

# ЛАБОРАТОРИЯ В.А.ДАВАНКОВА В ИНЭОС РАН: ХРОМАТОГРАФИЯ И НЕ ТОЛЬКО

УДК 541.64:  
543.544.5.068.7  
БАК 02.00.06

**Павлова Л.А.**, к.х.н., Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова (ИНЭОС РАН), Москва

**Курганов А.А.**, д.х.н., Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева (ИНХС РАН), Москва, kurganov@ips.ac.ru

В этом году исполняется 85 лет Вадиму Александровичу Даванкову, заслуженному деятелю науки РФ, долгое время возглавлявшему лабораторию стереохимии сорбционных процессов Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова (ИНЭОС) Российской академии наук, заместителю председателя Научного совета РАН по адсорбции и хроматографии, доктору химических наук, профессору, широко известному специалисту в области хроматографии, стереохимии, химии полимеров, сорбционных процессов.

В.А.Даванков известен пионерскими работами в области хроматографического разделения изомеров оптически активных веществ и их внедрением в аналитическую практику. Предложенный им метод разделения и анализа энантиомеров получил название лигандообменной хроматографии, а за его создание В.А.Даванков номинировался на Нобелевскую премию в области химии. В полимерной химии В.А.Даванкову принадлежит идея создания нового типа полимерных сеток – сверхсшитых полимеров. Этот тип полимеров обладает уникальными сорбционными свойствами и нашел широкое применение в очистке водных и воздушных сред, хроматографии, химической технологии, пищевой промышленности, медицине.

В.А.Даванков является автором более 500 научных публикаций. Его научные заслуги отмечены присуждением ему ряда отечественных и международных премий и медалей. Однако круг интересов В.А.Даванкова не ограничивается только химическими проблемами. В последние годы он активно включился в поиск решений фундаментальных общечеловеческих проблем, таких как происхождение кислорода в атмосфере Земли или хиральность как имманентное свойство материи.

Вадим Александрович Даванков является образцом бескорыстного служения науке и обществу, принципиальности и порядочности. Коллеги и редакция журнала желают В.А.Даванкову здоровья и дальнейших творческих успехов!

Журнал *The Analytical Scientist* в 2017 году опубликовал интересную подборку ответов пятерых известных специалистов из бывших социалистических стран на просьбу поделиться с читателями своими впечатлениями о работе "за железным занавесом" и в "открытом мире". В пятерку вошли Ева Смолкова (Eva Smolková-Keulemansová, Prague, Czech Republic), Вадим Даванков (Россия), Андрас Гутман (András Guttman, Hungary), Франтишек Швец (Frantisek Svec, California, USA) и Богуслав Бушевский (Bogusław Buszewski, Torun, Poland) [1]. На вопрос редакции только В.А.Даванков ответил, что много и успешно работал и в советское время, и после падения Берлинской стены в 1989 году. Интересно, что сам момент возведения стены весной 1961 года застал его студентом Высшей технической школы Дрездена в ГДР. Годом позже там ему был вручен диплом об успешном окончании этого вуза по специальности "Химия". Впоследствии свободное владение немецким и английским

языками немало способствовало его активному участию в различных международных симпозиумах, однако, несомненно, главную роль здесь сыграли важность и нетривиальность его вклада в отечественную и мировую науку.

Профессор Вадим Александрович Даванков (рис.1) до 2022 года руководил лабораторией стереохимии сорбционных процессов № 314 Института элементоорганических соединений РАН (ИНЭОС РАН), которая приказом директора ИНЭОС РАН академика А.Н.Несмеянова в 1975 году была специально организована для развития предложенных В.А.Даванковым нетривиальных направлений сразу в нескольких областях химии. К настоящему времени в научной школе, возникшей под его руководством, защитили диссертации 5 докторов и порядка 30 кандидатов наук. Работы школы высоко котируются во всем мире: в системе Web of Science зарегистрировано около 450 публикаций автора, которые цитировались более 7500 раз, индекс Хирша 43. Количество лекций и докладов,

прочитанных В.А.Даванковым и его сотрудниками на многих симпозиумах по хроматографии, стереохимии, химии высокомолекулярных соединений, новым материалам и другим направлениям, приближается к 500, количество патентов и авторских свидетельств уже более 50. В разные годы В.А.Даванков был членом редколлегий нескольких международных химических журналов, организатором целого ряда конференций. Наиболее запоминающимися из них были два международных симпозиума 5<sup>th</sup> Danube Symposium on Chromatography (1985) в Ялте и 3<sup>rd</sup> International Symposium on Separations in Biosciences (SBS'03): 100 Years of Chromatography (2003) в Москве.

Кандидатскую диссертацию "Синтез и исследование дисимметрических ионообменных сорбентов" В.А.Даванков защитил в ИНЭОС в 1962 году, докторскую "Лигандообменная хроматография рацемических смесей" – в 1975-м. Определение роли ахиральных молекулярных структур в хиральном распознавании энантиомеров хиральными селекторами заслуженно считается его открытием в области стереохимии. Он является лауреатом Государственной премии (1996), заслуженным деятелем науки России (1995), лауреатом Премии им. академика В.А.Каргина за работу "Сверхсшитые полимеры" (2017), обладателем международных золотых медалей (Chirality Medal, 1999 и Martin Gold Medal, 2005), медали им. М.С.Цвета за вклад в хроматографию (1978) (рис.2), а также международных персональных премий Molecular Chirality Award, 2010 и Tswett-Nernst Separation Science Award, 2010 (рис.3)

В.А.Даванков всегда активно участвовал и продолжает участвовать в научно-организационной жизни. Он является членом многих диссертационных советов, состоит членом Международного союза теоретической и прикладной химии ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), Американского химиче-



Рис.1. Даванков Вадим Александрович, д.х.н., зав. лабораторией стереохимии сорбционных процессов № 314 Института элементоорганических соединений РАН (1975–2022), заслуженный деятель науки РФ

ского общества (с 1992 г.) и Научного совета по аналитической химии (НСАХ) РАН (Секция методов аналитической химии). С 1989 по 2001 год, работая председателем Научного совета по адсорбции и хроматографии РАН, он был бессменным руководителем Секции по жидкостной хроматографии. С 1988 по 1994 год он работал замести-

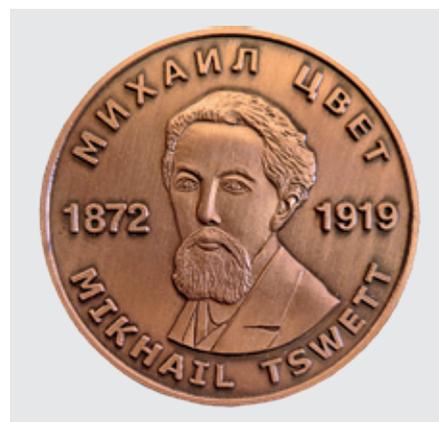


Рис.2. Международные награды В.А.Даванкова: золотая медаль по стереохимии (Chirality Medal), золотая медаль по хроматографии (Martin Award), медаль им. М.С.Цвета



Рис.3. В.А.Даванков – лауреат международных персональных премий Molecular Chirality Award, 2010 и Tswett-Nernst Separation Science Award, 2010

телем директора ИНЭОС. Вадим Александрович дважды побеждал на выборах директора ИНЭОС по результатам голосования коллектива института (однако решения Президиума каждый раз были иными).

Несмотря на то что основное внимание в этой статье должно быть уделено результатам разносторонней научной деятельности В.А.Даванкова, несколько слов стоит посвятить и тому, что предопределило его успехи. Вадим родился 20 ноября 1937 года в семье доцента Московского химико-технологического института им. Д.И.Менделеева. Примечательно, что химиком был не только отец Александр Борисович, но и работавшая в том же институте мать Вадима, Надежда Ивановна,

а позже химиками стали и обе его сестры Диана и Людмила. Понятно, что Вадим рано пристрастился к химии, часто приходил в лабораторию к отцу и в 1954 году, сразу после окончания школы с золотой медалью, поступил в МХТИ. Однако с третьего курса он в числе самой первой группы лучших советских студентов был направлен за рубеж для "завершения образования". "Завершение" растянулось на пять лет напряженной учебы в Высшей технической школе г. Дрездена в ГДР. Старая школа немецкой химии в те годы еще не была "модернизирована" Болонской системой и послужила отличным фундаментом для дальнейшей научной работы в широком спектре направлений. В Москве Вадим Александрович начал работать старшим лаборантом в ИНЭОС АН СССР (ныне ИНЭОС РАН им. А.Н.Несмеянова) и до сих пор с 1962 года сохранил верность этому академическому институту, постепенно пройдя все ступени от аспиранта, младшего и старшего научного сотрудника, до заведующего лабораторией, заместителя директора и, наконец, вновь завлаба. Можно добавить, что Вадим вернулся из Дрездена в Москву женатым на гречанке Эвтихии и, преодолев свой 80-летний юбилей, является главой дружной многонациональной семьи, насчитывающей двух сыновей, шестерых внуков и внучек и двух правнуков, не считая украинки, казашки и узбечки, принявших в связи с замужеством фамилию клана Даванковых.

