



УДК 543.544

Влияние строения производных адамантана на их удерживание в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии

Тырина Е.В., Долгаева А.Г., Курбатова С.В., Финкельштейн Е.Е.

Самарский государственный аэрокосмический университет имени ак. С.П. Королева (национальный исследовательский университет), Самара

Поступила в редакцию 18.01.2016 г.

Изучены закономерности хроматографического поведения некоторых производных адамантана в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Экспериментально определены значения характеристик удерживания этих соединений на пористом графитированном углероде, сверхшитом полистироле, октадецилсиликагеле. В качестве элюента при хроматографировании на данных сорбентах использована смесь ацетонитрил – вода в объемном соотношении 7:3. Исследованы корреляции между строением, физико-химическими параметрами молекул сорбатов и их удерживанием.

Ключевые слова: Производные адамантана, высокоэффективная жидкостная хроматография, пористый графитированный углерод, сверхшитый полистирол, октадецилсиликагель.

Effect of the adamantane derivatives structure for its retention under condition of reversed-phase high performance liquid chromatography

Tyrina E.V., Dolgaeva A.G., Kurbatova S.V., Finkelstein E.E.

Samara State Aerospace University, Samara

The problem of establishing the relationship between the compounds structure and its properties (QSPR) is one of the most topical in modern materials science during many years. One aspect of this problem is to establish the relation "structure - chromatographic retention", the most studied for gas chromatography. The establishment of such relations for liquid chromatography is complicated by the absence of at least developed a molecular-statistical theory of adsorption even from dilute solutions and quantitative theory of water-organic solutions in general. Interesting studies objects with respect to this issue are adamantane derivatives with important properties from a practical point of view. So the purpose of our work was to study the effect of some adamantane derivatives structure on their chromatographic retention under condition of reverse phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC). Chromatographic investigation was carried out with a UV spectrophotometric detector ProStar at a wavelength of 254 nm at room temperature on a silica gel sorbents, graphitized carbon - hypercarb and hypercrosslinked polystyrene. As the eluent a mixture of acetonitrile - water in isocratic condition was used. As objects of study were chosen heterocyclic and phenyl adamantane derivatives. It was observed that the major role in the physical and chemical characteristics changing, including chromatographic retention of adamantane derivatives play nature of a substituent which affects, in addition, the molecules stereochemistry. Nearly plane structure of the phenyl derivatives facilitate the better contact with the surface of adsorbents, especially carbon. For non-planar heteroaromatic compounds the relative positions of the imidazole fragment and adamantyl is important for its the interacting with polar components of the eluent. The presence of an imidazole moiety linked to a carbonyl group through adamantyl or through a methylene unit, and significantly reduces the lipophilicity increases

dipole moment of the corresponding derivatives, thus enhancing their interaction with the components of the mobile phase.

It was found that the addition of the methylene bridge between the adamantyl and carbonyl leads to a substantial increase in retention (up to 80%) compared with their structural analogues with comparable values of the polarizability, lipophilicity and molecular volume - the parameters responsible for dispersion interactions. The probable cause greater retention can increase the contact area of the molecules of adamantane derivatives containing methylene unit, the surface of the sorbent. Introduction methyl into heteroaromatic moiety changes the physical and chemical parameters of the molecules corresponding adamantane derivatives and, ultimately, its chromatographic retention (these changes are incomparably large compared to the size of the radical CH_3).

Replacing the OH group on the phenyl CH_3 in adamantane derivatives significantly increases retention in a RP-HPLC method for the attenuation of the interaction with the polar eluent as hydroxy adamantane chromatographic behavior is determined by interaction with competing non-polar sorbent, and the possibility of hydrogen bonding between hydroxyl groups of analytes and the mobile components phase. Very important contribution to the retention makes phenyl radical. In general, according to the data obtained, the retention of the investigated adamantane derivatives varies symbatically to physico-chemical parameters responsible for the intermolecular interactions in the RP-HPLC. The main contribution to the retention of making dispersion interactions, but the specific features of used carbon and polymer sorbents reflect on sorption characteristics of adamantane derivatives so much. Thus, in particular, porous graphitized carbon is characterized by substantial retention of polar compounds (called polar effect retention) due to the interaction of analyte molecules with free electron pair or an aromatic system, and the free electrons ("electron conductivity") of hypercarb. It is assumed, moreover, that the plane sorbate molecules capable of approaching the hypercarb surface on smaller distances, which increases the interaction and increases retention. Nonplan molecules are retained on its surface, thus, to a lesser extent. The peculiarities of sorption hypercrosslinked polystyrene include a significant additional π -interactions contribution in retention which is most pronounced for sorbates with electron excess or electron deficit plan aromatic moieties, multiple bonds, vacant d-orbitals or lone pairs of electrons. Retention features of heterocyclic and phenyl adamantane derivatives under RP HPLC generally vary symbatically with physico-chemical parameters of molecules.

