



УДК 541.183; 543.544

Сопоставление термодинамических характеристик адсорбции аминокислот и их ассоциатов, рассчитанных молекулярно-статистическим методом, и их величин удерживания на углеродном сорбенте Гиперкарбе в варианте ОФ ВЭЖХ

Кузнецова Е.С., Буряк А.К.

Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 13.08.2009 г.

Аннотация

Исследовано влияние строения аминокислот, их димеров и ассоциатов с компонентами элюента на их адсорбцию на поверхности углеродных материалов. Проведен молекулярно-статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) для ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина), гетероциклической аминокислоты (триптофана) и их димеров с трифторуксусной кислотой (ТФУ) на поверхности графитированной термической сажи (ГТС). Полученные данные сопоставлены с закономерностями удерживания аминокислот на пористом графитированном углероде Гиперкарбе в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Показано, что ТХА и величины удерживания аминокислот возрастают с увеличением углеродной цепи этих соединений.

Ключевые слова: аминокислоты, димеры, водородная связь, графитированная термическая сажа, Гиперкарб, термодинамические характеристики адсорбции, фактор удерживания, относительное удерживание

The influence of structure of amino acids, their dimers and associates with the components of eluent on their adsorption on the surface carbon sorbent was studied. Molecular statistical calculations of the thermodynamic characteristics of adsorption (TCA) of aromatic amino acids (phenylalanine, tyrosine), heterocyclic amino acids (tryptophan) and their dimmers with trifluoroacetic acid (TFA) on the surface graphitized thermal carbon black (GTCB) was carried out. The obtained data was compared with the regularities of retention of amino acids on the porous graphitic carbon Hypercarb in a variant of reversed-phase high-performance liquid (RP HPLC). It was shown that TCA and the values of retention of amino acids increase with lengthening of the carbon chain of these compounds.

Key words: Amino acids, dimers, hydrogen bond, graphitized thermal carbon black, Hypercarb, thermodynamic characteristics of adsorption, retention factor, relative retention

Введение

Аминокислоты как основные составные части белков, пептидов и некоторых антибиотиков участвуют в регуляции всех жизненных процессов организма. Димеры аминокислот интересны как пример образования водородной связи. Небольшие

димерные молекулы являются моделями для больших систем, где существуют сильные водородные связи, такие как в белках. В связи с этим изучение свойств аминокислот, особенностей их межмолекулярных взаимодействий, а также их разделение и идентификация в сложных смесях имеет большое практическое и теоретическое значение.

Аминокислоты представляют собой малолетучие соединения, обладающие кислотными и основными группами. Поэтому перед анализом их обычно переводят в различные производные путем защиты функциональных амино- или карбоксильных групп. Так, например, при проведении газохроматографического эксперимента используют производные аминокислот в виде N- трифторацетильных метиловых и n-бутиловых эфиров [1-3]. Высокая полярность аминокислот и низкие коэффициенты поглощения в УФ области (за исключением ароматических аминокислот) осложняют их анализ методом ВЭЖХ. Во многих работах с целью понижения предела обнаружения для определения примесных концентраций аминокислот используют методы пред- или послеклоночной дериватизации [4].

В то же время в последние десятилетия появился ряд работ, показывающих возможность разделения аминокислот, пептидов, гликопептидов, полипептидных антибиотиков методом ВЭЖХ с использованием пористого графитированного углерода Гиперкарба [5-9]. Этот сорбент представляет собой пористые сферические углеродные частицы, состоящие из плоских слоев гексагонально выстроенных атомов углерода. Валентности атомов углерода полностью замещены, и поэтому Гиперкарб обладает отличными от силикагельных и полимерных фаз характеристиками удерживания и селективности [10-12].

Пористый графитированный углерод проявляет превосходные свойства при анализе структурно близких соединений и позволяет разделять различные изомеры. Кроме того, Гиперкарб характеризуется стабильностью в широком диапазоне величин рН (0-14), температур и концентраций солей и эффективен для разделения высокополярных соединений. В этом случае сорбент удерживает вещества за счет эффекта полярного удерживания, при котором происходит тем большее взаимодействие вещества с сорбентом, чем больше полярность анализируемого соединения. В результате более полярные молекулы характеризуются большими временами удерживания по сравнению с фазами на основе силикагеля [13, 14]. Кроме того, колонки Гиперкарб идеально подходят для решения проблем разделения как в обращенно-фазовых, так и нормально-фазовых вариантах ВЭЖХ и ЖХ-МС, и могут переключаться между элюентами обращенно-фазовой и нормально-фазовой хроматографии в рамках одного анализа, например, от воды к ацетонитрилу и дихлорметану.

