

На правах рукописи



**ЕМЕЛЬЯНОВА НАДЕЖДА СЕРГЕЕВНА**

**АДСОРБЦИЯ ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ  
ИЗ РАСТВОРОВ НА ПОРИСТОМ ГРАФИТИРОВАННОМ  
УГЛЕРОДЕ И ГЕКСАДЕЦИЛСИЛИКАГЕЛЕ В УСЛОВИЯХ  
ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**02.00.04 – физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

Саратов – 2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Курбатова Светлана Викторовна**

Официальные оппоненты: **Панкратов Алексей Николаевич**,  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный  
университет имени Н.Г. Чернышевского»,  
профессор кафедры аналитической химии  
и химической экологии

**Буряк Алексей Константинович**,  
доктор химических наук,  
ФГБУН «Институт физической химии  
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН»  
(г. Москва), заведующий лабораторией  
физико-химических основ хроматографии  
и хромато-масс-спектрометрии

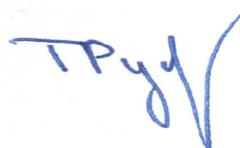
Ведущая организация: **ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский)  
федеральный университет»**

Защита состоится 24 июня 2013 г. в 16<sup>00</sup> часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, соискание ученой степени доктора наук Д 212.243.07 на базе Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012 г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корп. 1, Институт химии СГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В.А. Артисевич Национального исследовательского Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского.

Автореферат разослан «\_\_\_» мая 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук, доцент



Т.Ю. Русанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Пористый графитированный углерод (ПГУ) проявляет высокую структурную чувствительность при разделении сложных синтетических и природных смесей соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В различных областях химии он нашел применение при адсорбционном разделении веществ с близким молекулярным строением: геометрических и позиционных изомеров, диастереомеров, в том числе высокополярных фенолов, аминокислот, пептидов, углеводов, нуклеозидов. Кроме того, некоторые исследователи используют ПГУ для концентрирования, в твердофазной экстракции, в качестве носителя в гетерогенном катализе и др.

В последние полтора десятилетия в литературе обсуждается вопрос об эффекте полярного удерживания, т.е. аномально высокой адсорбции на поверхности ПГУ полярных соединений и веществ, молекулы которых содержат кратные связи. Считается также, что молекулы адсорбатов способны вступать в  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия с делокализованной электронной системой поверхности ПГУ. Уникальные свойства ПГУ обусловлены особенностями темплатной технологии синтеза этого материала, вследствие которой поверхность ПГУ представляет собой зеркальную реплику исходного мезопористого силикагеля, содержит микропоры и, по-видимому, значительно искривлена. Кроме того, существует альтернативная трактовка сильной адсорбции молекул с планарной геометрией на поверхности ПГУ, основанная на предположении о замедленной десорбции планарных молекул из микропор в условиях динамической адсорбции и недоступности микропор для непланарных молекул. Поэтому изучение механизма адсорбции веществ на поверхности ПГУ при проведении ВЭЖХ – актуальная задача физической химии поверхностных явлений, жидкофазной адсорбции и хроматографии.

Несмотря на это работы в области жидкофазной адсорбции и хроматографии на ПГУ в основном ограничиваются чисто прикладными аспектами. Пока неясен механизм полярного удерживания и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий при элюировании подвижными фазами различной полярности. Недостаточно изученными также остаются ориентация молекул адсорбата на имеющем участки с плоской поверхностью пористом графитированном углероде и роль микропор в адсорбции планарных молекул на ПГУ.

В связи с этим **целью данной работы** явилось установление физико-химических закономерностей адсорбции пятичленных гетероциклов на основе 2-замещенного тиофена из растворов на поверхности пористого графитированного углерода и гексадецилсиликагеля в области предельно малых заполнений поверхности при 298.15 К.

Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Изучение физико-химических закономерностей адсорбции на пористом графитированном углероде и гексадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильных растворов гетеро- и алициклических производных 2-тиофена и 2,2'-битиофена. Определение констант адсорбции 2-замещенных тиофенов, параметров уравнений основных адсорбционных моделей удерживания и интерпретация зависимости этих величин от строения и свойств молекул адсорбатов, с одной стороны, и состава многокомпонентного раствора – с другой.

2. Установление взаимосвязи между характеристиками жидкофазной адсорбции тиофенов и характером проявляемых внутри- и межмолекулярных взаимо-

действий в адсорбционной системе. Изучение роли наличия сопряжения в молекулах адсорбатов, функционирования эффекта полярного удерживания и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий адсорбат – адсорбент в адсорбции из растворов на пористом графитированном углероде.

3. Измерение адсорбционно-хроматографических характеристик гетероциклов в условиях квазинормально-фазовой и обращенно-фазовой жидкостной хроматографии на ПГУ. Изучение роли полярности жидкой фазы в адсорбции тиофенов на поверхности пористого графитированного углерода.

4. Исследование влияния пространственного строения молекул адсорбатов, наличия в них планарных и непланарных заместителей на физико-химические особенности процесса адсорбции на поверхности пористого графитированного углерода из многокомпонентных растворов разной полярности.

### **Научная новизна**

▪ Методом ВЭЖХ в области предельно малых заполнений поверхности адсорбента изучены физико-химические особенности адсорбции на пористом графитированном углероде молекул с различными пространственным строением и планарностью заместителей из жидких сред разной полярности. Установлено соблюдение принципа линейной зависимости энергии Гиббса при адсорбции на поверхности ПГУ в квазинормально-фазовом и обращенно-фазовом вариантах жидкостной хроматографии.

▪ Предложена интерпретация механизма удерживания полярных молекул на поверхности ПГУ, объясняющая аномально высокие значения их характеристик адсорбции, и основанная на планарном расположении молекул, имеющих плоское строение, относительно поверхности адсорбента, реализации наряду с фоновыми дисперсионными взаимодействиями специфических межмолекулярных взаимодействий адсорбат – адсорбент, проникновении и замедленной десорбции планарных молекул из микропор ПГУ в условиях динамической адсорбции.

▪ Получены адсорбционно-хроматографические характеристики 39-ти пятичленных гетероциклов на основе 2-замещенного тиофена на поверхности пористого графитированного углерода и гексадецилсиликагеле, интерпретирована их взаимосвязь с проявлением эффекта полярного удерживания,  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий и других типов межмолекулярных взаимодействий в системе раствор – твердое тело.

**Практическая значимость работы.** Изученные в настоящей работе особенности адсорбции на поверхности ПГУ представляют ценность для дальнейшего развития химии углеродных материалов. Установленные физико-химические закономерности адсорбции на поверхности ПГУ пятичленных гетероциклов на основе 2-замещенного тиофена могут быть использованы для моделирования межфазных равновесий с участием графитоподобных адсорбентов и аналогов исследованных соединений, прогнозирования поведения подобных коллоидно-дисперсных систем, а также с целью оптимизации процессов адсорбционного разделения на ПГУ смесей веществ методами ВЭЖХ. Полученные экспериментальные данные также могут применяться при проектировании методик жидкостно-хроматографического разделения производных тиофена в люминофорных и жидкокристаллических материалах и запахах пищевых продуктов, а также для регулирования селективности разделения 2-замещенных тиофенов методом ВЭЖХ на ПГУ и гексадецилсиликагеле.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-01108-а), стипендии Прези-

дента Российской Федерации (Приказ Минобрнауки России № 2659 от 11.11.2011 г.) и федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы” (государственный контракт № 02.740.11.0650).

**На защиту выносятся:**

- совокупность значений фактора удерживания, константы Генри адсорбции из многокомпонентных растворов, стандартной молярной энергии Гиббса адсорбции, а также параметров уравнений Ланина – Никитина и Снайдера – Сочевинского, полученных при адсорбции на пористом графитированном углеводе и гексадецилсиликагеле из растворов пятичленных гетероциклов на основе 2-замещенного тиофена разных природы и состава;

- полученные зависимости фактора удерживания, константы Генри адсорбции, стандартной молярной энергии Гиббса адсорбции и других адсорбционных характеристик от строения и свойств молекул адсорбатов, а также от состава многокомпонентного раствора при адсорбции на пористом графитированном углеводе и гексадецилсиликагеле;

- интерпретация механизма адсорбции на поверхности ПГУ, объясняющая аномально сильную адсорбцию планарных молекул, и основанная на предпочтительной параллельной ориентации молекул адсорбатов относительно поверхности ПГУ, проявлении эффекта полярного удерживания и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий адсорбат – адсорбент, замедленной десорбции планарных молекул из микропор ПГУ в условиях динамической адсорбции и недоступности микропор для непланарных молекул.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 4 статьи в ведущих академических рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень ВАК Минобрнауки России, и тезисы 8 докладов.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались на Всероссийской конференции “Хроматография – народному хозяйству” (г. Дзержинск, 19-23 апреля 2010 г.), XIV и XV Всероссийских симпозиумах с участием иностранных ученых “Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности” (г. Москва, 26-30 апреля 2010 г., 15-19 апреля 2013 г.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 25-30 сентября 2011 г.), XVIII Международной конференции по химической термодинамике в России РССТ 2011 (г. Самара, 3-7 октября 2011 г.), XI Международной конференции “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах” (г. Иваново, 10-14 октября 2011 г.), и 22<sup>nd</sup> International Conference on Chemical Thermodynamics ICST 2012 (Бразилия, г. Бузиос, 5-10 августа 2012 г.).