Despite the fact that the main contribution to the chromatographic retention of adamantane derivatives under RP HPLC making non-polar adamantyl fragment substituents change sorption characteristics of the relevant analytes at a value determined by the nature of the substituent and the nature of the sorbent. Graphitized carbon and hypercrosslinked polystyrene are very sensitive to the stereochemistry of the adamantane derivatives and the presence of substituents capable to interact with such sorbents due to specific interactions that are additional to the dispersion, which generally defined retention under RP HPLC.

Keywords: adamantane derivatives, high performance liquid chromatography, porous graphitized carbon, hypercrosslinked polystyrene, octadecyl silica gel.

Введение

Проблема установления взаимосвязи между структурой соединений и проявляемыми ими свойствами (KCCC, QSPR) в течение многих лет является одной из наиболее актуальных в современном материаловедении. Различные аспекты этой проблемы, отразившиеся в существовании направлений количественные соотношения «структура - активность» (KCCA, QSAR) и «структура - удерживание» (KCCY, QSRR), свидетельствуют о ее многогранности и разнообразии возможных путей решения [1, 2]. Соотношения «структура - хроматографическое удерживание», как известно, базируются на взаимосвязи между хроматографическими параметрами и дескрипторами, характеризующими строение молекул аналита. Предполагается, что использование таких соотношений позволяет оценить механизм разделения в хроматографии, выбрать наиболее информативные структурные дескрипторы аналита, определить комплекс физико-химических свойств хроматографической системы в целом (включая подвижную и неподвижную фазы и сорбаты) и на основе полученных данных осуществить прогнозирование удерживания [3, 4].

Возможности установления взаимосвязи между хроматографическим удерживанием веществ и их строением в условиях газовой хроматографии

достаточно подробно описаны еще в трудах А.В. Киселева с позиций молекулярно-статистической теории адсорбции [5]. Решение этой проблемы для жидкостной хроматографии осложнено как минимум отсутствием разработанной молекулярно-статистической теории адсорбции даже из разбавленных растворов и количественной теории водно-органических растворов в целом. Тем не менее, накопленный фактический материал по удерживанию сорбатов различной химической природы из водно-органических элюентов позволяет решать хроматоскопические задачи и в жидкостной хроматографии.

Интересными объектами исследования применительно к данной проблеме являются производные адамантана, проявляющие важные с практической точки зрения свойства. К настоящему времени известно свыше 20 000 структур, отвечающих так называемому диамондоидному типу – производные адамантана, диамантана, триамантана ($C_{18}H_{24}$) и даже тетрамантана ($C_{22}H_{28}$); в природе встречаются пентамантаны ($C_{26}H_{32}$) и гексамантаны ($C_{30}H_{36}$), свойства которых пока сравнительно мало изучены [6-8]. Диамондоиды относят к категории органических наноструктур, поэтому особую популярность производные адамантана приобретают в связи с развитием нанотехнологий. Список их применения весьма широк – от противовирусных лекарственных препаратов до создания нанороботов и молекулярных машин. Перспективной областью применения производных адамантана является также получение полимерных материалов, характеризующихся высокой термостойкостью, устойчивостью к агрессивным средам, большой твердостью [6, 8]. В то же время, несмотря на большой интерес, проявляемый исследователями к производным адамантана, проблема установления взаимосвязи между строением и физико-химическими свойствами этих соединений остается до конца нерешенной.

Известны, в частности, некоторые особенности проявляемых производными адамантана свойств, обусловленные распределением валентной электронной плотности внутри адамантанового каркаса. Авторами [9] показано, что несмотря на наиболее значительную электронную плотность вдоль ребер каркаса, обуславливающую образование σ -связей, локализованных между соседними атомами углерода в незаряженных молекулах каркасных углеводородов, значительная электронная плотность сосредоточена также внутри полости производных адамантана, чем объясняется эффект передачи индукционного влияния заместителей в адамантановой системе, осуществляемого «по полю». Поглощение электронной плотности адамантильным ядром, связанное с перекрыванием «тыльных» сторон орбиталей узловых атомов углерода производных адамантана, известное как «эффект клетки» (cell effect), проявляется лишь при наличии заместителей в узловых положениях адамантанового ядра. Наличие такого эффекта обуславливает, в частности, и особенности хроматографического поведения производных адамантана, хорошо описанные для условий газовой хроматографии [6, 7]. В жидкостной хроматографии влияние этого эффекта на хроматографическое удерживание таких соединений исследовано в меньшей степени [10, 11].

В связи с вышеизложенным целью нашей работы явилось исследование влияния строения некоторых производных адамантана на их хроматографическое удерживание в условиях обращеннофазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ).