Одним из методов, с помощью которого возможна надежная оценка адсорбционных характеристик веществ, является молекулярно-статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции (ТХА). Этот подход опирается на полуэмпирическую молекулярно-статистическую теорию адсорбции и атом-атомное приближение для взаимодействия адсорбат – адсорбент. Метод позволяет определять константы равновесия, теплоты и энтропии адсорбции для молекул разных классов, в том числе изомерных, на поверхности модельного углеродного сорбента – графитированной термической сажи в широком интервале температур [15, 16]. Выбор ГТС в качестве модельного сорбента обоснован такими преимуществами, как химическая и геометрическая однородность поверхности. ТХА на поверхности ГТС в значительной степени определяются геометрической структурой и поляризуемостью молекул адсорбатов. Поскольку аминокислоты являются сложным объектом для анализа ТХА при их экспериментальном

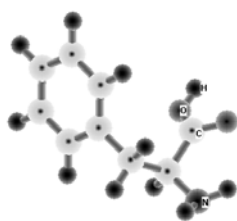
исследовании хроматографическими методами, то молекулярно-статистический расчет фактически оказывается единственным методом определения ТХА свободных аминокислот.

Физико-химическое состояние поверхности ГТС и пористого графитированного углерода Гиперкарба в значительной степени идентичны [11, 17]. Поэтому, рассчитанные ТХА могут быть использованы для прогнозирования закономерностей удерживания аминокислот и их производных при проведении ОФ ВЭЖХ на неполярных углеродных сорбентах типа Гиперкарб.

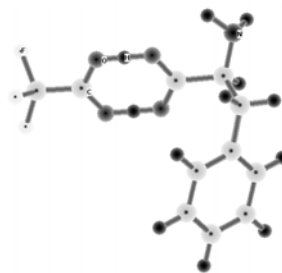
Цель данной работы заключается в изучении влияния строения аминокислот, их димеров и ассоциатов с компонентами элюента на их адсорбцию на поверхности ГТС и пористого графитированного углерода Гиперкарба.

Теоретическая часть

Молекулярно-статистический расчет ТХА проведен для следующих соединений: трифторуксусной кислоты (ТФУ), аминокислот – фенилаланина, тирозина, триптофана и их димеров с ТФУ. На рис.1 приведены графические формулы некоторых исследованных веществ.



Фенилаланин



Димер фенилаланина с ТФУ

Рис. 1. Графические формулы исследуемых соединений

Для расчета параметров атом-атомного потенциала (ААП) межмолекулярного взаимодействия атомов С, Н, О и N в молекуле адсорбата с атомами С базисной грани графита использован потенциал в форме Бакингема-Корнера [15, 16]

$$\varphi = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} + B \cdot \exp(-qr),$$

где C_1 и C_2 , кДж·нм·моль⁻¹ – параметры сил притяжения, B , кДж·нм·моль⁻¹ и q , нм⁻¹ – параметры сил отталкивания. Параметр сил отталкивания q принят равным 35.7 нм⁻¹, как в [15, 18]. Параметры сил притяжения рассчитаны из формулы Кирквуда-Мюллера [15].

Значения атомных поляризуемостей (α , м⁻³⁰) атомов N в аминогруппе и О в карбоксильной группе рассчитаны на основании экспериментальных данных по молекулярной рефракции молекул первичных аминов и карбоновых кислот [19]. Величины диамагнитной восприимчивости (χ , м⁻³⁶) атомов N и О взяты из [20].

Для аминогруппы в работе [21] рассчитаны параметры атом-атомной потенциальной функции для взаимодействия атома N в аминах с атомом С графита. В работе [22] проведен расчет параметров для атома О в карбоксильной группе аминокислот и выбраны два значения ААП при разных равновесных расстояниях r_0 . В настоящей работе использованы значения параметров ААП, рассчитанные авторами и полученные в [15, 21, 22]. В таблице 1 представлены данные, использованные при расчете параметров ААП молекул аминокислот и их димеров.

