

УДК 543.544
ОСОБЕННОСТИ ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ ЭЛЮЕНТОВ ДЛЯ
ВЭЖХ¹**Рудакова Л.В.¹, Рудаков О.Б.², Хорохордина Е.В.²**¹ ВГМУ, Россия, 394036, г. Воронеж, ул. Студенческая 10.² ВГТУ, Россия 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д.84e-mail: vodoley65@mail.ru

Рассмотрены особенности хроматографических, экстракционных и физико-химических характеристик водно-ацетонитрильных подвижных фаз для обращенно-фазовой и гидрофильной ВЭЖХ. Обсуждено влияние состава смесей ацетонитрил – вода на такие свойства как плотность, вязкость, коэффициент проницаемости, показатель преломления, оптическая плотность, температура кипения, температура расслоения на две жидкие фазы.

The features of the chromatographic, extraction, and physicochemical characteristics of water-acetonitrile mobile phases for reverse-phase and hydrophilic HPLC are considered. The effect of the composition of acetonitrile-water mixtures on such properties as density, viscosity, permeability coefficient, refractive index, optical density, boiling point, and separation temperature into two liquid phases is discussed.

Состав, свойства и структура подвижной фазы оказывает существенное влияние на динамику хроматографического процесса в условиях обращенно-фазовой (ОФ) и гидрофильной ВЭЖХ (HILIC). Основными элюентами в этих вариантах хроматографии являются смеси ацетонитрила и/или метанола с водой. Еще лет 30 назад ацетонитрил практически не упоминался в научных публикациях и считался одним из растворителей, применимых в органическом синтезе. Но с 1991 г. бурное развитие получила ОФ ВЭЖХ и наметилось развитие HILIC. Так, в базе Web of Science по публикациям в области аналитической химии сочетание ключевых слов acetonitrile, water, chromatography до 1990 г. встречалось не более 2 раз в год, затем их количество резко возросло и к 2015 г. достигло 700. Целый ряд уникальных свойств ацетонитрила (MeCN) привел к тому, что он стал практически незаменимым аналитическим растворителем и нашел самое широкое применение в оптических методах анализа, в ОФ ВЭЖХ, HILIC, капиллярном электрофорезе и различных методах подготовки проб [1-3]. MeCN обладает умеренной полярностью, проявляет превосходную сольбизирующую способность, его применение в составе элюентов, как правило, характеризуется четкими хроматографическими пиками сорбатов, он хорошо смешивается не только с водой, но и большим

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации. Проект No 2021-2296-512-0001-060.

количеством органических растворителей; его смеси с водой имеют, в отличие от смесей спиртов с водой, низкую вязкость; MeCN является слабым акцептором водородной связи; особо чистый MeCN имеет максимально низкое среди других растворителей значение порога прозрачности в УФ-спектре, с водой при низких температурах или в сочетании с высаливателями образует регулируемые составы двухфазных жидких систем [1-3], что используют в различных вариантах жидкостно-жидкостной экстракции, в комбинированном методе пробоподготовки QuEChERS. Сочетание двух уникальных растворителей – MeCN и воды, создает поистине универсальный бинарный аналитический растворитель, особенностям свойств которого посвящено большое количество исследований не только в области аналитической, но и физической химии. Отметим, что при изменении объемной или мольной доли MeCN в бинарной смеси с водой практически все изученные свойства изменяются неаддитивно. В работах [1,2] приведено количественное описание наблюдаемых отклонений ряда физико-химических свойств от аддитивных линейных функций. В работах [4-6] показано наличие микрогетерогенности в водно-ацетонитрильных смесях. В чистом MeCN каждая молекула взаимодействует с одной или двумя ближайшими соседями за счет антипараллельного диполь-дипольного взаимодействия. В смесях с водой фиксируются агрегаты, состоящие из большого количества (до 120) молекул ацетонитрила. При добавлении воды к MeCN образуются гетеромолекулярные ассоциаты с Н-связью между атомом водорода молекул воды и атомом азота цианидной группы. О составе таких агрегатов судят по квантово-химическим расчетам [5]. В работе [4] сделано заключение, что в области концентраций $x=0.1-0.9$ MeCN растворы микрогетерогенны, причем образование микрофаз MeCN происходит при $x \geq 0.1$, максимуму микрогетерогенности соответствует концентрация $x=0.4$.

Таким образом, подробное изучение природы водно-ацетонитрильных смесей необходимо для оптимизации хроматографических процессов и разработки современных моделей описания механизмов удерживания в ОФ ВЭЖХ и HPLC.

Литература

1. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рудакова Л. В., Подолина Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 4. С. 458-478.
2. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рудакова Л.В., Подолина Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 4. С. 418-433.
3. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Рудакова Л.В., Грошев Е.Н. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 3. С. 41-46
4. Абрамович А.И. Ланшина Л.В. // Журн. физич. химии. 2014. Т. 88. № 5. С. 815-821.
5. Монахова Ю.Б., Муштакова С.П., Колесникова С.С., Грибов Л.А. // Журн. аналитич. химии. 2011. Т. 66. № 1. С. 56-62.
6. Преображенский М.А., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Черепахина Р.Г. // Химия, физика и механика материалов. 2019. № 4(23). С. 71-92.

УДК 543.544.5:068.7

ОСОБЕННОСТИ ЗАВИСИМОСТИ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ АНАЛИТОВ В ОФ ВЭЖХ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА ЭЛЮЕНТА

Зенкевич И.Г., Деруиш А., Никитина Д.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетский просп., 26, Санкт-Петербург 198504, Россия
E-mail: izenkevich@yandex.ru*

Показано, что коэффициенты dRI/dC , характеризующие зависимость индексов удерживания в ОФ ВЭЖХ от содержания органического растворителя в составе элюента, коррелируют с гомологическими инкрементами факторов гидрофобности ($i_{\log P}$) и гомологическими инкрементами индексов удерживания (i_{RI}) аналитов.

The coefficient dRI/dC characterizes the dependence of retention indices (RI) on the content of organic solvent in an eluent. The correlation of these coefficients with homologous increments of hydrophobicity factors ($i_{\log P}$) and homologous increments of retention indices (i_{RI}) has been revealed and discussed.

Температурная зависимость (dRI/dT) является одной из важных особенностей газохроматографических индексов удерживания. В обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) известен ее аналог: зависимость индексов от содержания органического растворителя в составе элюента, dRI/dC . Значения таких коэффициентов варьируют от -6 до +5 ед. индекса на 1% изменения содержания органического растворителя (метанола) в составе элюента. Большинство факторов, влияющих на dRI/dT в ГХ известны, а характеристика закономерностей вариаций dRI/dC в ОФ ВЭЖХ является целью настоящей работы.

В качестве некоторого «стандартного» уровня корреляции переменных в ОФ ВЭЖХ целесообразно рассмотреть известную зависимость RI от факторов гидрофобности аналитов ($RI = a \log P + b$); ее график для 22 различных соединений приведен на Рис. 1 ($R = 0.942$). Однако, в отличие от самих RI, параметры dRI/dC не коррелируют со значениями $\log P$ (Рис. 2). Из других хроматографических переменных представляют интерес такие величины как гомологические инкременты факторов гидрофобности ($i_{\log P}$) и гомологические инкременты индексов удерживания (i_{RI}):

$$i_{\log P} = \log P - x \Delta \log P (\text{CH}_2) \quad (1)$$

$$i_{RI} \approx RI - 100x \quad (2)$$

где $x = \text{int}(M/14)$, M – молекулярное массовое число аналита, $\Delta \log P = 0.54 \pm 0.07$. Значения i_X – инварианты гомологических рядов, не зависящие от свойств конкретных гомологов.

Коэффициенты корреляции регрессий [$dRI/dC = a(i_{\log P}) + b$; 0.942] (Рис. 3) [$dRI/dC = a(i_{RI}) + b$; 0.934] (Рис. 4) близки к величине R для зависимости $RI = a \log P + b$ (Рис. 1).

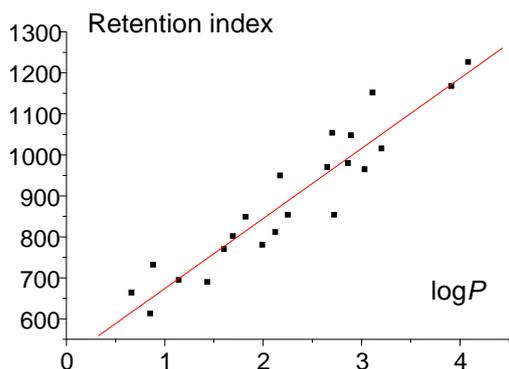


Рис. 1. Зависимость RI (элюент метанол - вода) от факторов гидрофобности ($\log P$); параметры линейной регрессии: $a = 171 \pm 14$, $b = 503 \pm 33$, $R = 0.942$, $S_0 = 59$.

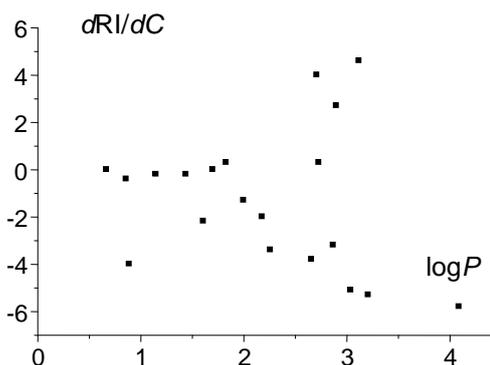


Рис. 2. Зависимость dRI/dC от факторов гидрофобности ($\log P$). Корреляция отсутствует.

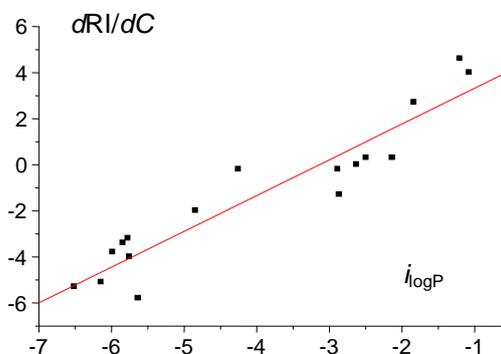


Рис. 3. Зависимость dRI/dC от гомологических инкрементов факторов гидрофобности ($i_{\log P}$): параметры уравнения линейной регрессии: $a = 1.55 \pm 0.14$, $b = 4.9 \pm 0.6$, $R = 0.942$, $S_0 = 1.1$.

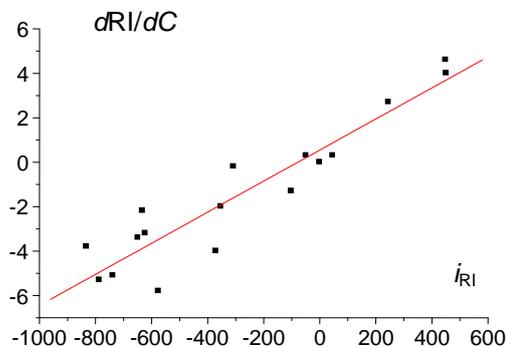


Рис. 4. Зависимость dRI/dC от гомологических инкрементов индексов удерживания (i_{RI}): параметры уравнения линейной регрессии: $a = (7.0 \pm 0.7) \times 10^{-3}$, $b = 0.5 \pm 0.3$, $R = 0.934$, $S_0 = 1.2$.

Все обсуждаемые корреляции предварительно были выявлены для выборок меньшего объема [1]. Таким образом, параметры зависимостей индексов удерживания в ОФ ВЭЖХ от содержания органического растворителя (метанола) в элюенте, dRI/dC , определяются не свойствами конкретных аналитов, а наличием определенных функциональных групп и особенностей структуры молекул. Обсуждаются причины усложнения зависимостей $RI = f(C)$ для элюентов, содержащих ацетонитрил.

Благодарность

Хроматографические данные с использованием метанола в качестве компонента элюента получены в Ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Литература

1. Зенкевич И.Г., Дерушии А. // Аналитика и контроль. 2022. Т. 26. № 1. С. 41-48.

УДК 547

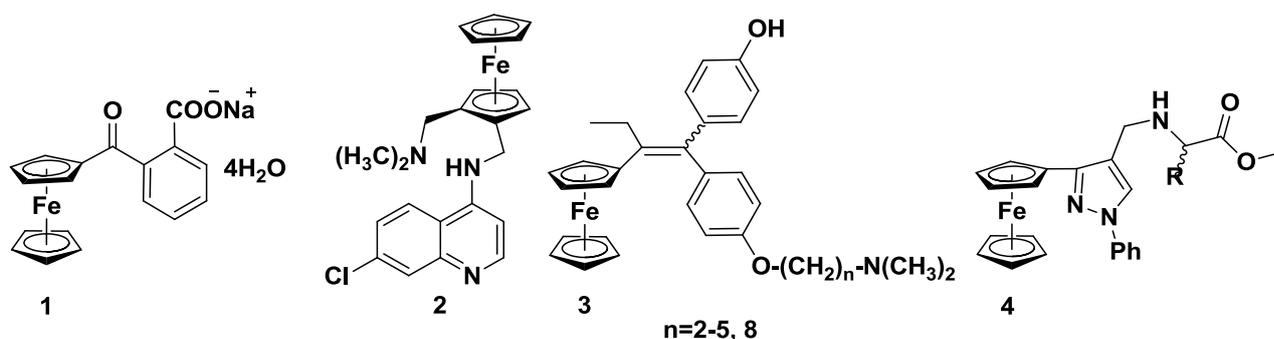
СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В БИОМЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ФЕРРОЦЕНА¹

Снегур Л.В.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
snegur@ineos.ac.ru*

Эра современной металлоорганической химии началась в 1951 году с открытия ферроцена. Можно ли было предугадать для простенькой молекулы $C_{10}H_{10}Fe$, случайно открытой 70 лет назад, столь великолепное будущее? Нобелевская премия по химии 1973 года за вклад в развитие химии так называемых сэндвичевых металлоорганических соединений; тогда же появление на фармацевтическом рынке отечественного препарата «Ферроцерон» (1) на основе ферроцена для лечения патологий, вызванных дефицитом железа; космос, когда катализаторы на основе ферроцена применялись в твердых ракетных топливах для регулирования процессов горения.

Экспоненциальный рост научных исследований в XXI веке в области металлоорганической химии обусловлен преимущественно фармацевтическими запросами. Лечение раковых заболеваний, новые вирусные заболевания, возвращение туберкулеза, преодоление химиорезистентности применяемых лекарств потребовали новых перспективных лекарственных препаратов.



Установлено, что ферроцен, будучи введен в любую молекулу, придаёт ей специфические свойства. А именно, повышает липофильность, способствуя проникновению через клеточные и ядерные мембраны, существенно снижает токсичность, придает идеальные электрохимические

¹ Исследование выполнено в рамках Государственного задания №075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

свойства, позволяя использование в качестве маркера, улучшает преодоление гематоэнцефалического барьера, повышает стабильность соединений в биологических средах. Более того, разнообразие химических превращений и коммерческая доступность делают металлоорганические соединения на основе ферроцена весьма востребованными и потенциально полезными и перспективными объектами исследований [1–3].

Ферроцерон (1), первый и пока единственный препарат, рекомендованный и применявшийся в клинической практике до середины 1990-х, а также находящиеся в стадии клинических исследований ферроценовые аналоги противомаларийного препарата хлорохин (2) и тамоксифена (3), широко используемого для лечения рака груди, являются лидерами фармакологических исследований [1–3]. Вместе с тем, ежегодно синтезируются и исследуются сотни новых ферроценосодержащих соединений.

Для разделения рацемических смесей металлоорганических соединений на энантиомеры обычно используют метод ВЭЖХ [4]. Метод электрофореза был также успешно применен нами для энантиоразделения [5]. В качестве селекторов для разделения ферроценосодержащих энантиомеров используют циклодекстрины, антибиотики, модифицированные сахара [6]. Известно, что к энантиомерной чистоте лекарственных форм предъявляются жесткие требования, которые зафиксированы в государственных фармакопеях большинства стран мира. Этим продиктована необходимость изучения биологических эффектов индивидуальных стереоизомеров.

Объектами для ферроцен-модификации наряду с простыми молекулами, преимущественно гетероциклами (4) [4,6], всё чаще становятся полициклические многофункциональные комплексы природного происхождения. К примеру, в недавнем исследовании доказана перспективность поиска противовирусных свойств среди производных бетулина (содержится в коре березы и добывается экстракцией из бересты; используется в качестве биологически активной добавки), содержащих фрагмент ферроцена [7].

Важно, что биологические исследования основаны на многообразных современных подходах, включающих оценку механизмов апоптоза (программированной гибели клеток) при изучении антипролиферативных эффектов, способность проникновения через гематоэнцефалический барьер, деполяризацию мембран, ингибирование топоизомеразной активности [1–3].

Молекулярный докинг и DFT расчеты применяются для оценки энергий взаимодействия с молекулами-мишенями [8]. С помощью расчетов показана потенциальная антикоронавирусная активность ферроцен-модифицированных соединений [9].

Многообразные и активные исследования в области биометаллоорганической химии настраивают на определенный оптимизм, несмотря на состояние современной российской фармотрасли [10].

1. J. Xiao, Z. Sun, F. Kong, F. Gao. Current scenario of ferrocene-containing hybrids for antimalarial activity. *Eur J. Med. Chem.* **2020**, *185*, 111791.
2. R. Wang, H. Chen, W. Yan, M. Zheng, T. Zhang, Y. Zhang. Ferrocene-containing hybrids as potential anticancer agents: Current developments, mechanisms of action and structure-activity relationships. *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, *190*, 112109.
3. B. Sharma, V. Kumar. **Has ferrocene really delivered its role in accentuating the bioactivity of organic scaffolds?** *J. Med. Chem.* **2021**, *64*, 16865-16921.
4. L.V. Snegur, A.N. Rodionov, L.A. Ostrovskaya, M.M. Ilyin, A.A. Simenel. Ferrocene-modified imidazoles: One-pot oxalyl chloride-assisted synthesis, HPLC enantiomeric resolution, and *in vivo* antitumor effects. *Appl. Organometal. Chem.* **2022**, *36(6)*, e6681.
5. L.V. Snegur, Y.A. Borisov, Y.V. Ermolenko, V.N. Safronova, S.S. Kiselev, K.A. Kochetkov, A.A. Simenel. *Electrophoresis* **2020**, *41*, 1969-1979.
6. A.N. Rodionov, L.V. Snegur, Y.V. Dobryakova, M.M. Ilyin, V.A. Markevich, A.A. Simenel. Administration of ferrocene-modified amino acids induces changes in synaptic transmission in the CA1 area of the hippocampus. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34(3)*, e5276.
7. A.Ç. Karagöz, M. Leidenberger, F. Hahn, F. Hamoel, O. Friedrich, M. Marschall, B. Kappes, S.B. Tsogoeva. Synthesis of new betulinic acid/betulin-derived dimers and hybrids with potent antimalarial and antiviral activities. *Bioorg. Med. Chem.* **2019**, *27*, 110-115.
8. A.N. Rodionov, A.A. Korlyukov, A.A. Simenel. Synthesis, structure of 5,7-dimethyl-3-ferrocenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazolo-[1,2-a]-pyrazol-4-ium tetrafluoroborate. DFTB calculations of interaction with DNA. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1251*, 132070.
9. G. Abbas, A. Irfan, I. Ahmed, F. K. Al-Zeidaneen, S. Muthu, O. Fuhr, R. Thomas. Synthesis and investigation of anti-COVID19 ability of ferrocene Schiff base derivatives by quantum chemical and molecular docking. *J. Mol. Struct.*, **2022**, *1253*, 132242.
10. К.В. Балакин, А.А. Айгинин, А.А. Иващенко. Российская фармацевтическая отрасль в горизонте 2030. Аналитический обзор. Биофармацевтический кластер «Северный». Долгопрудный 2021. <http://pharmcluster.ru/images/2020-news/RosFarm>.

УДК 543.07

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ С
ВОЗМОЖНОСТЬЮ ДОЗИРОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ПРОБ****Платонов И.А.¹, Платонов В.И., Балашова А.И., Афонин Н.А.,
Балашов А.О.**

*федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», 443086, Приволжский федеральный округ, Самарская область, г. Самара, Московское шоссе, д. 34
e-mail: balashova.ai@mail.ru, pia@ssau.ru*

Аннотация Представлены результаты разработанной конструкции микрофлюидного клапана, принцип его работы, определены мертвый объем, объем петли разработанного дозирующего устройства для газовой хроматографии на основе изготовленного клапана. Определено, что устройство позволяет варьировать в широком диапазоне объем вводимой пробы от времени ввода.

Abstract The paper presents the results of the developed design of a microfluidic valve, describes the principle of its operation, determines the dead volume, the volume of the loop of the developed dosing device for gas chromatography based on the manufactured valve. It was determined that the device allows you to vary the volume of the injected sample in a wide range.

Хроматография является одним из самых распространенных средств анализа. Одной из важных задач ее развития являются снижение стоимости и миниатюризация приборов, для этого в хроматографы внедряются микрофлюидные аналитические системы, главное свойство которых миниатюризация. Важным элементом таких систем являются дозирующие устройства, принцип изготовления которых основан на использовании микроэлектромеханических систем (МЭМС). Одним из основных элементов МЭМС-дозаторов являются микроклапаны, которые составляют основу многих различных микрофлюидных систем.

Микроклапаны позволяют контролировать поток подвижной фазы в микроканале путем изменения заданного значения макроскопического параметра, и приводиться в действие механически, пневматически, электрокинетически, путем изменения фазы или путем применения внешней силы [1-5].

Целью работы являлась разработка конструкции микрофлюидного дозатора, исследование его газодинамических свойств и определение его основных метрологических характеристик.

Эксперимент проводился на газовом микрохроматографе «ПИА», разработанного и изготовленного в Самарском университете. В качестве газохроматографической колонки использовалась

микрохроматографическая колонка на плоскости сечения 1×1 мм и длиной канала 1 метр с адсорбентом –карбопак б. Детектор – термохимический проволочного типа. Объем петли дозатора – 250 мкл.

Был выбран следующий режим газохроматографического анализа: температура термостата колонки 60°С, газ носитель – воздух под давлением 200 кПа, в качестве разделяемой газовой смеси был взят 2,5% пропан в гелии.

Метрологические характеристики микрохроматографа оценивали в соответствии с ГОСТ Р 8.729-2010. За время испытаний отклонение от средней величины площадей пиков не превысило 0,1%. Определены уровень флуктуационных шумов, дрейф нулевого сигнала, предел детектирования. Построены градуировочные графики для разных количеств вводимой пробы.

В работе представлены результаты разработанной конструкции микрофлюидного клапана, в качестве мембраны был выбран полидиметилсилоксан, мертвый объем спроектированного устройства составил 3,2 мкл., объем петли разработанного дозирующего устройства для газовой хроматографии на основе изготовленного клапана - 250 мкл. Устройство позволяет варьировать объем вводимой пробы в зависимости от времени ввода пробы в колонку до достижения времени ввода, равного 2,7 с.

Литература

1. *Pemle, C.M., Towe B.C.* A miniature shape memory alloy pinch valve [Текст] // *Sense actuate* – 1999. – № 77. – P. 145-148.
2. *Pilarski, P.M. Adamia S., Backhouse C.J* An adaptable microvalving system for on-chip polymerase chain reactions [Текст] // *J. Immunol. Methrology.* – 2005. – № 305. – P. 48-58.
3. *Lee, D.E., Soper, S., Wang W.J.* Design and fabrication of an electrochemically actuated microvalve [Текст] // *Microsyst. Technol.* – 2008. – № 14. – P. 1751-1756.
4. *Yang, B.Z. Lin, Q. A.* Latchable microvalve using phase change of paraffin wax [Текст] // *Sens. Actuat.* – 2007. – № 134. – P. 194-200.
5. *Cho, H. Kim, H.Y., Kang, J.Y., Kim, T.S.* How the capillary burst microvalve works [Текст] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – № 306. – P. 379-385.

**УДК 543.08, 543.54; ВАК 02.00.02, 01.04.01
СБОР И ОБРАБОТКА ДАННЫХ В ХРОМАТОГРАФИИ****Каламбет Ю.А.¹, Козьмин Ю.П.²**¹ ООО Амперсенд, Россия 117437, А/Я 14² ИБХ РАН, Россия 117437, г. Москва, улица Миклухо-Маклая, дом 16/10;
e-mail: kalambet@ampersand.ru

Обсуждаются детали реализации сбора и обработки хроматографических данных. Особое внимание уделяется методам сглаживания шума, вычисления отношения сигнал/шум, надежным способам оценки параметров пиков в случае узких пиков.

Details of data processing in chromatography chemistry are discussed. Special attention is paid to methods of data smoothing, signal-to-noise calculation, robust methods of peak parameters evaluation in the case of very narrow peaks.

В докладе обсуждаются способы решения некоторых типовых проблем обработки хроматографических данных, разработанные сотрудниками ООО «Амперсенд» за 34 года существования фирмы:

- ✓ С какой скоростью собирать данные [1]?
- ✓ Что такое сырые данные и можно ли их потреблять сырыми [1]?
- ✓ Как оценивать отношение сигнал/шум? Фармакопейное определение шума: смещённая и несостоятельная оценка [1].
- ✓ Фильтровать или не фильтровать? Явные и неявные фильтры. Существует ли оптимальный фильтр и, если существует, как он выглядит? Какова плата за оптимальность [2–5]?
- ✓ Как обрабатывать данные в случае очень узких пиков [6]?
- ✓ Что делать, если пики перекрываются в случае одномерных и многомерных измерений? Как оценить гомогенность пика [7–9]?
- ✓ Как вычислить форму хроматографического пика [10]?
- ✓ Как правильно реализовать вычисления в методе внутреннего стандарта [11–14]?

Литература

1. Kalambet Y.A. Data acquisition and integration // Gas Chromatography. Second Ed / ed. Poole K.F. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2021. P. 505–524.
2. Каламбет Ю.А., Козьмин Ю.П., Самохин А.С. Фильтрация шумов. Сравнительный анализ методов // Аналитика. 2017. № 5. P. 88–101.
3. Каламбет Ю.А., Мальцев С.А., Козьмин Ю.П. Фильтрация шумов: окончательное решение проблемы // Аналитика. 2011. Vol. 1, № 1. P. 50–55.
4. Каламбет Ю.А., Михайлова К.В. Оценка величины шума и ее

- использование при обработке хроматографического сигнала // Лабораторный журнал. 2002. Vol. 1, № 1. P. 32–35.
5. Каламбет Ю.А. Оптимизация параметров линейного сглаживания хроматографических пиков // Научное приборостроение. 2019. Vol. 29, № 3. P. 51–62.
6. Kalambet Y.A., Kozmin Y.P., Samokhin A. Comparison of integration rules in the case of very narrow chromatographic peaks // Chemom. Intell. Lab. Syst. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 179, № May. P. 22–30.
7. Kalambet Y.A., Kozmin Y.P., Perelroyzen M.P. Computer spectrochromatography. Principles and practice of multi-channel chromatographic data processing // J. Chromatogr. A. 1991. Vol. 542, № C.
8. Каламбет Ю.А., Козьмин Ю.П., Мальцев С.А. КАК ПОЛУЧИТЬ ПРАВИЛЬНЫЙ СПЕКТР ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПИКА // Партнеры и конкуренты. 2005. № 4. P. 27–30.
9. Самохин А.С., Гусев А.Е., Каламбет Ю.А. Математический подход к устранению искажений масс-спектров, зарегистрированных на склонах хроматографических пиков // Аналитика и контроль. 2017. Vol. 21, № 2. P. 144–152.
10. Kalambet Y.A. et al. Reconstruction of chromatographic peaks using the exponentially modified Gaussian function // J. Chemom. 2011. Vol. 25, № 7.
11. Каламбет Ю.А., Козьмин Ю.П. Калибровка методом Внутреннего Стандарта при нелинейных калибровочных зависимостях // РУКОВОДСТВО ПО СОВРЕМЕННОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ / ed. Ларионов О.Г. Москва: Научный Совет Российской Академии Наук по хроматографии, 1994. P. 180–184.
12. Каламбет Ю.А. Метод Внутреннего Стандарта - идея и воплощение // Партнеры и конкуренты. 2004. № 4. P. 32–36.
13. Каламбет Ю.А. Мифы Внутреннего Стандарта // Аналитика. 2012. № 2. P. 20–26.
14. Kalambet Y., Kozmin Y. Internal standard arithmetic implemented as relative concentration/relative calibration // J. Chemom. 2019. Vol. 33, № 6. P. 1–10.

УДК 543.054

**ПОЛИМЕРЫ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ –
СЕЛЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ****Зяблов А.Н.¹, Ву Хоанг Иен^{1,2}**¹ ВГУ, Россия 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д.1;² Пищевой Промышленный Университет Хошимина,

Вьетнам 72009, г. Хошимин, Ле Чонг Тан, 140

e-mail: alex-n-z@yandex.ru

Полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) широко применяются в различных аналитических методах, таких как твердофазная экстракция, хроматография, сенсорика и др. Особенностью этих материалов является высокая избирательность к тем молекулам, которые использовали в качестве шаблона при синтезе ПМО. Модификация электродов сенсоров такими полимерами делает эти устройства перспективными для обнаружения и количественного определения веществ в многокомпонентных смесях. За последние 15 лет накоплен обширный материал по получению ПМО-сенсоров с отпечатками: аминокислот, карбоновых кислот, антибиотиков, синтетических красителей и др. А также разработаны методики определения этих веществ в лекарственных препаратах, пищевых продуктах, технологических растворах.

Molecular imprinting polymers (MIP) are widely used in various analytical methods, such as solid-phase extraction, chromatography, chemical sensors, etc. Characteristics of these materials are their high selectivity to those molecules that were used as a template for the synthesis of MIP. Modification of sensor electrodes with such polymers makes a promising potential to detect and determine substances in multicomponent mixtures. Over the past 15 years, extensive material has been accumulated on obtaining MIP sensors with fingerprints: amino acids, carboxylic acids, antibiotics, synthetic dyes, etc. Methods for the determination of these substances in medicines, food products and technological solutions have also been developed.

Одними из перспективных сорбентов являются полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) или молекулярно-импринтированные полимеры (МИП). Это новое поколение сорбентов, способных «распознавать» в многокомпонентных смесях те молекулы, которые использовались в качестве шаблона (темплата) при их синтезе.

Аналитическое применение молекулярно-импринтированных полимеров обусловлено тем, что они по аффинности и селективности сопоставимы с антителами [1, 2]. Благодаря чему они находят применение в хроматографии. В частности, МИП-хроматография адекватна аффинной хроматографии при разделении стерео-изомеров [2, 3], кроме того, МИП-сорбенты используют для разделения соединений, содержащих несколько хиральных центров [4]. За последние годы опубликовано большое

количество работ как в России, так и в мире, посвященных получению и исследованию свойств этих полимеров.

Следует отметить, что полимеры с молекулярными отпечатками актуальны не только для разделения и концентрирования веществ, но и в качестве селективных материалов сенсоров, что позволяет проводить количественное определение веществ в газовой и жидкой фазах [5-7]. Тем не менее выбор оптимальных молекулярно-импринтированных полимеров для использования в качестве селективных материалов – нетривиальная задача, которая должна специально решаться в каждом конкретном случае [8].

В работе в качестве основы при синтезе ПМО использовали сополимер диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида. Поскольку термоимидизацию проводили непосредственно на поверхности электродов сенсоров с удалением темплата без разрушения полимера, то в этом случае полученные отпечатки, полости, поры не подвержены деформации и комплементарны молекулам шаблона.

В качестве шаблонов использовали: аминокислоты, антибиотики, карбоновые кислоты, синтетические красители, консерванты, подсластители и др. Экспериментально установлены метрологические характеристики сенсоров. Проведено сравнение результатов определения веществ ПМО-сенсорами и другими референтными методами и показано, что результаты хорошо согласуются, разность определения не превышает 10%. А также разработанные ПМО-сенсоры апробированы при анализе реальных объектов.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что после удаления шаблона в полимере остаются молекулярные отпечатки – полости, которые комплементарны по размеру, форме и расположению функциональных групп шаблона. Это делает ПМО-сенсоры высокоизбирательными по отношению к целевым молекулам. Также следует отметить, что благодаря высокой химической и механической прочности исследованных полимеров ПМО-сенсоры способны работать без снижения чувствительности более 30 циклов.

Литература

1. *Yano K., Takeshi Nakagiri, Takeuchi T., Matsui J., Ikebukuro K., Karube I.* Stereoselective recognition of dipeptide derivatives in molecularly imprinted polymers which incorporate an L-valine derivative as a novel functional monomer // *Analytica Chimica Acta*. 1997. Vol. 357. P. 91–98.
2. *Зяблов А.Н.* дисс... док. хим. наук. – Воронеж: ВГУ, 2014. 371 с.
3. *Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.* Молекулярно-импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе // *Успехи биологической химии*. 2006. Т. 46. С. 149–192.
4. *Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Михайлик Ю.В., Клокова Е.В.* Влияние соотношения функциональный мономер-темплат в предполимеризационной смеси на сорбционные

свойства полимеров с молекулярными отпечатками органических соединений // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2006. Т. 47, № 3. С.210–217.

5. *Зяблов А.Н.* Полимеры с молекулярными отпечатками – новый класс сорбентов // Наследие М.С. Цвета в трудах Воронежских химиков. – Воронеж : Научная книга, 2021. Т.2. С. 290–301.

6. *Зяблов А.Н., Говорухин С.И., Дуванова О.В., Селеменов В.Ф., Нгуен А.Т.* Проточно-инжекционное определение валина пьезокварцевым сенсором, модифицированным полимером с молекулярными отпечатками // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 4. С. 438-441.

7. *Зяблов А.Н., Моничева Т.С., Селеменов В.Ф.* Детектирование аминокислот в препарате "ВСАА" пьезокварцевыми сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 406-409.

8. *Yu Cong, Mosbach Klaus.* Influence of mobile phase composition and cross-linking density on the enantiomeric recognition properties of molecularly imprinted polymers // Journal of Chromatography A. 2000. Vol. 888, № 1 – 2. P 63–72.

УДК 544.543

МЕХАНИЗМ ХИРАЛЬНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ АДСОРБЕНТОВ С СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИРАЛЬНОСТЬЮ**Гуськов В.Ю.**

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет,
450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32
e-mail: guscov@mail.ru*

В работе описан механизм хирального распознавания поверхностью с супрамолекулярной хиральностью при адсорбции энантиомеров. Определены условия протекания данного процесса, а также нижняя и верхняя граница возможного хирального распознавания. Показаны возможности применения таких адсорбентов в хроматографии.

In this work the mechanism of chiral recognition by the surface with supramolecular chirality during the enantiomers adsorption was described. The conditions of such process were determined, as well as chiral recognition lower and upper limits. The possibilities of application of these adsorbents in chromatography were shown.

Проблема распознавания энантиомеров в условиях адсорбции и хроматографии остаётся актуальной по причине недостаточно высокой энантиоселективности, особенно при высоких концентрациях разделяемых веществ. При этом потенциал классических хиральных селекторов с молекулярной хиральностью практически исчерпан. Поэтому важен поиск энантиоселективных адсорбентов, основанных на новых принципах хирального распознавания. В качестве таковых представляют интерес энантиоморфные кристаллы, а также их двумерные аналоги. Такие надмолекулярные структуры могут не обладать хиральностью на уровне отдельных молекул, но характеризуются наличием супрамолекулярной хиральности. Однако распознавание и разделение энантиомеров на таких поверхностях практически не изучено.

Анализ изотерм адсорбции энантиомеров на адсорбентах на основе 2D- и 3D-энантиоморфных кристаллов, а также результатов MD-моделирования позволил установить, что распознавание оптических изомеров происходит в нелинейной области изотермы. Установлено, что для проявления энантиоселективности адсорбированные молекулы должны терять 3 поступательные степени свободы, то есть, адсорбция должна быть локализованной. Также, концентрация молекул адсорбата на поверхности кристаллов должна быть достаточной для латеральных взаимодействий адсорбат-адсорбат и формирования упорядоченного слоя молекул энантиомера. При формировании второго слоя адсорбата

энантиоселективность исчезает, так как второй и последующие слои взаимодействуют уже не с поверхностью энантиоморфного кристалла, а со слоем адсорбата. В случае начала формирования второго слоя до завершения формирования первого (изотермы III типа по БЭТ) наблюдается меньшая энантиоселективность, вплоть до полного её исчезновения.

Было обнаружено, что в зависимости от вида энантиоморфного кристалла область хирального распознавания также различается. Так, для кристаллов, относящихся к 11 видам энантиоморфных пар, более характерно распознавание в условиях более низких заполнений. Также обнаружено, что для таких кристаллов в некоторых случаях может наблюдаться отсутствие заметной адсорбции одного из энантиомеров, что позволяет создавать технологии адсорбционного выделения оптических изомеров.

Трансфер хиральности от поверхности в процессах разделения происходит не к отдельной молекуле адсорбата, а к объекту того же уровня иерархии – слою локализовано адсорбированных молекул. По этой причине разделение энантиомеров на таких адсорбентах возможно только при высокой степени заполнения поверхности. Нижняя граница способности к хиральному распознаванию находится в точке начала отклонения изотермы адсорбции от линейной; верхняя граница лежит при $\theta \approx 2$. Нижняя граница может лежать выше при наличии конкурентной адсорбции.

Разработанные адсорбенты были применены для разделения оптических изомеров в условиях как газовой, так и жидкостной хроматографии. Показано, что в жидкостной хроматографии разделения сопровождаются меньшим размыванием и большей энантиоселективностью по причине большей стабильности адсорбционного слоя. В условиях нф-ВЭЖХ успешно проведён анализ энантиомерного состава ряда продуктов тонкого органического синтеза, а также проведены полупрепаративные выделения оптически чистых веществ с последующим их анализом методами поляриметрии и ВЭЖХ-МС.¹

¹ Работа выполнена за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10079)

УДК 544

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И АМИНОКИСЛОТ ВОЛОКНАМИ ФИБАН¹**Воронюк И.В., Елисеева Т.В.**

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1
e-mail: i.voronyuk@yandex.ru*

Изучены равновесные и кинетические характеристики сорбции представителей гидроксibenзальдегидов и ароматических аминокислот из водных растворов анионообменными волокнами марки ФИБАН различной основности. Установлено, что для волокна ФИБАН А-1 в ОН-форме возможен ионообменный механизм закрепления сорбтивов за счет их перезарядки в матрице сорбента. Низкоосновные анионообменники способны только к необменному закреплению молекул индолиламинопропионовой кислоты и гидроксibenзальдегидов за счет физической адсорбции и хемосорбции.

The equilibrium and kinetic characteristics of the sorption of representatives of hydroxybenzaldehydes and aromatic amino acids from aqueous solutions by the anion-exchange fibers FIBAN of various basicity have been studied. It has been found that an ion-exchange mechanism of sorbates fixing is possible for FIBAN A-1 fiber in OH-form due to their recharge in the sorbent matrix. Low-base anion-exchangers are capable of non-exchange fixation of indolylaminopropionic acid and hydroxybenzaldehydes molecules by physical adsorption and by chemisorption.

Одним из способов извлечения физиологически активных веществ из жидких сред является сорбционный. Большое число научных исследований направлено на применение гранульных анионообменников в качестве сорбентов таких классов ароматических соединений как альдегиды и аминокислоты. При этом в процессах извлечения крупных органических молекул негативное влияние на сорбционную емкость ионообменников оказывают стерические затруднения и внутридиффузионные ограничения при поглощении сорбтива. Для снижения воздействия этих факторов на процесс сорбционного извлечения можно использовать волокнистые анионообменные материалы, имеющие высокую пространственную доступность функциональных групп для взаимодействия с органическими соединениями. Целью настоящего исследования было установление возможности применения волокнистых анионообменников различной основности для извлечения некоторых важных физиологически активных веществ ароматического характера.