Эксперимент

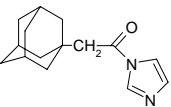
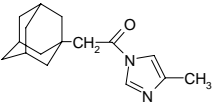
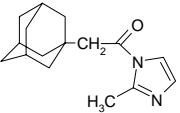
Хроматографическое исследование проводили на жидкостном хроматографе «Varian ProStar» с УФ-спектрофотометрическим детектором ProStar при длине волны 254 нм при комнатной температуре. В качестве сорбентов использовали октадецилированный силикагель фирмы Waters (размеры колонки 150x4 мм, размер частиц сорбента 6 мкм), пористый графитированный углерод – гиперкарб (размеры колонки 50x3 мм, размер зерен сорбента 5 мкм), сверхсшитый полистирол (размеры колонки 150x4,6 мм, размер зерен сорбента 6 мкм). Сорбент на основе сверхсшитого полистирола синтезирован и упакован в колонки в лаборатории ИНЭОС РАН под руководством профессора В.А. Даванкова. В качестве элюента при хроматографировании на выбранных сорбентах использована смесь ацетонитрил – вода при объемном соотношении 7:3 и скорости элюента 500 мкл/мин. Элюирование осуществляли в изократическом режиме. Для приготовления подвижных фаз использовали тридистиллированную воду и ацетонитрил марки HPLC-gradient grade (Panreac, Испания); дегазирование осуществляли воздействием на приготовленные водно-ацетонитрильные смеси ультразвука с помощью установки марки УЗДН-2Т. Регистрацию хроматограмм и их обработку выполняли с помощью программы хроматографического анализа Galaxie.

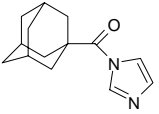
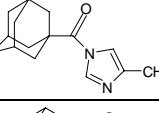
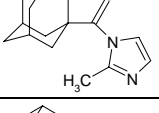
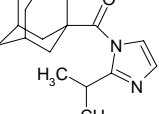
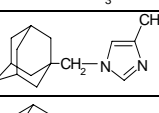
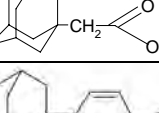
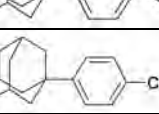
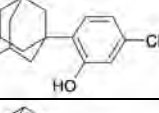
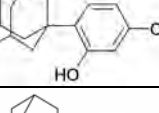
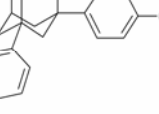
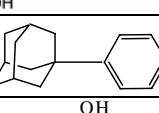
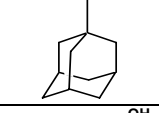
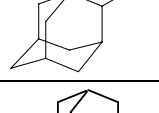
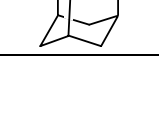

Пробу сорбата готовили растворением кристаллического вещества в соответствующей подвижной фазе. Объем вводимой пробы 20 мкл. Удерживание исследованных соединений характеризовали величиной фактора удерживания (k), рассчитанного по формуле [12]:

$$k = \frac{t'_R}{t_M} = \frac{(t_R - t_M)}{t_M},$$

где t_R – время удерживания исследуемого вещества, t_M – время удерживания несорбирующегося компонента. В качестве несорбирующегося вещества использовали нитрит натрия. Величины дипольного момента (μ), поляризуемости (α), мольного объема (V) и площади поверхности (S) рассчитывали с помощью программы Spartan 10 версии 1.1.0 методом функционала плотности. Липофильность (коэффициент распределения в системе *n*-октанол – вода, $\log P$) исследованных соединений рассчитана с помощью программы ACDLabs'12 free. Полученные характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исследованных соединений

№	Вещество	μ , D	α , Å ³	log P	V, Å ³	S _a , Å ²	Фактор удерживания k (элюент ацетонитрил – вода 7:3)		
							ОДС	ПГУ	ССПС
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		3.49	27.38	1.01	720.0	299.9	5.87	2.35	2.50
2		3.21	29.22	1.04	775.9	337.2	5.12	3.90	4.58
3		2.70	29.22	1.21	761.0	327.5	4.00	1.34	1.84

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4		3.23	25.55	1.08	676.5	276.0	1.11	0.39	1.68
5		2.92	27.38	1.11	732.4	320.6	1.09	0.42	3.22
6		3.69	27.38	1.28	713.6	300.3	1.28	2.31	2.86
7		4.04	31.05	2.47	820.1	355.0	0.99	1.19	5.34
8		4.25	27.30	1.69	731.7	323.0	1.05	1.10	2.88
9		2.00	19.36	2.36	552.5	259.2	2.63	0.93	2.37
10		1.21	27.10	4.06	701.9	293.1	3.75	4.28	-
11		0.03	28.30	4.81	730.8	321.4	9.73	9.99	-
12		1.66	28.93	4.53	740.9	315.1	5.83	7.13	-
13		1.73	27.74	3.77	715.8	289.2	1.94	3.41	18.15
14		1.93	37.40	5.42	918.4	396.6	1.62	31.68	34.01
15		0.29	26,46	4,34	679.8	272.5	6,03	-	-
16		1.66	17.44	2.16	156.7	213.9	0.52	1.19	-
17		1.59	17.58	2.18	156.8	199.9	1.19	1.22	-
18		0.0	16.53	4.22	148.1	199.0	3.02	1.47	-