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач исследования, выборе объектов, проведении экспериментального изучения адсорбции из растворов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и квантово-химических расчетов электронных параметров и геометрии молекул адсорбатов, обработке результатов и участии в обобщении полученных результатов. Обсуждение результатов работы и формулирование научных положений и выводов осуществлялись совместно с научным руководителем д.х.н., профессором С.В. Курбатовой и постоянным соавтором к.х.н. Б.Р. Сайфутдиновым.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов,

списка цитируемой литературы, включающего 157 источников, и приложения. Материал диссертационной работы изложен на 137 страницах текста, содержит 34 рисунка и 14 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* дана общая характеристика работы, обоснована актуальность научного направления, показана практическая значимость и новизна полученных результатов, сформулирована основная цель и задачи исследования.

*Первая глава* представляет собой обзор литературы, который посвящен рассмотрению современного состояния исследований в области синтеза и изучения физико-химических и адсорбционных свойств графитоподобных углеродных адсорбентов для жидкофазной адсорбции и жидкостной хроматографии; адсорбционной селективности пористого графитированного углерода по отношению к разным классам органических веществ; методов термодинамического описания адсорбционного равновесия на межфазной границе многокомпонентный раствор – поверхность твердого тела. В нем критически рассмотрены два подхода к анализу экспериментальных данных в области адсорбции и хроматографии: метод избытков Гиббса и метод слоя конечной толщины, или полного содержания.

Во *второй главе* дана характеристика адсорбатов, адсорбентов и условий проведения адсорбционно-хроматографических экспериментов. Представлены основные формулы для расчета величин удерживания, константы Генри адсорбции, константы распределения и стандартной молярной энергии Гиббса адсорбции, а также параметров уравнений Снайдера – Сочевинского и Ланина – Никитина. Изложены методы квантово-химического расчета геометрии и различных физико-химических характеристик молекул адсорбатов. Приведены полученные экспериментальные и расчетные данные для изученных соединений.

**Условия эксперимента.** Измерение характеристик адсорбции тиофенов осуществляли методом ВЭЖХ в области предельно малых заполнений поверхности адсорбента (в области Генри) на жидкостных хроматографах “ProStar” фирмы “Varian” Inc. и “Prominence” фирмы “Shimadzu”, снабженных полупрепаративным плунжерным насосом. Детектирование проводили при длине волны спектрофотометрического детектора 254 нм. Адсорбентами служили гексадецилсиликагель – Диасфер-110-С<sub>16</sub> с размером частиц 5 мкм, удельной площадью поверхности 310 м<sup>2</sup>/г и пористый графитированный углерод HyperCarb™ с размером частиц 5 мкм, удельной площадью поверхности 120 м<sup>2</sup>/г. Элюирование осуществляли в изократическом режиме смешанными растворителями СН<sub>3</sub>CN – Н<sub>2</sub>O с концентрацией  $x_m$  СН<sub>3</sub>CN в них: от 0.256 до 1.00 мол. доли и *n*-С<sub>6</sub>H<sub>14</sub> – СН<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7 : 3 по объему). Температура эксперимента *T* составляла 298.15 К.

Из непосредственно измеряемого в ВЭЖХ объема удерживания адсорбата  $V_R$  рассчитывали величины фактора удерживания по известной формуле:

$$k = (V_R - V_M)/V_M,$$

где  $V_M$  – объем подвижной фазы в хроматографической колонке, определенный по системному пику, мкл. На основании этих значений  $k$  вычисляли константу Генри адсорбции ( $K_{1,c}$ , мкл/м<sup>2</sup>) и константу распределения в системе многокомпонентный раствор – поверхность адсорбента ( $K_c$ ) по формулам [1, 2]:

$$K_{1,c} = k V_M/A,$$

$$K_c = kV_M/v_a + 1,$$

где  $A$  – площадь адсорбента в колонке,  $m^2$ ;  $v_a$  – объем адсорбционного слоя, мкл. Используя рассчитанные значения константы распределения определяли величины стандартной молярной энергии Гиббса адсорбции ( $\Delta_a G^\circ$ , кДж/моль) по формуле, полученной в предположении инертности адсорбента и равенства химических потенциалов адсорбата в адсорбционном и объемном растворах при равновесии [3]:

$$\Delta_a G^\circ = -RT \ln(K_c/K_{c,st}),$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $K_{c,st}$  – константа распределения в стандартном состоянии ( $K_{c,st} = 1$ ).

Константы равновесия квазихимических реакций адсорбции ( $K_S$ ) и сольватации ( $K_{SM}$ ) молекул адсорбатов в многокомпонентном растворе рассчитывали по уравнению Ланина – Никитина [4]:

$$1/k = (1/\phi K_S)(1 + K_{SM}M_m/L) \times [1 + (K_M - 1)M_m - K_{SM}S_mM_m/L^2 - K_{MM}M_m(1 - L^2)/L^2],$$

где  $\phi = v_a/V_M$  – фазовое отношение хроматографической колонки;  $K_M$ ,  $K_{MM}$  – константы равновесия квазихимических реакций адсорбции и ассоциации ацетонитрила;  $S_m$ ,  $L$ ,  $M_m$  – мольные доли адсорбата, воды и ацетонитрила в растворе.

Параметры  $a$ ,  $n'$  уравнения Снайдера – Сочевинского  $\lg k = a - n' \lg x_m$  ( $x_m$  – мольная доля ацетонитрила) определяли методом линейного регрессионного анализа с использованием тестовой версии программы Statistica 6.0.

**Методика расчета параметров молекул адсорбатов.** Величины поляризуемости молекул ( $\alpha$ ,  $\text{\AA}^3$ ) и ван-дер-ваальсовой площади их поверхности, доступной растворителю, ( $S_w$ ,  $\text{\AA}^2$ ) вычисляли с помощью встроенного интерфейса QSAR Properties тестовой версии программы HyperChem 7 Professional.

