

УДК 544.723.2+543.544.5

## О РАЗЛИЧИЯХ В МЕХАНИЗМЕ АДСОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ИЗ ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НА СИЛИКАГЕЛЯХ С ПРИВИТЫМИ ОКТАДЕЦИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© 2019 г. Б. Р. Сайфутдинов<sup>1,2, \*</sup>, А. К. Буряк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

\*e-mail: sayf\_br@mail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2019 г.

После доработки 19.04.2019 г.

Принята к публикации 22.04.2019 г.

Изучена адсорбция некоторых 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов на силикагелях с привитыми октадецильными группами Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub> из водно-ацетонитрильных растворов в широком интервале составов при температуре от 313.15 до 333.15 К. Сравнительный анализ жидкофазной адсорбции гетероциклов выявил ряд особенностей, отличающих механизмы связывания молекул исследованных соединений с поверхностями этих октадецилсиликагелей. Зависимости логарифма фактора удерживания от логарифма мольной доли ацетонитрила в растворителе являются строго линейными только при адсорбции на силикагеле Luna C<sub>18</sub>, характеризующемся повышенной гидрофобностью. При адсорбции исследованных гетероциклов на силикагеле Discovery C<sub>18</sub> концентрационные зависимости удерживания описываются квадратичной функцией и характеризуются повышенными по сравнению с линейной зависимостью величинами удерживания при низких и больших концентрациях ацетонитрила в растворителе из-за меньшей гидрофобности данного силикагеля. Установлена более высокая степень обогащения молекулами ацетонитрила поверхностного слоя модифицированного силикагеля Luna C<sub>18</sub> по сравнению с силикагелем Discovery C<sub>18</sub>. Показано, что одна молекула 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов при адсорбции на Luna C<sub>18</sub> вытесняет с поверхности 3 молекулы предадсорбированного ацетонитрила и 2 его молекулы в случае адсорбции на Discovery C<sub>18</sub>. Предложены линейные корреляционные уравнения, позволяющие рассчитывать удерживание исследованных гетероциклов на кремнеземах Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub> из подвижных фаз произвольного состава при разной температуре хроматографической колонки.

DOI: 10.1134/S0023291219050100

### ВВЕДЕНИЕ

Большинство разделений, осуществляемых в жидкой фазе, производят в режиме так называемой обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), когда в качестве растворителя используют водно-органические среды, а в роли адсорбента, как правило, модифицированные кремнеземы, представляющие собой силикагели, к поверхности которых химически привиты те или иные гидрофобные группировки [1–5]. Среди таких кремнеземов наибольшее распространение получили силикагели с привитыми октадецильными группами – октадецилсиликагели [1]. Силикагели с привитыми октадецильными группами применяют также как неподвижные фазы для предколонок, а помимо хроматографии – как адсорбенты в картриджах для твердофазной экстракции [1].

Многие аспекты механизмов адсорбции на силикагелях с привитыми октадецильными группами хорошо изучены [1, 6–10]. Исследованы спектроскопическими и микроскопическими методами сами модифицированные кремнеземы, предложены модели удерживания органических веществ на таких адсорбентах, описаны вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий в удерживание на октадецилсиликагелях, проведено молекулярно-динамическое моделирование распределения растворителя и молекул адсорбатов в их порах. Однако до сих пор не до конца поняты некоторые детали механизмов адсорбционного связывания молекул органических веществ на октадецилсиликагелях в жидкой фазе, доступные для установления экспериментальными хроматографическими методами [11–20].

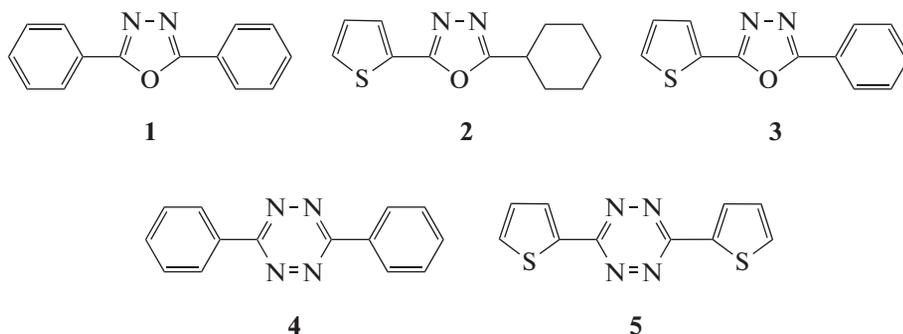


Рис. 1. Структурные формулы исследованных ароматических гетероциклических соединений 1–5.

