

# СТРУКТУРНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГРАФИТОПОДОБНЫХ АДсорбЕНТОВ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЛИНЕЙНОГО, ЦИКЛИЧЕСКОГО И КАРКАСНОГО СТРОЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЭЖХ

Попов А.С., Светлов Д.А., Яшкина Е.А., Яшкин С.Н.  
Самарский государственный технический университет  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Графитоподобные материалы нашли широкое практическое применение в качестве высокоселективных адсорбентов в различных вариантах газовой и жидкостной хроматографии. Высокая структурная селективность этих адсорбентов обусловлена уникальными свойствами поверхности базисной грани графита: химическая и фазовая однородность, высокий адсорбционный потенциал, химическая инертность и термическая стабильность.

В работе выполнено систематическое исследование адсорбционно-хроматографических свойств большой группы производных *n*-алканов, бензола, нафталина и адамантана на графитоподобном адсорбенте *Hypercarb* в условиях равновесной ВЭЖХ. В качестве элюентов рассмотрены водно-органические системы с различным содержанием органического модификатора (метанол, ацетонитрил, хлороформ). В ряду соединений с близкой молекулярной массой самыми высокими параметрами удерживания характеризуются молекулы плоского строения, что хорошо согласуется с данными по адсорбции из газовой фазы. Показано, что характеристики удерживания на *Hypercarb* хорошо коррелируют с аналогичными параметрами на *Carbopack C*, полученными в условиях равновесной газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ). Последнее позволяет распространить результаты молекулярно-статистических расчетов из газовой фазы для прогнозирования удерживания при адсорбции из предельно-разбавленных растворов в ВЭЖХ. Значительно более высокие показатели структурной селективности поверхность *Hypercarb* обнаруживает в отношении структурных изомеров производных адамантана по сравнению с плоскими и линейными молекулами изомеров производных бензола и *n*-алканов. В ряду монозамещенных галогенадамантанов изомер с заместителем при третичном атоме углерода в каркасе удерживается сильнее изомера с заместителем при вторичном атоме углерода. Замечено, что с ростом ван-дер-Ваальсова радиуса атома галогена наблюдается увеличение степени разделения изомеров. В ряду дизамещенных производных адамантана при переходе от фтор- к иодпроизводным степень разделения изомеров увеличивается: первым из хроматографической колонки элюи-

руется изомер, имеющий минимальную площадь с плоской поверхностью графита. Аналогичная закономерность наблюдается и в случае дизамещенных производных бензола и нафталина. Несмотря на высокую полярность использованных элюентов, удерживание всех рассмотренных соединений описывается закономерностями, характерными для неспецифической адсорбции из газовой фазы (константы Генри и теплоты адсорбции хорошо коррелируют с величинами молекулярной поляризуемости адсорбатов). Вместе с тем, наблюдается интересная особенность: хлорпроизводные бензола и адамантана удерживаются сильнее соответствующих метильных производных (значения поляризуемости и ван-дер-Ваальсова радиуса атомов Cl и CH<sub>3</sub>-групп практически совпадают). Это явление, известное как *эффект полярного удерживания на графите*, практически не проявляется в случае ГАХ. Анализ различных вкладов в суммарную энергию взаимодействий "адсорбат-адсорбент-элюент", выполненный с помощью теоретических представлений об энтальпийно-энтропийной компенсации, показал, что наблюдаемый эффект обусловлен влиянием энтропийного фактора.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №14-03-31672 мол\_а) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО "СамГТУ" (код проекта: № 1778 "Исследование физико-химических свойств поверхности нано- и супрамолекулярных систем").*

## **ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДИГЛИЦИЛГЛИЦИНА С ИОНАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ**

*Щукина Е.П., Лебедева Е.Л., Неудачина Л.К.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Многие переходные металлы играют важную биологическую роль. Например, медь является одним из самых важных биометаллов и принимает активное участие в построении многих белков. Комплексные соединения ионов меди(II) с олигопептидами, например трипептидом глицина, представляют собой модели активных центров ферментов. Поэтому установление закономерностей комплексообразования ионов переходных металлов с диглицилглицином может представлять практический интерес для медицины и фармакологии.

Ранее нами было показано, что использование диглицилглицина в качестве дополнительного реагента для внутрикапиллярного комплек-