Таблица 1. Параметры ААП (при $q = 35,7 \text{ нм}^{-1}$) для атомов N, O в аминокислотах и атома F и CF_3 группы в ТФУ и димерах с ТФУ, рассчитанные в данной работе и взятые из работ [15], [21], [22] при различных значениях r_0 .

r_0 , нм	$C_1 \cdot 10^3$, кДж·нм ⁶ ·моль ⁻¹	$C_2 \cdot 10^5$, кДж·нм ⁸ ·моль ⁻¹	$B \cdot 10^{-5}$, кДж·моль ⁻¹
атом N			
0.370 [22]	1.754	4.835	2.250
0.360 [21]	1.684	4.055	1.719
атом O			
0.326 [22]	0.922	1.893	0.553
0.360 [22]	0.922	1.893	1.003
атом F			
0.32 [15]	0.877	1.035	0.646
группа CF_3			
0.36	4.222	5.562	4.118
	3.082*	4.060*	3.006*

* - уточненные в данной работе параметры ААП с поправкой $\beta = 0.73$

При расчете ТХА геометрические параметры исследованных веществ взяты из [23, 24], а значения длин водородных связей димерных молекул – из [25]. Мольные дифференциальные теплоты ($\overline{\Delta U}_1$) и энтропии ($\overline{\Delta S}_1$) адсорбции определяли как в [26] по формулам:

$$\overline{\Delta U}_1 = RT^2 \frac{d \ln K_1}{dT},$$

$$\overline{\Delta S}_1 / R = \ln K_1 + T \frac{d \ln K_1}{dT} - 1$$

на основе уравнения

$$\ln K_1 = A + B/T = (\overline{\Delta S}_1 + R)/R - \overline{\Delta U}_1/(RT),$$

где $A = (\overline{\Delta S}_1 + R)/R$ – энтропийная константа, $B = -\overline{\Delta U}_1/R$ – константа, связанная с дифференциальным мольным изменением энергии. Рассчитанные значения константы Генри, теплоты и энтропии адсорбции для аминокислот и их димеров представлены в таблице 2.

Эксперимент

Хроматографический анализ проводили методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии на жидкостном хроматографе Agilent 1200 Series (Agilent Technologies, США), укомплектованном диодно-матричным детектором. Детектирование осуществляли при длинах волн 254, 210, 224 и 280 нм, охватывающих интервал определения ароматических и аминокислотных соединений. Использовали колонку Гиперкарб размером $2.1 \cdot 100$ мм с диаметром частиц сорбента 5 мкм и диаметром пор 250 Å, с удельной поверхностью – 120 м²/г. В качестве подвижной фазы использовали смесь 0.04 % трифторуксусной кислоты в воде (С) и 0.04% трифторуксусной кислоты в ацетонитриле (В). Элюирование проводили в градиентном режиме: 0 -10 мин – 100 % В, 11 мин – 100 % В, 20 мин – 5 % В со скоростью элюента 0.5 мл/мин. Образцы аминокислот фенилаланина, тирозина, триптофана (фирмы «Sigma», США) растворяли в растворе, содержащем ацетонитрил и воду при объемном отношении 1:1. Объем вводимой пробы составлял 5 – 10 мкл.

Для характеристики удерживания исследованных аминокислот использовали величину фактора удерживания k и относительную величину (селективность) α , которые рассчитывали по формулам:

$$k = (t_R - t_M) / t_M \quad \text{и} \quad \alpha = k_i / k_{st},$$

где t_R – время удерживания исследуемого вещества, t_M – время удерживания несорбирующегося вещества, k_i и k_{st} – факторы удерживания исследуемого вещества и стандарта. Мертвый объем определяли по объему удерживания нитрита калия. В качестве стандартов были выбраны диэтиламин (фирма FisherBiotech, чистота > 98.5 %) и фенол (Новомосковский Оргсинтез, чистота «ч»).

Для количественной оценки различий в удерживании исследуемых соединений были определены разности их дифференциальных мольных энергий адсорбции Гиббса по формуле:

$$\delta(\Delta G)_{1,2} = -RT \ln(k_i / k_{st}) = -RT \ln \alpha \quad (T = 298 \text{ K}).$$

Полученные характеристики удерживания для молекул фенилаланина, тирозина и триптофана представлены в таблице 3.