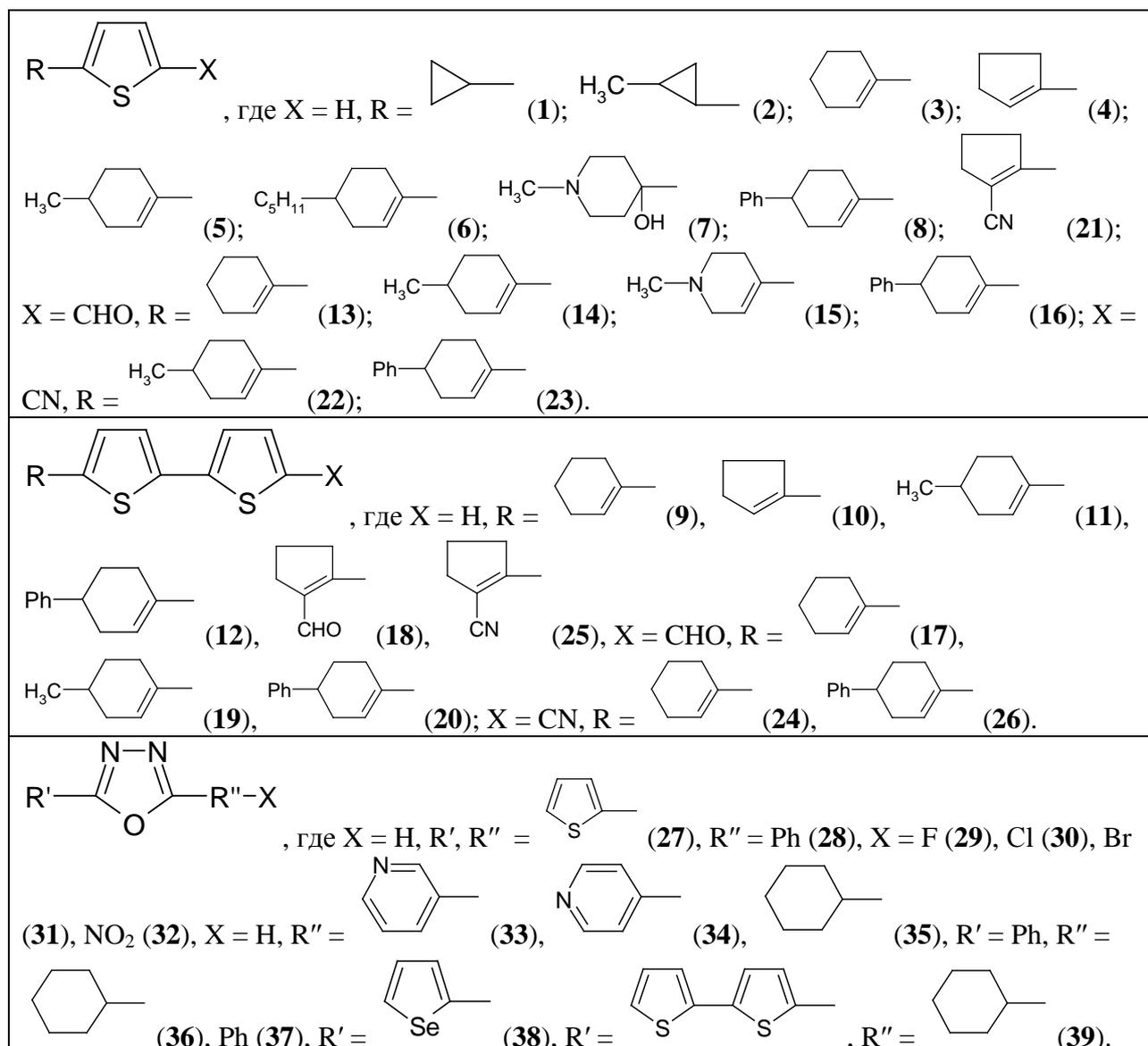
Оптимизацию геометрии и расчет дипольного момента индивидуальных молекул адсорбатов ( $\mu_{\text{индив}}$ , D) проводили с помощью пакета программ Gaussian 09. В качестве расчетного функционала применяли обменно-корреляционный функционал B3LYP; использовали базисный набор с добавлением поляризационных функций на все атомы 6-31G(d,p).

Вычисление дипольного момента сольватированных ацетонитрилом молекул адсорбатов ( $\mu_{\text{сольв}}$ , D) осуществляли в рамках континуальной модели сольватации IEFPCM по методу B3LYP/6-311++G(d,p). Включение в базисный набор как поляризационных, так и диффузных функций обусловлено необходимостью учета невалентных взаимодействий в системе адсорбат – объемный раствор. Для расчета энергии Гиббса сольватации ( $\Delta_{\text{solv}}G$ , ккал/моль) молекул ацетонитрилом использовалась эта же схема в сочетании со статистическим расчетом.

Образцы адсорбатов синтезированы на кафедре органической химии СамГТУ. Строение и чистота этих веществ подтверждены данными ИК- и ПМР-спектроскопии, а также хромато-масс-спектрометрии. Общие формулы адсорбатов представлены в табл. 1.

В *третьей главе*, состоящей из 4 частей, представлено обсуждение результатов.

Таблица 1. Общие формулы молекул адсорбатов



### Адсорбция пятичленных гетероциклов на основе 2-замещенного тиофена из водно-ацетонитрильных растворов на гексадецилсиликагеле

*Влияние строения молекул гетероциклов на сорбцию.* Особую роль при анализе массива экспериментальных данных по адсорбционно-хроматографическим свойствам, как известно, играет нахождение корреляционной связи строение молекулы – система межмолекулярных взаимодействий (ММВ) – термодинамические характеристики адсорбции. При этом предполагается, что разность логарифмов фактора удерживания адсорбата и его замещенного аналога, пропорциональных изменению их энергий Гиббса адсорбции, определяется лишь природой и положением заместителя. Иллюстрацией этого является рис. 1, на котором представлены корреляции между логарифмами фактора удерживания циклоалкенилзамещенных тиофенов на гексадецилсиликагеле и ван-дер-ваальсовой площадью поверхности их молекул. Как видно, все точки, соответствующие гетероциклам, на графике делятся

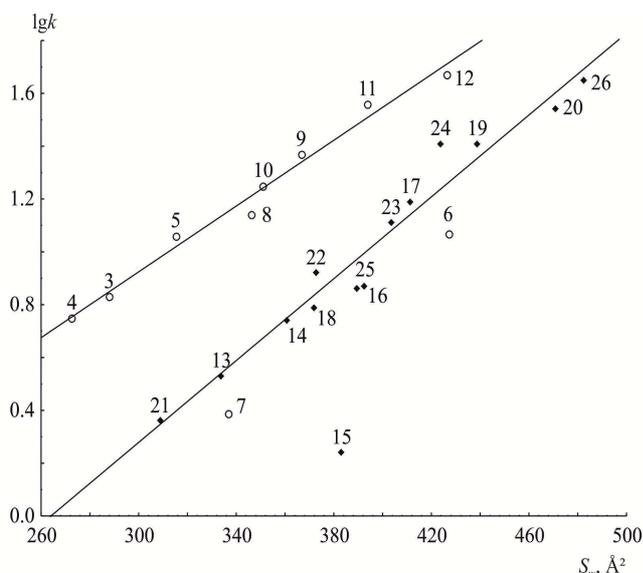


Рис. 1. Корреляции между логарифмом фактора удерживания адсорбатов на гексадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильного раствора (7:3 по объему) и площадью поверхности их молекул.

констант Генри адсорбции приблизительно в 1.2–1.3 раза вследствие усиления дисперсионных взаимодействий с гексадецилсиликагелем. Введение метила существенно увеличивает  $k$  как в случае соединений, не содержащих полярные функциональные группы (адсорбаты **1** и **3**, **7** и **9**), так и для их замещенных аналогов (адсорбаты **11** и **12**, **15** и **17**).

Фактор удерживания при этом возрастает в 1.6–1.7 раза для всех веществ при сопоставимых величинах их ван-дер-ваальсовой площади поверхности молекул. Дальнейшее удлинение углеводородной цепи при переходе от 2-(4-метилциклогексенил-1)-тиофена (адсорбат **5**) к 2-(4-н-пентилциклогексенил-1)-тиофену (адсорбат **6**) практически не увеличивает удерживание:  $k = 11.36$  для **5** и  $k = 11.85$  для **6**, несмотря на существенное возрастание ван-дер-ваальсовой площади поверхности их мо-

на две корреляционные серии: во-первых, это адсорбаты, не содержащие формил или нитрил в молекуле (адсорбаты **3–12** за исключением **6**, **7**), и, во-вторых, адсорбаты с указанными группами (вещества **13–26** кроме **15**). Гетероциклы первой группы имеют наибольшие величины удерживания, в то время как все соединения второй группы удерживаются меньше. В целом наличие полярных альдегидной и нитрильной групп в молекулах гетероциклов существенным образом изменяет характер их адсорбции из-за специфических ММВ с компонентами раствора.

Из данных, представленных в табл. 1 и 2, видно, что замена циклопентенильного заместителя на циклогесенильный приводит к возрастанию

Таблица 2. Константы Генри адсорбции тиюфенов из водно-ацетонитрильных растворов разного состава на гексадецилсиликагеле

Адсорбат	$K_{1,c}$ , мкл/м <sup>2</sup>			
	$x_m = 0.26$ мол. доли	$x_m = 0.34$ мол. доли	$x_m = 0.44$ мол. доли	$x_m = 0.58$ мол. доли
3	159.2	51.7	23.2	11.5
4	110.5	38.8	19.3	8.9
5	275.8	84.7	39.0	17.1
6	223.5	59.7	40.7	12.6
8	428.0	123.7	47.3	28.6
9	300.1	184.6	80.7	60.6
16	211.6	51.7	25.7	15.2
17	147.0	96.5	52.6	32.3
19	268.8	170.9	88.2	23.5
22	212.4	62.5	28.8	17.3
23	303.6	90.4	43.9	24.3
24	601.2	160.0	87.2	45.0
25	154.9	56.5	24.6	10.2
26	34.9	17.7	11.1	5.3
28	21.5	12.0	7.3	3.7

лекул при замене метила на *n*-пентил. Это, по-видимому, свидетельствует в пользу преобладающей роли гидрофобных взаимодействий в адсорбции столь близких по полярности соединений ( $\mu \sim 0.73 D$  для обоих веществ).