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01480, <https://rscf.ru/project/22-29-01480/>

В качестве объектов исследования выбраны представители гидроксibenзальдегидов (пара-гидроксibenзальдегид, 4-гидрокси-3-метоксibenзальдегид), а также представитель ароматических аминокислот – индолиаминопропионовая кислота (триптофан). В качестве волокнистых материалов выбраны волокна марки ФИБАН (ИФОХ НАН Беларуси, Беларусь) в ОН-форме с разной основностью: сорбент с низкоосновными аминогруппами – АК-22 и с высокоосновным четвертичным аммониевым основанием – А-1. Равновесие и кинетику сорбционного процесса исследовали в статических условиях при соотношении массы сорбента к массе раствора 1 : 400 и скорости перемешивания 250 об/мин. Концентрацию сорбтива в растворе определяли спектрофотометрически.

Отмечено, что наряду с гранульными низко- и высокоосновными анионообменниками исследуемые волокна ФИБАН также имеют высокую способность к извлечению гидроксibenзальдегидов и аминокислот из водных растворов. При этом сорбент ФИБАН А-1 обладает большей сорбционной способностью к извлечению исследуемого в работе ряда сорбтивов по сравнению с низкоосновным сорбентом. Данный факт, возможно, связан с тем, что входящие в структуру данного волокна амины высокой основности способны к индуцированию процесса перезарядки молекул гидроксibenзальдегидов и аминокислот, что приводит к их ионообменному закреплению в матрице сорбента. При этом в сорбенте с функциональными аминогруппами низкой основности для индолиаминопропионовой кислоты поглощение возможно только по необменному механизму за счет межмолекулярных взаимодействий сорбент – сорбат, для гидроксibenзальдегидов характерен еще и хемосорбционный механизм.

В ходе исследования равновесия в системе анионообменное волокно – раствор сорбтива методом переменных концентраций выявлен полимолекулярный характер поглощения гидроксibenзальдегидов и мономолекулярный для аминокислоты. Отмечено, что начальные участки полученных кривых сорбции альдегидов хорошо описываются уравнением адсорбции типа Ленгмюра. При оценке особенностей кинетики процесса поглощения альдегидов и аминокислот отмечены высокие скорости достижения равновесного состояния в изучаемых сорбционных системах, что является одним из преимуществ волокон.

Установлен ряд особенностей при поглощении исследуемых органических веществ анионообменными материалами. Можно говорить о том, что геометрическая форма волокнистых материалов является преимуществом относительно гранульных и увеличивает скорость сорбционного процесса. При этом определяющим фактором в способности к извлечению органических соединений из жидких сред является природа функциональных групп и их способность к взаимодействию с реакционноспособными группами сорбтивов.

УДК 541.183.12:547.466:621.359.7

**ЯВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ОТРАВЛЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ
МЕМБРАН ПРИ РАБОТЕ С РАСТВОРАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ
АМИНОКИСЛОТ¹****Елисеева Т.В., Харина А.Ю., Чарушина О.Е.,
Чухлебова О.Е., Попова Е.И.**

*Воронежский государственный университет, Россия 394018, г. Воронеж,
Университетская пл., д.1
e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru*

Исследование направлено на оценку и анализ изменений характеристик гетерогенных ионообменных мембран при контакте с растворами ароматических аминокислот в процессах их извлечения и деминерализации методом электродиализа. Обсуждаются особенности органического отравления мембран, зависящие от бокового радикала аминокислоты.

The study focuses on the estimation and analysis of deviations in heterogeneous ion-exchange membranes characteristics in electro dialysis of aromatic amino acid containing solutions. The features of organic fouling depending on the influence of amino acid side chain are discussed.

Электродиализ (ЭД) – это метод разделения компонентов жидких сред, имеющий очевидные экологические и экономические преимущества при решении задачи обессоливания растворов аминокислот. Однако использование технологии электродиализа для этой цели может быть затруднено из-за возникновения явления органического отравления ионообменных мембран, особенно анионообменных [1]. Органическое отравление (organic fouling) приводит к увеличению электрического сопротивления мембран, изменению свойств поверхности, блокированию части ионогенных групп [2].

Данное исследование направлено на оценку и анализ изменений характеристик коммерческих гетерогенных ионообменных мембран, имеющих матрицу на основе стирола и дивинилбензола, при электродиализной деминерализации растворов, содержащих ароматическую аминокислоту.

Эксперименты проводились в лабораторном электродиализаторе в гальваностатическом режиме с гетерогенными мембранами МК-40 и МА-41(ООО ОХК «Щекиноазот»). В ходе пропускания раствора аминокислота-хлорид натрия (концентрация компонентов составляла 0.02-0.01 М) фиксировалось изменение падения напряжения на мембране от времени, которое рассматривалось как одно из подтверждений явления отравления.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-29-01480

Часть экспериментов проводили в режиме циркуляции подаваемого раствора.

После достаточно длительного контакта с ароматической аминокислотой в электромембранной системе свойства катионо- и анионообменной мембран изменялись: увеличивалось падение напряжения, снижалась их электропроводность, изменялась структура поверхности. Полученные результаты сравнивали с характеристиками мембран в формах минеральных ионов, а также в аминокислотной форме после сорбции аминокислоты в статических условиях.

Установлено наличие отравления анионообменных мембран, контактирующих с фенилаланином, при электродиализе в области допредельного и предельного токов, однако, показана возможность восстановления свойств объема и поверхности мембраны при использовании электродиализа в интенсивном токовом режиме при плотности тока, превышающей предельную в 2-3 раза (область действия эффекта облегченного транспорта). Полученные результаты позволяют говорить об обратимом органическом отравлении анионообменного материала в растворе фенилаланина.

Другая ароматическая аминокислота, такая как тирозин, имеющая фенольную боковую группу, может приводить в определенных условиях к явлению более сложно устранимого отравления для высокоосновной анионообменной мембраны. Рассмотрены особенности взаимодействий в системе. Для исследованных растворов ароматических аминокислот значительное влияние на свойства поверхности контактирующих с ними ионообменных материалов оказывают стеклинг-взаимодействия фрагментов матрицы и бокового радикала аминокислот.

Органическое отравление (изменение свойств объема и поверхности материала) не означает полной деградации мембраны, оно может приводить и к появлению новых (иногда полезных) свойств. В других случаях мембрана может характеризоваться меньшей емкостью и меньшей электропроводностью, однако, в последующих экспериментах быть достаточно эффективной в определенных процессах очистки и разделения компонентов.

Рассмотрены изменения структурных характеристик гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 в процессе органического отравления в растворах ароматических аминокислот с разной боковой группой методом ИК-спектроскопии, сделана оценка морфологии их поверхности методом атомно-силовой микроскопии.

Литература

1. Bukhovets A.E., Eliseeva T.V., Oren Y. // J. Membr. Sci. 2010. Vol.364. No.1-2. P.339-343.
2. Апель П.Ю., Велizarов С., Волков А.В. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т.12. №2. С.81-106.

УДК 544.72

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ ВЕЩЕСТВ ИОНООБМЕННИКАМИ

Хохлова О.Н., Лисицына С.А.

*Воронежский государственный университет, Россия 394018,
г. Воронеж, Университетская площадь, 1
e-mail: okxox@yandex.ru*

Рассмотрен вопрос выбора стандартного и отсчетного состояния при термодинамическом описании необменной сорбции веществ ионообменниками, основанном на представлении о стехиометричности взаимодействия поглощаемых веществ с сорбционными центрами в фазе сорбента. Продемонстрированы результаты применения данного подхода к системам «высокоосновный анионообменник-аминокислота». Рассчитаны интегральные и дифференциальные термодинамические характеристики необменной сорбции в исследуемых системах.

The choice of the standard and reference state in the thermodynamic description of the non-exchange sorption of substances by ion exchangers, based on the idea of the stoichiometry of the interaction of absorbed substances with sorption centers in the sorbent phase is considered. The results of applying this approach to the "high-base anion exchanger-amino acid" systems are demonstrated. Integral and differential thermodynamic characteristics of non-exchange sorption in the studied systems are calculated.

Для термодинамического описания необменной сорбции веществ ионообменниками используют подход, в рамках которого необменную сорбцию представляют, как стехиометрический процесс, характеризующийся константой равновесия, для расчетов которой необходимо нахождение коэффициентов активности компонентов фазы сорбента.

$$\beta A + R \leftrightarrow R - A_{\beta}$$

$$K_A = \frac{(\bar{c}_{RA_{\beta}} \bar{\gamma}_{RA_{\beta}})}{(c_A \gamma_A)^{\beta} \bar{c}_R \bar{\gamma}_R} = \tilde{K}_A \frac{\bar{\gamma}_{RA_{\beta}}}{\bar{\gamma}_R}$$

где c_i , \bar{c}_i , γ_i , $\bar{\gamma}_i$ - концентрации и коэффициенты активности компонентов в растворе и сорбенте (компонентами i являются А, R, R-А_β – поглощаемое вещество, свободный сорбционный центр и сорбционный центр, связанный с сорбатом соответственно); K_A , \tilde{K}_A – термодинамическая константа и коэффициент равновесия; β – стехиометрический коэффициент, показывающий число молекул сорбата, приходящееся на один сорбционный центр.

Для нахождения стандартных термодинамических характеристик сорбции (ΔG^0 и др.) рассматривают переход системы от одного стандартного состояния до другого, при этом можно оперировать как

непосредственно активностью компонентов, так и произведением единичной концентрации и единичного коэффициента активности. Такое представление является классическим, но гипотетическим состоянием, в котором одномолярный раствор и/или сорбент ведут себя как идеальные. Полученные таким образом данные мало информативны. Поэтому часто проводят расчет термодинамических характеристик перехода системы от реального исходного состояния, в котором активность компонентов не равна единице, до состояния предельного насыщения сорбента. Такой выбор состояния сравнения называют отсчетным состоянием. Отличие в расчетах термодинамических характеристик сорбции при различном выборе состояния сравнения состоит в различии нахождения коэффициентов активности компонентов фазы сорбента («свободных» сорбционных центров и поглощенного вещества, связанного с сорбционными центрами), а именно слагаемых $\bar{\gamma}_i^0$, из чего далее следует различие величин констант равновесия и энергетических характеристик сорбции.

В работе использовали два состояния сравнения. I - равновесие ионообменника в моноионной форме с водой, т.е. выбирали одно состояние сравнения для свободных и связанных сорбционных центров в фазе сорбента, что при расчете характеристик перехода системы до состояния насыщения приводит к равенству активностей в фазе раствора и сорбента, а, следовательно, и равенству константы равновесия единице ($\bar{C}_R = \text{ПОЕ}$, $\bar{\gamma}_R = 1$; $\bar{C}_{RA} \rightarrow 0$, $\bar{\gamma}_{RA} = 1$; $C_{AK} \rightarrow 0$, $\gamma_{AK} = 1$; $K_A = 1$).

Во II-ом варианте для свободных сорбционных центров состояние сравнения выбирается то же - равновесие ионообменника в моноионной форме с водой ($\bar{C}_R = \text{ПОЕ}$, $\bar{\gamma}_R = 1$; $C_{AK} \rightarrow 0$, $\gamma_{AK} = 1$), а для сорбционных центров, связанных с поглощенным веществом, выбирается состояние предельного насыщения ионообменника в равновесии с насыщенным внешним раствором ($\bar{C}_{RA} = \bar{C}_{max}$, $\bar{\gamma}_{RA} = 1/\bar{C}_{max}$; $C_{AK} = C_{AKmax}$, $\gamma_{AK} = 1$). Использование разных отсчетных состояний для компонентов фазы сорбента позволяет получить константу равновесия, отличную от единицы, и рассчитать энергетические характеристики процесса перехода системы от реального исходного состояния до состояния предельного насыщения сорбента ($K_A \neq 1$; ΔG).

Рассчитаны интегральные и дифференциальные термодинамические характеристики сорбции в системе «высокоосновный анионообменник-ароматическая аминокислота», которые свидетельствуют о том, что процесс сорбции является самопроизвольным ($\Delta G < 0$) и экзотермическим ($\Delta H < 0$) и сопровождается ростом степени разупорядоченности системы ($\Delta S > 0$).

УДК 543.51, 543.54

**ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ
ТРАНСФОРМАЦИИ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В
СОЧЕТАНИИ С МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ИХ
ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ¹****Шолохова А.Ю., Матюшин Д.Д., Гриневич О.И., Буряк А.К.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4**e-mail: shonastya@yandex.ru**(указывается e-mail автора, отвечающего за переписку)*

В работе проведена идентификация продуктов трансформации НДМГ сочетанием методов газовой хромато-масс-спектрометрии и методов машинного обучения. Показано, что методы машинного обучения позволяют отсекают ложных кандидатов при идентификации соединений. Предложены возможные структуры продуктов трансформации ранее неизвестных в литературе.

In the work, the identification of UDMH transformation products by a combination of gas chromatography-mass spectrometry methods and machine learning methods was carried out. It is shown that machine learning methods make it possible to cut off false candidates when identifying compounds. Possible structures of transformation products previously unknown in the literature are proposed.

1,1-диметилгидразин является высокотоксичным и крайне реакционноспособным соединением, при взаимодействии которого с объектами окружающей среды образуется широкий круг продуктов трансформации. Чтобы оценить потенциальную опасность таких смесей необходим комплексный подход к идентификации соединений, в том числе к установлению предположительной структуры ранее неизвестных соединений, а также способы предсказания их различных физико-химических свойств.

В работе изучена смесь, образующаяся при длительном хранении отходов, содержащих НДМГ. Для идентификации продуктов трансформации НДМГ применены методы хромато-масс-спектрометрии, в том числе двумерной газовой хроматографии, масс-спектрометрия высокого разрешения, а также методы машинного обучения. Машинное обучение позволило предсказать индексы удерживания в двух измерениях и масс-спектры структур возможных кандидатов. Вероятные структуры возможных продуктов трансформации НДМГ были предложены для 19 соединений.

¹Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10053, <https://rscf.ru/project/22-73-10053/>

УДК 543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ α -ПИНЕНОВ НА ЭНАНТИОМОРФНЫХ КРИСТАЛЛАХ CsCuCl_3 ¹**Шарафутдинова Ю.Ф., Зиновьев И.М., Гуськов В.Ю.**

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32
e-mail: ms.shaihitdinova94@gmail.com*

В работе изучена способность гомохиральных кристаллов CsCuCl_3 к хиральному распознаванию энантиомеров α -пинена в условиях обращенной газовой хроматографии, в интервале температур 80-150°C. Установлена способность кристаллов к хиральному распознаванию. Коэффициент селективности достигал значения 1.22. Показано, что изотермы адсорбции α -пиненов соответствуют III типу по классификации БЭТ. Различие в изотермах адсорбции наблюдалось при всех изученных температурах. Статистическая значимость различий величин равновесной адсорбции была подтверждена с помощью t-критерия.

The ability of homochiral CsCuCl_3 crystals to chiral recognition of α -pinene enantiomers under reversed phase gas chromatography was studied. The ability of crystals to chiral recognition has been established. The selectivity coefficient reached 1.22. It has been shown that the adsorption isotherms of α -pinenes correspond to type III according to the BET classification. The difference in adsorption isotherms was observed in the temperature range 80–150°C. The statistical significance of differences in adsorption isotherms was confirmed by the t-test.

Оптически активные соединения широко распространены в природе и играют ключевую роль в биохимических процессах. Хиральное распознавание и разделение рацемических веществ остаётся важной проблемой в хроматографии. Особое значение играет развитие препаративных хроматографических технологий выделения энантиомеров. Поэтому представляет интерес разработка новых хиральных неподвижных фаз с принципиально иным механизмом хирального распознавания и разделения.

Известно, что энантиоморфные кристаллы способны к хиральному распознаванию. Одним из таких кристаллов является CsCuCl_3 . CsCuCl_3 имеет кристаллическую структуру с хиральными пространственными группами симметрии R_6122 или R_6522 , соответствующим право- и левовращающим кристаллам. При получении CsCuCl_3 кристаллизуется одинаковое количество право- и левовращающих кристаллов. В 2005 году Виедмой был предложен нетривиальный способ получения чистых энантиоморфных кристаллов при кристаллизации с интенсивным

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10079)

размешиванием. Данный способ был применён в настоящей работе для получения одного вида энантиоморфных кристаллов. Цель работы заключалась в изучении процессов адсорбции энантиомеров α -пинена на поверхности кристаллов CsCuCl_3 на предмет способности к хиральному распознаванию.

Гомохиральные кристаллы CsCuCl_3 были получены путем смешивания насыщенных, подкисленных растворов CsCl и CuCl_2 , при интенсивном размешивании со стеклянными шариками для создания эффекта созревания Виедмы. Размешивание длилось в течение двух дней, далее раствор оставлялся для роста кристаллов на несколько недель при комнатной температуре. Полученные кристаллы гранатово-чёрной окраски высушивались в эксикаторе над свежепрокаленным CaCl_2 . Для заполнения стальной насадочной колонки длиной 50 см и внутренним диаметром 3.0 мм использовалась фракция размером 0.088-0.10 мм. Исследование проводилось на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Исследование проводилось в диапазоне температур 80-150°C при скорости газа носителя 3-5 мл/мин. Из полученных хроматограмм были рассчитаны удельные удерживаемые объёмы и коэффициенты селективности, а также значения равновесной адсорбции и парциального давления паров в газовой фазе. Полученные данные позволили построить изотермы адсорбции. Последние были аппроксимированы уравнением Фрейндлиха.

Установлено, что изучаемые кристаллы способны к хиральному распознаванию. Максимальный коэффициент селективности, рассчитанный как отношение удерживаемых объёмов, достигал значения 1,22. Статистическая значимость различий изотерм адсорбции подтверждалась t -критерием Стьюдента. Изотермы адсорбции энантиомеров α -пинена при температурах 80–150°C соответствуют III типу по классификации БЭТ, что говорит о преобладании взаимодействий адсорбат-адсорбат над взаимодействиями адсорбат-адсорбент. Изотермы адсорбции иллюстрируют, что хиральное распознавание энантиомеров α -пинена при повышении температуры сначала уменьшается, а затем при температуре 150°C вновь возрастает. Форма изотерм при этом не изменяется, следовательно, механизм адсорбции энантиомеров α -пинена не изменяется во всем интервале температур. При аппроксимации изотерм адсорбции уравнением Фрейндлиха было установлено, что значения констант Фрейндлиха также значительно различаются.

Таким образом, показано, что энантиоморфные кристаллы CsCuCl_3 , полученные в условиях созревания Виедмы, способны к хиральному распознаванию паров энантиомеров α -пинена.

УДК 54

МОДИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛА В КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ: РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ¹**Кравченко А.В.¹, Колобова Е.А.^{1,2}, Карцова Л.А.¹**

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Россия 198504, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., д.26;

² ФГБУ «Всероссийский центр экстренной и радиационной медицины имени А.М. Никифорова» МЧС России, Россия 194044, г. Санкт-Петербург, ул. Академика Лебедева, д.4, к.2.
e-mail: kravchenko161216@gmail.com

В работе описаны возможности модификаторов на основе имидазолиевого катиона выступать в качестве стационарной (ковалентные покрытий) и псевдостационарной фазы, а также хиральной добавки при разделении биологически активных соединений методом капиллярного электрофореза. (не более 300 печатных знаков).

The paper reports on the possibilities of modifiers based on the imidazolium cation, which can act as a stationary (covalent coatings) and pseudo stationary phase, as well as a chiral additive in the separation of biologically active compounds by capillary electrophoresis.

Катионные модификаторы на основе имидазола представляют особый интерес в области капиллярного электрофореза при поиске новых решений биомедицинских задач. В работе рассмотрены синтез и применение структур по типу имидазолиевой ионной жидкости в качестве добавки в фоновый электролит (ФЭ); предложены пути формирования таких структур на поверхности кварцевого капилляра в форме ковалентных покрытий. Варьирование заместителей в имидазолиевом кольце позволяет разделить и сконцентрировать биологически активные соединения различной природы: биогенные амины и их метаболиты, фенил- и индолкарбоновые кислоты, белки, стероидные гормоны, а также энантиомеры лекарственных средств.

Синтезированы и изучены возможности тозилатов 3-алкил-1-β-циклодекстринимидазолия. Установлено, что такие структуры не позволяют формировать динамические покрытия и обращать электроосмотический поток (ЭОП) при введении их в состав ФЭ, что весьма нетипично для большинства катионных добавок. Наличие гидрофобной полости в составе этих молекул обеспечило разделение кортикостероидных гормонов, а предложенный новый вариант внутрикапиллярного концентрирования (*электрокинетический ввод положительно заряженных ассоциатов «модификатор-*

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда, проект № 19-13-00370

кортикостероид») способствовал снижению их пределов обнаружения (ПО) до 35-50 нг/мл. Синтезированные модификаторы могут выступать и в качестве хиральных селекторов при разделении энантиомеров кетопрофена и кеторолака с факторами энантиоселективности 0.9 и 1.4 соответственно. Разработан вариант внутрикапиллярного концентрирования индивидуальных энантиомеров: гибридный метод с введением мицеллярной пробки (динамический рН скачок в сочетании со свипингом, факторы концентрирования оказались в диапазоне 290-390). Полученные подходы апробированы при анализе плазмы крови человека.

Установлены условия формирования ковалентных покрытий стенок кварцевого капилляра на основе имидазольного катиона, что не только предотвращает сорбцию аналитов, но и благодаря целевой функционализации позволяют в одном аналитическом цикле определять гидрофобные и гидрофильные соединения. Показано, что использование *N*-алкилимидазольных ковалентных покрытий позволяет успешно разделять различные белки, биогенные амины, а также фенил- и индолкарбоновые кислоты.

УДК 543.545

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОМУ
ОПРЕДЕЛЕНИЮ НЕЙТРАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОВ¹****Малюшевская А.¹, Колобова Е.А.^{1,2}, Карцова Л.А.¹**

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетский пр. 26, Петродворец, Санкт-Петербург, 198504 Россия

²Всероссийский центр экстренной и радиационной медицины им. А.М. Никифорова
МЧС России, ул. Академика Лебедева, 4/2, Санкт-Петербург, 194044 Россия
e-mail: malushevskaa@gmail.com

Данная работа посвящена разработке селективного способа электрофоретического определения нейтральных углеводов в объектах природного происхождения, который был успешно применен при анализе образцов меда.

Current work focuses on the development of a selective method for electrophoretic detection of neutral carbohydrates in natural objects that was successfully applied for the analysis of honey samples.

Углеводы – один из важных классов биологических молекул, принимающих активное участие в процессах метаболизма живых существ. Их определение в объектах со сложной матрицей актуально как для контроля качества продуктов питания, так и при диагностике и оптимизации лекарственной терапии различных заболеваний.

Среди методов определения этих аналитов наиболее востребованы ВЭЖХ, гидрофильная и анионообменная хроматография, а также различные варианты капиллярного электрофореза (КЭ). Достоинства последнего обусловлены высокой эффективностью, минимальными требованиями к пробоподготовке, возможностью онлайн концентрирования и внутрикапиллярной дериватизации. Одним из неотъемлемых преимуществ КЭ является возможность регулировки селективности разделения на основе нескольких равновесий и электрокинетических параметров с помощью различных добавок в фоновый электролит (ФЭ).

При этом в случае нейтральных углеводов, задача электрофоретического разделения и детектирования осложняется отсутствием хромофорных групп в составе их молекул и крайне низкими значениями констант диссоциации.

Целью данного исследования явилась разработка способа электрофоретического определения нейтральных углеводов в объектах природного происхождения. Изучены возможности электрофоретического

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранта РНФ №19-13-00370).

определения аналитов при рН ФЭ >12 в условиях косвенного детектирования с использованием различных поглощающих добавок: фолиевая, никотиновая, акридонуксусная, аминосалициловая, микофеноловая, бензойная кислоты. Акридонуксусная кислота позволила добиться наибольшей эффективности и селективности разделения. Для обращения ЭОП применялись как традиционно используемый катионный детергент цетилтриметиламмоний бромид, так и ионные жидкости, включая додецилметилимидазолий (C12MImCl) и гексадецилметилимидазолий (C16MImCl) хлориды. При оптимизации условий электрофоретического анализа варьировались концентрация поглощающей добавки и щелочи в составе ФЭ, природа и концентрация катионных ПАВ и органических растворителей. Лучшие результаты достигнуты с использованием ФЭ следующего состава: 75мМ КОН, 0,5мМ ЦТАБ, 2,5 мМ акридонуксусной кислоты, 5% метанола. Пределы обнаружения оставили 1,5-6,5 мкг/мл для модельной смеси сахаров (*глюкоза, фруктоза, мальтоза, лактоза, сахароза, маннитол, сукралоза, лактулоза*); эффективность – в диапазоне 100 до 250 тыс. теоретических тарелок.

Для снижения пределов обнаружения выявлены аналитические возможности различных варианты онлайн-концентрирования: стэкинг с большим объемом вводимой пробы и стэкинг с водной пробкой.

Предлагаемый способ определения углеводов успешно апробирован при определении указанных аналитов в различных образцах соков и меда.

УДК 544.478.1

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА УГЛЕРОДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, ДОПИРОВАННОМ АЗОТОМ И МЕТАЛЛАМИ¹**Виноградов К.Ю., Шафигулин Р.В., Токранова Е.О., Буланова А.В.**

*ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет), Россия 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34,
e-mail: winyur@yandex.ru*

Квантово химическими методами смоделированы активные центры углеродных неплатиновых катализаторов. Определены термодинамика сорбции интермедиатов и суммарного хода реакции электрохимического восстановления кислорода (ORR) на модельных катализаторах.

The active centers of carbon non-platinum catalysts have been modeled by quantum chemical methods. The thermodynamics of sorption of intermediates and the total course of the reaction of electrochemical oxygen reduction (ORR) on model catalysts were determined.

Топливные элементы (ТЭ) являются перспективными альтернативными источниками тока: они энергоэффективны, отказоустойчивы, экологичны и бесшумны. Но ТЭ имеют и весомый недостаток – высокую стоимость, обусловленную применением платинового катализатора на электродах. Именно поэтому поиск альтернативных каталитических материалов является актуальной задачей [1, 2]. Для оптимизации поиска применяются не только практические исследования, но и теоретическое моделирование методами квантовой химии, позволяющее оценить адсорбционные эффекты участников реакции на катализаторе и оценить каталитическую активность материала.

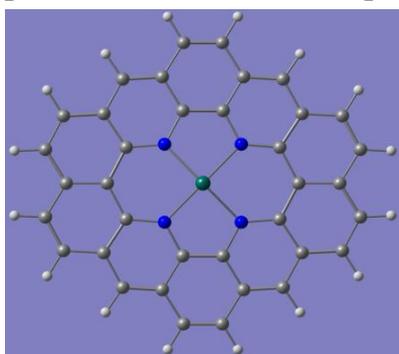


Рис 1. Структура модельного катализатора. Серые сферы – углерод, синие – азот, белые – водород, зелёный – исследуемый металл.

Для изучения адсорбционных свойств катализатора была задана модельная структура активного центра, представляющая собой металл, окружённый четырьмя атомами азота, встроенные в структуру графена (Рис. 1).

Расчеты проводили с использованием программы Gaussian 09. Моделирование осуществляли методом теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала b3lyp и базиса 6-31G*. Электрохимическое восстановление кислорода может протекать различными путями [3]. В

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и рамочной программы БРИКС в рамках научного проекта № 19-53-80033.

качестве рассматриваемой реакции был выбран ассоциативный механизм как преобладающий. Энергии конечных веществ были приняты за нулевой уровень.

В результате моделирования были получены энергии адсорбции реагента и интермедиатов [4], представленные в таблице 1.

Таблица 1. Относительные энергии адсорбционных итермедиатов.

Catalyst	CuN ₄	NiN ₄	MnN ₄	CoN ₄	ZnN ₄	Cr(OH)N ₄
G _{ads} O ₂ , eV	0.15	0.23	-0.21	0.12	-0.43	-0.08
G _{ads} OOH, eV	-0.37	0.01	-1.04	-0.60	-1.24	-0.79
G _{ads} O, eV	-1.52	-1.89	-3.58	-3.12	-2.39	-2.74
G _{ads} OH, eV	-1.53	-1.09	-2.30	-1.81	-2.52	-2.02

Для моделируемых систем наблюдаются значительные различия в сродстве к интермедиатам, что существенно влияет на протекание реакции. Активный центр со слабым сродством к интермедиатам будет проявлять низкие каталитические свойства; с другой стороны, слишком сильная адсорбция интермедиата будет препятствовать дальнейшему протеканию реакции из-за термодинамических ограничений. С учётом адсорбции, был рассчитан энергетический профиль реакции (Рис. 2)

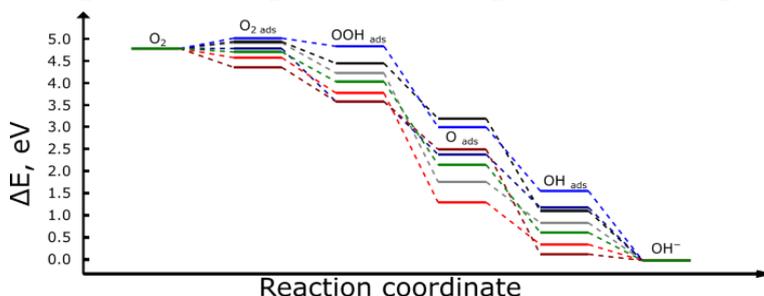


Рис. 2. Энергетический профиль ORR на исследуемых катализаторах: CoN₄-серый; CuN₄-черный; NiN₄-синий; MnN₄-красный; ZnN₄-темно-красный; Cr(OH)N₄-зеленый. Идеальный катализатор - темно-синий.

Наиболее близко к «идеальному» профилю приближаются катализаторы на основе кобальта и хрома, что делает материалы на их основе наиболее перспективными для дальнейшего экспериментального исследования [5].

Литература

1. Shafigulin, R.V., Tokranova, E.O., Bulanova, A.V. et al. Carbon black modified with silver and low concentration of palladium as effective catalysts for electroreduction of oxygen in alkaline solutions // *Reac Kinet Mech Cat*, 2021, V. 133, P. 455–465.
2. Zhou Y., Gao G., Kang J., Chu W., Wang L. Transition metal embedded two-dimensional C3N as highly active electrocatalysts for oxygen evolution and reduction reactions // *J. Mater. Chem. A*, 2019, V. 7, I. 19, P. 12050-12059.
3. Yu L., Pan X., Cao X., Hu P., Bao X. Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study // *Journal of Catalysis*. 2011, V. 282, I. 1, P. 183-190.
4. Vinogradov K. Y. et al. Quantum-Chemical Modeling of the Catalytic Activity of Graphene Doped with Metal Phthalocyanines in ORR // *Catalysts*. 2022. V. 12. I. 7. P. 786.
5. Bulanova A. V. et al. Effect of Modifying Carbon Materials with Metal Phthalocyanines and Palladium on Their Catalytic Activity in ORR // *Catalysts*. 2022. – V. 12, I. 9, P. 1013.

УДК 543.054

ДЕРИВАТИЗАЦИЯ КАК МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НЕФТИ¹**Борисов Р.С., Половков Н.Ю., Старкова Ж.Е., Заикин В.Г.**

*ИНХС РАН, Россия 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.29
e-mail: borisov@ips.ac.ru*

Разработан новый метод дериватизации серосодержащих соединений путем их алкилирования с образованием сульфониевых солей. Последние обладают высокой эффективностью (десорбции/ионизации) в условиях масс-спектрометрии ИЭР и МАЛДИ и могут быть легко отделены от исходных нефтей для последующего анализа.

A new method has been developed for the derivatization of sulfur-containing compounds by their alkylation with the formation of sulfonium salts. The latter have a high efficiency of (desorption/ionization) under the conditions of ESI and MALDI mass spectrometry and can be easily separated from the oils for subsequent analysis.

Наличие соединений серы в моторных топливах приводит к загрязнению окружающей среды продуктами диоксида серы-токсичного соединения, приводящего к формированию кислотных дождей. Поэтому в течении последних десятилетий идет непрерывное снижение нормативно допустимых количеств сернистых соединений в продуктах нефтепереработки. Особой проблемой эти требования становятся при переработке высокосернистых нефтей, добываемых на большинстве нефтегазоносных месторождений РФ. Единственным решением, позволяющим достичь требований нормативной документации, является, разработка промышленных процессов обессеривания нефтей. Проведение таких работ, в свою очередь, требует детального изучения состава соединений серы для поиска наиболее оптимальных путей их превращений. Следует, однако, подчеркнуть, что, не смотря на высокое общее содержания этого элемента в нефтях, большое разнообразие сернистых соединений ограничивает возможности их детектирования и установления строения даже с использованием высокочувствительных методов анализа на основе различных масс-спектрометрических подходов. В научной литературе описано достаточно большое разнообразие способов концентрирования аналитов такого рода. Одним из наиболее простых является метод, основанный на получении солей сернистых соединений путем их алкилирования с использованием иодистого метила и AgBF_4 . При этом полученные соли можно напрямую анализировать мягкими масс-спектрометрическими методами или разрушать с последующим изучением

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-73-20032)

состава с помощью газохроматомасс-спектрометрии (ГХ/МС). Недостатком этого подхода является необходимость использования тетрафторбората серебра, что приводит к образованию комплексных соединений затрудняющих выделение целевых аналитов. В настоящей работе представлен альтернативный подход, основанный на алкилировании серосодержащих соединений спиртами в присутствии трифликовой кислоты.

В качестве объектов анализа в работе использовали нефти Ромашкинского месторождения. В раствор нефти в толуоле добавляли алифатический спирт (нонанол или деканол) и трифторметилсульфоновую кислоту. Полученная смесь выдерживали при 100°C в течении 5 мин, после чего верхний слой образовавшейся двухфазной системы отделялся. Нижний слой либо анализировали с масс-спектрометра с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией Bruker autoflex speed, либо обрабатывали щелочью и экстрагировали хлороформом. Полученные экстракты изучали с помощью ГХ/МС Thermo ISQ.

Анализ полученных результатов показал, что предложенный подход позволяет получать производные целевых соединений с фиксированным зарядом. Это обеспечивает высокую эффективность ионизации таких солей в условиях масс-спектрометрии с «мягкими» методами ионизации. Еще одним достоинством предложенного подхода является возможность его использования для извлечения сернистых соединений: высокая полярность полученных производных приводит к их отделению от неполярного раствора нефти. В дальнейшем соли могут быть гидролизованы и полученный концентрат исследован с помощью газохроматомасс-спектрометрии.

УДК 544.543

**НОВЫЕ НЕПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ МЕМБРАННЫХ ПОЛИМЕРОВ¹****Курганов А.А., Канатьева А.Ю., Королев А.А.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской
академии наук (ИНХС РАН), Москва, Россия
e-mail: kanatieva@ips.ac.ru*

Использование обращенной газовой хроматографии (ОГХ) для исследования полимеров – устоявшийся научный метод, позволяющий получить много информации об образце, используемом в качестве неподвижной фазы, а в определенных ситуациях ОГХ остается единственным возможным методом характеристики полимера в связи с отличием свойств материала неподвижной фазы в блоке и тонком слое. К числу перспективных хроматографических материалов относятся полимеры производных трициклононена, традиционно используемые в мембранных разделах. В работе проведена газохроматографическая оценка разделительной способности и термодинамических функций сорбции (вклад метиленового звена, параметры энтальпийно-энтропийной компенсации, удельная поверхностная энергия) для углеводородов различных классов для неподвижных жидких фаз на основе полимеров – изомеров: аддитивного и метатезисного поли(3-триоксидецилсил)трициклононена-7. Показаны возможности применения ОГХ для различения НФ с различным строением основной цепи полимера, обсуждаются возможности использования характеристик удерживания, величин энтальпии и энтропии сорбции соединений различных классов, величин поверхностной энергии для описания свойств изомерных неподвижных фаз. Различия между аддитивным и метатезисным полимерами в качестве НФ в ГХ наблюдаются в величинах удельной поверхностной энергии ΔG^{SP} (Рис. 1), что позволяет использовать этот метод для исследования структуры неподвижной фазы в ГХ в тех случаях, когда традиционных параметров ОГХ оказывается недостаточно. Приготовленные колонки были исследованы для разделения серосодержащих соединений, продемонстрировав в том числе высокую селективность разделения критической пары бензол-тиофен.

¹ Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 21-73-20032.

УДК 541.183

МОДЕЛЬ ГИДРАТНЫХ ОБОЛОЧЕК ИОНОВ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИОНИТОВ**Долгоносов А.М.**

ГЕОХИ РАН, Россия 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19
e-mail: amdolgo@mail.ru

Предложена неэмпирическая модель гидратной оболочки иона, которая связывает природу и размер иона с гидратным числом и имеет универсальный характер. Выводятся количественные соотношения для коэффициентов селективности ионного обмена, параметрами которых являются потенциалы и набухаемость ионообменников, размеры, заряд и природа противоионов.

A non-empirical model of the hydration shell of an ion is proposed, which relates the ion nature and size to the hydration number and has a universal character. Quantitative dependences are derived for the selectivity coefficients of ion exchange, the parameters of which are the potentials and swelling of ion exchangers, the size, charge, and nature of counterions.

Предложена неэмпирическая модель гидратной оболочки иона, учитывающая способность иона к сохранению или разрушению локальной структуры среды (рис. 1) [1].

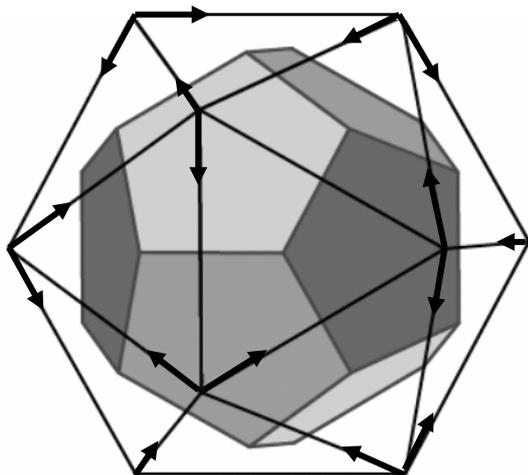


Рис. 1. Геометрическая модель первого гидратного слоя иона: правильный икосаэдр - для водоподобных (aquagenic) ионов типа W, вписанный в него правильный додекаэдр - для металлоподобных (metallogenic) ионов типа M. В вершинах расположены атомы кислорода. Концы стрелок обозначают вариант расположения атомов водорода

Геометрическая модель гидратной оболочки иона связывает природу и размер иона с эффективным гидратным числом и имеет универсальный характер. Графики функций приведены на рис. 2. Выводы модели применены, в частности, для аппроксимации параметра зонной модели активности электролитов, разработанной Н.А. Тихоновым [2].

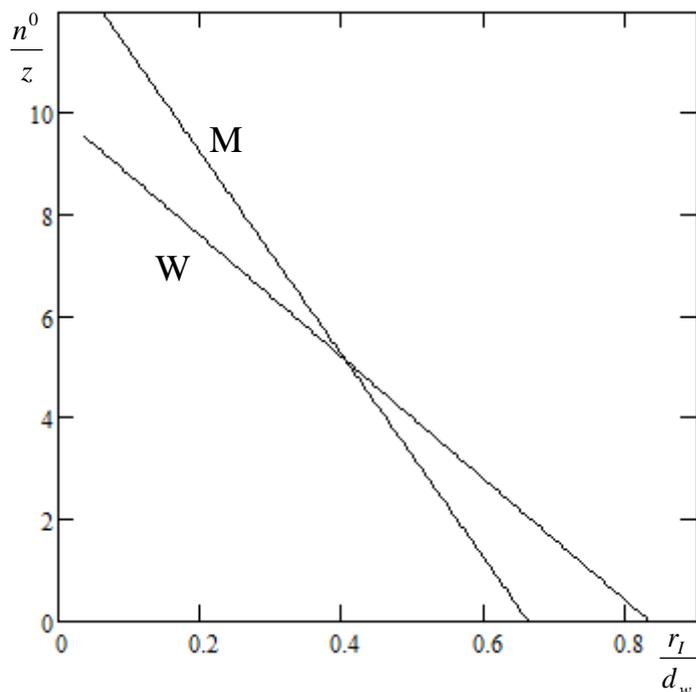


Рис. 2. Зависимости нормированного на единичный заряд гидратного числа от отношения ионного радиуса к диаметру молекулы воды для вариантов М и W

Развит подход для описания равновесия ионного обмена. Показано, что на величину коэффициентов селективности наряду с размерами противоионов влияет способность ионов к гидратации, которая выражается в так называемом гидратном дефекте – удельном числе молекул воды, теряемой ионом при переходе в фазу ионообменника. Найдено, что гидратный дефект зависит от степени набухания сорбента, заряда, радиуса и химического типа противоиона и не зависит от природы функциональных групп. Обсуждается явление инверсии селективности ионообменников как результат определенной комбинации эффектов кулоновского взаимодействия и гидратации. В работе выводятся количественные соотношения для коэффициентов селективности ионного обмена, параметрами которых являются потенциалы и набухаемость ионообменников, размеры, заряд и природа противоионов. На примере сильнокислотного катионообменника показано соответствие расчетных и экспериментальных величин для катионов щелочных металлов и аммония.