### ХИРАЛЬНАЯ ЛИГАНДОБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Еще в ранней юности Вадима Александровича увлекла и поразила своими возможностями идея ионного обмена. Большое впечатление на него произвел маленький корольек золота, извлеченного его отцом из морской воды с помощью впервые синтезированного амфотерного комплексообразующего ионообменника. Поэтому в качестве темы для дипломной работы в Дрездене Вадим выбрал



Рис.4. Академик Василий Владимирович Коршак (1909–1988), научный руководитель В.А.Даванкова в 1962–1965 годах, В.В.Коршак, С.А.Павлова и сотрудники их лабораторий

"живущую" полимеризацию стирола, а темой аспирантской работы в Москве (1962–1965), несмотря на неодобрение своего руководителя академика В.В.Коршака (рис.4), – хиральные ионообменники на основе оптически активных (хиральных) природных аминокислот и сополимеров стирола с дивинилбензолом. С помощью этих сорбентов он намеревался разделять пространственные изомеры (энантиомеры) синтетических аминокислот. В те годы решить эту задачу не удавалось никому, несмотря на многочисленные попытки и испытания в качестве хиральных сорбентов самых разнообразных природных оптически активных материалов (типа оптически активного кварца, крахмала, шелка, целлюлозы).

Впервые успех был достигнут в газовой хроматографии (ГХ) Е.Гиль-Авом (E.Gil-Av) в 1966 году [2], а в жидкостной хроматографии (ЖХ) – В.А.Даванковым в 1968-м [3]. В первом случае решающую роль сыграла громадная эффективность (порядка 100 тыс. теоретических тарелок) входящих в то время в обиход капиллярных газохроматографических колонок, во втором – небывалая селективность предложенного В.А.Даванковым принципиально нового механизма взаимодействия "сорбент–сорбат", а именно хиральной лигандообменной хроматографии (авторское свидетельство от 1968 г.) [4].

Ключевой и нетривиальной находкой здесь было вовлечение комплексообразующего катиона металла (двухвалентной меди, цинка, никеля) в хроматографическую систему. Этот принцип был испытан на сорбенте, полученном введением хлорметильных групп в сополимер стирола с дивинилбензолом, заменой хлора сначала на более активный йод, а затем на природную оптически активную аминокислоту, например L-пролин. Ионы указанных металлов формируют вокруг себя координационную сферу, образуя смешанный комплекс, который включает хиральную аминокислотную группировку сорбента и одну молекулу из двух стереоизомеров сорбата, движущихся с подвижной фазой. Естественно, что для взаимодействия с катионом металла как активная группа сорбента, так и связываемая молекула сорбата должны содержать электронодонорные группы (аминную, гидроксильную, сульфидную, тиольную), способные играть роль донора электронов при комплексообразовании с металлом. Еще лучше, если оба связываемых лиганда выступают в качестве бидентатных лигандов, имея по два донорных атома на оптимальном расстоянии друг от друга. Тогда они образуют с центральным ионом металла хелатные циклы. В любом случае в координационной сфере металла лиганды смешанного комплекса свободны от гидратной оболочки и находятся в тесном контакте друг с другом, а это и является ключевым условием для того, чтобы они могли распознать простран-

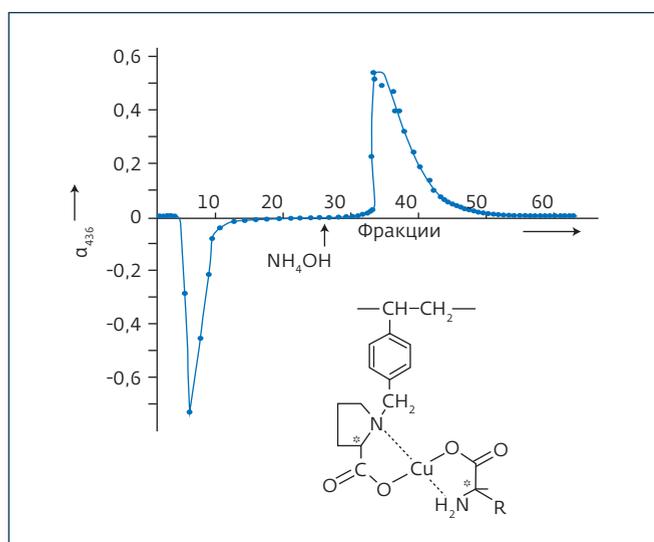


Рис.5. Первая хроматограмма с количественным разделением энантиомеров методом жидкостной хроматографии. Лигандообменный полистирольный сорбент (0,03–0,05 мм) с группировками L-пролина в форме комплексов с медью Cu(II); колонка 47,5x0,9 см; проба 0,5 г DL-пролина; подвижная фаза – вода, затем 0,1 М NH<sub>4</sub>OH; детектирование поляриметрическое в отдельных фракциях [6, 7]

ственную конфигурацию друг друга. Ионы меди, цинка, никеля образуют лабильные комплексы, в которых одни лиганды могут заменяться другими. Поэтому в хроматографическом процессе тот энантиомер рацемического образца аминокислоты, который образует более прочный комплекс с участием сорбента, удерживается в хроматографической колонке дольше, чем изомер противоположной конфигурации. Отношение времен удерживания пространственных изомеров аминокислот, т.е. энантиоселективность разделения в лигандообменной хроматографии, оказалось колоссальным, достигающим десятков единиц. Для сравнения можно отметить, что у Е.Гиль-Ава в хиральной газовой хроматографии производных аминокислот селективность не превышала 1,01.

Одним из первых (и крайне удачных) примеров полного разделения энантиомеров в работах В.А.Даванкова была хроматография рацемического пролина на сорбенте с оптически активным L-пролином (рис.5) в качестве хирального селектора. Этот пример попал в первые открытые публикации [5–7] по хиральной лигандообменной хроматографии, и именно он продолжает фигурировать в обзорах и монографиях по жидкостной хроматографии в качестве первого случая количественного разделения энантиомеров. В данной системе L-пролин совершенно не удерживался сорбентом и полностью



Рис.6. Фундаментальная монография "Ligand Exchange Chromatography" и ее русскоязычная версия [9, 10]

вымывался из колонки водой. Напротив, D-энантиомер образовывал прочный сорбционный комплекс и вытеснялся из него раствором аммиака. Громадная энантиоселективность лигандообменного процесса указывала на его применимость не только в аналитических, но и в препаративных целях.

Кроме пролина, на аналогичной колонке с L-гидроксипролином в качестве хирального селектора количественно разделялись изомеры всех остальных аминокислот, а также многих альфа-оксикислот, диаминов, аминспиртов [8]. По-видимому, эти первые публикации были встречены в научном мире с определенным недоверием, поэтому настоящий бум в области хиральной жидкостной хроматографии разразился лишь в 1980-х годах. До этого В.А.Даванковым и его сотрудниками был опубликован такой массив важных результатов, что его приоритет в хиральной жидкостной хроматографии уже никем не оспаривался. (Особенно цитировались фундаментальная монография (рис.6) и ряд подробных обзоров [11–13] В.А.Даванкова в данной области.)

Важным шагом явился переход к высокоэффективной хроматографии при фиксации L-пролина и особенно L-гидроксипролина на поверхности пористого силикагеля [14]. Для повышения гидролитической стабильности сорбентов на основе силикагеля было также предложено прививать к его поверхности не индивидуальные молекулы хирального селектора, а короткие полистирольные цепи со многими точками прикрепления к силанольным группам и многими привитыми аминокислотными лигандами. Это позволило проводить хроматографию в водных и даже аммиачных средах при 70 °С и сразу анализировать целый набор аминокислот в одной пробе [15]. Еще более удачным было предложение закреплять хиральный лиганд на поверхности

обращенно-фазового C18-силикагеля непосредственно в готовой ВЭЖХ-колонке простой адсорбцией хиральной аминокислоты, например L-гидроксипролина [16]. Для этого ее модифицировали по аминогруппе длинным алкильным C10-заместителем. Вскоре адсорбционная модификация неподвижной фазы, а затем и модификация хиральным селектором подвижной фазы стали широко использоваться в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Появились и тонкослойные пластинки с адсорбированным производным L-гидроксипролина для лигандообменного энантиомерного анализа многих соединений. Высокоэффективные хиральные колонки с адсорбированным на обращенной фазе L-гидроксипролином не одно десятилетие продавались под названием "колонки Даванкова" американской фирмой Regis Technologies, Inc. [17]. Кстати, она была единственной, которая запросила разрешение на использование имени автора для рекламы продукции. Все остальные фирмы просто нарушали права авторов советских патентов.

Адсорбционная модификация гидрофобных поверхностей хроматографических сорбентов хиральными лигандами приобрела большую популярность благодаря своей простоте и универсальности. В.А.Даванков обратил внимание на тот факт, что энантиоселективность таких систем зачастую оказывалась выше, чем на аналогичных полимерных системах или в соответствующих низкомолекулярных модельных комплексах. Это натолкнуло его на очень нетривиальную мысль об участии плоской поверхности в хиральном распознавании лигандов хиральным селектором. Хотя, в принципе, распознавание пространственной конфигурации партнера непременно требует его трехточечного взаимодействия с селектором [18], однако на плоской поверхности энантиоселективность проявляется уже при двухточечном взаимодействии [19, 20]. Этот феномен участия ахиральных поверхностей (или координируемых металлом ахиральных молекул растворителя) в хиральном распознавании энантиомеров после оживленных дискуссий был признан открытием, что и было оформлено одним из последних дипломов патентного ведомства СССР [21].