Дело в том, что адсорбционные свойства силикагелей с привитыми октадецильными группами, синтезированных с использованием различных модификаторов, могут значительно отличаться друг от друга [21–23]. Поэтому выявление физико-химических закономерностей адсорбции органических соединений из жидких сред разного состава на различных силикагелях с привитыми октадецильными группами прямыми хроматографическими методами важно для выяснения механизмов адсорбции на обращенно-фазовых материалах для жидкостной хроматографии [11–20].

Цель данной работы – установление физико-химических особенностей механизмов адсорбции некоторых ароматических гетероциклов из растворов ацетонитрил– $\text{H}_2\text{O}$  разного состава на двух силикагелях с привитыми октадецильными группами, различающихся гидрофобностью.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе в роли адсорбатов выступали 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол (1), 2-(тиенил-2)-5-циклогексил-1,3,4-оксадиазол (2), 2-(тиенил-2)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол (3), 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразин (4) и 3,6-ди(тиенил-2)-1,2,4,5-тетразин (5). Структурные формулы этих веществ представлены на рис. 1. Строение этих гетероциклов подтверждено данными масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии, а их чистота доказана хроматографически.

Адсорбцию гетероциклических соединений 1–5 из бинарных растворителей  $\text{MeCN-H}_2\text{O}$  разного состава изучали на двух силикагелях с привитыми октадецильными группами – Luna  $\text{C}_{18}$  (Phenomenex, США) и Discovery  $\text{C}_{18}$  (Supelco Analytical, США). Адсорбенты упакованы в коммерческие стальные хроматографические колонки размерами  $150 \times 2.0$  мм и  $250 \times 4.6$  мм соответственно. По данным производителей исследованные адсорбенты имели следующие характеристики: размер частиц – 3 и 5 мкм, удельная площадь поверхности – 400 и

200  $\text{m}^2/\text{г}$ , размер пор – 100 и 180 Å, содержание углерода – 17.5 и 12% соответственно [24, 25].

Факторы удерживания  $k$  ароматических гетероциклов из растворов  $\text{MeCN-H}_2\text{O}$  измеряли в динамическом адсорбционном эксперименте с использованием хроматографического оборудования. Первичные хроматографические данные получали на жидкостном хроматографе Agilent 1100 Series (Agilent Technologies, США), укомплектованном УФ-детектором на диодной матрице, дегазатором подвижной фазы и краном-дозатором “Rheodyne” с петлей на 20 мкл. Для расчета времени удерживания исследованных веществ использовали хроматограммы, записанные на длине волны 254 нм для 1,3,4-оксадиазолов и 313 нм – для 1,2,4,5-тетразинов.

Элюирование  $10^{-4}$  М растворов индивидуальных адсорбатов осуществляли в изократическом режиме бинарными растворителями  $\text{MeCN-H}_2\text{O}$ . Использовали  $\text{MeCN}$  квалификации “HPLC-grade” (Panreac) и деионизованную воду, полученную на мембранном деионизаторе. Объемную долю  $\text{MeCN}$  в растворителе варьировали в интервале от 0.40 до 0.90 с шагом 0.05 при адсорбции на колонке Luna  $\text{C}_{18}$  и от 0.35 до 0.90 с шагом 0.05 при адсорбции на колонке Discovery  $\text{C}_{18}$ . Объемный расход подвижной фазы  $\text{MeCN-H}_2\text{O}$  составлял 0.5 мл/мин. Косвенным подтверждением близости условий эксперимента к области закона Генри являлась наблюдаемая правильная гауссова форма хроматографических пиков. Температуру колонки  $T$  варьировали в интервале от 313.15 до 333.15 К с шагом 10 К. Перед проведением динамической адсорбции гетероциклов колонку термостатировали в течение 30 мин.

Величины фактора удерживания  $k$  исследованных гетероциклов из сред  $\text{MeCN-H}_2\text{O}$  разного состава рассчитывали по известной формуле [14]. Обработку зависимостей среда–свойство в координатах уравнения модели Снайдера–Сочевинского и корреляций между логарифмами факторов удерживания, измеренными при адсорб-

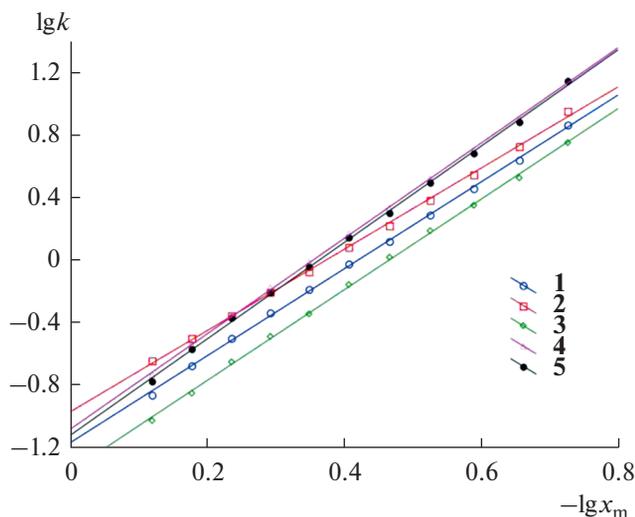


Рис. 2. Зависимости логарифма фактора удерживания исследованных соединений на колонке Luna C<sub>18</sub> при 323.15 К от логарифма мольной доли MeCN в подвижной фазе.

