

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



ГУСЬКОВ ВЛАДИМИР ЮРЬЕВИЧ

**НОВЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ РЯДА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ В
ХИРАЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени доктора химических наук

Уфа – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. Селективность адсорбции и хиральные надмолекулярные структуры.....	15
1.1 Адсорбция. Селективность адсорбции.....	15
1.1.1 Модели адсорбции.....	25
1.1.2 Хроматографические подходы к оценке адсорбционной селективности.....	47
1.1.3 Адсорбционная селективность в гомологических рядах. Дисперсионный компонент.....	54
1.1.4 Адсорбционная селективность по отношению к функциональным группам поверхности. Полярность.....	56
1.1.5 Адсорбционная селективность к строению молекулы.....	61
1.1.6 Энантиоселективность. Способы создания энантиоселективных поверхностей.....	63
1.2 Супрамолекулярные структуры.....	68
1.2.1 Двумерные сетчатые супрамолекулярные структуры.....	72
1.2.2 Супрамолекулярная хиральность и методы её индуцирования.....	81
1.2.3 Созревание Виедмы.....	85
1.3 Заключение к литературному обзору.....	90
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	91
2.1 Модифицирование поверхностей супрамолекулярными структурами.....	91
2.1.1 Исходные адсорбенты и используемые модификаторы.....	91
2.1.2 Методика модифицирования.....	92
2.1.3 Методика получения энантиоморфных кристаллов с использованием созревания Виедмы.....	95
2.2 Анализ состава и пористости полученных образцов.....	98
2.3 Исследование адсорбентов методом обращённой газовой	

хроматографии.....	100
2.4. Способы оценки полярности поверхности.....	102
2.5 Фиксирование способности адсорбентов к хиральному распознаванию.....	107
2.6 Разделение энантиомеров хроматографическими методами.....	108
2.7 Проверка достоверности наблюдаемых разделений.....	109
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	112
3.1 Состав и пористость полученных образцов.....	112
3.1.1 Идентификация модификаторов с помощью ИК-спектроскопии...	112
3.1.2 Элементный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.....	121
3.1.3 Контроль равномерности нанесения модификатора методом сканирующей электронной микроскопии.....	123
3.1.4 Анализ образцов модифицированных адсорбентов методом порошковой рентгеновской дифракции.....	126
3.1.5 Характеристики пористости исходных и модифицированных образцов адсорбентов по данным низкотемпературной адсорбции азота.....	132
3.2 Селективность по отношению к членам одного гомологического ряда на модифицированных адсорбентах.....	135
3.2.1 Влияние модифицирования на способность поверхности к дисперсионным взаимодействиям.....	135
3.2.2 Термодинамические характеристики адсорбции. Размерный эффект.....	142
3.3 Полярность поверхности изучаемых образцов. Вклады различных межмолекулярных взаимодействий в энергию Гельмгольца адсорбции.....	175
3.3.1 Анализ полярности поверхности модифицированных и исходных образцов с помощью метода линейного разложения параметров удерживания.....	175

3.3.2 Влияние количества наносимого модификатора на полярность получаемых адсорбентов.....	193
3.3.3 Применение метода Донга, а также его сочетания с методом линейного разложения параметров удерживания для оценки полярности поверхности.....	199
3.4 Энантиоселективность адсорбентов на основе гетероциклических соединений, полученных в условиях созревания Виедмы.....	205
3.4.1 Установление принципиальной возможности хирального распознавания методом адсорбции энантиомеров из растворов с поляриметрическим контролем.....	205
3.4.2 Изучение механизма хирального распознавания путём анализа изотерм адсорбции энантиомеров.....	211
3.4.3 Разделение рацематов в условиях газовой и жидкостной хроматографии.....	245
3.4.4 Достоверность наблюдаемых хроматографических разделений.....	261
3.4.5 Применение модифицированных адсорбентов для вольтамперометрической идентификации лекарственных средств.....	266
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	267
ВЫВОДЫ.....	268
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	271
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	272

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Ряд гетероциклических соединений, таких, как нуклеиновые основания и их производные, меламин и циануровая кислота, в твёрдом состоянии способны к образованию различных упорядоченных структур, обладающих уникальными характеристиками: способностью в самосборке на различных поверхностях, стабильностью при повышенной температуре и во времени, образованием структур дальнего порядка, а также возможностями дизайна топографии поверхности на наноуровне. Было показано, что варьируя строение молекул и число водородных связей, возможно, собирать из молекулярных «строительных блоков» одно-, двух- или трёхмерные структуры с полостями различных размеров и с различным взаимным расположением молекул. Однако возможности таких супрамолекулярных структур к молекулярному распознаванию и селективной адсорбции до настоящего времени остаются малоизученными. Также, существующие физические и физико-химические методы не всегда способны обнаружить формирование надмолекулярных образований в порах различных адсорбентов. Поэтому представляется актуальным оценить способность адсорбентов, модифицированных данными гетероциклическими соединениями, к различным межмолекулярным взаимодействиям, а также исследовать взаимосвязь между описанными в литературе свойствами надмолекулярных структур таких соединений и термодинамическими характеристиками адсорбции органических веществ на их поверхности. Особый интерес представляет термодинамика адсорбции энантиомеров на поверхностях с супрамолекулярной хиральностью.

Известно, что вероятность возникновения *хиральных структур на двумерной поверхности* как минимум на порядок выше, чем в трёхмерном пространстве. Методом сканирующей туннельной микроскопии было обнаружено, что слои супрамолекулярных структур многих гетероциклических соединений обладают хиральной плоской кристаллографической группой. Также хиральной является поверхность энантиоморфных кристаллов. В этих случаях

отсутствует центр хиральности, и хиральность наблюдается на супрамолекулярном уровне. Однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии супрамолекулярной хиральности на способность поверхности к хиральному распознаванию. В этой связи, разработка способов разделения энантиомеров с использованием адсорбентов на основе хиральных надмолекулярных структур представляется актуальной задачей.

Степень разработанности темы. На сегодняшний день для всех используемых в диссертационной работе гетероциклических соединений имеется достаточно данных сканирующей туннельной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и ряда других методов, описывающих их надмолекулярное строение. Имеются сведения о влиянии концентрации гетероциклического соединения на строение конечной супрамолекулярной структуры. Установлено, что двумерные структуры ряда гетероциклических соединений (меламин, урацил, циануровая кислота) имеют гомохиральные домены. Однако отсутствуют данные о способности таких супрамолекулярных ансамблей к формированию не локальной, а макроскопически хиральной структуры. Также отсутствуют сведения об особенностях адсорбции органических молекул на поверхности таких супраструктур.

Хиральное разделение обычно осуществляется на неподвижных фазах, содержащих вещества с центром хиральности: производных хиральных аминокислот, комплексов металлов, привитых макроциклических антибиотиков, а также модифицированных циклодекстринах. Однако в ряде случаев энантиоселективности оказывается недостаточно для разделения сложных смесей биологического происхождения, а возможности повышения селективности таких фаз близки к исчерпанию. Поэтому в последние годы разрабатываются новые типы способных к хиральному разделению адсорбентов.

Цель работы. Установление методом обращённой газовой хроматографии взаимосвязи между закономерностями изменения термодинамических характеристик адсорбции на модифицированных рядом гетероциклических соединений адсорбентах, и свойствами надмолекулярных структур

модификаторов, а также определение способности полученных в условиях созревания Виедмы адсорбентов к хиральному распознаванию и хиральному разделению.

Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи** диссертации:

- 1) определение влияния модифицирования пористых полимерных сорбентов рядом гетероциклических соединений на значения удельных удерживаемых объёмов органических соединений;
- 2) выявление взаимосвязи между закономерностями изменения значений внутренней энергии и энтропии адсорбции в гомологическом ряду n-алканов на модифицированных адсорбентах и надмолекулярной организацией модификаторов;
- 3) оценка влияния модифицирования производными урацила и схожими соединениями на способность поверхности адсорбентов к различным межмолекулярным взаимодействиям, а также на общую полярность поверхности;
- 4) исследование способности поверхности модифицированных в условиях созревания Виедмы адсорбентов к хиральному распознаванию, с использованием методов адсорбции из растворов с поляриметрическим и хроматографическим контролем, а также обращённой газовой хроматографии. Оценка влияния степени заполнения поверхности на хирального распознавание.
- 5) установление возможности применения разработанных адсорбентов для хроматографического разделения энантиомеров галогеналканов, спиртов и терпенов, а также для создания энантиочувствительных вольтамперометрических сенсоров для идентификации лекарственных средств. Выявление тенденций в изменении коэффициентов селективности и критериях разделения энантиомеров при газохроматографическом анализе.

Научная новизна исследования. В работе впервые изучены физико-химические закономерности адсорбции широкого круга органических соединений на адсорбентах на основе урацила и его производных, меламина, циануровой кислоты, аденина, цитозина и 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (РТСА).

Показано, что модифицирование поверхности адсорбентов веществами, способными к образованию двумерных сетчатых супрамолекулярных структур, вносит дополнительный вклад в удерживание органических соединений. Установлено, что на некоторых модифицированных адсорбентах аддитивность мольных изменений внутренней энергии адсорбции (ΔU , кДж/моль) и величин, пропорциональных мольным изменениям энтропии адсорбции (ΔS , Дж/мольК) нарушается. В зависимости от образца, для одного из *n*-алканов C_5 - C_9 наблюдается снижение значений $-\Delta U$ и $-\Delta S$ в гомологическом ряду. Обнаружено, что данное явление характерно только для адсорбентов, модифицированных образующими двумерные сетчатые структуры гетероциклическими соединениями. Показана взаимосвязь между размерами *n*-алканов, для которых наблюдается нарушение аддитивности, и размерами полости супрамолекулярной структуры. Предложено называть данное явление «размерным эффектом». Выдвинута гипотеза, что для молекул меньшего чем полость размера термодинамически выгоднее адсорбция внутри полости, в то время как для больших по размеру молекул влияние энтропийного фактора делает более выгодной адсорбцию вне полости.

Установлены закономерности изменения в результате модифицирования вкладов различных межмолекулярных взаимодействий в энергию Гельмгольца адсорбции, а также полярности поверхности. Показано, что взаимодействие между модифицируемой поверхностью и 5-гидрокси-6-метилурацилом приводит к меньшему росту полярности в результате модифицирования. Модифицирование адсорбентов соединениями, образующими по литературным данным 2D-сетчатые структуры, приводит к большему росту полярности адсорбентов, чем при модифицировании 1D-структурами. Показано, что на исходных пористых полимерных сорбентах на основе стирола и дивинилбензола полярность может меняться в зависимости от степени заполнения поверхности, в то время как для сверхсшитого полистирола степень заполнения не влияет на значение полярности. Обнаружено, что с повышением количества наносимого на пористый полимер урацила и меламина полярность получаемого адсорбента не возрастает

монотонно, а проходит через максимум.

Обнаружено, что в результате адсорбции энантиомеров из растворов модифицированными адсорбентами изменение угла вращения плоскости поляризованного света различается. Это свидетельствует о способности адсорбентов к хиральному распознаванию. На основании анализа результатов статической адсорбции энантиомеров ментола четырнадцатью отдельно синтезированными партиями модифицированного циануровой кислотой пористого полимера показано, что индуцирование хиральности происходит под воздействием аналогичного созреванию Виедмы процесса. Из изотерм адсорбции энантиомеров лимонена и α -пинена установлено, что хиральное распознавание энантиомеров связано как с отличиями в межмолекулярных взаимодействиях энантиомер-адсорбент, так и различиями при формировании слоя энантиомера на поверхности модифицированных адсорбентов при больших заполнениях в газовой фазе. Показано, что изотермы адсорбции на непористых энантиоморфных кристаллах гетероциклических и иных соединений различие в адсорбции наблюдается только при высоких степенях заполнения поверхности, и исчезает при формировании второго слоя адсорбата на поверхности.

На хиральных адсорбентах на основе урацила, меламина, циануровой кислоты РТСА осуществлено газохроматографическое разделение рацематов ряда галогеналканов и спиртов. В большинстве случаев на насадочной колонке длиной 1 м наблюдается разделение рацемата на два пика. Неподвижные фазы на основе урацила, меламина и циануровой кислоты оказались способны к разделению как галогеналканов, так и спиртов; на основе РТСА – только спиртов. Полученные коэффициенты селективности разделения галогеналканов оказались выше, чем на известных коммерческих колонках.

Методология и методы исследования. В качестве основного метода в диссертационной работе применялась обращённая газовая хроматография. Вспомогательными методами служили ИК-спектрометрия, низкотемпературная адсорбция азота, ВЭЖХ, хромато-масс-спектрометрия, поляриметрия, а также сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская

спектроскопия и порошковая рентгеновская дифракция.

Теоретическая значимость работы. Для адсорбентов на основе ряда гетероциклических соединений впервые обнаружены два новых физико-химических явления: взаимосвязи нарушения аддитивности мольных изменений внутренней энергии адсорбции и размера полости супрамолекулярной структуры (размерного эффекта); в случае индуцирования хиральности с использованием методики созревания Виедмы – способности к хиральному распознаванию и хиральному разделению при адсорбции.

Практическая значимость работы. Предложен новый класс энантиоселективных адсорбентов и неподвижных фаз для хроматографии с индуцированной в условиях, аналогичных созреванию Виедмы, хиральностью. Данные неподвижные фазы могут быть применены для анализа образцов с неизвестным энантиомерным составом методами газовой хроматографии и нф-ВЭЖХ.

Разработанные хиральные адсорбенты нашли применение в качестве модификаторов угольно-пастовых и стеклоуглеродных электродов. Такие электроды были успешно применены научной группой под руководством профессора В.Н. Майстренко при создании вольтамперометрических сенсоров для распознавания оптически активных соединений. Полученные сенсоры были использованы при идентификации оптических изомеров пропранолола, тирозина и варфарина.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные данные по значениям удельных удерживаемых объёмов и термодинамических характеристик адсорбции широкого круга органических соединений на 43 адсорбентах различной полярности и пористости, модифицированных урацилом, 6-метилурацилом, 5-фторурацилом, 5-гидрокси-6-метилурацилом, циануровой кислотой, барбитуровой кислоты, меламином, тиминном, аденином, а также РТСА. Обоснование изменения удельных удерживаемых объёмов в результате модифицирования соединениями, образующими различные типы надмолекулярных структур.

2. Эффект нарушения аддитивности термодинамических характеристик адсорбции в гомологических рядах *n*-алканов – «размерный эффект», сопровождающийся «провалом» значений $-\Delta U$ и $-\Delta S$ начиная с одного из *n*-алканов C_5 - C_9 . Зависимость проявления размерного эффекта от строения надмолекулярных структур модификаторов. Взаимосвязь размеров полостей и молекул, для которых наблюдается размерный эффект. Обоснование возникновения размерного эффекта. Экспериментальные наблюдения размерного эффекта, а также инверсии зависимости теплоты адсорбции от числа атомов углерода в гомологических рядах *n*-спиртов и изо-спиртов.

3. Оценка вклада дисперсионных, электростатических (индукционные и ориентационные взаимодействия) и донорно-акцепторных взаимодействий в мольные изменения энергии Гельмгольца адсорбции. Использование метода линейного разложения энергии адсорбции для расчёта значения дисперсионной, электростатической и донорно-акцепторной составляющих энергии адсорбции. Формула для оценки полярности поверхности. Закономерности изменений значений относительной условной полярности в зависимости от природы и пористости исходного адсорбента, а также строения и количества модификатора. Экспериментальные данные по значениям реально действующей полярности поверхности при различных степенях заполнения поверхности пористых полимеров. Закономерности изменения полярности поверхности полимерного сорбента при увеличении количества наносимых модификаторов (урацила, меламина, циануровой кислоты).

4. Методика индуцирования хиральности в процессе самосборки конгломератов урацила, циануровой кислоты, меламина и РТСА на поверхности различных адсорбентов. Значения угла вращения плоскости поляризованного света растворами рацематов и чистых энантиомеров ментола и ряда других молекул до и после их адсорбции образцами адсорбентов. Экспериментальное подтверждение индуцирования хиральности в супрамолекулярных 2D-полислоях путём спонтанного нарушения симметрии при интенсивном перемешивании аналогично эффекту созревания Виедмы. Изотермы адсорбции энантиомеров на

графитированной термической саже и инертном носителе, модифицированных циануровой кислотой, в сравнении с таковыми на энантиоморфных кристаллах цитозина и других соединений. Обоснование процесса разделения энантиомеров на поверхностях с супрамолекулярной хиральностью.

5. Хроматографические разделения рацематов галогеналканов, спиртов и терпенов на хиральных неподвижных фазах на основе супрамолекулярных структур урацила, меламина, циануровой кислоты и РТСА с индуцированной аналогично созреванию Виедмы хиральностью. Параметры газохроматографического разделения галогеналканов, спиртов и терпенов: коэффициент селективности, критерий разделения, эффективность колонки, а также максимальная рабочая температура. Закономерности изменения коэффициентов селективности и критериев разделения. Применение предложенных хиральных адсорбентов при создании энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров.

