

## ИНФОРМАЦИЯ

### Научный отчет о проведении Седьмого Всероссийского Симпозиума «Кинетика и динамика обменных процессов» Роль хроматографии в SEPARATION SCIENCE

Боровикова С.А., Коломиец Л.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Седьмой Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов» был проведен в г. Сочи с 28 октября по 5 ноября 2018 года в гостинице «Альмира». Симпозиум организован Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Научным советом по физической химии РАН, а именно, Секцией совета «Физикохимия поверхности, кинетика и динамика обменных процессов» при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. В работе Симпозиума приняли участие 89 человек, представляющих 30 организаций, работающие в области хроматографии и аналитического приборостроения.

Наибольший интерес слушателей вызвал пленарный доклад проф., д.х.н. В.А. Даванкова (ИНЭОС РАН, Москва) «Структурные параметры микрогетерогенных тел, нанопористых сорбентов и нанообъектов: удельная поверхность, объем и размер пор». В своём докладе он обратил внимание аудитории, что такие структурные понятия как морфология, фазовый состав, удельная поверхность, объем и размер пор сорбентов, а также их проницаемость и адсорбционная емкость требуют существенного переосмысления при переходе к микрогетерогенным высокопористым материалам, в особенности к наноструктурированным и сверхсшитым полимерным сорбентам. В докладе приведены примеры, иллюстрирующие перечисленные условности структурных представлений при изучении и использовании микрогетерогенных сорбентов. В максимальной степени это относится к дендримерам, сверхразветвленным молекулам, жестким линейным полимерам, двумерным слоистым системам, металлоорганическим каркасным структурам, сверхсшитым полимерным сорбентам.

Часть результатов по сверхсшитым полистирольным сорбентам представлена в докладе аспирантом А.Ю. Поповым из лаб. В.А. Даванкова, (ИНЭОС РАН, Москва) «Твердофазная экстракция фенолкарбоновых кислот с помощью сверхсшитых полистирольных сорбентов ограниченного доступа». Сверхсшитый полистирол, содержащий только микропоры, является отличным материалом ограниченного доступа (Restricted access materials - RAMs). Он прекрасно сорбирует полярные и неполярные малые органические молекулы и не сорбирует глобулярные белки, даже такие небольшие, как цитохром. В докладе было показано, что перспективной задачей является разработка сорбента для простой процедуры твердофазной экстракции (ТФЭ) для анализа в плазме и сыворотке крови фенолкарбоновых кислот (ФКК), которые являются маркерами сепсиса.

Доклады д.х.н. А.А. Курганова и к.х.н. А.Ю. Канатъевой (ИНХС РАН, Москва) были посвящены неподвижным фазам для газовой хроматографии на основе органических полимеров. Были изучены полимеры на основе поли[1-(триметилсилил)-

пропина-1] (ПТМСП), а также норборненовые полимеры, которые имеют мембранные характеристики, близкие по значениям к ПТМСП, что делает их потенциальными кандидатами для использования в ГХ.

Вечернее заседание первого дня симпозиума началось с обзорной лекции д.х.н., проф. В.Н. Сидельникова (ИК СО РАН, Новосибирск), которая была посвящена скоростным возможностям современной газовой хроматографии. Возможностей ускорения процесса разделения не так уж и много: это увеличение скорости потока газа-носителя, увеличение скорости программирования температуры колонки и уменьшение диффузионных процессов в самой колонке. Интересным подходом ускорения в процессе разделения сложных смесей является использование двумерной хроматографии, когда компоненты, не разделенные на первой колонке, могут быть хорошо разделены на второй.

Двумерной хроматографии был посвящен и второй доклад, который от коллектива авторов из ИК СО РАН (Новосибирск) представил к.х.н. Ю.В. Патрушев. В этом докладе впервые была показана возможность использования двух газодсорбционных колонок для разделения газовых смесей и ускорения этого процесса.

Далее последовало выступление д.т.н., проф. И.А. Платонова от группы ученых из Самарского национального исследовательского университета им. С.П. Королева. Выступление касалось развития микрофлюидных систем применительно к задачам экологического мониторинга. Поскольку авторы владеют технологиями создания планарных хроматографических систем и навыками работы с этими системами, то это позволяет им создавать микроколонки и микроконцентраторы, что дает возможность миниатюризации хроматографической аппаратуры. В работе были рассмотрены способы концентрирования микропримесей из воздуха на микроколонках и приведены примеры разделения реальных смесей.

Д.х.н., проф. В.П. Варламовым (Институт биоинженерии РАН, Москва) было сделано сообщение об использовании хитозана в биотехнологии и хроматографии. Развитая технология выделения чистого хитозана и его способность образовывать комплексы с различными классами химических соединений дает возможность использовать его в качестве носителя как для хроматографии, так и в других областях.