Обсуждение результатов

Для исследуемых ароматических аминокислот – фенилаланина и тирозина, а также гетероциклической аминокислоты – триптофана рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции на поверхности ГТС с использованием параметров ААП [15, 21, 22]. Значения ТХА фенилаланина, тирозина и триптофана сопоставлены с полученными ранее в работе [27] данными для адсорбции гетероциклической аминокислоты – пролина, имеющей структуру ковалентно замкнутого пятичленного кольца. На рис. 2 представлена зависимость логарифма константы Генри ($\ln K_{I,C}$) от обратной температуры для адсорбции исследуемых соединений.

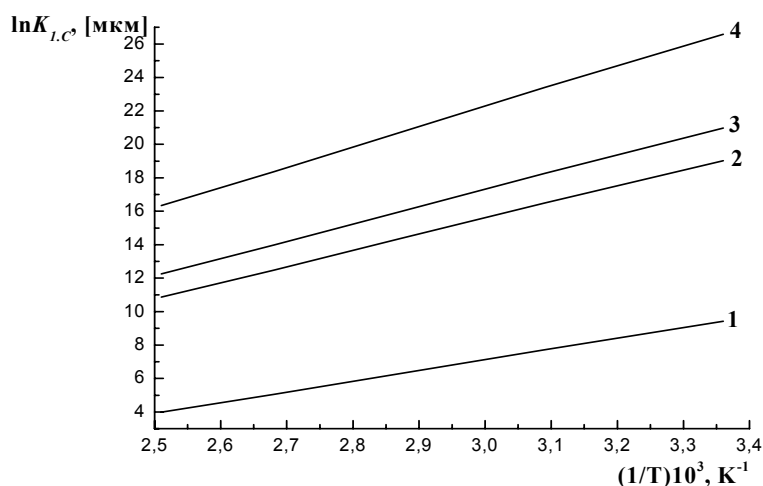


Рис. 2. Зависимость логарифма константы Генри от обратной температуры для молекул аминокислот: 1 – пролин, 2 – фенилаланин, 3 – тирозин, 4 – триптофан

Наибольшее значение константы Генри получено для молекулы триптофана, молекулярный вес которой наибольший среди исследованных аминокислот. Молекулы фенилаланина и тирозина имеют близкие значения константы Генри, что объясняется сходным химическим строением. Различие в строении этих веществ

выражается только наличием дополнительной гидроксильной группы в бензольном кольце у молекулы тирозина. Таким образом, наблюдается возрастание значений ТХА рассмотренных аминокислот с увеличением углеродной цепи этих соединений.

Важную роль оказывает межмолекулярная водородная связь на адсорбцию ассоциатов аминокислот с компонентами элюента. В качестве подвижной фазы при хроматографическом анализе аминокислот использовали смеси воды и ацетонитрила с добавлением ТФУ. В молекулярно-статистических расчетах для ТФУ и димера пролина с ТФУ использовали параметры ААП для атома F из литературных данных [15]. Для димеров фенилаланина и тирозина с ТФУ был использован ААП группы CF_3 , полученный суммированием атом-атомных потенциалов каждого атома и уточненный поправкой, учитывающей расчетные данные для адсорбции ТФУ на ГТС при использовании ААП для отдельных атомов в группе CF_3 (таблица 1). Значение длин водородных связей $O(H)\cdots O(C=O)$ в рассмотренных димерах составляет 2.667 \AA [25].

На рис. 3 представлена зависимость логарифма константы Генри ($\ln K_{I,C}$) от обратной температуры для адсорбции ТФУ, аминокислот и их димеров с ТФУ.

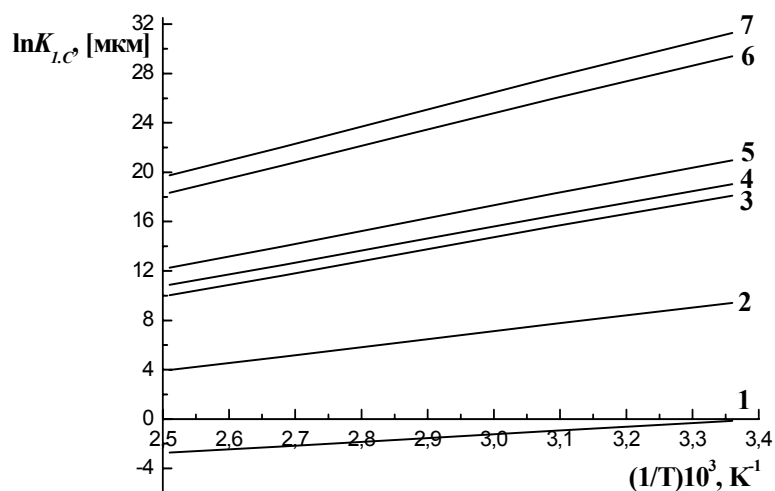


Рис. 3. Зависимость логарифма константы Генри от обратной температуры для трифторуксусной кислоты, аминокислот и их димеров с трифторуксусной кислотой: 1 – ТФУ, 2 – пролин, 3 – димер пролина с ТФУ, 4 – фенилаланин, 5 – тирозин, 6 – димер фенилаланина с ТФУ, 7 – димер тирозина с ТФУ