При переходе от тиофенов к соответствующим 2,2'-битиофенам фактор удерживания увеличивается в 3.20–3.48 раза для соединений, не содержащих полярные группы (3 и 9, 4 и 10, 5 и 11, 8 и 12), и в 4.52–4.69 раза для –СНО- и –СN-содержащих адсорбатов (13 и 17, 14 и 19, 16 и 20). Добавление тиенила в отличие от введения метила не приводит всегда к одинаковому изменению фактора удерживания, что свидетельствует о сильном сопряжении с участием тиенила. Подтверждением этого является меньшее по значению и практически постоянное (в 1.97–2.25 раза) увеличение *k* при введении фенила в молекулу гетероцикла через циклоалкенил (адсорбаты 8, 12, 16, 20, 23, 26), исключаяющее возможность участия данного заместителя в сопряжении с базовой частью молекулы.

Следует отметить сильное отклонение на рис. 1 точек, соответствующих адсорбатам 6, 7 и 15, от прямых в сторону меньших значений  $\lg k$ . Такое поведение 2-(*N*-метил-4-гидроксипиперидинил-4)тиофена (вещество 7) и 2-(*N*-метилпиперидинен-3-ил-4)-5-формилтиофена (вещество 15) объясняется наличием в их молекулах третичной аминогруппы, которая, как известно, содержит неподеленную электронную пару, являющуюся центром сильной льюисовой основности.

Таким образом, характеристики адсорбции на гексадецилсиликагеле определяются как внутримолекулярными, так и межмолекулярными взаимодействиями в адсорбционной системе. При этом и те и другие обусловлены наличием и положением в молекуле формильной, нитрильной и третичной аминогрупп в молекулах адсорбатов, с одной стороны, и сильным сопряжением в их молекулах – с другой.

*Влияние состава раствора на адсорбцию.* Сильное влияние на адсорбцию, как правило, оказывает не только строение молекул адсорбатов, но и состав контактирующего с адсорбентом многокомпонентного раствора. Так, в табл. 2 приведены результаты аппроксимации зависимости

**Таблица 3.** Константы уравнения Снайдера – Сочевинского и коэффициенты корреляции между  $\lg k$  и  $\lg x_m$  для адсорбции тиофенов на гексадецилсиликагеле

Адсорбат	<i>a</i>	<i>n'</i>	$S_w/S_M$	<i>r</i>
3	–0.271	3.20	2.00	0.995
4	–0.333	3.06	1.89	0.997
5	–0.125	3.36	2.12	0.996
6	–0.205	3.27	2.72	0.983
8	0.039	3.37	2.57	0.986
9	0.720	2.06	2.56	0.985
16	–0.189	3.17	2.75	0.975
17	0.526	1.90	2.74	0.997
19	0.258	2.91	2.86	0.966
22	–0.101	3.07	2.32	0.984
23	0.064	3.07	2.75	0.987
24	0.338	3.08	2.75	0.984
25	–0.317	3.31	2.57	0.999

логарифма фактора удерживания от состава водно-ацетонитрильного раствора с помощью уравнения Снайдера – Сочевинского, предполагающего линейную зависимость  $\lg k$  от  $\lg x_m$ . Значения углового коэффициента *n'* этого уравнения положительны, т.е. адсорбция закономерно уменьшается при увеличении концентрации ацетонитрила за счет возрастания сольватации гетероциклов в растворе. Приведенные в табл. 3 коэффициенты корреляции свидетельствуют о хорошей аппроксимирующей способности этого уравнения применительно к изученным адсорбционным системам. Кроме того, в некоторых случаях экспериментальные значения *n'* соответствуют

рассчитанным значениям отношения площади поверхности молекулы адсорбата к площади поверхности молекулы ацетонитрила. Так как это соответствие отвечает физико-химическому смыслу этого коэффициента, значительный вклад в адсорбцию на гексадецилсиликагеле, по-видимому, вносит распределение молекул адсорбатов в его привитой слой. В то же время данные табл. 4 показывают существенное влияние на адсорбцию гетероциклов не только конкурентной адсорбции на границе раздела фаз ( $K_S$ ), но и сольватации в многокомпонентном растворе ( $K_{SM}$ ).

**Таблица 4.** Константы равновесия квазихимических реакций адсорбции ( $K_S$ ) и сольватации ( $K_{SM}$ ) тиюфенов

Адсорбат	$K_S$	$K_{SM}$
3	97.1	0.398
4	76.9	0.400
5	144.9	0.406
6	111.1	0.411
8	232.6	0.372
9	555.6	0.389
16	128.2	0.385
17	322.6	0.387
19	212.8	0.426
22	144.9	0.377
23	204.1	0.388
24	384.6	0.385
25	86.2	0.405

Из больших по сравнению с константами равновесия квазихимической реакции сольватации значений константы равновесия квазихимической реакции адсорбции следует большая энергия ММВ гетероцикл – гексадецилсиликагель по сравнению с энергией ММВ гетероцикл – ацетонитрил. Кроме того, данные табл. 4 демонстрируют существенное влияние строения молекул гетероциклов на величину  $K_S$ . Между тем, из сопоставления величин  $K_{SM}$  следует, что энергия ММВ гетероцикл – ацетонитрил практически не зависит от строения молекулы адсорбата и, кроме того, приблизительно в 2 раза меньше энергии ассоциации ацетонитрила. Данный факт, вероятно, обусловлен преимущественным вкладом неспецифических ван-дер-ваальсовых взаимодействий в образование сольватов гетероцикл – ацетонитрил, в то время как в ассоциацию ацетонитрила вклад вносят не только эти ММВ, но и специфические взаимодействия, в том числе водородная связь.

### **Физико-химические особенности адсорбции пятичленных гетероциклов на основе 2-замещенного тиюфена из водно-ацетонитрильных растворов разного состава на поверхности пористого графитированного углерода**

*Влияние строения молекул тиюфенов на адсорбцию.* В отличие от интерпретации адсорбции химически модифицированными кремнеземами интерпретация экспериментальной информации об адсорбции сложных органических соединений на поверхности ПГУ, с одной стороны, лишена неоднозначности, связанной с неоднородностью поверхности химически модифицированных кремнезёмов и реализацией на них конкурирующего адсорбции процесса распределения, но усложнена из-за наличия особых свойств у графитоподобной поверхности ПГУ – с другой. Эти свойства обусловлены большой подвижностью сопряженной делокализованной  $\pi$ -электронной системы графитового листа [5]. Графитоподобная поверхность ПГУ, как известно, в отличие от однородной поверхности графитированной термической сажи, при адсорбции на ней полярных молекул проявляет дополнительные к дисперсионным специфические ММВ адсорбат – адсорбент [6]. Они проявляются в виде эффекта полярного удерживания на ПГУ [6]. Кроме того, определенный вклад в адсорбцию на ПГУ, по-видимому, вносят взаимодействие  $\pi$ -орбиталей молекул адсорбатов с делокализованной  $\pi$ -электронной системой поверхности ПГУ (так назы-



кое поведение 2-(4-*n*-пентилциклогексенил-1)тиофена (соединение **6**) объясняется также существенным различием в пространственном строении (рис. 3) его молекулы по сравнению с ближайшим аналогом – 2-(4-метилциклогексенил-1)тиофеном (соединение **5**).

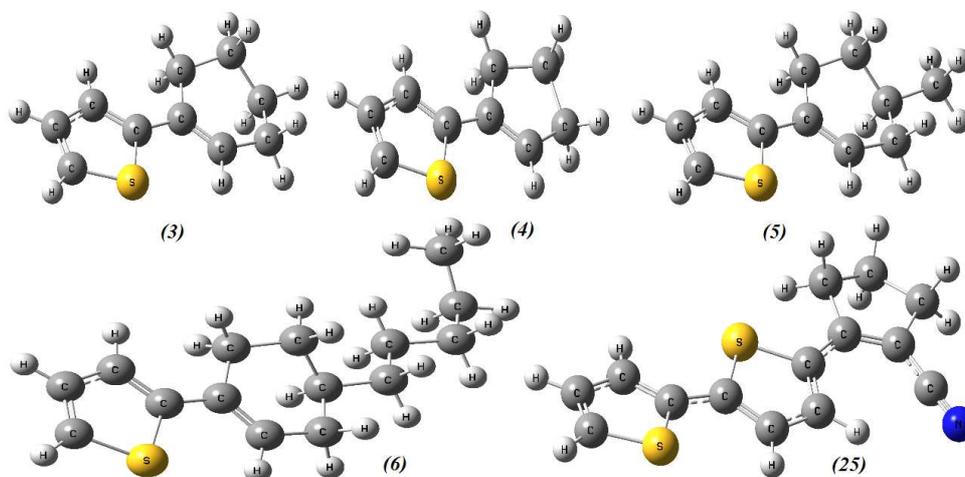


Рис. 3. Оптимизированные методом *B3LYP/6-31G(d,p)* молекулярные структуры некоторых тиофенов.