ции из сред разного состава, осуществляли методом множественной регрессии с помощью программы Statistica 13.3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конкурентная жидкофазная адсорбция и удерживание органических веществ из полярных элюентов на силикагелях с привитыми октадецильными группами в жидкостной хроматографии сопровождается, как известно, серией процессов, протекающих в подвижной фазе и на поверхности адсорбента. К ним относятся разрушение сольватных оболочек молекул адсорбатов и, соответственно, высвобождение молекул растворителя в объемный раствор, возникновение новых межмолекулярных контактов между молекулами растворителя в объемном растворе, переход молекулы адсорбата из объемного раствора в поверхностный слой, десорбция преадсорбированного растворителя и возникновение межмолекулярного взаимодействия адсорбат–адсорбент [15]. Детали механизма адсорбции из растворов на различных силикагелях с привитыми октадецильными группами могут отличаться от данной идеальной картины, описывающей механизм адсорбции в обращенно-фазовой ВЭЖХ, в зависимости от природы их поверхности, особенностей модифицирования поверхности исходного силикагеля, типа дополнительного модифицирования остаточных силанольных групп (эндкеппинга) и других факторов [1].

На рис. 2, 3 представлены зависимости логарифма фактора удерживания  $\lg k$  исследованных ароматических гетероциклических соединений

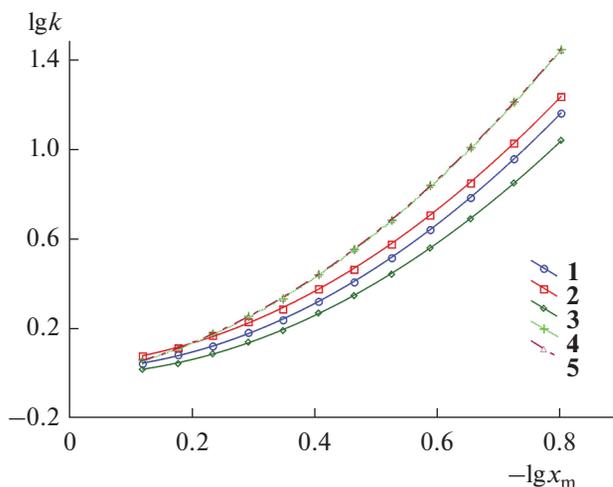


Рис. 3. Зависимости логарифма фактора удерживания исследованных соединений на колонке Discovery C<sub>18</sub> при 323.15 К от логарифма мольной доли MeCN в подвижной фазе.

на колонках с силикагелями с привитыми октадецильными группами Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub> при 323.15 К от логарифма мольной доли MeCN  $\lg x_m$  в бинарном растворителе MeCN–H<sub>2</sub>O, из которого происходит адсорбция. Результаты аппроксимации зависимостей среда–свойство в координатах  $\lg k$ – $\lg x_m$  показывают, что для адсорбента Luna C<sub>18</sub> эти зависимости линейны во всем интервале составов бинарного растворителя для всех гетероциклов (рис. 2). В то же время для адсорбента Discovery C<sub>18</sub> аналогичные зависимости нелинейны, причем максимальные отклонения от линейности характерны для интервалов составов бинарного растворителя с малым и большим содержанием MeCN (рис. 3).

Данные статистической обработки линейных зависимостей среда–свойство при адсорбции исследованных гетероциклов на адсорбентах Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub> в интервале температуры 313.15–333.15 К, приведенные в табл. 1, дополняют зависимости, представленные на рис. 2, 3. Согласно приведенным значениям коэффициента детерминации  $r^2$  и стандартной ошибки  $s^2$  соответствующих зависимостей, координаты  $\lg k$ – $\lg x_m$  практически идеально описывают концентрационную зависимость удерживания исследованных гетероциклов на колонке Luna C<sub>18</sub> и значительно хуже – концентрационную зависимость удерживания на колонке Discovery C<sub>18</sub>.