Хиральные лигандообменные системы несколько десятилетий пользовались особой популярностью в связи с целым рядом явных преимуществ даже перед не менее эффективными хиральными системами, появившимися позднее. Во-первых, они позволяли анализировать множество полярных соединений, растворимых в спиртах и даже в воде, без какой бы то ни было дополнительной модификации. Во-вторых, при лигандном обмене энантиомеры на выходе из колонки частично оказывались в виде комплекса с ионами меди и потому

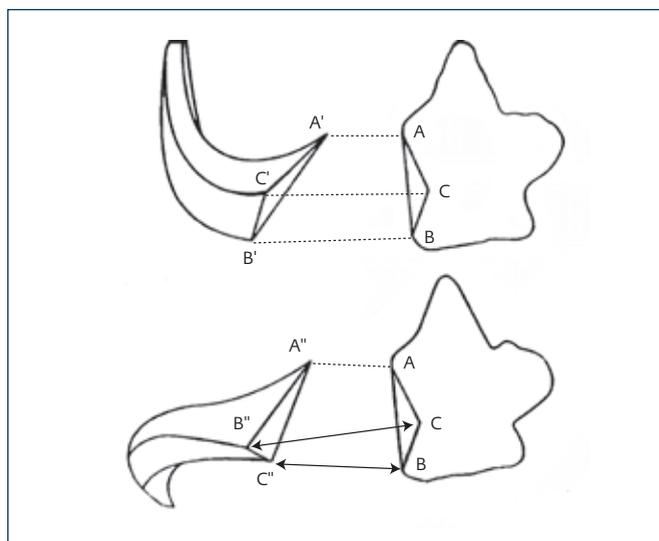


Рис.7. Хиральное распознавание энантиомеров требует трехточечного взаимодействия с селектором. Хиральный селектор (справа), изомер аналита (слева) [19]

надежно детектировались с помощью простейшего и наиболее распространенного спектрофотометрического детектора при 254 нм, даже если до колонки они в УФ-области не поглощали. Наконец, механизм координации функциональных групп сорбата с ионом меди и хиральным лигандом неподвижной фазы, как правило, легко поддавался осмыслению и даже предвидению последовательности элюирования конфигурационных изомеров. В этом отношении чрезвычайно полезными оказались информативные публикации В.А.Даванкова и А.А.Курганова о структуре индивидуальных и смешанных комплексов меди с аминокислотами, аминокспиртами, дикарбонильными соединениями [22–24]. Кстати, авторами впервые были обнаружены энантиоселективные эффекты при образовании этих комплексов, т.е. зависимость стабильности комплекса от конфигурации входящих в него двух лигандов. Эти эффекты непосредственно коррелировали с энантиоселективностью хроматографических разделений соответствующих рацематов.

Примечательно, что хиральные лигандообменные системы послужили первоосновой для развития непрерывных препаративных хроматографических процессов методом симулированного подвижного слоя (SMB), а затем и для развития хирального капиллярного электрофореза и капиллярной электрохроматографии [25].

Бурный рост интереса к новым аналитическим и препаративным хроматографическим методам разделения энантиомеров привел к небывалому подъему стереохимии и, как следствие, к ряду важных открытий в области

биохимии, асимметрического синтеза и катализа, археологии, космохимии и особенно медицины и фармацевтики. После запрета на использование синтетических лекарств в виде рацемических смесей без исследования каждого из двух индивидуальных энантиомеров [26] основным двигателем прогресса в хроматографии стала фармацевтическая промышленность. До появления быстрых и точных хроматографических методов анализа энантиомерного состава разнообразнейших соединений и столь же удобных методов получения обоих энантиомеров в чистом виде (хотя и в малых количествах) развитие во всех упомянутых областях стереохимии было бы немыслимо [27].

В конце раздела об успехах В.А.Даванкова в области стереохимии и хроматографии уместно подчеркнуть, что они отличаются нестандартностью подхода, принципиальной новизной выдвигаемых гипотез, часто противоречащих устоявшимся классическим представлениям. Это относится прежде всего к самой идее лигандообменной хроматографии, когда в хроматографическую систему вводится новый компонент – ион переходного металла, а позже и хиральный модификатор подвижной фазы [28]. Совершенно необычными были также утверждения о возможности количественного разделения энантиомеров в хроматографии с помощью хирального селектора с малой оптической чистотой (что было впоследствии подтверждено множеством экспериментов) и об участии ахиральных структур в хиральном распознавании (что позже было признано открытием и дало чрезвычайно полезные практические результаты для выбора оптимального сорбента). Важными для понимания механизма хирального распознавания были утверждения о необходимости трехточечного взаимодействия селектора с энантиомерами (рис.7) [18, 19], а также о возможности частичного разделения нерацемических смесей в ахиральных хроматографических системах [29]. Наконец, огромную роль в развитии асимметрического синтеза и катализа сыграли открытие энантиоселективных эффектов в металлокомплексах и их теоретическая трактовка [22–24].

Основываясь на понимании принципов распознавания энантиомеров в комплексах и используя хорошо отработанные методы и имеющиеся хиральные ГХ- и ЖХ-колонки для быстрого анализа энантиомерного состава самых различных соединений, в лаборатории В.А.Даванкова в последние десятилетия очень успешно развиваются работы по асимметрическому металлокомплексному катализу целого ряда органических реакций [30, 31]. Например, учеными было предложено применение хиральных аминоксифитов и фосфамидов в качестве носителей хиральности в комплексах с металлами вме-



Рис.8. В.А.Даванков на конференции по хиральности в Вене, 1993 г. В.А.Даванков (справа), А.А.Курганов (слева), проф. Дж.Ф.К.Хубер (Josef Franz Karl Huber) (посередине на заднем плане)

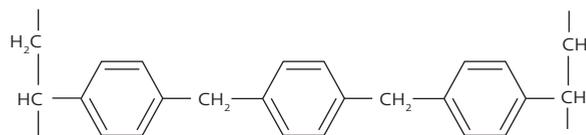
сто ранее использовавшихся триарилфосфинов, крайне дорогих и чувствительных к кислороду и влаге. Напротив, соединения трехвалентного фосфора с атомами кислорода или азота при фосфоре свободны от этих недостатков и, как оказалось, обеспечивают даже более высокую энантиоселективность катализа. За короткий срок в лаборатории были защищены шесть кандидатских диссертаций по данной тематике, а Сергей Евгеньевич Любимов защитил еще и докторскую.

Вклад В.А.Даванкова в области стереохимии и хиральной хроматографии был по достоинству оценен и на родине, и за рубежом. Автор был удостоен диплома на открытие (1991), Государственной премии России (1996), золотых медалей по стереохимии и хроматографии, международной премии Molecular Chirality Award. С благодарностью хочется сказать, что под руководством В.А.Даванкова немалый вклад в успех развития стереохимических и хроматографических исследований внесли многие аспиранты, среди которых следует отметить Юрия Александровича Золотарева и Александра Александровича Курганова (рис.8). Оба затем защитили докторские диссертации и в настоящее время заведуют лабораториями в академических институтах.

### СВЕРХШИТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Столь же нетривиальными и плодотворными, как в хроматографии, оказались и предложения В.А.Даванкова в области полимеров. Надо упомянуть, что первоначальный успех лигандообменной хроматографии энантиомеров аминокислот на хиральных сорбентах полисти-

рольного типа был связан не только с использованием этого принципиально нового хроматографического процесса, но и с введением ранее неизвестных полимерных структур. Дело в том, что хиральные сорбенты, полученные на основе стандартного сополимера стирола с дивинилбензолом (ДВБ), не могли обеспечить достаточной эффективности колонок. Хроматографические пики разделенных энантиомеров получались широкими даже при малой скорости потока водного элюента. Причиной тому был медленный межфазный массообмен вследствие крайне малого набухания гидрофобных полистирольных гранул сорбента в водной среде и неспособности привитых аминокислотных групп в форме хелатных комплексов с медью в достаточной степени улучшить ситуацию. В.А.Даванков предложил совершенно неожиданный, т.е. неклассический, путь решения данной проблемы [32–35], а именно: надо дать гранулам исходного сополимера стирола с ДВБ сильно набухнуть в хорошем для него растворителе, например дихлорэтано, а затем вставить между полистирольными цепями относительно длинные жесткие распорки. Образующаяся при этом жесткая ажурная структура не должна уплотняться даже после удаления из нее дихлорэтана и замены его на воду, а значит, должна оставаться достаточно проницаемой для множества сорбатов, в том числе для обмена лигандов. Действительно, такая жесткая ажурная полимерная сетка создается при взаимодействии набухшего сополимера стирола с 0,5% ДВБ с п-ксилилендихлоридом или монохлордиметилэфиром по реакции Фриделя–Крафтса, если в ней создано достаточно много мостиков-распорок, например:



Хиральный лигандообменный сорбент на такой матрице показывал значительно более высокое разрешение энантиомеров, чем все аналогичные сорбенты, синтезированные на обычных матрицах зарубежными последователями, пытавшимися проверить эффективность лигандообменного процесса. Это нововведение дало автору большой выигрыш во времени для дальнейшего совершенствования метода хиральной хроматографии.