На поверхности ПГУ несмотря на большее значение  $S_w$  циклогексенилзамещенный тиофен (соединение **3**) адсорбируется слабее циклопентенилзамещенного (соединение **4**) при сопоставимых величинах дипольного момента ( $\mu_{\text{сольв}} = 1.23$  и  $1.00$  D соответственно). Это объясняется более планарной структурой циклопентенильного заместителя, конформация которого близка к наиболее стабильной конформации “конверта” для циклопентана, по сравнению с близкой к конформации “твист” структурой циклогексенила (рис. 3).

Введение в молекулу алициклических производных тиофена метильного радикала приводит к двукратному и даже шестикратному увеличению константы Генри адсорбции. Добавление метильной группы в молекулу приводит к увеличению числа контактов базовой части молекулы с поверхностью ПГУ, поэтому значительный вклад метильного радикала обусловлен не только увеличением числа контактов адсорбата с поверхностью за счет собственно метильной группы, но и за счет базовой части молекулы. Например, в молекуле 2-(4-метилциклогексенил-1)тиофена метильная группа находится преимущественно в экваториальном положении; этот конформер оказывается стабильнее конформера с аксиальным расположением метила на  $\sim 6$  кДж/моль. Такое расположение метильной группы увеличивает продольный размер молекулы адсорбата (рис. 3).

Определяющее значение внутримолекулярного сопряжения в молекуле адсорбата в адсорбции на поверхности ПГУ и, как следствие, ее планарности и склонности к  $\pi$ -стекингу с поверхностью видно на примере 5-(2-цианоциклопентенил-1)-2,2'-битиофена (соединение **25**),  $K_{1,c}$  которого превышает практически в 17 раз соответствующее значение для близкой по размерам молекулы 2-циано-5-(4-фенилциклогексенил-1)тиофена (соединение **23**). В молекуле **25** все три цикла сопряжены друг с другом, вследствие чего эта молекула более планарна по сравнению с молекулой **23**, в которой фенил, связанный через конформационно-гибкий замес-

титель с базовой частью молекулы, не способен к сопряжению с ней. Поэтому адсорбат **23** имеет непланарное строение.

Циклопропилзамещенные тиофены **1** и **2**, молекулы которых непланарны из-за отсутствия сопряжения между двумя образующими их циклами, адсорбируются из водно-ацетонитрильных растворов слабее других адсорбатов.

Ключевыми факторами, определяющими адсорбцию из растворов на поверхности ПГУ, таким образом, является пространственное строение молекулы адсорбата. Эффект полярного удерживания и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия наиболее полно проявляются в тех случаях, когда молекула адсорбата способна к планарной ориентации относительно поверхности ПГУ.

*Влияние состава водно-ацетонитрильного раствора на адсорбцию на ПГУ.* Адсорбция тиофенов на ПГУ сильно зависит от прочности сольватов гетероцикл – ацетонитрил (рис. 4). В табл. 6 приведены результаты обработки концентрационной

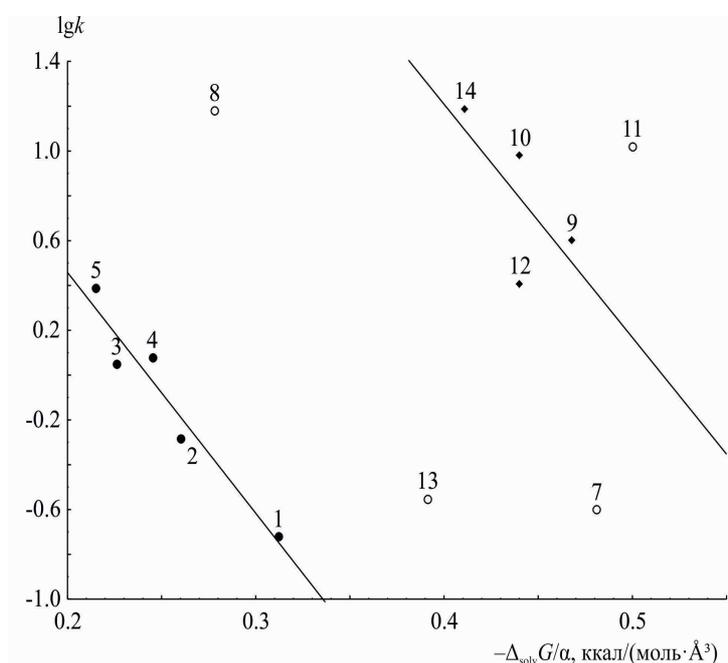


Рис. 4. Зависимость  $\lg k$  при адсорбции тиофенов на ПГУ из чистого ацетонитрила от энергии Гиббса сольватации, рассчитанной методом IEFPCM / V3LYP / 6-311G++(d,p) и отнесенной к полярности их молекул.

зависимости характеристик адсорбции с помощью уравнения Снайдера – Сочевинского. При адсорбции на ПГУ, как видно, в некоторых случаях наблюдаются существенные расхождения между экспериментальными значениями  $n'$  и теоретически рассчитанными  $S_w/S_M$ .

Анализ результатов с применением уравнения квазихимической модели Ланина – Никитина приводит к существенной детализации данных адсорбционно-хроматографического эксперимента (табл. 7). Константа равновесия квазихимической реакции адсорбции ( $K_S$ ) на ПГУ на 3 порядка превосходит константы конкурентной адсорбции на гексадецилсиликагеле (табл. 4, 7). Она сильно зависит от пространственного строения тиофенов:  $K_S$

имеет маленькие значения для непланарных, в том числе циклопропильных производных тиофена, и значительно больше для молекул с сопряженными циклами.

Из приведенной на рис. 5 корреляции следует, что в целом наибольший вклад в жидкофазную адсорбцию гетеро- и алициклических производных тиофена на поверхности ПГУ вносит величина  $K_S$ . Эта характеристика, в отличие от констант уравнения Снайдера – Сочевинского, закономерно возрастает с увеличением ван-дер-ваальсовой площади поверхности молекулы адсорбатов (рис. 6).

**Таблица 6.** Константы уравнения Снайдера – Сочевинского и результаты статистической обработки зависимостей  $\lg k - \lg x_m$  для адсорбции тиофенов на ПГУ

Адсорбат	$a$	$n'$	$S_w/S_M$	$r$
1	-0.61	2.34	1.67	0.948
2	-0.26	2.00	1.83	0.996
3	0.13	2.04	2.00	0.965
4	0.11	2.21	1.89	0.993
5	0.28	3.48	2.12	0.976
7	-0.61	0.35	2.19	0.971
8	1.23	2.34	2.57	0.989
13	0.66	2.81	2.18	0.989
14	1.01	2.84	2.31	0.989
15	1.02	0.88	2.32	0.998
21	0.42	1.47	2.00	0.995
22	-0.55	2.81	2.32	0.994
23	1.21	2.29	2.75	0.996

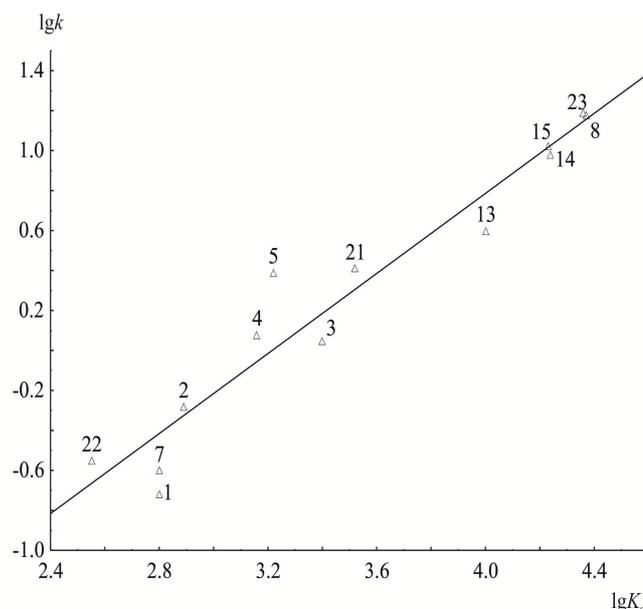


Рис. 5. Корреляция между логарифмами фактора удерживания тиофенов при адсорбции из ацетонитрила и константами равновесия квазихимической реакции адсорбции их молекул.