Зависимости  $\lg k$  от  $\lg x_m$  в случае адсорбции из сред MeCN–H<sub>2</sub>O на кремнеземе Discovery C<sub>18</sub> значительно лучше аппроксимируются квадратичной зависимостью (рис. 3). Результаты аппроксимации концентрационных зависимостей удерживания исследованных гетероциклов на ад-

**Таблица 1.** Константы уравнения модели Снайдера–Сочевинского и результаты статистической обработки зависимостей среда–свойство для адсорбции исследованных гетероциклов из растворов MeCN–H<sub>2</sub>O на силикагелях с привитыми октадецильными группами

Адсорбат	$-m$	$n$	$r^2$	$s^2$
Адсорбент Luna C <sub>18</sub>				
313.15 К				
1	1.029	2.6501	0.998	0.020
2	0.8663	2.518	0.996	0.024
3	1.2119	2.7739	1.000	0.009
4	0.997	3.0505	0.999	0.015
5	1.024	3.0748	0.999	0.016
323.15 К				
1	1.1685	2.7783	0.999	0.011
2	0.9711	2.5967	0.999	0.012
3	1.3504	2.8977	0.999	0.012
4	1.0829	3.0495	1.000	0.010
5	1.1214	3.08	0.999	0.014
333.15 К				
1	1.2854	2.8777	0.998	0.019
2	1.0797	2.6919	1.000	0.009
3	1.5587	3.1602	0.989	0.051
4	1.2103	3.1341	0.997	0.025
5	1.2243	3.1126	0.997	0.024
Адсорбент Discovery C <sub>18</sub>				
313.15 К				
1	0.2586	1.6749	0.960	0.053
2	0.2205	1.7086	0.963	0.052
3	0.26	1.5273	0.958	0.050
4	0.3013	2.1186	0.972	0.056
5	0.3035	2.1223	0.973	0.055
323.15 К				
1	0.2745	1.6217	0.960	0.052
2	0.2458	1.6813	0.965	0.074
3	0.2766	1.4806	0.959	0.048
4	0.3145	2.0223	0.972	0.053
5	0.3149	2.0225	0.972	0.053
333.15 К				
1	0.2908	1.5689	0.961	0.050
2	0.2659	1.6415	0.964	0.050
3	0.2884	1.4242	0.957	0.047
4	0.3253	1.9237	0.971	0.052
5	0.3264	1.9255	0.971	0.052

сорбенте Discovery C<sub>18</sub> с помощью квадратичной функции при трех температурах колонки представлены в табл. 2.

Координаты  $\lg k - \lg x_m$  соответствуют уравнению модели Снайдера–Сочевинского, которая была предложена для описания жидкофазной адсорбции органических соединений из неполярных растворителей с небольшими добавками полярного компонента на полярной поверхности силикагеля [14]. Угловый коэффициент уравнения  $\lg k = m - n \lg x_m$  в рамках модели Снайдера–Сочевинского равен числу адсорбционных центров на поверхности силикагеля, участвующих в адсорбционном связывании одной молекулы адсорбата [14]. Этот коэффициент  $n$  отражает также число молекул преадсорбированного полярного компонента растворителя, вытесняемых с поверхности адсорбента при адсорбции одной молекулы адсорбата [14].

Ранее показано, что в координатах  $\lg k - \lg x_m$  линеаризуются и зависимости среда–свойство, полученные при адсорбции органических соединений из полярных сред на неполярных адсорбентах, в частности на силикагелях с привитыми октадецильными группами [14, 16]. Более того, установлено хорошее соответствие рассчитанных методами компьютерной химии величин отношения площади поверхности молекул различных 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов к площади поверхности молекулы MeCN значениям углового коэффициента  $n$ , экспериментально полученным при адсорбции этих гетероциклов из сред MeCN–H<sub>2</sub>O на силикагеле с привитыми октадецильными группами Диасфер-110-C<sub>18</sub> [14]. Одна молекула 1,3,4-оксадиазолов вытесняет при адсорбции на поверхности Диасфер-110-C<sub>18</sub> в среднем 2.5 молекулы MeCN, а одна молекула 1,2,4,5-тетразина – 3 молекулы MeCN [14].

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что при адсорбции одной молекулы исследованных 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов на модифицированном кремнеземе Luna C<sub>18</sub> вытесняется в объемный раствор в среднем около трех молекул преадсорбированного MeCN, вне зависимости от температуры, при которой происходит адсорбция. Если все же попытаться аппроксимировать зависимость  $\lg k$  от  $\lg x_m$  при адсорбции исследованных гетероциклов на кремнеземе Discovery C<sub>18</sub> в координатах уравнения модели Снайдера–Сочевинского и пренебречь нелинейностью соответствующих зависимостей среда–свойство в широком интервале составов растворителя MeCN–H<sub>2</sub>O, то выясняется, что адсорбция одной молекулы 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов на Discovery C<sub>18</sub> сопровождается десорбцией в среднем примерно двух молекул MeCN при всех температурах (табл. 1). Таким образом,

поверхность Luna C<sub>18</sub> обогащена молекулами преадсорбированного MeCN в большей степени по сравнению с поверхностью Discovery C<sub>18</sub>, что, возможно, свидетельствует о большей гидрофобности поверхности силикагеля Luna C<sub>18</sub>.