Очень интересный ретроспективный доклад «Теории адсорбции начала XX века» был сделан д.х.н., проф. С.Н. Ланиным (МГУ, Москва). В докладе показана эволюция взглядов на явление адсорбции с XIX века по настоящее время и описано появление современных теорий, которые как способствовали дальнейшему развитию различных областей физики и химии, так и трансформировались благодаря им.

За время работы сессии 30 октября были заслушаны и обсуждены 10 докладов по теме «Хромато-масс-спектрометрия».

Результаты исследований, отраженные в выступлениях авторов, получены с применением широкого круга современных методов масс-спектрометрии: масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией, масс-спектрометрия с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией, масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением, масс-спектрометрия прямого анализа в режиме реального времени, масс-спектрометрия с электронной ионизацией. В докладах представлены результаты, касающиеся как фундаментальных, так и прикладных исследований, показаны возможности применения математических методов для оценки хроматографического поведения аналитов при разделении.

Д.х.н., проф. А.К. Буряк (ИФХЭ РАН, Москва) представил доклад, охватывающий возможности методов масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией и масс-спектрометрии с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией для анализа поверхности неорга-

нических материалов с целью поиска загрязнений и продуктов трансформации материала, образующихся в результате контакта с окружающей средой (термическое, химическое и коррозионное воздействия). Полученные масс-спектральные данные позволяют получать диаграммы распределения компонентов по поверхности и объёму материала, что даёт возможность изучать морфологию и химию поверхности материалов и предсказывать их стойкость к различным воздействиям.

К.х.н. И.С. Пыцкий (ИФХЭ РАН, Москва) представил результаты исследований в области изучения нанообъектов, в частности кластерных агломератов и их производных. Сравнены результаты исследования методами масс-спектрометрии с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией и масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением. Обнаружено общее сходство в составе масс-спектров, но в случае электрораспыления обнаружены и полизарядные ионы.

С интересным докладом выступил молодой специалист А.Л. Милушкин (ИФХЭ РАН, Москва). Полученные результаты лягут в основу его кандидатской диссертации. Автор ещё раз заострил внимание на сложности анализа образцов многокомпонентных смесей. Даже ограничившись в качестве аналитов только рядом дипептидов, состоящих из аминокислотных остатков четырёх изомеров аминокислоты лейцин (лейцин, изолейцин, норлейцин, третлейцин) и знанием параметров хроматографической системы, автор показал сложность предсказания качественного анализа такой смеси в отсутствии образцов сравнения и предложил решение такой задачи, основанное на применении молекулярно-статистического расчёта термодинамических характеристик адсорбции веществ с учётом состава элюента. Выбрав условия разделения рассматриваемых веществ в режиме обращено-фазовой хроматографии на углеродном сорбенте Гиперкарб, определив экспериментально их факторы удерживания и сравнив их с термодинамическими характеристиками адсорбции, рассчитанными молекулярно-статистическим методом, автор обоснованно сделал вывод о возможности применения расчётных результатов для предсказания характеристик удерживания дипептидов в рассматриваемой хроматографической системе.

Д.х.н. Р.С. Борисов (ИНХС РАН, Москва) рассказал об интересном решении для экспрессного обнаружения стероидов в сложных пищевых матрицах с применением метода масс-спектрометрии прямого анализа в режиме реального времени. Для создания возможности использования этого быстрого метода автор предлагает способ простой и очень быстрой пробоподготовки (реакции спиртов с пиридином непосредственно в зоне ионизации масс-спектрометра), обеспечивающей создание условий ионизации, позволяющих регистрировать только пики катионной части ионизируемых производных. При этом пределы обнаружения высококипящих спиртов снижаются на два порядка.

В докладе д.х.н. А.И. Ревельского (МГУ, Москва) были показаны возможности пробоподготовки, основанной на микросорбционном концентрировании в шприце искомым аналитов из биологических жидкостей. Показано, что применение миллиграммов сорбента позволяет приемлемо отделить искомые низкомолекулярные биологически активные органические вещества от мешающих компонентов матрицы и одновременно, сконцентрировав их, обеспечить возможность следового анализа содержащих их образцов методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Вечернее заседание открыл д.х.н., проф. И.Г. Зенкевич (Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург) докладом «Принципы хромато-масс-спектрометрической характеристики гомологических рядов». На примерах диалкилфосфонатов и триалкилфосфитов были рассмотрены принципы хромато-масс-спектрометрической ха-

рактеристики гомологических рядов. Обсуждается настоятельная необходимость дополнения регистрации масс-спектров целевых аналитов определением их хроматографических индексов удерживания с последующим вычислением объединенных хромато-масс-спектрометрических параметров – гомологических инкрементов индексов удерживания.

В сообщении А.Е. Карнаевой (ИФХЭ РАН, Москва) затронуты проблемы отбора проб почвы и воды в арктических районах (на примере острова Вилькицкого). К сожалению, содержащаяся в тезисах доклада интересная фраза «... различные методы пробоподготовки приводят к сходным результатам» не получила достаточно подробного отражения в выступлении, что, по-видимому, было обусловлено временными ограничениями. Основное время было посвящено особенностям отбора проб.