Обсуждение результатов

Квантово-химическими расчетами с использованием метода Хартри-Фока авторами [9] показано, что значительная электронная плотность в полостях молекул производных адамантана дает основание говорить о квазивалентных взаимодействиях между несоседними атомами углерода и предвидеть возможность целенаправленного изменения физико-химических свойств этих соединений посредством замещения атома Н или групп СН адамантанового каркаса соответствующими заместителями, изменяющими электронную заселенность его атомов. Другими словами, определяющую роль в изменении характеристик производных адамантана играет природа заместителя. Очевидно, что хроматографические характеристики этих соединений, определяемые конкурентными взаимодействиями сорбатов с поверхностью сорбента и объемным раствором подвижной фазы, также будут существенно зависеть от распределения электронной плотности в молекуле или, иными словами, от природы заместителя в адамантановом фрагменте. При этом предполагается, что за дисперсионные взаимодействия с сорбентом в условиях ОФ ВЭЖХ ответственен неполярный адамантановый фрагмент, наличие функциональных групп или заместителей, специфически взаимодействующих с элюентом, уменьшает энергию сорбции.

Выбранные нами для исследования анализы могут быть условно подразделены на 2 группы аналогов - гетероциклические (вещества 1-8, нумерация в соответствии с таблицей 1) и фенилпроизводные (10-15) адамантана. При этом среди фенилпроизводных можно выделить вещества, содержащие гидроксигруппу (10, 12-14), и вещества, не имеющие функциональных заместителей (11, 15). Для сравнения нами рассмотрено также хроматографическое поведение незамещенного адамантана и 1- и 2-гидроксиадамантанов (вещества 16-18).

Влияние природы заместителя на физико-химические характеристики исследованных соединений иллюстрируют данные, представленные в таблице 1, из которой следует, что наиболее существенно при этом изменяются величины липофильности и дипольного момента. Так, в частности, значения $\log P$ в ряду исследованных соединений максимальны у незамещенного адамантана и фениладамантанов (даже при наличии в молекулах гидроксильных групп) и минимальны у гетероциклических производных.

Присутствие имидазольного фрагмента, связанного с адамантилом через карбонильную группу либо через метиленовое звено, существенно уменьшает липофильность и увеличивает значения дипольного момента соответствующих производных (вещества 1-8), усиливая таким образом их взаимодействие с компонентами подвижной фазы. Поляризуемость исследованных производных адамантана изменяется в менее широких пределах и определяется преимущественно лабильностью ароматических и гетероароматических заместителей, поскольку сам адамантан, являясь насыщенным трициклическим углеводородом, малополяризуем. Представленные на рис. 1 оптимизированные структурные модели гетероароматического и фенильного производных адамантана (вещества 5 и 11) иллюстрируют, кроме того, влияние природы заместителя на стереохимию молекул и, следовательно, на их сорбционные характеристики. Близкая к плоской структура фенилпроизводных способствует их лучшему контакту с поверхностью сорбентов, особенно углеродных. Для неплоских гетероароматических соединений важным оказывается относительное расположение адамантила и имидазольного фрагмента, взаимодействующего с полярными компонентами элюента.