Одинаково хорошая аппроксимирующая способность уравнения модели Снайдера–Сочевинского концентрационной зависимости удерживания на колонке Luna C<sub>18</sub> во всем интервале составов растворителя MeCN–H<sub>2</sub>O объясняется тем, что за адсорбционное связывание молекул 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов на данном химически модифицированном силикагеле отвечают одни лишь дисперсионные взаимодействия адсорбат–адсорбент. По данным производителя колонки [24] адсорбент Luna C<sub>18</sub> характеризуется повышенной гидрофобностью, так как при его создании используют дополнительный неполярный эндкеппинг. В результате исходная поверхность кремнезема оказывается покрытой не только октадецильными радикалами, но и дополнительными группами, содержащими неполярные углеводородные радикалы. За счет этого хроматографические колонки с адсорбентом Luna C<sub>18</sub> подходят для разделения гидрофобных молекул и должны обладать высокой метиленовой селективностью.

Помимо этого, на колонке с Luna C<sub>18</sub> хорошо разделяются во всем интервале составов подвижной фазы MeCN–H<sub>2</sub>O 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол (1), 2-(тиенил-2)-5-циклогексил-1,3,4-оксадиазол (2), 2-(тиенил-2)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол (3) и 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразин (4) (рис. 2). Даже удерживание полностью неполярных 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразина (4) и 3,6-ди(тиенил-2)-1,2,4,5-тетразина (5) на колонке с Luna C<sub>18</sub> несколько различается во всем интервале составов подвижной фазы MeCN–H<sub>2</sub>O (рис. 2), в то время как на колонке с Discovery C<sub>18</sub> эти два 1,2,4,5-тетразина не разделяются, вне зависимости от состава растворителя MeCN–H<sub>2</sub>O (рис. 3).

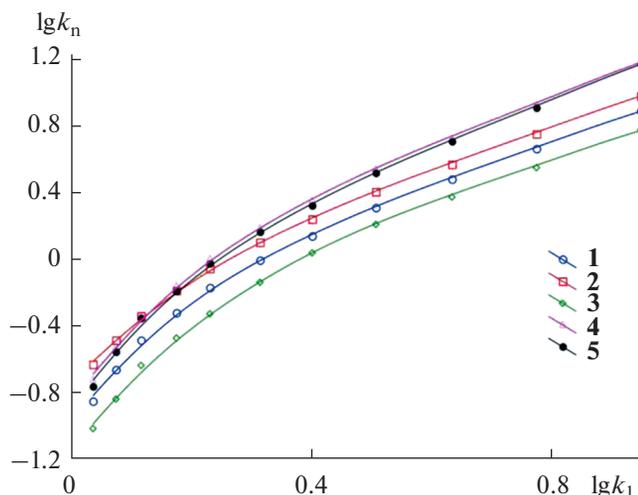
Искривление зависимостей среда–свойство при низких и высоких содержаниях MeCN в смешанном растворителе MeCN–H<sub>2</sub>O в случае адсорбции исследованных соединений на силикагеле Discovery C<sub>18</sub> и соответствующие отклонения величин lgk в сторону больших значений по сравнению с линейной зависимостью (рис. 3), по-видимому, обусловлены специфическими взаимодействиями молекул адсорбатов с полярными группами на поверхности Discovery C<sub>18</sub>. Такие межмолекулярные взаимодействия возможны, если допустить сохранение на поверхности Discovery C<sub>18</sub> остаточных силанольных групп, не задействованных при модифицировании октадецилхлорсиланом. Другая причина возникновения такого взаимодействия – присутствие на

**Таблица 2.** Коэффициенты уравнения  $\lg k = a(\lg x)^2 + b \lg x + c$ , аппроксимирующего концентрационные зависимости фактора удерживания исследованных гетероциклов на колонке с адсорбентом Discovery C<sub>18</sub>