Сообщение Д.Д. Матюшина (ИФХЭ РАН, Москва) затрагивало важнейшие вопросы теоретического предсказания хроматографических характеристик органических соединений. Основное внимание автора было уделено графитированной термической саже, но не исключена возможность распространения алгоритмов на стандартные неполярные полидиметилсилоксаны.

В сообщении к.х.н. Г.А. Федоровой (Лимнологический институт СО РАН, Иркутск) затронуты многочисленные проблемы экологического мониторинга состояния озера Байкал и возможности использования для таких целей хроматографии и масс-спектрометрии. Значительное внимание было уделено контролю состояния губки *Lubomirskia baicalensis* как способу биоиндикации уровня загрязнений озера.

В сообщении Т.И. Пушкаревой (Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург) сопоставлены результаты хромато-масс-спектрометрической идентификации продуктов окисления 4-изопропилфенола кислородом воздуха в водных растворах под действием такого реагента как хлорид железа(III) и в результате электрохимических процессов. Отмечено сходство состава продуктов всех реакций, что обусловлено образованием одинаковых интермедиатов – хинонметидов. Полученные результаты позволяют объяснить образование димерных продуктов при окислении природных флавоноидов, что продемонстрировано на примере наиболее распространенного из них – кверцетина.

Заслушанные сообщения полностью соответствовали тематике Секции и тематике Симпозиума.

На утреннем заседании 31 октября были представлены интересные доклады, посвященные ионному обмену. В докладе д.х.н., проф. Р.Х. Хамизова и д.х.н. А.Г. Прудковского (ГЕОХИ РАН, Москва) «О геометрии распределения компонентов в фазе сорбента» обсуждалась термодинамика ионного обмена и различные модели, позволяющие учесть изменение коэффициентов равновесия вдоль изотерм сорбции. С помощью численных экспериментов по распределению сорбированного компонента на поверхности адсорбента в зависимости от равновесных характеристик авторам удалось описать геометрию распределения, однозначным образом связанную с типом изменения коэффициентов равновесия. Например, для наиболее часто встречающегося случая с уменьшающимся по мере заполнения поверхности коэффициентом равновесия (такой сорбционный процесс можно назвать антикооперативным) получаемые в расчетах фигуры распределения отличаются тем, что частицы данного компонента на поверхности «держатся» как можно дальше друг от друга. В кооперативном процессе, когда коэффициент растет по мере заполнения поверхности адсорбента, образуются фигуры, на которых видны крупные отдельные «кусты» или «зародыши фаз» из множеств частиц, располагающихся в непосредственной близости друг от друга. Исследование закономерностей формирования геометрии

распределения компонентов в сорбционном материале может быть интересно для описания и визуализации отклонения процессов сорбции от идеальных, для интерпретации процессов образования новых фаз в ходе молекулярной сорбции или ионного обмена, а также в практических целях для получения специальных сорбентов и катализаторов.

В докладе д.х.н. А.И. Калиничева (ИФХЭ РАН, Москва) «Вытеснительное поведение многокомпонентных концентрационных волн в матрице нанокompозитов (НК) на основе авторских компьютерных моделей» была представлена разработанная докладчиком теоретическая модель многокомпонентного нелинейного массопереноса в бифункциональных матрицах в современных нанокompозитных ионообменных материалах. Предложенные автором постулаты кинетической модели массопереноса для бифункциональных матриц НК включают ключевую концепцию двух сосуществующих маршрутов массопереноса: реакции сорбции-десорбции на активных наносайтах, (описываемых количественно законами действующих масс (ЗДМ)) совместно со вторым маршрутом, на котором реализуется многокомпонентный диффузионный процесс в порах НК матрицы с набором соответствующих диффузионных коэффициентов. Продемонстрирована возможность детального описания и визуализации массопереноса с учетом взаимодействия распространяющихся в среде концентрационных волн различных компонентов в НК матрицах в течение времени. Доказан вытеснительный эффект, сопровождающийся концентрированием определенных компонентов, возникающий в таком многокомпонентном кинетическом процессе массопереноса.

Доклад к.х.н. Л.А. Фирсовой, д.х.н. О.В. Харитоновой (ИФХЭ РАН, Москва) «Разделение РЗЭ в качестве модельной системы фракционирования трансплутониевых элементов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии на сульфокатионитах различного типа» привлек внимание участников симпозиума демонстрацией филигранно проведенных экспериментов по разделению близких по свойствам элементов.

