

УДК 543.544.5:547

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГИДРАЗИДО-АДАМАНТАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА НА ИХ СОРБЦИЮ В УСЛОВИЯХ ВЭЖХ

Голенко А.М., Савченкова А.С., Курбатова С.В.

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Россия 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, д. 1, корп. 226
andry.golenko2003@yandex.ru*

Разработка эффективных хроматографических методов для анализа сложных техногенных объектов и разделения многокомпонентных смесей требует глубокого понимания взаимосвязи между молекулярной структурой аналита и механизмом его сорбции. Производные хинолина в течение многих лет привлекают внимание исследователей в связи с широким спектром их практически важных свойств и, в первую очередь, разнообразными видами биологической активности. Интересными особенностями производных с гидразидным и адамантильным фрагментами в основном хинолиновом ядре является сочетание потенциально возможной биологической активности и особой пространственной организации их молекул. Выбранные нами в качестве объектов исследования гидразиδο-адамантановые производные хинолина представляют собой уникальные модели для изучения влияния стерических и электронных факторов на удерживание в обращенно-фазовой ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ), поскольку включают жёсткий адамантановый фрагмент в положении 6 хинолинового ядра, полярную гидразидную группу в положении 4 и варьруемый по природе заместитель в положении 2 хинолиновой системы. Выбор соединений с заместителями в положении 2 обусловлен пространственной близостью к атому азота гетероцикла, что обеспечивает выраженное влияние заместителя на электронное распределение и полярные свойства молекулы. Жёсткий адамантановый каркас выступает в роли объёмного гидрофобного центра, обеспечивающего основной вклад в дисперсионные взаимодействия с неполярной стационарной фазой. В то же время, природа варьруемых заместителей в хинолиновом ядре и наличие полярной гидразидной группы существенно модулируют электронную плотность молекулы, её дипольный момент и способность к специфическим взаимодействиям, таким как образование водородных связей, π -стекинг, диполь-дипольные взаимодействия между исследуемыми соединениями и компонентами подвижной фазы. В работе методом ОФ ВЭЖХ исследовано хроматографическое поведение серии подобных соединений с использованием изократического режима элюирования и подвижных фаз ацетонитрил – вода в различных соотношениях при температуре 30°C и объёмной скорости потока элюента 200 мм³/мин. Адсорбент –октадецилсиликагель. Детектирование осуществляли с помощью УФ спектрофотометра ($\lambda=254$ нм).

Для углубленного понимания молекулярных основ хроматографического поведения проведены квантово-химические расчёты (DFT-подход, метод ω B97XD, базисный набор 6-31++G(d, p), модель растворителя IEFPCM - ацетонитрил), позволившие оценить значения энергии сольватации, дипольного момента, поляризуемости исследованных соединений. Кроме того, были определены значения площади поверхности и объёма молекул, доступных растворителю, площади полярной поверхности молекулы, липофильности исследованных соединений. Анализ корреляций между полученными физико-химическими характеристиками и экспериментально определенными значениями фактора удерживания аналитов показал существенную роль стерического фактора, а также влияние процессов сольватации в объёме элюента на сорбцию исследованных соединений. Результаты работы могут внести вклад в развитие методологии аналитического контроля и разделения сложных смесей гетероциклических соединений.