

где: K – константа комплексообразования, $k(i)$ – фактор удерживания флавоноида при различной концентрации циклодекстрина, k_0 – фактор удерживания флавоноида вне комплекса включения, k_2 – фактор удерживания комплекса включения.

УДК 544.72:544.174:546.27.18

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БОРОФОСФАТОВ ДЛЯ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ

Утеева Ж.Д., Гуськов В.Ю., Изибаева Д.В.

Уфимский университет науки и технологии. Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди 32.

uteeva_zhanna@mail.ru

Разработка новых хиральных адсорбентов для энантиоселективного распознавания молекул остается большой задачей в аналитической, физической и органической химии. Адсорбция на таких адсорбентах представляет перспективный путь к разделению рацемических смесей, так как такой процесс может быть эффективным, масштабируемым, а также позволит создать такие условия, при котором адсорбент может быть регенерирован. В качестве перспективных хиральных адсорбентов можно выделить класс цеолитоподобных борофосфатов.

Цеолитоподобные борофосфаты представляют собой класс микропористых кристаллических материалов, обладающих регулярной системой нанопор и каналов, структурно аналогичных природным цеолитам. Хиральность в таких материалах возникает из-за взаимного несимметричного расположения атомов в кристаллической структуре в виде спиралей. Это так называемая "спиральная хиральность" или "хиральность каркаса". Каркас может быть построен из спирально закрученных цепочек, состоящих из чередующихся VO_4 и PO_4 тетраэдров. Эти спирали могут быть закручены только по часовой стрелке (правые, P) или против часовой стрелки (левые, M).

В данной работе представлены результаты по способности к хиральному распознаванию трех цеолитоподобных борофосфатов $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$, $\text{Co}_{1.28}(\text{NH}_4)_{0.44}(\text{BP}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_{2.41}$, $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}]$, полученные методом обращенной газовой хроматографии по отношению к энантиомерам α -пинена и лимонена.

Анализ изотерм адсорбции $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$ показал, что при адсорбции энантиомеров α -пинена при температуре 80 °С коэффициент энантиоселективности составил 1.23, изотермы адсорбции имели III тип по классификации БЭТ, однако при температуре 120 °С изотерма адсорбции изменила свой вид на I тип по классификации БЭТ, при этом наибольший коэффициент энантиоселективности составил 1.23. Изучении адсорбции энантиомером лимоненов было возможно только при более высоких температурах. Коэффициент энантиоселективности составил 1.15 при температуре 130 °С, изотерма адсорбции имела I тип по классификации БЭТ.

Изучение адсорбции энантиомеров на адсорбенте $\text{Co}_{1.28}(\text{NH}_4)_{0.44}(\text{BP}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_{2.41}$ показало следующие результаты. По отношению к энантиомерам α -пинена наибольший коэффициент энантиоселективности составил 1.19 при температуре 70 °С. Сильнее удерживался α -(-)-пинена. Изотерма адсорбции относилась к III типу по классификации БЭТ. По отношению к энантиомерам лимонена наблюдалось более высокое значение коэффициента энантиоселективности 1.45 при температуре 65 °С.

Анализ изотерм адсорбции энантиомеров на цеолитоподобном материале $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}]$ показал, что сильнее адсорбируется (-) форма. Значение адсорбции (-)- α -пинена составило 9.0 мкмоль/г, тогда как значение адсорбции (+)- α -пинена – 6.3 мкмоль/г. Коэффициент энантиоселективности составил 1.42. По отношению к энантиомерам лимонена коэффициент энантиоселективности по значениям адсорбции составил 1.09

(значение адсорбции для S-(-)-лимонена составило 9.6 мкмоль/г, для R-(+)-лимонена – 8.8 мкмоль/г).

Таким образом, все изученные цеолитоподобные материалы показали способность к хиральному распознаванию в процессах адсорбции.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 23-73-00119

УДК 544.723.2+543.544.53

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ/ДЕсорбЦИИ ДИПЕПТИДОВ НА ХИРАЛЬНЫХ АДсорбЕНТАХ С ПРИВИТЫМИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АНТИБИОТИКАМИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Аснин Л.Д., Климова Я.А.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,

614990 Пермь, Комсомольский пр., 29.

asninld@pstu.ru

Изучение динамики адсорбции в хроматографических системах традиционно осуществляется путём измерения кривых ван Деемтера в сочетании с применением метода моментов [1]. Сложность изучения кинетики стадии адсорбции таким образом заключается в том, что коэффициент массопереноса (С-коэффициент) в уравнении ван Деемтера является суперпозицией вкладов внутренней диффузии и кинетики адсорбции. Применение метода Эберли-Спенсера (ЭС) [2] позволяет независимым образом определить константу скорости десорбции (k_{des}), а через неё и константу адсорбционного равновесия (K) – константу скорости адсорбции ($k_{ads} = K \cdot k_{des}$).

Предложенный подход был использован для изучения кинетики адсорбции/десорбции LL- и DD-Leu-Leu и Gly-Gly на хиральных неподвижных фазах (ХНФ) с привитыми макроциклическими антибиотиками ристоцитином А (Chirobiotic R) и ванкомицином (Chirobiotic V). Данные, полученные методом моментов и методом ЭС, совпадают в пределах порядка величины, но в последнем случае имеют более разумное физическое объяснение, а именно k_{ads} имеют более высокие, а k_{des} более низкие значения для прочнее удерживаемого DD-энантиомера Leu-Leu на обоих исследуемых ХНФ. Скорость адсорбции дипептидов на Chirobiotic V выше таковой на Chirobiotic R в соответствии с известными данными о более высокой скорости связывания ванкомицина с дипептидами в растворах [3]. Скорость адсорбции слабо удерживаемого Gly-Gly в ~ 1.5 (V) и ~ 2 (R) раза меньше скорости адсорбции энантиомеров Leu-Leu, а скорость десорбции в ~ 2.2 (V) и 2.3-3.0 (R) раза выше, что тоже не противоречит здравому смыслу.

Список литературы

1. Kubin M. // Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 1965. V. 30. P. 2900-2907.
2. Eberly P.E., Spencer E.H. // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 289-300.
3. Williamson M.P., William D.H., Hammond S.J. // Tetrahedron, 1984. V. 40. P. 569–577.