Литература

1. Долгоносов А.М. Проблемы теории ионного обмена. Селективность ионообменников // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96, №11. С. 1659-1667.
2. Тихонов Н.А. Новый подход к расчету коэффициентов активности в широком диапазоне концентраций электролитов // Доклады АН. 2010. Т. 434, № 2. С. 175–177.

УДК 541.542

МЕТОД ТРЕХПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ**Зайцева Е.А.¹, Долгоносов А.М.¹**

¹ ГЕОХИ РАН, Россия 119991, г.Москва, Ул. Косыгина, д. 19
e-mail: lil-dante@mail.ru

Метод трехпараметрической характеристики применен для описания хроматографических неподвижных фаз на основе ионных жидкостей. Свойства ионных жидкостей впервые описаны теоретически по структурной формуле. Анализ полученных результатов показал эффективность метода в описании ионных жидкостей.

Three-parameter characteristic method was applied to describe chromatographic stationary phases based on ionic liquids (ILs). Properties of ILs were first theoretically described by structural formula. Obtained results showed the efficiency of the method in the description of ILs.

Применение ионных жидкостей в качестве газохроматографических неподвижных фаз является перспективным из-за их высокой полярности и термостабильности. Для их описания впервые был применен метод трехпараметрической характеристики неподвижных фаз в газовой хроматографии, основанный на развиваемой теории межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент. Метод показал свою точность и информативность при описании распространенных фаз на основе полиэтиленгликоля и полисилоксанов [1]. Свойства объектов межмолекулярного взаимодействия - неподвижной фазы и молекул аналитов - описываются двумя характеристиками селективности: полярностью и гидрофильностью. Рассматриваются два способа расчета: по прямой задаче – способу априорного расчета характеристик ионной жидкости по структурной формуле и по обратной задаче – способу характеристики неподвижных фаз по экспериментальным данным в виде констант МакРейнольдса.

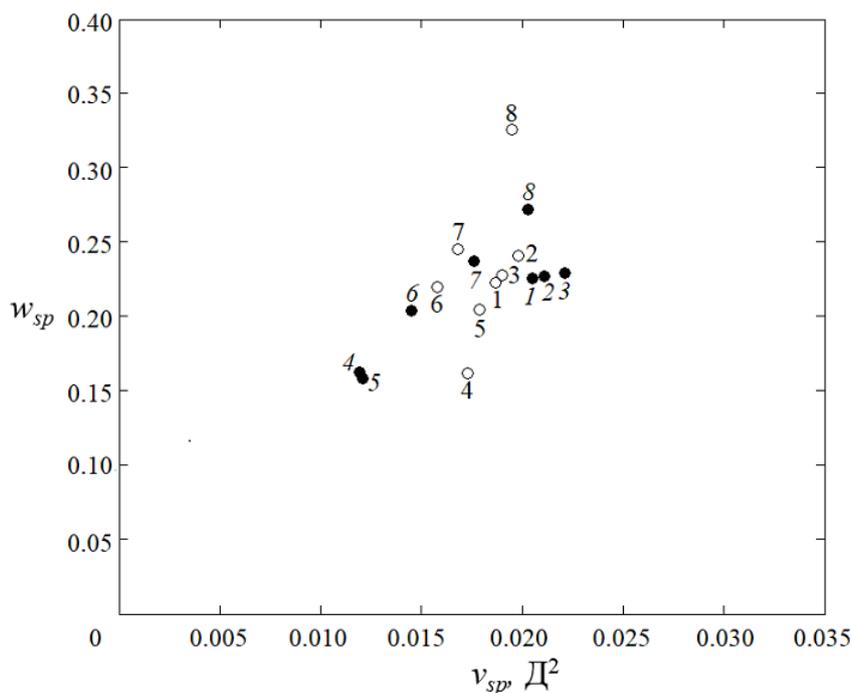


Рис. 1. Карта селективности хроматографических неподвижных фаз. Обозначения: квадраты – данные расчета по обратной задаче из констант МакРейнольдса для ИЖ, треугольники – данные расчета по прямой задаче из структурной формулы ИЖ, крестики - данные расчета по обратной задаче для НФ на основе полиэтиленгликоля и полисилоксанов

Проведен анализ полученных результатов на непротиворечивость результатов расчета по прямой и обратной задачам. Показана возможность классификации неподвижных фаз на основе ионных жидкостей по характеристикам полярности и гидрофильности путем их нанесения на карту селективности хроматографических фаз.

Литература

1. Зайцева Е.А.. Дис. ...канд. хим. наук. М.: ГЕОХИ РАН, 2021.

УДК 544.07; 544.7

ПОДХОДЫ К КОЛИЧЕСТВЕННОМУ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ МЕТОДАМИ ПОВЕРХНОСТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**Пыцкий И.С.¹, Кузнецова Е.С.¹, Миненкова И.В.¹, Буряк А.К.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: ivanpic4586@gmail.com*

В работе изложены основные принципы проведения полуколичественного и количественного анализа методами масс-спектрометрии поверхности, а именно лазерной десорбции/ионизации, бомбардировкой быстрыми атомами и вторично-ионной масс-спектрометрии. Рассмотрены основные достоинства и недостатки такого анализа и методологические подходы к нему. Приведены последние достижения авторов в этой области и показаны основные направления развития.

The paper outlines the basic principles of semiquantitative and quantitative analysis by surface mass spectrometry methods, namely, laser desorption/ionization, fast atom bombardment, and secondary ion mass spectrometry. The main advantages and disadvantages of such an analysis and methodological approaches to it are considered. The latest achievements of the authors in this area are given and the main directions of development are shown.

Количественный анализ – один из важнейших аспектов аналитической химии и основа развития новых технологий. Современный мир требует всё более чувствительных и изощрённых методов анализа. Особняком в этой области стоят методы масс-спектрометрии, как наиболее чувствительные, универсальные и имеющие возможность соединения с методами разделения.

Основные методики в промышленности, медицине, фармакопее и других отраслях базируются именно на сочетании хроматографических методов разделения и масс-спектрометрической идентификации. На сегодняшний день существует множество методик анализа самых различных объектов на основе хромато-масс-спектрометрии.

Однако часто встаёт задача определения микропримесей на различных поверхностях. В этом случае вопрос пробоподготовки встаёт очень остро. Не всегда возможно перевести определяемые примеси в раствор или с достаточной чувствительностью определить их на поверхности. В этом случае приходят на помощь методы поверхностной масс-спектрометрии.

В работе рассмотрены основные достижения в области количественного и полуколичественного анализа этими методами. Также приведены результаты исследований авторов в этой области. В качестве объектов исследования приведены модельные соединения различной природы на поверхностях конструкционных материалов, полимеров,

бумаге и прочих [1–2]. Рассмотрены особенности пробоподготовки и режимов работы приборов, предложены оптимальные условия для использования методов внутреннего и внешнего стандартов, метода добавок при таких исследованиях. Предложен способ определения средней концентрации вещества на поверхности при неравномерном распределении на поверхности.

По результатам работы показано, что, несмотря на сложности, возникающие при количественном анализе в методах исследования поверхности, во множестве случаев такой способ исследования может быть единственно возможным и такие подходы необходимо развивать и внедрять во всех областях науки и производства.

Литература

1. *Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K.* // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2021. V. 95. № 11 . P. 2319 – 2324.
2. *Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K.* // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2021. V. 96. № 5 . P. 1070 – 1076.

УДК 543.54

ТРЕХСЛОЙНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ЦИТРАТ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ПОЛИ(ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА) ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ¹

Моргачева В.П., Макеева Д.В., Антипова К.С., Карцова Л.А.

*СПбГУ, Россия 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д.7-9
e-mail: dasha.dzema@gmail.com*

Разработаны условия формирования трехслойного покрытия стенок кварцевого капилляра на основе поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) и цитрат-стабилизированных наночастиц золота. Покрытие применено для селективного разделения 16 карбоновых кислот в режиме капиллярной электрохроматографии.

The conditions for the formation of multilayer coating of the fused-silica capillary based on poly(diallyldimethylammonium chloride) and citrate-stabilized gold nanoparticles have been developed. The coating has been applied for the selective separation of 16 carboxylic acids under capillary electrochromatography conditions.

Поверхностно-модифицированные наночастицы золота (НЧЗ) нашли широкое применение в капиллярном электрофорезе (КЭ) в качестве модификаторов стенок кварцевого капилляра и фонового электролита за счет высокой удельной поверхности, способности к специфическим взаимодействиям с аналитами и простотой синтеза. При этом в подавляющем большинстве случаев используются поверхностно-модифицированные НЧЗ с целью предотвращения агрегации последних. Использование цитрат-стабилизированных НЧЗ в качестве покрытий могло бы оказаться перспективным для увеличения селективности разделения кислотных аналитов за счет специфических взаимодействий с НЧЗ и обмена лигандов на их поверхности.

Для получения стабильных покрытий с плотным слоем цитрат-стабилизированных НЧЗ в работе предложено использовать поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) (ПДАДМАХ) в качестве связующего и функционального слоя: ПДАДМАХ увеличивает адгезию НЧЗ на поверхности капилляра и при этом обеспечивает наличие

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-73-00211

обращенного электроосмотического потока, что является принципиальным фактором в случае анализа отрицательно заряженных аналитов.

Таким образом, данная работа посвящена поиску условий формирования трехслойного покрытия стенок кварцевого капилляра (ПДАДМАХ-НЧЗ-ПДАДМАХ) с последующим его применением для электрофоретического определения биологически активных анионогенных аналитов: 16 короткоцепочечных жирных кислот (*щавелевая, муравьиная, винная, яблочная, кетоглутаровая, лимонная, ацетоуксусная, янтарная, молочная, уксусная, β -гидроксимасляная, пропионовая, масляная, валерьяновая, изовалерьяновая, капроновая*), которые являются важными диагностическими маркерами при воспалительных заболеваниях кишечника.

Разработанное покрытие (ПДАДМАХ-НЧЗ-ПДАДМАХ) характеризуется высокой стабильностью в диапазоне pH 2-10, что выгодно отличает его от монослойного (ПДАДМАХ), нестабильного в щелочных средах. Снимки на сканирующем электронном микроскопе подтвердили наличие плотного равномерного слоя НЧЗ на внутренней поверхности капилляра. Сочетание свойств НЧЗ и положительно заряженного ПДАДМАХ в сформированном трехслойном покрытии привело к увеличению селективности разделения карбоновых кислот.

Присутствие НЧЗ в сформированном покрытии обеспечило полное разделение смеси 16 карбоновых кислот, предположительно за счет динамического обмена между цитрат-анионами поверхности НЧЗ и аналитами.

УДК 544.723.2

АДСОРБЦИЯ N,N,N',N'-ТЕТРАОКТИЛ ДИГЛИКОЛЬАМИДА НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ ИЗ РАСТВОРА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**Костенко М.О.¹, Паренаго О.О.¹***ИОНХ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 1;**e-mail: kostenko@supercritical.ru*

В работе рассмотрена возможность адсорбционного нанесения N,N,N',N'-тетраоктил дигликольамида из раствора в сверхкритическом диоксиде углерода на матрицы из сверхсшитого полистирола. Построены изотермы адсорбции, выяснено влияние температуры и давления на изучаемый процесс.

The paper considers the feasibility of N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide adsorption deposition from a supercritical carbon dioxide solution onto hypercrosslinked polystyrene matrices. Adsorption isotherms are constructed, the influence of temperature and pressure on the process is ascertained.

Задача экстракции металлов из водных растворов часто встречается как в лабораторной практике, так и в промышленных масштабах. Для решения этой задачи хорошо себя зарекомендовали различные хелатирующие агенты, среди которых весьма перспективным является N,N,N',N'-тетраоктил дигликольамид (ТОДГА), который может применяться для экстракции как различных редкоземельных элементов, так и радиоактивных металлов семейства актиноидов [1–3]. В частности, ТОДГА предлагается использовать для очистки сточных вод на предприятиях атомной промышленности. Обычно ТОДГА используется в виде растворов в алифатических углеводородах (например, керосине), однако, потенциально более удобным вариантом для промышленности являются сорбенты, получаемые импрегнированием матриц-носителей различной природы ТОДГА. В настоящее время существуют работы, где показана возможность применения в качестве матриц-носителей силикагелей, модифицированных сополимерами стирол-дивинилбензол [4], графеновых аэрогелей [5], сверхсшитого полистирола (ССП) [1] и др.

Настоящая работа посвящена изучению адсорбции ТОДГА на поверхности двух адсорбентов MN-202 и MN-270 (Purolite, Великобритания) из раствора в сверхкритическом CO₂, с целью поиска альтернативного способа получения сорбентов металлов. В работе использовался ранее предложенный подход [6] к измерению адсорбции основанный на использовании сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) для прямого анализа содержания вещества в

флюидной фазе в равновесии с сорбентом. В качестве метода сравнения применялся классический гравиметрический метод.

Данные по адсорбции, полученные в эксперименте, были аппроксимированы в рамках модели Ленгмюра. Исходя из изотерм адсорбции (Рис. 1) MN-202 был выбран как лучший адсорбент для ТОДГА. Расчётная предельная адсорбция ТОДГА на MN-202 снижается при росте температуры от ~ 0.68 ммоль/г при 40 °С до ~ 0.49 ммоль/г при 70 °С. При этом варьирование давления CO₂ в пределах 15 – 30 МПа (плотность флюида 0.78 – 0.91 г/мл) не оказывает существенного влияния на параметры изотерм.

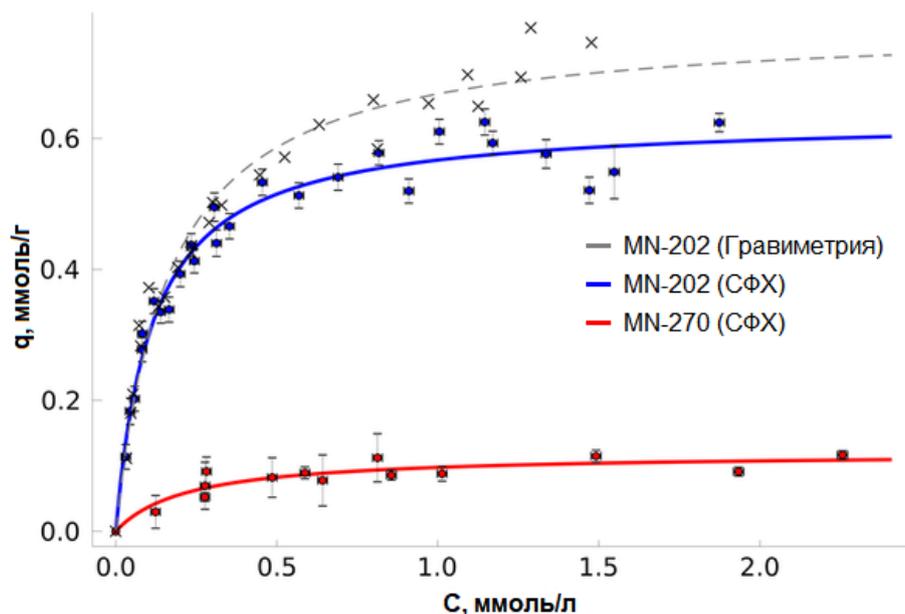


Рис. 1. Изотермы адсорбции TODGA на ССП (40 °С, 20 МПа)

Литература

1. Wang Z. *et al.* Extraction of trivalent americium and europium with TODGA homologs from HNO₃ solution // J Radioanal Nucl Chem. 2017. Vol. 313, № 2. P. 309–318.
 2. Watanabe S. *et al.* Optimizing composition of TODGA/SiO₂-P adsorbent for extraction chromatography process // Procedia Chemistry. 2012. Vol. 7. P. 411–417.
 3. Chen M. *et al.* Adsorption behavior of thorium on N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide (TODGA) impregnated graphene aerogel // Talanta. 2018. Vol. 181. P. 311–317.
 4. Милютин В. В. и др. Химическая и радиационная стойкость сорбентов на основе N,N,N',N'-тетра-н-октиламида дигликолевой кислоты // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 1. С. 55-58.
 5. Davankov V. *et al.* Hypercross-linked polystyrene and its potentials for liquid chromatography: a mini-review // Journal of Chromatography A. 2002. Vol. 965, № 1–2. P. 65–73.
- Kostenko M.O., Ustinovich K.B., Pokrovskii O.I. Online Monitoring of Adsorption onto Silica Xerogels and Aerogels from Supercritical Solutions Using Supercritical Fluid Chromatography // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65, № 10. P. 1577–1584.

УДК 543.544

РАЗВИТИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДВУМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ПОТОКОВОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ

Долгушев П.А., Шашков М. В.

*ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск,
пр. Акад. Лаврентьева, 5,
e-mail: shashkov@catalysis.ru*

Работа посвящена развитию метода высокотемпературной комплексной двумерной газовой хроматографии с потоковым модулятором для анализа высококипящих смесей. Показаны результаты оптимизации и примеров разделения сложных смесей нефтепродуктов до температуры 360°C.

The work is devoted to develop method of high-temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography with a flow modulator for analysis of high-boiling mixtures. The results of optimization and examples separation of complex mixtures of petroleum products up to a temperature of 360 °C are shown.

Естественными стратегиями развития методологии хроматографического анализа является развитие направлений, позволяющих решать задачи ранее хроматографией не решаемых, а также улучшить качество и информативность получаемой хроматографической информации в задачах, уже решаемых хроматографией. Одним из методов, находящихся на данный момент на передовой развития данных стратегий, является двумерная газовая хроматография (ГХхГХ). Она позволяет достигать несравненно больше дополнительных возможностей [1], как для исследовательских задач, так и для ряда практических задач, по сравнению с классической одномерной. Преимущество ГХхГХ заключается в использовании двух колонок с принципиально различными фазами, на которых производится разделение смеси по 2 параметрам, что в разы увеличивает эффективность и информативность разделения. Отметим также иные преимущества двумерной газовой хроматографии, такие как повышение чувствительности и понижение предела обнаружения, возможность проведения группового анализа, а также идентификация определённых соединений в сложных смесях.

Тем не менее, двумерная хроматография имеет ряд ограничений не позволяющих использовать ее для широкого круга задач. В частности, основная комбинация колонок в двумерной хроматографии заключается в использовании двух колонок с максимально различными по полярности фазами. Если в случае неполярных колонок существуют решения для высоких температур (максимальная рабочая температура колонки может

быть до 400°C), то в случае полярных колонок единицы из них обладают возможностью работать в температурных условиях 280°C и выше.

Одним из решений является использование менее полярных колонок – среднеполярных с термостабильностью порядка 350°C, которые уже существенно расширяют спектр объектов, доступных для анализа ГХхГХ.

Хотя сравнительно более низкая селективность таких колонок и высокая температура анализа ставит комплекс сопутствующих проблем. Нетривиальность их решения подтверждается фактом того, что опубликованные работы, показывающих успешные результаты разделения методом ГХхГХ в температурном диапазоне свыше 350°C единичны [1]. Но таких работ мало и они не охватывают всех вариантов исполнения двумерной газовой хроматографии, а именно отсутствуют такие решения с использованием варианта *потоковой модуляции* ГХхГХ,

В связи с изложенным выше, настоящая работа нацелена на разработку методов и подходов расширяющих возможности двумерной газовой хроматографии для анализа сложных высококипящих смесей. Основные цели работы: отработка методов работы на колонках средней полярности, с последующим созданием колонок на основе ионных жидкостей [2] с адаптацией ранее полученных методов для них. На данный момент получен большой объем экспериментальных данных на колонках средней полярности. Получен ряд разделений для сложных высококипящих смесей нефтепродуктов и сложных образцов продуктов пиролиза различных отходов. Достигнуты разделения высокого качества до температуры 360°C.

1. Dutriez T. et al. High-temperature two-dimensional gas chromatography of hydrocarbons up to nC60 for analysis of vacuum gas oils //Journal of Chromatography A. – 2009. – Т. 1216. – №. 14. – С. 2905-2912.
2. Shashkov M. V., Sidelnikov V. N. Separation of phenol-containing pyrolysis products using comprehensive two-dimensional chromatography with columns based on pyridinium ionic liquids //Journal of separation science. – 2016. – Т. 39. – №. 19. – С. 3754-3760.

УДК 543.544.7 (091)

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ХРОМАТОГРАФИИ. ПРИБОРОСТРОЕНИЕ**Рыбакова Е.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: rybakova_elena@list.ru*

Хроматография, как новый метод разделения и анализа веществ появилась в 1903 г. Хроматограф состоял из простой химической посуды. Первый автоматизированный хроматограф появился в 1940 гг. В 1950-1980 гг. различные варианты хроматографии и приборостроение стремительно развивались. Дан обзор развития оборудования для хроматографии в XX веке.

Chromatography, as a new method of separation and analysis of substances, appeared in 1903. The chromatograph consisted of simple chemical glassware. The first automated chromatograph appeared in 1940. In 1950-1980. various options for chromatography and instruments were rapidly developing. An overview of the development of chromatography equipment in the 20th century is given.

Основным элементом хроматографа М.С. Цвета является колонка – стеклянная трубка 15-20 см, диаметром 1-2 см, заполнена сорбентом. Такой аппарат он использовал для разделения смеси пигментов, а для автоматизации разделения микроколичеств - более сложный аппарат со множеством колонок. Последователи Цвета чаще всего применяли простейший вариант из воронки, трубки или бюретки, наполненной сорбентом, и колбы, подсоединённой к водоструйному насосу.

Распространение хроматографии в анализе органических веществ произошло благодаря Л. Цехмейстеру. Г.-М. Шваб в 1936-1940 гг. разработал «Неорганическую хроматографию». Для обнаружения следовых примесей металлов он предложил конструкцию стеклянной микроколонки диаметром 1-2 мм.

Первый автоматизированный хроматограф разработали и применили в начале 1940 гг. в США - первый проточный детектор в хроматографии, первая хроматограмма как функция сигнал – время, использовали промышленно выпускаемые ионообменники для хроматографического разделения. С этого времени хроматография - не только метод разделения, но и идентификации разделенных веществ.

Вплоть до 1940 гг. анализ разделенных на колонке веществ происходил отдельно - методами мокрой химии, с 1940 г. в хроматографии стали применять детекторы, вероятно первым из которых стал рефрактометр (1940 г.), за ним счетчик Гейгера-Мюллера (примерно с 1942 г.), кондуктометр и полярограф (с 1950 г.). Затем применение нашел спектрофотометр (с 1952 г.), этот способ детектирования в дальнейшем

доминировал. Первыми полноценными хроматографами стали аминокислотные анализаторы, которые впервые сконструировали В.Штайн и С. Мур в 1948 г. За это они совместно с К. Анфинсеном получили в 1972 г. Нобелевскую премию. С аминокислотных анализаторов 1960 гг. началась эпоха ВЭЖХ. В 1963 г. П. Гамильтон создал автоматический анализатор аминокислот с использованием поршневых насосов высокого давления, что позволяло проводить анализ за 2-3 ч. К. Цех и В. Вольтер сократили время анализа до 45 мин, с пределом обнаружения на уровне пикомолей. Первая монография по новому методу - ВЭЖХ была опубликована в 1971 г. Дж Кирклендом – отцом метода, а с 1960 гг. по 2000 гг. разработчиком ряда революционных сорбентов для ВЭЖХ.

А. Джеймс и А. Мартин в 1949 г. создали газовый хроматограф, а в 1952 г. описали технику и аппаратуру, изложили теоретические основы метода. М.М. Сенявин первые работы в газовой хроматографии выполнил в 1940-е гг., опубликовал только в 1947-1949 гг., ввиду секретности. Первые серийные хроматографы стали выпускать в США: ГХ в 1955 г., ВЭЖХ в 1968 г. В 1971 г. был сконструирован первый ионный хроматограф.

Приборостроение для хроматографии в СССР развивалось с конца 50-х годов, но было разбросано по разным ведомствам. Первые серийные газовые хроматографы производил ВНИИКАнефтегаз (1960). В 1979 на базе ВНИИКАнефтегаз создается Всесоюзный научно-исследовательский институт хроматографии (ВНИИХром) с подчинением министерству Минприбор. Центром производства ГХ был НПО «Химавтоматика» (Минхимпром), которое включало несколько ОКБА. Дзержинское ОКБА создано в 1958 году специально для разработки и производства ГХ. В последствии ДОКБА разрабатывал приборы для всех видов хроматографии. В 1962 – 1963 гг. был разработан первый серийный ГХ Цвет-1. Первые ионные хроматографы в 1981–1983 разработали также в ДОКБА. За эти работы была вручена Государственная премия РСФСР «За развитие ионной хроматографии» в области науки и техники (1991). К концу 80-х годов в приборостроительной области СССР насчитывалось свыше 620 предприятий и организаций. В конструкторских бюро Академии Наук также производились хроматографы. Однако большинство отечественных хроматографов все же изготавливались организациями штучно для их собственных нужд. В тоже время производство хроматографов за рубежом превышало отечественное в десятки раз. По мнению Я.И. Яшина «Большой ошибкой был курс на разработку уникальных хроматографических приборов вместо организации массового производства простых и надежных хроматографов».

В конце XX века хроматография была признана основным аналитическим методом. В настоящее время более 60% всех химических исследований в мире проводятся на хроматографах.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

**МЕТАБОЛИЧЕСКОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ АМИНОКИСЛОТ И
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СЫВОРОТКЕ КРОВИ БОЛЬНЫХ С
ДИАГНОЗОМ ЭНДОМЕТРИОЗ¹**

**Арасланова А.Т., Лазаретова А.Д., Карпиций Д.А.,
Бессонова Е.А., Карцова Л.А.**

*СПбГУ, Институт химии, Россия 198504, г. СПб, Петергоф, Университетский пр., 26
e-mail: Lena_pol@inbox.ru*

Получение надежных неинвазивных диагностических тестов для ранней диагностики эндометриоза остается крайне актуальной задачей. В данном исследовании разработаны аналитические подходы методами хромато-масс-спектрометрии для высокочувствительного определения низкомолекулярных жирных кислот и аминокислот в сыворотке крови больных с эндометриозом и изучены характеристические профили сыворотки крови больных с эндометриозом и с миомой матки.

Эндометриоз является одним из самых распространенных заболеваний, которым по всему миру болеют до 255 млн женщин. Несмотря на значительные успехи в изучении патогенеза эндометриоза, точная этиология данного заболевания до сих пор неизвестна. Разработка надежных неинвазивных диагностических тестов для ранней диагностики эндометриоза остается крайне актуальной задачей. Имеющиеся публикации относительно метаболомного состава биологических объектов при эндометриозе весьма противоречивы. При этом во многих статьях в качестве метаболитов эндометриоза отмечены аминокислоты и низкомолекулярные карбоновые кислоты, которые могут служить диагностическими маркерами данной патологии. Таким образом, целью данного исследования явилась разработка аналитических подходов методами хромато-масс-спектрометрии высокочувствительного определения низкомолекулярных жирных кислот (НМЖК) и аминокислот в сыворотке крови больных с эндометриозом с получением характеристических профилей.

Определяемые аналиты являются высокополярными соединениями, не содержащими хромофорных фрагментов. Для определения аминокислот методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием необходима предварительная дериватизация аминокислот. В работе получены производные аминокислот с

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №19-13-00370. Выражаем благодарность Ресурсному центру «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

дансилхлоридом, обеспечивающим высокую стабильность и чувствительность их определения спектрофотометрическим и флуориметрическим детекторами. Выбраны условия градиентного элюирования для селективного разделения 23 аминокислот, варьировали рН подвижной фазы, природу буферного раствора и растворителя. Определение низкомолекулярных жирных кислот проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС). Традиционный газохроматографический способ определения НМЖК в форме силильных производных не обеспечивал требуемой селективности разделения этих аналитов, высокая летучесть которых уже на стадии пробоподготовки приводила к значительным потерям и невозпроизводимости результатов. Применение для этой цели ион-эксклюзионной хроматографии с рефрактометрическим детектированием не позволило достичь необходимой чувствительности.

В данной работе оптимизированы условия определения органических кислот методом ГХ-МС на полярной неподвижной фазе без предварительной дериватизации. На модельных системах оптимизированы условия извлечения органических кислот из водных растворов. Варьировали природу экстрагента (диэтиловый эфир, дихлорметан, этилацетат, метилтретбутиловый эфир, этанол), объем и рН раствора (3-7). В выбранных условиях получены хроматографические профили органических кислот в сыворотках крови больных с эндометриозом и с миомой матки (в качестве контроля) с последующей хемометрической обработкой для выявления потенциальных биомаркеров заболевания.

УДК 543.054

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЕМПЛАТНЫХ
МОЛЕКУЛ НА МОРФОЛОГИЮ МОЛЕКУЛЯРНО-
ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ****Ву Хоанг Иен^{1,2}, Данковцева А.Г.¹, Гречкина М.В.¹, Зяблов А.Н.¹**¹ ВГУ, Россия 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д.1;² Пищевой Промышленный Университет Хошимина,
Вьетнам 72009, г. Хошимин, Ле Чонг Тан, 140e-mail: yenvh@hufi.edu.vn

Молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) - новый класс селективных материалов, широко используемых в аналитических методах. В работе получен молекулярно-импринтированный полимер с отпечатком сорбата калия. Для изучения влияния поверхностной концентрации темплатных молекул на морфологию молекулярно-импринтированных полимеров проводили анализ ССМ-изображения поверхности пленок в соотношении предполимеризационная смесь-темплат 1:1, 2:1 и 3:1. Показано, что морфология поверхности пленок изменяется при изменении концентрации сорбата калия. Рассчитаны значения импринтинг-фактора (IF) и установлена высокая способность молекулярно-импринтированного полимера распознавать целевые молекулы-темплаты по сравнению с полимерами без отпечатков.

Molecularly imprinted polymers (MIPs) are a new class of selective materials which are widely used in analytical methods. In this study, a molecularly imprinted polymer with an imprint of potassium sorbate was obtained. To study the effect of the surface concentration of template molecules on the morphology of molecularly imprinted polymers, we analyzed the SFM images of the film surface in the prepolymerization mixture / template ratio of 1:1, 2:1 and 3:1. It was shown that the surface morphology of the films changes with a change in the concentration of potassium sorbate. The values of the imprinting factor (IF) were calculated and the high ability of the molecularly imprinted polymer to recognize target template molecules compared to polymers without imprints was established.

Поиск новых селективных материалов всегда является сложной задачей для аналитиков. Уже давно существует интерес к новому классу материалов, молекулярно-импринтированным полимерам (МИП) или полимерам с молекулярным отпечатком (ПМО). МИП обладают распознающей способностью и, соответственно высокой селективностью к целевым молекулам-шаблонам, используемым при их синтезе [1, 2]. МИП широко применяются в разнообразных областях: в концентрирование и разделение аналитов, в хроматографии, в химических сенсорах, а также катализаторы и реагенты в органическом синтезе [3-5]. Особым интересом является использование МИП в качестве селективных материалов в сенсорных системах. В связи с этим одной из задач при разработке сенсорных систем является необходимость исследовать свойства этих материалов. Целью работы было изучение влияния поверхностной

концентрации темплатных молекул на морфологию молекулярно-импринтированных полимеров.

Для получения молекулярно-импринтированных полимеров использовали сополимер диангида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4' диаминодифенилоксида в присутствии темплата (сорбат калия) в соотношении предполимеризационная смесь-темплат 1:1, 2:1 и 3:1. Полимер сравнения (ПС) получали в также условиях, но без добавления темплата [6, 7]. Морфологию поверхности полимерных пленок исследовали методом сканирующей силовой микроскопии на приборе Solver P47-PRO ЗАО «Нанотехнология-МДТ», Россия. Образцы сканировали в полуконтактном режиме зондом NSG03 длиной 150 ± 10 мкм, жесткость 1.74 Н/м. Обработку результатов проводили в программе ФемтоСкан-001 [8-10].

Анализ ССМ-изображения поверхности пленок показал, что при изменении соотношения предполимеризационная смесь-темплат наблюдалось изменение морфологии поверхности полимерных пленок.

Также рассчитаны значения импринтинг-фактор ($IF = \Delta f_{\text{МИП}} / \Delta f_{\text{ПС}}$). Высокое значение импринтинг-фактор наблюдалось при соотношении ППС-Т = 1:1. Это свидетельствует о высокой способности молекулярно-импринтированного полимера распознавать целевые молекулы по сравнению с их полимерами сравнения.

Таким образом, изменение поверхностной концентрации темплатных молекул приводит к изменению морфологии поверхности полимерных пленок. Молекулярно-импринтированные полимеры обладают высокой способностью распознавать целевые молекулы-темплаты чем исходный полиимид.

Литература

1. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение // Успехи химии. 2006. Т.75. № 10. С.998-1017.
2. Turiel E., Martín-Esteban A. Molecularly imprinted polymers for sample preparation: a review // Analytica Chimica Acta. 2010. Vol. 668. P.87–99.
3. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова А.Ю., Золотов Ю.А. Использование полимеров с молекулярными отпечатками в процессах разделения и концентрирования органических соединений // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. № 9. С. 902-912.
4. Malik M.I., Shaikh H., Mustafa G., Bhangar M.I. Recent applications of molecularly imprinted polymers in analytical chemistry // Separation & Purification Reviews. 2019. V. 48. P. 179-219.
5. Díaz-Díaz G., Diñeiro Y., Menéndez M.I., Blanco-López M.C., Lobo-Castañón M.J., Miranda-Ordieres A.J., Tuñón-Blanco P. Molecularly imprinted

catalytic polymers with biomimetic chloroperoxidase activity // Polymer. 2011. V. 52. P. 468-2473.

6. Пат. 137946 РФ, МПК H01L41/08. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения олеиновой кислоты / Зяблов А.Н., Дуванова О.В. [и др.]. № 2013144500/28; заявл. 03.10.2013; опубл. 27.02.2014. Бюл. № 6. 6 с.

7. Меренкова А.А., Жужукин К.В., Зяблов А.Н., Бельчинская Л.И. Определение формальдегида в производственных растворах пьезоэлектрическими сенсорами // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 2. С. 140-145.

8. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software «FemtoScan Online». М. Advanced Technologies Center. spm@nanoscopy.org

9. Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А., Селеменев В.Ф. Цифровая обработка изображений. Достоинства и недостатки // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 6. С. 1424-1429.

10. Дьяконова О.В., Соколова С.А., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. Исследование состояния поверхности мембранных материалов методом сканирующей зондовой микроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 5. С. 863-868.

УДК 544.72

**СОРБЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ
АНИОНООБМЕННИКАМИ РАЗЛИЧНОЙ ГИДРОФОБНОСТИ****Фролова К.Э., Чубучина И.Е, Балгереева А.А.,
Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.**

*Воронежский государственный университет, Россия 394018,
г. Воронеж, Университетская площадь, 1
e-mail: frolova.k@icloud.com*

Для выявления возможности повышения селективности сорбции ароматических аминокислот ионообменниками исследовано поглощение и закономерности разделения аминокислот сорбентами различной гидрофобности. Показано, что использование сверхсшитых сорбентов приводит к существенному росту количества поглощенного вещества и повышению селективности поглощения по сравнению с традиционными стиролдивинилбензольными ионообменниками за счет смены доминирующей силы закрепления с полярной на гидрофобную.

To increase the selectivity of the sorption of aromatic amino acids by ion exchangers, the absorption and patterns of separation of amino acids by sorbents of various hydrophobicity were studied. The use of super-crosslinked sorbents leads to a significant increase in the amount of absorbed substance and an increase in the selectivity of absorption compared to traditional styrene-divinylbenzene sorbents due to the change of the dominant binding force from polar to hydrophobic.

Разделение моноаминомонокарбоновых кислот с радикалами различного строения на ионообменниках с минимальным расходом реактивов остается актуальной задачей, поскольку необменная сорбция, протекающая в условиях сохранения ионной формы сорбента, позволяющая реализовать безреагентное разделение, в этих системах не является селективной. Она протекает за счет полярных взаимодействий между гидратированными сорбционными центрами «функциональная группа-противоион» и амино-карбоксылными группировками аминокислот, характеристики которых близки, следовательно, сила закрепления и величина поглощения аминокислот ионообменниками являются практически одинаковыми. Различие в сорбции моноаминомонокарбоновых кислот с ароматическим радикалом ионообменниками возможно при доминировании в закреплении взаимодействий радикалов аминокислот с матрицей. Для этого необходимо использовать набухающие сорбенты с большой долей матрицы ароматической природы. В работе использовались стиролдивинилбензольные анионообменники с различным процентом сшивки и сверхсшитые сорбенты; для сравнения использовали

анионообменники на основе полиэтиленполиамина и эпихлоргидрина, т.е. не имеющие ароматическую матрицу. В качестве адсорбатов использовали аминокислоты различной гидрофобности - тирозин, фенилаланин, триптофан и гистидин. Сорбцию проводили в статических и динамических условиях.

Известно, что при рассмотрении сорбции на стиролдивинилбензольных ионообменниках следует учитывать количество и силу функциональных групп, а также количество воды в фазе сорбента, при этом содержание растворителя оказывает наибольшее влияние на величину поглощения вещества. В таких системах, как указывалось выше, закрепление аминокислоты протекает преимущественно за счет действия полярных сил, несмотря на имеющийся вклад гидрофобных взаимодействий (которые отсутствуют в случае использования сорбентов, не имеющих ароматической матрицы). Необходимо отметить, что варьирование соотношения описанных факторов в рассмотренных анионообменниках не приводит к резкому изменению селективности по отношению к какой-либо аминокислоте. Этот эффект достигается при принципиальном изменении строения фазы поглотителя и переходе к сверхсшитым сорбентам. 100% и более содержание ароматического сшивающего агента приводит к смене доминирующей силы закрепления с полярной на гидрофобную. В результате, использование сверхсшитых сорбентов приводит к существенному росту количества поглощенных ароматических аминокислот и повышению селективности сорбции по сравнению с традиционными стиролдивинилбензольными сорбентами. При этом сохраняется возможность десорбции поглощенных аминокислот водой, что позволяет реализовать двухстадийное безреагентное разделение цвиттерлитов.

УДК 543.544

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ УДЕРЖИВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СЕРИИ ГИДРОФИЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РЕАКЦИИ УГИ¹**Шемякина А.О., Чикурова Н.Ю., Беляева А.А.,
Чернобровкина А.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, с. 3
e-mail: a.o.shemyakina@yandex.ru*

В работе получена серия из 16 сорбентов для гидрофильной хроматографии по реакции Уги. Проведено изучение механизмов удерживания полярных соединений различных классов, установлены зависимости их факторов удерживания от свойств сорбентов, предложены параметры для характеристики неподвижных фаз.

A series of 16 adsorbents for HILIC was obtained via the Ugi reaction. The retention mechanisms of polar compounds were studied, the correlations between the retention factors and the adsorbent properties were established, and the parameters for stationary phase characterization were proposed.