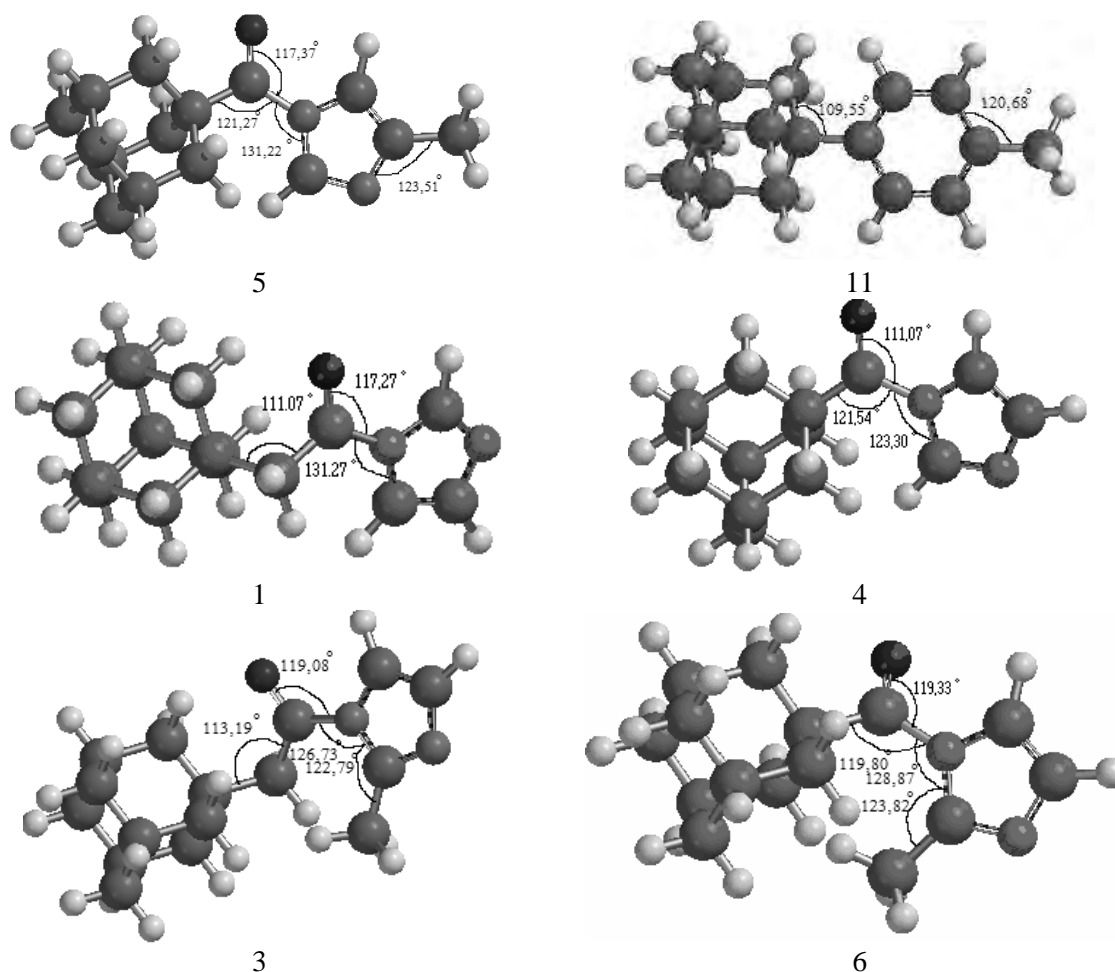


Рис. 1. Оптимизированные структуры веществ 5 и 11; 1 и 4; 3 и 6.
(Нумерация здесь и далее в соответствии с табл. 1)

Различия в сорбционных характеристиках производных адамантана, содержащих заместители, непосредственно связанные с адамантильным фрагментом и отделенные от него метиленовым звеном, проиллюстрированы в работах [10, 13], в которых показано, что производные с метиленовым звеном, как правило, удерживаются на сорбентах различной природы значительно дольше аналогичных соединений, не содержащих метилен между адамантилом и функциональной группой или заместителем. Авторами высказано предположение о возможной роли эффекта клетки в удерживании подобных соединений, поскольку незначительные размеры и неполярность метиленового звена не могут оказать существенного влияния на изменение удерживания.

Аналогичные закономерности получены нами для гетероциклических производных адамантана. Как следует из таблицы 1, введение метиленового звена между адамантилом и карбонилем у веществ 1, 2, 3 приводит к существенному возрастанию удерживания (почти на 80%) по сравнению с их структурными аналогами 4-6. При этом значения поляризуемости, липофильности и объема молекул - параметров, ответственных за дисперсионные взаимодействия, оказываются вполне сопоставимыми (разница составляет не более 8%) для соответствующих пар веществ (1 и 4; 2 и 5; 3 и 6). Вероятной причиной большего удерживания может быть возрастание площади контакта молекул производных адамантана, содержащих метиленовое звено, с поверхностью сорбента, что

иллюстрируют соответствующие значения S_a (таблица 1) и приведенные на рис. 1 оптимизированные структуры молекул веществ 1 и 4.

Исключение при этом составляет вещество 6, для которого удерживание на пористом графитированном углероде (ПГУ) и сверхсшитом полистироле (ССПС) оказывается несколько большим по сравнению с метиленсодержащим аналогом 3, что, вероятно, также связано со стереохимией этого соединения. (Отметим попутно, что некоторые несоответствия в полученных нами характеристиках удерживания гетероциклических производных адамантана на ССПС и данных авторов [11], обусловлены различиями в структуре использованных сорбентов – сульфированного и немодифицированного ССПС).

Введение метила в гетероароматический фрагмент изменяет физико-химические параметры молекул соответствующих производных адамантана и, в конечном итоге, их хроматографическое удерживание (причем эти изменения оказываются несопоставимо большими по сравнению с размерами радикала $-\text{CH}_3$). При переходе от вещества 1 к веществу 2 несколько уменьшается удерживание на октадецилсиликагеле (ОДС), но увеличивается на ПГУ и ССПС, вероятно, в связи с большей площадью поверхности молекулы 2, обеспечивающей лучший контакт сорбата с плоскими поверхностями этих сорбентов. К аналогичным изменениям физико-химических характеристик молекул приводит появление метила в молекуле фенилпроизводного 11, характеристики которого также возрастают несопоставимо с размерами введенного в молекулу радикала и оказываются значительно большими по сравнению с фениладамантаном (вещество 15).