Степень достоверности обеспечена подтверждением полученных научных результатов работами в смежных отраслях науки. Полученные данные по термодинамическим характеристикам адсорбции на изучаемых образцах коррелируют с результатами изучения супрамолекулярных структур методами сканирующей туннельной микроскопии. Возможность образования гомохиральных 2D-кристаллов в условиях, аналогичных созреванию Виедмы, параллельно и независимо от автора диссертации была показана группой К. Авендано из университета Манчестера путём компьютерного моделирования. Разработанные адсорбенты были успешно применены для хирального распознавания в вольтамперометрии.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 40 статей в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов докторских диссертаций, из них 32 статьи индексируются системами Web of Science и Scopus; 5 статей относятся к Q1-Q2 Web of Science, имеется 1 обзор и 1 монография.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии. Применение

в нефтехимии» (Самара, 2005 г.), Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии» (Самара, 2009 г.), Всероссийской конференции «Хроматография – народному хозяйству!» (Дзержинск, 2010 г.), XIII и XIV Международных конференциях «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» (Воронеж, 2011 и 2014 гг.), I-V и VII Всероссийских симпозиумах «Кинетика и динамика обменных процессов» (Дивноморское, 2012, 2013; Воронеж, 2014, Сочи, 2015, 2016 и 2018 гг.), II-IV Всероссийских конференциях «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодарский край, 2013, 2017 и 2020 гг.); IV и V Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Туапсе, 2014 и 2018 гг.), Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии» (Самара, 2015 г.), научной конференции грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» (Москва, 2016 г.), 9th Edition of International conference on Analytical chemistry, (Вена, Австрия, 2018 г.) и First Russian-Chinese Workshop on Organic and Supramolecular Chemistry (Казань, 2018 г.).

Работа была выполнена при поддержке грантов Российского научного фонда № 17-73-10181 (2017-2019 гг.), № 16-13-10257 (2016-2018 гг.) и № 19-73-10079 (2019-2022 гг.), гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-31025 мол_a (2014-2015 гг.), гранта по госзаданию № 2522 (2014-2016 гг.), гранта Республики Башкортостан для молодых учёных (2015 г.). За серию работ «Новые хиральные неподвижные фазы для хроматографии на основе супрамолекулярных структур гетероциклических соединений с индуцированной хиральностью» автор был удостоен Премии Научного совета РАН по аналитической химии за 2018 год. Правительством Республики Башкортостан за научную работу «Новые адсорбенты на основе энантиоморфных 3D- и 2D-кристаллов для разделения оптических изомеров» автор был удостоен Государственной республиканской молодёжной премии в области науки и техники за 2018, 2019 годы.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения,

литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка литературы из 454 наименований. Диссертация изложена на 319 страницах и содержит 56 таблиц и 91 рисунок.

Личный вклад автора состоял в анализе литературных данных, постановке целей и задач исследования, выполнения ряда научных экспериментов, обработке полученных данных и анализе результатов исследований, в теоретическом обосновании наблюдаемых экспериментальных фактов, а также в оформлении результатов научных исследований в виде публикаций.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Селективность адсорбции и хиральные надмолекулярные структуры

1.1 Адсорбция. Селективность адсорбции

К адсорбентам относится широкий ряд твёрдых тел, способных к концентрированию на своей поверхности других веществ. Степень концентрирования вещества на поверхности (адсорбции) определяется полярностью и пористостью адсорбента, а также типом взаимодействий между поверхностью и молекулами адсорбата. Так, последние могут образовывать с сорбентом ковалентные связи за счёт протекания химической реакции. В этом случае такой адсорбент называется хемосорбентом. Обычно хемосорбенты используют при пробоотборе воздуха с целью повышения селективности улавливания примесей [1, 2]. В то же время большинство адсорбентов взаимодействуют с адсорбируемыми молекулами с помощью различных межмолекулярных взаимодействий: дисперсионных, индукционных, ориентационных и донорно-акцепторных. В случае физической адсорбции сохраняется химическая индивидуальность взаимодействующих молекул, в то время как при хемосорбции эта индивидуальность теряется и происходит возникновение нового поверхностного химического вещества [3]. В основе физической адсорбции лежат межмолекулярные взаимодействия между поверхностью адсорбента и адсорбатом.

Для классификации всех межмолекулярных взаимодействий адсорбент-адсорбат в 1963-1965 гг. А. В. Киселёв предложил разделить молекулы сорбатов четыре группы, в соответствии с различным характером распределения электронной плотности на периферии связей и звеньев молекулы [3-5].

К группе А относятся молекулы с симметричной электронной оболочкой, как у благородных газов. Для них характерно полное отсутствие локальной концентрации электронной плотности. К данной группе относятся и молекулы

насыщенных углеводородов, где между атомами углерода есть только σ -связи. Молекулы группы А способны лишь к дисперсионным взаимодействиям.

В группу В входят молекулы со сосредоточенной на периферии отдельных звеньев электронной плотностью (отрицательным зарядом). Такими молекулами являются имеющие π -электронные связи ненасыщенные и ароматические углеводороды. Также локальное сосредоточение электронной плотности наблюдается у обладающих свободными электронными парами функциональных групп: атомы кислорода в воде, спиртах, эфирах, кетонах; атомы азота в аммиаке, аминах, нитрилах; атомы серы в органических сульфидах. Однако традиционно, к молекулам группы В не относят те молекулы, которые способны к специфическому взаимодействию и ассоциации между собой за счёт образования водородной связи [3].

Для молекул группы В, наряду с универсальными неспецифическими взаимодействиями характерны также специфические взаимодействия, при которых молекулы вступает во взаимодействие с адсорбентом, обладающим сосредоточенным положительным зарядом.

Молекулы группы С обладают локально сконцентрированным положительным зарядом в звеньях малых размеров, но лишь в случае, если избыток электронной плотности рассредоточен на соседних звеньях молекулы. Примерами таких молекул являются металлоорганические соединения. Для них также характерно дополнительное специфическое взаимодействие с молекулами, обладающими сосредоточенным отрицательным зарядом, например, молекулами группы В.

К группе D относятся молекулы, обладающие соседними звеньями малого размера, в одном из которых сконцентрирован положительный заряд, а на периферии другого – электронная плотность. Примерами таких молекул могут быть вода, спирты, первичные и вторичные амины, карбоновые кислоты. Они способны к специфическому взаимодействию с молекулами как группы В, так и группы С.

Адсорбенты также могут быть подразделены на несколько основных типов с различным характером распределения заряда на поверхности [3]. К **I типу** относятся адсорбенты, не имеющие на своей поверхности ни функциональных групп, ни обменных ионов. Они взаимодействуют неспецифически с любыми молекулами. К **II типу** относятся специфические адсорбенты, несущие на поверхности сосредоточенные положительные заряды: кислотные гидроксильные и карбоксильные группы и катионы (особенно катионы с малым радиусом и с большим зарядом) при распределённом по комплексу отрицательном заряде [6]. К II типу относятся кремнезёмы, за счёт вакансии d-оболочки атома кремния, что приводит к смещению электронной плотности и частичной протонизации атомов водорода гидроксильных групп поверхности кремнезёма. Также ко второму типу относятся солевые адсорбенты, в которых отрицательный заряд рассредоточен в больших комплексных анионах: сульфаты, цеолиты, алюмосиликаты и т. д.

Адсорбенты **III типа** несут на поверхности связи или звенья с локально сосредоточенной электронной плотностью. К третьему типу относятся пористые полимерные сорбенты на основе стирола и дивинилбензола. В этом случае повышенная электронная плотность обусловлена π -связями бензольных колец стирола и дивинилбензола.

Сорбционные свойства адсорбентов зависят не только от химической природы поверхности, но и от структуры пор. Классификация адсорбентов по их геометрической структуре и пористости была дана Киселёвым в 1948 г. [3, 7]. Было выделено четыре основных структурных типа:

Тип 1 – непористые адсорбенты. К ним относятся непористые моно- и поликристаллические адсорбенты, например, хлористые натрий. Самым широкораспространённым представителем данного типа является графитированная термическая сажа (ГТС). Удельная поверхность непористых адсорбентов варьируется от нескольких сотых долей до сотен $\text{м}^2/\text{г}$, причём удерживаемые объёмы практически не зависят от удельной поверхности [8].

Тип 2 – однородноширокопористые адсорбенты. Это широкопористые ксерогели, крупнопористые стёкла, а также порошки из непористых чатсиц размером более

100 Å и удельной поверхностью менее 300-400 м²/г. Для них характерна капиллярная конденсация.

Тип 3 – однороднотонкопористые адсорбенты. Это аморфные тонкопористые ксерогели и тонкопористые стёкла, многие активные угли, пористые кристаллы, например, цеолиты А и X, некоторые пористые полимеры.

Тип 4 – неоднороднопористые адсорбенты. Это некоторые силикагели и пористые полимеры. Также к данному типу могут быть отнесены некоторые активные угли.

На сегодняшний день данная классификация может быть признана устаревшей в связи с появлением большого количества сведений о взаимосвязи фрактальной размерности поверхности на стереоселективность адсорбции [9]. Так, согласно предложенной С.Н. Яшкиным классификации, графитированная термическая сажа представляет собой классический 2D-адсорбент, базисная грань которого обеспечивает адсорбцию молекул адсорбата на плоской поверхности. В то же время, большинство неподвижных жидких фаз, не обладающих специфической стереоселективностью, могут быть отнесены к 3D-неподвижным фазам, а большинство пористых адсорбентов и неоднородных непористых саж имеют фрактальную размерность от 2 до 3. Знание фрактальной размерности неподвижной фазы позволяет судить о её способности к разделению различных диастереомеров. В то же время, классификация природы поверхности А.В. Киселёва спустя более 50 лет остаётся актуальной и востребованной.

Адсорбенты I типа

Наиболее распространённым примером адсорбента I типа является графитированная термическая сажа (ГТС). Особенностью ГТС является абсолютно плоская поверхность, создаваемая базисной гранью графита [4]. Графитированная термическая сажа получается термическим разложением метана при температуре 3000 °С. Удельная поверхность ГТС варьируется от 6 до 15 м²/г. Отличительной чертой ГТС является способность только к неспецифическим

взаимодействиям с молекулами адсорбатов. Это позволяет использовать данный адсорбент в качестве эталонного неполярного образца.

Однородная поверхность ГТС приводит к тому, что изотермы адсорбции многих органических веществ линейны в широком диапазоне концентраций. Это вызывает отсутствие зависимости удерживаемого объёма от количества вводимой пробы, а также симметричность пиков даже при больших объёмах вводимой пробы. Также, ГТС обладает высокой термической стабильностью. Всё это способствовало тому, что на сегодняшний день значительная часть анализов, проводимых в режиме газо-адсорбционной хроматографии, осуществляется на колонках с ГТС.

Основное применение ГТС в хроматографии связано со стереоселективностью графитированной термической сажи. Плоская поверхность базисной грани графита приводит к тому, что для различающихся по геометрическому строению молекул атомы находятся на различном расстоянии от поверхности, что вызывает различие в энергиях их дисперсионных взаимодействий с поверхностью (по причине быстрого убывания силы дисперсионных взаимодействий с расстоянием). По этой причине ГТС успешно применяется для разделения широкого круга изомеров, в том числе, стереоизомеров [10, 11]. В последние годы ГТС успешно применяется для предварительной очистки пробы перед анализом [12-18].

Главными недостатками ГТС является низкая механическая устойчивость и высокая стоимость. Поэтому на основе ГТС была создана линейка адсорбентов с повышенной механической прочностью и большими размерами частиц. Примерами таких адсорбентов служат марки Carborack, Carboblack и Supercarb [19-29].

Классическим микропористым адсорбентом I типа является активный уголь [30-33]. Данный тип сорбентов обладает большим объёмом микро- и мезопор, и, следовательно, высокой удельной поверхностью (более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$). Активный уголь – один из самых дешёвых сорбентов. Это связано с дешевизной исходного сырья для их получения (дерево, уголь, полимерные материалы и даже орехи [34-

37]). Процесс получения активных углей состоит из двух стадий: карбонизация при 400-500 °С и частичная газификация при 800-1000 °С. Задача второй стадии состоит в том, чтобы воздействием различных газов (например, углекислого газа или пара) увеличить пористость и удельную поверхность образцов.

Активные угли обладают порами размером от 10 до 30 Å, в зависимости от марок. Малый размер пор приводит к большой энергии сорбции на активных углях. Поэтому десорбция веществ с поверхности активных углей затруднена и требует повышенных температур. По этой причине, а также из-за дешевизны активные угли чаще всего применяются для нужд очистки. Сочетание высокой сорбционной активности и неполярной поверхности позволяет активным углям селективно сорбировать неполярные и слабополярные молекулы из водных сред, а также из воздуха, при практически отсутствующей сорбции молекул воды.

Активные угли представляют собой адсорбенты, адсорбция на которых протекает в соответствии с теорией объёмного заполнения микропор Дубинина [38, 39].

Адсорбенты II типа

Ко второму типу адсорбентов по Киселёву могут быть отнесены разнообразные кремнезёмы. Чистый кремнезём – это диоксид кремния. В гидратированном виде содержание воды определяется присутствием групп SiOH, называемых силанольными [40]. Также возможно присутствие силоксановых групп Si-O-Si. Существуют кристаллический и аморфный кремнезём. Аморфный кремнезём имеет следующие разновидности: аэросилы, аэросилогели (силохромы) силикагели, аэрогели, а также пористые стёкла. Наибольшее распространение в адсорбции и хроматографии получили силохромы и силикагели. Они могут быть получены как из геля кремниевой кислоты, так и путём гидролиза хлорида кремния. Для получения более однородной пористой структуры полученные кремнезёмы подвергают различным видам термических и гидротермических обработок. Для увеличения размера пор применяют обработку

паром в автоклаве при повышенных температурах и давлениях. Термическая обработка кремнезёмов также позволяет регулировать количество силанольных групп. В целом, их число снижается от 4-6 групп на квадратный нанометр до ≈ 2 групп/нм² при 500 °С и 0.5 групп/нм² при 1000 °С [4]. При этом образуются силоксановые группы.

Для кремнезёмов большое значение играет чистота поверхности. Так, многие кремнезёмы имеют на поверхности примеси различных элементов, таких, как бор и алюминий. Это приводит к асимметрии хроматографических пиков и возможности протекания процессов хемосорбции, а также различных каталитических процессов. Поэтому кремнезёмы в немодифицированном виде не получили широкого распространения в хроматографии. Основное их применение – в качестве осушителя.

Для снижения полярности и блокирования примесных адсорбционных центров часто используется химическое модифицирование кремнезёмов. Существует три типа модифицирования [40]:

1. Привика молекулярных слоёв органических, неорганических и элементарноорганических соединений. Данный метод является основным для получения сорбентов по причине простоты выполнения и высокой скорости массообмена при сорбции.
2. Модифицирование слоем полимерного материала. Такие сорбенты обладают повышенной сорбционной ёмкостью, однако худшей по сравнению с п.1 кинетикой массообмена.
3. Гидролитическая поликонденсация кремнийорганических мономеров.

Пришивание функциональных групп осуществляется, как правило, к силанольным группам поверхности кремнезёма, реже – к силанольным и силоксановым. Часто перед модифицированием силанольные группы переводят в Si-Cl или Si-Oli для повышения их реакционной способности. Модификатор кремнезёмов обычно состоит из трёх частей: якорь – группа, ответственна за фиксацию на поверхности привитой молекулы; «ножка» – группа, осуществляющая связь между якорем и функциональной группой, и

непосредственно функциональная группа. Методы пришивки функциональных групп делятся на два типа: иммобилизация и сборка на поверхности. В первом методе заранее синтезированный модификатор ковалентно связывается с поверхностью кремнезёма; во втором – к поверхности пришивается один из компонентов модификатора, и далее на поверхности путём нескольких реакций «собирается» весь модификатор.

В качестве модификаторов в настоящее время в основном применяются кремнийорганические соединения, такие как, например, триметилгалогенсиланы, гексаметилдисилазан, диметилаллилхлорсилан и другие. Широкий круг модификаторов позволил получить на основе кремнезёмов серию сорбентов с различающейся полярностью. Однако необходимо отметить, что даже после модифицирования, как правило, остаётся какое-то количество немодифицированных силанольных групп. Их число зависит от строения и размеров ножки, строения функциональных групп в молекуле модификатора, а также свойств исходного кремнезёма, в первую очередь, степени его гидратации.

Модифицированные кремнезёмы находят широкое применение в сорбции, катализе, и особенно – в хроматографии. В обращённо-фазовой ВЭЖХ основными неподвижными фазами служат силикагели с привитыми группами C_8 и C_{18} .

Также ко второму типу по Киселёву относятся алюмосиликаты и соли некоторых металлов.

Адсорбенты III типа

К адсорбентам III типа относятся органически пористые полимеры на основе стирола и дивинилбензола. Полимеры на основе стирола и дивинилбензола были впервые синтезированы Штуденгиром и Хоером в 1934 году, а первые пористые полимеры (первое поколение пористых полимеров по Даванкову) появились в 1940-х годах и представляли собой гелеобразные сополимеры стирола и небольшого количества (<8%) дивинилбензола [41].

В основе получения пористых полимеров второго поколения лежат реакции сополимеризации ряда мономеров: стирола, дивинилбензола, этилстирола, винилпиридина, акрилового эфира, этиленгликольдиметакрилата и других веществ. Соплимеризация мономеров осуществляется в присутствии инертных неполимеризующихся разбавителей, не встраивающихся в полимерные цепи, которые являются хорошими растворителями мономеров и плохими растворителями полимера, при этом не вызывающий набухания полимера (например, алифатические углеводороды, простые эфиры, спирты и т. д.). В результате образуются пространственные полимеры, пустые ячейки которых заполнены растворителем. Растворитель отгоняют, а образовавшийся пористый каркас сохраняется [4, 42-45].