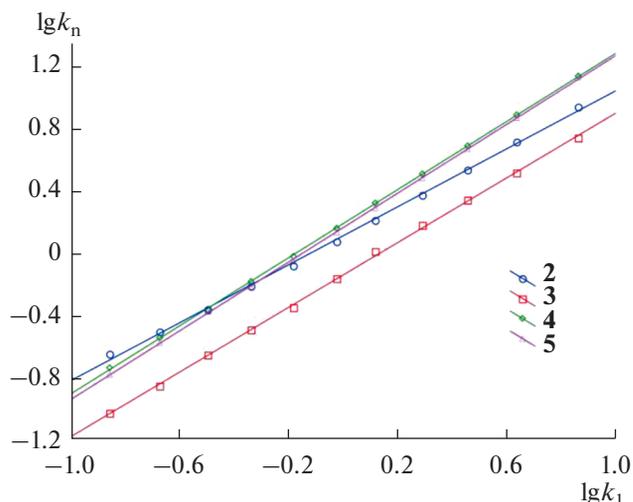
Адсорбат	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
313.15 К			
1	1.7758	0.0475	0.035
2	1.7275	0.1255	0.0651
3	1.6586	0.0074	0.0142
4	1.8591	0.4149	0.0061
5	1.847	0.4297	0.0019
323.15 К			
1	1.7155	0.0495	0.0091
2	1.6716	0.1494	0.0306
3	1.5908	0.0227	–0.0136
4	1.7749	0.3958	–0.021
5	1.7695	0.4009	–0.0224
333.15 К			
1	1.6528	0.0542	–0.0175
2	1.6517	0.1278	0.0072
3	1.5641	–0.0092	–0.0298
4	1.7211	0.3465	–0.0407
5	1.7142	0.3546	–0.043

поверхности силикагеля Discovery C<sub>18</sub> наряду с октадецильными радикалами других полярных групп, дополнительно привитых к его поверхности за счет полярного эндкеппинга. Действительно, по данным производителя колонки [25] химически модифицированный кремнезем Discovery C<sub>18</sub> обладает меньшей гидрофобностью, чем большинство аналогичных октадецилсиликагелей для обращенно-фазовой ВЭЖХ.

О проявлении специфических межмолекулярных взаимодействий адсорбат–адсорбент при адсорбции исследованных гетероциклов на силикагеле Discovery C<sub>18</sub> из сред MeCN–H<sub>2</sub>O с низким и высоким содержанием MeCN свидетельствует и характер зависимостей, представленных на рис. 4. Так, при большом содержании MeCN в подвижной фазе зависимости величин логарифма фактора удерживания 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов на колонке с Luna C<sub>18</sub>, измеренного при адсорбции из сред MeCN–H<sub>2</sub>O разного состава, от величины логарифма фактора удерживания 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола на колонке с Discovery C<sub>18</sub> искривляются по сравнению с линейной зависимостью в сторону меньших значений lgk для Luna C<sub>18</sub>, несмотря на большее содержание углерода на поверхности Luna C<sub>18</sub> по сравнению с Discovery C<sub>18</sub> [24, 25]. Данный факт, на наш



**Рис. 4.** Зависимости логарифма фактора удерживания исследованных соединений 1–5 на колонке Luna C<sub>18</sub> при 323.15 К из подвижных фаз MeCN–H<sub>2</sub>O разного состава от логарифма фактора удерживания 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола (1) на колонке Discovery C<sub>18</sub>.



**Рис. 5.** Зависимости логарифма фактора удерживания исследованных соединений (2–5) на колонке Luna C<sub>18</sub> при 323.15 К из подвижных фаз MeCN–H<sub>2</sub>O разного состава от логарифма фактора удерживания 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола (1).

взгляд, объясняется тем, что при жидкофазной адсорбции на силикагеле Luna C<sub>18</sub> энергетику связывания молекул с поверхностью определяют преимущественно дисперсионные взаимодействия адсорбат–адсорбент, в то время как при адсорбции на Discovery C<sub>18</sub> при малых и больших концентрациях MeCN в подвижной фазе дополнительный вклад в удерживание вносят специфические межмолекулярные взаимодействия адсорбат–адсорбент, возникающие за счет полярного эндкеппинга, либо остаточных силанольных групп.

Несмотря на то, что не существует линейных корреляций между логарифмами фактора удерживания исследованных соединений, измеренного на разных химически модифицированных кремнеземах Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub>, при адсорбции 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов на одной и той же неподвижной фазе из жидких сред MeCN–H<sub>2</sub>O разного состава наблюдаются линейные корреляции между величинами  $\lg k$  для гетероциклов 2–5 и величинами  $\lg k$  2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола (рис. 5).