Понимание поведения аналитов в хроматографической системе является необходимым для разработки подходов к разделению и определению веществ, а также для проведения сравнения и характеристики неподвижных фаз. В режиме гидрофильной хроматографии (ГИХ) реализуется комплексный механизм удерживания, представляющий совокупность ряда процессов: распределения между подвижной фазой и приповерхностным водно-насыщенным слоем, адсорбции на поверхности неподвижной фазы и электростатических взаимодействий с заряженными группами функционального слоя сорбента. Наличие последнего механизма может существенно влиять на селективность разделения. Для установления вкладов механизмов проводят варьирование состава подвижной фазы (концентрации буферного раствора и доли водной составляющей). Наиболее сложной задачей является установление зависимости удерживания аналита от природы неподвижной фазы. Для описания свойств гидрофильных сорбентов используют специальные тесты, такие как тест Танака, основанные на определении коэффициентов селективности, отвечающих за то или иное взаимодействие фазы с веществом. Установление закономерностей удерживания от параметров сорбента может оказаться полезным для выбора подходящей фазы для решения конкретной аналитической задачи.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.

В данной работе проводили изучение поведения азотистых оснований, витаминов, фосфоновых, галогенуксусных и аминокислот на серии из 16 сорбентов, полученных путём модифицирования коммерческого 3-аминопропилсиликагеля (диаметр частиц 5 мкм) по реакции Уги. На основании теста Танака было выявлено, что наиболее значимыми параметрами, характеризующими данные сорбенты, являлись гидрофильность kU и анионообменная селективность $\alpha(AH)$.

Для азотистых оснований, витаминов и аминокислот показано наличие распределительного и адсорбционного механизмов в удерживании при содержании водной составляющей 10-35 об. %. В случае наиболее гидрофильных фосфоновых кислот установлен механизм, характерный для ГИХ, в случае галогенуксусных кислот – для ОФ ВЭЖХ, тогда как для фосфоновых кислот с промежуточной гидрофильностью показано отсутствие данных механизмов. Существенный вклад анионообменного механизма установлен для ксантина, аскорбиновой, никотиновой, фосфоновых и галогенуксусных кислот, в случае тиамин продемонстрировано отталкивание от протонированных аминогрупп сорбентов, тогда как для цвиттер-ионных аминокислот показано отсутствие данного механизма. Сравнение вклада электростатических взаимодействий в удерживание данных соединений на полученных сорбентах и исходной матрице позволило подтвердить успешность протекания реакции модифицирования.

Установлены зависимости факторов удерживания соединений и селективностей от анионообменных $\alpha(AH)$ и гидрофильных свойств kU серии сорбентов. Так, в случае ксантина, аскорбиновой и никотиновой кислот положительный тренд k' (вещества) – $\alpha(AH)$ характеризовался облаком значений. Различные значения факторов удерживания аниона при близких $\alpha(AH)$ обусловлены вкладом гидрофильных взаимодействий в его удерживание, которые могут быть исключены путём деления фактора удерживания на таковой для схожего по структуре соединения. Для ксантина было подобрано соединение – цитозин, позволившее выделить вклад в удерживание аниона электростатических взаимодействий. Установленный параметр α (ксантин/цитозин) может быть удобным для дополнительной характеристики анионообменных свойств сорбентов.

В работе была отмечена различная селективность пары серин/аланин на полученных сорбентах при содержании 80 об. % ацетонитрила и 0,2 мМ концентрации фосфатного буферного раствора в элюенте. Построение зависимости α (серин/аланин) – kU позволило установить, что изменение порядка элюирования аминокислот происходило при kU 3,3 для более гидрофильных сорбентов аланин элюировался первым. Такое поведение было объяснено большим вкладом адсорбции в удерживание аланина.

Таким образом, установленные закономерности в поведении аналитов могут позволить эффективно сравнивать неподвижные фазы, а также подбирать условия разделения смесей веществ.

УДК 544

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ¹**Чикурова Н.Ю., Горбовская А.В., Ставрианиди А.Н.,
Чернобровкина А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Россия 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1, стр. 3
e-mail: chikurova.nu@yandex.ru*

Работа посвящена разработке новых фаз на основе разных матриц для гидрофильной хроматомасс-спектрометрии. Предложен способ модифицирования силикагеля по реакции Уги, а также способ гидрофилизации и экранирования полистирол-дивинилбензола за счет ковалентного закрепления положительно заряженных полимеров. Выбраны параметры МС-детектирования для разделения 16 аминокислот. Применимость фаз показана на примере анализа вытяжек из почвы.

The work is devoted to the development of new phases based on different substrates for hydrophilic chromatography-mass spectrometry. A method for modification of silica gel using Ugi reaction is proposed, as well as a method for hydrophilization and shielding of polystyrene-divinylbenzene by covalent bonding of positive charged polymers. MS-detection parameters for 16 amino acids separation were selected. The applicability of phases is shown on the example of soil extracts analysis.

Одним из преимуществ современного метода гидрофильной хроматографии (ГИХ) является его сочетание с масс-спектрометрией. Однако, существуют значительные недостатки для МС-детектирования у гидрофильных сорбентов на основе силикагеля, представляющих собой самые распространенные коммерческие фазы. Среди них низкая стабильность и смывание привитых функциональных групп, в результате которого может происходить загрязнение детектора. Именно поэтому актуальным является поиск новых способов модифицирования силикагеля, приводящих к увеличению его стабильности, или использование альтернативных матриц для создания сорбентов, которые можно применять в гидрофильной хроматомасс-спектрометрии. В качестве инертной матрицы перспективно использовать частицы на основе полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ), широко используемого в качестве матриц для анионообменников. В таком случае требуется выбор подходящего способа гидрофилизации и одновременного экранирования поверхности данной гидрофобной матрицы для обеспечения приемлемых факторов удерживания, селективности и эффективности для

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.

гидрофильных соединений с использованием элюентов, подходящих для МС-детектирования.

Для оценки возможности использования новых сорбентов для гидрофильной хроматомасс-спектрометрии выбрали лучшие разработанные варианты с разными матрицами: силикагель и полистирол-дивинилбензол, также различающиеся способами гидрофилизации и экранирования поверхности. Было предложено использовать многокомпонентную реакцию Уги для модифицирования 3-аминопропилсиликагеля с целью увеличения эффективности и селективности сорбентов. Гидрофилизацию и экранирование гидрофобной матрицы аминированного ПС-ДВБ проводили за счет ковалентного закрепления положительно заряженных полимеров, получаемых *in situ*.

Для изучения перспективы применения синтезированных фаз в режиме ГИХ-МС выбирали подвижные фазы, совместимые с МС-детектированием, затем оценили величину фонового сигнала детектора, также выбирали параметры ионизации и масс-спектрометрического детектирования с целью достижения наибольшей интенсивности сигнала детектора. Для выбора подходящих элюентов провели разделение аминокислот с использованием летучих буферных растворов и рефрактометрического детектирования, при этом изменяли рН, концентрацию буферных растворов. С точки зрения приемлемой формы пиков и экспрессности разделения установили оптимальный состав подвижной фазы: 10 мМ аммонийно-формиатный буферный раствор (рН 4.7) и ацетонитрил.

Показано, что величина фонового сигнала значительно меньше при использовании сорбентов на основе ПС-ДВБ по сравнению с модифицированными фазами на основе силикагеля, что свидетельствует о перспективе использования ПС-ДВБ в качестве матрицы сорбентов для гидрофильной хроматомасс-спектрометрии. Однако эффективность фаз, полученных при модифицировании 3-аминопропилсиликагеля, выше, чем таковых на основе полимерной матрицы.

Выбраны условия, обеспечивающие определение 16 аминокислот в режиме ГИХ-МС на сорбенте на основе силикагеля и 13 веществ данного класса на фазе на основе полимера. Применимость полученных сорбентов была показана на примере анализа вытяжек из почвы. Правильность предложенных подходов проверили методом «введено-найдено» с добавками определяемых аминокислот на двух уровнях содержаний вблизи нижней границы диапазона линейности. Найденные количества согласуются с введенными.

УДК 543.544

НОВЫЕ СОРБЕНТЫ С ПРИВИТЫМИ ПОЛИМЕРАМИ ДЛЯ ИОННОЙ И ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ИХ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ¹**Горбовская А.В., Петрова Е.К., Ужель А.С., Шпигун О.А.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Россия 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1, стр. 3
e-mail: gorbovskaya_av@mail.ru*

В данной работе описаны новые неподвижные фазы на основе ароматической матрицы для ионной и гидрофильной хроматографии: анионообменники с ковалентно привитыми ионенами и с привитым полиэтиленимином, кватернизованным глицидолом. Предложены разные способы управления степенью гидрофилизации и экранирования таких сорбентов: за счет варьирования структуры аминогрупп, полимеризации глицидола в функциональном слое в щелочной среде, а также изменения способа модифицирования матрицы.

This work describes novel stationary phases based on aromatic substrate for ion and hydrophilic interaction chromatography: anion exchangers with covalently grafted ionenes and with grafted polyethyleneimine quaternized with glycidol. Several methods have been proposed for controlling hydrophilization and shielding degree of such phases: by changing the structure of functional groups, conducting glycidol polymerization in the functional layer and also by changing the method of substrate modification.

В связи с широким распространением ионной хроматографии (ИХ) с подавлением фоновой электропроводности и кондуктометрическим детектированием актуальным является разработка гидроксид-селективных анионообменников. Зачастую такие фазы получают на основе ароматических матриц с высокой степенью сшивки, например, сополимеров стирола с дивинилбензолом (ПС-ДВБ). Преимуществами таким полимеров являются их механическая устойчивость, стабильность во всем диапазоне рН, а также совместимость со 100% органическими растворителями. Однако для ковалентных фаз на их основе есть существенный недостаток — поляризуемые гидрофобные и слабо гидратированные анионы вступают в неионнообменные взаимодействия с ароматической матрицей. В результате такие анионы удерживаются сильнее остальных, а их пики отличаются низкой эффективностью и симметрией. С целью снижения нежелательных взаимодействий необходимо повышать степень гидрофилизации матрицы, а также экранировать ее поверхность высокогидрофильными ионнообменными слоями. Кроме того, повышенная степень гидрофилизации и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 20-13-00140.

экранирования также позволит использовать такие гидрофильные фазы на основе ПС-ДВБ не только в режиме ИХ с подавлением, но и в режиме гидрофильной хроматографии (ГИХ).

В данной работе предложено ковалентное закрепление функциональных слоев разной структуры на аминоклуппах, введенных на поверхность ПС-ДВБ через гидрофобный спейсер. Первый вариант создания ионнообменных слоев заключался в формировании ионенов *in situ* из вторичного амина и диэпоксида и их одновременной прививке к аминированной матрице. Второй — состоял из прививки полиэтиленимина (ПЭИ) к матрице с последующей кватернизацией его аминоклупп глицидолом. Исследовали возможность управления степенью гидрофилизации и экранирования таких сорбентов за счет варьирования структуры аминоклупп в первом случае и проведения дополнительной стадии модифицирования глицидолом с возможностью его полимеризации в функциональном слое в щелочной среде во втором. Оценку перспективности предложенных подходов к увеличению гидрофильности анионообменников в режиме ИХ проводили за счет исследования удерживания стандартных неорганических анионов, оксогалогенидов, а также сильнополяризуемых анионов и галогенуксусных кислот. С точки зрения экранирования матрицы анионообменники с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, показали себя лучше — они обладали наименьшим удерживанием оксогалогенидов и галогенуксусных кислот. Однако с точки зрения снижения неионнообменных взаимодействий анионов с матрицей они проигрывали фазам с привитыми ионенами, на которых удерживание всех сильнополяризуемых анионов определялось ионным обменом.

Для дальнейшего повышения степени гидрофилизации в работе впервые предложен способ модифицирования ПС-ДВБ за счет окисления двойных связей на его поверхности. Полученный эпоксицирированный ПС-ДВБ аминировали метиламином, получая аминоклуппы, закрепленные через гидрофильный спейсер, на которые прививали ПЭИ с его последующей кватернизацией глицидолом. Продемонстрировано, что замена способа модифицирования матрицы позволяет снизить удерживание оксогалогенидов, галогенуксусных кислот и поляризуемых анионов вплоть до изменения порядка элюирования, а механизм удерживания сильнополяризуемых анионов на таких фазах преимущественно ионнообменный.

Свойства полученных фаз также оценивали в режиме ГИХ с помощью теста Танака. Установленные зависимости удерживания аналитов различных классов позволили оптимизировать структуру анионообменников под конкретные аналитические задачи. В работе продемонстрирована применимость полученных сорбентов для анализа таких объектов, как морская вода и фармацевтические препараты.

УДК 544.723.2

**АДСОРБЦИЯ АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО С И МЕТИЛОВОГО
ОРАНЖЕВОГО НА МЕЗОПОРИСТОМ TiO_2 , ДОПИРОВАННОМ La^1** **Шмелев А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.**

*Самарский университет, Россия 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д.34
e-mail: shmelsasha@yandex.ru*

Образцы диоксида титана, допированные лантаном, получены золь-гель методом. Синтезированные образцы были изучены рентгенофазовым анализом и низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота. Адсорбционные свойства полученных материалов изучали на примере адсорбции ализаринового красного С и метилового оранжевого из их водных растворов.

Titanium dioxide samples doped with lanthanum were obtained by the sol-gel method. The synthesized samples were studied by X-ray phase analysis and low-temperature adsorption-desorption of nitrogen. The adsorption properties of the obtained materials were studied by the adsorption of alizarin red S and methyl orange from their aqueous solutions.

Методом темплатного золь-гель синтеза были получены образцы мезопористого диоксида титана, допированного 2,2 масс.%, 9,5 масс.% и 17,9 масс.% лантана.

На дифрактограммах всех полученных образцов присутствуют только пики, характерные для фазы TiO_2 анатаза.

Для всех изотерм адсорбции и десорбции азота синтезированных диоксидов титана характерно наличие петель гистерезиса, что является признаком мезопористых материалов. Площадь удельной поверхности и объем пор допированных образцов увеличивается по сравнению с площадью недопированного TiO_2 .

Адсорбционные свойства образцов TiO_2 , допированного лантаном, изучали на примере адсорбции ализаринового красного С и метилового оранжевого из их водных растворов с концентрациями 25 ppm и 2 ppm соответственно. Изменение концентрации адсорбируемых веществ определяли спектрофотометрически. Наибольшую адсорбционную способность как по отношению к метиловому оранжевому, так и к ализариновому красному С показали образцы диоксида титана, допированные 2,2 масс.% и 17,9 масс.%. Адсорбция метилового оранжевого на образце, допированном 2,2 масс.% составила 66% через 3 часа от начала процесса. Ализариновый красный С на этом образце адсорбировался полностью уже через 2 часа от начала процесса.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по гранту № FSSS-2020-0016.

УДК 543.544.52

РАЗРАБОТКА МЕТОДА НА ОСНОВЕ ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ХРОНИЧЕСКОЙ БОЛЕЗНИ ПОЧЕК У ДЕТЕЙ**Данилова Е.Ю.^{1,2}, Ерощенко Н.Н.², Ставрианиди А.Н.¹,
Чернобровкина А.В.¹, Носырев А.Е.²**

¹ МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр. 3;
e-mail: phenolyat@gmail.com

² Первый МГМУ им. И. М. Сеченова (Сеченовский Университет), Москва, Россия,
119990, ул. Трубецкая, д.8, с.2

Разработка альтернативного диагностического метода на основе анализа низкомолекулярных метаболитов ВЭЖХ-МС является актуальной задачей для усовершенствования диагностики хронической болезни почек. В работе проведено сравнение эффективности разделения полярных метаболитов в пробах пациентов в условиях гидрофильной хроматографии (ГИХ) и масс-спектрометрического детектирования на трех разных неподвижных фазах.

The development of an alternative diagnostic method based on the analysis of low molecular weight metabolites by HPLC-MS is a topical task for improving the chronic kidney disease diagnosis. The paper compares the efficiency of polar metabolites separation in patient samples under the hydrophilic chromatography (HILIC) conditions and mass spectrometric detection on three different stationary phases.

Хроническая болезнь почек (ХБП) у детей является актуальной проблемой здравоохранения в связи с высокой распространенностью в детской популяции [1]. Почечная недостаточность, развивающаяся на фоне ХБП, трудно поддается терапии, что приводит к ранней инвалидизации, снижая качество жизни пациентов [2]. Однако существующие методы не позволяют достаточно рано диагностировать в клиниках данную патологию.

В составе физиологических жидкостей могут быть выявлены биомаркеры для диагностики различных заболеваний. При этом анализ образцов мочи на наличие метаболических биомаркеров экономичен, а пробоотбор у детей неинвазивен и прост [3]. Применение группы биомаркеров обеспечивает высокую чувствительность и специфичность диагностических тестов, что позволяет рассматривать данный многопараметрический анализ в качестве альтернативного подхода для скрининга ХБП.

В качестве инструментального метода был выбран метод тандемной хроматомасс-спектрометрии. Выбранные маркеры гипоксии и фиброза состояли из аминокислот и их полярных метаболитов, поэтому разделение проводилось в условиях гидрофильной хроматографии (ГИХ). ГИХ

отлично подходит для разделения полярных аналитов и позволяет максимально увеличить количество соединений, обнаруживаемых с помощью МС, за один анализ. Кроме этого, неоспоримым преимуществом ГИХ является нетрудоемкая и быстрая пробоподготовка для проведения анализа мочи. Таким образом, ГИХ сочетает в себе все необходимые качества для разработки аналитического метода анализа полярных метаболитов в моче.

Для сравнения были выбраны три разные неподвижные фазы – коммерческие ZIC-HILIC SeQuant, Kinetex HILIC и экспериментальная. Первая фаза состояла из перманентно связанных цвиттер-ионных групп на пористом диоксиде кремния. Вторая колонка Kinetex HILIC содержала неподвижную фазу, выполненную в технологии золь-геля, использовавшегося для создания нано-структуры. Неподвижная фаза экспериментальной колонки (П-2Б-ПЭИ-ГЛ) содержала сорбент на основе полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ), с разветвленным функциональным слоем.

Целью работы было создание метода наиболее близкого к подходу dilute-and-shoot для анализа 25 метаболитов в моче и сравнение неподвижных фаз. Так же оценивали целесообразность применения УВЭЖХ с применением колонки Kinetex HILIC и целесообразность использование экспериментальной фазы для определения пробы пациентов с ХБП.

Результатами работы стало определение хроматографических параметров колонок и влияния неподвижной фазы на вероятность разделения пробы больных и здоровых пациентов. Наилучшие показатели разделения и определения 25 биомаркеров были достигнуты на колонке Kinetex HILIC. Так же применение УВЭЖХ показало значительные преимущества разработанного метода с точки зрения времени анализа, расхода растворителей и эффективности разделения основного пула интересующих метаболитов. Однако для некоторых низкомолекулярных аминокислот разделение было возможно только на экспериментальной колонке П-2Б-ПЭИ-ГЛ. Таким образом в работе была продемонстрирована перспективность применения таких сорбентов в клинической диагностике.¹

Литература

1. *Carney E.F.* // Nature Reviews Nephrology. 2020. 16. P. 251
2. *Sanchez-Niño M.D., Sanz A.B., Ramos A.M., Fernandez-Fernandez B., Ortiz A.* // Clinical Kidney Journal. 2017. 10. P. 188.
2. *Khamis M.M., Adamko D.J., El-Aneed A.* // Mass Spectrometry Review 2017. 36. P. 115.

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00140), предоставленного Московскому государственному университету имени М.В.Ломоносова.

УДК 543.544.52

ПРЕДСКАЗАНИЕ ВРЕМЕН УДЕРЖИВАНИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ В ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ¹**Федорова Е.С.¹, Ставрианиди А.Н.^{1,2}, Буряк А.К.¹**¹ *ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*² *МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр. 3;
e-mail: elizaveta.chemi@gmail.com*

Существует множество подходов к предсказанию времен удерживаний в жидкостной хроматографии. В данной работе представлен метод предсказания времен удерживания с помощью нейронной сети при использовании минимального количества экспериментальных данных.

Currently many retention time prediction approaches in liquid chromatography have been developed. The current study presents retention time prediction using neural networks with a small amount of experimental data.

Предсказание времен удерживаний (RT) в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) является популярным направлением исследования в аналитической химии, однако оно редко используется на практике в отличие от предсказания индексов удерживаний в газовой хроматографии (ГХ). Основная причина заключается в большом числе параметров, влияющих на разделение в ВЭЖХ, которые не позволяют использовать такой универсальный параметр как в ГХ. Наиболее популярным подходом в предсказании времен удерживания является непосредственная аппроксимация методами машинного обучения с физико-химическими дескрипторами или «отпечатками пальцев». Для этого используются такие методы, как множественная линейная регрессия [1] или более сложные как бустинг [2]. В то же время, глубокое обучение набирает популярность благодаря возможности обобщения обученных моделей на другие хроматографические системы с помощью дообучения. Главное ограничение применения нейронных сетей в хроматографии является сложность в получении экспериментальных данных. Экспериментальные данные должны содержать хотя бы несколько тысяч времен удерживаний молекул, обладающих большим диапазоном физико-химических свойств. В настоящее время наибольший набор данных в обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ является METLIN SMRT [3], который содержит 80038 молекул, элюирующихся в диапазоне 5-85 (об. %) ацетонитрил/вода. Понятно, что химическое разнообразие молекул в

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00266), предоставленного Институту физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

наборе данных ограничено выбранными хроматографическими условиями. Например, достаточно полярные молекулы, которые могли бы удерживаться при использовании в качестве элюента смеси метанол/вода, элюируются на мертвом объеме, не попадая в набор данных. С другой стороны, неполярные молекулы, которые могли быть использованы для увеличения количества молекул и разнообразия набора данных, при увеличении доли ацетонитрила и температуры термостата колонки, также отсутствуют в METLIN SMRT. Таким образом, обобщающая способность модели, обученной на экспериментальных данных, оказывается ограниченной. Использование теоретически полученных данных вместо экспериментальных значений RT может позволить увеличить обобщающую способность модели и улучшить точность предсказания для новых хроматографических систем.

В первую очередь, было проверено, что увеличение разнообразия химических свойств молекул при получении случайного набора данных, а также изменение зависимой переменной для обучения исходной модели, не ухудшает точность предсказания при дообучении на других хроматографических системах. Случайный набор молекул был получен из базы данных PubChem. В качестве зависимой переменной был выбран дескриптор (logP), наиболее коррелирующий с RT в гидрофильной хроматографии (HILIC) и ОФ-ВЭЖХ. Обобщающую способность полученной модели проверяли на четырех различных неподвижных HILIC фазах и проводили сравнение с моделью, обученной на экспериментальных данных METLIN SMRT. Используемая в работе [4] архитектура нейронной сети, была применена как для набора данных METLIN SMRT, так и для случайного набора данных с теоретически рассчитанным дескриптором. Размер случайного набора данных был выбран приблизительно равным набору METLIN SMRT для корректного сравнения полученных результатов. Для модели, обученной для предсказания logP, среднеквадратическая ошибка оказалась меньше на 20%, а медианная ошибка на 16.5 % по сравнению с моделью, обученной на экспериментальных значениях RT, в среднем для четырех наборов данных HILIC.

Литература

1. Gorynski K, Bojko B, Nowaczyk A, Bucinski A, Pawliszyn J, Kaliszan R. // *Anal Chim Acta*. 2013. 797. 13–9.
2. Osipenko S., Bashkirova I., Sosnin S., Kovaleva O., Fedorov M., Nikolaev E., Kostyukevich Yu. // *Anal Bioanal Chem*. 2020. 412. 7767–7776.
3. Domingo-Almenara, X., Guijas, C., Billings, E. et al. // *Nat Commun*. 2019. 10. 5811.
4. Fedorova E., Matyushin D., Plyushchenko I., Stavrianidi A., Buryak A. // *Journal of Chromatography A*. 2022. 1664. 462792.

УДК 543.544.52

**ПРЕДСКАЗАНИЕ УДЕРЖИВАНИЯ ИЗОМЕРНЫХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННО-
ФАЗОВОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ¹****Федорова Е.С.¹, Красавина Е.Д.², Ставрианиди А.Н.^{1,2},
Шпигун О.А.^{1,2}, Буряк А.К.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр. 3;e-mail: stavrianidi.andrey@gmail.com

Времена удерживания являются одним из важных признаков при идентификации соединений по ВЭЖХ-МС данным. В работе рассмотрены несколько подходов к предсказанию порядка удерживания изомеров гетероциклических соединений из базы данных METLIN на основании рассчитанных химических дескрипторов.

Retention times are one of the important features in the identification of compounds based on HPLC-MS data. In this paper several approaches for prediction of retention order for isomers of heterocyclic compounds from the METLIN database on the basis of calculated chemical descriptors are presented.

Идентификацию и определение гетероциклических соединений проводят методом ВЭЖХ-МС, который позволяет провести однозначную идентификацию соединений без проведения предварительной дериватизации, однако в случае изомерных соединений масс-спектрометрия не сможет дать точный ответ на вопрос об идентификации пиков на хроматограмме, поскольку молекулярные ионы изомеров имеют одинаковое отношение m/z . Картина фрагментации для изомеров также зачастую одинакова. Параметром, позволяющим отличать изомеры в ВЭЖХ-МС, является время удерживания, однако без использования стандартных образцов довольно трудно предсказать какой из изомеров будет элюироваться первым. Для предсказания удерживания используют химические дескрипторы, включая $\log P$ [1], параметры Абрахама [2], а также молекулярные отпечатки [3]. Для построения моделей используют как простую многомерную линейную регрессию, так и более сложные методы, включая деревья решений (ДР) и градиентный бустинг, генетические алгоритмы и нейронные сети [4].

Перспективным для решения указанной проблемы может являться установление факторов, влияющих на порядок элюирования изомерных гетероциклических соединений в условиях обращенно-фазовой жидкостной хроматографии, а также построение модели, позволяющей

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00266), предоставленного Институту физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

идентифицировать изомеры на основании рассчитываемых химических дескрипторов.

Для определения порядка удерживания изомеров были использованы следующие подходы: предсказание времени удерживания (RT), предсказание разницы времен удерживания (ΔRT), предсказание коэффициента селективности, предсказание порядка элюирования для пар изомеров напрямую (классификация на «1» и «2»).

Из базы METLIN SMRT отобраны 3646 соединений, относящихся к классу гетероциклических и имеющих сложную структуру из нескольких циклов. Рассчитаны значения 7432 молекулярных дескрипторов, и предложена процедура отбора значимых дескрипторов ($n = 460$), значения которых отличаются для изомерных структур. Выбраны 4 набора дескрипторов, имеющих наименьшую корреляцию между собой и отвечающих изменению времени удерживания для рассматриваемой выборки. Применение этих наборов в качестве признаков при построении моделей, предсказывающих разделение гетероциклических изомерных соединений, давало схожие результаты. Набор дескрипторов desc₂, состоящий из 13 дескрипторов: TDB03s, ATSC4v, SaaCH, RTm, RDF020i, Mor03i, SpAD_EA(bo), SPI, Eta_F, XMOD, H_Dz(p), ZM1MulPer, отобранных напрямую исходя из коэффициентов корреляции Пирсона с RT, при использовании с ДР и линейной регрессией с L2-регуляризацией давал наибольшую точность в сравнении с остальными тремя наборами. Наибольшей точности удалось добиться с применением прямой классификации (4-ый подход) при использовании модели ДР (89%) и логистической регрессии (75%). Было замечено, что дескрипторы ZM1MulPer и H_Dz(p) коррелируют с изменением порядка выхода мета- и пара-изомеров в бензольном кольце, соединенном с гетероциклическим фрагментом.

Таким образом, предсказание удерживания и порядка выхода изомерных соединений в перспективе позволит повысить информативность основанных на ВЭЖХ-МС способов исследования состава сложных природных и техногенных объектов.

Литература

1. Tsugawa H., Ikeda K., Tanaka W., Senoo Y., Arita M. Arita M. // Journal of Cheminformatics. 2017. 9. 19.
2. Obradović D., Stavrianidi A.N., Ustinovich K.B., Parenago O.O., Shpigun O.A., Agbaba D. // Journal of Chromatography A. 2019. 1603. P. 371.
3. Bach E., Szedmak S., Brouard C., Böcker S., Rousu J. // Bioinformatics. 2018. 34. P. i875.
4. Fedorova E.S., Matyushin D.D., Plyushchenko I.V. Stavrianidi A.N. Buryak A.K. // Journal of Chromatography A. 2022. 1664. 462792.

УДК 544.72

ПОГЛОЩЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ РАЗНОЙ ПОЛЯРНОСТИ С ГИДРОГЕЛЕМ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛАМИДА И АКРИЛАТА КАЛИЯ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**Каширцева Е.Р., Сафронова А.В., Чужикова Е.М.,
Хохлов В.Ю., Хохлова О.Н.**

*Воронежский государственный университет, Россия 394018,
г. Воронеж, Университетская площадь, 1
e-mail: kashirtseva_e@mail.ru*

В работе изучено взаимодействие глицина, аланина, фенилаланина с гидрогелем на основе сополимера акриламида и акрилата калия. Выявлено влияние температуры на величину поглощения аминокислот, равновесные и термодинамические параметры сорбции.

The interaction of glycine, alanine, phenylalanine with a hydrogel based on a copolymer of acrylamide and potassium acrylate was studied. The influence of temperature on the absorption of amino acids, equilibrium and thermodynamic parameters of sorption was established.

В последнее время широкое распространение получили такие материалы как гидрогели. Уникальная способность поглощать воду и водные растворы в объеме, превышающем собственный до 400 раз обусловило их широкое применение в различных отраслях, в частности, в сельском хозяйстве [1]. Представлен достаточно широкий спектр работ, в которых описываются особенности связывания минеральных растворов гидрогелями [2–4], в то время как их взаимодействие с органическими веществами малоизучено, а данные по их взаимодействию с аминокислотами практически отсутствуют.

Изучаемый гидрогель представляет собой сшитые сополимеры акриламида и акрилата калия и является по природе слабокислотным ионообменником [5]. Для выявления роли бокового радикала при сорбции аминокислот исследованы следующие сорбаты – глицин - простейшая аминокислота, аланин с одной CH_3 -группой в составе молекулы и ароматическая аминокислота фенилаланин с гидрофобным радикалом. Проведена сорбция аминокислот из водных растворов в статических условиях при температурах 280 и 296 К. Концентрацию алифатических аминокислот в равновесных растворах определяли фотометрически при 670 нм, предварительно переводя растворы в комплекс с медью [6], а фенилаланина спектрофотометрически при 257 нм [7].

Показано, что при переходе от наиболее полярной аминокислоты к наименее полярной поглощение падает. Данный факт можно связать с

ослаблением взаимодействий гидрофильного геля с молекулами аминокислот.

Установлено, что при изменении температуры для глицина величина поглощения при температуре 296 К выше, чем для фенилаланина, при этом наблюдается лучшее поглощение ароматической аминокислоты при 280 К, т.е. с повышением температуры улучшается сорбция более гидрофильных аминокислот.

Рассчитаны равновесные и термодинамические параметры процессов поглощения. Дифференциальные энергии Гиббса, относящиеся к сорбенту определенного состава, имеют отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольности и энергетической выгоды процессов. Изменение данной величины во всех системах происходит в диапазоне значений от -13 до -5 кДж/моль, что свидетельствует о слабом взаимодействии поглощаемых аминокислот с фазой гидрогеля.

Литература

1. *Xinyue Liu, Ji Liu, Shaoting Lin, Xuanhe Zhao.* Hydrogel machines // *Materials Today.* 2020. Vol. 36. pp. 102 – 124.
2. *Arn Mignona, Nele De Beliea, Peter Dubruel, Sandra Van Vlierbergheb.* Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic and ‘smart’ derivatives // *European Polymer J.* 2019. Vol. 117. pp. 165–178.
3. *Skrzypczak D., Mikula K., Witek-Krowiak A.* Hydrogel capsules with alfalfa as micronutrients carrier // *SN Applied Sciences.* 2019. Vol.1, № 573.
4. *Gangadevi Sennakesavan, Mohammad Mostakhdemin, L.K. Dkhar, Ali Seyfoddin.* Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties - A review // *Polymer Degradation and Stability.* 2020. Vol. 180. pp. 1–11.
5. *Куренков В.Ф.* Водорастворимые полимеры акриламида // *Соровский образовательный журн.* 1998. № 11. С. 138 – 142.
6. *Рошаль Е.Р., Демина Н.Г., Шолин А.Ф.* Определение аминокислот в виде комплексов с медью // *Хим. - фарм. журн.* 1988. № 6. С.30 – 37.
7. *Котова Д.Л.* Спектрофотометрическое определение аминокислот в водных растворах : учеб. пособ. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2004. – 55 с.

УДК 544

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ¹

**Соловцова О.В., Школин А.В.,
Меньщиков И.Е., Фомкин А.А. Хозина Е.В.**

*Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
o.solovtsova@phycs.ac.ru*

В работе определяли величины относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации металл-органической каркасной структуры ZrBDC с использованием dilatометра индукционного типа на модернизированном dilatометрическом стенде высокого давления [1].

The relative linear adsorption-stimulated deformation of the metal-organic frameworks (MOF) ZrBDC was determined by using an induction-type dilatometer on an upgraded high-pressure dilatometric stand [1].

Согласно исследованию, при адсорбции метана, в зависимости от свойств адсорбата и заполнения микропор, адсорбент испытывает деформацию сжатия и расширения. Характерной областью являются области малых и средних заполнений микропор (Рис.1.).

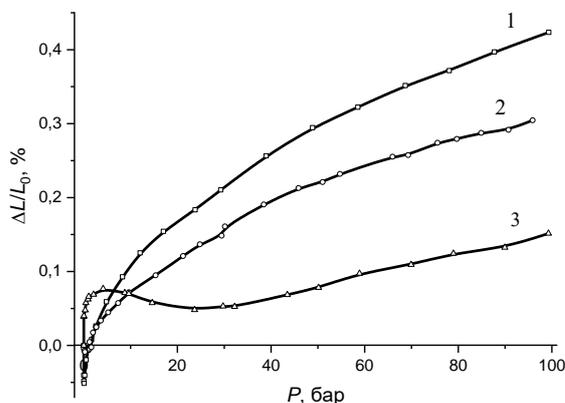


Рис. 1. Зависимость относительной адсорбционно-стимулированной деформации микропористого адсорбента ZrBDC от давления метана при температуре 213 (1), 273(2) И 393 (3) К.

В области малых давлений до ~ 1 бар, наблюдается сжатие адсорбента, которое, по-видимому, обусловлено притяжением молекул метана к противоположным стенкам микропор, размеры которых сопоставимы с размерами молекул метана (0.38 нм). Адсорбция первых

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 122011300053-8.

молекул метана приводит к нарушению баланса сил в твердом теле из-за взаимодействия со стенками пор, что проявляется в виде деформационных эффектов сжатия ZrBDC. Сжатие адсорбента наблюдается при низкой температуре (213 К), а при повышении температуры эффект сжатия в начальной области адсорбции уменьшается. При температуре 393 К наблюдается только расширение адсорбента в процессе адсорбции. Рост числа адсорбированных молекул метана приводит к образованию ассоциатов в центральной части микропор за счет сил притяжения метан – метан и эффект сжатия ослабевает вплоть до исчезновения вследствие установления баланса между силами притяжения и отталкивания между адсорбированными молекулами метана и стенками микропор. Дальнейшее увеличение числа адсорбированных молекул метана приводит к уменьшению средних расстояний между адсорбированными молекулами и стенками микропор, и нарастанию сил отталкивания в процессе адсорбции, проявляющемуся в резком расширении адсорбента при высоких давлениях. Подобный характер деформационных зависимостей наблюдался также и для других типов адсорбентов, например, АУ [2].

Полученные данные по адсорбционно-стимулированной деформации адсорбента ZrBDC могут быть применены как для развития теории адсорбции на неинертных деформирующихся адсорбентах, так и для расчета термодинамических функций анализируемых адсорбционных систем [3, 4].

Литература

1. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Pulin A.L., Yakovlev V.Y. // Instruments and Experimental Techniques. 2008. 51. 150.
2. [Shkolin A.V.](#), [Men'shchikov I.E.](#), [Khozina E.V.](#), [Yakovlev V.Yu.](#), [Simonov V.N.](#), [Fomkin A.A.](#) // [J. of Chem. and Eng.](#) 2022. 67. С. 1699.
3. Бакаев В.А. Molecular theory of physical adsorption. Doctor. Sci. Dissertation, Moscow State University, Moscow, Russia, (1990) (in Russian)
4. [Men'shchikov I.E.](#), [Shkolin A.V.](#), [Fomkin A.A.](#), [Khozina E.V.](#) // [Adsorption.](#) 2021. 27. 1095–1107.

УДК 544

ПРЕДСКАЗАНИЕ ВРЕМЕНИ УДЕРЖИВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ¹**Хрисанфов М.Д.¹, Матюшин Д.Д.², Самохин А.С.¹**

¹*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Россия, 119234, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3;*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
e-mail: khristanfovsmike@gmail.com*

Мы предложили подход к предсказанию времени удерживания в газовой хроматографии, требующий проведения минимального количества экспериментов. Подход основан на совместном использовании термодинамической теории и методов машинного обучения и работает для широкого круга веществ.

We came up with the procedure to predict retention times in gas chromatography that requires conducting few, if any, prior experiments. Our algorithm combines machine and deep learning with thermodynamic modelling and can be applied to wide variety of substances.

Моделирование газохроматографического разделения (времен удерживания веществ и ширины пиков) может быть востребовано при оптимизации условий разделения сложных смесей. Наиболее часто для решения этой задачи используется метод предсказания с использованием термодинамических параметров удерживания веществ благодаря своей высокой точности, теоретической проработанности и возможности переноса значений между разными хроматографическими системами[1]. Однако его главным недостатком является необходимость проведения нескольких экспериментов для расчета термодинамических величин, что не всегда возможно из-за высокой стоимости или отсутствия стандартов. Зачастую, невозможно получить эти данные и из литературы, поскольку они доступны для крайне ограниченного круга соединений и типов неподвижных фаз.

Мы предлагаем альтернативный вариант, когда проведение экспериментов необязательно. Времена удерживания рассчитываются из индексов удерживания Ковача, которые, в свою очередь, предсказываются с использованием методов машинного обучения. В качестве основы выступает предсказательная модель, предложенная в статье[2], которую мы перенесли с языка программирования Java на Python, а также значительно переработали архитектуру некоторых блоков, входящих в ее состав. Модель обучали, используя базу данных NIST RI 2017[3] с 88 659

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10053, <https://rscf.ru/project/22-73-10053/>

уникальных соединений. База данных была разделена на две части: 80% записей использовали в качестве тренировочного набора, 20% – тестового. Расчет времен удерживания из предсказанных индексов удерживания требует знания времен удерживания реперных соседних (*n*-алканов). Эти значения возможно предсказывать с высокой точностью (относительная ошибка порядка 1%) с использованием термодинамических параметров[4,5]. В отличие от других классов соединений в случае *n*-алканов термодинамические параметры удерживания могут быть найдены в литературе для большого числа неподвижных фаз. Очевидным ограничением предлагаемого подхода является снижение точности моделирования. Кроме того, расчет времен удерживания из индексов удерживания не позволяет предсказать случаи инверсии порядка элюирования.

Таким образом, комбинация двух методов предсказания удерживания: машинного обучения и термодинамического моделирования позволяет при использовании литературных термодинамических данных получить значения времени удерживания для широкого круга соединений без проведения экспериментов с удовлетворительной точностью (относительная ошибка порядка 5% на ограниченной выборке).

Литература

1. *McGinitie T.M., Ebrahimi-Najafabadi H., Harynuk J.J.* A standardized method for the calibration of thermodynamic data for the prediction of gas chromatographic retention times // *J Chromatogr A*. Elsevier, 2014. Vol. 1330. P. 69–73.
2. *Matyushin D.D., Buryak A.K.* Gas Chromatographic Retention Index Prediction Using Multimodal Machine Learning // *IEEE Access*. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2020. Vol. 8. P. 223140–223155.
3. *Stein S.E. et al.* NIST 17 MS Database and MS Search Program v.2.3 NIST Standard Reference Database 1A NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 17) and NIST Mass Spectral Search Program (Version 2.3). 2017.
4. *Hou S., Stevenson K.A.J.M., Harynuk J.J.* A simple, fast, and accurate thermodynamic-based approach for transfer and prediction of gas chromatography retention times between columns and instruments Part I: Estimation of reference column geometry and thermodynamic parameters // *J Sep Sci*. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 41, № 12. P. 2544–2552.
5. *Stevenson K.A.J.M., Harynuk J.J.* Thermodynamics-based modelling of gas chromatography separations across column geometries and systems, including the prediction of peak widths // *J Sep Sci*. *J Sep Sci*, 2019. Vol. 42, № 11. P. 2013–2022.