Замена группы $-\text{OH}$ на $-\text{CH}_3$ в фенилпроизводных адамантана 10 и 11 существенно увеличивает удерживание в условиях ОФ ВЭЖХ за счет ослабления взаимодействия с полярным элюентом, поскольку хроматографическое поведение гидроксипроизводных адамантана определяется их конкурирующим взаимодействием с неполярным сорбентом и возможностью образования водородной связи между гидроксильными группами аналитов и компонентами подвижной фазы. При этом весьма существенный вклад в удерживание вносит присутствующий в молекуле фенильный радикал, что следует из сравнения факторов удерживания этих соединений с удерживанием адамантанолов (вещества 16 и 17). В целом же, как следует из полученных данных, удерживание исследованных производных адамантана изменяется симбатно физико-химическим параметрам, ответственным за межмолекулярные взаимодействия в ОФ ВЭЖХ.

Из полученных данных следует, что введение ароматических и гетероароматических заместителей примерно в одинаковой степени увеличивает объем и площадь поверхности производных адамантана – характеристики, определяющие склонность к дисперсионным взаимодействиям с сорбентом. Однако, изменение фактора удерживания при этом не всегда симбатно изменению объемных параметров молекул сорбата, поскольку, несмотря на основной вклад дисперсионных взаимодействий в удерживание использованными в нашей работе сорбентами, существенное влияние на сорбционные характеристики производных адамантана оказывают и межмолекулярные взаимодействия (ММВ), обусловленные специфическими особенностями углеродных и полимерных сорбентов. Так, в частности, к особенностям сорбции сверхсшитым полистиролом относят заметный дополнительный вклад π -взаимодействий в удерживание, в наибольшей степени проявляющийся для сорбатов с электронодефицитными или электроноизбыточными плоскими ароматическими фрагментами, кратными связями, вакантными d-орбиталями или неподеленными парами электронов [17]. Это обстоятельство приводит к существенному возрастанию удерживания на ССПС фенилпроизводных

адамантиана по сравнению с азотсодержащими анализатами, наличие в которых гетероатомов способствует их взаимодействию с полярными компонентами элюента.

Для пористого графитированного углерода характерно значительное удерживание полярных соединений (так называемый эффект полярного удерживания), обусловленное взаимодействием молекул анализата, имеющих свободную электронную пару или ароматическую систему, и свободными электронами («электронами проводимости») ПГУ [16]. Предполагается, кроме того, что плоские молекулы сорбатов способны подходить к поверхности ПГУ на меньшие расстояния, что усиливает взаимодействия и увеличивает удерживание. Неплоские молекулы на его поверхности удерживаются, таким образом, в меньшей степени.

Различия в механизмах сорбции октадецилсиликагелем и ПГУ иллюстрирует рис. 2, на котором представлена корреляция между значениями фактора удерживания производных адамантана на этих сорбентах (как известно, строгая линейная зависимость между факторами удерживания сорбатов на двух различных сорбентах свидетельствует о близости механизмов удерживания на этих сорбентах, а ее отсутствие является результатом различия этих механизмов [12]).

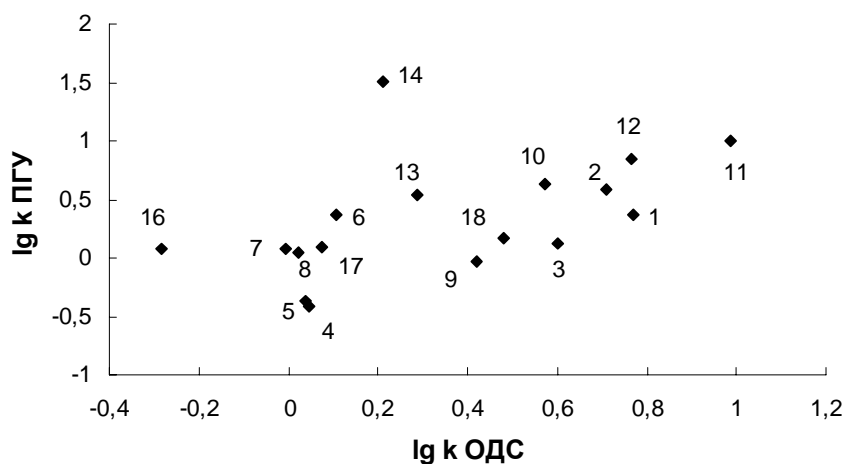


Рис. 2. Корреляция между значениями фактора удерживания исследованных сорбатов на ПГУ и ОДС (ПФ ацетонитрил – вода 7:3)