Для пористых полимеров второго поколения доступна возможность регулирования при синтезе не только химии поверхности, но и пористости системы [4, 42-44, 46, 47]. На свойства получаемых полимеров влияют количество сшивающего агента и инертного разбавителя. Так, при повышении количества инертного разбавителя увеличивается общий объём пор сорбента. При увеличении количества сшивающего агента также происходит увеличение общего объёма пор, а также удельной поверхности. Также положительными свойствами пористых полимерных сорбентов являются их высокая механическая прочность, термостабильность (до 200-250 °С, а в некоторых случаях и до 400 °С) и высокие значения общего объёма пор. Наибольшее распространение получили пористые полимеры марок Porapak (США), Chromosorb (Великобритания), Amberlite (США), Dowex (США), Diaion (Япония) и Tenax (США).

Сорбентами третьего поколения являются пористые полимеры на основе сверхсшитого полистирола [41, 48, 49], впервые предложенные В. А. Даванковым в конце 1960-х годов. Полученные полимеры обладают рядом свойств, таких как увеличение объёма полимера при удалении из него растворителей, набухание во всех жидкостях, в то время как для сополимеров стирола и дивинилбензола было характерно набухание лишь в хороших растворителях, таких, как бензол, толуол и пр. [41].

Помимо вышесказанного, сорбенты на основе сверхсшитого полистирола обладают большой удельной площадью поверхности, развитой системой микропор, а также рядом важных практических свойств, из которых основными являются сорбционная активность, значительно превосходящая таковую у стирол-дивинилбензолных сорбентов [17], а также хорошая регенерируемость [41, 50]. Все пористые полимеры на основе сверхсшитого полистирола являются преимущественно неполярными, без каких-либо функциональных групп, обладают достаточно высокой удельной поверхностью и бипористой структурой.

Значительная сорбционная активность и сравнительная гидрофобность пористых полимеров позволили им найти широкое применение в качестве ловушек для твёрдофазного концентрирования различных органических загрязнителей [51, 52]. Преимуществами пористых полимерных сорбентов являются: возможность работы при любых диапазонах pH, хорошая регенерируемость и отсутствие способности к хемосорбции [53, 54]. В качестве метода извлечения загрязнителя применяют либо элюирование небольшим количеством растворителя, либо термодесорбцию [2].

Выбор пористых полимерных сорбентов для твёрдофазного концентрирования зависит от свойств молекул сорбатов [2]. Наиболее широко применяются неполярные амберлиты XAD-2 и XAD-4, полярные XAD-7 и XAD-8, а также полимеры типа Tenax (степень извлечения пестицидов, ПАУ, фенолов, фталатов и ПХБ до 90-100%) [55-57]. Также пористые полимеры используются в качестве неподвижных фаз в газо-адсорбционной хроматографии [42, 45, 58]. На пористых полимерах могут быть разделены смеси H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2S , NH_3 , H_2O и углеводородов C_1-C_4 ; O_2 , N_2 , Ar , CO , CO_2 , H_2S , и SO_2 . Пористые полимеры применяются для анализа высокочистого этилена, компонентов горючих газов, продуктов пиролиза, продуктов сгорания, природного газа, продуктов окисления ряда органических веществ, а также газов, выделяющихся из реактивного топлива, и даже в космосе [2, 6, 42, 55-64].

В зависимости от соотношения энергий межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат на поверхности адсорбента, способности

адсорбата к латеральным взаимодействиям и формированию моно- и полислоев, его агрегатного состояния, а также энергетической неоднородности адсорбента, механизм адсорбции будет различаться, как и описывающая его модель адсорбции.

1.1.1 Модели адсорбции

Отражением физико-химических процессов, протекающих при адсорбции органических молекул твёрдыми телами из газовой фазы, является изотерма адсорбции. Возможно также получение изотерм распределения, отражающих процессы на границе раздела фаз жидкость – газ. Взаимное положение изотермы адсорбции позволяет оценивать, какое из веществ будет сорбироваться на поверхности лучше. Обычно с увеличением количества атомов углерода в гомологическом ряду тест-сорбатов сорбционная активность поверхности по отношению к ним возрастает. Это приводит к тому, что изотермы адсорбции более высококипящих гомологов всегда лежат выше, чем низкокипящих. Вид изотермы адсорбции напрямую влияет на форму хроматографического пика [3, 65-69]. В случае если изотерма линейна, пик симметричен (Рисунок 1). Если изотерма выпукла к оси адсорбции, то пик имеет размытый тыл («хвост»); в обратном случае (изотерма выпукла к оси парциального давления) пик имеет размытый фронт.

Согласно классификации БЭТ, существует пять (иногда выделяют шесть) типов изотерм адсорбции (Рисунок 2) [70-74]. Первый тип соответствует изотерме Ленгмюра. При этом взаимодействия между молекулами тест-сорбатов и сорбентом сильнее, чем взаимодействия между молекулами тест-сорбатов между собой на поверхности сорбента. Выход на постоянное значение величины адсорбции соответствует формированию монослоя вещества [70, 72]. Второй тип соответствует изотерме БЭТ. Если I тип отражает мономолекулярную адсорбцию (образование одного слоя молекул на поверхности), то изотерма II типа – это изотерма полимолекулярной сорбции. Точка В отражает формирование монослоя

[74, 75]. Изотермы III типа традиционно называют изотермами Фрейндлиха, и для таких изотерм межмолекулярные взаимодействия сорбат-сорбат преобладают над взаимодействиями сорбат-сорбент. Изотермы IV и V типа наблюдаются в случае капиллярной конденсации, для них также характерна петля гистерезиса. Шестой тип изотерм встречается редко и представляет собой ступенчатую изотерму, для которой каждой ступени соответствует заполнение одного слоя. Часто вместо адсорбции по оси ординат откладывают величину степени заполнения поверхности θ :

$$\theta = \frac{a}{a_m} \quad (1)$$

где a_m – ёмкость монослоя. Степень заполнения показывает процент поверхности, покрытый слоем сорбата.

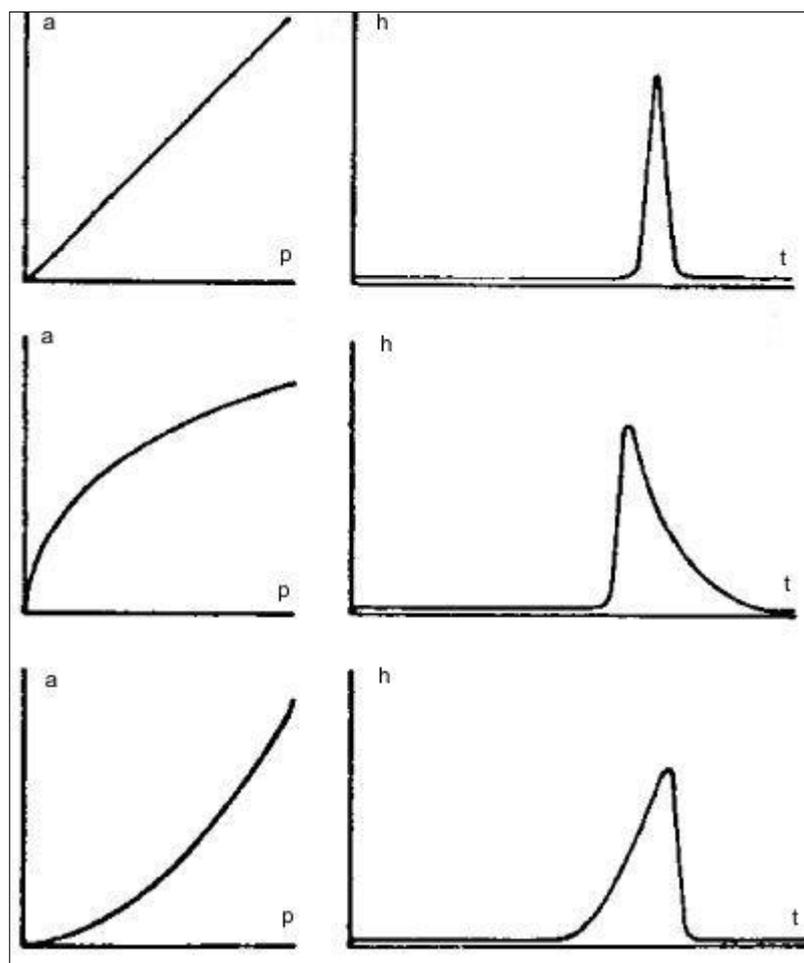


Рисунок 1 – Зависимость формы хроматографического пика от вида изотермы адсорбции

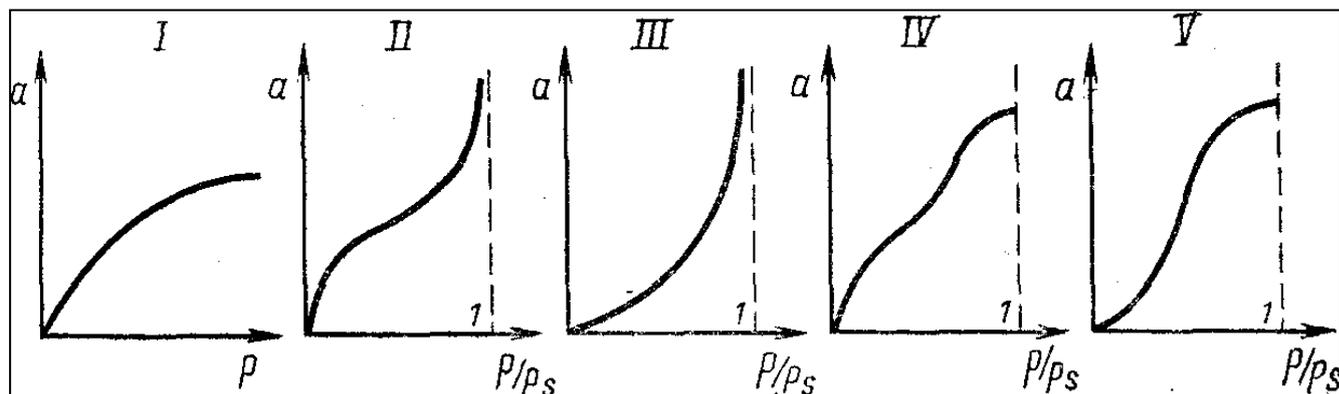


Рисунок 2 – Классификация изотерм адсорбции по БЭТ

Изотермы локализованной адсорбции

Для достоверного описания экспериментальных данных любое уравнение изотермы адсорбции должно характеризовать физико-химические особенности процессов адсорбции. Одной из таких фундаментальных характеристик является локализованность или делокализованность адсорбции. При адсорбции молекула адсорбата может терять различное количество степеней свободы. Так, при потере трёх степеней свободы поступательного движения молекула жёстко закрепляется на поверхности адсорбента на так называемом адсорбционном центре [72, 74]. Такая адсорбция называется локализованной. Вторым возможным вариантом является потеря молекулой всего одной степени свободы, в результате чего адсорбированная молекула сохраняет возможность движения на плоскости вдоль поверхности адсорбента [74, 76, 77]. Данный вид адсорбции называется делокализованной. Локализованная адсорбция сопровождается большим уменьшением энтропии, чем делокализованная. Согласно Лопаткину [78], в случае делокализованной адсорбции значение мольного изменения энтропии может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta S_{deloc}^0 = 65.27 + 4.157 \ln(MT) \quad (2)$$

Для локализованной адсорбции изменение энтропии может оцениваться как [77]:

$$\Delta S_{loc}^0 = 17.25 + R(1.5 \ln(MT) + \ln \omega_m) \quad (3)$$

Анализ корреляции между экспериментальными и теоретическими значениями позволяет сделать вывод о локализации адсорбции.

Простейшим уравнением локализованной изотермы является изотерма Генри. Она соответствует начальному участку заполнения поверхности, на котором степень заполнения стремится к нулю, что приводит к отсутствию межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбат как в газовой фазе, так и на поверхности сорбента. При этом изотерма адсорбции имеет линейный вид, а удельный удерживаемый объём не зависит от количества вводимой пробы. Область Генри играет важную роль при изучении адсорбентов методом ОГХ-БР, однако ей подчиняется лишь небольшой участок экспериментальной изотермы. При этом значимость других изотерм адсорбции сверяется их способностью *сходиться* с изотермой Генри при нулевых заполнениях.

Наиболее распространённой локализованной изотермой является изотерма Ленгмюра [79]. При выводе последнего были сделаны следующие допущения о характере адсорбции: она по умолчанию локализована и мономолекулярна, газ соответствует идеальному газу, на поверхности есть точно определённое число адсорбционных центров, при этом взаимодействия между молекулам адсорбата на поверхности отсутствуют, а сама поверхность идеально однородна, т.е. все адсорбционные центры имеют одинаковую энергию. Уравнение изотермы Ленгмюра может быть записано как:

$$a = a_m \frac{K_L p}{1 + K_L p} \quad (4)$$

где a – величина адсорбции, p – парциальное давление паров в газовой фазе, a_m – ёмкость монослоя, K_L – константа Ленгмюра. При малых значениях p уравнение Ленгмюра переходит в уравнение Генри, в то время как при больших значениях p адсорбция выходит на постоянное значение и дальнейшее увеличение концентрации не приводит к увеличению адсорбции.

Для того чтобы подтвердить подчинимость изотермы сорбции уравнению Ленгмюра, проводят спрямление в следующих координатах:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{K_L a_m} + \frac{1}{a_m} p \quad (5)$$

Уравнение Ленгмюра, предложенное почти 100 лет назад, стало, наряду с уравнением Фрейндлиха, одной из первых попыток описать изотермы адсорбции. Сходимость уравнения Ленгмюра, его физико-химическая строгость (в отличие от эмпирической изотермы Фрейндлиха), а также его способность описывать широкий круг экспериментальных изотерм сделали его одним из классических, но при этом по-прежнему часто используемых на практике уравнений изотерм адсорбции.

Ограничения уравнения Ленгмюра связаны с теми допущениями, которые были сделаны при его выводе. Уравнение (4) способно сравнительно достоверно описывать экспериментальные данные только до $\theta=1$. При больших заполнениях адсорбция по Ленгмюру продолжает оставаться постоянной до бесконечности, что не всегда соответствует действительности. Уравнение Ленгмюра не подходит для описания адсорбции на неоднородных поверхностях и на микро- и мезопористых поверхностях, для которых характерны сильные латеральные взаимодействия. Однако изотермы на неоднородных поверхностях зачастую имеют форму изотерм Ленгмюра [72-74, 80-82], что позволяет условно описывать их уравнением (4).

Маркзевски и Джарониеком [83] было предложено общее уравнение Ленгмюра, учитывающее неоднородность поверхности:

$$\theta = \left(\frac{(K_L p)^m}{1 + (K_L p)^m} \right)^{m/n} \quad (6)$$

где m и n – коэффициенты, характеризующие функцию распределения энергии адсорбции. m характеризует её ширину, то есть, дисперсию функции неоднородности, а n описывает асимметрию функции. В свою очередь, константа Ленгмюра показывает положение функции неоднородности на оси энергий [84]. Общее уравнение Ленгмюра в последние годы находит широкое применение при описании экспериментальных изотерм адсорбции, благодаря своей фундаментальной строгости и способности сходиться к более простым уравнениям. Так, для идеально однородной поверхности $m=n=1$. Тогда уравнение

(6) перейдёт в уравнение (4). Если $m=1$ и $n \neq 1$, то получаем уравнение Фрейндлиха [72]:

$$\theta = K' p^{n'} \quad (7)$$

где K' и n' – коэффициенты. При $m=n \neq 1$ получаем уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха [85]:

$$\theta = \frac{(K_{\text{лф}} p)^m}{1 + (K_{\text{лф}} p)^m} \quad (8)$$

которому соответствует симметричная функция распределения энергии адсорбции. При $n=1$ и $m \neq 1$ уравнение (6) переходит в изотерму Тофа [72, 74]:

$$\theta = \left(\frac{(K_{\text{л}} p)^m}{1 + (K_{\text{л}} p)^m} \right)^{1/n} \quad (9)$$

Таким образом, общее уравнение Ленгмюра является на сегодняшний день наиболее универсальным способом описания экспериментальных изотерм адсорбции в области $\theta \leq 1$.

Вторым важнейшим уравнением, описывающим локализованную адсорбцию, является уравнение полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [70, 71]. В нём используются те же допущения, что и в случае уравнения Ленгмюра, однако предполагается, что после образования монослоя происходит образование второго и последующих слоёв поверх первого. При этом между молекулами одного слоя межмолекулярные взаимодействия отсутствуют, а между молекулами соседних слоёв – аналогичны таковым в жидкости, то есть наблюдается образование жидкой фазы, и энергия взаимодействия между слоями адсорбата равна его энергии конденсации L . Также предполагается, что во всех слоях, кроме первого, условия испарения и конденсации одинаковы. Уравнение БЭТ имеет следующий общий вид:

$$a = a_m \frac{c p / p_0}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 + \frac{(c-1)p}{p_0}\right)} \quad (10)$$

Величина C называется константой БЭТ. Как и в случае с другими константами, константа БЭТ связана с теплотой адсорбции Q :

$$c \approx e^{\frac{Q-L}{RT}} \quad (11)$$

Если $C \gg 1$, то второй слой образуется только когда первый слой полностью заполнен. Это соответствует второму типу изотерм по БЭТ. Если же $C \leq 1$, энергии адсорбции и конденсации сопоставимы и образование второго слоя может начинаться тогда, когда первый слой ещё не закончил своё формирование.