УДК 543. 51, 543.544.3

ПРЕДСКАЗАНИЕ МАСС-СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ИОНИЗАЦИИ МЕТОДАМИ ГЛУБОКОГО ОБУЧЕНИЯ¹**Матюшин Д.Д.¹, Боровикова С.А.¹, Шолохова А.Ю.¹,
Самохин А.С.², Буряк А.К.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² МГУ, Химический факультет, Россия 119234, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3;
e-mail: khrisanfovsmike@gmail.com

Рассмотрены различные методы предсказания масс-спектров электронной ионизации с помощью глубоких нейронных сетей различных видов. Выполнено сравнение нескольких классов моделей для предсказания масс-спектров как целого и моделей, предсказывающих вероятность образования тех или иных фрагментов.

Various methods for predicting electron ionization mass spectra using deep neural networks of various types are considered. Several classes of models for predicting mass spectra as a whole and models predicting the probability of formation of certain fragments were compared.

Библиотеки масс-спектров, такие как NIST 17, NIST 20, Wiley содержат масс-спектры для нескольких сотен тысяч молекул. В то же время, количество описанных структур низкомолекулярных соединений измеряется десятками миллионов, а с учетом возможных производных, в том числе отличающихся позициями триметилсилильных групп, количество возможных аналитов в газовой хроматографии значительно превосходит 100 миллионов. Таким образом для множества молекул, которые могут встретиться в газохроматографическом метаболомном или экологическом анализе экспериментальная информация о масс-спектре отсутствует. Если окончательное подтверждение структуры возможно только с использованием стандартных образцов, то при предварительном скрининге для оценки правдоподобности того или иного кандидата могут быть использованы различные методы предсказания масс-спектра по структуре соединения с помощью машинного обучения.

Можно выделить два основных подхода к такому предсказанию: предсказание спектра «как целого» и предсказание фрагментации. При первом подходе масс-спектр низкого разрешения рассматривается как вектор в N -мерном пространстве (где N — максимальное значение m/z). На вход модель получает структуру молекулы в том или ином представлении, а выходом ее является непосредственно масс-спектр. Примером такого подхода является модель NEIMS (Wei et al., 2019). Другой подход основан

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10053, <https://rscf.ru/project/22-73-10053/>

на предсказании вероятности разрыва связей в молекуле и образования тех или иных фрагментов. Этот подход является существенно более физически обоснованным и может быть применен в том числе для масс-спектров высокого разрешения. Примером такого подхода является модель CFM-EI (Allen et al., 2016).

В рамках данной работы было выполнено сравнение нескольких разных подходов к предсказанию масс-спектра «как целого». Молекула при этом представлена в виде молекулярных отпечатков пальцев разных типов, в виде строкового представления SMILES, в виде молекулярного графа. Применена физически обоснованная функция потерь, учитывающая то, что диапазон сканирования m/z в базе данных NIST (использованной для обучения) отличается для различных молекул. Показано, что графовые нейронные сети позволяют достичь наилучшей точности среди рассмотренных моделей, однако еще лучшие результаты достигаются при использовании ансамбля моделей. В качестве мер точности были рассмотрены как различные способы непосредственно сравнения спектров (в том числе мера точности Identity, применяемая в программе NIST MS Search), так и точность поиска спектров по базе данных NIST.

Помимо предсказания спектров как целого, впервые глубокие нейронные сети сложной архитектуры были применены для предсказания фрагментации молекулы (предсказания вероятности образования того или иного фрагмента). Это было сделано с помощью графовой нейронной сети. Графовая нейронная сеть для каждого из возможных фрагментов, получая на вход молекулярный граф исходной молекулы с указанием того, какие атомы входят в предполагаемый фрагмент, предсказывает вероятность его образования. Данный подход является наилучшим из рассмотренных для предсказания масс-спектров электронной ионизации.

Точность полученных моделей для предсказания масс-спектров электронной ионизации превосходит ранее существовавшие модели CFM-EI, NEIMS. Модели могут быть применены к анализу сложных смесей неизвестных соединений, в том числе азотсодержащих продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина.

УДК 543; 543.6; 544; 674.81; 674.816; 684

**О НОРМАТИВНОМ ПРАВОВОМ ОБЕСПЕЧЕНИИ
САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
МЕБЕЛИ И ЛАМИНИРОВАННЫХ ПАНЕЛЕЙ**

Хабаров В.Б.¹, Лебедев С.Н.²

¹*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

²*НИОКО «Биоэкомониторинг», Россия, г. Москва, ул. Большая дорога, 11Б*

e-mail: victor.khabarov2013@yandex.ru

Нормативное правовое обеспечение ГОСТ 32274-2021 [1] в части санитарно-химических исследований древесноволокнистых плит (ДВП) для производства мебели, ламинированных панелей для пола и стен в соответствии с ГОСТ 30255-2014 [2], ГОСТ 27678-2014 [3], ГОСТ 32155-2013 [4], не обеспечивает получение спектрофотометрическими методами достоверных количественных результатов по формальдегиду и фенолу [5].

Regulatory legal support of GOST 32274-2022 [1] in terms of sanitary and chemical studies of fibreboards (Fibreboard) for the production of furniture, laminated panels for floors and walls in accordance with GOST 30255-2014 [2], GOST 27678-2014 [3], GOST 32155-2013 [4], does not provide reliable quantitative results for formaldehyde and phenol by spectrophotometric methods [5].

Перечень государственных стандартов [2-4] к ГОСТ 32274-2021 [1] для обеспечения выполнения санитарно-химических исследований ДВП для производства мебели, ламинированных панелей для пола и стен не соответствует требованиям нормативно-правового обеспечения по причинам нарушений:

- Федеральных законов (ФЗ): «Об обеспечении единства измерений» (гл. 1, ст. 1, п. 3, 4) и «О техническом регулировании» (гл. 2, ст. 7, п. 1);

- ГОСТ 8.010-2013 [5];

- приказов Минпромторга РФ, для исполнения ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и «О техническом регулировании»: от 3.09.2008 г. № 119; от 15.12.2015 г. № 4091; от 30.07.2015 г. № 2167.

До настоящего времени не выполнено поручение Правительства РФ от 23.06.2017 г. № АХ-П9-4051 о внесении изменений в перечень стандартов, содержащих правила и методы исследований для проведения достоверных измерений показателей химической безопасности мебельной продукции установленных Техническим регламентом Таможенного союза (ТР ТС) 025/2012 «О безопасности мебельной продукции» [6].

В [7] при проведении санитарно-химической оценки ДВП в моделируемых условиях эксплуатации в камерах из стекла при насыщенности 0,4, 1,2 м²/м³, температуре 20, 40°С и газообмене 1 объём/ч методом газовой хроматографии определяются формальдегид, метанол и фенол. При санитарно-химической оценке ДВП ГОСТы [2-4] и ТР ТС 025/2012 [6] не позволяют определять эти вещества с высокой точностью.

Заключение. Анализ показывает на необходимость приведения Перечня стандартов для санитарно-химических исследований

применяемых в ГОСТ 32274-2021 [1] и ТР ТС 025/2012 [6] в соответствии с нормативными правовыми нормами, подготовленными во исполнение ФЗ «О техническом регулировании», «Об обеспечении единства измерений» с применением научно-обоснованных селективных газохроматографических методик измерения, обеспечивающих возможность проводить объективную санитарно-химическую оценку мебели и композиционных древесных материалов по формальдегиду, метанолу, аммиаку, фенолу, крезолам (в мг/м³, мг/100 г, мг/м².час при температуре 60°C) и контролировать производство композиционных древесных материалов и мебели на высоком техническом уровне методом газовой хроматографии [7-11].

Литература

1. ГОСТ 32274-2021. МГС. Плиты древесноволокнистые сухого способа производства. Технические условия. М. 2021. 22 с. Введ. 01.05.2022.
2. ГОСТ 30255-2014. МГС. Мебель, древесные и полимерные материалы. Метод определения выделения формальдегида и других вредных летучих химических веществ в климатических камерах. М.: Стандартинформ. 2014. 16 с. Введ. 01.07.2015.
3. ГОСТ 27678-2014. МГС. Плиты древесностружечные и фанера. Перфораторный метод определения содержания формальдегида. М.: Стандартинформ. 2015. 11 с. Введ. 01.01.2016.
4. ГОСТ 32155-2013. МГС. Плиты древесные и фанера. Определение выделения формальдегида методом газового анализа. М.: Стандартинформ. 2013. 14 с. Введ. 01.07.2014.
5. 8.010-2013. ГСИ. Методики выполнения измерений. Основные положения. М.: Стандартинформ. 2013. 25 с. Введ. 01.03.2015.
6. Технический регламент Таможенного союза 025/2012 «О безопасности мебельной продукции». Принят Евразийской экономической комиссией 15.07.2012, № 32.
7. *Хабаров В.Б.* Санитарно-химические характеристики композиционных древесных материалов и синтетических смол по данным газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 2. С. 196-215.
8. *Хабаров В.Б., Лебедев С.Н.* Применение инновационного метода газовой хроматографии для санитарно-химической оценки мебельной продукции // Контроль качества продукции, 2022, № 1, часть 1, с. 46-56; 2022, № 2, часть 2, с. 51-57.
9. *Хабаров В.Б., Лебедев С.Н.* Санитарно-химическая экспертиза мебели и древесных композиционных материалов. Инновационные методики на основе газовой хроматографии // Лаборатория и производство. 2019. № 4. С. 116-130. DOI: 10.32757/2619-0923.2019.4.8.116.130.
10. *Хабаров В.Б., Лебедев С.Н.* О нормативном правовом обеспечении технического регламента «О безопасности мебельной продукции» для выполнения санитарно-химических исследований мебельной продукции» Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых учёных «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» 27 октября-3 ноября 2021. г. Севастополь, 2021, с. 246-248.
11. *Хабаров В.Б., Лебедев С.Н.* О достоверности санитарно-химических исследований мебели и древесных композиционных материалов спектрофотометрическим методом и методом газовой хроматографии // Сборник международной научно-практической конференции «Смолы 2020» Современные подходы и предложения по обеспечению экологической, химической и санитарной безопасности технологических процессов производства формальдегидных смол и продукции на их основе 29-30 октября 2020. Витебск, 2021, с. 92-95.

**ПУБЛИКАЦИЯ
В МАТЕРИАЛАХ СИМПОЗИУМА**

УДК 543.544

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ИХ
УДЕРЖИВАНИЕ В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ¹****Холин А.Ю., Курбатова С.В.**

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П.
Королева 443011, г. Самара, у. Акад Павлова, 1
e-mail: curbatsv@gmail.com*

Исследовано влияние строения производных бензимидазола на их удерживание в условиях газовой хроматографии. Показано существенное влияние положения заместителей в бензимидазоле на характеристики удерживания, при этом максимальный вклад в удерживание неполярным сорбентом вносят заместители в положении 2 или непосредственно связанные с атомом азота.

The effect of the benzimidazole derivatives structure on their retention under gas chromatography conditions was studied. A significant effect of the position of substituents in benzimidazole on the retention characteristics was shown, with the maximum contribution to retention by a nonpolar sorbent being made by substituents in position 2 or directly linked to the nitrogen atom.

Установление взаимосвязи между структурой вещества и его свойствами до настоящего времени остается одной из наиболее важных проблем современных химии и материаловедения. Разнообразные подходы и методы, используемые для ее решения, базируются на применении квантовохимических, топологических, сорбционных и других физико-химических характеристик органических соединений, с одной стороны, и на использовании различных компьютерных программ и методов компьютерного моделирования, с другой [1]. При этом очевидно, что фундаментом для окончательных выводов о возможности применения различных зависимостей и корреляционных уравнений при оценке и прогнозировании свойств новых соединений служат базы соответствующих данных. Важным аспектом решения проблемы структура – свойство, кроме того, является возможность разработки методов идентификации и прогнозирования свойств впервые синтезированных или до настоящего времени не охарактеризованных веществ, сведения о которых отсутствуют в подобных базах справочных данных. В газовой хроматографии при разработке методов идентификации и прогнозирования свойств неизвестных соединений широко используют аддитивные схемы, основанные на принципе аддитивности свободных энергий взаимодействия сорбат – неподвижная

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSSS-2020-0016.

фаза и использовании данных для более простых гомологов или уже изученных изомеров [2]. В качестве моделей для установления взаимосвязи «структура – свойство» и, в частности, «структура – сорбционные характеристики» нами выбраны гетероциклические соединения в связи с возможностью варьирования их структуры и, следовательно, модификации их свойств в широких пределах. Подобное варьирование может быть осуществлено путем замены одного гетероатома на другой, изменением положения одного и того же гетероатома в основном гетероциклическом фрагменте, добавлением в гетероциклический фрагмент разнообразных по природе функциональных групп и заместителей и т.п., в связи с чем многие гетероциклы различаются по своим электронодонорным либо электроноакцепторным свойствам, характеризуются существенными различиями в кислотности, основности, полярности, гидрофобности и пр.

В данной работе представлены результаты исследования 15 впервые синтезированных производных бензимидазола. Эксперимент проводили на газовом хроматографе фирмы «AgilentTechnologies» с использованием кварцевой капиллярной колонки (длина 30 м, диаметр 0.32 мм) с неподвижной фазой HP 5MS (метилсилоксан с 5% фенильных групп, толщина плёнки 0,25 мкм). Выборка анализов включала производные, содержащие заместители в положениях 1, 2, 5 и 6 бензимидазольного ядра. В выбранных условиях хроматографирования удерживание исследованных веществ изменяется в соответствии с изменением их молекулярной массы, при этом удлинение алкильного радикала в заместителе, соединенном с атомом азота, изменяет величину индекса удерживания в диапазоне 5-10 единиц, в то время, как аналогичное изменение структуры соединения посредством введения радикалов в положения 5 или 6 увеличивает ИУ примерно на 100 единиц индекса на каждое метиленовое звено. В еще большей степени значения ИУ увеличиваются при появлении углеводородного радикала в положении 2. В целом, как известно, силоксановые неподвижные фазы обеспечивают порядок элюирования азотсодержащих гетероциклов, соответствующий их молекулярным массам или температурам кипения. В то же время надо иметь ввиду, что на характеристики удерживания одновременно влияет вся совокупность физико-химических и структурных параметров молекулы, другими словами эти величины в общем случае являются функцией нескольких переменных, среди которых не последнюю роль играет стереохимия молекулы, о роли которой в удерживании молекул ароматических гетероциклов известно из литературы [3].

Литература

1. *Kaliszan R.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 3212–3246.
2. *Зенкевич И.Г., Павловский А.А.* // Журн. физич. химии. 2016. Т.90. №5. С. 792–799.
3. *Андерсон А.А.* Газовая хроматография аминсоединений. Рига.: Зинатне, 1982. 159 с

УДК 66.081.3.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА
МЕТИЛУРАЦИЛ – СВЕРХСШИТЫЙ ИОНООБМЕННИК****Шкутина И.В.¹, Мироненко Н.В.², Селеменев В.Ф.²**¹*Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет, 194100, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Литовская, 2*²*Воронежский государственный университет, 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1
e-mail: irn55@mail.ru*

Рассмотрена сорбция метилурацила на сверхсшитых полимерах MN-200 и MN-500 в зависимости от времени достижения равновесия, pH и концентрации сорбата в растворе. Для выяснения механизма сорбции метилурацила проведено компьютерное моделирование образованных структур.

The sorption of methyluracil on super-crosslinked polymers MN-200 and MN-500 is considered depending on the time of reaching equilibrium, pH and concentration of sorbate in solution. To clarify the mechanism of sorption of methyluracil, computer modeling of the formed structures was carried out.

В настоящей работе проведено исследование возможности применения сверхсшитых полимеров MN-200 и MN-500 для выделения из вторичного сырья метилурацила (2,4-диоксо-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидина), обладающего гемопоэтическим, лейкопоэтическим, иммуностимулирующим и противовоспалительным действием на организм человека.

Методики сорбционных опытов описаны в работе [1]. В ходе проведенных исследований выявлены кинетические закономерности сорбции метилурацила на рассматриваемых сорбентах. Определено, что время установления равновесия составляет 30-40 мин. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии ($\sim 10^{-7}$ см²/с) и энергии активации (5.8-6.9 кДж) при температурах 278 К и 298 К позволяют предположить, что процесс сорбции лимитируется стадией внутренней диффузии. При изучении зависимости количества связанного с ионообменниками пиримидинового основания от различных значений pH среды было показано, что наиболее эффективная сорбция протекает при pH 1.5-1.7. Поскольку при данном значении кислотности среды равновесие в растворе метилурацила сдвинуто преимущественно в сторону образования лактама и сродство органической фазы к кето-форме выше, то полимерные сорбенты будут лучше сорбировать именно данную форму.

Изотермы сорбции метилурацила, полученные при 298 К, на ионообменниках имеют полимолекулярный характер и удовлетворительно

описываются уравнением БЭТ, при этом количество связанного сорбата составляет 3.2-3.5 ммоль/г. Данная величина оказалась выше, чем для ранее исследованных гранульных аминокарбоксильных ионообменников (1.5-2.8 ммоль/г), поскольку поверхность сверхсшитых сорбентов обеспечивает большую площадь контакта, множественность и комплементарность на уровне взаимодействий между носителем и веществом.

С помощью методов гравиметрии и ИК спектроскопии изучено состояние воды в исследуемых сорбентах до и после сорбции метилурацила. Выявлено, что при сорбции происходит исключение растворителя из области связывания сорбат-сорбент, приводящее к увеличению количества центров адсорбции.

Квантово-химический расчет образованных структур выполнялся с помощью комплекса программ Gaussian в приближении B3LYP/6-31 (d,p). Свойства молекул производных урацила образуют ассоциаты в виде димеров, тримеров и т. д. обусловлены наличием в их составе центров распознавания – групп, способных к образованию межмолекулярной связи. Известно, что в кристаллической форме метилурацила молекулы объединены в димеры, а димеры в свою очередь ассоциированы в супрамолекулярные структуры сетчатого типа [2].

Проведенный расчет параметров водородной связи в оптимизированных структурах и энергии Гиббса показал, что димеризация с образованием амидной Н-связи дает значительный выигрыш в свободной энергии. При растворении димеры амидного типа сохраняют термодинамическую стабильность. В растворах могут существовать как фрагменты ассоциатов, так и сами ассоциаты, присутствующие в растворяемом кристалле. Как установлено в ходе эксперимента, при возрастании концентрации метилурацила в растворе молекулярная сорбция становится энергетически менее выгодна, чем сорбция ассоциатов.

На основании данных сорбционных опытов и квантово-химических расчетов сделано предположение о механизме взаимодействия сорбат-сорбент с образованием супрамолекулярных комплексов с участием молекул воды, что может быть использовано при разработке аналитических методов выделения и концентрирования метилурацила из растворов различного происхождения.

Литература

1. Шкутина И.В., Стоянова О.Ф., Селеменев В.Ф. Сорбционно-хроматографическое выделение пиримидинового основания на аминокарбоксильных ионообменниках // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6. №6. С.1071– 1074.
2. Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х., Иванов С.П. Структура и полярность модифицированных производными урацила пористых полимеров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т.12. №6. С.916-921.

УДК 543.544.43, 543.631

ПРИМЕНЕНИЕ ПАРОФАЗНОГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРА ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ РАСТЕНИЯ «ШАЛФЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫЙ» В ВЕГЕТАЦИОННЫЙ ПЕРИОД¹**Иванова Р.Э.¹, Толочилин Н.А.¹, Онучак Л.А.¹**

*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, г. Самара
e-mail: regigaudeamus@mail.ru*

Метод статического парофазного газохроматографического анализа применён для изучения динамики изменения спектра летучих компонентов растения «шалфей лекарственный» в вегетационный период.

The method of static headspace gas chromatographic analysis was applied to study the dynamics of spectrum changes of volatile components of the "Salvia officinalis L." plant during the growing season.

Растительные лекарственные средства сочетают широту терапевтического действия и относительную безопасность. В связи с этим важное значение имеет контроль подлинности и качества исходного сырья.

Целью работы являлось определение летучих и среднелетучих компонентов (метоболитов) в ЛРС «шалфей лекарственный» в процессе его вегетации методом статического парофазного газохроматографического анализа (ПФА), а также изучение возможного применения этого метода для определения подлинности этого ЛРС и соблюдения технологии заготовки сырья.

Шалфей лекарственный (*Salvia officinalis* L.) семейства яснотковые применяется как вяжущее, бактерицидное и кровоостанавливающее средство. Сбор сырья осуществляют в течении лета 2-3 раза: в начале цветения, в конце цветения и осенью.

Объектами исследования являлись высушенные образцы растения «шалфей лекарственный», культивированного в ботаническом саду Самарского университета, а также промышленный образец «шалфея лекарственного» (ООО «Парафарм», г. Пенза). Сбор сырья проводили трижды за вегетацию: образец №1 (стебли, листья), образец №2 (стебли, листья и колосовидный тирс), образец №3 (стебли, листья, плоды-коробочки). Во всех образцах для исследования использовались исключительно листья и стебли.

Газовую экстракцию проводили при температуре 100° в течение 20 мин. Пробу паровой фазы объемом 1 см³ вводили в испаритель хроматографа

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Госсадания: N FSSS-2020-0016.

«Кристалл 5000.2» ЗАО «Хроматэк» с пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель – азот, скорость 1 см³/мин. Использовали капиллярную кварцевую колонку с малополярной 5%-дифенил-95%-диметилполисилоксановой неподвижной фазой (Rtx-5, 30м×0.32мм, d_f=0.25 мкм) фирмы Restek (США). Хроматографический анализ проводили при линейном программировании температуры, рекомендованном в атласе масс-спектров эфирных масел. На основе полученных экспериментальных данных определяли индексы удерживания компонентов Ван-ден-Доола и Кратца (I_i^T) и относительные площади пиков ($A_{отн,i}$). Идентификацию компонентов осуществляли по индексам удерживания I_i^T с помощью литературных данных и электронной библиотеки NIST 2.0.

В образце № 1 (вегетация в начале цикла) зарегистрировано 39 летучих компонентов от $I_i^T=367$ до $I_i^T=1512$ ед. индекса, доминирующим соединением является α -пинен с $I_i^T=935$. В образце № 2 зарегистрировано 47 летучих компонентов от $I_i^T=376$ до $I_i^T=1614$ ед. индекса, доминирующим является β -пинен с $I_i^T=975$. В образце № 3 зарегистрировано 46 летучих компонентов $I_i^T=384$ до $I_i^T=1597$ ед. индекса, доминирующим является β -пинен с $I_i^T=975$. В связи с усложнением системы растения и появлением цветков и плодов в образцах № 2 и № 3 матрица компонентного состава равновесной паровой фазы заметно увеличивается относительно образца № 1 по *основным* компонентам, что свидетельствует об усложнении системы растения.

Приведенные headspace-спектры шалфея лекарственного показывают, что спектр образца № 1 (Рис.1.а) заметно отличается от спектров образцов № 2 и № 3 (Рис.1.б). Образцы № 2 и № 3 практически идентичны по качественному составу.

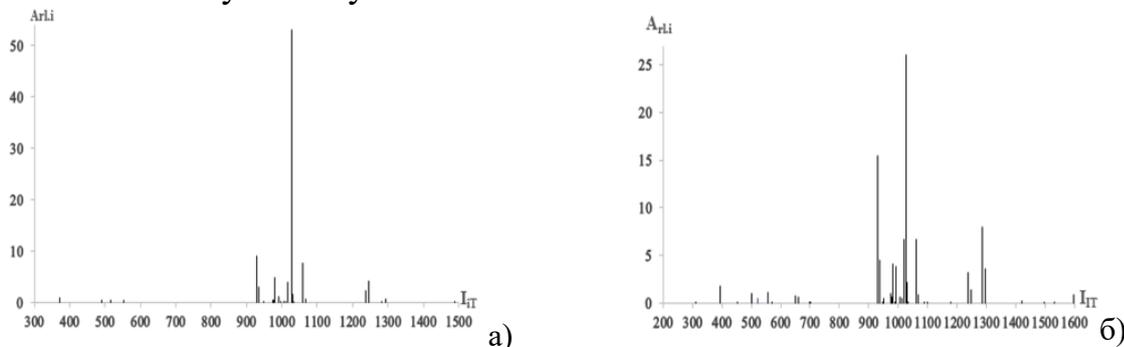


Рис.1. Диаграммы «относительная площадь пика – индекс удерживания»: а) – для летучих компонентов образца №1; б) – для летучих компонентов образца №2 и №3.

Для промышленного образца шалфея лекарственного зарегистрирован 21 компонент с I_i^T от 400 до 1418, доминирующими компонентами являются борнеол (1147), сабинен (951) и α -туйон (1107). Идентифицированные компоненты аптечного образца (18 из 21) полностью соответствуют исследованным образцам №1-3.

Проведенное исследование показало, что на среднем и позднем этапе вегетации спектр летучих и среднелетучих метаболитов практически совпадает и, следовательно, его можно использовать для установления подлинности и качества растительного сырья «шалфей лекарственный».

УДК 547.918

**КИНЕТИКА СОРБЦИИ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ
ПРИРОДНЫМ СОРБЕНТОМ – ЛИГНИНОМ¹****Мироненко Н.В.¹, Шкутина И.В.², Селеменев В.Ф.¹**

ФГБОУ ВО ВГУ, Россия 394006, г.Воронеж, Университетская пл., 1
 ГПМУ, Россия 194100, г.Санкт-Петербург, ул.Литовская, 2
 e-mail: natashamir@yandex.ru

Проведен анализ кинетических кривых сорбции тритерпеновых сапонинов на лигнине. Рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в основе сорбционных взаимодействий «сорбат-сорбент» лежат слабые дисперсионные силы между структурой лигнина и кольцами сапогенина.

The kinetic curves of sorption of triterpene saponins on lignin are analyzed. The coefficients of internal diffusion are calculated. IR spectroscopy revealed that the sorption interactions "sorbate-sorbent" are based on weak dispersion forces between the structure of lignin and sapogenin rings.

Развивающимся направлением в медицине и фармакологии является закрепление физиологически активных веществ на поверхности матриц, в качестве которых могут выступать природные энтеросорбенты. Безопасный и эффективный с фармакологической точки зрения сорбент – лигнин может выступить в качестве основы для закрепления гликозидов тритерпеновой природы. А совместное присутствие сорбента и лекарственного вещества в организме человека делает исследование сорбционных взаимодействий в таких системах весьма актуальной задачей [1,2].

Объектами исследования являлись образцы тритерпеновых сапонинов *Quillaja Saponaria* и *Mukorossi Sapindus*, отличающиеся количеством углеводных остатков и способом их соединения с агликоном [3]. Основные характеристики сапонинов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики сапонинов *Quillaja* и *Mukorossi*

Характеристики	<i>Quillaja Saponaria</i>	<i>Mukorossi Sapindus</i>
Молекулярная масса, г/моль	2321	1081
pH	4,5	4,4
Растворимость, мг/мл H ₂ O	40	30
Содержание сахарных цепей	бидесмозид	монодесмозид

¹ 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.

В качестве сорбента использовали лигнин хвойных древесных пород. Он представляет собой гетерополимер, состоящий из фенилпропановых структурных единиц. Процентное содержание фенольных гидроксильных групп в растворе лигнина составило 5,72%, что говорит о малой степени «окисленности» препарата.

Таблица 2. Кинетические параметры сорбции сапонины на лигнине

Сапонин	$C_{исх}$, ммоль/дм ³	Q , ммоль/г	$\tau_{уст. равн}$, мин	$D \cdot 10^{-10}$, см ² /с
Quillaja Saponaria Molina	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	60	5,66
	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	67	3,63
Sapindus mukorossi	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$8,7 \cdot 10^{-2}$	56	5,91
	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	62	3,85

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что скорость определяющей стадией сорбции сапонинов на лигнине является внутренняя диффузия. Расчет коэффициентов внутренней диффузии по уравнению Бойда показал уменьшение их значений с увеличением концентрации, что, вероятно, обусловлено заполнением сорбента сапонином с течением времени. Разница в абсолютных значениях, может быть обусловлена стерическими затруднениями, а также связана с ошибкой усреднения коэффициента диффузии по всей кривой [4].

Образцы лигнина были проанализированы методом ИК-спектроскопии. Наличие полос при 1226, 1272 см⁻¹ отнесенных к скелетным колебаниям гваяцильного кольца, а также отсутствие полос поглощения сирингильного кольца, позволяют предположить, что данный лигнин является хвойным. Смещение полосы поглощения в области 1035-983 см⁻¹, отнесенной к плоскостным деформационным колебаниям С-Н групп гваяцильного кольца, может указывать на дисперсионные взаимодействия между структурой лигнина и кольцами агликона сапонины. Также можно предположить образование Н-связей между углеводными фрагментами молекулы сапонины и кислородсодержащими функциональными (сирингилпропановыми единицами) группами структуры лигнина. Образование Н-связей подтверждается смещением полосы поглощения при 1446 см⁻¹ до 1425 см⁻¹, характерной для кислородсодержащих групп и полосы при 1218 см⁻¹ смещенной до 1215 см⁻¹, отнесенной к фенольной группе ОН.

Литература

1. Vincken J.-P., L. Heng, A. Groot, H. Gruppen // *Phytochemistry*. 2007. № 68. P. 275–297.
2. Hostettmann K., Marston A. *Saponins*. Great Britain, Cambridge: Cambridge University Press, 1995, 548 p.
3. Мироненко Н. В., Шкутина И. В., Селеменев В. Ф. // *Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология*. 2021. Т.64. № 4. С. 26-33
4. Мироненко Н. В., Смушева С. О., Коцарева Т. В., Селеменев В. Ф. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т.20. № 1. С. 40-47.

УДК 547.918

ДИНАМИКА СОРБЦИИ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ
ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ¹Мироненко Н.В.¹, Шкутина И.В.², Селеменев В.Ф.¹

ФГБОУ ВО ВГУ, Россия 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1
ГПМУ, Россия 194100, г. Санкт-Петербург, ул. Литовская, 2
e-mail: natashamir@yandex.ru

Аннотация: Выявлены особенности сорбционного поглощения сапонинов природными сорбентами в динамических условиях. Установлены оптимальные условия концентрирования сапонинов на природных сорбентах в динамических условиях. Определена лимитирующая стадия сорбции – внутренняя диффузия.

Abstract: The features of the sorption absorption of saponins by natural sorbents under dynamic conditions are revealed. Optimal conditions for saponins concentration on natural sorbents under dynamic conditions have been established. The limiting stage of sorption – internal diffusion - has been determined.

Иммобилизация сапонинов на природных сорбентах позволила бы снизить порог их токсичности, а также расширить спектр фармакологического действия этих соединений. Целью настоящей работы является изучение особенностей концентрирования сапонинов на природных сорбентах в динамических условиях.

Установлено, что при поглощении сапонинов вначале идет заполнение более крупных пор сорбентов, после чего реализуется диффузия сорбата в поры меньшего диаметра.

Таблица Сорбционная емкость природных сорбентов по сапонинову в динамических условиях ($C_{исх} = 0,04$ ммоль/г)

Сорбенты	$Q \cdot 10^2$, ммоль/г
лигнин гидролизный	0,208
уголь активированный	0,241

Удерживание сапонинов на лигнине возможно за счет образования водородных связей между гидроксильными группами сорбата и сорбента, а также дисперсионного взаимодействия между ароматическими кольцами лигнина и циклической структурой агликона сапонинов. В основе механизма взаимодействия молекул сапонинов с углеродным сорбентом лежат дальнедействующие гидрофобные силы, возникающие в том числе и между молекулами мицеллообразующих веществ.

¹ 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.

УДК 536.461

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ
ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА В УСЛОВИЯХ ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ¹****Рыжкин С.А., Финкельштейн Е.Е., Курбатова С.В.**

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П.
Королева 443011, г. Самара, у. Акад Павлова, 1
e-mail: curbatsv@gmail.com*

Получены термодинамические характеристики сорбции некоторых производных хинолина в условиях обращенно-фазового варианта жидкостной хроматографии на сверхсшитом полистироле из водноацетонитрильных растворов. Показано влияние строения и природы заместителей в хинолиновом кольце на термодинамические характеристики сорбции производных хинолина.

Thermodynamic characteristics of some quinoline derivatives sorption under the conditions of reverse-phase liquid chromatography on hypercrosslinked polystyrene from aqueous acetonitrile solutions have been obtained. The influence of the structure and nature of substituents in the quinoline ring on the thermodynamic characteristics of quinoline derivatives sorption is shown.

Вычисление энтальпии и энтропии сорбции и определение их вклада в общее удерживание и механизм сорбции в жидкостной хроматографии до настоящего времени представляет несомненный интерес для исследователей, занимающихся проблемами сорбции из водноорганических растворов. Весьма актуальную информацию о процессах, протекающих на поверхности сорбента и в объеме подвижной фазы, можно получить из хроматографических данных при одновременном варьировании состава подвижной фазы и температуры колонки. Целью настоящей работы явилось определение и сравнительный анализ термодинамических характеристик сорбции некоторых производных хинолина, содержащих заместители разной химической природы – галогены, алкокси-, гидроксигруппы, а также углеводородные радикалы различного строения. Разнообразие строения подобных соединений способствует реализации этими объектами широкого диапазона межмолекулярных взаимодействий с компонентами жидкостнохроматографической системы, что делает их интересными объектами установления взаимосвязи между структурой и свойствами.

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSSS-2020-0016.

Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе Милихром А02, укомплектованном УФ-спектрофотометрическим детектором при длине волны 254 нм. В качестве сорбента использовали монодисперсный сверхсшитый полистирол со степенью сшивки 150%; размер частиц 3.2 мкм; размер колонки 150 × 3 мм. Элюирование осуществлялось в интервале температур 35-55°C в изократическом режиме. В качестве подвижной фазы использовались смеси ацетонитрил – вода с разным объемным содержанием ацетонитрила.

Несмотря на различия в строении, значения объема и поляризуемости молекул исследованных сорбатов оказываются сравнительно близкими. Тем не менее, природа заместителя или функциональной группы в молекулах производных хинолина существенно влияет на величины удерживания поверхностью сверхсшитого полистирола (ССПС). Так, присутствие в молекулах сорбатов атомов галогенов приводит к существенному усилению сорбции, вероятно, в результате наличия d-электронов этих атомов, вносящих дополнительный вклад во взаимодействие с поверхностью ССПС. Энтальпия сорбции для этих соединений также оказывается максимальной.

Сложноэфирная группа выполняет двойственную функцию в хроматографическом поведении соответствующих сорбатов. С одной стороны, присутствие в ней гидрофобного углеводородного радикала способствует выталкиванию сорбата из подвижной фазы к поверхности сорбента, увеличивая удерживание. С другой стороны, наличие в сложноэфирной группе карбонильного атома кислорода, склонного к образованию водородных связей с молекулами воды, приводит к ослаблению взаимодействия соответствующих веществ с сорбентом. В конечном итоге в результате взаимной компенсации этих эффектов значения характеристик сорбции этих производных оказываются сравнительно небольшими.

Значения энтальпии сорбции некоторых из исследованных производных хинолина уменьшаются при снижении доли органического компонента в подвижной фазе, что в целом нехарактерно для обращенно-фазового варианта ВЭЖХ. Возможно, этот факт является результатом присутствия гидроксильных групп в структуре молекул и их взаимодействием с молекулами воды за счет образования водородных связей. Таким образом, одновременно с ростом гидрофобных усиливаются и специфические взаимодействия с элюентом. Кроме того, полученные нами ранее результаты свидетельствуют о существенной роли стереометрии молекул производных хинолина, влияющей на положение сорбируемых молекул по отношению к сорбенту, и, таким образом, на характеристики сорбции.

Литература

1. Nekrasova N.A., Kurbatova S.V. // J. Chrom. Sci. 2019. Vol. 57. No. 4. P. 369–380.

УДК 543.544

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ СОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ
1,2,4-ТРИАЗОЛА И БЕНЗОТРИАЗОЛА В УСЛОВИЯХ ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ¹****Чекулаев М.В., Курбатова С.В.***Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П.**Королева 443011, г. Самара, у. Акад Павлова, 1**e-mail: curbatsv@gmail.com*

Определены термодинамические характеристики сорбции производных 1,2,4-триазола и бензотриазола в условиях жидкостной хроматографии на гиперкарбе. Показано, что изменение величин энтальпии и энтропии для обоих классов производных носит сложный характер, определяется структурой молекул аналитов и существенно зависит от состава элюента.

The thermodynamic characteristics of 1,2,4-triazole and benzotriazole derivatives sorption were determined under liquid chromatography conditions on hypercarb. It is shown that the change in the enthalpy and entropy values for both classes of derivatives is complex, determined by the structure of the analyte molecules, and significantly depends on the composition of the eluent.

Варьирование температуры колонки наряду с изменением состава подвижной фазы является важным инструментом оптимизации удерживания и повышения эффективности разделения сорбатов в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). При этом понимание термодинамических закономерностей хроматографического процесса позволяет оценить особенности механизмов сорбции, а сопоставление полученных экспериментально значений термодинамических параметров сорбции для различных хроматографических систем - оценивать вклады сорбции на границе раздела фаз, определять роль ассоциации и сольватации в объемном растворе, и, в конечном итоге, способствовать развитию теории адсорбции из водноорганических растворов. Базисом для решения подобных проблем является изучение закономерностей удерживания аналитов разнообразного химического строения.

В нашей работе исследована термодинамика сорбции 27 новых производных 1,2,4-триазола и бензотриазола с различными функциональными группами и заместителями. Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе «Varian ProStar» с УФ-спектрофотометрическим детектором ProStar 325, в качестве сорбентов использовали пористый графитированный углерод - гиперкарб (размеры колонки 50x3 мм, размер

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSSS-2020-0016.

зерен сорбента 5 мкм). Элюирование осуществляли в изократическом режиме в интервале температур 313.15 – 343.15 К с шагом 10°С, в качестве подвижной фазы применяли смесь ацетонитрил – вода в разных объемных соотношениях. Значения стандартных молярных энтальпии и энтропии при переходе сорбата из объемного раствора в поверхностный слой определяли известным способом по аналогии с [1]. Из полученных на основании экспериментальных данных термодинамических характеристик сорбции производных триазола и бензотриазола следует, что значения изменения стандартных молярных энтальпии и энергии Гиббса сорбции исследованных соединений при переходе из объемного раствора в поверхностный слой гиперкарба являются отрицательными, а значения энтропии положительными, что свидетельствует об экзотермичности процесса и самопроизвольном его протекании.

Значения энтальпии и энергии Гиббса сорбции исследованных производных 1.2.4-триазола лежат в диапазоне 5 - 50 кДж/моль, а для производных бензотриазола варьируют в более узком диапазоне и определяются, главным образом, природой заместителя и его положением в гетероцикле, оставаясь в целом не столь значительными, как величины фактора удерживания (примерно до 10 кДж/моль). В целом же изменение величин энтальпии и энтропии для обоих классов производных носит сложный характер и существенно зависит от состава элюента. Значения энергии Гиббса сорбции практически для всех веществ в целом уменьшаются с увеличением концентрации ацетонитрила, однако, для производных бензотриазола варьирование концентрации раствора приводит к экстремальному изменению энтальпии, причем для веществ различного строения экстремумом может являться либо минимум, либо максимум. Как правило подобный экстремум приходится на состав раствора элюента с концентрацией ацетонитрила от 40 до 50%. Такое неоднозначное изменение энтальпии сорбции связано, вероятно, с уже упоминавшимися процессами сольватации и ассоциации в объеме элюента и конкурентным характером сорбции из его раствора [2]. Аналогичные закономерности были получены в работе [3] при изучении термодинамики сорбции тетразинов. Возможно, сложный характер изменения термодинамических характеристик сорбции обусловлен одновременным протеканием процессов десольватации молекул сорбата и вытеснением молекул ацетонитрила из сорбционного слоя в объемный раствор при их сорбции.