Еще больший запас времени для бесконкурентных публикаций у Даванкова образовался в области химии полимеров. Ведь описанная выше идея увеличения проницаемости гидрофобной сетки в водной среде противоречила устоявшимся представлениям о том, что

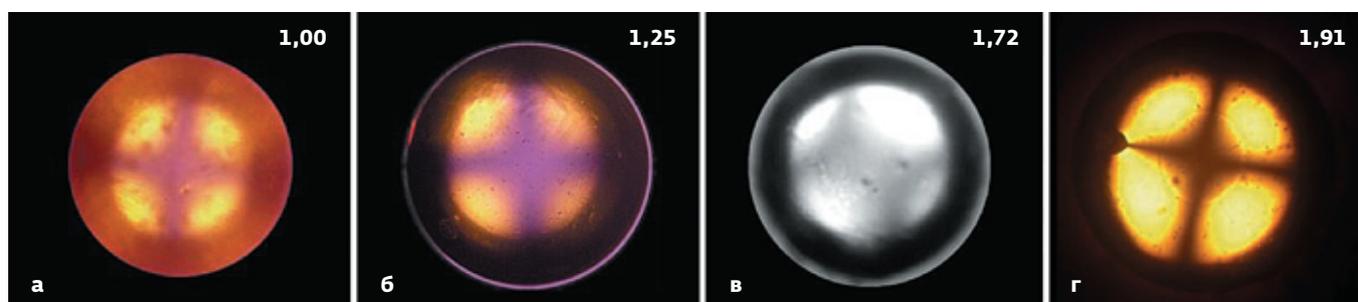


Рис.9. Микрофотографии гранулы сверхсшитого полистирола в поляризованном свете: а – сухая гранула; б – гранула, набухшая в воде; в – в *n*-гексане; г – в толуоле. Цифры показывают увеличение объема сухой гранулы при набухании [39]

дополнительные шивки всегда только уменьшают способность полимерной сетки набухать даже в "хороших" для нее растворителях. Несмотря на парадоксальность самой идеи, В.А.Даванкову и его сотруднице Марии Петровне Цюрупа удалось в короткий срок доказать, что идея синтеза жестких трехмерных сеток низкой плотности открывает путь к новому классу полимерных материалов – так называемых сверхсшитых жестких полимеров. Наиболее полно информация о синтезе, структуре, свойствах и применении этих материалов была впоследствии изложена авторами в монографиях [36, 37] и обзорах [38–41].

Крайне необычными с научной точки зрения особенностями этих материалов оказались способность высушенных полимеров набухать в любых жидкостях, т.е. быть совместимыми с любыми средами [42] (рис.9), а также отсутствие выраженной температурной зоны перехода между стеклообразным и высокоэластичным состояниями полимера [43]. С практической точки зрения наиболее важно то, что сверхсшитые полимеры обладают громадной внутренней удельной поверхностью (до 1000–2000 м<sup>2</sup>/г), проявляют уникальную адсорбционную емкость и, по существу, являются первыми микропористыми полимерными сорбентами. Они получили в отечественной литературе название "Стиросорб" (рис.10). В последующие годы этим сорбентам удалось найти ряд крайне важных, порой уникальных областей применения. Тем более что после окончания срока действия патентов СССР к авторам обратилась английская фирма Purolite Ltd. и совместно с ней было организовано многотоннажное производство серии сверхсшитых полистирольных сорбентов Macronet™ MN.

Прежде всего эти сорбенты оказались крайне востребованы в процессах очистки производственных жидких и газовых выбросов от вредных компонентов, а также для улавливания и возвращения в производственный цикл полезных компонентов, осветления сахарных сиропов, очистки питьевой воды, выделения антибиотиков

из культуральных жидкостей и пр. [41]. Особо следует отметить, что ажурная нанопористая структура сверхсшитого полистирола предоставляет для взаимодействия с сорбируемыми молекулами огромное число незаслоненных соседями ароматических ядер, которые охотно вступают не только в гидрофобные, но и в электронные π-π-взаимодействия [44]. Поэтому, в дополнение к ароматическим и неполярным веществам, эти гидрофобные сорбенты удерживают и молекулы с полярными группами, например смеси всех нитрофенолов и хлор- и алкилфенолов или смеси всех водорастворимых и жирорастворимых витаминов, пестицидов, лекарственных препаратов, экстрагентов для ионов благородных металлов и пр. В этом отношении микрочастицы сверхсшитого полистирола оказались незаменимыми в качестве универсальных сорбентов для твердофазной экстракции (и последующего анализа) всего комплекса экотоксикантов из природных вод и воздушных сред. Исключительно важна и возможность концентрирования многих полярных примесей из гексановых или спиртовых экстрактов [45]. Это открывает совершенно новые перспективы для определения нерастворимых в воде соединений при анализе жиров, масел, пищевых и промышленных продуктов, а также твердых материалов.

Специфика обозначенного выше общего подхода к синтезу сверхсшитых ароматических полимеров заклю-

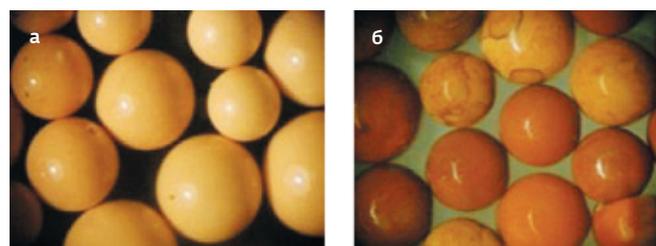
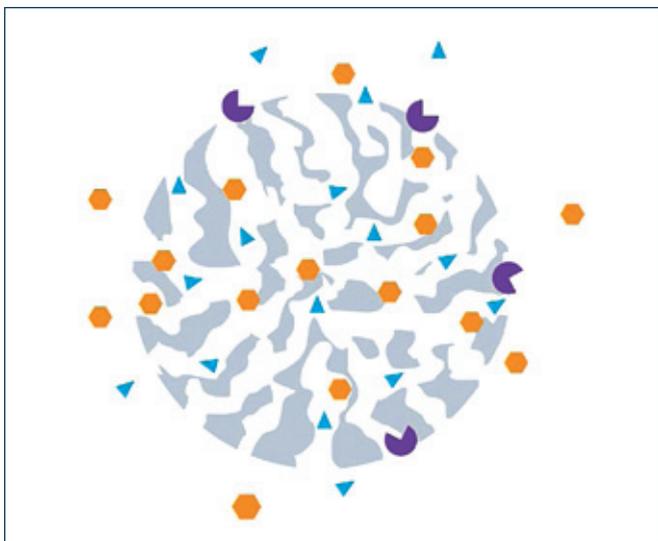


Рис.10. Гранулы микропористых полимерных сорбентов диаметром 0,6–0,7 мм: а – Стиросорб-514 и 516; б – Стиросорб-514М [39]



**Рис.11.** Механизм адсорбции через поры гранул сорбента. Крупные молекулы (фиолетовые) не могут проникнуть в поры, чуть меньшие гидрофобные молекулы (оранжевые) адсорбируются на поверхности, а гидрофильные малые молекулы (голубые) свободно проходят через структуру

чается еще и в том, что реакция алкилирования ароматических ядер не снижает их активности в реакции Фриделя–Крафтса, что позволяет каждому ядру вступать в образование не одного, а многих межцепных мостиков, приводя к структурам с любой степенью сшивки. Да и сами образующиеся по приведенной выше схеме межцепные мостики могут вовлекаться в образование новых мостиков. В результате на основе полистирола можно получать трехмерные полистирольные структуры с формальной степенью сшивки не только 100, но и 200, 300, 400 и 500%. В последнем случае каждое фенильное кольцо полистирола вовлекается в образование пяти новых метиленовых мостиков. Сорбенты со столь высокими степенями замещения ароматических колец приобретают глубокую окраску, проявляют повышенную способность к электронным взаимодействиям и неожиданно начинают активно сорбировать минеральные кислоты (особенно азотную), аммиак, мочевины и другие малые высокополярные молекулы [46–48], что безусловно должно найти свое практическое применение.

Селективность сверхсшитых полимеров можно регулировать в разных направлениях. Так, кроме интенсификации  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий с сорбатами, можно ввести ограничение по размерам молекул сорбатов (например, до 500 Да). Для этого нужно получать такую нанопористую сетку матрицы, в которой отсутствуют каналы большого размера, необходимые для диффузии больших молекул (рис.11). Действительно, такие сорбенты

исключают сорбцию белковых молекул, фульвеновых и гуминовых кислот, но эффективно поглощают молекулы меньших размеров. В итоге получают материалы ограниченной доступности [49], крайне полезные для концентрирования, например, лекарственных препаратов и их метаболитов непосредственно из плазмы крови. Такие сорбенты, исключая крайне неприятную стадию предварительного осаждения белков, которые могут захватывать с собой немалую часть целевых компонентов, очень востребованы и в медицине, и в анализе пищевых продуктов.

Возможность использования сверхсшитых полимеров в любых полярных и неполярных средах, высокая механическая прочность, химическая стабильность, долговечность и легкость регенерации способствуют быстрому расширению областей их применения. Сорбенты с такими свойствами являются идеальными для упаковки аналитических ВЭЖХ-колонок, и первые результаты испытания монодисперсных микросферических сверхсшитых полистиролов в этом направлении очень обнадеживают [50, 51]. Кроме того, на базе сверхсшитого полистирола удобно создавать высокопроницаемые ионообменные смолы, носители селективных экстрагентов, а также магнитные и каталитически активные наноконкомпозиты путем включения в ажурную матрицу полимера наночастиц металлов или их оксидов [52]. Пиролиз сверхсшитых полистирольных гранул приводит к высокопористым и прочным углеродным сорбентам [53]. Перспективно повышение проницаемости полимерных пермеационных мембран включением в их матрицу микрочастиц сверхсшитого компонента [54]. Ждут своего квалифицированного применения сферические "наногубки" – продукты сверхсшивки индивидуальных макромолекул, главная особенность которых – растворимость без потери всех прочих свойств [55]. В принципе, они могут служить нанореакторами, модификаторами подвижной фазы в хроматографии, твердофазными экстрагентами, носителями катализаторов или лекарств и т.д.

Следует подчеркнуть, что разнообразные сверхсшитые полимерные материалы могут быть получены не только сшивкой готовых полимерных цепей подходящими полифункциональными реагентами, но и прямой полимеризацией или поликонденсацией мономеров в растворе [56]. Можно варьировать природу исходных мономеров, полимеров, тип сшивающего агента, состав и термодинамическое качество растворителя, активность катализаторов, физические условия формирования сетки и множество иных параметров. Важно, чтобы в итоге синтеза получалась жесткая набухающая ажурная трехмерная сетка [57].