При малых значениях p/p_0 и $C \gg 1$ уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра. Для расчёта ёмкости монослоя и константы БЭТ можно, как и в случае уравнения Ленгмюра, провести линеаризацию следующим образом:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} p/p_0 \quad (12)$$

Уравнение БЭТ соответствует второму типу изотерм по одноимённой классификации. Достоверное описание изотермы адсорбции по данному уравнению обычно происходит при $1 < \theta < 2$ [74].

И уравнение Ленгмюра, и уравнение БЭТ не учитывают латеральные взаимодействия адсорбат-адсорбат. Для этого Фаулером и Гугенхеймом было выведено дополнительное уравнение, базирующееся на модели Ленгмюра и учитывающее взаимодействия между соседними молекулами адсорбата в соответствии с аппроксимацией Брэга-Уильямса [86]. В уравнении Ленгмюра (9) константа Ленгмюра связана с энергией адсорбции простым выражением:

$$K = e^{\frac{-E}{kT}} \quad (13)$$

В случае уравнения Фаулера-Гугенхейма константа учитывает не только энергию взаимодействий адсорбат-адсорбент, но также и адсорбат-адсорбат:

$$K = e^{\frac{-E}{kT} - \frac{c_n \omega \theta}{kT}} \quad (14)$$

где c_n – координационный номер адсорбционного центра, ω – энергия латеральных взаимодействий.

Последней важнейшей теорией локализованной адсорбции является модель Френкеля-Халси-Хилла [73, 87]. Данная модель предполагает, что адсорбированное вещество представляет собой жидкую фазу, находящуюся под действием внешнего потенциала, генерируемого поверхностью адсорбента. Действие последнего дополнительно стабилизирует фазу адсорбированного

вещества по сравнению с обычной жидкостью. Допущениями теории Френкеля-Халси-Хилла является рассмотрение поверхности как однородной и плоской, а адсорбата – как тонкого равномерного слоя жидкости. Уравнение данной модели адсорбции может быть записано как [88-92]:

$$\ln\left(\frac{a}{a_m}\right) = \text{constant} + A\left(\ln\left(\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)\right)\right) \quad (15)$$

Уравнение Френкеля-Халси-Хилла наилучшим образом подходит для $2 < \theta < 3$.

Изотермы делокализованной адсорбции

Если потенциал адсорбции на однородной поверхности существенно выше, чем энергия теплового движения kT , то молекула адсорбируется на одном адсорбционном центре, без возможности перемещения вдоль по поверхности, что соответствует локализованной адсорбции. В обратном случае наблюдается делокализованная (мобильная) адсорбция.

Для неоднородной поверхности с периодическим расположением адсорбционных центров потенциал U меняется от центра к центру, в результате на некоторых адсорбционных центрах возможна локализованная, а на некоторых – делокализованная адсорбция. При этом молекулы могут свободно переходить с одного центра на другой, без каких-либо затруднений. Для таких поверхностей при $U < kT$ всегда будет наблюдаться делокализованная адсорбция.

В случае неоднородной поверхности с хаотичным расположением адсорбционных центров, даже при $U < kT$ может наблюдаться локализованная адсорбция, вследствие отсутствия других адсорбционных центров поблизости.

Таким образом, делокализованная адсорбция характеризуется двумя основными условиями:

1) адсорбционный потенциал U должен быть ниже или сопоставим с энергией теплового движения;

2) расположение адсорбционных центров на поверхности (x, y) позволяет молекулам перемещаться вдоль поверхности без возможности движения по оси z .

То есть, в каждой точке поверхности адсорбционный потенциал должен быть меньше kT , однако достаточен, чтобы молекула не десорбировалась.

Монослой локализовано и делокализованно адсорбированных молекул принципиально отличаются по свойствам. Если первый представляет собой отдельную адсорбированную фазу, то в случае делокализованной адсорбции система представляет собой газ, находящийся в поле действия адсорбционных сил [73]. Такой газ принято называть двумерным вандерваальсовым [4]. Модель двумерного вандерваальсова газа легла в основу описания делокализованной адсорбции. Она применима в области небольших заполнений и чаще всего используется при относительно невысоких температурах. Первыми предложили описывать энергию адсорбции с помощью вириальных коэффициентов Стил и Халси в 1955 году [93]. Методика расчёта вириальных коэффициентов из данных газовой хроматографии впервые была предложена Ханлоном и Фримэном [94]. Изотерма адсорбции может быть разложена в вириальный ряд следующего вида:

$$a = B_{2,s}p + B_{3,s}p^2 + B_{4,s}p^3 + \dots \quad (16)$$

где $B_{2,s}$, $B_{3,s}$, $B_{4,s}$ – второй, третий и четвёртый вириальные коэффициенты адсорбции [4]. Наибольший интерес представляют второй и третий вириальные коэффициенты. Второй вириальный коэффициент является величиной, пропорциональной или равную константе Генри. Действительно, при $p \rightarrow 0$ второй и последующие члены уравнения (16) становятся заметно меньше, чем первый, и уравнение (16) переходит в изотерму Генри. Третий вириальный коэффициент, обозначенный в работах Киселёва, как второй, характеризует взаимодействие двух молекул с поверхностью и между собой, четвёртый вириальный коэффициент – межмолекулярное взаимодействие трёх адсорбированных молекул друг с другом и с поверхностью и т.д.

Положим, что энергии межмолекулярных взаимодействий являются аддитивными величинами и не зависят друг от друга:

$$U_N(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N U(r_i) + \sum_{i < j}^N U_{ij} \quad (17)$$

Тогда для второго и третьего вириального коэффициента верны следующие выражения [95]:

$$B_{2,s} = \int_{v_s} \left\{ \exp \left[\frac{W_1(r_1)}{-kT} \right] \right\} dr_1 \quad (18)$$

$$B_{3,s} = \int_{v_s} \int \left\{ \exp \left[\frac{W_1(r_1) + W_1(r_2)}{-kT} \right] \right\} \left\{ \exp \left[\frac{\omega_2(r_1, r_2)}{-kT} \right] - 1 \right\} dr_1 dr_2 \quad (19)$$

где v_s – объём поверхностной фазы, $W_1^{\text{®}}$ – адсорбционный потенциал одной молекулы с центром в точке r , $\omega_2(r_1, r_2)$ – энергия межмолекулярного взаимодействия 2 молекул адсорбата между собой на поверхности сорбента, k – константа Больцмана, T – температура, K .

В случае двумерного вандерваальсова газа аналогом «обычного» трёхмерного давления является двумерное давление π . Данный параметр связан с избыточной гиббсовской адсорбцией по следующему уравнению:

$$\pi = kT(a + B_2 a^2 + B_3 a^3 + \dots) \quad (20)$$

где B_2, B_3, \dots – второй, третий и т.д. вириальные коэффициенты уравнения двумерного состояния. Член $B_2 a^2$ характеризует межмолекулярное взаимодействие пары адсорбированных молекул друг с другом (латеральные взаимодействия двух молекул адсорбата на поверхности), член $B_3 a^3$ – межмолекулярное взаимодействие трёх адсорбированных молекул друг с другом и т.д. [4].

Представленные уравнения играют в основном теоретическую роль и не позволяют рассчитать вириальные коэффициенты напрямую из газохроматографического эксперимента. Получение значений второго вириального коэффициента сравнительно несложно, в связи с тем, что он, по своей сути, представляет собой константу Генри. Тогда для второго вириального коэффициента, согласно Граджеку [96], можно записать:

$$B_{2,s} = V_g^0 = RT \cdot \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\delta a}{\delta p} \right) \quad (21)$$

Таким образом, второй вириальный коэффициент может быть получен из удельных удерживаемых объёмов, или же рассчитан как тангенс угла наклона изотермы адсорбции на её начальном участке.

Так, второй вириальный коэффициент может быть рассчитан также с использованием полуэмпирической изотермы Тофа [97, 98]:

$$a = \frac{a_m p}{(b + p^t)^{1/t}} \quad (22)$$

где b – константа, зависящая от температуры; t – величина, характеризующая неоднородность поверхности. Изотерма Тофа описывает адсорбционные явления в области до монослоя, и $B_{2,s}$ вычисляется по следующей формуле:

$$B_{2,s}^T = RTmb^{-1/t} \quad (23)$$

Третий вириальный коэффициент напрямую из изотермы адсорбции рассчитать затруднительно. Рудзинским предложен способ расчёта $B_{3,s}$ из хроматографических данных по уравнению [95]:

$$V_g - V_f = B_{2,s} + \rho_0 B_{3,s} \quad (24)$$

где ρ_0 – плотность адсорбата в газовой фазе. Четвёртый и более высокие вириальные коэффициенты не могут быть рассчитаны напрямую с достаточной точностью.

Эмпирические изотермы

Помимо уравнений изотермы адсорбции, опирающихся на определённые теоретические модели, существует ряд эмпирических уравнений, описывающих адсорбцию газов на поверхности твёрдых тел. Самой распространённой из них является изотерма Фрейндлиха [30, 74]:

$$a = K_F p^n \quad (25)$$

где K_F и n – константы. Изотерма Фрейндлиха представляет собой старейшую попытку рационально описать адсорбционные данные. Она была предложена в 1909 году, за 9 лет до опубликования работы Ленгмюра. Помимо исторического значения, изотерма Фрейндлиха способна описывать широкий спектр экспериментальных данных, что делает её актуальной и в наше время. Однако она не сходится к изотерме Генри при $p \rightarrow 0$. Также, коэффициенты уравнения (25) не имеют физического смысла. Путём комбинирования изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха была Сипсом и далее Янгом была выведена изотерма Ленгмюра-Фрейндлиха [99].

Второй популярной эмпирической изотермой является изотерма Тёмкина:

$$a = 1 + K_T \ln \left(p/p_m \right) \quad (26)$$

где K_T и p_m – характеристические константы. Уравнение (26) даёт наилучшие результаты при $0.2 < \theta < 0.8$ [74].

Последней распространённой эмпирической изотермой является уравнение Дубинина, предложенное в рамках теории объёмного заполнения микропор.

Теория объёмного заполнения микропор

В 1947 году Дубининым с сотр. было предложено первое уравнение, описывающее адсорбцию на активированных углях – адсорбентах с преимущественно микропористой структурой [38]. В дальнейшем это уравнение стало известно как уравнение Дубинина-Радушкевича (DR):

$$\ln a = C_{DR} - B \left(kT \left(p/p_s \right) \right)^2 \quad (27)$$

где C_{DR} и B – константы, зависящие от свойств системы. Позже Каганер обнаружил, что константа C_{DR} совпадает с $\ln a_m$. Тогда:

$$\theta = \exp \left(\frac{RT}{\beta E} \ln \left(p/p_s \right) \right)^2 \quad (28)$$

где E – характеристическая энергия, кДж/моль, β – коэффициент афинности, зависящий от выбора молекулы и не зависящий от природы поверхности [100, 101]. В качестве стандарта принят бензол – его коэффициент афинности равен 1 [39].

Было установлено, что уравнения (43-44) хорошо коррелируют с теорией Поляни [70]. Она заключается в том, что на поверхности адсорбента находится поле потенциала, под действие которого и попадают молекулы адсорбата. Также, согласно этой теории, адсорбционный потенциал является независимой от температуры величиной и способен действовать на больших расстояниях, что

приводит к формированию на поверхности не одного, а нескольких слоёв вещества. Для непористых и макропористых тел данная теория, конечно, была далека от реальности, но могла быть применена для микропористых тел. Развитием теории Поляни стала сформулированная Дубининым теория объёмного заполнения микропор. Согласно ней, энергия адсорбции может быть записана как:

$$-\Delta G = E = RT \ln (p_s/p) \quad (29)$$

Каждой микропоре соответствует своя характеристическая энергия. Принципиальное отличие адсорбции в микропорах от адсорбции на всех остальных видах пор кроется в их размере. Согласно рекомендациям ИЮПАК, микропорами считаются поры с размером < 2 нм; мезопоры – от 2 до 50 нм; макропоры имеют размер свыше 50 нм. Такое деление обусловлено следующим. В микропорах происходит взаимодействие адсорбированной молекулой не только с той частью стенки микропоры, на которой она адсорбирована, но также и с другими стенками поры. Если адсорбционный слой в поре способен стать больше 2 слоёв, то часть молекул не будут взаимодействовать со стенками поры, и адсорбционный слой будет представлять собой объёмную фазу. Исходя из среднего размера молекулы в 10 \AA , получаем максимально возможный размер микропоры в 20 \AA . Понятно, что данная цифра является условной, и в зависимости от размера молекулы. Поэтому иногда в литературе встречается цифра в 30 \AA – она также может считаться верной, но только для молекул иного размера.

Чем больше размер микропоры, тем больше расстояние между молекулой и стенкой поры и меньше энергия адсорбции. Поскольку в каждой микропоре способны адсорбироваться 1-2 молекулы вещества, то заполнение микропор происходит объёмно: сначала полностью заполняются микропоры меньшего размера, и только потом – большего.

Уравнение (27) может быть линеаризовано в координатах $\ln a$ vs. $\ln^2(p/p_s)$. Тогда из тангенса угла наклона может быть рассчитана характеристическая энергия, а из отсечения – ёмкость микропор [102, 103]. Из последнего по уравнению:

$$W_0 = a_m V_m^a \quad (30)$$

может быть рассчитан объём микропор адсорбента (V_m^a – молярный объём адсорбата) [39]. Зная значение характеристической энергии, может быть рассчитан средний размер микропоры L [104, 105]:

$$L = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (31)$$

Уравнение (31) применимо в диапазоне $0.4 \text{ нм} < L < 2 \text{ нм}$.

Из общего объёма и среднего размера микропор может быть оценена площадь микропор:

$$S_{mi} = \frac{2000W_0}{L} \quad (32)$$

Большинство адсорбентов имеют как микропоры, так и поры большего размера. Поэтому совместный анализ площади микропор, рассчитанной по методу DR, с данными по общей удельной поверхности, рассчитанной по методу БЭТ, позволяет оценить вклад микропор в пористую структуру адсорбента.

Развитием уравнения (27) служит уравнение Дубинина-Астахова:

$$\theta = \exp \left(\frac{RT}{\beta E} \ln \left(p/p_s \right) \right)^n \quad (33)$$

где n – эмпирически подбираемый коэффициент. На сегодняшний день подход, предложенный М.М. Дубининым, остаётся основным для характеристики микропористых поверхностей, особенно для активированных углей.

Влияние неоднородности на адсорбционные свойства поверхности.

Большую часть времени адсорбированные молекулы проводят в области локального минимума потенциалов взаимодействия молекула-поверхность. Данный минимум называется *адсорбционный центр* [68]. Для поверхностей твёрдых тел характерно наличие множества адсорбционных центров, которые могут различаться по своему потенциалу, и, следовательно, по энергии адсорбции. Наличие на поверхности адсорбента адсорбционных центров с различной энергией называется *неоднородностью поверхности* [68, 73].

Важно отметить, что неоднородность поверхности не является результатом плохой подготовки образцов, а фундаментальным свойством большинства поверхностей [106]. Среди используемых на сегодняшний день адсорбентов однородными являются только графитированная термическая сажа и кремнезёмы типа МСМ-41 [106, 107]. Все остальные адсорбенты в той или иной степени неоднородны.

Адсорбционная неоднородность бывает двух видов: геометрическая и химическая. Под геометрической неоднородностью понимают наличие адсорбционных центров с различающимся потенциалом вследствие различного рельефа поверхности. Такая неоднородность напрямую связана с представлениями о *фрактальности* поверхности [108]. Для всех углеродистых сорбентов, включая активные угли и сорбенты типа НyperCarb, характерна только геометрическая неоднородность. Для большинства сорбентов геометрическая неоднородность является преобладающей. Химическая неоднородность обусловлена наличием на поверхности зарядов различной величины, и превалирует для силикагелей.

Таким образом, для понимания физической основы неоднородности адсорбентов ключевое значение играет *топография поверхности*. Для математического описания топографии существуют две основные модели: модель кластеров (МК) и модель случайного распределения (МСР). В рамках первой ещё Ленгмюр высказал предположение, что адсорбционные центры распределяются по поверхности в виде больших кластеров с одинаковым потенциалом. Ключевое допущение, принятое в этой модели, заключается в том, что кластеры с различным потенциалом существуют абсолютно независимо друг от друга, и представляют собой отдельную адсорбционную подсистему. Взаимодействиями между молекулами адсорбата на центрах с различным потенциалом и возможностью делокализованной адсорбции молекул на нескольких кластерах пренебрегают. Для модели адсорбции квазижестких молекул коэффициент Генри отражает потенциал адсорбционного центра [109], следовательно, каждый набор адсорбционных центров, обладающих одинаковым потенциалом, имеет и

определённую константу Генри [110]. Так как неоднородные поверхности характеризуются большим числом наборов адсорбционных центров с различными потенциалами, то любая неоднородная поверхность в рамках МК описывается большим набором констант Генри, а не одной, как в случае однородных поверхностей. Следовательно, адсорбция молекул на каждом кластере характеризуется своим набором термодинамических функций адсорбции. Модель кластеров позволяет использовать термодинамический и математический аппарат для описания неоднородных поверхностей. И, хотя она в большинстве случаев не соответствует реальному распределению адсорбционных центров, на МК базируется большинство методов оценки адсорбционной неоднородности.

Модель случайного распределения предполагает, что адсорбционные центры с различной энергией разбросаны по поверхности в случайном порядке. Такие представления о неоднородности в значительной мере соответствуют реальному распределению адсорбционных центров, однако математический аппарат, описывающий МСР, является более сложным и имеет меньше возможностей, чем в случае МК.