Как видно из рис. 3 для димеров фенилаланина и тирозина с ТФУ получены наибольшие значения константы Генри. Сравнительный анализ ТХА димерных молекул и исходных соединений показывает, что значения константы Генри больше для димеров аминокислот с ТФУ, чем для молекул исходных аминокислот.

Из рассчитанных значений констант Генри определены теплоты и энтропии адсорбции аминокислот и их димеров с ТФУ на ГТС (табл. 2). Значения теплоты адсорбции ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина) и триптофана существенно больше, чем соответствующие значения для пролина. Молекулы фенилаланина и тирозина имеют близкие теплоты адсорбции, что связано со сходной геометрической структурой этих соединений. Следует отметить, что наибольшие теплоты адсорбции получены для димеров ароматических аминокислот с ТФУ.

Таблица 2. Рассчитанные значения ТХА для исследованных соединений в интервале температур 298-398 К.

Соединение	$-\Delta\bar{U}_1^0$,	$-\Delta\bar{S}_1^0$,	$\ln K_{I.C}$, (мкМ)
	кДж · моль ⁻¹	Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	
ТФУ	25.2	94.1	-0.1
Аминокислоты			
Пролин	53.5	109.4	9.4
Фенилаланин	80.5	120.0	19.0
Тирозин	85.8	121.9	20.9
Триптофан	100.9	125.9	26.5
Димерные молекулы			
Димер пролина с ТФУ	79.5	124.7	18.1
Димер фенилаланина с ТФУ	108.8	129.2	29.4
Димер тирозина с ТФУ	113.9	130.3	31.3

В целом при анализе адсорбции исследуемых веществ на ГТС прослеживается следующая закономерность: константы Генри и теплоты адсорбции аминокислот и их димеров с ТФУ возрастают с увеличением углеродной цепи этих соединений.

Методом ВЭЖХ проведено исследование удерживания аминокислот на углеродном сорбенте Гиперкарбе в обращенно-фазовом варианте. В работе [28] показано, что удерживание на пористом графитированном углероде определяется сочетанием двух факторов: дисперсионными взаимодействиями между веществом – подвижной фазой и веществом – поверхностью сорбента, с одной стороны, и индуцированными зарядом взаимодействиями полярного вещества с поляризуемой поверхностью сорбента, с другой стороны. Таким образом, сила взаимодействия вещества с сорбентом зависит от площади его молекулы при контакте с поверхностью пористого графитированного углерода и также от типа и расположения функциональных групп по отношению к поверхности сорбента. Предполагается, что плоские молекулы подходят к поверхности пористого графитированного углерода на меньшие расстояния, сильнее взаимодействуют и долго удерживаются. У неплоских молекул уменьшается взаимодействие с поверхностью сорбента и уменьшается удерживание. Одно из главных отличий Гиперкарба от других обращенно-фазовых материалов состоит в том, что на этом сорбенте сильно удерживаются полярные соединения.

В качестве добавки к подвижной фазе в работе использовали ТФУ. Этот прием широко используется в ОФ ВЭЖХ белков и пептидов. Типичные концентрации этой кислоты составляют 0.01 – 0.1% при добавлении к водной и органической составляющим подвижной фазы. ТФУ действует как ион-парный агент, присоединяясь к положительно заряженным функциональным группам пептидов и белков, увеличивая их удерживание. Поскольку ТФУ очень сильная кислота, она эффективно подавляет ионизацию карбоксильных групп и переводит аминокислоты в протонированную форму.

Для исследованных аминокислот подобраны условия удовлетворительного разделения и удерживания на колонке Гиперкарб в градиентном режиме. На рис. 4 приведена хроматограмма смеси ароматических аминокислот и гетероциклической аминокислоты (триптофана).