Величина дипольного момента может влиять на удерживание в условиях ОФ ВЭЖХ различным образом – либо ослабляя удерживание за счет взаимодействия анализатов с полярными компонентами подвижной фазы при удерживании на ОДС, либо усиливая его за счет эффекта полярного удерживания на ПГУ. Из представленных на рис. 3 графиков следует практическое отсутствие корреляции между удерживанием на ОДС и величиной дипольного момента анализатов, поскольку сорбция в данном случае определяется преимущественно дисперсионными силами, а с элюентом сорбаты взаимодействуют за счет различных типов ММВ в зависимости от природы заместителя. На графике зависимости удерживания на ПГУ от дипольного момента сорбатов, несмотря на отсутствие строгой корреляции, можно выделить 2 группы точек, соответствующих гетероциклическим производным (1-8), взаимодействующим с сорбентом преимущественно за счет эффекта полярного удерживания, дополнительного к дисперсионному, и фенил- и гидроксипроизводным (10-17) адамантана, взаимодействие с сорбентом у которых осуществляется за счет дисперсионных ММВ.

При общей симбатности в изменении фактора удерживания и поляризуемости (или объема) молекул строгая корреляция между этими параметрами отсутствует, что, вероятно, является результатом взаимодействия аналитов с компонентами элюента.

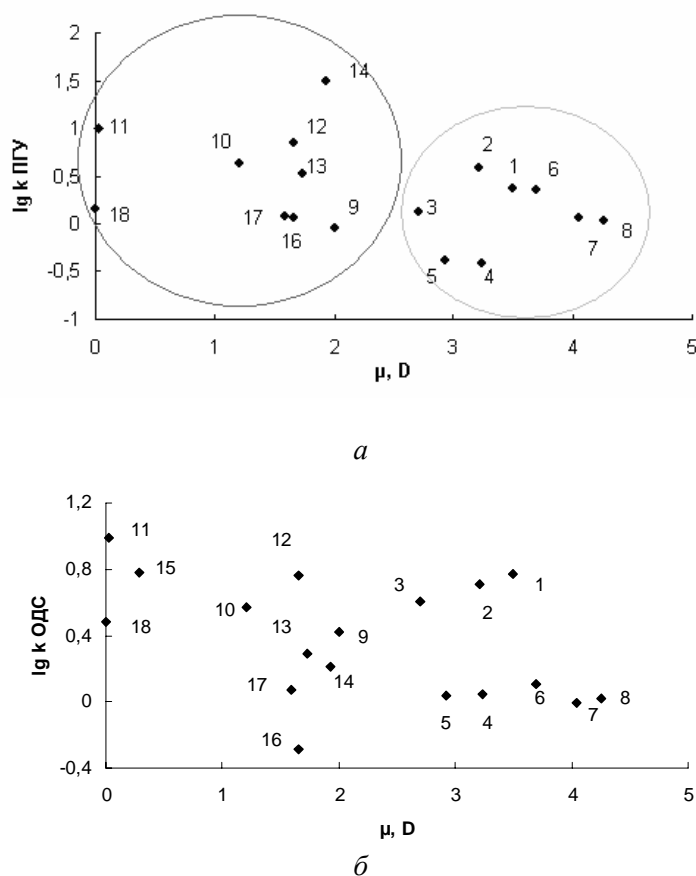


Рис. 3. Зависимость фактора удерживания производных адамантана от дипольного момента (сорбенты *а* - ПГУ, выделены области для фениладамантанов и имидазолиладамантанов, *б* - ОДС; элюент ацетонитрил-вода 7:3)

Таким образом, роль заместителей в исследованных нами производных адамантана оказывается весьма существенной в связи с практическим отсутствием внутримолекулярных взаимодействий. В целом, несмотря на то, что основной вклад в хроматографическое удерживание этих соединений вносит неполярный адамантовый фрагмент, заместители изменяют сорбционные характеристики соответствующих аналитов на величину, определяемую природой этого заместителя и природой сорбента. Кроме того, ССПС и ПГУ весьма чувствительны к стереохимии производных адамантана и присутствию заместителей, способных взаимодействовать с этими сорбентами за счет проявления специфических взаимодействий, дополнительных к дисперсионным, в целом определяющим удерживание в условиях ОФ ВЭЖХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по гранту №4.110.2014/К.

