

задач, одна из которых – усовершенствование существующих методов и средств приготовления газовых и жидких смесей известного состава, а также создание принципиально новых способов получения стандартных образцов.

Хромато-десорбционные системы, разрабатываемые в Самарском университете на протяжении десятилетий, зарекомендовали себя как эффективный способ получения стандартных газовых смесей. Но на сегодняшний день актуальна адаптация этого способа применительно и к жидким средам. Одним из перспективных путей развития хромато-десорбционного способа является использование твердофазных систем, из которых аналит может быть извлечен в процессе экстракции. Особенно интересны в этом контексте монолитные материалы. Такие системы обладают рядом преимуществ – высокой термомеханической стабильностью и долговечностью.

Целью настоящего исследования являлась изучение возможности получения жидких органических сред с известным содержанием аналита с использованием монолитных хромато-десорбционных систем (МХДС), получаемых методом полимеризации. Внутри изготовленной монолитной системы равномерно распределен аналит, предварительно нанесенный на нанодисперсный адсорбент. Массовое содержание аналита в готовом изделии составляет 20 ± 1 %.

В работе проведена экстракция органорастворимых аналитов из МХДС в статическом режиме экстракции. Экстракция в статическом режиме заключалась в погружении исследуемых образцов МХДС в экстрактор с экстрагентом, в качестве которого использовался *n*-октан, 10 раз на 24 часа при температурах 25, 50, 75, 100 °С и давлении 10–11 МПа. В качестве аналитов использовались предельные жирные кислоты и замещенные бензойные кислоты.

По результатам анализа экстрактов, полученных в режиме статической экстракции, можно заключить, что все исследуемые в рамках этого эксперимента образцы обеспечивают возможность получения жидких сред с известным содержанием аналита. Относительная погрешность получения постоянных концентраций аналитов в экстрактах при выходе на рабочий квазистационарный режим не превышает 10 %.

УДК 543.544.18

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП НА УДЕРЖИВАНИЕ ФЛАВОНОИДОВ В ОФ ВЭЖХ

Пронин И.С., Дейнека В.И., Дейнека Л.А.
НИУ БелГУ, 308015, Белгород, ул. Победы, 85
E-mail: 1244380@bsuedu.ru

Отнесение гидроксильных групп к полярным заместителям не вызывает сомнения – обычно удерживание в условиях обращенно-фазовой хроматографии при добавлении ОН-групп в структуру соединений заметно уменьшается. Однако, следует учитывать существует возможность образования внутримолекулярных водородных связей или стерических затруднений, которые могут уменьшить эффект от внедрения дополнительной ОН-связи на удерживание в ОФ ВЭЖХ. В этом отношении влияние добавок ОН-групп на удерживание особенно важно для нескольких подклассов флавоноидов, содержащих кетогруппу в положении 4:

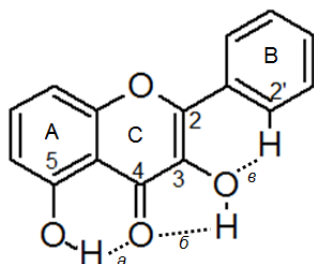


Схема. Возможные внутримолекулярные водородные связи в структурах некоторых флавоноидов

В предложенной схеме одна из внутримолекулярных связей (а) придает особую устойчивость шестичленной циклической структуре, поэтому в таких случаях введение ОН-группы может и не привести к росту гидрофильности молекулы. Менее прочная водородная связь (б) также может уменьшить гидрофильный эффект от введения ОН-группы в положение 3. И весьма любопытна необычная водородная связь, в которой в качестве донора водородной связи выступает С-Н группа (в положении 2'). По литературным данным такая связь стабилизирует плоскостное строение (кольца В относительно колец А и С).

В экстракте корней черного галангала (*Kaempferia parviflora*) кроме полностью метоксилированных флавонов (к которым относят и 3-О-метилованные флавонолы) синтезируется ряд 5-гидрокси-производных, в которых метокси-группа в положении 5 замещена гидроксильной группой. Неожиданно такая замена приводит к резкому росту удерживания флавоноидов, что может быть объяснено только образованием внутримолекулярной водородной связи. По литературным данным такая стабильность внутримолекулярной водородной связи приводит даже к необычно легкому омылению метокси-группы в положении 5 с превращением в ОН-группу. Выводы о структуре молекул по данным об относительном удерживании соответствующих пар флавоноидов с такой заменой по удерживанию в случайно выбранном составе подвижной фазы не очень надежны, поскольку с изменением концентрации метанола (или ацетонитрила) в водно-органических подвижных фазах удерживание всех веществ изменяется не одинаково. Поэтому можно воспользоваться процедурой аппроксимации удерживания на подвижные фазы с нулевым содержанием органического модификатора по квадратичному уравнению:

$$\lg k(i) = a_0 + a_1 \cdot \varphi + a_2 \varphi^2,$$

где φ – объемная доля органического модификатора подвижной фазы. При этом a_0 – удерживание флавоноида при нулевой концентрации органического модификатора. Неожиданно оказалось, что эти предельные параметры при замене CH_3O -групп на ОН-группы уменьшаются, подтверждая гидрофильность ОН-групп.