Доклад И.Г. Раровой, к.х.н. А.Н. Крачак (ГЕОХИ РАН, Москва) «Равновесие и динамика двухтемпературного ионообменного выделения тиоцианатов из растворов различного состава» был посвящен демонстрации возможности применения ионообменников с терморегулируемой селективностью для безреагентной очистки растворов, загрязненных токсичными компонентами. Помимо описания равновесия и динамики двухтемпературного разделения, авторы показали полученный ими интересный экспериментальный результат - рекордный на сегодняшний день температурный коэффициент разделения на ионитах для системы тиоцианат - хлорид на сильноосновном анионите АВ-17х8.

Хороший уровень докладов молодых исследователей, сделанных на сессии по ионному обмену, был отмечен участниками симпозиума. Доклад А.Ю. Шолоховой (ВГУ, Воронеж), представленный ею по материалам кандидатской диссертации, был посвящен описанию равновесных и кинетических характеристик сорбции ванилина высокоосновными анионообменниками. В работе показана роль фенольной группы при сорбции гидроксibenзальдегидов высокоосновными анионообменниками. Установлено, что изотермы сорбции ванилина описываются уравнением типа БЭТ для сорбента в исходной ОН-форме, уравнением Фрейндлиха для сорбента в Cl-форме. Выявлено влияние температуры, рост которой снижает поглощение гидроксibenзальдегида

Доклад к.х.н. Е.А. Голевой (ВГУ, Воронеж) «Влияние профилирования поверхности ионообменных мембран на равновесные характеристики сорбции фенилаланина» посвящен сравнительному анализу равновесных характеристик сорбции фе-

нилаланина на серийно выпускаемых гладких мембранах и мембранах с геометрически неоднородной профилированной поверхностью. По сравнению с серийно выпускаемой мембраной профилирование поверхности в набухом состоянии увеличивает долю активной поверхности, занятой частицами ионита, более чем в 2 раза, общую пористость в 4 раза и влагосодержание на 22%. Профилирование вызывает не только изменение макроструктуры, но и развитие микрорельефа поверхности. Показано, что профилированная сульфокатионообменная мембрана характеризуется максимальными величинами константы сорбционного равновесия образования монослоя и предельной ёмкости монослоя. Превышение в более, чем 1,5 раза величин степеней извлечения при сорбции фенилаланина на профилированной мембране по сравнению с гладкой, позволяет использовать данные сорбенты для эффективного и селективного извлечения аминокислот из водных растворов.

Очень хорошо был принят участниками симпозиума доклад Д.А. Поликарповой (Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург) «Наноразмерные иониты для электрофоретического определения органических и неорганических ионов». Несмотря на свой студенческий возраст, автор (ученица д.х.н., проф. Л.А. Карцовой) смогла представить весьма квалифицированную работу с корректным описанием тонких эффектов, наблюдающихся при капиллярном электрофорезе.

Вечернее заседание было посвящено хроматографическим методам в экологии.

В докладе д.х.н. Е.С. Бродского (ИПЭЭ РАН, Москва) «О биоиндикации загрязнения окружающей среды стойкими органическими загрязнителями» представлен новый подход к биоиндикации и биомониторингу, объединяющий высокую чувствительность, селективность и информативность инструментальных методов следового анализа и возможность бионакопления и усреднения суперэкоотоксикантов биоорганизмами. Этим достигается высокая чувствительность и достоверность результатов, с одной стороны, и усреднение во времени и в пространстве – с другой. При использовании в качестве биологического объекта яиц кур, находящихся на свободном выгуле, обнаружена корреляция между диоксиновым загрязнением куриных яиц и загрязнением соответствующих почв. Это создает количественную основу для мониторинга диоксинового загрязнения почв по содержанию диоксинов в яйцах домашней птицы, находящейся на свободном выгуле. Большой объем и надежность информации позволяют осуществить не только количественное определение, но и сделать предположения о происхождении загрязнения.

Т.М. Байгильдиев (МГУ, Москва) в докладе «Новые подходы к определению полярных продуктов деструкции нервнопаралитических отравляющих веществ методом жидкостной хроматомасс-спектрометрии» представил эффективный, охарактеризованный метрологически метод определения метилфосфоновой и других алкилфосфоновых кислот с использованием дериватизации, нормальнофазовой и обращеннофазовой ВЭЖХ. Эти методы могут найти применение в области контроля за распространением и применением химического оружия.

Д.х.н. А.И. Ревельский (МГУ, Москва) в докладе «Определение суммарного содержания галоген- и сераорганических соединений в различной сельскохозяйственной продукции как показатель ее опасности» представил метод быстрого скрининга на основе сжигания пробы и поглощения продуктов сжигания и анализа на ионном хроматографе. Достигнуты высокая чувствительность, позволяющая определять в микропробах продукции следовые количества хлора и серы, отражающие возможное загрязнение пестицидами.

К.ф.-м.н. Ю.А. Каламбет (ЗАО «Амперсенд», Москва) в докладе «Фильтрация шумов: зачем и как?» представил обзор методов фильтрации шумов на примере об-

работки хроматографических сигналов, в частности, фильтров, основанных на минимизации доверительного интервала.