В рамках МК, для характеристики неоднородности было введено понятие *функции распределения энергии адсорбции* $\chi(\epsilon)$ [68, 73, 81, 106, 111]:

$$\int_{\Omega} \chi(\epsilon) d\epsilon = 1 \quad (34)$$

В первом приближении считается, что данная функция имеет вид кривой Гаусса:

$$\chi(\epsilon) = \frac{1}{c} \cdot \frac{\exp\left(\frac{\epsilon - \epsilon^0}{c}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{\epsilon - \epsilon^0}{c}\right)\right)^2} \quad (35)$$

где дисперсия выражается параметром c :

$$\sigma = \frac{\pi c}{\sqrt{3}} \quad (36)$$

а при $\epsilon = \epsilon^0$ функция проходит через максимум. Изотерма адсорбции связана с функцией неоднородности как:

$$\vartheta(T, p) = \int_{\Omega} \theta(\epsilon, T, p) \chi(\epsilon) d\epsilon \quad (37)$$

где $\theta(\varepsilon, T, p)$ – функция локальной изотермы адсорбции, то есть, изотерма адсорбции на гомогенном участке поверхности, ε , T , p – энергия адсорбции, температура и давление соответственно. Суть уравнения (37) заключается в том, что изотерму адсорбции можно представить в виде набора локальных изотерм адсорбции на центрах с различной энергией. Если на всей поверхности активные центры имеют одинаковый потенциал, то есть, поверхность является однородной, то $\theta(\varepsilon, T, p)$ перейдёт в $\theta(T, p)$. Ключевое допущение в уравнении (37), как и в МК – независимость процессов адсорбции на различных адсорбционных центрах друг от друга. Данное допущение адекватно в случае локализованной адсорбции, однако для модели делокализованной адсорбции оно неприемлемо [72].

В рамках МК уравнение (37) может быть использовано для решения трёх задач:

1. Определение вида локальной изотермы адсорбции (задача kernel). В этом случае, известна общая изотерма неоднородной поверхности $\theta(T, p)$ и функция распределения энергии адсорбции $\chi(\varepsilon)$. Неизвестной величиной является локальная изотерма адсорбции $\theta(\varepsilon, T, p)$. В большинстве случаев такая задача не ставится, так как функция $\chi(\varepsilon)$, как правило, неизвестна. Обычно вид локальной изотермы адсорбции моделируется одним из уравнений, описывающих адсорбцию на однородных поверхностях. Чаще всего используется уравнение Ленгмюра, вследствие его простоты и распространённости [68].

2. Определение изотермы адсорбции $\theta(T, p)$ – «прямая задача». В этом случае локальная изотерма обычно задаётся исходя из представлений о наиболее вероятном характере адсорбции. Основной проблемой также является необходимость наличие точной информации о функции неоднородности. Решение «прямой задачи» обычно используется для моделирования изотерм адсорбции в случае использования различных функций распределения энергии адсорбции.

3. Определение $\chi(\varepsilon)$ – «обратная задача». В данном случае из экспериментальных данных известна $\theta(T, p)$. Локальная изотерма задаётся исходя из представлений исследователя о механизме адсорбции. Обратная задача чаще

всего используется на практике, за счёт доступности данных для расчёта и интересом к изучению реальной $\chi(\varepsilon)$.

Выделяют два основных класса уравнений, применяемых в качестве общих изотерм адсорбции $\theta(T,p)$ [72]:

- ✓ уравнения, сводимые к изотерме Ленгмюра
- ✓ изотермы, генерируемые экспоненциальным уравнением изотермы

Первый тип изотерм можно описать общим уравнением Ленгмюра (17). Как было уже описано выше, при различных значениях коэффициентов m и n общее уравнение Ленгмюра сводится к изотермам Ленгмюра, Фрейндлиха, Тофа и Ленгмюра-Фрейндлиха. Соответствие той или иной изотерме определяет и вид функции распределения энергии адсорбции. Так, в случае подчинения изотермы адсорбции уравнению общей изотермы Фрейндлиха $\chi(\varepsilon)$ будет иметь вид убывающей экспоненты; для изотермы Ленгмюра-Фрейндлиха ($m=n$) – симметричный пик, напоминающий функцию Гаусса; для изотермы Тофа ($m \neq n$) – асимметричный пик, причём при $n < m$ он уширяется в направлении больших энергий адсорбции, и наоборот. Важно отметить, что во всех четырёх случаях изотермы относятся к I типу.

Для второго типа общих изотерм известно следующее выражение:

$$\theta_j = \exp \left\{ - \sum_{j=1}^{r^*} B_j \left[k_B T \ln \left(\frac{p_a}{p} \right) \right]^j \right\} \quad (38)$$

где B_j ($j=1,2,\dots, r^*$) – независимые от температуры коэффициенты, p_a – параметр (чаще давление), соответствующий минимальной энергии адсорбции. Уравнение (38) универсально, и за счёт неограниченного набора коэффициентов B_j способно описывать изотермы, соответствующие, по сути, любым формам функций распределения энергии адсорбции, включая симметричные гауссовы и несимметричные пики, распределения с несколькими максимумами и т.д.

Общая экспоненциальная изотерма (38) переходит в известные уравнения при следующих условиях:

- в классическую изотерму Фрейндлиха при $B_1 > 0$ и $B_j = 0$ для $j \geq 2$
- в уравнение Дубинина-Радускевича при $B_2 > 0$ и $B_j = 0$ для $j \neq 2$

- в уравнение Дубинина-Астахова при $B_j > 0$ и $B_i = 0$ для $j \neq i$
- в уравнение Фрейндлиха-Дубинина-Радушкевича $B_1, B_2 > 0$ и $B_j = 0$ для $j \geq 2$.

Для последних трёх изотерм функция $\chi(\varepsilon)$ имеет вид асимметричного пика.

Методы расчёта функции неоднородности

Все методы расчёта функции распределения энергии адсорбции (функции неоднородности) можно разделить на два класса: аналитические и численные. Аналитические можно подразделить на строгие, где уравнение (37) решается без какого-либо упрощения, и методы с использованием аппроксимации, в которых для решения уравнения (37) вводятся дополнительные модели, упрощающие расчёт $\chi(\varepsilon)$. Строгие методы более универсальны, а методы с использованием аппроксимации могут применяться только в границах сделанных допущений. Но в то же время использование строгих методов для обработки экспериментальных данных затруднительно в связи со сложным математическим аппаратом. В настоящий момент применяются в основном только методы, использующие аппроксимацию.

Основными аппроксимационными методами являются *метод конденсационной аппроксимации* и *метод Рудзинского-Джагиелло*.

Метод конденсационной аппроксимации (КА). Данный метод, по мнению авторов [74], является на сегодняшний день наиболее общепринятым методом оценки степени неоднородности поверхности. Фундаментальные основы КА были предложены нашим соотечественником Рогинским [112]. Суть метода в том, что если на поверхности сорбента есть несколько адсорбционных центров с энергией $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3 \dots > \varepsilon_m$, то молекула адсорбата всегда будет адсорбироваться на центр с ε_1 , т.е. на центр с самой большой энергией. Последующая молекула будет адсорбироваться на центр с ε_2 . Следующая – на центр с ε_3 , и т.д. Данное предположение является логичным, однако вследствие хаотического движения молекулы при температуре, отличной от абсолютного нуля, могут адсорбироваться на любом центре с достаточным потенциалом. Таким образом,

модель КА полностью соответствует реальным процессам только в точке абсолютного нуля, и чем выше будет температура, тем больше будет отклонение результатов в рамках КА от реальной картины. Это является ограничением КА.

Метод КА предполагает, что локальную изотерму адсорбции можно аппроксимировать с помощью так называемой конденсационной изотермы [68, 73, 74]:

$$\theta_c(p, \varepsilon) = \begin{cases} 0, & p < p_c(\varepsilon, T) \\ 1, & p > p_c(\varepsilon, T) \end{cases} \quad (39)$$

где $\theta_c(p, \varepsilon)$ – конденсационная изотерма, p_c – конденсационное давление – давление, при котором на центре с энергией ε будет происходить адсорбция. Чем больше энергия адсорбционного центра, тем меньшее конденсационное давление необходимо для адсорбции. Так как конденсационное давление монотонно убывает с увеличением ε , то уравнение (39) выражается как:

$$\theta_c(p, \varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon < \varepsilon_c(p, T) \\ 1, & \varepsilon > \varepsilon_c(p, T) \end{cases} \quad (40)$$

Тогда уравнение (37) запишем как:

$$\theta(p) = \int_{\varepsilon_c(T, p)}^{\infty} \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (41)$$

Дифференцируя уравнение (41) относительно p получаем:

$$\left(\frac{\delta\theta}{\delta p}\right)_T = -\chi\{\varepsilon_c(T, p)\} \left[\frac{\delta\varepsilon_c}{\delta p}\right]_T \quad (42)$$

Принимая ε_c как независимую переменную, при $p=p_c$ равную ε , и используя обратную пропорциональность величин $\varepsilon_c(T, p)$ и $p_c(\varepsilon, T)$, получаем:

$$\chi(\varepsilon) = - \left[\frac{\delta\theta}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta\varepsilon} \right]_{p=p_c} \quad (43)$$

или [68, 73]:

$$\chi_{CA} = \frac{p}{kT} \frac{\delta\theta}{\delta p} \quad (44)$$

Формулы (69-70) представляет собой уравнение для расчёта функции неоднородности из изотермы адсорбции $\theta(p)$. Нахождение производной давления по адсорбционной энергии чаще всего производится исходя из предположения, что дифференциальная изостерическая энтальпия адсорбции будет соответствовать адсорбционной энергии [113].

Применение метода КА к классическим изотермам, будь то изотерма Ленгмюра или Фрейндлиха, возможно при условии определения p_c . В общем, конденсационное давление может быть рассчитано по формуле:

$$\ln\left(\frac{p_c}{K}\right) = -\frac{\varepsilon}{kT} + \ln\xi' \quad (45)$$

где ξ – определённая функция, зависящая от θ и T . Для изотермы Ленгмюра и Фаулера-Гуггенхейма конденсационное давление как при температуре ниже критической, так и при более высоких температурах будет соответствовать половине заполнения поверхности:

$$\theta'(p_c, \varepsilon, T) = 1/2 \quad (46)$$

В случае применения изотермы Хилла – де Бура в области температур ниже критических:

$$\theta'(p_c, \varepsilon, T) = 1/3 \quad (47)$$

а в области выше критических:

$$1/3 < \theta'(p_c, \varepsilon, T) < 1/2 \quad (48)$$

Уравнение для расчёта функции распределения энергии адсорбции, например в случае изотермы Фрейндлиха, может быть выражено по следующей формуле [73]:

$$\chi(\varepsilon) = \left(\frac{AK^{1/n}}{nkT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{nkT}\right) \quad (49)$$

где A – предэкспонента уравнения изотермы Фрейндлиха, K – константа, зависящая от степени локализации адсорбции. Такая функция будет убывать экспоненциально. Развитием метода КА является асимптотически скорректированная конденсационная аппроксимация (АККА). Она также базируется на замене локальной изотеры адсорбции на следующую функцию:

$$\theta_{AKKA}(p, \varepsilon) = \begin{cases} \left(\frac{p}{p_L}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) & \text{для } 0 \leq p \leq p_a(\varepsilon) \\ 1 & \text{для } p_a(\varepsilon) \leq p \end{cases} \quad (50)$$

где p_a – аналог конденсационного давления.

Метод Рудзинского-Джагиелло. Подход, предложенный Рудзинским [114] и Джагиелло [115] не предполагает аппроксимации локальной изотермы адсорбции, как это было в методе КА. Данный метод базируется на первой производной уравнения (37) по ε_c :

$$\chi_c(\varepsilon_c) = - \int_0^{+\infty} \frac{\delta \tilde{\theta}(\varepsilon_c, \varepsilon)}{\delta \varepsilon_c} \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (51)$$

где

$$\tilde{\theta}(\varepsilon_c, \varepsilon) = \theta(p(\varepsilon_c)) \quad (52)$$

Тогда функция распределения может быть записана в виде:

$$\frac{\delta \theta(\varepsilon_c)}{\delta \varepsilon_c} = \sum_{j=0}^{+\infty} \frac{(kT)^j}{j!} C_j(\varepsilon_c) \left(\frac{\delta^j \chi(\varepsilon)}{\delta \varepsilon^j} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_c} \quad (53)$$

где

$$C_j(\varepsilon_c) = kT \int_{-\varepsilon_c/kT}^{+\infty} \frac{\delta \tilde{\theta}(\varepsilon_c, \varepsilon)}{\delta \varepsilon_c} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{kT} \right)^j d \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{kT} \right) \quad (54)$$

если в уравнении (54) мы используем только $j=1$, то конечная функция распределения будет идентична таковой для метода КА. В случае использования $j=2$ уравнение для расчёта χ будет выглядеть следующим образом:

$$\chi_{RJ}(\varepsilon_c) = - \frac{\delta \tilde{\theta}(\varepsilon_c)}{\delta \varepsilon_c} + \frac{(\pi kT)^2}{6} \frac{\delta^3 \tilde{\theta}(\varepsilon_c)}{\delta \varepsilon_c^3} \quad (55)$$

Основной недостаток метод Рудзинского-Джагиелло заключается в том, что при низких заполнениях он не переходит к изотерме Генри. Из-за этого в области, близкой к области Генри, наблюдаются существенные ошибки. Поэтому, данный метод более предпочтителен при работе с сравнительно большими значениями θ . Однако возможность избежать ограничений, связанных с температурной ошибкой метода КА, а также высокая точность расчёта функции неоднородности сделали этот метод достаточно популярным.

В отличие от аналитических методов, в численных делается попытка не преобразовать интеграл в уравнении (37), а напрямую решить его, используя различные математические методы. Сложности, обусловленные неоднозначностью решения уравнения (37), привели к появлению целого спектра по большей части математических методов оценки функции $\chi(\varepsilon)$ [116-118]. В численных методах наиболее часто применяются для решения «прямой задачи» –

определения изотермы адсорбции из известной функции неоднородности и заданной локальной изотермы.

1.1.2 Хроматографические подходы к оценке адсорбционной селективности

Хроматография была открыта русским учёным Михаилом Семёновичем Цветом в 1903 г. Цвет разделил компоненты хлорофилла на колонке, набитой карбонатом кальция [119, 120], и назвал полученный метод хроматографией, т. е. цветописью. Однако его работы не получили широкого распространения из-за критической позиции некоторых видных учёных. Интенсивное развитие хроматографии началось с 1940-х годов с работ Мартина и Синга [121, 122].

Современное определение хроматографии как науки гласит: это научная дисциплина (область науки), предметом изучения которой является образование, изменение и движение концентрационных зон соединений (частиц) исследуемого образца в потоке подвижной фазы при (селективном) воздействии (контакте) на компоненты исследуемой смеси одного или нескольких сорбентов (сит) или (и) одного или нескольких силовых полей [123].

В классической аналитической хроматографии объектом анализа является вводимая проба, в то время как все свойства неподвижной фазы точно известны. Метод, в котором объектом исследования является неподвижная фаза, а состав и количество вводимых сорбатов точно известно, называется обращённой (инверсионной) газовой хроматографией (ОГХ). Он является одним из основных методов исследования химии поверхности сорбентов. Хроматография позволяет работать в широком диапазоне температур и обеспечивать точность поддержания температуры до 0.01 °С, что в совокупности с точным измерением скорости газаносителя посредством высокопрецизионных измерителей расхода позволяет добиться точности измерений не ниже чем в случае использования методов статической адсорбции. Это приводит к широкому использованию ОГХ для изучения процессов адсорбции газов на твёрдых телах и жидкостях. Метод ОГХ используется для определения констант Генри, получения изотерм адсорбции,

расчёта термодинамических функций адсорбции, а для определения параметров уравнения Флори-Хагинса, оценки полярности и фрактальности поверхности [4-6, 64, 111, 124-126]. Обращённая газовая хроматография является основным экспериментальным подходом к изучению функции распределения энергии адсорбции (функции неоднородности) [68]. Также, вариант обращённой газовой хроматографии – ОГХ с временным разрешением, применяется для расчёта локальных изотерм адсорбции, скорости адсорбции, латеральных взаимодействий и многих других параметров [127].

В случае равновесного хроматографического процесса можно записать следующее уравнение материального баланса [3]:

$$-u_0\nu\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t = \nu\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x + \nu_a\left(\frac{\partial c_a}{\partial t}\right)_x \quad (56)$$

где u_0 – линейная скорость; ν – объём газовой фазы в колонке; ν_a – объём адсорбированного слоя; c – концентрация адсорбата в газовой фазе, c_a – концентрация адсорбата в адсорбционном слое на поверхности адсорбента; t – время, прошедшее от ввода пробы; x – расстояние от начала колонки до рассматриваемого элементарного слоя. Умножая на dt и деля на dc , получаем следующее выражение:

$$u_0\nu/\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_c = \nu + \nu_a\left(\frac{\partial c_a}{\partial c}\right)_x \quad (57)$$

где $\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_c = u_c$ – линейная скорость перемещения вдоль колонки концентрации c . В то же время $\nu_a dc_a = m da$, где da – соответствующее изменение адсорбции a (m – масса адсорбента в колонке). Заменяя и выражая полученное уравнение, имеем:

$$\begin{aligned} \frac{da}{dc} &= \frac{\nu u_0 - \nu u_c}{m u_c} = \frac{\nu}{m} \left(\frac{u_0}{u_c} - 1 \right) = \frac{\nu}{m t_0} (t_c - t_0) = \\ &= \frac{w}{m} (t_c - t_0) = \frac{V_c}{m} = V_g \end{aligned} \quad (58)$$

Из выражения (58), впервые предложенного Киселёвым и Яшиным [3], видно, что производная адсорбции по концентрации будет равна удельному

удерживаемому объёму сорбата при данной концентрации, отнесённому к массе сорбента.