Рис.12. Выступление В.А.Даванкова с докладом "Механизмы удерживания соединений на сверхсшитых полистирольных сорбентах" на объединенном научном форуме Всероссийского симпозиума "Кинетика и динамика обменных процессов" и конференции "Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов ИОНИТЫ", Воронеж, 2014 год

Таким образом, предложенный В.А.Даванковым принцип создания сверхсшитых сеток открывает оригинальное и широкое направление в полимерной химии (рис.12). Неслучайно поэтому авторам работ – В.А.Даванкову и М.П.Цюрупе в 2017 году была присвоена высшая премия страны в области полимеров – Премия им. академика В.А.Каргина Президиума РАН.

Рассказ о работах В.А.Даванкова, относящихся одновременно к разделам хроматографии и получению сверхсшитых полимеров, будет неполным, если отдельно не остановиться на принципиально новых возможностях, постепенно открывающихся на стыке разных областей науки и техники. Например, в гидрометаллургии существует огромная потребность в удешевлении крупномасштабных процессов разделения концентрированных растворов кислот, солей и щелочей. В отличие от ионообменных технологий, нанопористый сверхсшитый полистирольный сорбент позволяет разделять ряд электролитов высокопродуктивным "зеленым" безреагентным и безотходным образом в соответствии с простым ситовым (эксклюзионным) механизмом [58–60]. Этот механизм известен в хроматографии и базируется на близости размеров гидратированных минеральных ионов и размеров диффузионных каналов в микропористой матрице сорбента (порядка единиц нанометров). Крупные гидратированные ионы (типа  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{HPO}_4^{-2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ) и комплексные ионы не могут проникнуть через "тон-

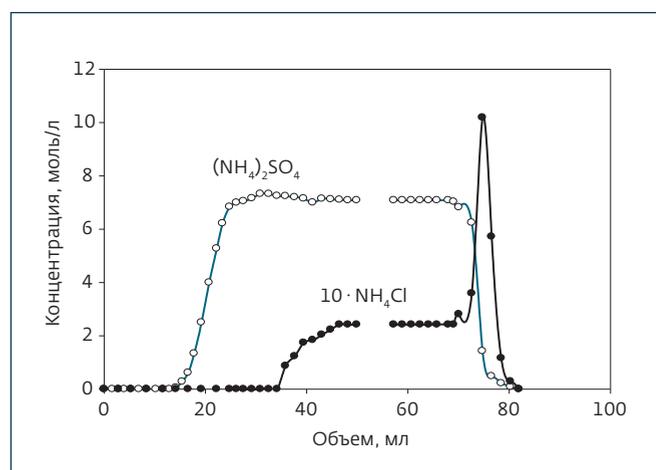


Рис.13. Пример удаления и самоконцентрирования 1% примеси  $\text{NH}_4\text{Cl}$  из 40% раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . На графике концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  увеличена в 10 раз [39]

кие" каналы вглубь зерна сорбента и покидают хроматографическую колонку вместе с более крупными противоионами исходной смеси раньше, чем электролиты, составленные более мелкими и менее гидратированными ионами (типа  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.). Гидратированный протон и анион гидроксония ведут себя как малые ионы. По этой причине соли крупных ионов могут быть освобождены от избытка соответствующих кислот или оснований, которые вытесняются из колонки водой в конце хроматографической зоны. Этот обнаруженный ранее на кислотах эффект был ошибочно назван "задержкой кислоты" (Acid Retardation). Однако нейтральный сверхсшитый полистирол никак не удерживает минеральные ионы, и чисто ситовая природа явления разделения однозначно доказана работами В.А.Даванкова и его сотрудников на примерах "задерживания" оснований или солей [61], и даже частичного "самопроизвольного" расщепления нейтральных солей на соответствующие кислоту и основание (процесс теоретически совершенно противоестественный) [62].

Более того, только эксклюзионный механизм разделения позволяет получать (во фронтальном хроматографическом процессе) все разделенные компоненты в концентрации, значительно превышающей их концентрацию в исходной смеси [63] (рис.13). Этот замечательный эффект никогда не наблюдался в хроматографических процессах, базирующихся на адсорбционных взаимодействиях сорбатов с неподвижной фазой. В случае адсорбции для продвижения по колонке сорбирующийся компонент исходной пробы требует прокачки значительных количеств подвижной фазы, а это неиз-



Рис.14. Применение сверхкритических сорбентов в медицине. Отечественные гемосорбционные колонки "Эфферон-ЛПС"

бежно приводит к разбавлению каждого из них. Эксклюзионная хроматография свободна от этого недостатка. Здесь разделение происходит в объеме введенной пробы, и каждый анализ концентрируется в определенной части этого объема. Особенно перспективен процесс в случае двухкомпонентных смесей с существенно различными по размерам ионами (например,  $\text{HCl} + \text{LiCl}$ ), а также при концентрировании комплексных ионов благородных металлов или редких земель из концентрированных кислотных экстрактов. Хочется надеяться, что новый высокопродуктивный "зеленый" процесс привлечет внимание специалистов отечественной гидрометаллургической и металлообрабатывающей промышленности и найдет свое практическое применение.

Наконец, с гордостью хочется сказать об успехе применения сверхкритических сорбентов в медицине. В.А.Даванков и его сотрудники установили необычный факт, что сверхкритический материал не сорбирует крупные молекулы белков, тромбоциты и другие клеточные элементы крови, в отличие от обычных полистирольных поверхностей [49]. Вероятно, ажурная структура поверхности гранул полимера просто не предоставляет клеткам и макромолекулам белка твердой сплошной гидрофобной поверхности для адсорбции (аналогично тому, как липкая лента не пристает к шероховатым поверхностям, хотя отлично держится на гладкой поверхности той же химической природы). Эта уникальная гемосовместимость сверхкритических полидивинилбензолных и полистирольных сорбентов была использована при разработке высокоэффективных бипористых гемосорбентов для быстрого комплексного удаления из крови токсичных веществ (основные работы выполнены Людмилой Александровной Павловой и Марией Петровной Цюрупа). Новые сорбенты эффективны как при острых отравлениях химиче-

скими или лекарственными веществами, так и в случае борьбы с сепсисом, когда срочно требуется удалить из крови липополисахариды (эндотоксины) и малые белковые токсины (цитокины). Эти гемосорбенты очень успешно используются и в России, и за рубежом, спасая жизни людей в самых критических ситуациях [64, 65]. Так, отечественные сверхкритические гемосорбционные колонки "Эфферон-ЛПС" доказали свою высокую эффективность в борьбе с "цитокиновым штормом" в тяжелых случаях протекания ковидного заболевания (рис.14).

### ТЕРМОДИНАМИКА НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ПАРАХ И ЖИДКОСТЯХ

Подробное изучение свойств сверхкритических полимеров выявило существенное различие в величинах их набухания в насыщенных парах и в соответствующих чистых жидкостях. Вадим Александрович Даванков и Александр Валерианович Пастухов доказали, что это различие характерно для любых сетчатых полимеров и любых находящихся в равновесии с ними и друг с другом паров и жидкостей (или растворов). Это различие особенно велико и заметно для ионообменников и нейтральных сеток с малыми степенями сшивки и, соответственно, большими величинами набухания. Такое несоответствие, так называемый парадокс Шредера, резко противоречит правилу термодинамики, согласно которому активности находящихся в равновесии жидкой фазы и насыщенных паров равны. Парадокс не находил достоверного объяснения, пока В.А.Даванков не выдвинул дерзкое утверждение, что данный термодинамический постулат ошибочен и что при его математическом обосновании Гиббс, основатель термодинамики, ввел некорректное допущение [66, 67].

### ПАРАМЕТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В начальный период работы В.А.Даванкова председателем Научного совета по хроматографии РАН возникло предложение создать комиссию по хроматографической терминологии. Нужда в ней диктовалась тем, что области газовой, жидкостной, ионообменной хроматографии и новых электрохроматографических методов в значительной мере развивались достаточно независимо, и в одни и те же термины в этих областях вкладывался разный физический смысл. Для ускорения работы комиссии В.А.Даванков представлял проект определения каждого термина, чтобы затем формулировки могли уточняться и шлифоваться при коллективном обсуждении. Особенно продуктивен в обсуждениях был Е.Ф.Литвин, который проявлял удивительную эрудицию и четкость мышления. Неожиданно проект формулировки терминов

"Коэффициент Джеймса и Мартина" и "Удельный объем удерживания" встретил резкую критику, в особенности, со стороны Р.В.Головни, которая всю жизнь проработала в области газовой хроматографии. Обращение к первоисточникам показало, что в выведенном в 1952 году А. Джеймсом (Allen James) и А. Мартином (Archer Martin) совершенно правильном уравнении для удельного удерживаемого объема появляется член, который потом стали называть "фактором коррекции на сжимаемость газовой подвижной фазы" [68]:

$$j = \frac{3}{2} \times \frac{(p_i / p_0)^2 - 1}{(p_i / p_0)^3 - 1} ,$$

где  $p_i$  – давление газа-носителя на входе в колонку,  $p_0$  – давление газа-носителя на выходе из колонки.