В рамках симпозиума был проведен объединенный круглый стол, на котором обсуждались темы: «Роль хроматографии в решении фундаментальных и прикладных задач мировой науки»; «История открытия, становления и развития хроматографии в России»; «Хроматографическое приборостроение в России»; «Вклад хроматографии в Separation Science в мире». На круглом столе выступили: А.К. Буряк, Р.Х. Хамизов, В.Н. Сидельников, И.А. Платонов, А.А. Курганов, С.Н. Ланин, А.И. Ревельский, В.П. Варламов, А.В. Буланова, И.Г. Зенкевич, Ю.А. Каламбет и др. Особо острой оказалась дискуссия по вопросам хроматографического приборостроения.

Все выступавшие на объединенном круглом столе дали высокую оценку уровню организации и проведения симпозиума, а также уровню представленных докладов, в особенности, устных и стендовых докладов молодых исследователей.

По итогам Симпозиума принято следующее решение:

1. В связи с проведением в 2019 г. Менделеевского съезда, посвященного 150-летию таблицы элементов Д.И. Менделеева, очередной Восьмой Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» провести в Москве на базе ИФХЭ РАН и посвятить истории открытия, становления и развития хроматографии в России, СССР и Российской Федерации.

2. С целью популяризации и ознакомления молодых ученых с историей открытия и развития отечественной хроматографии издать книгу по истории отечественной хроматографии к Симпозиуму.

3. Учитывая формальные сложности при защите кандидатских и докторских диссертаций, выполняемых по хроматографии, ходатайствовать перед министерством образования и науки об учреждении специальности, связанной с SEPARATION SCIENCE.

4. Участники Симпозиума выражают благодарность Организационному комитету за высокое качество проведения как научных, так и культурных мероприятий.

5. Выразить благодарность профессору В.Ф. Селеменеву и всей редакции журнала «Сорбционные и хроматографические процессы» за регулярную публикацию материалов Симпозиума и Школы молодых ученых в специальных выпусках журнала.

6. Продолжить практику приглашения с докладами ученых, завершающих кандидатские и докторские диссертации.

Решение принято единогласно открытым голосованием на завершающем заседании Симпозиума 04 ноября 2018 года.

## Научный отчет о проведении Школы-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика обменных процессов» Роль хроматографии в SEPARATION SCIENCE

Боровикова С.А., Коломиец Л.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Школа-конференция молодых ученых проведена в рамках Седьмого Всероссийского симпозиума «Кинетика и динамика обменных процессов» 1-2 ноября 2018 года в г. Сочи в конференц-зале гостиницы «Альмира».

Школа-конференция организована ИФХЭ РАН и Секцией Научного совета РАН по физической химии «Физикохимия поверхности, кинетика и динамика обменных процессов» при финансовой поддержке РФФИ.

В работе Школы-конференции молодых ученых приняли участие 55 человек, из них – 37 молодые ученые из 22 организаций, работающих в области теории и практики хроматографии, масс-спектрометрии и аналитического приборостроения. Всего на Школе было представлено 18 устных и 19 стендовых докладов.

Научная программа Школы-конференции молодых ученых посвящена следующим вопросам: РОЛЬ ХРОМАТОГРАФИИ В SEPARATION SCIENCE и современной науке.

Школу молодых ученых открыл доклад к.х.н. Б.Р. Сайфутдинова (ИФХЭ РАН, Москва) «Новые механизмы удерживания в ВЭЖХ на металлоорганических каркасных структурах, сверхсшитых полистиролах с предельными степенями сшивки и углеродных материалах», в котором обсуждены неизвестные ранее в ВЭЖХ физико-химические закономерности, не описываемые в рамках сложившихся в молекулярно-жидкостной хроматографии представлений о механизмах взаимодействия молекул-аналитов с поверхностными слоями классических неподвижных фаз. В связи с этим интересно расширить понимание механизмов процессов, сопровождающих переход молекул органических соединений из жидких фаз в адсорбированные фазы исследованных сорбционных материалов. Для объяснения наблюдаемых аномалий выдвинуты ряд гипотез о механизмах удерживания, требующих доказательства в дальнейших исследованиях. Обоснование выдвинутых механизмов, стоящих за наблюдаемыми аномалиями в физико-химических закономерностях ВЭЖХ на металлоорганических каркасах, сверхсшитых полистиролах и пористом графитированном углероде, внесет большой вклад в представления о механизмах удерживания в жидкостной хроматографии на неклассических высокоселективных неподвижных фазах.