Обращённая газовая хроматография может осуществляться в двух режимах: бесконечного разбавления (БР) и конечной концентрации (КК) [69, 128]. ОГХ-БР проводится в условиях минимального объёма вводимой пробы. Таким объёмом обычно считается предел чувствительности детектора. При таких условиях концентрация молекул в газовой фазе и на поверхности адсорбента достаточно мала, чтобы рассматривать взаимодействия адсорбат-адсорбат пренебрежимо малыми. Участок изотермы адсорбции, на котором выполняются такие условия, называется областью Генри. Последняя описывается следующим линейным уравнением:

$$a = K_0 p \quad (59)$$

где K_0 – константа Генри. Экспериментально измеряемой величиной, напрямую связанной с константой Генри, является удельный удерживаемый объём (V_g). В области Генри V_g является функцией только от межмолекулярных взаимодействий адсорбатом-адсорбент, и, следовательно, не зависит от количества введённой пробы.

В этом случае в соответствие с (58):

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{da}{dc} \right) = K_0 = V_g^0 \quad (60)$$

Уравнение (60) справедливо только в случае, если константа Генри выражена в тех же единицах, что и удельный удерживаемый объём. В случае, если они выражены в различных единицах, значение V_g будет пропорционально K_0 . Константа Генри представляет собой константу адсорбционно-десорбционного равновесия, и, следовательно, должна быть отнесена к единице поверхности раздела фаз. Последняя численно равна площади поверхности адсорбента, при условии доступности всех адсорбционных центров для молекул тест-сорбата. Таким образом, наиболее корректно выражать константу Генри в единицах мл/м^2 . Однако это требует точного знания величины удельной поверхности. Подобная величина может быть однозначно измерена лишь для графитированной термической сажи. Для остальных сорбентов удельная

поверхность не является константой, поэтому в таких случаях константу Генри необходимо относить к единице массы сорбента в колонке.

Область Генри для различных систем различна. В случае газожидкостной хроматографии линейный участок изотермы наблюдается в широком диапазоне концентраций, в то время как изотерма адсорбции на твёрдых телах, как правило, имеет линейную область лишь в области самых начальных заполнений [4, 64]. Протяжённость линейного участка также зависит от однородности адсорбента: чем более однородна поверхность, тем больше область Генри.

На практике при исследовании различных адсорбентов методом ОГХ-БР для достижения области Генри в испаритель хроматографа вводят предельно малое количество сорбата. Одним из методов является введение воздуха из промытого сорбатором шприца [110, 129, 130]. Более распространённым способом является введение разбавленных паровоздушных смесей сорбатов объёмом от 0.1 до 50 мкл [37, 46, 47, 131-139]. В некоторых случаях используется введение жидких сорбатов объёмом меньше 1 мкл [44, 140-142]. Изредка применяются и специальные аппаратные решения. Так, предложено вводить от 5 до 30 мкл жидкого сорбата в устройство объёмом 250 мл, далее нагревать до 60 °С и вводить 15 мкл паровоздушной смеси в испаритель [143]. В случае неоднородных поверхностей область независимости удерживаемых объёмов от количества вводимой пробы не наблюдается. В таких случаях рядом авторов предложено проводить экстраполяцию на нулевое количество вводимой пробы [3, 4, 138, 144]. Однако в большинстве случаев в статьях, посвящённых ОГХ-БР, количество вводимого сорбата не указывается [3, 36, 43, 45, 145-161].

Отсутствие области Генри для неоднородных поверхностей связано с тем, что даже при очень небольших заполнениях молекулы тест-сорбатов адсорбируются на адсорбционных центрах с разной энергией. Строго говоря, в случае неоднородных поверхностей каждому адсорбционному центру соответствует своя константа Генри [110], поэтому характеризовать свойства такого адсорбента одной константой Генри не совсем корректно.

Из полученных значений удельных удерживаемых объёмов могут быть рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции: мольные изменения внутренней энергии (ΔU , кДж/моль), энтропии (ΔS , Дж/моль·К) и свободной энергии (ΔF , кДж/моль) при адсорбции тест-сорбатов из газовой фазы. Условия ОГХ изохорные, так как объём колонки, а, следовательно, и объём газовой фазы при постоянной скорости потока одинаковы, в то время как давление внутри колонки изменяется. Поэтому более правильно рассматривать возможность расчёта внутренней энергии, а не энтальпии и энергии Гельмгольца, а не энергии Гиббса.

Мольные изменения внутренней энергии (ΔU , кДж/моль) и энтропии (ΔS , Дж/моль·К) адсорбции могут быть рассчитаны по следующей формуле:

$$\ln V_g = \frac{-\Delta U}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + C \quad (61)$$

где C – константа. ΔU и ΔS могут быть вычислены путём построения зависимости логарифма удерживаемого объёма от обратной температуры. Авгуль и Киселёвым предложено принимать константу за 1 [126]. Это уравнение наиболее часто используется в отечественной литературе [162-166]. Катсанос и Караискакис [127] предлагают следующее выражение:

$$\ln V_g = \ln(RTn_s) + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta U}{RT} \quad (62)$$

где n_s – количество адсорбата на поверхности сорбента. По утверждениям авторов, вклад первого члена будет незначителен. Граджек [96, 109, 167] предлагает свою версию уравнения:

$$\ln \frac{V_g}{T} = -\frac{\Delta U}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln(RSm_a) \quad (63)$$

Уравнения (61-63) базируются на предположении, что теплоёмкость вещества не оказывает существенного влияния, и не меняется с изменением температуры. Это возможно в небольшом диапазоне изменения температур (20-30 °С). При более широком температурном диапазоне необходимо учитывать зависимость ΔU от температуры, вследствие чего уравнения (61-63) приобретают более сложный вид. Наиболее оптимальным уравнением, учитывающим влияние

теплоёмкости, является следующее выражение, предложенное Яшкиным [76, 168, 169]:

$$\ln V_g = \frac{\Delta S - \Delta C(\ln T_{av} + 1) + R}{R} + \frac{-\Delta U + T_{av}\Delta C}{RT} + \frac{\Delta C}{R} \ln T \quad (64)$$

где ΔC , Дж/моль·К – мольные изменения теплоёмкости вещества между адсорбированном состоянием и газовой фазой, T_{av} – середина температурного интервала хроматографического эксперимента.

Мольные изменения энергии Гельмгольца адсорбции рассчитываются по формуле:

$$\Delta F = -RT \ln V_g + C_1 \quad (65)$$

В случае использования в формуле (61) $C=1$, выражение (65) перейдёт в:

$$\Delta F = -RT \ln V_g + RT \quad (66)$$

Обращённая газовая хроматография при конечной концентрации.

Метод обращённой газовой хроматографии при конечной концентрации заключается во введении в хроматографическую колонку точно известных количеств сорбата. Первые работы в области ОГХ-КК принадлежат Глюкауфу [170]. Он предложил оригинальный метод расчёта изотерм сорбции из газохроматографических данных. В дальнейшем, интерес к ОГХ-КК снизился, по причине отсутствия термодинамически строгой теории, позволяющей интерпретировать полученные ОГХ-КК данные. Однако в 2000 годах данный метод вновь приобрёл популярность в связи с развитием подходов к оценке неоднородности поверхности сорбентов через анализ изотерм адсорбции [68, 73].

Величина парциального давления p , мм рт. ст., может быть вычислена по следующей формуле, предложенной впервые Киселёвым и Яшиным [3, 80, 111]:

$$p = \frac{nh_{\text{пика}}}{S_{\text{пика}}F_C} RT \quad (67)$$

где n – количество вводимого сорбата, мкмоль; $S_{\text{пика}}$ – площадь пика адсорбата, мм²; $h_{\text{пика}}$ – высота пика, мм; F_C – скорость газа-носителя, мл/с. Равновесная адсорбция a , мкмоль/г, может быть рассчитана по формуле Глюкауфа:

$$a = \frac{nS_{\text{адс}}}{mS_{\text{пика}}} \quad (68)$$

где m – масса сорбента в колонке, г; $S_{\text{адс}}$ – площадь адсорбции компонента, определяемая от момента выхода несорбирующегося компонента до выхода вещества с определённой концентрацией адсорбата, мм². Последняя вычисляется в зависимости от формы пика: если размытым является фронт пика, то площадь адсорбции рассчитывается как площадь от момента ввода пробы до адсорбционной ветви пика (Рисунок 3); в случае размытого тыла она может быть вычислена от момента ввода пробы до десорбционной ветви пика (Рисунок 4), а для симметричных пиков площадь рассчитывается согласно рисунку 5.

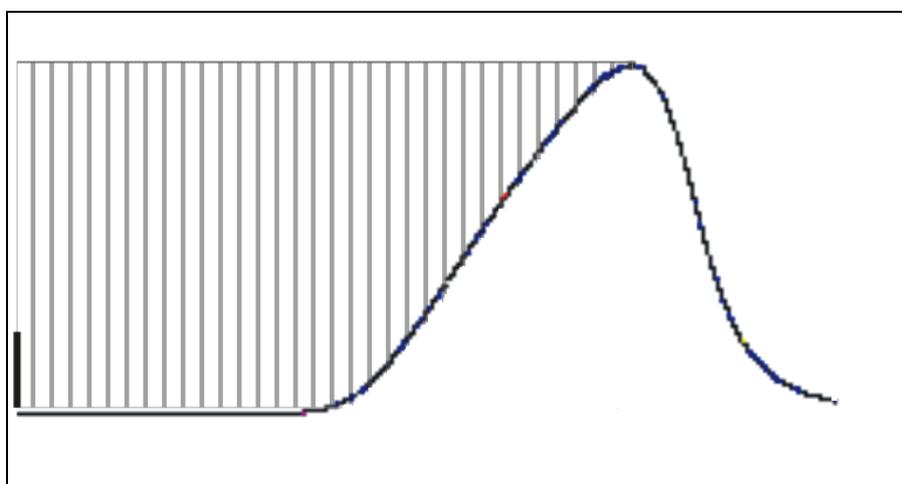


Рисунок 3 – Расчёт $S_{\text{адс}}$ в случае пика с размытым фронтом

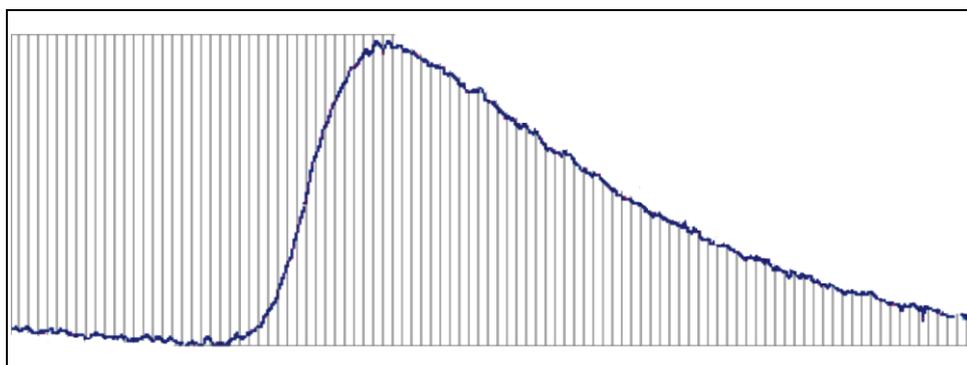


Рисунок 4 – Расчёт $S_{\text{адс}}$ в случае пика с размытым тылом

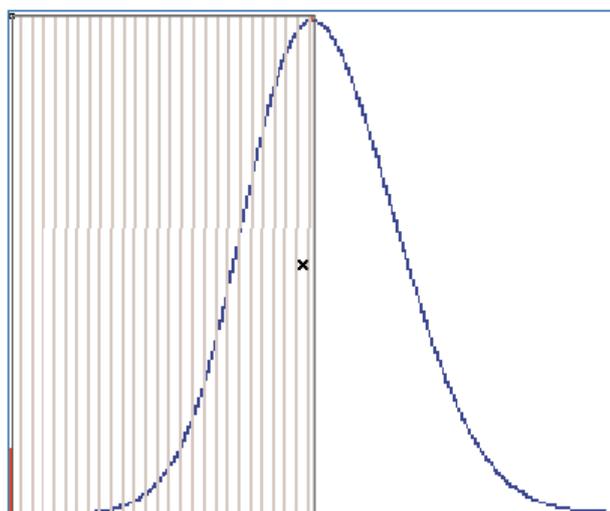


Рисунок 5 – Расчёт $S_{\text{адс}}$ в случае симметричного пика

В последние несколько лет получил распространение способ расчёта ёмкости монослоя из зависимости удельного удерживаемого объёма от парциального давления. Согласно Киселёву [3], удельный удерживаемый объём связан с изотермой адсорбции по следующему уравнению:

$$V_g = RT \frac{da}{dp} \quad (69)$$

Тогда

$$a = \int_0^p \frac{V_g(T)}{RT} dp \quad (70)$$

Интегрированием зависимости удельного удерживаемого объёма от парциального давления может быть рассчитана величина равновесной адсорбции для каждой экспериментальной точки парциального давления [80].

1.1.3 Адсорбционная селективность в гомологических рядах. Дисперсионный компонент

Самым универсальным из типов адсорбционной селективности является селективность по отношению в метильной группе в гомологических рядах.

Подобная селективность связана с различием в силе дисперсионных взаимодействий между поверхностью адсорбента и молекулами адсорбата. Поскольку сила дисперсионных взаимодействий напрямую связана с

поляризуемостью, а последняя – с размерами молекулы, то в любом гомологическом ряду с увеличением числа атомов углерода на единицу (увеличение длины цепи на одну метильную группу) дисперсионные взаимодействия адсорбат-адсорбент усиливаются. Поэтому характеристикой адсорбционной селективности в гомологических рядах является вклад (инкремент) метильной группы в термодинамическую функцию адсорбции.

В последние годы в зарубежной литературе в качестве энергетической характеристики поверхности, не зависящей от выбора молекулы тест-сорбата, и отражающей инкремент метильной группы, применяется величина *дисперсионного компонента свободной энергии поверхности* [69, 80, 142, 171-177]. Существуют два основных метода для расчёта: метод Дорриса-Грея и метод Шульца [178, 179]. Первый заключается в определении инкремента одной метильной группы в энергию Гельмгольца адсорбции (ΔF_{CH_2} , кДж/моль) [180, 181]. Данная величина может быть рассчитана расчётно-графически, как тангенс угла наклона зависимости энергии Гельмгольца адсорбции от количества атомов углерода в гомологических рядах (обычно – алканов); также она может быть определена расчётным методом по формуле [80]:

$$\Delta F_{CH_2} = -RT \ln \left(\frac{V_g^{n+1}}{V_g^n} \right) \quad (71)$$

Последний метод менее точен. В соответствии с Фоуксом [182], работа адгезии одной метильной группы может быть выражена как:

$$W_{aCH_2} = 2 \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_{CH_2}} \quad (72)$$

где γ_s^d - дисперсионный компонент свободной энергии поверхности неподвижной фазы, γ_{CH_2} – поверхностная энергия одной метильной группы в плотно упакованной конфигурации, мДж/м², которая может быть рассчитана по уравнению:

$$\gamma_{CH_2} = 35.6 + 0.058 \cdot (20 - t_c) \quad (73)$$

где t_c – температура измерений, °С. Инкремент метильной группы связан с работой адгезии по следующему выражению:

$$\Delta F_{CH_2} = N \cdot a_{CH_2} \cdot W_{aCH_2} \quad (74)$$

где N – число Авогадро, a_{CH_2} – площадь сечения молекулы, Å^2 . Тогда дисперсионный компонент может быть рассчитан по формуле:

$$\gamma_s^d = \frac{1}{4\gamma_{CH_2}} \left(\frac{-\Delta F_{CH_2}}{N \cdot a_{CH_2}} \right)^2 \quad (75)$$

Метод Шульца базируется на том, что для дисперсионной составляющей действует уравнение [178, 179]:

$$-\Delta F^{disp} = NaW_a \quad (76)$$

Тогда,:

$$RT \cdot \ln V_{g,n} = 2N \cdot a \cdot (\gamma_l^d)^{0.5} \cdot (\gamma_s^d)^{0.5} + C \quad (77)$$

где γ_l^d – вклад дисперсионных взаимодействий в энергию адсорбции жидких олефинов. Построением графиков зависимости $RT \cdot \ln V_{g,n}$ от $a \cdot (\gamma_l^d)^{0.5}$ получаем линейную зависимость, тангенс угла которой даёт дисперсионный компонент.

1.1.4 Адсорбционная селективность по отношению к функциональным группам поверхности. Полярность

Различие в адсорбции органических молекул, отличающихся функциональной группой, может быть обусловлено только различием в специфических взаимодействиях сорбат-сорбент. Это может наблюдаться только в случае, если поверхность самого сорбента имеет определённые функциональные группы, отличающиеся положительным или отрицательным зарядом. Поэтому селективность по отношению к функциональной группе не характерна для углеродных сорбентов. Возможность проявления подобного рода селективности имеют только сорбенты II и III типа по Киселёву.