Литература

1. Сайфутдинов Б. Р., Емельянова Н. С., Пимерзин А. А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2014, том 50, № 3, с. 268–276.
2. Монахова Ю.Б., Муштакова С.П., Колесникова С.С., Грибов Л.А. // Журн аналит. химии. 2011. Т.66. №1. С.56-62.
3. Сайфутдинов Б.Р., Даванков В.А., Ильин М.М.// Журн. физич. химии. 2017. Т.91. №3. С. 539–543.

УДК 620.193

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ХЛОРА НА ПОВЕРХНОСТИ АРМАТУРНЫХ СТАЛЕЙ**Као Ньят Линь¹, Нгуен Ван Чи¹, Зяблов А.Н.², Миненкова И.В.³**

¹ Совместный Российско-Вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр, Вьетнам 57127, г. Нячанг, ул. Нгуен Тхьен Тхуат, 30;
e-mail: cnlinh0812@gmail.com

² ВГУ, Россия 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1;

³ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

Представлены результаты применения масс-спектрометрии для обнаружения хлора на поверхности арматурных сталей после контакта с модельной средой. Показаны возможности использования данных методов для оценки распределения хлора и обнаружения коррозии на поверхностях стали на ранней стадии.

This work presents results on the application of mass spectroscopy for the detection of chlorine on the surface of reinforcing steels after contact with the model environment. The possibilities of using the methods for assessing the distribution of chlorine and detecting corrosion on steel surfaces at an early stage are shown.

Среди коррозионных процессов железобетонных конструкций наиболее распространенным является коррозия арматуры в бетоне под действием хлоридов. Хлорид-ионы из агрессивных сред, проникающие через бетон и контактирующие с арматурой, разрушают пассивную пленку на поверхности стали. После этого стальная арматура начинает корродировать в отдельных точках, где концентрация хлоридов достигает критического значения. В коррозионной системе образуются гальванические пары, что характеризует один из опаснейших видов коррозии – язвенной коррозии. В связи с этим возникает необходимость исследовать адсорбцию и распределение хлора на поверхности арматурных сталей, которые пока недостаточно изучены [1, 2].

Цель данной работы – применение масс-спектрометрии с источником на основе матрично-активированной или поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ/ПАЛДИ) для обнаружения хлора на поверхности арматурных сталей после экспозиции в среде, моделирующей поровую жидкость бетона, загрязненную хлоридами.

Масс-спектрометрический анализ образца стали проводили при регистрации отрицательных ионов для визуализации хлора на поверхности [3, 4]. Показано, что наиболее крупные пики принадлежат кластерам гидроксида железа в степени окисления +2. Этот факт достоверно подтверждает наличие коррозии в исследованной точке. Установлено, что при ионизации образуются различные кластерные ионы с хлором.

При рассмотрении распределения частиц по исследуемой поверхности были построены двумерные диаграммы. В связи с этим проведен мониторинг следов коррозии по поверхности образца размером 1×1 см по частицам $[\text{FeCl}_3]^-$ и $[\text{FeCl}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2]^-$. Показано, что эти частицы распределены по изучаемой поверхности не равномерно. Данные факты показывают неоднородность исследуемой поверхности, что связано с активными коррозионными процессами и особенностями воздействия агрессивной среды.

На поверхности стали обнаружены следы адсорбции хлора, который является потенциальным активатором коррозии и показана его локализация. Распределение хлорид-иона по изучаемой поверхности характеризуется относительно равномерным распределением с небольшим увеличением содержания частиц в нижних углах исследованной поверхности. Наблюдаются области, различающиеся по концентрации в несколько раз (рис. 1).

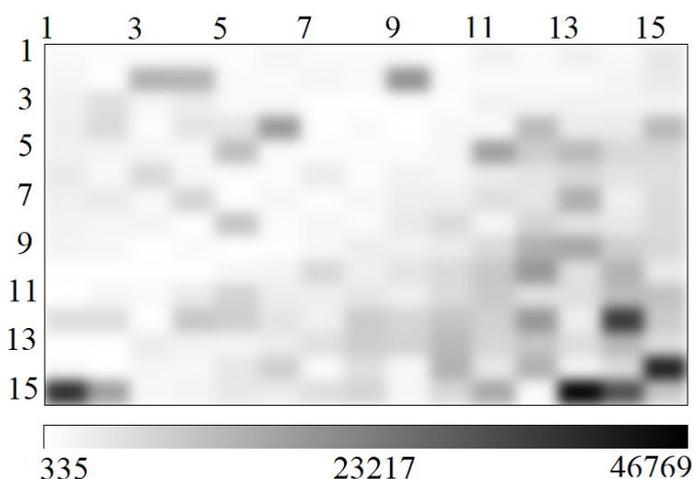


Рис. 1. Двумерная диаграмма распределения Cl^- (35/37 Да) по исследуемой поверхности стали, шаг построения 500 мкм .

Таким образом, исследование поверхности арматурной стали в среде, моделирующей поровую жидкость бетона в присутствии хлоридов, позволяет оценить распределение хлора и продукты коррозии на поверхности стали. Данный метод показывает возможность обнаружения коррозии на поверхностях на ранней стадии.

Литература

1. Бикутьюс Г. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 5. С. 520-522.
2. Као Ньят Линь, Нгуен Ван Чи, Донг Ван Киен, Ле Хонг Куан, Нонг Куок Куанг, Нгуен Дык Ань, Нгуен Тхи Хонг Сань, Зяблов А.Н. // Бутлеровские сообщения. 2021. Т. 67. № 8. С. 74-78.
3. Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 5. С. 602-607.
4. Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Белова А.С., Буряк А.К. // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73. № 1. С. 46-51.

УДК 66.076

**АДСОРБЦИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОМ
КАРКАСЕ IRMOF-3****Волков А.А., Бутырская Е.В.**

*Воронежский государственный университет, Россия 394018, г. Воронеж,
Университетская площадь, д.1
e-mail: aav11@ya.ru*

Выполнен квантово-химический расчет взаимодействий молекул углекислого газа с металл-органическим каркасом IRMOF-3 и проинтерпретирована изотерма адсорбции CO₂ данным сорбентом на основе моделей адсорбции.

A quantum-chemical calculation of the interactions of carbon dioxide molecules with the IRMOF-3 metal-organic framework has been performed, and the adsorption isotherm of CO₂ by this sorbent has been interpreted based on adsorption models.

Общепризнана необходимость снижения содержания CO₂ в атмосфере во избежание серьезных последствий изменения климата и стихийных бедствий. Предпочтительным подходом решения этой проблемы является применение сорбционных технологий для улавливания и утилизации углекислого газа. Перспективными сорбентами в процессах улавливания CO₂ являются металлорганические каркасные структуры. Металлоорганические каркасы (MOF) - класс пористых материалов, состоящих из ионов металлов (или металлосодержащих кластеров), упорядоченных в одно-, дву- или трехмерные структуры с помощью органических линкеров.

Исследуемый сорбент IRMOF-3 представляет собой металл-органический каркас в котором металлсодержащим кластером является Zn₄O, а органическим линкером - BDC-NH₂ - 2-амино-1,4-бензолдикарбоксилат.[1]. Формула данного MOF (Zn₄O(BDC-NH₂)₃).

В ходе квантово-химического моделирования, было выяснено, что молекулы CO₂ закрепляются на сорбенте посредством образования с аминной группой слабой водородной связи. Расчеты показывают, что адсорбция каждой молекулы CO₂ меняет распределение электронной плотности в системе, что указывает на неаддитивность и синергизм процесса адсорбции. Перераспределение электронной плотности при адсорбции обусловлено переносом электронной плотности. Наибольший перенос электронной плотности происходит на карбонильные группы.

В работе также проинтерпретирована экспериментальная изотерма адсорбции CO₂ на IRMOF-3, полученная в работе [2]. Для интерпретации использованы модели Ленгмюра, Френдлиха, Хилла и модель кластерной адсорбции [3].

Наилучшее согласие теории и эксперимента имеет место для модели кластерной адсорбции, достаточно хорошо с экспериментом согласуется модель Хилла, согласование экспериментальной изотермы с моделями Ленгмюра и Френдлиха является неудовлетворительным. Согласно модели Хилла, адсорбция осуществляется в виде кластеров из 2-х молекул, что достаточно хорошо согласуется с результатами расчета методами квантовой химии. Согласно модели кластерной адсорбции, она осуществляется в форме мономеров и кластеров, состоящих из 2-3-х молекул, что также согласуется с расчетами методами квантовой химии.

Литература

1. Framework mobility in the MOF crystal IRMOF-3: Evidence for aromatic ring and amine rotation / W. Morris [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2011. – Vol. 1004. – P. 94-101.
2. Millward A.R. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature / A. R. Millward, O. M. Yaghi // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – P. 17998–17999.
3. Butyrskaya E.V. Cluster model of the step-shaped adsorption isotherm in metal–organic frameworks / E. V. Butyrskaya, S. A. Zapryagaev // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2021. – Vol. 322. – 111146 – 111161.

УДК 544

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ
ВОЛОКНОМ ФИБАН А-5¹****Буцких Е.А.¹, Воронюк И.В.¹, Елисеева Т.В.¹,
Поликарпов А.П.², Шункевич А.А.²**

¹ ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Россия 394018,
г. Воронеж, Университетская площадь, 1;

² ИФОХ НАН Беларуси, Беларусь 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13
e-mail: i.voronyuk@yandex.ru

Изучены кинетические характеристики сорбции борной кислоты из водных растворов анионообменным волокном ФИБАН А-5 в статических условиях. Установлено влияние различных факторов на скорость достижения равновесия в системе сорбент – раствор сорбтива. Анализ кинетических кривых с применением формального подхода позволяет сделать вывод о том, что кинетика процесса в исследуемых системах наилучшим образом описывается с точки зрения модели псевдо-второго порядка.

The kinetic characteristics of boric acid sorption from aqueous solutions by ion-exchange fiber FIBAN A-5 under static conditions have been studied. The influence of various factors on the rate of achieving equilibrium in the sorbent – sorbate solution system has been established. The analysis of kinetic curves using a formal method allows one to conclude that the kinetics of the process in the systems under study is best described from the point of view of a pseudo-second-order model.

Удаление соединений бора из водных ресурсов до уровня ПДК является актуальной и практически значимой задачей. Для этих целей хорошо зарекомендовал себя сорбционный метод с применением как борселективных сорбентов, так и анионообменников. Как альтернатива гранульным низко- и высокоосновным анионообменным материалам могут выступать волокнистые сорбенты, которые отличаются лучшими кинетическими характеристиками. Целью работы было изучение особенностей кинетики сорбции борной кислоты анионообменным волокном ФИБАН А-5 (производство ИФОХ НАН Беларуси, Беларусь).

В качестве объектов исследования выбраны водные растворы борной кислоты с концентрациями 0.05 и 0.1 моль/дм³ и сорбент ФИБАН А-5, представляющий собой анионообменное волокно с низкоосновными функциональными аминогруппами. Кинетические кривые сорбции получали в условиях ограниченного объема, соотношение массы сорбента

¹ 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.

к раствору составляло 1:400. Борную кислоту определяли алкалиметрически в присутствии глицерина.

На основе проведенных исследований установлено время достижения равновесия в системах раствор борной кислоты – анионообменное волокно при варьировании содержания сорбтива в исходном растворе и скорости его перемешивания.

Отмечено, что с увеличением скорости перемешивания раствора время достижения равновесия в исследуемой системе уменьшается с 240 до 60 минут. Увеличение содержания H_3BO_3 в растворе также увеличивает скорость достижения равновесного состояния. Полученные результаты указывают на возможное влияние диффузионных ограничений при сорбции борной кислоты, в частности, стадии внешней диффузии сорбтива к поверхности волокна.

Кроме того, в работе проведен формальный анализ кинетических кривых сорбции, основанный на представлении полученных данных в линейных координатах уравнений моделей псевдо-первого [1], псевдо-второго [2] порядков, Еловича [3] и Вебера-Морриса [4]. Исходя из полученных данных, можно говорить о том, что все исследованные кинетические кривые могут быть описаны с позиции модели псевдо-второго порядка.

Таким образом, в ходе работы выявлены особенности кинетики процесса сорбции в системе борная кислота – анионообменное волокно ФИБАН А-5. Установлено влияние концентрации раствора и скорости его перемешивания, что позволяет выявить наиболее оптимальные условия извлечения борной кислоты из водных растворов исследуемым сорбентом.

Литература

1. Lagergren S. // Kung Svensk Vetenskapsakad Handl. 1898. P. 24-39.
2. Ho Y.S., McKay G. // Process Biochemistry. 1999. Vol. 34. P. 451–465.
3. Weber Jr.W., Morris J.C. // Journal of the Sanitary Engineering Division. 1963. Vol. 89. P. 31–60.
4. Javadian H. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014. Vol. 6. P. 4233–4241.

УДК 541.183

ОФ ВЭЖХ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ ФЛАВОНОИДОВ С ПОДВИЖНЫМИ ФАЗАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ¹**Разницына В.М.¹, Шафигулин Р.В.¹, Куркин В.А.², Буланова А.В.¹**¹ Самарский университет, Россия 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д.34;² ФГБОУ ВО СамГМУ Минздрава России, Россия 443099, г. Самара, ул. Чапаевская, 89
e-mail: v_raznitsyna@mail.ru

Изучено влияние имидазолиевых ионных жидкостей на разделение некоторых флавоноидов методом ОФ ВЭЖХ. Для описания сорбции исследуемых флавоноидов в рассматриваемых системах использовали полуэмпирические модели удерживания Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера.

The effect of imidazolium based ionic liquids on the separation of some flavonoids in RP HPLC was studied. To describe the sorption of the studied flavonoids in the systems under consideration semiempirical Snyder-Sochevinsky and Sochevinsky-Wachtmeister retention models were used.

Флавоноиды – это полифенольные соединения, содержащиеся во многих растениях и имеющие широкий спектр биологической активности [1]. Флавоноиды обладают антиоксидантными, общеукрепляющими и противовоспалительными свойствами, в связи с чем считаются незаменимыми компонентами в лекарственных, фармацевтических и косметических средствах [1-3]. Структурное многообразие флавоноидов (наличие как гидрофобных, так и гидрофильных фрагментов в их структуре) вызывает трудности при их определении и разделении методом ОФ ВЭЖХ, поэтому при хроматографическом анализе нередко используют добавки в подвижную фазу, например, кислотные буферные системы или ионные жидкости.

Цель работы заключается в изучении влияния природы имидазолиевых ионных жидкостей на удерживание некоторых флавоноидов ((+)-катехин гидрата, рутина, гесперидина) в условиях ОФ ВЭЖХ.

Эксперимент проводили на микроколоночном жидкостном хроматографе «Милихром А-02» с УФ-спектрофотометрическим детектором при трех длинах волн – 254, 280, 300 нм в изократическом режиме. Использовали хроматографическую колонку («ProntoSil-120-5-S18 AQ», 75*2 мм), заполненную октадецилсиликагелем. Подвижные фазы представляли собой водно-ацетонитрильные смеси разного состава

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Министерства образования и науки РФ №ФССС-2020-0016.

(CH₃CN/H₂O – 15/85, 20/80, 25/75 об.%). В качестве специфических добавок в элюент использовали ионные жидкости – 1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборат ([BdMIM][BF₄]), 1-децил-3-метилимидазолий бромид ([C₁₀MIM][Br]), 1-гексил-3-метилимидазолий бромид ([C₆MIM][Br]), 1-метил-3-октилимидазолий бромид ([MC₈IM][Br]). Температура эксперимента: 35-45-55 °С. Скорость подвижной фазы – 50 мкл/мин. Пробы исследуемых сорбатов готовили растворением кристаллических образцов в рабочих элюентах.

Установлено, что добавление ионных жидкостей в элюент приводит к уменьшению времени удерживания сорбатов и улучшению параметров хроматографических пиков. Наименьшее время анализа и наименьшее хвостовое размытие хроматографических пиков отмечается в системах с добавлением ИЖ [C₆MIM][Br].

Для изучения влияния состава водно-ацетонитрильного элюента на удерживание исследуемых флавоноидов были использованы полуэмпирические модели удерживания Снайдера-Сочевинского и Сочевинского-Вахтмейстера, основанные на представлениях о конкурентной сорбции молекул сорбата и органического модификатора на границе раздела фаз. Зависимости в соответствующих координатах линейны и характеризуются удовлетворительными коэффициентами детерминации. Установлено, что в системах без добавок ИЖ значения угловых коэффициентов *n* и *S* меньше, чем в системах с добавлением ИЖ. Наибольшими значениями *n* и *S* характеризуется система с добавлением гидрофобной ИЖ 1-децил-3-метилимидазолий бромида [C₁₀MIM][Br]. Показано, что флавоноиды, имеющие объемные гликозидные остатки в своей структуре (рутин, гесперидин), характеризуются большими значениями коэффициентов *n* и *S*.

Литература

1. Куркин В.А. Фармакогнозия. Самара. Офорт, 2007.
2. Panche A.N., Diwan A.D., Chandra S.R. Flavonoids: an overview // Journal of nutritional science. 2016. Vol. 5. №47. P. 1-15.
3. Dias M.C., Pinto D.C.G.A., Silva A.M.S. Plant flavonoids: Chemical characteristics and biological activity // Molecules. 2021. Vol. 26. №. 17. P. 5377.

УДК 543.544.43

СОРБЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА И ПЕРМЕТИЛИРОВАННОГО β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА¹**Кураева Ю.Г., Фадеева Н.В., Горбачева Е.С., Онучак Л.А.**

*ФГАОУ ВО Самарский национальный исследовательский университет
им. ак. С.П. Королева (Самарский университет),
Россия 443086, г. Самара, Московское шоссе, д.34
e-mail: fadeeva_nat@inbox.ru*

Методом обращенной газо-жидкостной хроматографии изучена сорбция органических соединений разных классов в системах «полифенилметилсилоксан – Ме- β -ЦД» с различным содержанием макроцикла. Показано, что в исследуемых системах реализуется комплексообразование «гость-хозяин», наиболее выраженное при содержании макроцикла 20 % масс.

The sorption of organic compounds of different classes in the systems «polyphenylmethylsiloxane – Me- β -CD» with different contents of the macrocycle was studied by the method of inverted gas-liquid chromatography. It is shown that, the «guest-host» complex formation is most pronounced at a macrocycle content of 20% wt. in the researched systems.

Циклодекстрины и их производные, обладающие способностью к образованию комплексов включения с разнообразными соединениями, широко используются в сорбционных и разделительных технологиях. В связи с этим изучение термодинамических аспектов процессов сорбции в подобных системах остается актуальным.

Целью настоящей работы являлось изучение термодинамики сорбции летучих органических соединений и селективности в системах «полифенилметилсилоксан (ПФМС) – перметилованный β -циклодекстрин (Ме- β -ЦД)» с различным содержанием макроциклического агента (10, 20 и 25% масс.).

Эксперимент проводили в изотермических условиях в интервале температур от 80 до 150°C. Селективные свойства исследуемых сорбентов рассматривали по отношению к структурным и оптическим изомерам. Из экспериментальных данных был получен удельный объем удерживания, V_g^T , на основании которого рассчитывали константы распределения сорбата между газовой и жидкой фазой K_c . Из линейных температурных зависимостей $\ln K_c - 1000/T$ определяли термодинамические характеристики сорбции (изменения внутренней энергии и энтропии).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта FSSS-2020-0016 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.

Установлено, что количество внесенной в полимер добавки влияет на величину удерживания для всех сорбатов. Однако единой закономерности в изменении этой величины не прослеживается. Для небольших по размерам молекул сорбатов, в целом, изменения K_C не существенны с ростом концентрации, большие различия наблюдаются для объемных молекул, особенно терпенов. Например, для камфена (рис. 1) наблюдается возрастание значений K_C с ростом концентрации макроциклического компонента в полимере, при этом наклоны прямых $\ln K_C - 1000/T$ близки.

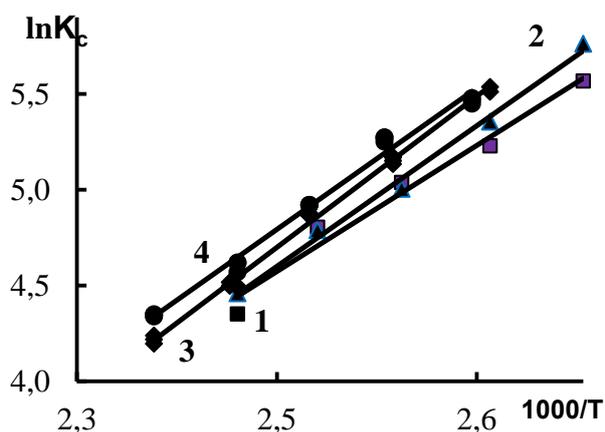


Рис. 1. Зависимости $\ln K_C$ (+)-камфена от обратной температуры на колонках с неподвижными фазами: 1 – «ПФМС»; 2 – «ПФМС – 10%-Ме- β -ЦД»; 3 – «ПФМС – 20%-Ме- β -ЦД»; 4 – «ПФМС – 25%-Ме- β -ЦД».

наличия полости ($\Delta(\Delta_{sp}U^0) > 0$, $\Delta(\Delta_{sp}S^0) > 0$).

В случае структурных изомеров ксилола порядок выхода веществ из колонки совпадал с возрастанием их дипольных моментов. При низких температурах наибольшими значениями $\alpha_{o/m}$ характеризовалась фаза, содержащая 25% масс. Ме- β -ЦД, а свыше 110°C – фаза «ПФМС – 20%-Ме- β -ЦД». Добавка макроцикла значительно повышала селективность по отношению к м/п-ксилолам.

Для неполярных оптических изомеров (камфена, лимонена, α -пинена) введение 20% масс. Ме- β -ЦД приводило к ярко выраженному селективному удерживанию во всем исследованном диапазоне температур, а для полярного ментола - различия в удерживании энантиомеров наблюдались на колонке с ПФМС, содержащей 25% масс. Ме- β -ЦД.

Энантиоселективность и анализ термодинамических характеристик сорбции позволяет предположить, что концентрация 10% масс. хирального селектора недостаточна для полного связывания молекул сорбатов из газовой фазы. Увеличение концентрации до 20% масс. усиливало взаимодействия «сорбат – макроцикл», а при 25% масс. Ме- β -ЦД взаимодействия «сорбат – макроцикл» конкурируют с взаимодействиями «макроцикл – полимер».

Из анализа термодинамических характеристик сорбции следует, что на неподвижных фазах ПФМС-Ме- β -ЦД реализуется образование комплекса «гость-хозяин» и исследованные сорбаты можно разделить на две группы – с экзотермическим эффектом комплексообразования и локализацией молекул в полости макроцикла ($\Delta(\Delta_{sp}U^0) < 0$, $\Delta(\Delta_{sp}S^0) < 0$) и с эндотермическим комплексообразованием и увеличением подвижности молекул за счет

УДК 543.544

**НЕПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА
ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА С АДСОРБИРОВАННЫМ ПОЛИМЕРОМ¹****Румянцева А.А., Лошин А.А., Ужель А.С., Шпигун О.А.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Россия 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1, стр. 3
e-mail: anna_uzhel@mail.ru*

В данной работе описаны новые неподвижные фазы для ионной хроматографии на основе диоксида титана с адсорбированным полиэтиленимином, сшитым 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром и кватернизованным триметиламином или метилиодидом. Изучено влияние модификации матрицы, соотношения полимера и диоксида титана, а также природы кватернизирующего агента на хроматографические свойства анионообменников.

This work describes novel stationary phases for ion chromatography based on titanium dioxide with electrostatically attached polyethyleneimine crosslinked with 1,4-butanedioldiglycidyl ether and quaternized with trimethylamine or methyl iodide. The effect of substrate natural form, the ratio of polymer and titanium dioxide, and the nature of the quaternizing agent on the chromatographic properties of anion exchangers has been investigated.

Диоксид титана является перспективной неорганической матрицей для создания анионообменников благодаря своей высокой химической (рН 1-14) и механической стабильности. Однако в литературе сорбенты для ионной хроматографии на основе диоксида титана практически не освещены, что, вероятно, обусловлено значительной зависимостью заряда поверхности неорганической матрицы от рН подвижной фазы. Это связано с амфотерностью поверхности матрицы: терминальные гидроксильные группы обладают основными свойствами и способны к катионному обмену, в то время как мостиковые группы обладают кислотными свойствами. Кроме того, присутствие на поверхности диоксида титана центров Льюисовской кислотности и основности вносит специфику в способы ее модифицирования. Низкая гидролитическая устойчивость связи Si-O-Ti приводит к необходимости поиска альтернативного ковалентному способу функционализации матрицы. Многообещающим выглядит подход, заключающийся в адсорбции полиэтиленимина (ПЭИ), с его последующей сшивкой и кватернизацией ненасыщенных атомов азота. Поскольку при рН подвижной фазы выше изоэлектрической точки ($pI = 6$) поверхность оксида титана приобретает отрицательный заряд,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-03-00909.

дополнительная кватернизация необходима для повышения ионообменной емкости сорбентов.

В данной работе впервые получены анионообменники на основе диоксида титана путем адсорбции разветвленного ПЭИ с его последующей фиксирующей сшивкой 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром и кватернизацией различными агентами (метилюодидом, триметиламином). Выявлены оптимальные количества адсорбированного полимера и сшивающего агента, а также сшивающего и кватернизирующего агента для получения анионообменников. В качестве матрицы для предварительных исследований использовали диоксид титана в модификации рутил. Однако сорбенты на основе рутила характеризовались низкими эффективностями и высокими значениями обратных давлений, в связи с этим сорбенты с лучшими хроматографическими параметрами были повторно синтезированы на основе диоксида титана в модификации анатаз. Продемонстрировано, что модификация матрицы оказывает значительное влияние на селективность и разделяющую способность анионообменника. Сорбенты на основе рутила имели склонность к значительному взаимодействию с хелатообразующими анионами (лактат, гликолят) и заметно отличались по этому свойству от анионообменников на основе анатаза.

Полученные неподвижные фазы были протестированы в режиме ионной хроматографии при использовании подвижных фаз с разными значениями pH. При использовании растворов гидрофталата калия и Na_2SO_4 в качестве элюента осуществляли УФ-детектирование, при использовании щелочных подвижных фаз ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaHCO_3) реализовывали двухколоночный вариант ионной хроматографии с подавлением фонового сигнала и кондуктометрическим детектированием. Отмечено снижение емкости и повышение селективности анионообменников при увеличении pH элюента (гидрофталат калия с pH 4 и 6). Сорбент на основе анатаза со сшитым ПЭИ, кватернизованным метилюодидом, позволил разделить 6 анионов (ацетат, гликолят, хлорид, хлорат, нитрат, лактат) за 10 минут при использовании в качестве элюента гидрофталата калия с pH 6. Установлен преимущественно ионообменный механизм удерживания сульфата, роданида и иодида на сорбентах на основе модифицированного диоксида титана.

УДК 543.06

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В ПРОБОПОДГОТОВКЕ И АНАЛИЗЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Останкова Ю.А.**

ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет), 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34, xiredn@mail.ru

Работа посвящена анализу композиционных материалов с использованием сочетания методов ТСХ – ИК спектрометрия. Подобраны условия подготовки образцов для ТСХ анализа и методика извлечения компонентов из хроматографических зон для последующего анализа методом ИК-Фурье спектрометрии.

The paper is devoted to the analysis of composite materials using a combination of TLC - IR spectrometry. The conditions for preparing samples for TLC analysis and the method for extracting components from chromatographic zones for subsequent analysis by FT-IR spectrometry were selected.

Анализ композиционных материалов, имеющих близкий, но не идентичный состав, является сложной задачей, вследствие отсутствия стандартов, а также существенными ограничениями в использовании газовой хроматографии или ВЭЖХ, так как ряд компонентов композита способны серьезно загрязнить хроматографические колонки. Поэтому в анализе композитов предпочтение отдают спектральным методам, которые способны охарактеризовать материал в целом, но практически не дают информацию о составляющих материала без их предварительного фракционирования или разделения. Именно поэтому в последнее время все чаще используется сочетание ТСХ с различными спектральными методами.

Основным направлением применения ТСХ в анализе композиционных материалов является разделение и идентификация низкомолекулярных наполнителей и пластификаторов, однако в ряде случаев возможно разделение и высокомолекулярных соединений.

В работе разработан подход к идентификации компонентов эпоксидных композиций до и после их отверждения, гель-лаков, полипропиленов с использованием последовательности операций: растворение или экстракция – ТСХ – ИК-Фурье спектрометрия. Разработана методика извлечения компонентов с ТСХ-пластин с последующей пробоподготовкой для записи ИК спектров. Предложенная методика позволяет выделить и идентифицировать компоненты композиционных материалов по ИК спектрам с последующим подтверждением правильности идентификации с использованием ТСХ. Показано, что использование высококипящих растворителей при нанесении растворов полимерных материалов позволяет значительно упростить ТСХ анализ данных объектов.

УДК 543.06 543.4

ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ГУБНЫХ ПОМАД ПРИ СОЧЕТАНИИ ТСХ С ИК СПЕКТРОМЕТРИЕЙ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЕЙ**Редькин Н.А., Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Ревинская Е.В.**

ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет), 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34, xiredn@mail.ru

Представлены результаты анализа губных помад методами ТСХ, ИК спектрометрии и спектрофотометрии. Спектральные методы использовались для исследования исходного материала губных помад и извлеченных с ТСХ-пластин компонентов. Предложенная схема анализа способна значительно упростить процедуру идентификации губных помад разных брендов или оттенков в рамках продукции одного производителя.

The results of the analysis of lipsticks by TLC, IR spectrometry and spectrophotometry are presented. Spectral methods were used to study the starting material of lipsticks and components extracted from TLC plates. The proposed analysis scheme can significantly simplify the procedure for identifying lipsticks of different brands or shades within the products of one manufacturer.

Увеличение количества производителей косметических средств, в частности губных помад, приводит как к резкому увеличению номенклатуры объектов анализа, за счет расширения ассортимента продукции, так и к нивелированию различий между этими объектами. В ряде случаев традиционно применяемая для идентификации губных помад ТСХ может давать ложные результаты, так как не способна однозначно различить близкие по составу губные помады. Именно поэтому остро стоит проблема расширения набора идентификационных параметров губных помад за счет использования сочетания ТСХ со спектральными методами анализа.

В данной работе приводятся результаты использования сочетания ТСХ с ИК спектрометрией и спектрофотометрией. Каждый из представленных методов не обладает в анализе губных помад необходимым набором идентификационных признаков, однако их сочетание значительно упрощает задачу аналитика. Методы ИК спектрометрии и спектрофотометрии используются как для анализа исходного материала губных помад, так и для исследования извлеченных после хроматографического разделения зон компонентов. Результаты применения данного сочетания методов позволяют различать губные помады как разных брендов, так и оттенки цвета в рамках продукции одного производителя.

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ СМЕСИ ГЕКСИН-1/ГЕКСЕН-1 НА МЕЗОПОРИСТОМ СИЛИКАГЕЛЕ, ДОПИРОВАННОМ ДИСПРОЗИЕМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ СЕРЕБРОМ¹**Токранов А.А., Токранова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.**

*Самарский национальный исследовательский университет им. Академика С.П. Королева Россия 443086, г. Самара, Академика Платонова, д. 1, корп. 226
e-mail: fileona@mail.ru*

Темплатным методом синтезирован мезопористый силикагель, допированный диспрозием и модифицированный серебром (Dy-Ag/MC) и изучены его каталитические свойства в реакции гидрирования смеси гексин-1/гексен-1 в интервале температур 100 – 140°C. Из полученных экспериментальных были рассчитаны энергия активации и энтропия образования активированного комплекса исследуемой реакции. Показано, что катализатор Dy-Ag/MC является эффективным и селективным реакции гидрирования гексина-1.

Mesoporous silica gel doped with dysprosium and modified with silver (Dy-Ag/MC) was synthesized by the template method and its catalytic properties were studied in the hydrogenation reaction of a hexyne-1/hexene-1 mixture in the temperature range of 100–140°C. From the obtained experimental data, the activation energy and entropy of formation of the activated complex of the reaction under study were calculated. It was shown that the Dy-Ag/MC catalyst is efficient and selective for the hydrogenation of hexyne-1.

Реакция гидрирования непредельных углеводородов является одной из основных реакций химической и нефтехимической промышленности. Ацетиленовые углеводороды являются каталитическими ядами в процессах полимеризации, а также подвергаются быстрому окислению и смолообразованию, что приводит к снижению качества исходного сырья. В связи с этим, актуальной задачей является разработка высокоэффективных катализаторов селективного гидрирования непредельных углеводородов, отличающихся стабильностью, высокой селективностью по отношению к олефинам и высокой каталитической активностью.

Катализатором служил мезопористый силикагель, допированный диспрозием и модифицированный серебром (Dy-Ag/MC). Была изучена реакция селективного гидрирования смеси (20 % гексина-1 в гексене-1). Анализ реакционной смеси проводили с 10 - минутными интервалами в диапазоне температур 100 - 140 оС. Из полученных экспериментальных данных были рассчитаны энергия активации ($E_{\neq}=15$ кДж*моль⁻¹) и энтропия образования активированного комплекса ($-\Delta S_{\neq} = 267$ Дж*(моль*К)⁻¹) реакции гидрирования непредельных углеводородов.

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по гранту № FSSS-2020-0016.

На рис. 1 приведены значение конверсии гексина-1 и селективности по гексену-1 на Dy-Ag/МС.

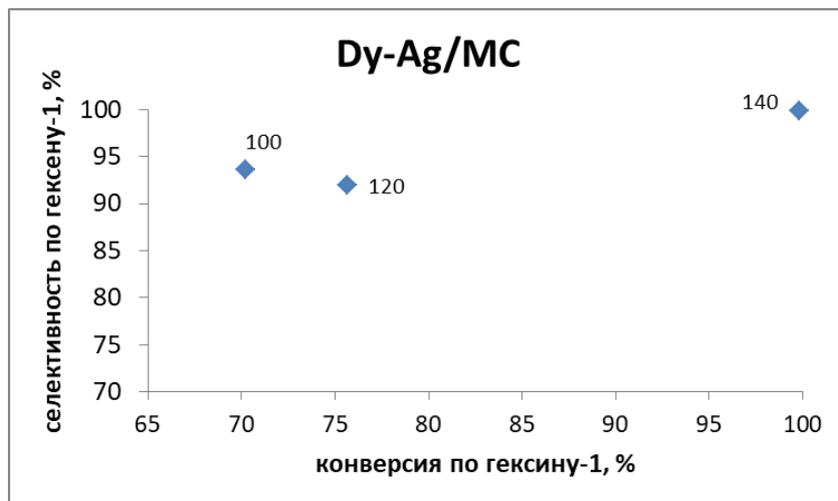


Рис.1. Значение селективности по гексену-1 и конверсии гексина-1 при различных температурах на Dy-Ag/МС (3 атм , 10 минут от начала реакции).

Исследования показали, что катализатор Dy-Ag/МС проявляет высокую каталитическую активность и селективность в реакциях гидрирования гексина-1.

Показано, что при температуре 140 оС через 10 минут от начала реакции на Dy-Ag/МС гексин-1, содержащийся в реакционной смеси, полностью гидрируется, а селективность по гексену-1 составляет 99.3%.

Таким образом, можно сделать вывод, что Dy-Ag/МС является эффективным и селективным катализатором реакции гидрирования гексина-1.

УДК 577.112.387:543.2

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ
МЕМБРАН ¹****Васильева В.И., Акберова Э.М., Добрыдень С.В., Костылев Д.В.,
Говорова М.В., Мамонов Д.Р.**

*ВГУ, Россия 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1
e-mail: viv155@mail.ru*

Установлено, что увеличение содержания ионообменной смолы в гетерогенных мембранах приводит к возрастанию полной обменной емкости, влагосодержания, толщины и плотности. Влагосодержание исследуемых мембран наиболее чувствительно к изменению массовой доли ионообменника.

Increasing the ion-exchanger content in the membranes leads to an increase in the total exchange capacity, water content, thickness and density. Water content of membranes is more sensitive to changes in the mass fraction of the ion exchanger.

Объектами исследования были выбраны экспериментальные образцы гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-41 (ООО «Щёкиноазот», Россия) с массовой долей ионообменной смолы в диапазоне от 55 до 69 %. Мембраны МА-41 являются сильноосновными анионообменными мембранами с четвертичными аммониевыми группами, а МК-40 – сильнокислотные катионообменные мембраны с сульфогруппами. Мембраны получены методом горячего прессования.

Полную обменную емкость определяли методом кислотно-основного титрования, влагосодержание – методом воздушно-тепловой сушки, толщину – микрометрическим методом, плотность – пикнометрическим методом.

Для оценки влияния массовой доли ионообменной смолы на физико-химические характеристики мембран использовали относительные изменения измеряемых величин (ΔA , %), рассчитанные по формуле: $\Delta A = 100 \cdot (A - A_0) / A_0$, где A – величина характеристики мембраны с определенной массовой долей ионообменника, A_0 – величина характеристики мембраны с массовой долей ионообменника 55 %.

Результаты изучения влияния массовой доли ионообменной смолы на физико-химические свойства мембран МК-40 представлены на рис. 1. Для мембран МК-40 с массовой долей ионообменной смолы в диапазоне от 55 до 69 % наблюдается увеличение полной обменной емкости на 17 %, влагосодержания на 27 %, плотности на 5 % и толщины на 25 %.

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

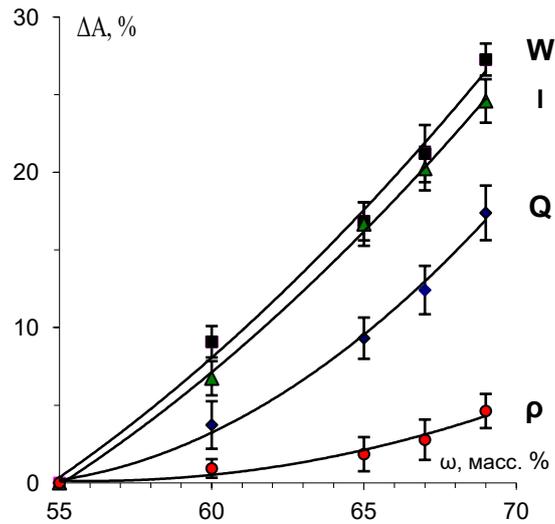


Рис. 1. Зависимости относительных изменений влагосодержания (W), толщины (l), полной обменной емкости (Q) и плотности (ρ) мембран МК-40 от массовой доли ионообменной смолы

Сравнение зависимостей полной обменной емкости (а), влагосодержания (б) для мембран МК-40 и МА-41 с различной массовой долей ионообменной смолы представлено на рис. 2.

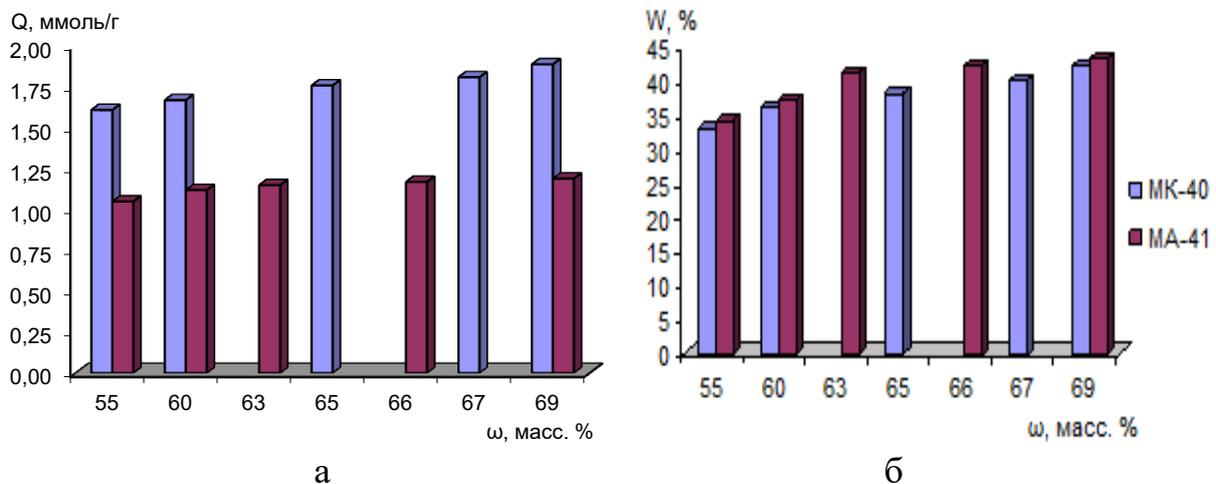


Рис. 2. Зависимости полной обменной емкости Q (а), влагосодержания W (б) мембран МК-40 и МА-41 от массовой доли ионообменной смолы

Мембраны МК-40 и МА-41 характеризуются близкими величинами влагосодержания и их относительного изменения с ростом содержания ионообменной смолы в составе. Значения полной обменной емкости мембран МК-40 на 35 % больше, чем у мембран МА-41. Установлено, что по сравнению с катионообменной мембраной полная обменная емкость и толщина образцов мембран МА-41 с ростом доли ионообменника изменяются в меньшей степени. Выявлено, что влагосодержание мембран наиболее чувствительно к изменению массовой доли ионообменной смолы.