Однако такое название не передавало физический смысл этого коэффициента, и никто из многочисленных последователей и авторов фундаментальных учебников по газовой хроматографии даже не попытался его осмыслить и сформулировать в виде определения. В.А.Даванкову, который не побоялся спорить с авторитетами, удалось доказать, что этот коэффициент переводит измеряемый при атмосферном давлении объем удерживания к усредненному по длине колонки реальному (эффективному,  $p_{ef}$ ) давлению подвижной фазы в колонке, т.е. он равен отношению давления на выходе из колонки к рабочему давлению внутри колонки:

$$j_3^2 = \frac{p_0}{p_{ef}} < 1$$

При такой трактовке физического смысла коэффициента  $j_3^2$  становится очевидным, что полученный с его использованием удельный удерживаемый объем вещества отражает объем затраченной (на элюирование данного пика) подвижной фазы в реальных условиях работающей колонки, т.е. при температуре колонки и при усредненном по длине колонки давлении.

Также благодаря дотошности В.А.Даванкова стало ясно, что более позднее предложение А.Б.Литтлвуда (A.B.Littlewood) приводить удельный удерживаемый объем к стандартной температуре 273 К путем умножения его на множитель  $273/T_k$ , где  $T_k$  есть температура колонки, принципиально ошибочно. Оно полностью искажает физический смысл удерживаемого объема, уничтожает его термодинамическую значимость. Эта ошибка попала во множество учебников, и смириться с ее дальнейшим распространением Вадим Александрович просто не смог. Инициировав научную дискуссию на страницах журнала *Chromatographia*, он добился выпуска специ-

ального документа ИЮПАК по параметрам удерживания в ГХ [69, 70], исправляющего эту ошибку. К великому сожалению, она просуществовала более 50 лет и привела к тому, что ГХ-измерения стали считаться непригодными для термодинамических исследований (в отличие от аналитических применений, где пользуются индексами Ковача – относительными, а не абсолютными величинами удерживания). Как ни парадоксально, но указанная ошибка со "стандартной температурой" объемов удерживания до сих пор продолжает переключиваться из одного учебника в другой.

Работа комиссии по терминологии закончилась изданием официального документа "Хроматография. Основные понятия. Терминология" [71], однако в связи с появлением множества новых родственных методов разделения работа над их классификацией и интерпретацией продолжается. Ведь даже понимание сущности самого метода и термина "хроматография" еще не стало общепринятым [72].

## О ПРОИСХОЖДЕНИИ ГОМОХИРАЛЬНОСТИ БИОМАТЕРИИ НА ЗЕМЛЕ

Самостоятельность, нетривиальность и даже парадоксальность мышления В.А.Даванкова проявлялись во всех областях, в которые заводило его здоровое научное любопытство. Это касается не только рассмотренных выше примеров создания метода хиральной лигандообменной хроматографии, открытия явления участия симметричных систем в хиральном распознавании энантиомеров, разработки принципа синтеза сверхсшитых сеток, в установлении термодинамического смысла удерживаемого объема в ГХ или закономерностей межфазных равновесий, но и в таком, казалось бы, отдаленном от эксперимента вопросе, как поиск источника хиральности материи во Вселенной. Речь идет о проблеме происхождения жизни и поразительной избирательности живой природы в отношении энантиомеров основных строительных блоков биополимеров, составляющих львиную долю органической материи. Например, белки построены исключительно из L-изомеров двух десятков  $\alpha$ -аминокислот, а полисахариды, хитин, целлюлоза и нуклеиновые кислоты содержат исключительно D-изомеры сахаров. D-Аминокислоты и L-сахара с противоположной пространственной конфигурацией встречаются крайне редко, например в антибиотиках, причем всегда выполняют очень специфическую роль.

Теперь не вызывает сомнения, что самовоспроизводящиеся ("живые") макромолекулярные системы могли самостоятельно возникнуть только в энантиомерно чистом "первичном бульоне" органических молекул. Поз-

тому вопрос о происхождении живой материи так же неразрешим без выяснения механизмов строгого отбора энантиомеров первичных блоков синтеза, как неразрешима и дилемма "Что сначала – курица или яйцо?".

Занимаясь вопросами разделения энантиомеров и асимметрического катализа, В.А.Даванков не мог не возвращаться к этой интересной проблеме. Дело в том, что все известные явления селекции энантиомеров локальны. Они могут обеспечить некоторое преобладание определенных энантиомеров в одной точке территории или космического пространства, но непременно приводят к преобладанию противоположных структур в другой точке, так что от рацемической суммы избавиться все равно невозможно.

Единственная инвариантная гомохиральность характерна только для так называемых слабых ядерных взаимодействий – ничтожных хиральных сил, связывающих нуклоны в ядрах атомов. Вследствие этого "нарушения четности", остающегося абсолютно мистическим феноменом, открытым физиками Чжэндао Ли (Tsung-Dao Lee) и Чжэньнин Янгом (Chen-Ning Franklin Yang) еще в 1956 году, слабые взаимодействия придают хиральность ядрам всех атомов нашей материи. В.А.Даванков выдвинул дерзкую гипотезу, что все элементарные частицы нашей материи составляют гомохиральный набор "строительных кирпичиков", т.е. принадлежат к единому типу пространственной симметрии [73]. Противоположную хиральность должны иметь все элементарные частицы антиматерии, если антимир где-то существует. Из этого постулата вытекает ряд важных следствий. Во-первых, что истинным энантиомером, например, для аниона L-аминокислоты должен быть катион D-аминокислоты, построенный из антиатомов (знак заряда иона должен меняться, так как отделяющийся при диссоциации антипротон имеет отрицательный заряд, в отличие от положительного протона нормальной карбоксильной группы). Действительно, физики предполагают, что вследствие нарушения четности слабых ядерных взаимодействий L- и D-аминокислоты являются диастереомерами, а не энантиомерами, причем L-аминокислоты должны быть чуть более стабильны. Во-вторых, из постулируемого В.А.Даванковым предположения следует, что самосборка органических молекул непосредственно из хиральных элементарных частиц и атомов может приводить к нерацемическим соединениям, причем во всей Вселенной должны преобладать энантиомеры одной и той же конфигурации, как L-аминокислоты на Земле [74–76]. Такой прямой синтез молекул из атомов и ионов происходит при остывании высокотемпературной плазмы. И действительно, результаты последних тщательных исследований продуктов плазменного синтеза согласуются с предсказаниями

гипотезы Даванкова: в них L-аланин обнаружен в количествах, значительно превышающих количество D-аланина. Это исследование проведено международной группой ученых с помощью хиральной газовой хроматографии и масс-спектрометрии для продуктов сверхскоростного удара (порядка 6 км/с) алмазных "снарядов" из углеродного изотопа  $^{14}\text{C}$  по мишени из нитрата аммония [77].

### **ФОТОЛИЗ ВОДЫ КАК ОСНОВНОЙ ИСТОЧНИК АТМОСФЕРНОГО КИСЛОРОДА**

Пожалуй, только стремлением самостоятельно осмыслить даже общепринятые "истины" в соответствии с принципом "Во всем сомневайся!" можно объяснить и неожиданный недавний критический обзор В.А.Даванкова на тему о происхождении атмосферного кислорода. Исходя из стехиометрии реакции фотосинтеза, в которой молекула воды и молекула двуокиси углерода превращаются в звено полисахарида и молекулу кислорода, Вадим Александрович Даванков попытался оценить количества произведенных зелеными растениями и водорослями кислорода и биомассы. Точную корреляцию этих количеств провести невозможно, так как неизвестны ни количество захороненной в осадочных породах биомассы, ни масса кислорода, потраченного на окисление первичной восстановительной материи Земли. По крайней мере, наблюдаемого в атмосфере кислорода – 2 тонны на каждый квадратный метр земной поверхности – на несколько порядков больше, чем накопленной биомассы. Даванков указывает на неучтенный второй мощный источник свободного кислорода – фотолиз молекул воды излучением Солнца в верхних слоях атмосферы Земли с диссипацией в космос легких атомов водорода и удерживанием гравитацией в 16 раз более тяжелых атомов кислорода. Этот процесс функционирует в течение всего периода существования Земли и непрерывно производит свободный кислород, но при этом привел к потере колоссальных количеств воды [78]. Исследователи космоса быстро подхватили эту нетривиальную гипотезу Даванкова, например, для объяснения исчезновения океанов на Марсе.

### **В.А.ДАВАНКОВ КАК РУКОВОДИТЕЛЬ ЛАБОРАТОРИИ И КАК ИНДИВИДУАЛЬНОСТЬ**

Многие из приведенных выше примеров еще раз убедительно подтверждают известное наблюдение, что самые интересные и неожиданные находки и открытия в естествознании и материаловедении лежат на стыке смежных дисциплин, например на стыке стереохимии, координационной химии, хроматографии, химии полимеров, аналитической химии, ядерной физики, медицины и др., как это имеет место в исследованиях В.А.Даванкова и сотрудников его лаборатории в ИНЭОС РАН, которой он руководил более 47 лет (рис.15). Ясно также, что значительная