Вклад различных специфических межмолекулярных взаимодействий в энергию адсорбции характеризуется с помощью термина «полярность». Для каждого типа сорбентов преобладают те или иные специфические взаимодействия. Так, для силикагелей большой вклад в полярность поверхности

вносит образование водородных связей, в то время как для пористых полимеров на основе стирола и дивинилбензола значителен вклад π - π – взаимодействий. Универсального подхода к описанию полярности поверхности не существует. В хроматографии широкое прикладное распространение получил метод, предложенный Роршнайдером, и в дальнейшем развитый в работах Мак-Рейнольдса [183]. Данный метод используется для сравнения полярностей различных неподвижных фаз в хроматографии. Для этого применяется две стандартные фазы: сквалан и β,β -оксидипропионитрил. Их полярности приняты за 0 и 100 соответственно. Полярность неподвижной фазы по «эталонному» соединению рассчитывается по следующей формуле:

$$P_x = 100 \frac{I_x - I_0}{I_{100} - I_0} \quad (78)$$

где I_x , I_0 , I_{100} – индексы Ковача для «эталонного» соединения исследуемой фазы, сквалана и β,β -оксидипропионитрила соответственно [184]. При этом, в методе Роршнайдера в качестве таких эталонных соединений применяются пять веществ: бензол, этанол, метилэтилкетон, нитрометан и пиридин. Полярность неподвижной фазы может быть описана в виде вектора (x,y,z,u,s) в котором x , y , z , u и s соответствуют полярности по всем пяти эталонным соединениям. Метод Мак-Рейнольдса отличается лишь изменением списка эталонов.

Метод Роршнайдера – Мак-Рейнольдса получил широкое распространение в аналитической хроматографии по причине простоты и доступности. Сейчас большинство неподвижных фаз в хроматографии классифицируются по полярности в рамках этого подхода. Главным недостатком предложенного подхода является отсутствие физического смысла у рассчитываемых величин полярности. Метод Роршнайдера – лишь удобная *модель*, в рамках которой полярность, рассчитываемая таким способом, сильно зависит от выбора набора эталонных соединений, а параметры полярности (x,y,z,u,s) не отражают соответствующие межмолекулярные взаимодействия.

В основе идеи методов Роршнайдера и Мак-Рейнольдса лежит представление о том, что каждое специфическое межмолекулярное взаимодействие можно выразить с помощью параметров удерживания одной

определённой молекулы. Однако любая полярная молекула способна как минимум к двум межмолекулярным взаимодействиям: дисперсионному и какому-либо специфическому. Поэтому появилась идея использовать для описания сродства к различным межмолекулярным взаимодействиям не молекулу сорбата, а какое-либо её свойство (молекулярный дескриптор). Реализацией этой идеи стал метод линейной взаимосвязи энергии сольватации (linear solvation energy relationship, LSER, в России получил распространение термин «линейное разложение параметров удерживания», ЛРПУ). Суть метода состоит в том, что для каждого тест-сорбата составляется уравнение с несколькими неизвестными, в котором каждый член характеризует определённый тип межмолекулярных взаимодействий. Система из нескольких таких уравнений решается многофакторным регрессионным анализом. Полученные коэффициенты позволяют характеризовать полярность поверхности. Общеизвестным считается [185] вид LSER-уравнения, предложенный Абрахамом [186]:

$$SP = c + eE + sS + aA + bB + vV \quad (79)$$

где SP – любой, связанный со свободной энергией параметр; E , S , A , B и V – молекулярные дескрипторы сорбата. Параметр E характеризует дисперсионные взаимодействия, S – ориентационные и индукционные, A – протонодонорные и B – протоноакцепторные. Коэффициент V описывает термодинамически невыгодное образование полости в неподвижной жидкой фазе, и равняется нулю для газодсорбционной хроматографии. Коэффициенты e , s , a , b и v характеризуют соответствующие свойства неподвижной фазы, а c – отсечение, не имеющее химического смысла. В качестве SP обычно применяется дифференциальная изостерическая энергия Гельмгольца адсорбции, индексы Ковача, а дифференциальные изостерические теплоты и энтальпии адсорбции [185].

В работах Абрахама, Карра и Ли был проведён подбор оптимальных дескрипторов для оценки полярности хроматографических фаз [147, 185-190]. Так, в [187] в качестве параметра, связанного со свободной энергией, применялся

логарифм удерживаемого объёма. В [189] Абрахам предлагает следующее LSER-уравнение:

$$\log SP = c + rR_2 + s\pi_2^H + a\alpha_2^H + b\beta_2^H + l \log L^{16} \quad (80)$$

где R_2 – молярная рефракция, $\pi_2^H, \alpha_2^H, \beta_2^H$ – параметры, характеризующие соответственно индукционные и ориентационные, протонодонорные и протоноакцепторные свойства адсорбата; L_{16} – коэффициент растворимости Оствальда, характеризующий дисперсионные взаимодействия. Вышеуказанные коэффициенты найдены для нескольких сотен органических веществ.

На сегодняшний день метод LSER позволяет описать широкий круг неподвижных жидких фаз и адсорбентов с коэффициентом корреляции выше 0.99. Однако физический смысл получаемых коэффициентов отсутствует вследствие составного характера величин V , E и S . Так, параметр S зависит как от дипольного момента, так и от поляризуемости молекулы, а V также хорошо коррелирует с поляризуемостью. Это связано с тем, что изначально молекулярные дескрипторы адсорбатов разрабатывались исключительно для целей установления хорошей корреляционной зависимости и возможностей прогнозировать удерживание органических молекул. При этом, дескрипторы «настраивались» на получение максимальной корреляции: их численные значения менялись для того, чтобы повысить корреляцию по отношению к экспериментально полученным параметрам удерживания. Это привело к потере физико-химического смысла дескрипторов.

В работах Ларионова и сотр. был предложен схожий метод линейного разложения параметров удерживания (ЛРПУ) [191-194], основанный на многофакторном регрессионном анализе следующего уравнения:

$$-\Delta U(I) = K_1\alpha_B + K_2\left(\frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B\right) + K_3W_B^a + K_4W_B^d + K_5 \quad (81)$$

где в качестве параметра удерживания взяты либо индексы Ковача I , либо мольные изменения внутренней энергии ΔU ; $K_1 - K_5$ – коэффициенты, характеризующие свойства поверхности сорбента, соответственно, дисперсионные, индукционные и ориентационные, электронодонорные и

электроакцепторные. α_B , μ_B , W_B^a , W_B^d – соответственно, поляризуемость, дипольный момент, электроакцепторная и электродонорная постоянные сорбата.

Преимущество уравнения, предложенного Ларионовым, состоит в применяемых молекулярных дескрипторах. Поляризуемость, дипольный момент и другие параметры имеют ясный физический смысл, в отличие от дескрипторов из других LSER-уравнений. Поэтому уравнение Ларионова может рассматриваться как более подходящее для изучения вкладов различных межмолекулярных взаимодействий в энергию сорбции.

Основное применение LSER-уравнений – классификация неподвижных жидких фаз. Для определения полярности последних проводится сравнение коэффициентов, рассчитанных многофакторной линейной регрессии, между собой. По их величине и знаку можно сделать вывод о родстве неподвижной фазы к тому или иному типу межмолекулярных взаимодействий. Данная процедура схожа с таковой для методов Роршайдера или Мак-Рейнольдса. Главным преимуществом метода LSER является широкий спектр соединений, использующийся для построения корреляционной зависимости. Так, если в методе Мак-Рейнольдса используется всего 5 веществ, то при LSER-расчётах количество соединений ограничено только количеством молекул, для которых известны молекулярные дескрипторы. Считается, что применение менее 50 веществ делает LSER-расчёт ненадёжным. Обычным количеством соединений при оценке полярности с помощью метода LSER является 100-200 молекул. Такой большой набор различающихся по строению и наличию функциональных групп соединений позволяет получить более значимые и надёжные характеристики полярности, нежели по ограниченному числу соединений.

Для оценки вкладов дисперсионных и суммы специфических взаимодействий в энергию сорбции применим метод Донга. Он основан на использовании гомологического ряда n-алканов в качестве эталона неспецифических взаимодействий. При этом строится зависимость энергии или теплоты/энтальпии сорбции n-алканов от их поляризуемости. Полученная

зависимость будет линейна в достаточно широком интервале значений α [195]. Для полярных веществ энергия неспецифического взаимодействия принимается равной энергии адсорбции гипотетического алкана с такой же поляризуемостью. Вычитанием неспецифической энергии из общей энергии адсорбции рассчитывается энергия специфического взаимодействия.

Недостатком данного метода является то, что, как правило, поляризуемость ряда полярных молекул будет меньше, чем поляризуемость *n*-алкана с наименьшим количеством атомов углерода. Из-за этого, линейную зависимость энергии адсорбции *n*-алканов от поляризуемости приходится экстраполировать в области меньших значений α . Однако, такая экстраполяция не всегда может быть корректна, в силу нелинейности зависимости *n*-алканов от поляризуемости в широком диапазоне α .

1.1.5 Адсорбционная селективность к строению молекулы

Селективность по отношению к строению молекул возможна, если поверхность имеет определённый, и повторяющийся рельеф поверхности. Для этого поверхность должна быть геометрически однородной. Таким жёстким требованиям соответствует лишь небольшое количество неподвижных фаз в хроматографии. Так, одной из широко применяемых стереоселективных неподвижных фаз является графитированная термическая сажа и различные адсорбенты на её основе [4]. Это обусловлено плоской поверхностью базисной грани графита. При взаимодействии с ней молекул адсорбатов, имеющих различное геометрическое строение, часть атомов будут находиться на большем расстоянии от поверхности, чем другие, за счёт чего сила межмолекулярных взаимодействий двух стереоизомеров различается. На ГТС успешно разделяются изомерные алканы, ароматические стереоизомеры, а также цис- и транс-изомеры. Наиболее наглядно возможности графитированных саж к разделению стереоизомеров показаны в работах Яшкина и сотр. по газохроматографическому анализу адамантанов [9, 196-203].

Вторым широко распространённым классом стереоселективных неподвижных фаз являются фазы на основе циклодекстринов. Циклодекстрины – это олигосахариды, состоящие из D-глюкопиранозы, и имеющие в своём составе полости определённого размера. Существует три вида циклодекстринов: α , β и γ . Они состоят соответственно из 6, 7 и 8 молекул глюкозы. В полости циклодекстринов возможна стереоселективная адсорбция молекул [204]. Возможности циклодекстринов реализуются даже при их применении в виде полимеров. Последнее особенно важно при применении водорастворимых циклодекстринов в жидкостной хроматографии. β -циклодекстрин предложен для разделения орто-, пара- и мета-ксилолов, а также этилбензола [205], линолевых кислот [206], адамантанов [207, 208] и множества других веществ. γ -циклодекстрин, к примеру, может быть применён для определения каптоприла и гидрохлортиазида в режиме электрокинетической хроматографии [209].

Широкое распространение в качестве стереоселективных неподвижных фаз нашли жидкие кристаллы [165, 210-213]. На неподвижных фазах на основе нематических жидких кристаллов проведено успешное разделение пара- и мета-ксилолов [214], фенолов [215], терпенов, полициклических ароматических углеводородов и полихлорированных бифенилов [216, 217]. Способность жидких кристаллов к стереоселективности связано с взаимным параллельным расположением молекул в мезофазе (промежуточном состоянии между жидкостью и твёрдым веществом). В общем, удерживание геометрических изомеров жёстких молекул связано с соотношением их длины и ширины, а также того, насколько молекула плоская [210]. Длинные и плоские молекулы геометрически лучше подходят к упорядоченной структуре жидкого кристалла, в то время как нелинейные или неплоские молекулы не способны растворяться в мезофазе без нарушения порядка жидкого кристалла, что приводит к меньшему удерживанию [218].

В последние годы применение находят специфические неподвижные фазы на основе графена [219], циклофруктана [220] и ряда других соединений. Для решения определённых задач применима и методика лигандообменной

хроматографии [221]. А в некоторых случаях даже на не обладающих дополнительной стереоселективностью колонках удаётся провести успешные разделения диастереомеров [222-225]. В целом, задача разделения большинства геометрических изомеров с помощью методов хроматографии на настоящий момент успешно решена, путём использования вариантов высокоэффективной жидкостной хроматографии, за счёт большой эффективности колонки, или же с использованием селективных неподвижных фаз. Однако, ни одна даже самая эффективная колонка не способна разделить энантиомеры. Поэтому остаётся задача получения неподвижных фаз, обладающих специфической селективностью к энантиомерам.

1.1.6 Энантиоселективность. Способы создания энантиоселективных поверхностей

Разделение энантиомеров остаётся одной из самых сложных задач хроматографии. Оптические изомеры отличаются друг от друга только вращением плоскости поляризованного света в разные стороны, при этом все их физические свойства идентичны. Различие между энантиомерами может наблюдаться только при их реакции с другими хиральными соединениями [226]. При взаимодействии двух энантиомеров могут образовываться диастереомеры – вещества, отличающиеся друг от друга лишь взаимным пространственным расположением, однако обладающие небольшим различием в физических свойствах. На этом и основан принцип хирального распознавания.

Впервые разделение энантиомеров было выполнено Даванковым в режиме лигандообменной хроматографии [227, 228] и Гил-Авом в режиме газовой хроматографии [229, 230]. С тех пор для разделения энантиомеров использовались следующие классы неподвижных фаз [231, 232]: а) фазы на основе производных хиральных аминокислот и других биологически активных веществ (например, антибиотиков), способных к хиральному распознаванию благодаря образованию диастереомеров за счёт водородных связей б) фазы на

основе хиральных металкоординационных комплексов в) фазы на основе циклодекстринов.

Первый тип хиральных неподвижных фаз имеет для газовой хроматографии преимущественно историческое значение, так как первое газохроматографическое разделение энантиомеров было осуществлено с использованием неподвижных фаз на основе α -аминокислот. Например, летучие производные ряда рацемических аминокислот, в частности оптические изомеры эфиров N-трифторацетил-D,L-аминокислоты, были успешно разделены на капиллярной колонке длиной 100 м с нанесенным на внутреннюю поверхность N-трифторацетил-L-изолейцином, или на насадочной колонке с N-трифторацетил-L-валил-L-валином. На сегодняшний день, данный тип хиральных неподвижных фаз имеет ограниченное применение в хроматографии. Наибольшее распространение получили фазы типа Chirasil (например, Chirasil-Val), в которых хиральные производные аминокислот химически связаны с полисилоксанами.

Широкое распространение получили колонки для жидкостной хроматографии с привитыми антибиотиками. В качестве модификаторов поверхности используются макроциклические гликопептидные антибиотики, такие, как эремомицин [233], кларитромицин [234], азитромицина [235], тейкопланин и агликон тейкопланина [233, 236]. Так, на хиральных фазах на основе эремомицина были успешно разделены профены [237, 238], энантиомеры α -фенилкарбоновой кислоты [239], TV-производные аминокислот [240] и многие другие биологически активные вещества. Хиральные фазы с привитой G-асилазой пенициллина применяется для разделения энантиомеров производных 6-аминопенициллиновой кислоты, 2-арилоксипропионовых кислот и 2-арилпропионовой кислоты, и некоторых других схожих соединений [241].

Второй тип хиральных неподвижных фаз впервые был реализован в 1977 году для разделения энантиомеров 3-метилциклопентена на хиральной металл-координационной фазе дикарбонил родий (I)-3-трифторацетил-(1R)-камфоры в сквалане [242]. Разделение осуществляется за счёт различного механизма комплексообразования энантиомеров с хиральной комплексообразующей

структурой. Далее, появились фазы на основе кислородо- азото- и серусодержащих веществ с использованием различных 1,3-дикетонато бис хелатов марганца, кобальта и никеля, модифицированных перфторацелированными терпено-кетонами, такими, как камфора, 3,4-пинанон, нопинон, ментон, изоментон и карвон [243-245]. Данный тип хиральных неподвижных фаз до появления хиральных неподвижных фаз на основе циклодекстринов был единственным способом разделения энантиомеров, не способных к образованию водородных связей.

Третьим и самым распространённым типом хиральных неподвижных фаз являются циклодекстрины. Изначально используемые для разделения различных диастереомеров [204], они были предложены для разделения энантиомеров в 1983 году Косъельским [246]. Он выполнил разделение на отдельные энантиомеры α - и β -пиненов на насадочной колонке на основе целита, модифицированного раствором α - или β -циклодекстрина в формамиде. Полученные Косъельским коэффициенты разделения до сих пор остаются существенными в сравнении с таковыми на современных капиллярных циклодекстриновых колонках. Отличием циклодекстринов является их универсальность: разделение на них осуществляется за счёт сложных процессов хирального распознавания, основанных на эффектах включения, образования водородных связей, дисперсионных взаимодействий, а также электростатических (индукционные и ориентационные взаимодействия) сил [232, 247, 248]. Такие хиральные неподвижные фазы оказались способны к разделению на энантиомеры даже молекул углеводов [249].

Чистые циклодекстрины не совсем подходят в качестве энантиоселективной неподвижной фазы в капиллярной хроматографии по причине высокой полярности, особенно, способности к образованию водородных связей. Также, такие колонки характеризуются низкой эффективностью и небольшим сроком службы. Поэтому распространение получили модифицированные циклодекстрины. Наиболее распространённым подходом является химическое связывание модифицированного различными функциональными группами циклодекстрина к полидиметилсилоксановой или другой силоксановой подложке

[250, 251]. Такие полимерные неподвижные жидкие фазы отличаются высокой термостабильностью, длительным временем службы и высокой эффективностью.