В табл. 3 приведены результаты статистической обработки линейных корреляционных уравнений, связывающих удерживание исследованных гетероциклических соединений 2–5 на силикагелях Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub> при трех значениях температуры с удерживанием 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола на этих же силикагелях из сред MeCN–H<sub>2</sub>O разного состава. Близкие к единице значения углового коэффициента  $q$  этих корреляционных уравнений для случая адсорб-

ции как полярных 1,3,4-оксадиазолов, так и неполярных 1,2,4,5-тетразинов [13] на колонке Luna C<sub>18</sub> свидетельствуют в пользу сходства механизмов адсорбции различных гетероциклов на этом силикагеле из растворов MeCN–H<sub>2</sub>O разного состава, в основе которых лежат дисперсионные взаимодействия адсорбат–адсорбент, независимо от температуры колонки. Различие в удерживании гетероциклов определяется свободным членом  $p$  корреляционного уравнения (табл. 3).

Как следует из данных табл. 3, в случае адсорбции полярных 1,3,4-оксадиазолов на силикагеле Discovery C<sub>18</sub> значения углового коэффициента  $q$  также практически равны единице при всех значениях температуры колонки. В то же время для неполярных 1,2,4,5-тетразинов величина  $q$  достигает значений, близких к 1.2. Это отражает различия в механизмах удерживания на Discovery C<sub>18</sub> неполярных 1,2,4,5-тетразинов и полярного 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола. Они вызваны, вероятно, присутствием на поверхности данного силикагеля полярных групп из-за полярного эндкеппинга или сохранения остаточных силанольных групп. В целом при этом, судя по величинам коэффициента детерминации  $r^2$  и стандартной ошибки  $s^2$  соответствующих корреляционных зависимостей (табл. 3), зная удерживание 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола из подвижной фазы MeCN–H<sub>2</sub>O любого состава, можно предсказать удерживание любого другого из исследованных гетероциклов при таком же составе подвижной фазы на колонках Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub>.

**Таблица 3.** Коэффициенты корреляционного уравнения  $\lg k_n = p + q \lg k_1$ , связывающего удерживание исследованных соединений из сред MeCN–H<sub>2</sub>O разного состава на колонках Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub> с удерживанием 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола

Адсорбат	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i> <sup>2</sup>	<i>s</i> <sup>2</sup>
Адсорбент Luna C <sub>18</sub>				
313.15 К				
2	0.1113	0.9507	1.000	0.002
3	–0.1348	1.045	0.999	0.006
4	0.1875	1.1497	0.999	0.006
5	0.1699	1.159	0.999	0.006
323.15 К				
2	0.121	0.9341	0.999	0.006
3	–0.1317	1.0427	0.999	0.005
4	0.1996	1.0974	1.000	0.002
5	0.174	1.1086	1.000	0.002
333.15 К				
2	0.1225	0.9339	0.998	0.007
3	–0.147	1.0999	0.994	0.016
4	0.1896	1.089	0.999	0.006
5	0.166	1.0817	0.999	0.005
Адсорбент Discovery C <sub>18</sub>				
313.15 К				
2	0.0443	1.0182	1.000	0.002
3	–0.0246	0.9128	1.000	0.001
4	0.0301	1.2561	0.999	0.008
5	0.0287	1.258	0.999	0.009
323.15 К				
2	0.0399	1.0343	1.000	0.002
3	–0.0262	0.9135	1.000	0.001
4	0.0316	1.2386	0.999	0.008
5	0.0313	1.2385	0.999	0.008
333.15 К				
2	0.0391	1.0444	1.000	0.002
3	–0.025	0.9092	1.000	0.001
4	0.0342	1.2188	0.999	0.006
5	0.0335	1.2197	0.999	0.006

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сравнительный анализ жидкофазной адсорбции исследованных ароматических гетероциклов на химически модифицированных силикагелях Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub> из сред MeCN–H<sub>2</sub>O различного состава позволил выявить ряд особенностей, отличающих меха-

низмы связывания молекул исследованных соединений с поверхностями этих октадецилсиликагелей.

Оказалось, что при температуре от 313.15 до 333.15 К зависимости логарифма фактора удерживания от логарифма мольной доли MeCN в подвижной фазе являются строго линейными во всем интервале составов только при адсорбции на силикагеле Luna C<sub>18</sub>, характеризующемся повышенной гидрофобностью за счет наличия неполярного эндкеппинга. При адсорбции исследованных гетероциклов на силикагеле Discovery C<sub>18</sub> концентрационные зависимости удерживания описываются квадратичной функцией и характеризуются завышенными по сравнению с линейной зависимостью величинами удерживания при низких и больших концентрациях MeCN в подвижной фазе из-за меньшей гидрофобности данного силикагеля, вызванной полярным эндкеппингом.