В докладе Ю.С. Юдиной (НГУ, Новосибирск) «Влияние условий синтеза на хроматографические свойства монолитных колонок для ВЭЖХ с органическими сорбентами» рассмотрено влияние исходных мономеров и порообразующих растворителей различной природы на хроматографические свойства монолитных колонок органической природы. Были приготовлены колонки с монолитами на основе дивинилбензол – стирола (ДВБ/Ст), в состав которых входили такие функциональные мономеры, как 1-винилимидазол, 4-винилпиридин, 1-винил-2-пирролидон и 1-винил-1,2,4-триазол. Варьируя содержание функционального мономера в исходной полимеризационной смеси, получали колонки с различной селективностью. Было найдено, что монолитная колонка, содержащая триазольные фрагменты, в зависимо-



сти от состава элюента может работать в режиме обращенно-фазовой и гидрофильной хроматографии. Было показано, что при увеличении содержания дивинилбензола в исходной полимеризационной смеси происходит увеличение удельной площади поверхности монолита и уменьшение среднего размера мезопор. Это приводит к изменениям в характеристиках удерживания на данных колонках. В качестве поробразующего растворителя применяли полиэферы с различными молекулярными массами. Показано, что использование блок-сополимера (полипропилен-полиэтилен-полипропилен)гликоль (Pluronic 10R5) позволяет получить монолитный сорбент с высокой площадью поверхности и малым количеством микропор.

В докладе к.х.н. М.В. Шашкова (ИК СО РАН, Новосибирск) «Новые хинолиниевые ионные жидкости в качестве высокополярных неподвижных жидких фаз для капиллярной газовой хроматографии» приведены результаты исследования колонок с неподвижной жидкой фазой (НЖФ) на основе ионных жидкостей (ИЖ) с несколькими типами хинолиниевых катионов – 2-метил, 6-метил, 8-метилхинолиниевых. Ранее ИЖ с данной структурой в хроматографии не использовали. Благодаря наличию дополнительной конденсированной ароматической группы данные НЖФ обладают новыми свойствами, особенно при разделении ароматических соединений с полярными заместителями. В работе приведены данные по исследованию ряда алкилзамещенных ИЖ, а также цианопропилзамещенной ИЖ на основе метилхинолина. Все полученные фазы показали высокую полярность в диапазоне 70-100 единиц Мак-Рейнольдса. Селективность данных ИЖ измерена по методу линейной зависимости свободной энергии (Абрахама). Показано влияние длины алкильной группы в *N*-положении хинолинового кольца на селективность. Сравнение селективности изучаемых хинолиниевых ИЖ с имидазолиевыми и пиридиниевыми ИЖ показали ряд отличий, в особенности по параметрам  $\pi$ - $\pi$  и *n*- $\pi$ -взаимодействий и показателям водородной связи. Термостабильность данных ИЖ изучена путем измерения фонового тока при подключении к хроматографу. А также изучены соответствующие фоновые масс-спектры, показывающие основные направления распада ИЖ внутри капилляра. Для ряда колонок получены примеры разделения тестовых смесей, содержащих кислородсодержащие и ароматические соединения.

Е.В. Рыбакова (компания «Абакус», Москва) представила интересный экскурс в историю ионообменной хроматографии.

В докладе А.В. Кравченко (СПбГУ, Санкт-Петербург) имидазолиевые ионные жидкости были использованы для покрытия стенок капилляра для дальнейшего селективного определения биогенных аминов методом капиллярного электрофореза.

Завершало работу секции выступление В.Ю. Гуськова (БашГУ, Уфа). Доклад был посвящён физико-химическим закономерностям адсорбции органических молекул на поверхности супрамолекулярных структур гетероциклических соединений, а также возможностям разделения энантиомеров на адсорбентах с полислоем супрамолекулярных структур с индуцированной в соответствии с эффектом Кондепуди хиральностью. Представленный к обсуждению на симпозиуме доклад был сделан по материалам докторской диссертации, планируемой к защите в 2019 году.

Доклады участников школы носили как фундаментальный, так и прикладной характер. Доклад профессора А.В. Булановой (Самарский университет, Самара) был посвящен исследованию адсорбции, термодинамики и механизма образования активированных комплексов в реакциях гидрирования непредельных углеводородов на катализаторах, содержащих наночастицы меди и никеля. Исследование носит как теоретический, так и прикладной характер, поскольку знание термодинамических аспектов образования активированных комплексов позволяет вести направленный

синтез катализаторов. Катализаторы, содержащие наночастицы никеля, проявляют высокую активность в реакции гидрирования гексина-1: 100%-ая конверсия гексина-1 наблюдается через одну минуту от начала реакции. Гидрирование бензола на катализаторе, содержащем Ni<sub>20-60</sub>, характеризуется более высокими значениями эффективной константы скорости и конверсии, соответственно, меньшим значением энергии активации по сравнению с гидрированием на катализаторе, содержащем наночастицы Ni<sub>50-200</sub>. Предложены схемы образования активированных комплексов реакций гидрирования гексина-1 и гексадиена-1,5, согласно которым активированный комплекс образуется между молекулой углеводорода из газовой фазы и атомом водорода, находящимся на поверхности нанокompозита.