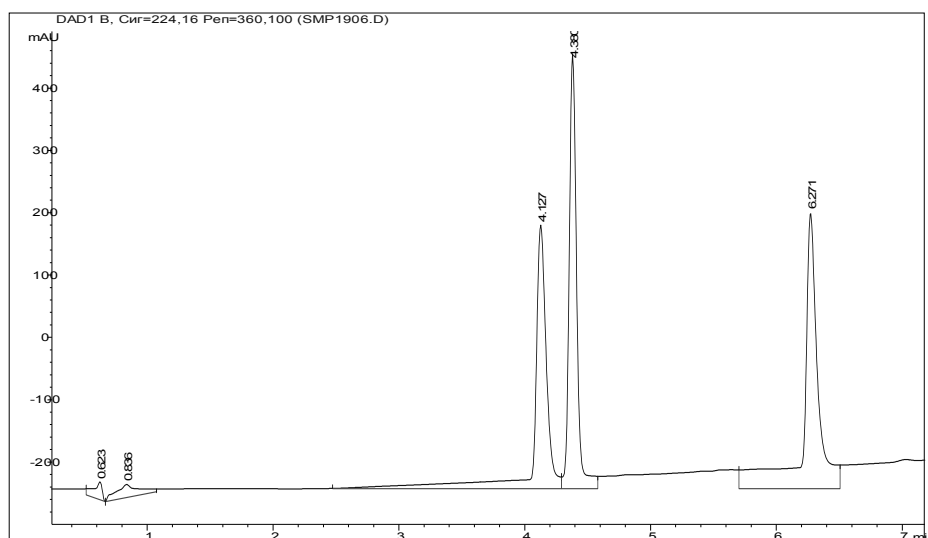


Рис. 4. Хроматограмма смеси аминокислот (фенилаланина, тирозина и триптофана) на колонке Гиперкарб в градиентном режиме. Детектирование: 224 нм

Для оценки влияния изменения структуры аминокислот на их удерживание в ОФ ВЭЖХ были рассчитаны разности мольных энергий Гиббса δ (ΔG) (таблица 3).

Таблица 3. Факторы удерживания, относительные величины удерживания и разности мольных энергий Гиббса (кДж/моль) сорбции аминокислот в условиях ОФ ВЭЖХ

Соединение	k	α		δ (ΔG), кДж/моль	
		стандарт		стандарт	
		фенол	диэтиламин	фенол	диэтиламин
Фенол	6.26	1	-	0	-
Диэтиламин	1.42	-	1	-	0
Фенилаланин	5.01	0.80	3.52	0.5	-3.1
Тирозин	5.35	0.86	3.76	0.4	-3.3
Триптофан	8.1	1.29	5.69	-0.6	-4.3

Из представленных данных видно, что фенилаланин и тирозин имеют близкие параметры удерживания, однако их можно разделить при хроматографическом анализе смеси аминокислот (рис. 4). Наибольшие характеристики удерживания получены для молекулы триптофана. Это объясняется увеличением молекулярного веса, а также сильным удерживанием этой полярной аминокислоты.

На рис. 5 (а, б) сопоставлены экспериментальные результаты, полученные методом ОФ ВЭЖХ, и рассчитанные молекулярно-статистическим методом ТХА для исследованных аминокислот. Как видно из рисунка наблюдается удовлетворительная корреляция между экспериментальными и расчетными значениями. Коэффициенты корреляции составляют 0.989 (рис. 5 а) и 0.995 (рис. 5 б). Таким образом, показана возможность априорного предсказания хроматографического поведения аминокислот в градиентной обращено-фазовой ВЭЖХ на Гиперкарбе методом молекулярно-статистического расчета констант адсорбционного равновесия. Сопоставление рис. 5 б и данных табл. 2 позволяют предположить, что образование димеров исследованных аминокислот с ТФУ не изменит порядка выхода димеров из колонки с Гиперкарбом, а только изменит абсолютные величины удерживания.