часть результатов не могла быть получена без помощи и участия многочисленных партнеров в России и за рубежом. Их особенно привлекают четкость формулировок Вадима Александровича при постановке проблем, его стремление понять причины и физический смысл наблюдаемых явлений, логичность в сопоставлении и анализе большого количества фактов, нетривиальность предлагаемых решений. Призывая критично относиться к любым общепринятым догмам и мнению высокопоставленных авторитетов, он требует столь же критично анализировать и результаты собственных исследований и их интерпретацию. Многогранность интересов и широкая эрудиция позволяют В.А.Даванкову постоянно продуцировать разного рода идеи, предлагать новые подходы к решению возникающих затруднений и с легкостью дарить эти идеи коллегам и партнерам по научной работе. Он отличается доброжелательностью и всегда открыт для любых дискуссий в общении с людьми любого уровня, будь то студенты и аспиранты или членкоры и академики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. The Separation of Science // The Analytical Scientist. 2017. No. 55. P. 30–41.
2. **Gil-Av E., Feibush B., Charles-Sigler R.** Charles-Sigler: Separation of Enantiomers by Gas Liquid Chromatography With an Optically Active Stationary Phase // Tetrahedron Lett. 1966. Vol. 7. P. 1009–1015. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)70231-0
3. **Рогожин С.В., Даванков В.А.** Хроматографическое расщепление рацематов на диссимметрических сорбентах // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 7. С. 1327–1347. DOI: 10.1070/RC1968v037n07ABEH001668
4. **Рогожин С.В., Даванков В.А.** Хроматографический метод расщепления рацематов оптически активных соединений // Авт. свид. СССР № 308635. 1971. Дата подачи заявки 02.07.1968.
5. **Рогожин С.В., Даванков В.А.** Хроматография лигандов – на диссимметрических комплексообразующих сорбентах – новый принцип расщепления рацематов // Доклады АН СССР. 1970. Т. 192. С. 1288–1290.
6. **Даванков В.А., Рогожин С.В.** Хроматография лигандов – новый метод изучения смешанных комплексов. Стереоселективные эффекты в  $\alpha$ -аминокислотных комплексах меди // Доклады АН СССР. 1970. Т. 193. С. 94–96.
7. **Davankov V.A., Rogozhin S.V.** Ligand chromatography as a novel method for the investigation of mixed complexes: stereoselective effects in  $\alpha$ -amino acid copper(II) complexes // Journal of Chromatography A. 1971. Vol. 60. P. 280–283. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)95566-3
8. **Даванков В.А., Рогожин С.В., Песлякас И.И., Семечкин А.В., Сачкова Т.П.** Расщепление рацематов хроматографией лигандов на сорбентах на основе L-пролина L-гидроксипролина // Доклады АН СССР. 1971. Т. 201. С. 854–857.
9. **Davankov V.A., Navratil J.D., Walton H.F.** Ligand Exchange Chromatography. Boca Raton, USA: CRC-Press, 1988. 208 p.
10. **Даванков В.А., Навратил Дж., Уолтон Х.** Лигандообменная хроматография / пер. с англ. М.: Мир, 1990. 294 с.
11. **Davankov V.A.** Resolution of racemates by ligand-exchange chromatography // Advances in Chromatography. Vol. 18. eds. J.C. Giddings, E. Grushka, J. Cazes, P.R. Brown. USA: CRC-Press, 1980. P. 139–195.
12. **Davankov V.A.** Chiral selectors with chelating properties in liquid chromatography: fundamental reflections and selective review of recent developments // J. Chromatogr. A. 1994. Vol. 666. No. 1–2. P. 55–76. DOI: 10.1016/0021-9673(94)80370-6
13. **Davankov V.A.** Enantioselective ligand exchange in modern separation techniques // J. Chromatogr. A. 2003. Vol. 1000. No. 1–2. P. 891–915. DOI: 10.1016/S0021-9673(03)00304-2
14. **Roumelioyis P., Unger K.K., Kurganov A.A., Davankov V.A.** Chiral silica packings with L-proline or L-hydroxyproline bonded via alkyl- or alkylbenzyl chains // Angew. Chem. Int. Ed. English. 1982. Vol. 21, No. 12. P. 930–931. DOI: 10.1002/anie.198209301
15. **Kurganov A.A., Tevlin A.V., Davankov V.A.** High-performance ligand-exchange chromatography of enantiomers: Studies on polystyrene-type chiral phases bonded to microparticulate silicas // J. Chromatogr. A. 1983. Vol. 261. P. 223–233. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)87946-2
16. **Davankov V.A., Bochkov A.S., Kurganov A.A., Roumeliotis P., Unger K.K.** Ligand-exchange chromatography of racemates. Separation of unmodified amino acid enantiomers by reverse phase HPLC // Chromatographia. 1980. Vol. 13. P. 677–685. DOI: 10.1007/BF02303437
17. Chromatography catalog. USA: Regis Technologies, Inc., 2002. URL: [http://www.hplc.eu/Downloads/Regis\\_HPLCcatalog13.pdf](http://www.hplc.eu/Downloads/Regis_HPLCcatalog13.pdf)
18. **Davankov V.A.** The nature of chiral recognition: Is it a three-point interaction? // Chirality. 1997. Vol. 9. P. 99–102. DOI: 10.1002/(SICI)1520-636X(1997)9:2<99::AID-CHIR3>3.0.CO;2-B
19. **Davankov V.A.** The role of achiral sorbent matrix in chiral recognition of amino acid enantiomers in ligand-exchange chromatography // Chromatographia. 1983. Vol. 17. No. 12. P. 686–690. DOI: 10.1007/BF02259321
20. **Davankov V.A., Meyer V.E., Rais M.A.** A vivid model illustrating chiral recognition induced by achiral structures // Chirality. 1990. Vol. 2. P. 208–210. DOI: 10.1002/chir.530020403
21. **Даванков В.А., Рогожин С.В., Курганов А.А.** Свойство ахи-



Рис.15. Лаборатория стереохимии сорбционных процессов в ИНЭОС РАН. Профессор Вадим Александрович Даванков (в центре) и его сотрудники

- ральных молекулярных структур участвовать в распознавании энантиомеров. Диплом на открытие № 372. 1992.
22. **Даванков В.А.** Стереоселективные эффекты в аминокислотных комплексах меди // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 11. С. 2407–2410.
  23. **Даванков В.А., Курганов А.А., Рогожин С.В.** Энантиоселективные эффекты в координационных соединениях // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 9. С. 1610–1641. DOI: 10.1070/RC1974v043n09ABEH001853
  24. **Kurganov A.A., Ponomaryova T.M., Davankov V.A.** Copper (II) complexes with optically active diamines. V. Enantioselective effects in equally-paired and mixed-ligand copper (II) complexes with diamines // *Inorganica chimica acta*. 1984. Vol. 86, No. 3. P. 145–149. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83761-5
  25. **Даванков В.А.** Электромиграционные методы разделения энантиомеров // Капиллярный электрофорез (Проблемы аналитической химии, т. 18.) / ред. Л.А. Карцова. М.: Наука, 2014. С. 263–323.
  26. **Chhabra N., Aseri M., Padmanabhan D.** A review of drug isomerism and its significance // *Int. J. Appl. Basic Med. Res.* 2013. Vol. 3, No. 1. P. 16–18. DOI: 10.4103/2229-516X.112233
  27. **Даванков В.А.** Лигандообменная хроматография – прорыв в области энантиоселективных технологий // 100 лет хроматографии / ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 212–232.
  28. **Davankov V.A., Kurganov A.A., Ponomareva T.M.** Enantioselectivity of complex formation in ligand-exchange chromatography with chiral stationary and/or mobile phases // *J. Chromatogr.* 1988. Vol. 452. P. 309–316. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)81455-2
  29. **Даванков В.А.** Возможно ли разделение энантиомеров в ахиральных хроматографических системах? // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 10. С. 1593–1595. DOI: 10.1134/S0036024416100083
  30. **Любимов С.Е., Озолин Д.В., Даванков В.А.** Асимметрическое Ir-катализируемое гидрирование 1,5-бензодиазепинонов с использованием смесей лигандов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. № 6. С. 1059–1061. DOI: 10.1007/s11172-017-1853-1
  31. **Любимов С.Е., Вербицкая Т.А., Расторгуев Е.А., Петровский П.В., Калинин В.Н., Даванков В.А.** Катализируемое комплексами палладия аллильное замещение в среде сверхкритического диоксида углерода с участием лигандов фосфитного типа // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2011. Т. 6. № 2. С. 27–34. DOI: 10.1134/S199079311107013X
  32. **Даванков В.А., Рогожин С.В., Цюрупа М.П.** Способ получения макросетчатых сополимеров стирола // Авт. свид. СССР. № 299165. 1971. Дата подачи заявки № 1360771.12.09.69.
  33. **Davankov V., Rogozhin V., Tsjurupa M.** Macronet polystyrene structures for ionites and method of producing same // *Pat. USA US3729457A*. 1973.
  34. **Dawankow W.A., Rogoschin S.W., Zjurupa M.P.** Makrovernetzte polystyrol-grundgerueste fuer ionenaustauscher und verfahren zu deren herstellung // Пат. ФРГ DE2045096A1. 1971.
  35. **Даванков В.А., Рогожин С.В., Цюрупа М.П.** Новый подход к созданию равномерносшитых макросетчатых полистирольных структур // Высокомолекул. соед. 1973. Т. 15. № 6. С. 463–465.
  36. **Davankov V.A., Tsyurupa M.P.** Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials, Synthesis, Structure, Properties and Application // *Comprehensive Analytical Chemistry*. Vol. 56. New York, USA: Elsevier, 2011. 670 p.
  37. **Даванков В., Цюрупа М.** Сверхсшитые полистирольные сорбенты. Структура, свойства, применение. Saarbrücken, Deutschland: Palmarium Academic Publishing. 2012. 69 с.
  38. **Davankov V.A., Tsyurupa M.P.** Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene – the first representative of a new class of polymer networks. State-of-the-art report // *Reactive Polymers*. 1990. Vol. 13. No. 1–2. P. 27–42. DOI: 10.1016/0923-1137(90)90038-6
  39. **Tsyurupa M.P., Pastukhov A.V., Blinnikova Z.K., Pavlova L.A., Il'in M.M., Yu.A. Davidovich, Davankov V.A.** Hypercrosslinked Polystyrene: A New Life of the Old Polymer // *Polystyrene: Synthesis, Characteristics and Applications*. Chapter 7. ed. C. Lynwood. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2014. P. 143–199.
  40. **Tsyurupa M.P., Davankov V.A.** Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review // *React. Funct. Polymers*. 2006. Vol. 66, No. 7. P. 768–779. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.11.004
  41. **Цюрупа М.П., Блинная З.К., Павлова Л.А., Пастухов А.В., Даванков В.А.** Сверхсшитому полистиролу полвека: От нетривиальной идеи до промышленной реализации // Лаборатория и производство. 2020. № 1(11). С. 86–96. DOI: 10.32757/2619-0923.
  42. **Цюрупа М.П., Лалаев В.В., Даванков В.А.** О причинах, обуславливающих необычные свойства сверхсшитых полимеров стирола // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 1. С. 156–159.
  43. **Цюрупа М.П., Пастухов А.В., Даванков В.А.** Сверхсшитый полистирол – полимер в неклассическом физическом состоянии // Докл. Акад. наук. 1997. Т. 352. № 1. С. 72–73.
  44. **Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Proskurina N.A., Pastukhov A.V., Pavlova L.A., Davankov V.A.** Hypercrosslinked Polystyrene: The First Nanoporous Polymeric Material // *Nanotechnologies in Russia*. 2009. Vol. 4, No. 9–10. P. 665–675. DOI: 10.1134/S1995078009090109
  45. **Sychov C.S., Davankov V.A., Proskurina N.A., Mikheeva A.Ju.** The unique selectivity of  $\pi$ -interactions for solid-phase extraction // *LC-GC Europe*. 2009. Vol. 22, No. 1. P. 20–27.
  46. **Цюрупа М.П., Блинная З.К., Даванков В.А.** Сверхсшитые полистирольные сетки с предельными степенями сшивания и их сорбционная активность // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 10. С. 1937–1942.
  47. **Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Borisov Y.A., Ilyin M.M., Klimova T.P., Mitsen K.V., Davankov V.A.** Physicochemical and adsorption properties of hypercross-linked polystyrene with ultimate cross-linking density // *J. Separation Sci.* 2014. Vol. 37, No. 7. P. 803–810. DOI: 10.1002/jssc.201301314
  48. **Tsyurupa M., Blinnikova Z., Davankov V.** Ion Size Exclusion Chromatography on Hypercrosslinked Polystyrene Sorbents as a Green Technology of Separating Mineral Electrolytes // *Green Chromatographic Techniques: Separation and Purification of Organic and Inorganic Analytes*. Chapter 2. eds. D. Inamuddin, A. Mohammad. Dordrecht: Springer, 2014. P. 19–54.
  49. **Beth M., Unger K.K., Tsyurupa M.P., Davankov V.A.** Microporous hypercrosslinked polystyrene Styrosorb as restricted access packing in sample clean-up for high performance liquid chromatography. Part 1: Evaluation of restricted access properties // *Chromatographia*. 1993. Vol. 36, No. 1. P. 351–355. DOI: 10.1007/BF02263890
  50. **Davankov V.A., Sychov C.S., Ilyin M.M., Sochilina K.O.** Hypercrosslinked polystyrene as a novel type of high-performance liquid chromatography column packing material: Mechanisms of Retention // *J. Chromatogr. A*. 2003. Vol. 987. P. 67–75. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)01914-3
  51. **Цюрупа М.П., Блинная З.К., Давидович Ю.А., Даванков В.А.** Монодисперсные микросферы сверхсшитого полистирола. Синтез и адсорбционные свойства, Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5 582–590.