**Таблица 7.** Константы равновесия квазихимических реакций адсорбции ( $K_S$ ) тиофенов на ПГУ и их сольватации ( $K_{SM}$ ) в водно-ацетонитрильном растворе

Адсорбат	$K_S \times 10^{-3}$	$K_{SM}$
1	0.625	0.375
2	0.769	0.385
3	2.50	0.250
4	1.43	0.286
5	1.67	0.333
7	0.625	0.375
8	23.5	0.379
13	10.0	0.497
14	17.23	0.367
15	17.17	0.369
21	3.33	0.333
22	0.357	0.393
23	22.73	0.370

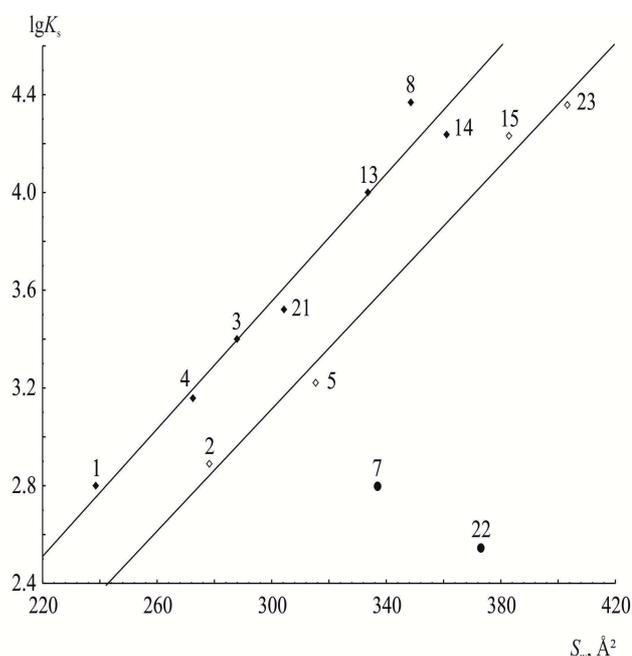


Рис. 6. Влияние площади поверхности молекул тиофенов на логарифм константы равновесия квазихимической реакции адсорбции на ПГУ.

### Адсорбция тиофенов на ПГУ из растворов разной полярности

При адсорбции тиофенов из ассоциированной жидкой фазы значения характеристик адсорбции в несколько раз превышают соответствующие значения для адсорбции из малополярного раствора (рис. 7). Это, по-видимому, обусловлено гидрофобными взаимодействиями в водно-ацетонитрильном растворе, приводящими к

выталкиванию молекул гетероциклов на поверхность адсорбента. Кроме того, оказалось, что точки, соответствующие адсорбатам, располагаются аналогично относительно зависимостей  $\Delta G^\circ - S_w$  как при адсорбции из водно-ацетонитрильного раствора, так и из *n*-гексан-дихлорметанового. Наблюдающаяся аналогия может отражать отсутствие существенных различий в механизмах адсорбции тиофенов из различных растворов, т.е. в разных вариантах ВЭЖХ на ПГУ, независимо от природы и состава подвижной фазы.

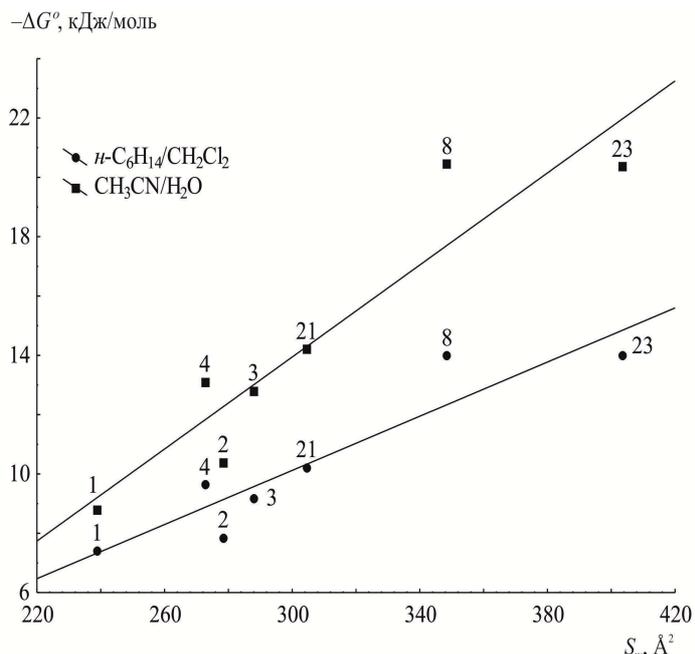


Рис. 7. Зависимости энергии Гиббса адсорбции тиофенов из водно-ацетонитрильного (7:3) и *n*-гексан-дихлорметанового (7:3) растворов на ПГУ от ван-дер-ваальсовой площади поверхности молекул.

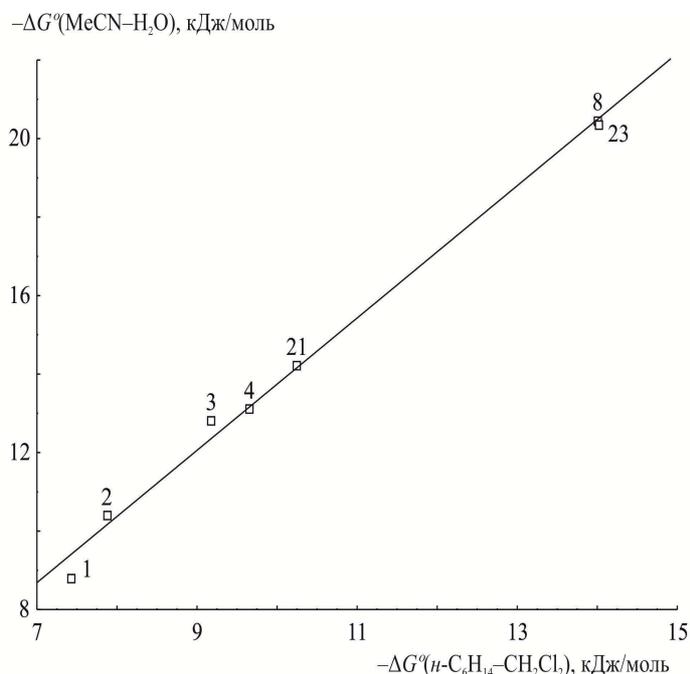


Рис. 8. Корреляция между значениями энергии Гиббса адсорбции тиофенов из водно-ацетонитрильного (7:3) и *n*-гексан-дихлорметанового (7:3) растворов на поверхности ПГУ.

Между энергиями Гиббса адсорбции тиофенов из растворов с разной полярностью наблюдается линейная корреляция (рис. 8). Это, на наш взгляд, указывает на проявление одного и того же типа сильных ММВ с адсорбентом в обоих вариантах жидкостной хроматографии на гиперкарбе. В случае графитоподобной поверхности ПГУ такая линейная зависимость энергий Гиббса адсорбции может быть интерпретирована как проявление наряду с дисперсионными межмолекулярными взаимодействиями адсорбат – адсорбент специфических взаимодействий – эффекта полярного удерживания и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий, независимо от состава многокомпонентного раствора.

Отметим также, что величины  $K_{1,c}$  при адсорбции из водно-ацетонитрильного раствора на ПГУ превышают соответствующие значения  $K_{1,c}$  при адсорбции на неспецифическом адсорбенте – гексадецилсиликагеле в  $\sim 7$  раз для тиофенов 3, 4 и в 30–70 раз – для тиофенов 8, 21, 23. Адсорбат 25, имеющий согласно данным расчета методом B3LYP/6-31G(dp) делока-

лизованную вдоль всей молекулы электронную плотность, необратимо адсорбируется из водно-ацетонитрильного раствора на ПГУ и имеет наибольшее среди исследованных гетероциклов значение  $K_{1,c}$  при адсорбции из *n*-гексан-дихлорметанового раствора (табл. 5). Таким образом, аномально высокие различия в адсорбционной активности двух мезопористых адсорбентов подтверждают наличие специфических взаимодействий адсорбат – адсорбент в случае ПГУ независимо от состава раствора.