УДК 54

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ ДОНОРСКОЙ ПЛАЗМЫ КРОВИ**Аникина М.А., Платонов И.А.**

*Самарский университет,
Россия 443086, г. Самара, Московское шоссе, д.32, корп. 4
e-mail: mariaanikina2502@mail.ru*

Проблема дефицита препаратов плазмы крови традиционно занимает лидирующие позиции в сфере фармацевтики и медицины. В данной работе представлены результаты исследования аминокислотного, пептидного и протеинового состава препарата, изготовленного из супернатанта, побочного продукта выделения белков плазмы крови доноров.

The problem of shortage of blood plasma products traditionally occupies a leading position in the field of pharmaceuticals and medicine. This paper presents the results of a study of the amino acid, peptide and protein composition of the preparation made from the supernatant, a by-product of the isolation of donor blood plasma proteins.

Из донорской крови помимо выделения форменных элементов (эритроцитов, лейкоцитов, тромбоцитов, плазмы) получают различные фармацевтические терапевтические препараты, в частности на основе плазмы. Основными препаратами, где в качестве лекарственного сырья используется преципитат или супернатант плазмы крови человека или животных, применяющиеся в клинической практике, являются человеческий сывороточный альбумин (ЧСА), различные факторы свертывания крови, иммуноглобулин человека нормальный, препарат «Актовегин» (плазма крови телят), фибрин-мономер, антитромбиновые комплексы, альфа-1-кислый гликопротеин [1, 2]. В широкий спектр действия препаратов данной категории входит оказание антиоксидантного, нейро- и иммунопротективного, противовоспалительного, а также регуляторного воздействия на организм человека [3, 4].

Однако на текущий период спрос на препараты крови превосходит предложение, поэтому на рынке фармацевтических препаратов создается дефицит лекарств, влияющих на кроветворение и кровь. Поэтому разработка новых фармпрепаратов данного класса является важной задачей для медицины и фармации.

В основе данного исследования лежит изучение состава препарата, изготовленного из побочного продукта (супернатанта) фракционирования смеси плазмы крови нескольких сотен доноров при получении ЧСА и иммуноглобулинового осадка. Изучение заключалось в определении аминокислотного состава методом высокоэффективной жидкостной

хроматографии в условиях градиентного элюирования в сочетании с УФ-детектированием [5], в обнаружении пептидной составляющей препарата посредством качественной биуретовой реакции, а также в установлении отсутствия белков в препарате методом капиллярного электрофореза [6]. Полученные данные сравнивались с результатами анализа препарата-аналога «Актовегин», представляющего собой депротеинизированный гомодериват крови телят, и спецификации к нему.

Таким образом, по результатам идентификации можно утверждать, что в состав препарата на основе донорской плазмы крови входят следующие незаменимые аминокислоты: аспарагин, глицин, аргинин, серин, аланин, тирозин, лизин. Результаты электрофоретического анализа свидетельствуют об отсутствии протеинов в пробах исследуемого препарата, что соответствует требованиям, предъявляемым к качеству препарата-аналога «Актовегин». Также в ходе изучения было выявлено, что в состав препарата на основе плазмы крови доноров в незначительном количестве входят пептиды.

Литература

1. *Laub R., Baurin S., Timmerman D. [et al.] // Vox Sang. 2010. № 99(3). P. 220–231.*
2. *Супотницкий М.В. // Биопрепараты. 2015. № 3. С. 33-48.*
3. *Machicao F., Muresanu D.F., Hundsberger H. [et al.] // Journal of the Neurological Sciences. 2012. V. 322. P. 222-227.*
4. *Jahanban-Esfahlan A. // International journal of biological macromolecules. 2019. V. 138. P. 602-617.*
5. *Руденко А.О., Карцова Л.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 10. № 2. С. 223-230.*
6. *Практические указания по разделению SDS-белковых комплексов по молекулярным массам методом капиллярного гель-электрофореза с использованием систем капиллярного электрофореза «Капель-105М». СПб: ООО «Льюмэкс», 2018.*

УДК 544.723.2:577.175.122

**ВЫДЕЛЕНИЕ ИНДОЛИЛ-3-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ ТИПА МСМ-41¹****Беланова Н.А., Синяева Л.А., Селеменев В.Ф., Богатырев Д.В.**

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Россия 394018,
г. Воронеж, Университетская площадь, д.1
e-mail: belanovana@mail.ru

Аннотация.

В настоящей работе рассматривается проблематика применения мезопористых наноструктурированных кремнеземов для извлечения, концентрирования ауксинов, на примере индолил-3-уксусной кислоты.

Abstract.

The problem of the mesoporous nanostructured silicas usage for the extraction and concentration of auxins on example on indolyl-3-acetic acid is widespread.

Обнаружение ауксинов в малых концентрациях в биологических объектах затруднено из-за сложности анализируемых матриц. В ряде случаев извлечение индолил-3-уксусной кислоты (ИУК) из растительного сырья проводят с помощью экстракции метиловым, этиловым спиртами и ацетоном. Для дальнейшего выделения индолил-3-уксусной кислоты из растворов можно использовать сорбенты различного типа и природы. Сорбция индолил-3-уксусной кислоты и сопутствующих ей веществ имеет сложный характер, учет которого необходим при описании и моделировании сорбционного процесса. Поэтому синтез новых сорбентов или модификация известных марок сорбентов является одним из актуальных этапов исследования.

Особого внимания для сорбционного выделения органических и неорганических веществ из объектов различной природы заслуживают мезопористые материалы (ММ). Одним из таких наноструктурированных ММ является МСМ-41 [1], который обладает площадью поверхности ($S_{уд}$) более 1000 м²/г и узким распределением пор по размеру. В настоящее время выявлены преимущества МСМ-41 по сравнению с силикагелями и полимерными сорбентами при адсорбции аминокислот и белков [2], жирорастворимых витаминов [3], которые демонстрируют возможность применения наноструктурированных кремнеземов при сорбционном выделении, концентрировании и хроматографическом разделении ауксинов и сопутствующих веществ.

¹ 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.

Сорбцию ИУК осуществляли на мезопористых наноструктурированных материалах типа МСМ-41 (Sued-Chemie, Германия), его силилированном композите (ММет), аналоге МСМ-41, синтезированном в настоящей работе методом золь-гель синтеза и названном ММС [5-6]. Сорбцию индолил-3-уксусной кислоты проводили из ацетонитрильных растворов.

Поверхностные и объемные свойства кремнийсодержащих материалов, используемых в настоящей работе, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Поверхностные и объемные свойства кремнийсодержащих материалов

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$V_p, см^3/г$	$d_p, \text{Å}$
МСМ-41	1240	0.95	39
ММет	1140	0.87	28
ММС	1035	0.84	32

При моделировании сорбционных процессов одна из задач сводится к математическому расчету концентрации компонентов и последующему расчету коэффициента распределения. Были оценены коэффициенты распределения ИУК при ее сорбции мезопористым наноструктурированным материалом типа МСМ-41 и его силилированным композитом из ацетонитрильных растворов (рис. 2).

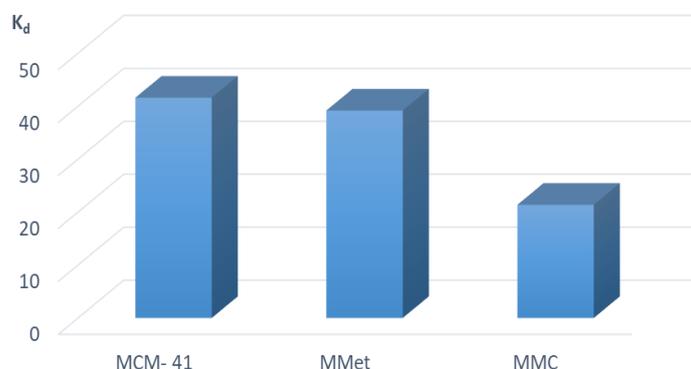


Рис. 2 Коэффициенты распределения (K_d) индолил-3-уксусной кислоты при использовании сорбентов различной природы

Коэффициент распределения K_d в ацетонитрильной среде убывает от 21,4 до 20,0 в ряду МСМ-41>ММет>ММС.

Литература

1. A new family of mesoporous molecular sieves / *J.S. Beck [et al.]* // Journal of the American Chemical Society – 1992. – Vol. 114. – P. 10834 - 10843.
2. Nanoarchitectonics for Mesoporous Materials / *K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji, J. P. Hill* // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 2012. - Vol. 85. - N. 1. - P. 1-32. doi:10.1246/bcsj.20110162.
3. Hartmann M. Adsorption of vitamin E on mesoporous carbon molecular sieves / *M. Hartmann, A. Vinu, G. Chandrasekar* // Chemical Material. – 2005. – Vol. 17. – № 4. – P. 829-833.

УДК 543.54

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УДЕРЖИВАНИЕ УГЛЕВОДОВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕМ СОРБЕНТЕ В УСЛОВИЯХ ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**Лаптев А.Ю., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия,
e-mail: andrey.u.1@mail.ru*

Изучено хроматографическое поведение сахаров на комплексообразующем сорбенте с привитыми группами 2-гидроксиэтилиминодиуксусной кислоты (ГИДК) в свободной форме (H^+ - форме) и в форме комплексов с ионами металла (Pb^{2+} и La^{3+}) в условиях гидрофильной хроматографии от температуры. Установлено, что коэффициент удерживания исследованных сахаров линейно зависит от температуры и с ростом температуры уменьшается. Показано улучшение формы пиков сахаров при увеличении температуры.

The chromatographic behavior of sugars on a complexing sorbent with grafted groups of 2-hydroxyethyliminodiacetic acid (HIDA) in free form (H^+ form) and in the form of complexes with metal ions (Pb^{2+} , and La^{3+}) under hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC) conditions at different temperatures was studied. It was shown that the retention coefficient of the studied sugars linearly depends on temperature and decreases with increasing temperature. An improvement in the shape of sugar peaks with an increase in temperature is shown.

Гидрофильная хроматография применяется для многих аналитических задач по разделению и определению полярных и ионных гидрофильных соединений, таких как метаболиты, фармацевтические препараты, углеводы и природные соединения.

Температура колонки при разделении компонентов в ВЭЖХ является важным параметром, который существенно влияет на диффузию анализируемого вещества, вязкость подвижной фазы и энтальпию переноса анализируемого вещества между подвижной и неподвижной фазами. Также с помощью температуры колонки можно влиять на удержание анализируемого вещества и селективность разделения. В целом, повышение температуры может увеличить коэффициент диффузии и привести к более узким пикам. В то же время повышенная температура может привести к более короткому времени удерживания.

Температура колонки может изменять не только энтальпию переноса аналита из подвижной фазы в неподвижную, но и скорость превращения аналита между различными конфигурациями. Например, углеводы и связанные с ними вещества находятся в мутаротационном равновесии между α - и β -аномерами в водных растворах и скорость превращения между различными изомерами зависит от температуры. Так, повышение

температуры приводит к уменьшению времени удерживания и увеличению скорости мутаротации углеводов.

В данной работе изучено влияния температуры колонки на хроматографическое поведение моно-, ди-, и трисахаридов на комплексобразующем сорбенте на основе силикагеля с привитыми группами 2-гидроксиэтилиминодиуксусной кислоты (ГИДК) в свободной форме (H^+ - форме) [1] и в форме комплексов с ионами металла (Pb^{2+} и La^{3+}) в условиях гидрофильной ВЭЖХ.

Определены термодинамические характеристики адсорбции данного сорбента в свободной форме и в форме комплекса с металлом. Построены линейные зависимости логарифма удерживания сахаров от обратной температуры и рассчитаны теплоты адсорбции по уравнению Вант-Гоффа. Полученные значения энтальпии адсорбции по уравнению Вант-Гоффа являются отрицательными, следовательно, адсорбция в условиях гидрофильной ВЭЖХ является экзотермическим процессом.

Увеличение температуры привело к уменьшению коэффициентов удерживания сахаров и изменению формы пиков: двойные пики принимают одинарную форму вследствие ускорения взаимного превращения аномеров.

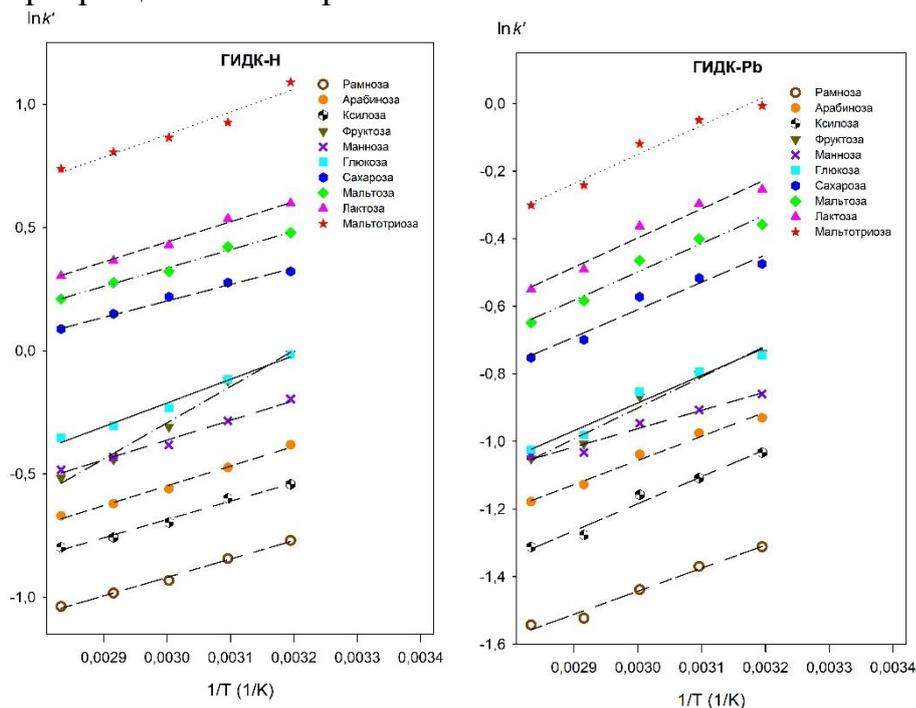


Рис. 1.
Линейные зависимости Вант-Гоффа в температурном интервале 303 – 353К. Элюент: ГИДК-Н: ацетонитрил-вода (80:20, об.%), ГИДК-Рб: ацетонитрил-вода (70:30, об.%). Колонка: 250 x 4,00 мм; 1 мл/мин.

Литература

1. *Нестеренко П.Н., Шпигун О.А.* Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов на сорбентах с привитой иминодиуксусной кислотой. // Координационная химия. 2002. Т.28. № 10. С.772-782.

УДК 543.544

**ИЗУЧЕНИЕ УДЕРЖИВАНИЯ И ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ СПИРТОВ НА
ФОЖАЗИТЕ 13X МЕТОДОМ ВЭЖХ¹****Лузанова В.Д., Бандорин И.С., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н.**

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3
e-mail: viktorialuzanova.1998@gmail.com*

Изучены адсорбционные свойства широкопористого фожазита 13X в условиях ВЭЖХ при использовании ацетонитрила в качестве элюента. Получена зависимость удерживания ряда спиртов от количества атомов углерода на фожазите 13X и рассчитаны теплоты адсорбции спиртов на сорбенте.

The adsorption properties of wide-pore faujasite 13X were studied in HPLC conditions using acetonitrile as eluent. The dependence of several alcohols retention by faujasite 13X on the number of carbon atoms was obtained, and the heats of alcohol adsorption on the sorbent were calculated.

Синтетические цеолиты находят широкое применение в качестве адсорбентов. Данные сорбенты характеризуются высокой пористостью, удельной поверхностью и однородными по размеру порами, что повышает возможность использования молекулярно-ситового эффекта для селективного разделения компонентов смесей. Представляет большой интерес исследование адсорбционных свойств цеолитов. Природа и механизмы удерживания различных классов соединений на цеолитах хорошо изучены в ГХ [1, 2] и гораздо слабее в ВЭЖХ. Исследован механизм удерживания воды на широкопористом цеолите 13X в метаноле в качестве элюента [3]. По данным ГХ значения теплот адсорбции (ΔH) воды и спиртов сопоставимы, поэтому актуально изучение взаимодействия спиртов с поверхностью фожазита 13X в условиях ВЭЖХ.

В работе использовали колонку 50×4,6 мм, заполненную цеолитом 13X (Ц-202-98, НИОПИК) с размером частиц 5 мкм. Методами рентгеновской дифракции и рентгенофлуоресцентной спектроскопии установлено, что сорбент имеет структуру фожазита (LSX) в Na⁺ форме с соотношением Si:Al = 1,228. По данным ВЭТ пористая структура цеолита представлена, в основном, порами диаметром 7 Å и незначительным количеством пор размером 13, 16 и 19 Å. Удельная поверхность сорбента составляет 618 м²/г.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00584а.

Таблица. Теплоты адсорбции спиртов на цеолите 13X (NaX), полученных методом ГХ [1] и экспериментально методом ВЭЖХ

Спирт	ΔH , кДж/моль	
	ВЭЖХ	ГХ [1]
бутанол	-11.08	108.86
и-пропанол	-20.87	-
пропанол	-20.11	100.48
этанол	-19.68	93.78
метанол	-19.52	82.89

В условиях ВЭЖХ была получена зависимость удерживания гомологического ряда спиртов на фожазите 13X в ацетонитриле. Найдено, что с увеличением числа атомов углерода в молекуле (n_C) удерживание спиртов падает (рис.1). В оптимальных условиях получено селективное разделение смеси n -спиртов (рис.2). Были

построены зависимости Вант-Гоффа и рассчитаны значения ΔH на цеолите (Таблица). Полученные значения ΔH снижаются от метанола к пропанолу, но не для n -бутанола, что может быть связано с более сильным взаимодействием более крупного соединения, не полностью проникающего в поры цеолита, с ацетонитрилом, чем с поверхностью пор сорбента. Это противоречит порядку удерживания спиртов на цеолите 13X в ГХ [1]. Найдено, что повышение температуры хроматографической колонки снижает времена удерживания спиртов в ВЭЖХ и увеличивает эффективность разделения.

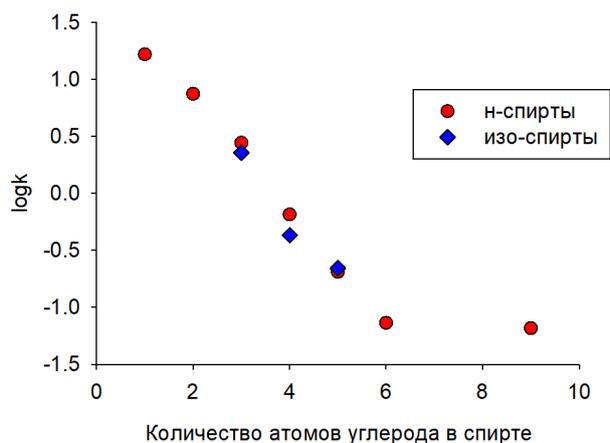


Рис. 1. Зависимость удерживания ряда спиртов от количества атомов углерода в цепи

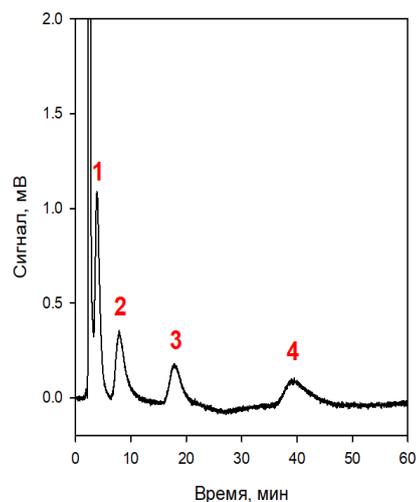


Рис. 2. Хроматограмма смеси n -спиртов: бутанол (1), пропанол (2), этанол (3), метанол (4). Элюент ацетонитрил, 0,2 мл/мин, 42°C, спектрофотометр.

Литература

1. Avgul N.N., Bezus A.G., Dzhigit O.O., Heats of adsorption on X-type zeolites containing different alkali metal cations // Molecular Sieves. Vol. 102. 1971. p. 184.
2. Kiselev A.V., Lopatkin A.A., Energy of adsorption by zeolites of molecules of different structure // Molecular sieves. 1968. p. 252.
3. Лузанова В.Д., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н., Применение ультрамикropористых сорбентов в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Современные аспекты химии. Пермь: ПГНИУ, 2022.

УДК 577.151.45; 577.151.042

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА СОРБЦИИ КУРИНОГО ЛИЗОЦИМА НА БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТКАХ *ESCHERICHIA COLI* В ПРИСУТСТВИИ СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ¹**Растрига Н.В., Гасанова Д.А., Смирнов С.А., Левашов П.А.***МГУ им М.В. Ломоносова, Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1
e-mail: nicolos@live.ru*

Присутствие глицина в концентрации 1,5 мМ или заряженных аминокислот в концентрации 5 мМ уменьшает константу десорбции лизоцима на бактериях до 2 раз. При этом антибактериальная активность фермента увеличивается до 2 раз, что может быть объяснено увеличением продуктивной сорбции фермента на поверхности бактериальных клеток.

The presence of glycine at a concentration of 1.5 mM or charged amino acids at a concentration of 5 mM reduces the desorption constant of lysozyme on bacteria up to 2 times. In this case, the antibacterial activity of the enzyme increases up to 2 times, which can be explained by an increase in the productive sorption of the enzyme on the surface of bacterial cells.

Проблема появления новых антибиотикорезистентных бактерий усугубляется с каждым годом. Альтернативой традиционным антибиотикам выступает широкий класс бактериолитических ферментов, наиболее известным и коммерчески доступным из которых является куриный яичный лизоцим. Лизоцим уже давно широко применяется в биотехнологии и медицине. [1-3] К способам повышения его антибактериальной активности относится использование дополнительных компонентов: низкомолекулярных веществ, увеличивающих скорость лизиса клеток – эффекторов. Недавно было обнаружено, что к таким эффекторам относятся глицин и заряженные аминокислоты [4], однако механизм их влияния на лизис бактериальных клеток остается невыясненным. В нашей лаборатории ранее были предложены подходы для изучения сорбции лизоцима непосредственно на живых бактериальных клетках [5]. В настоящей работе мы исследуем физико-химические параметры сорбции лизоцима на бактериях *Escherichia coli* в присутствии

¹ Работа выполнена на кафедре химической энзимологии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в рамках государственного задания «Молекулярный дизайн, структурно-функциональный анализ и регуляция ферментных систем, клеточных конструкций, бионаноматериалов: фундаментальные основы и приложения в технологии, медицине, охране окружающей среды» Номер ЦИТИС: 121041500039-8.

глицина, глутамата, аспартата, лизина, гистидина и аргинина в условиях, близким к таковым при функционировании лизоцима в составе слюны, а именно осмимольности 70 мМ и рН 7 [6].

В результате исследования показано, что сорбция лизоцима на поверхности клеток обратима, и термодинамическое равновесие устанавливается в течение 3-5 минут. Экспериментально полученные изотермы сорбции фермента на клетках хорошо аппроксимируются уравнением Лэнгмюра, что позволяет рассчитать термодинамические параметры. Константа десорбции лизоцима на бактериальных клетках в присутствии добавок снижается в 1,4–2,0 раза, что, по-видимому, указывает на улучшение связывания фермента на поверхности клеток в присутствии свободных аминокислот. При этом увеличение скорости лизиса бактерий лизоцимом в присутствии перечисленных аминокислот составляет от 1,5 до 2,0 раз. Наиболее выраженные эффекты наблюдаются для 5 мМ аспартата и 5 мМ аргинина. Таким образом, можно сделать вывод, что данные свободные аминокислоты увеличивают продуктивную сорбцию фермента, то есть тот вид сорбции белка на субстрате, который приводит к лизису клеток. Понимание причин усиления ферментативного лизиса бактерий в присутствии эффекторов крайне важно для разработки новых высокоэффективных противомикробных, гигиенических и антисептических средств на основе композиции лизоцима с добавками.

Литература

1. Ferraboschi P., Ciceri S., Grisenti P. // *Antibiotics*. 2021. V. 10. P. 1534.
2. Öhlknecht C., Tegl G., Beer B., Sygmund C., Ludwig R., Guebitz G.M. // *Biotechnol. Bioeng.* 2017. V. 114. P. 416-422.
3. Tan H., Jin D., Qu X., Liu H., Chen X., Yin M., Liu C.A. // *Biomaterials*. 2019. V. 192. P. 392-404.
4. Levashov P.A., Matolygina D.A., Ovchinnikova E.D., Adamova I.Y., Gasanova D.A., Smirnov S.A., Nelyub V.A., Belogurova N.G., Tishkov V.I., Ereemeev N.L., Levashov A.V. // *FEBS Open Bio*. 2019. V. 9(3). P. 510-518.
5. Sedov S.A., Belogurova N.G., Shipovskov S., Levashov A.V., Levashov P.A. // *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2011. V. 88(1). P. 131-133.
6. Humphrey S.P., Williamson R.T. // *J. Prosthet. Dent*. 2001. V. 85(2). P. 162-169.

УДК 544.723.23 + 544.723.21

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ ГАЛЛАТА МАРГАНЦА¹**Мартина Ю.В., Гапчина А.В., Копытин К.А., Онучак Л.А.**

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, Россия 443086, г. Самара, Московское ш., д.34;
e-mail: yulya.martina@yandex.ru*

Металл-органические каркасы и композиты на их основе являются одними из наиболее перспективных материалов. В работе методом газовой хроматографии исследовали адсорбцию соединений на поверхностно-слойном сорбенте на основе каркасной структуры галлата марганца и адсорбента-носителя Хромосорба W.

MOFs and their composites are some of the most promising materials. The main focus of this paper is gas chromatographic of adsorption of compounds on a surface-layer sorbent based on an adsorbent carrier Chromosorb W and a framework structure based on manganese gallate.

Металл-органические каркасные полимеры (МОКП; Metal-organic frameworks; MOFs) – класс пористых кристаллических соединений, образованных ионами металлов и мультифункциональными органическими лигандами. В настоящее время актуальна разработка новых упрощённых методов получения МОКП. Одним из вариантов является применение галловой кислоты в качестве линкера, т.к. процесс синтеза является экологически чистым и не требует применения органических растворителей. Применение МОКП на основе галлатов в хроматографии и промышленности все ещё ограничено и мало изучено, но имеет большой потенциал.

Целью настоящего исследования являлось изучение адсорбционных свойств нового композиционного поверхностно-слойного сорбента на основе микропористого галлата марганца $[Mn(gal)] \cdot nH_2O$ и адсорбента-носителя Хромосорба W ($S_{уд} = 1-4 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_p = 10 \text{ мкм}$) и возможности его применения для газохроматографического разделения летучих органических соединений.

Газохроматографический анализ проводили при температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$ и перепаде давления 50 кПа на газовом хроматографе Кристалл 5000.2 ЗАО СКБ «Хроматэк» с пламенно-ионизационным детектором. Для проведения эксперимента была изготовлена микронасадочная колонка ($50 \text{ см} \times 1 \text{ мм}$), заполненная синтезированными кристаллитами галлата марганца. В изотермических условиях ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) была получена хроматограмма разделения смеси углеводородных газов (рис. 1). Установлено, что уже с

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-29-04010 МК.

этана начинает проявляться асимметрия пиков. Молекулы этих летучих углеводородов ещё могут проникать в каналную структуру $[\text{Mn}(\text{gal})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, но их диффузия сквозь каналы крайне затруднена из-за микропористой структуры пор (3–3,5 Å) достаточно крупных кристаллитов галлата марганца. Соединения с более длинной углеводородной цепью при данных параметрах газохроматографического эксперимента не выходят из колонки. В связи с этим была изготовлена наполненная колонка (1 м × 2 мм) с нанесенным тонким слоем измельченных частиц $[\text{Mn}(\text{gal})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на инертном кремнеземном носителе Хромосорб W. Массовая доля $[\text{Mn}(\text{gal})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в полученном поверхностно-слоистом адсорбенте (ПСС) составила 10,3% от массы носителя.

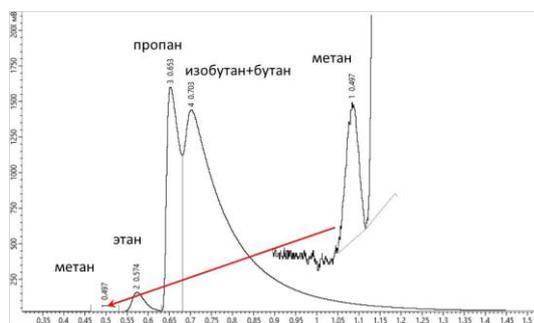


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси алканов на микронасадочной колонке с $[\text{Mn}(\text{gal})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в изотермических условиях.

я алканов $\text{C}_1\text{--C}_8$ при указанных повышенных температурах колонки получить температурные зависимости V_g^T не удалось из-за крайне малого удерживания. Длинноцепочечные алканы $\text{C}_9\text{--C}_{11}$ удерживаются сильнее, причем наблюдается рост удерживания с удлинением молекулы (рис. 2, точки 1-3). Удерживание аренов (точки 4-7) также мало и сопоставимо с удерживанием алканов. Величины удерживания метанола (точка 8) и нитрометана (точка 9) существенно превышают аналогичную величину для углеводородов (рис. 2).

Таким образом, при использовании поверхностно-слоистого сорбента на основе микропористого галлата марганца только небольшие молекулы с длиной $l < 3,5$ Å могут сорбироваться в микропорах, а удерживание более крупных молекул преимущественно связано с адсорбцией на поверхности частиц МОКП, нанесенных на адсорбент-носитель.

Газохроматографический эксперимент проводили в интервале температур 60–130 °С и интервале скоростей газа-носителя 4–14 мл/мин. Сорбционные свойства изучались по отношению к органическим соединениям с длиной молекул $l = 2,8 - 14,35$ Å (н-алканы $\text{C}_1\text{--C}_{11}$, изомеры ксилола, этилбензол, метанол, нитрометан).

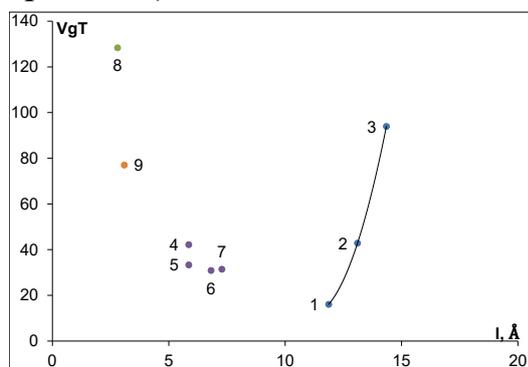


Рис. 2. Зависимость величины удельного объема удерживания от длины молекул сорбатов при температуре 120 °С на ПСС с $[\text{Mn}(\text{gal})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Дл

УДК 543.05

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БЛОЧНО-ПОРОЗНОГО МАТЕРИАЛА**Карсункина А.С., Платонов И.А., Новикова Е.А.**

*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Россия 443086, г. Самара, Московское шоссе, д.34;
e-mail: karsunkina.alesya@mail.ru*

Представленная работа посвящена исследованию возможности использования концентрационных систем на основе блочно-порозного материала из алюминия и стали с различным способом обработки поверхности и, модифицированных Полисорбом-1 и полиметилсилоксаном, для определения летучих органических соединений в воздухе.

The present work is devoted to the study of the possibility of using concentration systems based on block porous material made of aluminum and steel with different surface treatment methods and modified with Polysorb-1 and polymethylsiloxane for the determination of volatile organic compounds in air.

Эколого-аналитический контроль является актуальной задачей в аналитической химии, так как необходимо проводить определение летучих органических соединений на уровне концентраций 10^{-3} - 10^{-6} мг/м³ и менее в различных воздушных средах [1]. Использование мелкодисперсных сорбентов в процессе динамической сорбции способствует увеличению газодинамического сопротивления, вследствие чего скорость процесса массообмена достаточно низкая [2]. Применение сорбционных систем на основе блочно-порозного материала позволяет избежать этих недостатков.

Для проведения экспериментальной работы были изготовлены два типа сорбционных систем – алюминиевые (Ад1) и стальные (Х20Н80) с различным способом обработки поверхности и модифицированием поверхности образцов сорбционно-активным материалом Полисорб-1 и полиметилсилоксаном (ПМС) в качестве связующего компонента.

Концентрирование было проведено с использованием стандартной газовой смеси гексана в воздухе с концентрацией 1,31 мкг/мл, которая была пропущена через экспериментальный образец. Далее была проведена десорбция в статическом режиме при температуре 100–120 С в течение 30 минут до максимального извлечения аналита. Газовые смеси, которые получены в ходе работы были исследованы с использованием газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором.

Экспериментальные образцы с нанесенным на поверхность блоков основы Полисорбом-1 обладают большей степенью извлечения при сорбции и десорбции по сравнению с образцами без сорбционно-активного материала.

Наибольшая степень извлечения при концентрировании гексана была достигнута у стальных образцов блочно-порозных систем, поверхность которых покрыта полимерным сорбентом Полисорб-1 и ПМС в качестве связующего. Это связано с тем, что полимерная пленка ПМС также проявляет сорбционные свойства, как и Полисорб-1. Степень извлечения при этом составляет 60 %, что сопоставимо со степенью извлечения при использовании порошкообразного Полисорба-1.

Для алюминиевых образцов с одинаковой площадью поверхности и разной порозностью степень извлечения при сорбции меняется незначительно, в то время как степень извлечения при десорбции уменьшается. Основной причиной может быть то, что при уменьшении значения порозности ухудшается процесс перехода сорбата с поверхности образца.

Уменьшение порозности приводит к увеличению степени извлечения при концентрировании, но при этом уменьшается степень извлечения при десорбции, что может быть объяснено проведением десорбции в статическом режиме, что уменьшает скорость массообменных процессов и затрудняет переход гексана в газовую фазу.

Одним из этапов работы было исследование возможности повторного использования образцов концентрационных систем. Для этого после каждой десорбции все образцы были подвержены кондиционированию в проточной системе и далее повторно исследовали их концентрационные характеристики. При дальнейшем исследовании сорбционных систем установлено, что повторное их использование не приводит к снижению массы сорбированного анализата, что говорит о возможности повторного использования образцов для концентрирования примесей летучих органических соединений и, в частности, гексана.

Литература

1. *Родинков О.В., Постнов В.Н.* Сравнение возможностей углеродных сорбционно-активных материалов для экспрессного концентрирования летучих органических соединений из потока анализируемого воздуха // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 3. С. 307-316.
2. *Carlos A. Grande* Modelling of adsorption technologies for controlling indoor air quality // Adsorption. 2022. № 13. 28-40 pp.

УДК 543

**МИКРОФЛЮИДНЫЕ ПЛАНАРНЫЕ КОНЦЕНТРАТОРЫ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОМАРКЕРОВ В ПРОБАХ ВЫДЫХАЕМОГО
ВОЗДУХА ¹****Игитханян А.Э., Платонов И.А., Колесниченко И.Н.,
Новикова Е.А.**

*Самарский университет, Россия 443086, г. Самара, Московское шоссе, 34
e-mail: asyaigithanyan@mail.ru*

Анализ выдыхаемого воздуха является одним из перспективных направлений неинвазивной медицинской диагностики. Однако, биомаркеры, содержащиеся в пробах выдыхаемого воздуха, находятся на уровне микропримесей, в этой связи возникает необходимость предварительного концентрирования пробы.

The analysis of exhaled air is one of the promising areas of non-invasive medical diagnostics. However, the biomarkers contained in exhaled air samples are at the level of trace impurities, in this regard, there is a need for preliminary concentration of the sample.

В последние годы неинвазивная медицинская диагностика становится одним из самых актуальных направлений и выходит на первый план. Неинвазивная диагностика различных патологических состояний особенно важна в педиатрии, во время сложных медицинских операций, при плановых медицинских осмотрах и т.д. Важным направлением неинвазивной медицинской диагностики является анализ выдыхаемого воздуха [1].

Актуальность работы заключается в развитии методов неинвазивной диагностики функциональных нарушений здоровья и поиске новых способов количественного определения биомаркеров в выдыхаемом воздухе.

В настоящей работе в качестве биомаркера был использован ацетон - селективный показатель, сигнализирующий об избыточном уровне глюкозы в крови.

Целью настоящей работы является разработка микрофлюидных планарных концентраторов (МФПК) и методических приемов, позволяющих осуществлять концентрирование микропримесей ацетона из проб выдыхаемого воздуха.

Использование МФПК в сочетании с газовым хроматографом повышает предел обнаружения до pptv, в этой связи улучшается чувствительность анализа и идентифицируются концентрации следовых

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №21-14-00306.

соединений в пробах выдыхаемого воздуха. В связи с миниатюризацией МФПК и одностадийности их работы данные системы обладают высоким спросом в портативных установках нового поколения.

Высокой производительностью отличаются МФПК со змеевидной конфигурацией каналов за счет небольшого числа поворотов [2]. МФПК на основе Силагерма 8040 (Производитель ООО "ПО "Технология-Пласт" 1993-2022) отличаются высокой термостойкостью. Изготовление таких систем является актуальной задачей и перспективным научным направлением.

Концентрирование систем проводилось в динамическом режиме путем пропускания стандартной газовой смеси «ацетон в воздухе» объемом 120 мл, с концентрацией 0.4 мг/л при температуре 0°C через систему, заполненную сорбентом.

Десорбцию проводили при температуре 70 °С, 100 °С и 130 °С поэтапно в динамическом режиме путем пропускания воздуха со скоростью 200 мл/мин в течение 2 сек.

Далее по полученным результатам были рассчитаны такие показатели, как коэффициент концентрирования и степень извлечения.

Установлено, что степень извлечения ацетона при первом вводе при увеличении температуры закономерно увеличивается, что приводит к увеличению практического коэффициента концентрирования, при этом уменьшается отклонение практического коэффициента концентрирования от максимально возможного.

В рамках работы изготовлены микрофлюидные планарные концентраторы на основе ПЭГ и определены характеристики концентрирования ацетона с их использованием.

Экспериментально установлено, что сорбционная емкость системы по отношению к ацетону при 0°C составила 8.2 ± 0.3 мкг.

Показано, что при следующих условиях концентрирования ($T_{\text{сорб}}=0^\circ\text{C}$; $T_{\text{дес}}=130^\circ\text{C}$, $V_{\text{сорб}} = 120$ мл, $V_{\text{сорбции}}= 15$ мл/мин, $V_{\text{дес}} = 6$ мл, $C_{\text{исх}} = 0.04$ мг/л, $V_{\text{потока}}=200$ мл/мин, $t_{\text{дес}} = 2$ сек) достигнуто максимальное значение коэффициента концентрирования, которое равно 18 при степени извлечения 88%. Полученные данные могут быть использованы для разработки методики определения ацетона в газовых средах во внелабораторных условиях с использованием портативного газового хроматографа.