Доклад к.х.н. Ю.Г. Кураевой (Самарский университет, Самара) был посвящен изучению термодинамики комплексообразования органических молекул в полимерных неподвижных фаз с добавкой перметилированного β-циклодекстрина, изучалась также энантиоселективность полученных неподвижных фаз. В качестве полимерных растворителей использовали полиметилсилоксан (ПМС-100), полиметилфенилсилоксан (ПМФС) и полиэтиленгликоль (ПЭГ-400). Концентрацию добавляемого в полимер перметилированного β-циклодекстрина авторы варьировали. В работе рассмотрено влияние природы матричного компонента на термодинамические характеристики комплексообразования с растворенными циклодекстринами. Проведена оценка влияния структурных и геометрических характеристик «гостя» и «хозяина» с использованием параметра G<sub>3</sub> на термодинамические характеристики комплексообразования. Показано, что прочность инклюзионного связывания «гость-хозяин» в большей степени зависит от геометрической формы молекул, чем от электронного строения и объема молекулы.

Изучению сорбционных свойств адсорбента на основе циклического олигосахарида и наночастиц диоксида кремния был посвящен доклад К.А. Копытина (Самарский университет, Самара). Особенностью разделения на циклодекстрин-содержащих фазах является образование различных по структуре и прочности комплексов – внешнесферных или внутрисферных, последние относятся к комплексам включения типа «гость – хозяин». Несмотря на большое разнообразие существующих хроматографических фаз, в литературе практически отсутствуют работы, в которых исследовались бы сорбционные и селективные свойства циклодекстринов и их производных в адсорбционном варианте хроматографии. В результате исследований установлено, что макроциклические молекулы незамещенного циклодекстрина способны частично включать в полость бутильные фрагменты бутасила, что приводит к уменьшению свободного объема полости и к некоторому затруднению образования комплексов включения для громоздких молекул типа ди- и триметилзамещенных алканов. В случае углеводородов с шестью атомами углерода термодинамические характеристики адсорбции указывают на то, что объемная алициклическая молекула циклогексана не может проникать в макроциклическую полость, в отличие от линейных и более гибких молекул *n*-гексана. Плоские молекулы бензола входят в макроциклическую полость и взаимодействуют как с ее стенками, так и с бутильным фрагментом, что приводит к дополнительным дисперсионным взаимодействиям.

Доклад Е.С. Кузнецовой (ИФХЭ РАН, Москва) был посвящен мягким методам масс-спектрометрии для получения кластерных ионов. Проведено исследование кластерообразования аминокислот в присутствии кластерообразующих соединений – солей серебра, меди и никеля в различных условиях. Важными с практической точки зрения являются условия ионизации (температура, давление, фазовое состояние ионизированных соединений). Показано, что аминокислоты способны к агрегированию и образованию кластерных ионов в присутствии неорганических солей. Авторами

отмечено, что добавление неорганических солей повышает эффективность ионизации и информативность масс-спектров при анализе как аминокислот, так и сложных реальных смесей.

З.Б. Хесина (ИФХЭ РАН, Москва) сделала доклад об определении соотношения  $C_{16}$  и  $C_{18}$ -жирных кислот методом ВЭЖХ-МС для проверки активности ингибитора элонгазы ELOVL6, влияющего на миграцию клеток рака молочной железы (РМЖ). Активность элонгазы ELOVL6 во многом влияет на профиль ЖК в клетке, так как влияет на соотношение  $C_{16}$ - и  $C_{18}$ -насыщенных и мононенасыщенных ЖК. Имеются данные, что высокая экспрессия ELOVL6 увеличивает риск рецидива рака молочной железы. Для проверки активности изучаемого ингибитора найдено соотношение площадей хроматографических пиков  $C_{16}:0/C_{18}:0$ ,  $C_{16}:1/C_{18}:1$  в двух раковых линиях (эстроген-рецептор положительной (MCF7) и эстроген-рецептор отрицательной (MDA-MB-231), культивированных в присутствии и отсутствии ингибитора ELOVL6. Установлено, что культивирование клеточных линий РМЖ в присутствии ингибитора привело к увеличению соотношений  $C_{16}:0/C_{18}:0$  и  $C_{16}:1/C_{18}:1$  жирных кислот, что подтверждает ингибирование активности ELOV.

Представленный С.М. Староверовым (компания «БиоХимМак», Москва) доклад посвящен выделению и очистке такролимуса – иммуносупрессора, показавшего высокую эффективность при пересадке органов. Продуцент создан в институте биохимии и физиологии микроорганизмов РАН в лаборатории М.В. Доновой. Высокие требования к чистоте субстанции и значительные количества аналогов в продукте биосинтеза требуют специальных высокоселективных подходов к его очистке. Разработанная технология очистки состоит из нескольких стадий, однако основные усилия были уделены стадии очистки такролимуса от его аналогов, отличающихся лишь отсутствием двойной связи на периферии молекулы. Исследования широкого круга сорбентов различной химической природы на основе силикагеля и полимерных носителей, а также условий разделения позволили создать эффективный процесс очистки, более чем в 30 раз превышающий по производительности известные. Синтезированный сорбент с привитыми к силикагелю сульфогруппами с ионами серебра обеспечивает необходимую селективность с высокими нагрузочными характеристиками процесса. Проведенное исследование может быть положено в основу технологии производства отечественного маклолидного иммуносупрессора широкого спектра применения.