### Физико-химические особенности адсорбции 2-тиофензамещенных 1,3,4-оксадиазолов из растворов на поверхности ПГУ

Для понимания роли стереохимии молекул адсорбатов в адсорбции на ПГУ мы исследовали в качестве адсорбатов арил- и гетарилзамещенные 1,3,4-оксадиазолы. Все рассмотренные 1,3,4-оксадиазолы можно разделить на две группы: во-первых, это адсорбаты **27–34**, **37**, **38**, молекулы которых имеют плоское строение вследствие наличия сильного сопряжения между циклами, и, во-вторых, это циклогексилзамещенные адсорбаты **35**, **36**, **39**, имеющие неплоское строение вследствие стереохимических особенностей циклогексильного радикала. Константы Генри адсорбции циклогексилзамещенных адсорбатов **35**, **36** на 1-2 порядка меньше соответствующих значений для адсорбатов с плоским строением молекулы как при адсорбции из малополярного (*n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), так и из ассоциированного (CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O) объемного раствора (рис. 9). Интересно отметить, что значение  $K_{1,c}$  циклогексилсодержащего 1,3,4-оксадиазола **39** сопоставимо со значением  $K_{1,c}$  его ближайшего аналога (адсорбат **27**) несмотря на существенное различие величин их поляризуемости ( $\alpha = 35.87 \text{ \AA}^3$  – для соединения **39**,  $25.63 \text{ \AA}^3$  – для **27**). Аномально высокие константы Генри адсорбции соединений с плоским строением молекул отражают большую энергию взаимодействия адсорбат – адсорбент по сравнению с циклогексилзамещенными аналогами. Это, по-видимому, обусловлено тем, что молекулы адсорбатов с плоским строением контактируют с адсорбентом большей по сравнению с циклогексилзамещенными 1,3,4-оксадиазолами частью своей поверхности. Такое соприкосновение возможно при планарном расположении плоских молекул адсорбатов **27–34**, **37**, **38** относительно поверхности ПГУ при адсорбции. Еще одной причиной слабой адсорбции циклогексилзамещенных 1,3,4-оксадиазолов, в отличие от модифицированного кремнезема, могут быть стерические препятствия к

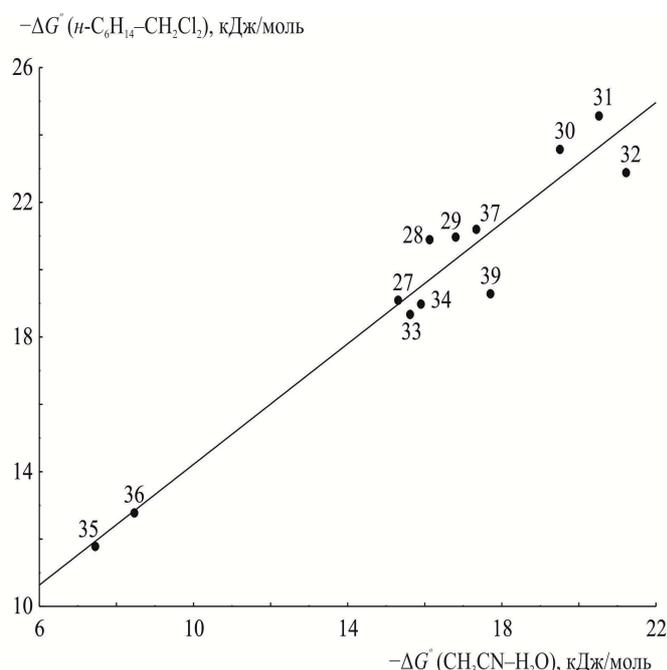


Рис. 9. Корреляция между значениями энергии Гиббса адсорбции тиофенсодержащих 1,3,4-оксадиазолов из водно-ацетонитрильного (9:1) и *n*-гексан-дихлорметанового (7:3) растворов на поверхности ПГУ.

Еще одной причиной слабой адсорбции циклогексилзамещенных 1,3,4-оксадиазолов, в отличие от модифицированного кремнезема, могут быть стерические препятствия к

проникновению их молекул в микропоры ПГУ (рис. 10, 11) [8]. Плоские молекулы, напротив, проникают в микропоры, сильно адсорбируясь на их стенках. Десорбция таких молекул затруднена, поэтому мы наблюдаем высокие значения энергий Гиббса (рис. 11).

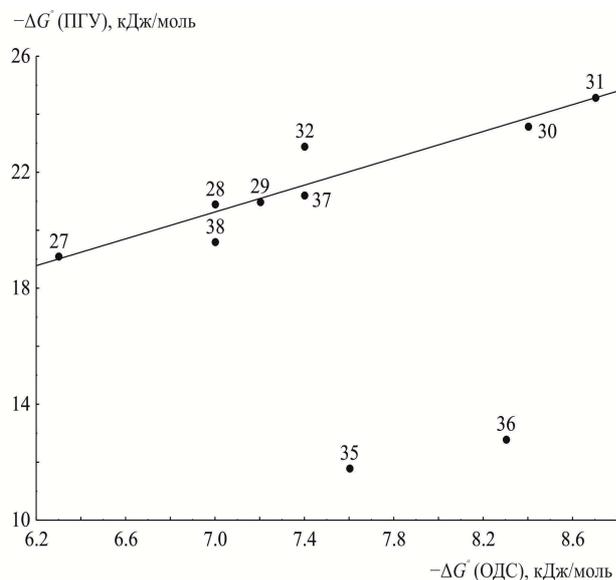


Рис. 10. Корреляция между значениями энергии Гиббса адсорбции 1,3,4-оксадиазолов из водно-ацетонитрильного раствора на ПГУ (соотношение ацетонитрил – вода 9:1 по объему) и октадецилсиликагеля (4:1).

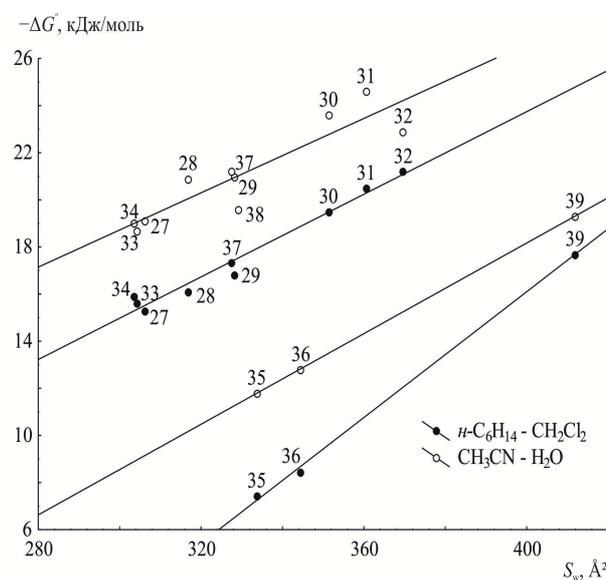


Рис. 11. Зависимости энергии Гиббса адсорбции 1,3,4-оксадиазолов из *n*-гексан-дихлорметанового (7:3 по объему) и водно-ацетонитрильного (9:1) растворов на ПГУ от площади поверхности молекул.

Высокая адсорбционная селективность поверхности ПГУ наблюдается в случае адсорбции на ней изомерных молекул 2-(пиридинил-3)- и 2-(пиридинил-4)-5-(тиенил-2)-1,3,4-оксадиазола (соединения **33** и **34** соответственно), причем сильнее адсорбируется более полярное соединение как из малополярного, так и из ассоциированного раствора. Подобное поведение подтверждает наличие описанного в литературе [4] эффекта полярного удерживания, вносящего существенный вклад в механизм адсорбции на поверхности ПГУ.

На рис. 11 представлены зависимости стандартной молярной энергии Гиббса адсорбции 1,3,4-оксадиазолов из *n*-гексан-дихлорметанового и водно-ацетонитрильного растворов на поверхности ПГУ от площади поверхности их молекул  $S_w$ . Существование корреляций  $\Delta G^\circ - S_w$  при адсорбции на

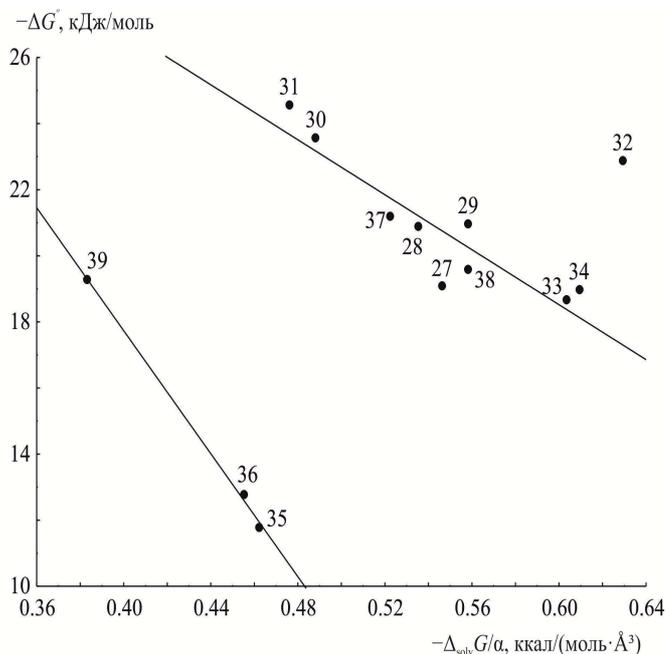


Рис. 12. Зависимости энергии Гиббса адсорбции 1,3,4-оксадиазолов из водно-ацетонитрильного (9:1 по объему) раствора на ПГУ от энергии Гиббса сольватации их молекул ацетонитрилом, отнесенной к поляризуемости.