Литература

1. Быкова А.А., Малиновская Л.К., Чомахидзе П.Ш., Трушина О.В. и др.// Клинические семинары. 2019. 59(7) С. 61-67.
2. Ghosh, A., Carlos R.V., Aaron R.H., Milton L.L. // Talanta. 2018. V. 188. P. 463-492.

УДК - 543.5

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОНА И ВОДОРОДА
В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ****Платонов В.И., Платонов И.А., Лабаев М.Ю., Брыксин А.С.,
Минахметов Р.А.**

*Самарский университет, Россия 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34, г.
e-mail: mxlabaev@gmail.com*

В работе изучалась возможность одновременного экспрессного анализа содержания метана, водорода и неона в атмосферном воздухе в местах возможной сейсмической активности. Пределы обнаружения составили 0,6, 0,8 и 0,9 ppmv соответственно. Анализ выполнялся на приборе ПИА, который был оснащён гелий-ионизационным детектором импульсного разряда

The possibility of simultaneous express analysis of the content of methane, hydrogen and neon in the atmospheric air in places of possible seismic activity was studied in the work. The limits of detection were 0.6, 0.8 and 0.9 ppmv respectively. The analysis was performed on a PIA instrument equipped with a pulse discharge helium ionization detector.

При подготовке землетрясений может происходить выброс газов из литосферы в атмосферу. Характерное время проявления данного предвестника может составлять от 1 до 7 дней. За несколько дней до землетрясений в атмосфере приземного слоя можно обнаружить повышенное содержание в воздухе водорода, метана, углекислого газа, гелия, радона и других газов. Повышенное содержание радона в местах сейсмической активности было замечено ещё при Ташкентском землетрясении 1966 г. Не исключено, что содержание других благородных газов также имеет место быть при подготовке подземных толчков [1].

Возможность экспрессного определения изменений газового состава атмосферного воздуха позволит заранее предсказать сейсмическую активность в опасном регионе.

Измерение концентраций таких газов как водород, неон, метан может производиться с помощью портативных хроматографов ПИА, оснащённых гелий-ионизационным детектором импульсного разряда. Гелий-ионизационный детектор импульсного разряда уже использовался для определения микроконцентраций водорода, метана и неона [2, 3]. В настоящей работе изучалась возможность одновременного экспрессного определения содержания неона, водорода и метана в газовой смеси с помощью хроматографа ПИА, оснащённого гелий-ионизационным детектором.

В результате работы был подобран оптимальный режим хроматографического разделения пиков неона, водорода и метана с учётом особенностей работы гелий-ионизационного детектора импульсного разряда. Пример получаемых хроматограмм представлен на рисунке 1.

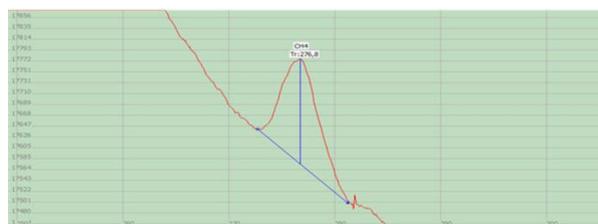
В результате анализа полученных данных были предел детектирования для неона составил 0,9 ppmv, для водорода 0,8 ppmv и для метана 0,6 ppmv.



а)



б)



в)

Рисунок 1 – Хроматограмма воздуха (а – полная хроматограмма; б – приближение в области разделения неона и водорода; в – приближение пика метана)

С помощью хроматографа с гелий-ионизационным детектором возможно определять содержание неона, водорода и метана за 1 цикл анализа на уровне ppmv, что позволяет контролировать содержание этих газов в атмосфере.

Использование портативного хроматографа, оснащённого гелий-ионизационным детектором импульсного разряда, позволит проводить экспрессный анализ атмосферного воздуха в опасных, с точки зрения сейсмической активности, регионах.

Литература

1. *Сорокин В.М.* Основы аэрокосмических методов мониторинга землетрясений. Город Саарбрюккен. Palmarium Academic Publishing, 2014 г.
2. *Lasa, J., Mochalski P., Łokas E., Kędzior L.* Application of a pulse-discharge helium detector to the determination of neon in air and water // *Journal of Chromatography A.* 2002. v. 968, pp. 263-267.
3. *Roberge M. T., Finley J. W., Lukaski H. C., Borgerding A. J.* Evaluation of the pulsed discharge helium ionization detector for the analysis of hydrogen and methane in breath // *Journal of Chromatography A.* 2004. v. 1027, pp. 19-23.

УДК 541.12

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ L-ГИСТИДИНА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

Ле Д.Т., Бутырская Е.В. *, Елисеева Т.В.

Воронежский Государственный Университет, Химический Факультет,
Воронеж, Россия

*e-mail: bev5105@yandex.ru

Построены и проанализированы изотермы адсорбции L-гистидина на углеродных нанотрубках при 25, 35, 45, 55, 65 и 80°C. Установлено уравнение регрессии, представляющее изменение максимальной величины адсорбции от температуры.

Adsorption isotherms of L-histidine on carbon nanotubes at 25, 35, 45, 55, 65 and 80°C were plotted. A regression equation was also established representing the change in the maximum adsorption value as a function of temperature.

Обладая уникальными свойствами, УНТ являются перспективным материалом для различных областей нанотехнологий [1-4]. Для приложений в биомедицинской, необходимо понимать природу взаимодействия между УНТ и биомолекулами. Поэтому исследование взаимодействия аминокислот с УНТ является необходимым. В данной работе исследуется адсорбция L-гистидина углеродными нанотрубками в водном растворе при различных температурах.

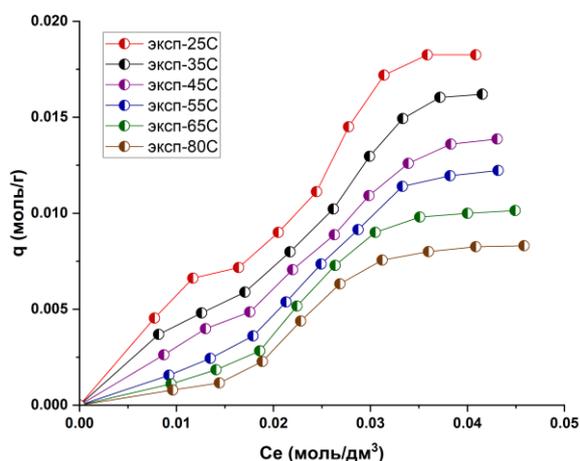


Рис. 1. Изотермы адсорбции L-гистидина на УНТ MKN-SWCNT-S1 при 25, 35, 45, 55, 65 и 80°C.

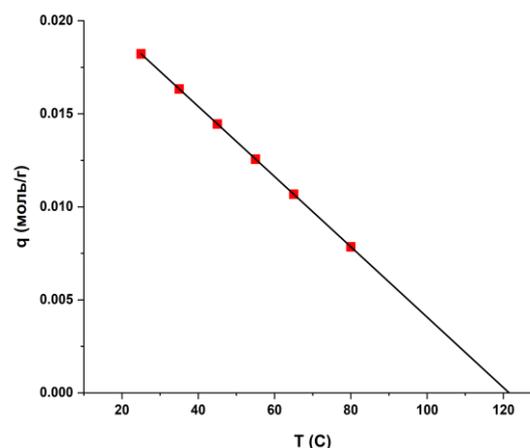


Рис. 2. Зависимость величины максимальной адсорбции от температуры.

В качестве адсорбата использовали L-гистидин от производителя Sigma Aldrich, а в качестве адсорбента использовали однослойную углеродную нанотрубку mkNANO MKN-SWCNT S1 (Канада). Для

определения адсорбционной способности углеродных нанотрубок к L-гистидину использован метод переменных концентраций. Процесс адсорбции проведен в шейкер-инкубаторе ES-20 при разных температурах в течение времени, равном времени достижения равновесия, установленном кинетическими исследованиями. Концентрации аминокислоты в супертанате определены методом спектрофотометрии. Результаты представлены на рис. 1 в виде изотерм адсорбции. Из рис.1 видно, что при температурах 25, 35, 45°C изотермы имеют два плато и относятся к IV типу, а при температурах 55, 65 и 80°C имеют вид сигмоиды и относятся к V типу по классификации ИЮПАК.

На рис.1 видно, что с ростом температуры положение изотермы смещается к оси Ох. Это свидетельствует о снижении адсорбционной емкости УНТ к L-гистидину с повышением температуры и смещением равновесия в сторону исходного вещества. Данный результат соответствует принципу смещения равновесия Ле Шателье, согласно которому внешнее воздействие приводит к возникновению процессов, ослабляющих это воздействие. Снижение величины адсорбции объясняется ослаблением адсорбционной связи между адсорбентом и аминокислотой с увеличением Т, что приводит к увеличению десорбции.

Исследуемая разница температур незначительна, но максимальные адсорбционные емкости при соответствующих температурах существенно различаются. Это показывает, что вполне возможно добиться значительной десорбции аналита варьированием только температуры эксперимента.

Для определения температуры, при которой происходит полная десорбция построен график зависимости величины максимальной адсорбции (соответствующей $C_e \sim 0.045$ М, рис. 1) от температуры (рис. 2). Из рис.2 следует, что величина максимальной адсорбции линейно снижается с ростом температуры. Уравнение регрессии имеет вид: $q_{\max}(T) = -0.1886 \cdot 10^{-3}T + 0.0744$, $R^2 = 0.991$. Из данного уравнения и рис. 2 можно определить, что при $T = 121^{\circ}$ гипотетически возможна 100% десорбция аминокислоты во внешний раствор. Однако эта температура превышает температуру кипения водного раствора. Тем не менее, отметим, что значительная зависимость величины адсорбции гистидина от температуры позволяет использовать ее для регенерации УНТ.

Литература

1. Раков Е.Г. // Успехи химии. 2013. Т. 82. №1. С. 27-47.
2. Zhai P., Isaacs J.A., Eckelman M.J. // Appl. Energy. 2016. V. 173. P. 624-634.
3. Kumar S., Rani R., Dilbaghi N., et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 158-196.
4. Le D.T., Butyrskaya E.V., Eliseeva T.V., Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. No. 8. P. 1719-1723.

¹Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01480, <https://rscf.ru/project/22-29-01480/>

УДК 541.12

АНАЛИЗ АДСОРБЦИИ D,L-ГИСТИДИНА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ АДСОРБЦИИ

Ле Д.Т., Бутырская Е.В.*

*Воронежский Государственный Университет,
Химический Факультет, Воронеж, Россия
e-mail: bev5105@yandex.ru

Построены и проинтерпретированы изотермы адсорбции D, L-гистидина на углеродных нанотрубках в водных растворах. Интерпретация изотерм проведена в рамках моделей Ленгмюра, БЭТ и кластерной адсорбции. Результаты показывают, что адсорбция гистидина существенно лучше описывается кластерной моделью адсорбции.

Adsorption isotherms of D, L-histidine on carbon nanotubes in aqueous solutions are constructed and interpreted. The interpretation of the isotherms was carried out within the framework of the Langmuir, BET, and cluster adsorption models. The results show that histidine adsorption is much better described by the cluster adsorption model.

Высокие сорбционные свойства и свойство хиральности углеродных нанотрубок (УНТ) позволяют рассматривать их в качестве перспективных сорбентов для разделения оптических изомеров, однако вопросы энантиоразделения с применением УНТ представлены в литературе недостаточно [1,2]. В работе методом переменных концентраций построены изотермы адсорбции энантимеров гистидина на одностенных УНТ mkNANO MKN-SWCNT S1 для T=25°C. Изотермы имеют 2 плато и относятся к IV типу по классификации ИЮПАК (рис.1, точки).

Область первого плато проинтерпретирована в рамках модели Ленгмюра. Для всей концентрационной области описание изотерм проведено в рамках модели полимолекулярной сорбции БЭТ и модели кластерной адсорбции [3]. Полученные значения параметров для моделей Ленгмюра и БЭТ представлены в таблице 1.

Значения R² свидетельствуют лишь об очень приблизительном согласии модели Ленгмюра и БЭТ с экспериментальными изотермами.

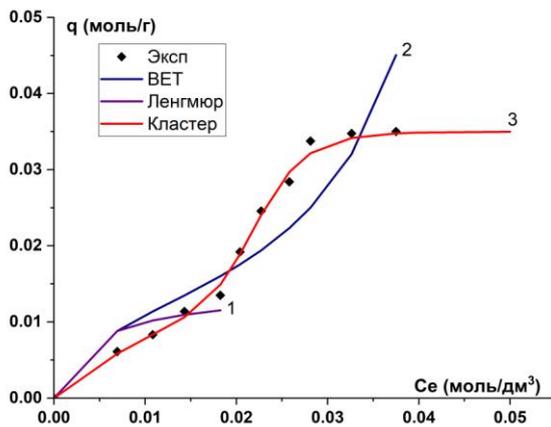
Модель кластерной адсорбции [3] приводит к следующим уравнениям изотерм адсорбции D и L-гистидина на УНТ:

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + \frac{13}{12} K_{13} C_e^{13}}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^{13}} = q_1 + q_{13}, \quad R^2 = 0.999, \quad \text{L-гистидин}, \quad (1)$$

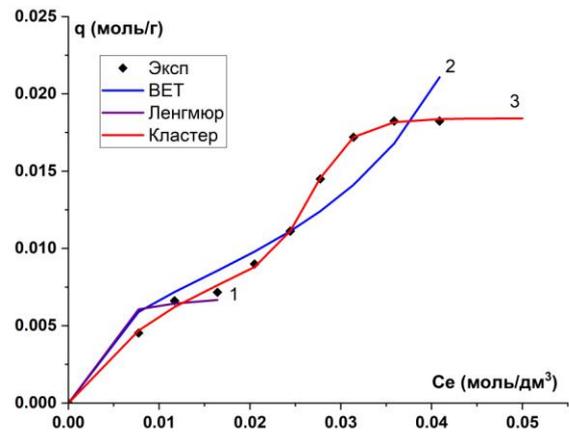
$$q_m = 17 \text{ ммоль/г}; \quad K_1 = 49.29 \text{ (моль/дм}^3\text{)}^{-1}; \quad K_{13} = 5.03 \cdot 10^{20} \text{ (моль/дм}^3\text{)}^{-13}.$$

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_9 C_e^9}{1 + K_1 C_e + K_9 C_e^9} = q_1 + q_9, \quad R^2 = 0.996, \quad \text{D-гистидин}, \quad (2)$$

$$q_m = 35.6 \text{ ммоль/г}; K_1 = 28.46 (\text{моль/дм}^3)^{-1}; K_9 = 8.62 \cdot 10^{14} (\text{моль/дм}^3)^{-9}.$$



D-гистидин



L-гистидин

Рис. 1. Экспериментальные изотермы адсорбции энантиомеров гистидина на УНТ (точки), изотермы Ленгмюра (линия 1), БЭТ (линия 2) и кластерной адсорбции (линия 3).

Теоретические изотермы (1) и (2) представлены на рис.1 (кривая 3). Значения R^2 указывают на существенно лучшее согласие модели кластерной адсорбции с экспериментом по сравнению с моделями Ленгмюра и БЭТ. Согласно модели кластерной адсорбции исследуемые энантиомеры сорбируются на поверхности нанотрубки, главным образом, в форме мономеров и кластеров размерности 13 (L-) и 9 (D- гистидин).

Таблица 1. Значение сорбционных параметров для моделей Ленгмюра и БЭТ.

Модель Ленгмюра				
Система	q_m (ммоль/г)	K (дм ³ ·ммоль ⁻¹) ₁₎	R^2	
L-гистидин+УНТ	7.31	0.6354	0.911	
D- гистидин+УНТ	14.20	0.2348	0.752	
Модель БЭТ				
Система	q_m (ммоль/г)	K_L (дм ³ /ммоль)	K_S (дм ³ /ммоль)	R^2
L-гистидин + УНТ	7.3437	0.0162	0.2667	0.8981
D-гистидин + УНТ	11.7694	0.0199	0.2265	0.7487

Литература

1. Ле Д.Т., Бутырская Е.В., Елисеева Т.В. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 11. С. 1716-1723.
2. Hemasa A.L., Naumovski N., Maher W., et al. // Nanomaterials. 2017. V. 7. No. 186.
3. Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Izmailova E.A. // Carbon. 2019. V. 143. P. 276-287.

УДК 543.183.7

**СОРБЦИЯ ГИДРОХЛОРИДА ДОКСИЦИКЛИНА НА
КЛИНОПТИЛОЛИТЕ****Крысанова Т.А.¹, Котова Д.Л.¹, Давыдова Е.Г.²,
Тютина Н.А.¹, Тимошенко А.С.¹**¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет».¹Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл.,1

e-mail: takrys@yandex.ru

²Россия, 394026, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября,84

Исследована изотерма сорбции гидрохлорида доксициклина на клиноптилолите. Проведена ее математическая обработка с применением различных сорбционных моделей. Выявлен механизм моно- и полимолекулярной иммобилизации антибиотика на природном алюмосиликате.

The sorption isotherm of doxycycline hydrochloride on clinoptilolite was studied. It has been mathematically processed using different sorption models. The mechanism of mono- and polymolecular immobilization of antibiotic on natural aluminosilicate has been revealed.

Применение природных алюмосиликатов в качестве сорбентов лекарственных препаратов используется для увеличения эффективности использования и стабильности последних. Одним из представителей таких алюмосиликатов является клиноптилолит, имеющий развитую поверхность, высокую сорбционную емкость, и возможность модификации, позволяющей изменять его селективность.

Среди полусинтетических антибиотиков группы тетрациклинов можно выделить гидрохлорид доксициклина, который практически не угнетает нормальную микрофлору кишечника, легко связывается с белками плазмы и отличается высокой биодоступностью.

Представляет интерес исследовать закономерности сорбции гидрохлорида доксициклина на природном алюмосиликате - клиноптилолите.

В качестве объектов исследования были выбраны антибиотик - гидрохлорид доксициклина ((4*S*,4*aR*,5*S*,5*aR*,6*R*,12*aS*)-4-диметиламино-3,5,10,12,12*a* - пентагидрокси - 6 - метил -1,11 - диоксо - 1,4,4*a*,5,5*a*,6,11,12*a* -октагидротетрацен-2-карбоксамид гидрохлорид) производства Sigma-Aldrich (Сент-Луис, США, 99,5%) и клиноптилолитовый туф Люльинского месторождения Ханты-Мансийского автономного округа Югры (энтеросорбент «Климонт»). Исследуемый клиноптилолитовый туф является многофазовой смесью, в которой основная фаза - клиноптилолит (68%).

Изучена иммобилизация гидрохлорида доксициклина из водных растворов на клиноптилолите. Выявлено, что мономолекулярная сорбция антибиотика обусловлена механизмом эквивалентного обмена внекаркасных катионов сорбента на катионы доксициклина за счет электростатического взаимодействия между положительно заряженными NH^+ - группами антибиотика и электроотрицательными центрами каркаса сорбента. Выявлено, что формирование полимолекулярных слоев возможно в результате ассоциации доксициклина за счет водородных связей групп $\text{C}=\text{O}$ пиранозного цикла и гидроксильных групп фенольной группировки препарата.

Изотерма сорбции гидрохлорида доксициклина на клиноптилолите обработана с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха – Петерсона. Установлено, что сорбция антибиотика из разбавленных растворов описывается моделью Ленгмюра, что соответствует выявлению на изотерме мономолекулярного сорбционного слоя. Рассчитаны равновесные характеристики сорбции.

Полученные результаты иммобилизации гидрохлорида доксициклина на клиноптилолите могут быть использованы при разработке носителей антибиотиков с контролируемым выходом.

УДК 544.543

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТИ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ НА
ОСНОВЕ 3,4,9,10 – ПЕРИЛЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ****Гайнуллина Ю.Ю.**

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет
450076, г. Уфа, ул. Заки - Валиди, 32
umashkova@mail.ru*

В настоящее время капиллярная хроматография – наиболее широкий распространенный метод в газовой хроматографии, с применением которого выполняется более 80% анализов. Высокая разделительная способность капиллярных колонок достигнута в капиллярном режиме в основном за счет значительной эффективности. Капиллярные колонки в адсорбционном варианте со слоями пористых полимеров, оксида алюминия, углерода и цеолитов на сегодняшний день доступны потребителям. Такие колонки высокоселективны и обладают более высокой разделительной способностью по сравнению с газожидкостными колонками.

В современной аналитической практике газовой хроматографии в основном применяются кварцевые капиллярные колонки, особенно при анализе сложных многокомпонентных смесей. Однако, распространенные капиллярные колонки имеют ограниченный срок службы из – за летучести жидкой фазы. Этих недостатков не имеют адсорбционные капиллярные колонки со слоем твердого носителя на внутренней поверхности. Одной из актуальных задач в хроматографии, в том числе и капиллярной, является создание стабильно работающих колонок.

В данной работе разработана методика нанесения конгломератов 3,4,9,10-перилентетракарбонической кислоты на внутреннюю часть капиллярных колонок с помощью «Переходника» – набор термоусадочных трубок.

Конгломераты 3,4,9,10-перилентетракарбонической кислоты нами были получены из диангирида РТСДА по известной методике. Перед началом нанесения синтезированных конгломератов, капиллярную колонку подвергли промывке ацетоном. Для того, чтобы нанесение неподвижной фазы было равномерным, использовали «клейстер», который выступал в качестве соединяющегося звена между конгломератами и внутренней поверхностью колонки. Методом растровой электронной микроскопии были исследованы полученные образцы капиллярной колонки на наличие неподвижной фазы на внутренней поверхности. Анализ показал, что аморфная структура поверхности капилляра перешла в поликристаллическое состояние. По двум срезам на концах полученного образца, установлено, что нанесение было проведено равномерно, так как толщина их была равной. Проведено исследование энантиоселективности полученной капиллярной колонки по отношению к галогеналканам.

Наилучшее разделение для 2-хлорбутана было получено при температуре 120⁰ С с фактором селективности 1.25 и с разрешением $R_s = 0.34$, 2-хлорпентан имеет самый высокий фактор селективности $\alpha = 1.23$ и $R_s = 0.24$ при температуре 95⁰ С. Самый высокий фактор селективности для 2-бромпентана составляет $\alpha = 1.25$ с разрешением $R_s = 0.22$ при 120⁰ С.

УДК 620.93;662.769.21

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЯНОГО ПАРА МЕТОДОМ
МЕМБРАННОГО КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ДИССОЦИАЦИИ ВОДЫ****Шапошник В.А.**

*Воронежский государственный университет,
Россия, 394006, г. Воронеж, Университетская пл.1,
e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com*

Описан эксперимент Сен Клер Девиля, позволяющий получить водород катализом реакции термической диссоциации воды на глиняной мембране. Предлагается использовать мембраны из палладия или его сплавов для совершенствования технологии получения водорода при применении в качестве реагента водяного пара как возобновляемого и экологически чистого сырья в соответствии с принципами устойчивого развития. Рассмотрен электростатический механизм катализа.

The Saint Clair Deville experiment is described, which makes it possible to obtain hydrogen by catalyzing the reaction of thermal dissociation of water on a clay membrane. It is proposed to use membranes made of palladium or its alloys to improve the technology of hydrogen production when using water vapor as a reagent as a renewable and environmentally friendly raw material in accordance with the principles of sustainable development. The electrostatic mechanism of catalysis is considered.

Наш быстро обновляющий технологии век вступает в эпоху водородной энергетики. Критериями эффективности новых технологий является минимизация производства парниковых газов, вызывающих глобальное потепление и использование возобновляемых источников сырья. Этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяет мембранный катализ реакции термической диссоциации воды. А. Сен Клер Девиля для получения водорода использовал термическую диссоциацию воды, а в качестве мембраны для отделения водорода от кислорода трубку из обожженной неглазированной глины [1,2]. В трубку подавался водяной пар при температуре 950°C. Водород через трубку избирательно диффундировал в пространство между внутренней и внешней фарфоровой трубкой, в котором остатки кислорода рекомбинировали с водородом, что давало возможность получить чистый водород. В настоящее время известны и применяются более эффективные катализаторы для получения водорода из смеси метана и водяного пара на основе палладия или его сплавов.

Недостатком этого метода является использование невозобновляемого источника метана, который может быть исчерпан уже в нашем столетии.

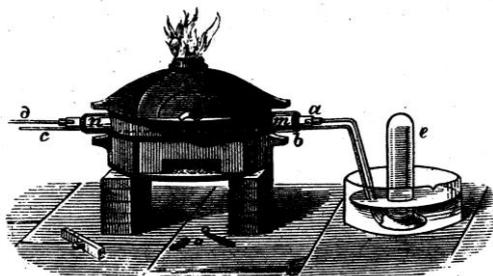
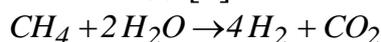


Рис.1. Установка Сен Клер Девиля для получения водорода из водяного пара

Суммарная реакция имеет вид [3]:



Кроме того, продуктом реакции является диоксид углерода, являющийся парниковым газом. Предлагается из реагентов исключить метан. Принципиальная схема такой установки имеет вид, показанный на рис. 2.

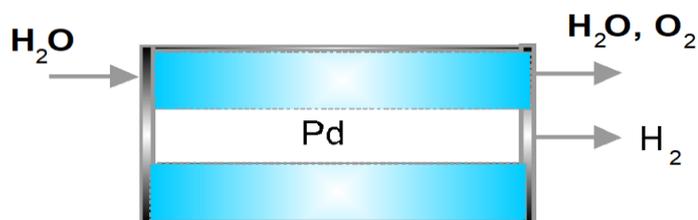


Рис.2. Установка для получения водорода

Особенностью мембранного катализа является то, что один из продуктов реакции диффундирует через мембрану, непроницаемую для другого продукта. При катализе реакции термической диссоциации воды атомы кислорода молекулы воды электростатически отталкиваются отрицательно заряженной поверхностью палладия, в то время как частично ионизированные атомы водорода диффундируют через мембрану, имеющую отрицательный заряд, и рекомбинируют на её другой поверхности в молекулярный водород [4]. Полученный водород может быть использован в качестве горючего при сгорании в атмосфере кислорода, содержащегося в воздухе, или в топливном элементе для прямой генерации электрического тока.

Литература

1. Менделеев Д.И. Основы химии. Т.1. М.-Л. ГХИ, 1947.
2. Чоркендорф И., Наймансведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Интеллект, 2010.
3. Shaposhnik V.A. Ab initio calculation of the catalytic reaction of water dissociation on the surface of a palladium membrane // Proceeding of the International Conference "Ion transport in organic and inorganic membranes". 2016. Sochi. 256.

УДК 544.726

ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Шапошник В.А.

*Воронежский государственный университет,
Россия, 394006, г. Воронеж, Университетская пл.,1,
e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com*

Предложен метод неэмпирического расчета энергий активации ионного обмена как суммы энергий разрыва ионной связи фиксированный ион – противоион и водородной связи. Энергия разрыва ионной связи была рассчитана по интегральному виду закона Кулона с привлечением параметров, рассчитанных методом квантовой химии. Энергия разрыва водородной связи рассчитана по уравнению Планка. Рассчитанные величины удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями энергий активации.

A method of nonempirical calculation of the activation energies of ion exchange as the sum of the breaking of the fixed ion-counterion ion bond and the hydrogen bond is proposed. The ionic bond breaking energy was calculated using the integral form of Coulomb's law using parameters calculated by the method of quantum chemistry. The energy of breaking the hydrogen bond is calculated according to the Planck equation. The calculated values are in satisfactory agreement with the experimental values of activation energies.

Энергией активации называют минимальную величину энергии, которая позволяет проводить процесс. В большинстве случаев энергии активации E_a являются экспериментальными величинами, определяемыми из температурной зависимости констант скоростей процесса по уравнению Аррениуса:

$$E_a = \frac{R \ln(k_2 - k_1)}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (1)$$

где R – газовая постоянная, k – константы скоростей, T – абсолютные температуры. Нами были измерены электропроводности ионообменных мембран МК-40 контактно-разностным методом [1]. Измерения были проведены с помощью импедансметра 3535 LCR HiTESTER HIOKI E.E. в интервале температур от 20 до 50°C. Экспериментальные значения энергий активации приведены в таблице 1, где они сравниваются с рассчитанными нами [1] и А.М. Долгоносковым [2]. Мы предположили, что величина потенциального барьера при ионном обмене является суммой энергий разрыва ионной связи противоион – фиксированный ион и водородной связи, образуемой гидратными молекулами воды противоиона и фиксированного иона. Энергию разрыва ионной связи противоион – фиксированный ион мы рассчитывали по интегральному виду закона Кулона:

$$E = \frac{[z_+] [z_-] e^2}{\varepsilon r}, \quad (2)$$

где z – числа зарядов ионов, e – заряд электрона, ε – диэлектрическая проницаемость, r – расстояние между противоионом и фиксированным ионом.

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные энергии активации и ошибки расчетов

Противоин	Энергии активации, кДж/моль			Ошибки	
	Эксперимент	Расчет [1]	Расчет [2]	[1]	[2]
Натрий	21.7	23.1	7.7	6.5	64.5
Кальций	27.2	28.8	13.2	5.9	51.5
Алюминий	38.4	40.2	24.4	4.7	36.5

Числа зарядов и расстояние между ионами были рассчитаны методом МО ЛКАО при использовании пакета программ HyperChem. Для расчета энергии разрыва водородной связи применяли уравнение Планка,

$$E = hc\sigma_2, \quad (3)$$

где c – скорость света, σ_2 – энергия фонона деформационных колебаний молекул воды. Полученная величина 19.3 кДж/моль равна энергии разрыва водородной связи в чистой воде, а также равна энергиям активации самодиффузии молекул воды, её вязкого течения и диэлектрической релаксации. Приводимые в табл.1 рассчитанные нами энергии активации удовлетворительно согласуются не только с нашими экспериментальными данными, полученными контактно - разностным методом, но и методом спектроскопии ЯМР [4]. Неудовлетворительное согласование величин энергий активации, полученных в работе [2] можно объяснить тем, что ее автор ввел в расчеты дополнительно электропроводность водного раствора, в то время как при измерении электропроводности ионообменных мембран измеряется как полимерная матрица, так и раствор, находящийся в порах. Анализ полученных данных показывает, при что катионном обмене однозарядных противоионов доминирует водородная связь. При увеличении заряда противоиона энергии кулоновского взаимодействия сравниваются с энергиями водородных связей. Можно сделать вывод о том, что при ионном обмене водородная связь существенно снижает скорость обмена. Кулоновское взаимодействие определяет селективность ионного обмена.

Литература

1. *Badessa T.S., Shaposhnik V.A.* Electrical conductance studies on ion exchange membrane // *Electrochem. Acta.* 2017.V. 231. P. 453.
2. *Долгонос А.М.* К дискуссии о природе селективности сильных ионитов // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2021.Т. 21.№ 4.С. 606.
3. *Volkov V.I., Chernyak A.V.* // *Molecular and ionic diffusion in ion exchange membranes studied by NMR* // *Membranes.* 2021. V. 11. P. 385.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Акберова Э.М.</i>	64
<i>Аникина М.А.</i>	65
<i>Антипова К.С.</i>	29
<i>Арасланова А.Т.</i>	33
<i>Афонин Н.А.</i>	13
<i>Балашов А.О.</i>	13
<i>Балашова А.И.</i>	13
<i>Балгереева А.А.</i>	35
<i>Бандорин И.С.</i>	68
<i>Беланова Н.А.</i>	66
<i>Беляева А.А.</i>	36
<i>Бессонова Е.А.</i>	33
<i>Богатырев Д.В.</i>	66
<i>Борисов Р.С.</i>	24
<i>Боровикова С.А.</i>	46
<i>Брыксин А.С.</i>	73
<i>Буланова А.В.</i>	23, 39, 58, 63
<i>Буряк А.К.</i>	3, 20, 28, 41, 42, 46
<i>Бутырская Е.В.</i>	6, 56, 74, 75,
<i>Буцких Е.А.</i>	57
<i>Васильева В.И.</i>	64
<i>Виноградов К.Ю.</i>	23
<i>Волков А.А.</i>	56
<i>Воронюк И.В.</i>	17, 57
<i>Ву Хоанг Иен</i>	15, 34
<i>Гайнуллина Ю.Ю.</i>	77
<i>Гапчина А.В.</i>	70
<i>Гасанова Д.А.</i>	69
<i>Говорова М.В.</i>	64
<i>Горбачева Е.С.</i>	59
<i>Горбовская А.В.</i>	37, 38
<i>Гречкина М.В.</i>	34

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Гриневич О.И.</i>	20
<i>Гуськов В.Ю.</i>	16, 21
<i>Давыдова Е.Г.</i>	76
<i>Данилова Е.Ю.</i>	40
<i>Данковцева А.Г.</i>	34
<i>Деруши А.</i>	11
<i>Добрыдень С.В.</i>	64
<i>Долгоносков А.М.</i>	26, 27
<i>Долгушев П.А.</i>	31
<i>Елисеева Т.В.</i>	17, 19, 57, 74
<i>Ерощенко Н.Н.</i>	40
<i>Заикин В.Г.</i>	24
<i>Зайцева Е.А.</i>	27
<i>Зенкевич И.Г.</i>	11
<i>Зиновьев И.М.</i>	21
<i>Зяблов А.Н.</i>	15, 34, 55
<i>Иванова Р.Э.</i>	50
<i>Игитханян А.Э.</i>	72
<i>Каламбет Ю.А.</i>	14
<i>Калиничев А.И.</i>	3
<i>Канатьева А.Ю.</i>	25
<i>Као Ньят Линь</i>	55
<i>Карпиций Д.А.</i>	33
<i>Карсункина А.С.</i>	71
<i>Карцова Л.А.</i>	22, 22-1, 29, 33,
<i>Каширцева Е.Р.</i>	43
<i>Козьмин Ю.П.</i>	14
<i>Колесниченко И.Н.</i>	72

<i>Коллектив журнала «Лаборатория и производство»</i>	2
<i>Колобова Е.А.</i>	22, 22-1
<i>Комарова И.В.</i>	4
<i>Копытин К.А.</i>	70
<i>Королев А.А.</i>	25
<i>Костенко М.О.</i>	30
<i>Костылев Д.В.</i>	64
<i>Котова Д.Л.</i>	76
<i>Кравченко А.В.</i>	22
<i>Красавина Е.Д.</i>	42
<i>Крысанова Т.А.</i>	76
<i>Кузнецова Е.С.</i>	28
<i>Кулькова Т.А.</i>	2
<i>Кураева Ю.Г.</i>	59
<i>Курбатова С.В.</i>	48, 53, 54
<i>Курганов А.А.</i>	25
<i>Куркин В.А.</i>	58
<i>Лабаев М.Ю.</i>	73
<i>Лазаретова А.Д.</i>	33
<i>Лаптев А.Ю.</i>	67
<i>Ле Д.Т.</i>	74, 75
<i>Лебедев С.Н.</i>	47
<i>Левашов П.А.</i>	69
<i>Лисицына С.А.</i>	18
<i>Лобачев А.Л.</i>	61, 62
<i>Лобачева И.В.</i>	61, 62
<i>Лошин А.А.</i>	60
<i>Лузанова В.Д.</i>	68
<i>Макеева Д.В.</i>	29
<i>Мамонов Д.Р.</i>	64
<i>Мартина Ю.В.</i>	70
<i>Малюшевская А.</i>	22-1

<i>Матюшин Д.Д.</i>	20, 45, 46
<i>Меньщиков И.Е.</i>	44
<i>Минахметов Р.А.</i>	73
<i>Миненкова И.В.</i>	28, 55
<i>Мироненко Н.В.</i>	49, 51, 52
<i>Моргачева В.П.</i>	29
<i>Нгуен Ван Чи</i>	55
<i>Нестеренко П.Н.</i>	8, 67, 68
<i>Никитина Д.А.</i>	11
<i>Новикова Е.А.</i>	71, 72
<i>Носырев А.Е.</i>	40
<i>Онучак Л.А.</i>	50, 59, 70
<i>Останкова Ю.А.</i>	61
<i>Паренаго О.О.</i>	30
<i>Патрушев Ю.В.</i>	7
<i>Петрова Е.К.</i>	38
<i>Платонов В.И.</i>	13, 73
<i>Платонов И.А.</i>	13, 65, 71, 72, 73
<i>Поликарпов А.П.</i>	57
<i>Половков Н.Ю.</i>	24
<i>Прудковский А.Г.</i>	4
<i>Пыцкий И.С.</i>	28
<i>Разницына В.М.</i>	58
<i>Растрига Н.В.</i>	69
<i>Ревинская Е.В.</i>	62
<i>Редькин Н.А.</i>	61, 62
<i>Родинков О.В.</i>	5
<i>Рожманова Н.Б.</i>	67, 68
<i>Рудаков О.Б.</i>	9, 10
<i>Рудаков Я.О.</i>	9
<i>Рудакова Л.В.</i>	10

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Румянцева А.А.</i>	60
<i>Рыбакова Е.В.</i>	1-1, 32
<i>Рыжкин С.А.</i>	53
<i>Самохин А.С.</i>	45, 46
<i>Сафронова А.В.</i>	43
<i>Селеменев В.Ф.</i>	9, 49, 51, 52, 66
<i>Сидельников В.Н.</i>	7
<i>Синяева Л.А.</i>	66
<i>Смирнов С.А.</i>	69
<i>Смоленков А.Д.</i>	37
<i>Снегур Л.В.</i>	12
<i>Соловцова О.В.</i>	44
<i>Ставрианиди А.Н.</i>	37, 40, 41, 42
<i>Старкова Ж.Е.</i>	24
<i>Стысинская Е.О.</i>	7
<i>Тимошенко А.С.</i>	76
<i>Токранов А.А.</i>	63
<i>Токранова Е.О.</i>	23, 63
<i>Толочилин Н.А.</i>	50
<i>Тютина Н.А.</i>	76
<i>Ужель А.С.</i>	38, 60
<i>Фадеева Н.В.</i>	59
<i>Федорова Е.С.</i>	41, 42
<i>Финкельштейн Е.Е.</i>	53
<i>Фомкин А.А.</i>	44
<i>Фролова К.Э.</i>	35
<i>Хабаров В.Б.</i>	47
<i>Хамизов Р.Х.</i>	4
<i>Харина А.Ю.</i>	19
<i>Хозина Е.В.</i>	44

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Холин А.Ю.</i>	48
<i>Хорохордина Е.В.</i>	10
<i>Хохлов В.Ю.</i>	35, 43
<i>Хохлова О.Н.</i>	18, 35, 43
<i>Хрисанфов М.Д.</i>	45
<i>Чарушина О.Е.</i>	19
<i>Чекулаев М.В.</i>	54
<i>Чернобровкина А.В.</i>	36, 37, 40
<i>Чикурова Н.Ю.</i>	36, 37
<i>Чубучина И.Е.</i>	35
<i>Чужикова Е.М.</i>	43
<i>Чухлебова О.Е.</i>	19
<i>Шапошник В.А.</i>	1, 78, 79
<i>Шарафутдинова Ю.Ф.</i>	21
<i>Шафигулин Р.В.</i>	23, 39, 58, 63
<i>Шашков М. В.</i>	31
<i>Шемякина А.О.</i>	36
<i>Школин А.В.</i>	44
<i>Шкутина И.В.</i>	49, 51, 52
<i>Шмелев А.А.</i>	39
<i>Шолохова А.Ю.</i>	20, 46
<i>Шпигун О.А.</i>	37, 38, 42, 60
<i>Шункевич А.А.</i>	57
<i>Яковлева Е.Ю.</i>	7

Научное издание

ДЕВЯТЫЙ ВСЕРОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ И
ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«КИНЕТИКА И ДИНАМИКА СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ»,
ПРИУРОЧЕННЫЕ К 150-ЛЕТИЮ
СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ М.С. ЦВЕТА

СБОРНИК ТРУДОВ СИМПОЗИУМА

*Издано в авторской редакции и корректуре.
Подготовка материалов и дизайн обложки: Т.А. Кулькова*

Формат 60x90/16. Бумага офсетная.
Тираж 50 экз. Заказ № 57.
Подписано в печать 17.10.2022

Отпечатано в ИФХЭ РАН
119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
<http://kdmp.phyche.ac.ru>