52. Пастухов А.В., Даванков В.А., Лубенцова К.И., Косандрович Е.Г., Солдатов В.С. Структура и свойства магнитных композитных сорбентов на основе сверхсшитых полистиролов // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 10. С. 1721–1727.
53. Пастухов А., Даванков В. Углеродные сорбенты на основе сверхсшитых полистиролов. Термодеструкция сшитых полистиролов и свойства их карбонизатов. Chisinau, Moldova: Lambert Academic publishing, 2015. 132 с.
54. Голубев Г.С., Борисов И.Л., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С., Бахтин Д.С., Пастухов А.В., Даванков В.А., Волков В.В. Новый гибридный материал на основе ПТМСП и сверхсшитого полистирола для мембранного газоразделения и термопервапорации // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 3. С. 165–178.
55. Davankov V.A., Ilyin M.M., Timofeeva G.I., Tsyurupa M.P., Yaminsky I.V. Atomic force microscopy imaging of novel macromolecular species, nanosponges and their clusters // J. Polymer. Sci., Part A: Polymer Chem. 1999. Vol. 3. P. 1451–1455. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19990515)37:10<1451::AID-POLA7>3.0.CO;2-2
56. Павлова Л.А., Павлов М.В., Даванков В.А. Первые представители сверхсшитых гидрофильных сеток: алкилирование и полимеризация 4-винилпиридина в ионной жидкости // Докл. Акад. наук. 2006. Т. 406. № 2. С. 200–202.
57. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials // Reactive and Functional Polymers 2002. Vol. 53, No. 2-3. P. 193–203. DOI: 10.1016/S1381-5148(02)00173-6
58. Цюрупа М.П., Даванков В.А. Новый эксклюзионно-хроматографический процесс: Разделение неорганических электролитов на нейтральном сверхсшитом полистирольном сорбенте // Доклады РАН. 2004. Т. 398. С. 198–200.
59. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. Selectivity in preparative separations of inorganic electrolytes by size-exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene and microporous carbons // J. Chromatogr. A. 2005. Vol. 1100, No. 1. P. 32–39. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.09.007
60. Блинникова З.К., Маерле К.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Особенности разделения минеральных солей методом фронтальной эксклюзионной хроматографии на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 3. С. 323–331.
61. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Даванков В.А., Эксклюзионная хроматография минеральных электролитов на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле: механизм "задерживания" кислот, солей и оснований // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 5. С. 541–552.
62. Davankov V., Tsyurupa M. Chromatographic resolution of a salt into its parent acid and base constituents // J. Chromatogr. A. 2006. Vol. 1136, No. 1. P. 118–122. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.10.046
63. Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L. Self-concentration effects in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents // J. Separation Science. 2009. Vol. 32, No. 1. P. 64–73. DOI: 10.1002/jssc.200800449
64. Морозов А.С., Копицына М.Н., Бессонов И.В., Карелина Н.В., Нуждина А.В., Саркисов И.Ю., Павлова Л.А., Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Даванков В.А. Селективный сорбент для удаления из крови бактериальных эндотоксинов // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 12. С. 1876–1882.
65. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Pavlova L.A. Detoxification of Blood and Plasma by Means of Hypercrosslinked Polymeric Hemosorbents: State-of-the-Art // Immunopathogenesis of Sepsis and Use of the Hemosorption for Treatment of Cancer Patients with Sepsis. Chapter 4. ed. N.Yu. Anisimova. New York, USA: NOVA Publishers, 2014. P. 57–113.
66. Даванков В.А., Пастухов А.В. Парадоксы термодинамики межфазных равновесий вода-пар-полимер // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 5. С. 805–814.
67. Davankov V.A., Pastukhov A.V. Swelling of crosslinked polymers in liquids and vapors. Rational explanation of thermodynamic paradoxes // Z. Phys. Chem. 2014. Vol. 228, No. 6–7. P. 691–710. DOI: 10.1515/zpch-2013-0497
68. James A.T., Martin A.J. Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid // Biochem. J. 1952. Vol. 50. P. 679.
69. Даванков В.А. Фундаментальные параметры удерживания в газовой хроматографии имеют термодинамическую природу и не допускают двоякой интерпретации // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 10. С. 1911–1917.
70. Davankov V.A. Critical reconsideration of the physical meaning and the use of fundamental retention parameters in gas chromatography. New IUPAC recommendations // Chromatographia. 2003. Vol. 57, No. 1. P. S195–S198. DOI: 10.1007/BF02492102
71. Хроматография. Основные понятия. Терминология / под ред. В.А.Даванкова. Серия: Сборники научно-нормативной терминологии. Вып. 114. Москва: Комитет научной терминологии РАН, 1997. 48 с.
72. Даванков В.А. Что такое хроматография и может ли она быть однофазной? // Ж. аналитич. химии. 2001. Т. 56. № 11. С. 1211–1214.
73. Davankov V.A. Chirality as an inherent general property of matter // Chirality. 2006. Vol. 18, No. 7. P. 459–461. DOI: 10.1002/chir.20271
74. Даванков В.А. Естественная гомохиральность элементарных частиц и метеоритная бомбардировка как возможный источник добиологической молекулярной хиральности // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 8. С. 1405–1416.
75. Davankov V.A. Homochirality of organic matter – Objective law or curious incident? // Isr. J. Chem. 2016. Vol. 56. No. 11–12. P. 1036–1041. DOI: 10.1002/ijch.201600042
76. Davankov V.A. Biological Homochirality on the Earth, or in the Universe? A Selective Review // Symmetry. 2018. Vol. 10, No. 12. P. 749. DOI: 10.3390/sym10120749
77. Managadze G.G., Engel M.H., Getty S., Wurz P., Brinckerhoff W.B., Shokolov A.G., Sholin G.V., Terent'ev S.A., Chumikov A.E., Skalkin A.S., Blank V.D., Prokhorov V.M., Managadze N.G., Luchnikov K.A. Excess of L-alanine in amino acids synthesized in a plasma torch generated by a hypervelocity meteorite impact reproduced in the laboratory // Planetary and Space Science. 2016. Vol. 131. P. 70–78. DOI: 10.1016/j.pss.2016.07.005
78. Davankov V.A. Critical review on the origin of atmospheric oxygen: Where is organic matter? // Planetary and Space Science. 2020. Vol. 190. P. 105023. DOI: 10.1016/j.pss.2020.105023