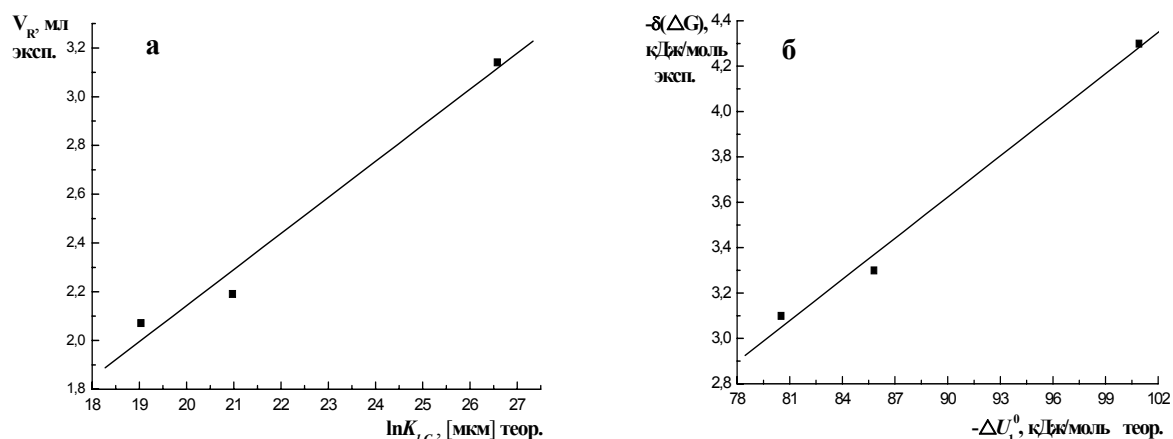


Рис. 5. Корреляционная зависимость между экспериментально определенными параметрами удерживания аминокислот на Гиперкарбе в условиях ОФ ВЭЖХ и рассчитанными молекулярно-статистическим методом ТХА этих соединений на ГТС

Заключение

Проведены молекулярно-статистические расчеты термодинамических характеристик адсорбции для аминокислот и их ассоциатов на поверхности ГТС. Показано, что значения константы Генри и теплоты адсорбции исследуемых соединений возрастают с увеличением их углеродной цепи и значения ТХА больше для димеров аминокислот с ТФУ, чем для исходных молекул.

Методом обращенно-фазовой ВЭЖХ на пористом графитированном углероде Гиперкарбе получены характеристики удерживания ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина) и гетероциклической аминокислоты (триптофана). Обнаружено, что удерживание аминокислот возрастает с увеличением углеродной цепи сорбатов (от фенилаланина к триптофану).

Установлена корреляция между экспериментальными характеристиками удерживания аминокислот на углеродном сорбенте Гиперкарбе и термодинамическими характеристиками адсорбции этих веществ, рассчитанных молекулярно-статистическим методом.

Список литературы

1. Сунозова Е.В., Трубников В.И., Сакодынский К.И. Газовая хроматография аминокислот. М.: Наука, 1976. -83 с.
2. Gavrilova T.B., Kiselev A.V., Kulikov N.S., Vlasenko E.V. Gas Chromatography-Mass Spectrometry in the Study of the Adsorption of Sulfur-containing Amino Acids on Graphitized Thermal Carbon Black // *Chromatographia*. 1986. V. 22. P. 59 - 62.
3. Casal S., Oliveira M.B., Ferreira M.A. Gas chromatographic quantification of amino acid enantiomers in food matrices by their N(O,S)-ethoxycarbonyl heptafluorobutyl ester derivatives // *J. Chromatogr. A*. 2000. 866. P. 221-230.
4. Kim T.-Y., Kim H.-J. Chiral separation of 9-fluorenylmethylchloroformate- and dansyl chloride-derivatized D,L-serine by γ -cyclodextrin-bonded high-performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2001. 933. P. 99-106.

