

наблюдается возрастание времен удерживания), от числа заместителей (метил- и хлоранилины слабее удерживаются в сравнении с диметил- и дихлоранилинами), а также от взаимного расположения заместителей (нитро-, гидроксид- и метиланилины элюируются в последовательности *мета*-<*пара*-<*орто*-, однако порядок выхода галогенанилинов иной – *пара*-<*мета*-<*орто*-).

Интересно отметить, что при равном соотношении компонентов в случае водно-метанольной ПФ удерживание адсорбатов как правило сильнее, чем удерживание из водно-ацетонитрильной среды. Однако при модифицировании водно-метанольной ПФ циклодекстриновыми добавками удерживание значительно уменьшается за счет образования комплексов молекул адсорбатов с циклодекстринами. Следует обратить внимание, что добавление циклодекстринового модификатора не оказывает заметного влияния на удерживание молекул, размеры которых превышают размеры внутренней циклодекстриновой полости (например, 3,5-дихлоранилин, 3,5-диметиланилин). Нами в интервале температур определены значения констант устойчивости (K_{CD-X}) α - и β -CD с молекулами 30 производных анилина, а также были рассчитаны энтальпийные и энтропийные вклады в константу K_{CD-X} . На основании полученных результатов были предложены ВЭЖХ-методики определения производных анилина в сложных смесях, основанные как на групповом, так и на индивидуальном разделении компонентов.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА С ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ГЕПАРИНОМ И НЕКОТОРЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ (ГЛИЦИН, АРГИНИН)

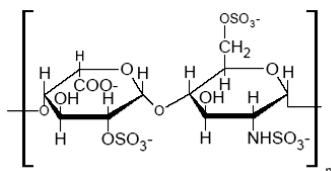
Францева Ю.В., Журавлев Е.В., Феофанова М.А.

Тверской государственный университет

170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35

В силу своих структурных особенностей гепарин способен взаимодействовать с катионами различных металлов и с низкомолекулярными биологически активными веществами.

Целью работы являлось методом математического моделирования химических равновесий по данным рН-метрического титрования изучить химические равновесия в разбавленных водных растворах, содержащих высокомолекулярный гепарин, глицин и аргинин, а также в растворах систем: $M^{2+} - L_1 - L_2$ (M^{2+} : Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ; L_1 : Hep^{4-} ; L_2 : (Arg, Gly) на фоне 0.15 М NaCl при температуре 37°C.



В трех случаях зафиксировано образование значимых по концентрации смешаннолигандных комплексных форм различной степени протонирования: CuHepHArg^{2-} , CuHepArg^{3-} , CuHepGly^{3-} , NiHepGly^{3-} , CoHepGly^{3-} , CuOHHepGly^{4+} , CoOHHepGly^{4+} , CoHepHArg^{2-} , NiHepHArg^{2-} , CoHepArg^{3-} .

Установлено, что в системах $\text{Cu}^{2+} - \text{Na}_4\text{Hep} - \text{H}_2\text{Gly}^+ - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, и $\text{Cu}^{2+} - \text{Na}_4\text{Hep} - \text{H}_3\text{Arg}^+ - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ образуются значимые по концентрации смешаннолигандные комплексные формы различной степени протонирования. При $\text{pH} > 7$ образующийся комплекс состава CuOHGlyHep^{4+} , постепенно разрушается. Следует отметить, что по сравнению с ионами Cu^{2+} число смешаннолигандных комплексных форм, образуемых ионами Ni^{2+} с гепарином и аминокислотами, ниже. В сильнощелочной области происходит постепенное снижение равновесной концентрации формы NiHepHArg^{2-} . В случае взаимодействия ионов кобальта (II) с гепарином и глицином при $\text{pH} > 7$ отмечается образование смешаннолигандного гидрокосокомплекса состава CoOHGlyHep^{4+} , постепенно разрушающегося с ростом величины pH . А при взаимодействии ионов кобальта(II) с гепарином и аргинином с ростом $\text{pH} > 7$, образуется комплекс CoHepArg^{3-} .

Впервые исследованы металл-ионные равновесия в системах $\text{M}^{2+} - \text{L}_1 - \text{L}_2$ (M^{2+} : Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ; L_1 : Hep^{4-} ; L_2 : Arg , Gly). Показана возможность образования смешаннолигандных металлокомплексов ионов меди, никеля и кобальта с гепарином и аминокислотами; для идентифицированных комплексных форм установлена стехиометрия и вычислены величины десятичных логарифмов констант их образования.

1. Николаева Л.С., Чирков В.В. И др. //Химико фармацевтический журнал. 2005. Т.39. №2. С. 3-9.

2. А.Н. Семенов, Ю.В. Францева, М.А. Феофанова // Физико-химия полимеров. Сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т. Вып. 15. С. 116 – 122.

3. D.L. Rabenstein // Nat. Prod. Rep. 2002. Vol. 19. P. 312 – 331.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 гг.» Номер конкурса НК – 595 П.