

функционализированной монослоями стеаратов металлов в формате «лаборатория на мишени».

Предложенный подход может быть востребован при разработке методик идентификации метаболитов и их аддуктов с долгоживущими белками в целях ретроспективной диагностики интоксикаций.

УДК 543.544.5

МИКРОПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Казакова В.Д., Курова Т.К., Нестеренко П.Н.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, ГСП-1
viktorialuzanova.1998@gmail.com*

Применение микропористых сорбентов, в частности алюмосиликатных цеолитов, расширяет возможности высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Уникальная кристаллическая структура, система сообщающихся каналов и пор цеолита способствует реализации эффектов квантового просеивания и кинетической селективности, приводящих к исключительно высокой селективности разделения близких по строению соединений, таких как геометрические изомеры и изотопологи [1]. Одним из редких и наиболее интересных проявлений эффектов квантового просеивания в жидкой фазе является электростатически-индуцированный ситовой эффект (ЭСИЭ), обеспечивающий удерживание и разделение гомологов *n*-спиртов, изотопологов метанола и метанола-*d*₄ ($\alpha = k'_D/k'_H = 1,57$) [1], а также гомологов и изомеров полиолов [2] на высокополярном (Si:Al = 1,2) цеолите 13X (FAU). Механизм ЭСИЭ обусловлен электростатическим притяжением гидроксильной группы спирта к иону металла, локализованному в поре цеолита, что создаёт движущую силу для проникновения молекулы через узкое окно структуры, что определяет высокую селективность ЭСИЭ. Полярность сорбента является одним из определяющих факторов, влияющих на механизм удерживания и селективность разделения в хроматографии. Настоящее исследование посвящено изучению влияния полярности цеолита на проявление ЭСИЭ в ВЭЖХ.

В работе использовали хроматографическую колонку (50×4,6 мм), заполненную микрочастицами (4–5 мкм) менее полярного (Si:Al = 2,0) цеолита NaY со структурой FAU. Для изучения адсорбционных свойств цеолита NaY были построены зависимости удерживания модельных соединений в различных элюентах от природы адсорбата. В метаноле зависимости удерживания адсорбатов на цеолите NaY относительно их удерживания на цеолите 13X [1] близки к линейным. Аналогичные зависимости, полученные в ацетонитриле, описываются квадратичными уравнением, что указывает на изменение механизма адсорбции при снижении полярности сорбента. Характер зависимостей удерживания одноатомных и многоатомных спиртов от длины углеводородного радикала для цеолитов 13X [1, 2] и NaY совпадает и подтверждает наличие ЭСИЭ. Снижение скорости потока подвижной фазы для NaY приводит к проявлению кинетической селективности, особенно выраженной для диолов и отличной от наблюдаемой ранее для цеолита 13X.

Для уточнения природы адсорбции на цеолитах были рассчитаны относительные теплоты адсорбции по уравнению Вант-Гоффа. Закономерности изменения теплот адсорбции одноатомных спиртов на двух сорбентах совпадают, в то время как для полиатомных спиртов, в особенности бутандиолов, наблюдается противоположная тенденция.

Работа проведена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-23-00161.

Литература

1. Kazakova V.D., Rozhmanova N.B., Lanin S.N., Nesterenko P.N. Retention regularities of alkanols and other small organic molecules on 13X zeolite under HILIC conditions // Micropor. Mesopor. Mater. 2025. Vol. 384. 113443.
2. Казакова В.Д., Нестеренко П.Н. Закономерности удерживания полиолов на цеолите 13X в полярных органических растворителях // Сорбц. хромат. процессы. 2025. Т. 25 (5). С. 664–674.

УДК 543.544.5

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА НЕПОЛЯРНЫХ СОРБЕНТАХ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ИМИДАЗОЛИЕВЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Россия, Самара, 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д.34,
v_raznitsyna@mail.ru*

В работе изучена сорбция ароматических кислот (галловая кислота; феруловая кислота; бензойная кислота; салициловая кислота; кофейная кислота; хлорогеновая кислота; п-нитробензойная кислота; ванилиновая кислота; коричная кислота; п-кумаровая кислота) и флавоноидов (катехин; лютеолин; кверцетин; рутин; цинарозид; гесперидин; кверцитрин; изорамнетин; изорамнетин-3-O-Glc; нарингенин; прунин; ванилин; (-)-EGCG) методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Сорбцию изучали на неполярных сорбентах различной природы: гекса- и октадецилсиликагеле (SilC16, SilC18), сверхсшитом полистироле (СПС), пористом графитированном углероде (ПГУ) из водно-ацетонитрильных и водно-метанольных растворов с добавками бромидных и тетрафторборатных имидазолиевых ионных жидкостей 1-R-3-R'имидазолий катион $[RR'IM]^+$ (R, R'=метил-, бутил-, гексил-, октил-, децил-).

Установлено, что механизмы сорбции на кремнеземных сорбентах отличаются от сорбции соединений на СПС и ПГУ. Вероятно, это связано со строением исследуемых соединений: на СПС и ПГУ сорбция зависит от способности молекул к делокализации электронной плотности, усиливающей специфические взаимодействия с сорбентом.

Наблюдается увеличение сорбции большинства флавоноидов на кремнеземных сорбентах с увеличением длины алкильного заместителя в катионе ИЖ: чем крупнее катион имидазолия $[C_nMIM]^+$, тем сильнее проявляется его космотропный эффект, обусловленный сольватацией углеводородного заместителя катиона ИЖ. Это приводит к изменению гидрофобного эффекта, структурированию сетки водородных связей водно-органического элюента и уменьшению сорбции соединений на SilC18 и SilC16. Природа аниона также влияет на сорбцию соединений: сорбция на SilC18 в системах с бромидными ИЖ выше, чем в системах с соответствующими тетрафторборатными ИЖ, так как тетрафторборатный анион BF_4^- характеризуется более выраженным хаотропным эффектом, разрушающим водно-ацетонитрильный элюент. Механизм действия имидазолиевых ИЖ на сорбцию исследуемых соединений на СПС зависит от pH элюента. Установлено, что в нейтральной среде возможно образование ионных пар между ИЖ и анализируемыми веществами, а также дальнейшая их сорбция в сочетании с эксклюзионным эффектом: более крупные образующиеся ионные пары могут не проникнуть в поры СПС, что приводит к уменьшению сорбции. В кислой среде, вероятно, происходит конкурентная сорбция между сорбатами и ИЖ на границе раздела фаз.

В исследуемом диапазоне температур получены линейные зависимости с высоким коэффициентом детерминации, из которых рассчитаны термодинамические характеристики сорбции (энтальпия и энтропийная составляющая процесса). Установлено,