5. Chaimbault P., Petritis K., C. Elfakir C., Dreux M. Ion-pair chromatography on a porous graphitic carbon stationary phase for the analysis of twenty underivatized protein amino acids // *Journal of Chromatography A*. 2000. V. 870. Issues 1-2. P. 245-254.
6. Nemeth-Kiss V., Forgacs E., Cserhati T. Anomalous retention behavior of peptides on porous graphitized carbon column // *J. Chromatogr. A* 1997. 776. P. 147- 152.
7. Davies M. J., Smith K. D., Carruthers R. A., Chai W., Lawson A. M, Hounsell E. F Use of a porous graphitised carbon column for the high-performance liquid chromatography of oligosaccharides, alditols and glycopeptides with subsequent mass spectrometry analysis // *Journal of Chromatography*. 1993. 646 (2). P. 317-26.
8. Monser L., Darghouth F. Rapid liquid chromatographic method for simultaneous determination of tetracyclines antibiotics and 6-Epi-doxycycline in pharmaceutical products using porous graphitic carbon column // *J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2000. V. 23. Issue 2-3. 15. P. 353-362.
9. Barrett D.A., Pawula M., Knaggs R.D., Shaw P.N. Retentionbehavior of morphine and its metabolites on a porous graphitic carbon column // *Chromatographia*. 1998. V. 47. No. 11/12. P. 667-672.
10. Csiktusnadi-Kiss G.A., Sagi G., Tegyei Z., Hypercarb – Effect of chemical structure on the chromatographic retention characteristics // *Chemia-Analytica*. 1999. 44 (5). P. 795-804.
11. Anderson David J. High-performance liquid chromatography (advances in packing materials) // *Anal. Chem*. 1995. 67 (12). P. 475-486.
12. Chaimbault P., Petritis K., Elfakir C., Dreux M., Hypercarb - Ion-pair chromatography on a porous graphitic carbon stationary // *J. of Chromatography A*. 2000. 870 (1-2). P. 245-254.
13. Echols K.R., Gale R.W., Feltz K., O'laughlin J., Tillitt D.E., Schwartz T.R., Hypercarb – Loading capacity and chromatographic behavior // *J. of Chromatography A*. 1998. 811 (1-2). P. 135-144.
14. Ayrton J., Evans M. B., Harris A. J. and Plumb R. S. Porous graphitic carbon shows promise for the rapid chromatographic analysis of polar drug metabolites // *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. 1995.V. 667. Issue 1. P. 173-178.
15. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. – 384 с.
16. Буряк А.К. Применение молекулярно-статистических методов расчета термодинамических характеристик адсорбции при хромато-масс-спектрометрической идентификации органических соединений // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. № 8. С. 788 -800.
17. Petritis K., Chaimbault P., Elfakir C., Dreux M. Parameter optimization for the analysis of underivatized protein amino acids by liquid chromatography and ionspray tandem mass spectrometry *Journal of Chromatography A*. 2000. V. 896. Issues 1-2. P. 253-263.
18. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. – 272 с.
19. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. -400 с.
20. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. С.-П.: Специальная литература, 1999. – 232 с.
21. Яшкин С.Н., Григорьева О.Б., Буряк А.К. Экспериментальное и молекулярно-статистическое исследование адсорбции аминокислот на графитированной термической саже // *Изв. АН, Сер. хим.* 2001. Т.50. №6. С. 938-943.

22. Кузнецова Е.С., Ульянов А.В., Буряк А.К. Молекулярно-статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции изомерных аминокислот на графитированной термической саже // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 260 - 266.
23. Гурская Г.В. Структура аминокислот. М.: Наука, 1966. – 158 с.
24. Rodrigues V. H., Paixao J. A., Costa M. M. R. R. and Beja A. Matos Glycinium trifluoroacetate // Acta Crystallographica Section C. 2002. 58. P. 658-660.
25. Chocholoušová J., Vacek J., Huisken Fr., Werhahn Ol., Hobza P. Staked Structure of Glycine Dimer Is More Stable than the Cyclic Planar Geometry with Two O-H...O Hydrogen Bonds: Concerted Action of Empirical, High-Level Nonempirical ab Initio, and Experimental Studies // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. No. 47. P. 11540 - 11549.
26. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Киселева А.В. и Древинга В.П. Л. М.: Московский Университет, 1995. – 447 с.
27. Кузнецова Е.С., Ульянов А.В., Буряк А.К. Молекулярно-статистические расчеты адсорбции пролина и его гидроксипроизводных на графитированной термической саже // Журнал Физической химии. 2009. Т. 83. № 4. С. 638 - 642.
28. Ross P. and Knox J. H. Carbon-Based Packing Materials for Liquid Chromatography, Applications // In Advances in Chromatography. V. 37., Marcel Dekker, Inc., New York. 1997. P. 120.

Кузнецова Елена Сергеевна – аспирант, Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина, Москва, тел. +7 (495) 3301929, +7 495 9554419

Буряк Алексей Константинович – д.х.н., заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина, Москва, тел. +7 495 3301929

Kuznetsova Elena S. - Post graduate student, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: eskuznetsova8@yandex.ru

Buryak Aleksey K. - Doctor of chemical science, Head of laboratory of physical-chemical basis of chromatography and chromate-mass-spectrometry, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: AKBuryak@ipc.rssi.ru