Список литературы

1. Раевский О.А. Введение в конструирование биологически активных веществ. М.: МХТИ. 1984. 80 с.
2. Радченко Е.В., Палюлин В.А., Зефирова Н.С. // *Росс. Хим. Журнал (Ж. Росс. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2006. Т. 50. № 2. С.76-85.
3. Heberger K. // *J. Chromatogr. A*. 2007. Vol. 1158. pp. 273-305.
4. Baczek T., Kaliszan R., Novotna K., Jandera P. // *J. Chromatogr. A*. 2005. Vol. 1075. pp. 109-115.
5. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М. Высшая школа. 1986. 360 с.
6. Багрий Е.И. Адамантаны. Получение, свойства, применение. М. Наука, 1989. 264 с.
7. Курбатова С.В. Хроматография адамантана и его производных. Самара: Самарский университет, 2006. 245 с.
8. Швехгеймер М.-Г.А. // *Успехи химии*. 1996. Т. 65. № 7. С.603-647.
9. Корольков Д.В., Сизова О.В. // *Журн. общ. химии*. 2003. Т. 73. № 11. С.1881-1892.
10. Шумская Н.Ю., Курбатова С.В., Земцова М.Н. // *Журн. физич. химии*. 2005. Т. 79. № 10. С.1871-1875.
11. Константинов А.В., Шафигулин Р.В., Склюев П.В., Буланова А.В. и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. №6. С.597-599.
12. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне. 1988. 390 с.
13. Kriz J., Prusova P., Vodicka L. // *J. Chromatogr.* 1981. Vol. 207. No 2. pp. 85-97.
14. Багрий Е.И., Фрид Т.Ю., Санин П.И. // *Нефтехимия*. 1970. Т. 10. С. 480-488.
15. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит. 2003. 592 с.
16. Kaliszan R., Osmiaowski K., Bassler B.J., Hartwick R.A. // *J. Chromatogr. A* 1990. Vol. 499. pp. 333-344.
17. Davankov V., Tsyurupa M., Ilyin M., Pavlova L. // *J. Chromatogr. A*. 2002. Vol. 965. pp. 65-73.

References

1. Raevskiy O.F., Introduction into design of biologically active substances, M., MCTI. 1984. 80 p.
2. Radchenko E.V., Palulin V.A., Zefirov N.S., *Rus. Chem. J.*, 2006, Vol. 50, No 2, pp.76-85.
3. Heberger K., *J. Chromatogr. A*, 2007, Vol. 1158, pp. 273-305.
4. Baczek T., Kaliszan R., Novotna K., Jandera P., *J. Chromatogr. A.*, 2005, Vol. 1075, pp. 109-115.
5. Kiselev A.V. Intermolecular interactions in adsorption and chromatography, M., High School, 1986, 360 p.
6. Bagrii E.I., Adamantane. Preparation, Properties, Applications, M., Science, 1989, 264 p.
7. Kurbatova S.V., Chromatography of adamantane and its derivatives. Samara: Samara University, 2006, 245 p.
8. Shvehgeymer M.-G.A., *Russ. Chem. Bull.*, 1996, Vol. 65, No 7, pp.603-647.
9. Korol'kov D.V., Sizova O.V., *Russ. J. Common Chemistry*, 2003, Vol. 73, No 11, pp. 1881-1892.
10. Shumskaya N.Y., Kurbatova S.V., Zemtsova M.N., *Russ. J. Phys. Chem.*, 2005, Vol. 79, No 10, pp. 1871-1875.
11. Konstantinov A.V., Shafigulin R.V., Sklyuev P.V., Bulanova A.V. et al., *Physical Chemistry of Surfaces and protection materials*, 2013, Vol. 49, No 6, pp. 597-599.
12. Shatz V.D., Sahartova O.V. High performance liquid chromatography. Riga: Zinatne. 1988. 390 p.
13. Kriz J., Prusova P., Vodicka L., *J. Chromatogr.*, 1981, Vol. 207, No 2, pp. 85-97.
14. Bagriy E.I., Fried T.Y., Sanin P.I., *Petrochemistry*, 1970, Vol. 10, pp.480-488.
15. Lisichkin G.V., Fadeev A. Yu., Serdan A.A. et al. Chemistry of grafted surface compounds. M.: FIZMATLIT. 2003. 592 p.
16. Kaliszan R., Osmiaowski K., Bassler B.J., Hartwick R.A., *J. Chromatogr. A*, 1990, Vol. 499, pp. 333-344.

17. Davankov V., Tsyurupa M., Pyin M., Pavlova L., *J. Chromatogr. A*, 2002, Vol. 965, pp. 65-73.

Тырина Екатерина Владимировна – аспирант кафедры физической химии и хроматографии Самарского государственного аэрокосмического университета. Самара

Долгаева Анастасия Германовна – магистр кафедры физической химии и хроматографии Самарского государственного аэрокосмического университета, Самара

Курбатова Светлана Викторовна – декан химического факультета Самарского государственного аэрокосмического университета, д.х.н., проф., Самара

Финкельштейн Елена Евгеньевна – доцент кафедры физической химии и хроматографии Самарского государственного аэрокосмического университета. Самара

Tyrina Ekaterina V. – post-graduate student at the department of physical chemistry and chromatography, Samara State Aerospace University, Samara

Dolgaeva Anastasia G. – student of magistratura at the department of physical chemistry and chromatography, Samara State Aerospace University, Samara

Kurbatova Svetlana V. – dean of the chemistry department, doctor, professor, Samara State Aerospace University, Samara, E-mail: curbatsv@gmail.com

Finkelshteyn Elena E. – docent at the department of physical chemistry and chromatography, Samara State Aerospace University, Samara