Анализ зависимостей удерживания исследованных веществ от состава подвижной фазы MeCN–H<sub>2</sub>O в рамках модели Снайдера–Сочевинского показал, что при всех значениях температуры одна молекула 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов при адсорбции на Luna C<sub>18</sub> в среднем вытесняет с поверхности адсорбента 3 молекулы преадсорбированного MeCN и 2 его молекулы – при адсорбции на Discovery C<sub>18</sub>. Это отражает большую степень обогащения поверхностного слоя более гидрофобного за счет неполярного эндкеппинга силикагеля Luna C<sub>18</sub> молекулами MeCN по сравнению с менее гидрофобным за счет полярного эндкеппинга силикагелем Discovery C<sub>18</sub>.

Предложены линейные корреляционные уравнения, позволяющие рассчитывать удерживание 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов на модифицированных кремнеземах Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub> из подвижных фаз MeCN–H<sub>2</sub>O произвольного состава при разной температуре хроматографической колонки. Полученные данные позволяют прогнозировать и оптимизировать результаты разделения сложных смесей многофункциональных гетероциклических соединений методами обращенно-фазовой ВЭЖХ.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят доцента кафедры органической химии Самарского государственного технического университета А.В. Юдашкина за возможность использования синтезированных им гетероциклов 1–5, а Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное оборудование для выполнения эксперимента.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН.

Б.Р. Сайфутдинов благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 17-03-01308-а), Совет по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (проект № МК-5757.2018.3) и Министерство науки и высшего образования РФ (проект № 4.7150.2017/8.9) за частичную финансовую поддержку проводимых исследований.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Žuvela P., Skoczylas M., Liu J.J., Bączek T., Kalisz R., Wong M.W., Buszewski B.* // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. P. 3674.
2. *Sandron S., Rojas A., Wilson R., Davies N.W., Haddad P.R., Shellie R.A., Nesterenko P.N., Kelleher B.P., Paull B.* // *Environ. Sci.: Process. Impacts.* 2015. V. 17. P. 1531.
3. *Janas P., Bocian S., Jandera P., Kowalkowski T., Buszewski B.* // *J. Chromatogr. A.* 2015. V. 1429. P. 198.
4. *Taraba L., Křížek T., Kozlik P., Hodek O., Coufal P.* // *J. Sep. Sci.* 2018. V. 41. P. 2886.
5. *Дейнека В.И., Кульченко Я.Ю., Дейнека Л.А.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. С. 459.
6. *Wiczling P., Kubik L., Kalisz R.* // *Anal. Chem.* 2015. V. 87. P. 7241.
7. *Sancho M.I., Blanco S.E., Castro E.A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. P. 4768.
8. *Rehl B., Li Z., Gibbs J.M.* // *Langmuir.* 2018. V. 34. P. 4445.
9. *Некрасова Н.А., Курбатова С.В.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. С. 59.
10. *Rybka J., Höltzel A., Steinhoff A., Tallarek U.* // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 3672.
11. *Petrović S.M., Lomić S.M.* // *Chromatographia.* 1989. V. 27. P. 378.
12. *Lee C.S., Cheong W.J.* // *J. Chromatogr. A.* 1999. V. 848. P. 9.
13. *Курбатова С.В., Сайфутдинов Б.Р., Ларионов О.Г., Мешковская В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. С. 557.
14. *Курбатова С.В., Сайфутдинов Б.Р.* // *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. С. 1377.
15. *Сайфутдинов Б.Р., Курбатова С.В., Емельянова Н.С.* // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84. С. 760.
16. *Шафигулин Р.В., Мякишев А.А., Ильина Е.А., Ильин М.М., Даванков В.А., Буланова А.В.* // *Журн. физ. химии.* 2011. Т. 85. С. 1322.
17. *Сайфутдинов Б.Р.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 12. С. 2609.
18. *Полунин К.Е., Полунина И.А., Ролдугин В.И.* // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. С. 348.
19. *Nekrasova N.A., Kurbatova S.V.* // *J. Chromatogr. A.* 2017. V. 1492. P. 55.
20. *Карасева И.Н., Карасев М.О., Нечаева О.Н., Курбатова С.В.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. С. 128.
21. *Visky D., Neyden Y.V., Iványi T., Baten P., Beer J.D., Kovács Z., Noszál B., Dehouck P., Roets E., Massart D.L., Hoogmartens J.* // *J. Chromatogr. A.* 2003. V. 1012. P. 11.
22. *Caiali E., David V., Aboul-Enein H.Y., Moldoveanu S.C.* // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1435. P. 85.
23. *Caiali E., Moldoveanu S.C., David V.* // *Rev. Roum. Chim.* 2017. V. 62. P. 629.
24. <https://www.phenomenex.com/Products/HPLCDetail/luna#>.
25. <http://www.supelco.com.tw/B-1%2013-66.pdf>.