2 ноября был представлен интересный доклад профессора А.А. Лубяко (Северо-Кавказский федеральный научно-клинический центр, Сочи). Он был посвящён новым методам ранней диагностики заболеваний и реабилитации пациентов, спортсменов и военнослужащих. Хотя сообщение напрямую не относилось к хроматографии, оно представляло большой интерес с точки зрения расширения междисциплинарного сотрудничества. После завершения секции для участников симпозиума была организована экскурсия непосредственно в клинический центр, располагающийся в г. Сочи.

Завершал работу школы-конференции семинар компании «Абакус», где были представлены два доклада Е.В. Рыбаковой, посвященные современному состоянию высокоэффективной жидкостной и ионной хроматографии. Доклады были подготовлены на материалах компании Термо Фишер Сайентифик (Thermo Fisher Scientific, США). В первом сообщении докладчик отметила мировые тенденции в развитии высокоэффективной жидкостной хроматографии, частью которой является современная ионная хроматография. Так же, как в ВЭЖХ идет развитие технологии высокоэффективных сорбентов в сторону уменьшения диаметра зерна до 2-х и менее микрон, в ионной хроматографии активно развивают технологию получения ионооб-

менных сорбентов диаметром 4 микрона. Однако применение таких колонок влечет за собой необходимость совершенствования оборудования ввиду большого рабочего давления, которое создают колонки, заполненные подобными сорбентами. Высокоэффективная хроматография высокого давления – это ионная хроматография с применением 4-х микронных высокоэффективных сорбентов и ионохроматографических систем, которые способны работать на давлении до 6000 psi (400 бар). Были представлены примеры использования новых 4-х микронных колонок при исследованиях различных объектов. Активно развивается технология безреагентной хроматографии, и был представлен новый вариант электролитической генерации элюента для олигосахаридного анализа.

Второе сообщение было полностью посвящено уникальному детектору заряженного аэрозоля «Корона» (Corona) для исследования нелетучих или слаболетучих соединений любого состава и природы как неорганических, так и органических. Такой детектор можно назвать универсальным, поскольку, в отличие от других традиционных детекторов для ВЭЖХ, его отклик зависит только от массы вещества. В сочетании с уникальной колонкой Acclaim Trinity на одной хроматограмме представлено разделение катионов, анионов и органических веществ. Исследование органических соединений, не имеющих хромофорных групп, вынуждает использовать масс-селективные детекторы, и в определенном смысле детектор «Корона» является прекрасной альтернативой. Благодаря его универсальному отклику, такой детектор можно применять в случае количественных исследований смесей неизвестного состава по методу внутреннего стандарта.

Была создана экспертная комиссия в составе профессоров: А.В. Булановой, С.Н. Ланина, В.Н. Сидельникова, которая оценила качество устных докладов молодых ученых и, соответственно, распределила победителей конкурса следующим образом.

Аспиранты:

1. Милюшкин А.Л. (ИФХЭ РАН)
2. Матюшин Д.Д. (ИФХЭ РАН), Попов А.Ю. (ИНЭОС РАН)
3. Пушкарева Т.И. (СПбГУ), Шолохова А.Ю. (ВГУ), Юдина Ю.С. (ИК СО РАН)

Кандидаты наук:

1. Байгильдиев Т.М. (МГУ), Голева Е.А. (ВГУ)
2. Пыцкий И.С. (ИФХЭ РАН), Шашков М.В. (ИК СО РАН)
3. Кузнецова Е.С. (ИФХЭ РАН), Копытин К.А. (Самарский университет)

Студенты:

1. Кравченко А.В. (СПбГУ)
2. Поликарпова Д.А. (СПбГУ), Хесина З.Б. (ИФХЭ РАН)
3. Карнаева А.Е. (ИФХЭ РАН)

Следующие молодые ученые, представившие стендовые доклады, стали победителями:

1. Парийчук М.Ю. (Самарский университет)
2. Платонов Вал.И. (Самарский университет), Пхийо Мьинт У (РХТУ им. Д.И. Менделеева)
3. Байгильдиева Д.И. (МГУ)

Все доклады вызвали большой интерес участников школы-конференции, было задано много вопросов, свидетельствующих о важности докладываемых результатов и об активном участии молодых ученых в работе конференции.

Очередная Школа-конференции молодых ученых состоится в рамках VIII Всероссийского симпозиума «Кинетика и динамика обменных процессов»

18-22 ноября 2019 г. в Москве, в ИФХЭ РАН, Ленинский проспект, 31.