поверхности ПГУ отражает значительную роль в этом процессе увеличения площади взаимного контакта адсорбат – адсорбент, приводящего к возрастанию интенсивности как специфических, так и дисперсионных взаимодействий.

Наличие корреляции между стандартной молярной энергией Гиббса адсорбции 1,3,4-оксадиазолов из водно-ацетонитрильного раствора и энергией Гиббса сольватации молекул ацетонитрилом, отнесенной к поляризуемости, (рис. 12), так же как и сопоставление экспериментальных коэффициентов уравнения Снайдера – Сочевинского с расчетными значениями, свидетельствует в пользу преимущественной сольватации молекул адсорбатов именно молекулами ацетонитрила.

## ВЫВОДЫ

1. Методом динамической адсорбции в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии в области предельно малых заполнений поверхности адсорбента при 298.15 К установлены физико-химические закономерности адсорбции на поверхности пористого графитированного углерода и гексадецилсиликагеля из растворов пятичленных гетероциклов на основе 2-замещенного тиофена. Определены факторы удерживания, константы Генри адсорбции и стандартные молярные энергии Гиббса адсорбции исследованных соединений из растворов разного состава на пористом графитированном углероде и гексадецилсиликагеле.
2. Обсуждено влияние строения и свойств молекул гетероциклов на их характеристики адсорбции на пористом графитированном углероде и гексадецилсиликагеле. В отличие от гексадецилсиликагеля, несмотря на меньший ван-дерваальсов объем молекулы и сопоставимые дипольные моменты более планарные циклопентенил-замещенные тиофены адсорбируются на пористом графитированном углероде слабее соответствующих циклогексенил-замещенных аналогов. Тиофенсодержащие 1,3,4-оксадиазолы адсорбируются значительно сильнее циклоалкенилзамещенных 2-тиофенов и 2,2'-бителиофенов. Замещение ароматического цикла на циклогексил в молекуле 1,3,4-оксадиазолов на два порядка снижает их константу Генри адсорбции на пористом графитированном углероде.
3. Показана существенная роль наличия цепочки сопряжения, делокализованной вдоль всей молекулы адсорбата, в адсорбции исследованных соединений на поверхности пористого графитированного углерода. На основании анализа экспериментальных данных сделан вывод о реализации наряду с дисперсионными взаимодействиями адсорбент – адсорбат специфических межмолекулярных взаимодействий – эффекта полярного удерживания на пористом графитированном углероде и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий.
4. Изучена зависимость фактора удерживания, константы Генри и стандартной молярной энергии Гиббса адсорбции из водно-ацетонитрильных растворов и растворов с малополярными компонентами на пористом графитированном углероде от природы и состава раствора. Установлено соблюдение принципа линейной зависимости энергии Гиббса при адсорбции исследованных соединений из сред разной полярности. Показано сходство механизмов удерживания исследованных гетероциклов при элюировании смешанными растворителями в квазинормально-фазовой и обращенно-фазовой жидкостной хроматографии на пористом графитированном углероде.

5. На основании сопоставления адсорбционно-хроматографических данных с результатами квантово-химического расчета пространственного строения молекул гетероциклов установлено, что в случае жидкофазной адсорбции на пористом графитированном углероде ключевую роль играет способность молекулы адсорбата к планарному расположению на поверхности адсорбента и возможному проникновению в микропоры. В то же время наличие непланарных фрагментов приводит к возникновению стерических препятствий для наиболее полного контакта молекул с поверхностью адсорбента и возможного проникновения в микропоры.

**Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н., с.н.с. А.В. Юдашкину и В.В. Мешковой за предоставленные образцы адсорбатов и к.х.н. Б.Р. Сайфутдинову за участие в постановке эксперимента и научные консультации при работе над диссертацией.**

#### **Список использованных источников**

1. Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2573-2575.
2. Сайфутдинов Б.Р. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 528-531.
3. Сайфутдинов Б.Р., Пимерзин А.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 4. С. 545-557.
4. Ланин С.Н., Никитин Ю.С. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46, № 10. С. 1971-1980.
5. Тапилин В.М. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46, № 1. С. 11-17.
6. Knox J., Ross P. // Adv. Chromatogr. 1997. V. 37. P. 73-119.
7. Davankov V., Tsyurupa M., Ilyin M., Pavlova L. // J. Chromatogr. A 2002. V. 965. P. 65-73.
8. Tomaszewski W., Gun'ko V.M., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J. // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 282. P. 261-269.

#### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

##### **Список публикаций в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень ВАК Минобрнауки России**

1. Емельянова Н.С., Курбатова С.В., Сайфутдинов Б.Р., Юдашкин А.В. Закономерности сорбции циклоалкенилзамещенных тиофенов и 2,2'-битиофенов из водно-ацетонитрильных растворов на гексадецилсиликагеле в условиях ВЭЖХ // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1558-1567.
2. Сайфутдинов Б.Р., Пимерзин А.А., Емельянова Н.С., Курбатова С.В. Особенности адсорбции арил- и гетарилзамещенных 1,3,4-оксадиазолов из растворов на поверхности пористого графитированного углерода в области Генри // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 350-358.
3. Сайфутдинов Б.Р., Емельянова Н.С., Курбатова С.В., Пимерзин А.А. Адсорбция гетеро- и алициклических производных тиофена из водно-ацетонитрильных растворов на поверхности пористого графитированного углерода в условиях ВЭЖХ // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 7. С. 1270-1279.

4. Сайфутдинов Б.Р., Емельянова Н.С., Курбатова С.В., Пимерзин А.А. Адсорбция из растворов алициклических производных тиофена на поверхности пористого графитированного углерода // Известия Академии наук. Серия химическая. 2012. № 8. С. 1626-1628.

#### **Список публикаций в сборниках тезисов конференций**

1. Емельянова Н.С., Курбатова С.В. Физико-химические особенности сорбции некоторых производных циклоалкилтиофенов // Тезисы докладов Всероссийской конференции “Хроматография – народному хозяйству”. Дзержинск, 2010. С. 106.
2. Емельянова Н.С., Курбатова С.В., Сайфутдинов Б.Р. Зависимость удерживания циклоалкилтиофенов от строения их молекул в условиях ОФ ВЭЖХ // Материалы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых “Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности”. М., 2010. С. 193.
3. Сайфутдинов Б.Р., Пимерзин А.А., Емельянова Н.С. Особенности адсорбции 1,3,4-оксадиазолов из растворов на поверхности пористого графитированного углерода в области Генри // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград, 2011. Т. 1. С. 363.
4. Емельянова Н.С., Курбатова С.В., Сайфутдинов Б.Р. Закономерности сорбции циклоалкилтиофенов и 2,2'-битиофенов из растворов на  $C_{16}$ -кремнеземе // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград, 2011. Т. 4. С. 352.
5. Emel'yanova N.S., Saifutdinov B.R., Kurbatova S.V., Pimerzin A.A. Adsorption of Alicyclic Derivatives of Thiophene from Non-Aqueous Solutions on the Surface of Porous Graphitic Carbon // Abstracts of XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Samara, 2011. V. 1. P. 94-95.
6. Емельянова Н.С., Сайфутдинов Б.Р., Курбатова С.В. Закономерности адсорбции полициклических производных тиофена из водно-ацетонитрильных растворов разного состава на поверхности пористого графитированного углерода // Тезисы докладов XI Международной конференции “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”. Иваново, 2011. С. 113-114.
7. Saifutdinov B.R., Pimerzin A.A., Emel'yanova N.S. Features of the Adsorption of Aryl- and Hetaryl-Substituted 1,3,4-Oxadiazoles from Solutions on the Surface of Porous Graphitic Carbon in Henry's Range // Abstracts of 22<sup>nd</sup> International Conference on Chemical Thermodynamics. Buzios – Rio de Janeiro, 2012. P. 357.
8. Сайфутдинов Б.Р., Емельянова Н.С., Пимерзин А.А. Термодинамика адсорбции гетеро- и алициклических соединений из растворов на некоторых мезо- и микропористых материалах в области Генри // Материалы XV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых “Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности”. М., 2013. С. 18.