В качестве методов модифицирования циклодекстринов распространение получила пришивка различных неполярных групп, блокирующих гидроксильные группы циклодекстринов. Так, Джуванч, Венема и Толсма предложили использовать перметилированный β -циклодекстрин (гептакис (2,3,6-три-О-метил)- β -циклодекстрин в качестве хиральной неподвижной фазы [252-254]. Шуриг предложил пришивать данный модифицированный циклодекстрин к силиконовой подложке [250]. Кёниг использовал пер-*n*-пентилированные циклодекстрины в качестве хиральные модификаторов по причине их жидкого состояния при комнатной температуре. В общем, наличие большого числа гидроксильных групп сделало модифицирование циклодекстринов сравнительно простой задачей, в связи с чем на сегодняшний день существует огромное число вариантов его модифицирования [232]. Оптимальное количество наносимого циклодекстрина составляет до 30% в случае перметилированного β -циклодекстрина и до 50% для *n*-пентилированных γ -циклодекстринов.

Механизм хирального распознавания при разделении энантиомеров на хиральных неподвижных фазах с модифицированными циклодекстринами является многосоставным, и определяется всем спектром межмолекулярных взаимодействий, а также стерическими эффектами. При этом ни один из типов межмолекулярных взаимодействий не является решающим, в том числе, и образование водородных связей. В то же время для ряда случаев хиральность определяет стерический фактор. В случае если один из энантиомеров способен адсорбироваться в полости, в то время как другой нет, могут наблюдаться высокие значения фактора селективности α [255, 256]. На похожем принципе основано и разделение энантиомеров наиболее простых молекул, таких, как 2-замещённые алканы.

Отдельный интерес представляет сочетание циклодекстринов как хиральных селекторов с последними достижениями в области создания капиллярных колонок. В этой связи, представляет интерес создание монолитных

капиллярных колонок, модифицированных циклодекстринами. Монолитные капиллярные колонки имеют преимущества по сравнению с другими типами, заключающиеся в улучшенном массообмене и проницаемости, высокой селективности, изменяемом размере пор, а также простоте изготовления [257]. Предложено использовать 2 типа монолитных колонок, модифицированных циклодекстринами: кремниевые монолитные колонки, полученные поликонденсацией алкоксисиланов с помощью золь-гель техники и полимерные монолитные колонки, полученные *in situ* полимеризацией органических мономеров в присутствии порогенерирующих растворителей. Модифицирование циклодекстринами монолитных колонок может быть реализовано с помощью как химической пришивки к поверхности, так и физической адсорбции и технологий инкапсулирования [258-260]. Полученные таким образом монолитные колонки отличаются способностью разделять широкий круг аналитов.

Недостатком хиральных неподвижных фаз на основе циклодекстринов является снижение энантиоселективности в случае капиллярных колонок. Высокая энантиоселективность наблюдается, как правило, в случае насадочных колонок, модифицированных циклодекстринами, а также в случае, если механизм хирального разделения связан со способностью одного энантиомера адсорбироваться в полости, а другого – вне полости. В ином случае фактор энантиоселективности редко превышает 1.2-1.3. Поэтому представляет интерес разработка неподвижных фаз на основе иных хиральных селекторов.

В последние годы появились несколько новых перспективных хиральных неподвижных фаз на основе жидких кристаллов [261], ионных жидкостей [262], пористых полимеров с молекулярными отпечатками [263], а также углеродных нанотрубок, инкапсулированных в различные полимерные подложки. Однако во всех случаях применяемые хиральные селекторы создают хиральное распознавание за счёт молекулярной хиральности, то есть, наличия в молекуле центра хиральности. В то же время, в течение последних нескольких лет широкий интерес исследователей привлекает супрамолекулярная хиральность, в которой хиральное распознавание происходит за счёт формирования упорядоченных

одномерных спиральных, двумерных сетчатых или трёхмерных каркасных супрамолекулярных ансамблей. Поэтому представляет интерес разработка хиральных адсорбентов на основе надмолекулярных (супрамолекулярных) структур.

1.2 Супрамолекулярные структуры

Супрамолекулярная (надмолекулярная) химия – междисциплинарная область науки, изучающая химические, физические и биологические свойства связанных в единую структуру посредством межмолекулярных взаимодействий молекул. Объекты супрамолекулярной химии – супрамолекулярные структуры, способные к самосборке из имеющих геометрическое и химическое соответствие фрагментов. За счёт стабилизации слабыми межмолекулярными силами (водородные связи, дисперсионные взаимодействия) становится возможным направленное конструирование таких систем и создание из молекулярных «строительных блоков» высокоупорядоченных супрамолекулярных ансамблей с заданной структурой и свойствами [264]. Супрамолекулярные образования различаются взаимным пространственным расположением молекул мономеров, размерностью (одномерные ленточные структуры, двумерные сеточные и трёхмерные каркасные), а также типами межмолекулярных взаимодействий, стабилизирующих супраструктуру. Поскольку межмолекулярные взаимодействия слабее, чем ковалентные связи, то супрамолекулярные ассоциаты менее стабильны термодинамически, более лабильны кинетически и более гибки динамически, чем молекулы.

Формирование супрамолекулярных ансамблей обычно происходит самопроизвольно. При этом молекулы или ассоциаты самопроизвольно соединяются вместе, образуя намного более крупные и сложные по архитектуре супрамолекулярные агрегаты. Данное явление называется самосборкой. При самосборке энтропия системы уменьшается, $\Delta S < 0$, поэтому для того, чтобы процесс был самопроизвольным, необходимо, чтобы $\Delta H < 0$ и $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Это

означает, что самосборка происходит с выделением большого количества теплоты. Поэтому движущей силой самосборки является стремление системы к понижению энергии Гиббса за счёт энтальпийного фактора [265]. Чем больше водородных связей образуется одной молекулой в результате самосборки, тем более стабильной является супраструктура. Полуэмпирической величиной, характеризующей стабильность супраструктуры, является отношение количества водородных связей в структуре к количеству молекул, её образующих, за вычетом одной [266].

Самосборка протекает успешно при соблюдении двух фундаментальных факторов: наличия взаимодействия между фрагментами формирующейся супраструктуры и возможности перемещаться в пространстве. Последнее соблюдается при формировании супраструктуры в газовой фазе, в жидкости, а также на твёрдом теле на границе раздела фаз. Уникальной способностью самособирающихся структур является возможность формировать упорядоченные ансамбли размером, на несколько порядков превосходящих размеры самых больших органических молекул.

К образованию самособирающихся структур наибольшее сродство имеют полярные молекулы, способные к образованию большого числа водородных связей. Чаще всего синтез супрамолекулярных структур проводят путём смешивания соответствующих компонентов в подходящем растворителе. В качестве растворителя используют хлороформ или другие хлоралканы. В случае недостаточной растворимости одного или нескольких компонентов в хлороформе используют смесь растворителей, например, хлороформ-метанол [266]. Для изучения полученных слоёв супраструктур основным является метод сканирующей туннельной микроскопии. Также применимы методы ядерного магнитного резонанса, гель-проникающей хроматографии, осмометрии давления пара и масс-спектрометрии с электрораспылением [267, 268]. Наибольшую информативность даёт гель-проникающая хроматография. Обычно выполняемая на неподвижных фазах на основе стирола и дивинилбензола, гель-проникающая хроматография позволяет определять присутствие агрегатов больших размеров,

их стабильность и размер [269-273]. Из удерживания агрегата можно рассчитать его молекулярную массу и установить, сколько молекул такой агрегат составляют. Стабильность агрегатов оценивается из того, насколько размыт хроматографический пик. Стабильные агрегаты дают узкие пики, соответственно, в случае нестабильных агрегатов наблюдается размывание концентрационных зон.

Управление формированием супраструктуры возможно двумя путями: варьированием способности мономеров к образованию водородных связей и за счёт введения больших по размеру функциональных групп, способных к эффекту «peripheral crowding». Последний заключается в том, что за счёт стерических факторов функциональная группа направляет формирование супраструктуры в одну из возможных конфигураций [266].

Устойчивость супрамолекулярных структур напрямую связана с временем жизни соединений. Оно занимает промежуточное значение между временем жизни комплекса двух молекул, случайно столкнувшихся в растворе ($<10^{-9}$ с) и времени жизни ковалентной связи (10^{10} с). Супрамолекулярные комплексы типа «гость-хозяин» при наличии идеального совпадения «ключа к замку» могут по своему времени жизни приближаться к ковалентным связям. В ином случае их время жизни от 10^{-3} до 10^3 с [274].

Все супрамолекулярные структуры могут быть поделены на три основных класса: дендримеры, супрамолекулярные сетки и супрамолекулярные органические и гидрогели.

Дендримерами называются молекулы, состоящие из трёх уровней архитектуры: а) ядро, б) внутренняя часть, в) концевые группы. Такие структуры могут быть легко синтезированы и модифицированы, растворимы в воде и зачастую хиральны. Большинство супрамолекулярных структур, таких, как краун-эфиры, ротаксены, циклофаны, порфирины, ферроцены и пр. могут служить основой для создания дендримеров.

Супрамолекулярные сетчатые структуры могут различаться по своей размерности. Выделяют одномерные ленточные, двумерные сеточные и

трёхмерные каркасные. Первые иногда ещё называют супрамолекулярными полимерами [275]. Двухмерные супрамолекулярные структуры бывают сплошными, или содержащими полости определённого размера, формы и полярности. В случае трёхмерных каркасных структур появляется возможность нанконструирования не только полостей, но и полноценных пор и даже каналов внутри каркасного материала. Такие «нанопористые супрамолекулярные кристаллы» составляют конкуренцию цеолитам по их способности к селективной адсорбции, а многообразие образующихся структур позволяет получить стереоселективный адсорбент практически под любую молекулу. Подробнее данный класс супрамолекулярных соединений будет описан ниже.

Супрамолекулярные органические гели состоят из гелеобразующего вещества и растворителя. Гелеобразующее вещество представляет собой мономер супрамолекулярной структуры, который, за счёт водородных связей, метал-координационных взаимодействий и π - π -взаимодействий способен к самосборке в трёхмерную каркасную структуру, удерживающую молекулы растворителя внутри себя. Так, одним из распространённых органических супрамолекулярных гелей являются производные холестерина. Так, в случае бис-холестерина две молекулы холестерина соединяются между собой мостиком, в результате чего получившийся агрегат становится способен к формированию геля [276]. Ещё одним примером органогеля является 2-амино-2-фенилэтанол, способный создавать гели в таких растворителях как ароматические углеводороды, минеральные, силиконовые и съедобные масла [277].

Гидрогели, способные к самосборке в основном представлены биологическими объектами типа желчных кислот и желчных солей. Наиболее изучены из них холат натрия и диоксихолат натрия [278].

Отдельное внимание следует уделить такому типу супрамолекулярных структур как координационные комплексы металл-лиганд. Несмотря на то, что они стабилизированы не только слабыми нековалентными связями, в таких системах ион металла используется как контролирующий элемент при организации вокруг него лигандов, в том числе, хиральных лигандов. Таким

образом удаётся создать различные пространственно ориентированные хиральные структуры, в первую очередь, спирального строения [279, 280].

Среди всех супрамолекулярных структур для создания новых адсорбентов наибольший интерес представляют двухмерные сетчатые ансамбли. Именно с их помощью возможно формирование химически однородных поверхностей дальнего порядка.

1.2.1 Двумерные сетчатые супрамолекулярные структуры

Двумерные супраструктуры привлекают интерес в качестве удобных агрегатов для формирования упорядоченных на наноуровне поверхностей определённой полярности и пористости. Большое количество полярных групп позволяет легко модифицировать полученные структуры, и, тем самым, формировать поверхности любые упорядоченные структуры, в том числе, и трёхмерные. Соединениями, способными к формированию таких структур, обычно являются азотсодержащие органические вещества, например, урацил, меламин, тимин, аденин и пр. Обязательным условием для формирования двумерных структур является способность молекулы к образованию большого количества водородных связей. Обычно минимальное количество связей в молекуле, которое необходимо для формирования двумерной структуры, составляет 4. В случае, если водородных связей недостаточно, формируется ленточная одномерная структура.

Формирование двумерных супрамолекулярных структур возможно двумя методами: сублимацией и нанесением из раствора [281]. В первом, формирующие супраструктуру материалы испаряются при высокой температуре и далее наносятся на поверхность в условиях ультравысокого вакуума. Данный метод обеспечивает многосторонность и универсальность, он подходит для широкого круга соединений. В случае нанесения из раствора, капля раствора, содержащего мономер, наносится на поверхность. Супраструктура может формироваться как на границе жидкость-твёрдое тело, так и на границе твёрдое тело-газ в случае

испарения раствора. В случае испарения растворителя всё вещество, что находилось в растворе, переходит в двумерную одно- или многослойную структуру. При отсутствии испарения раствора строение получаемой структуры будет заметно меняться в зависимости от концентрации мономера и природы используемого растворителя.

Процесс формирования 2D-структур аналогичен формированию 3D-кристаллов, и состоит из двух стадий: первичная нуклеация и рост. В течение процесса нуклеации на поверхности образуется супрамолекулярная сетка критического размера, после которого её развитие осуществляется путём присоединения по периферии новых фрагментов. Данный процесс идёт с формированием упорядоченной супраструктуры только если он как можно больше приближен к равновесному состоянию. Для этого скорость, с которой происходит присоединение новых молекул по периферии, должна быть достаточно низкой, чтобы новые молекулы могли «укладываться» в упорядоченную супраструктуру. Если скорость велика, то новые молекулы присоединяются к структуре раньше, чем предыдущие молекулы успевают расположиться упорядоченно. Это приводит к нарушению упорядоченности в супраструктуре, и, следовательно, появлению дефектов [282]. Подобное характерно, если концентрация вещества слишком велика и температура слишком низкая. Однако при высокой температуре начинается образование микрокристаллов вещества. Поэтому и температура, и концентрация вещества должны быть такими, чтобы скорость роста супраструктуры была минимальная.

Первичная нуклеация происходит на поверхности не в одном месте, а сразу в нескольких. Это приводит к росту супраструктуры сразу в нескольких местах, что заканчивается формированием супрамолекулярного домена. Существование нескольких доменов возможно, если общая энергия системы невелика. В ином случае большой домен растёт далее за счёт меньшего домена, в результате поглощая последний. Такой процесс называется Оствальдским созреванием, и он характерен не только для кристаллов, но и для двумерных супрамолекулярных структур [283].

Главным недостатком всех таких структур является их низкая термическая и химическая стабильность. Для устранения этого предпринимаются попытки по созданию ковалентно связанных двумерных супраструктур.

Влияние внешних условий на свойства формируемых супрамолекулярных структур изучено на настоящий день недостаточно. Имеются данные, что растворитель может не только выполнять роль переносчика мономера к поверхности, но и влиять на строение конечной структуры. Происходит явление соадсорбции растворителя и мономера на модифицируемой поверхности, в результате чего супраструктура «подстраивается» под адсорбируемые молекулы растворителя. При нагревании такой структуры растворитель улетучивается, а супраструктура перестраивается [284, 285]. Увеличение температуры может приводить к перестройке структуры с неравновесной на равновесную [286].

Одним из самых изученных примеров двумерных супрамолекулярных сетчатых структур является структура урацила. Фрагмент супрамолекулярной структуры в кристалле урацила, по данным рентгеноструктурного анализа (РСА), приведён на рисунке 6 [265, 287].

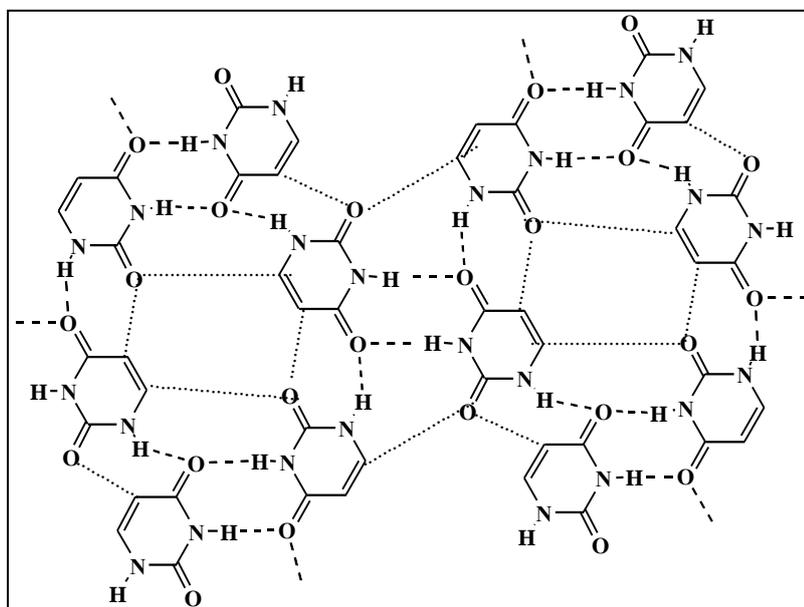


Рисунок 6 – Фрагмент супрамолекулярного соединения урацила [265]

При нанесении слоя урацила на различные поверхности результаты отличаются. Так, в одной из первых работ по изучению структур урацила

методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) установлено, что на Ag (111) урацил формирует не двумерные сеточные структуры, а близкие к одномерным супрамолекулярные ряды, расположенные параллельно друг другу [288]. При нанесении урацила Au (111) и Au(100) из раствора серной кислоты на всех видах поверхности получаемая структура представляет собой двумерную сплошную сеть без наличия каких-либо полостей [289]. В случае же хемосорбции на тех же поверхностях (урацил депротонируется под воздействием заряда электрода) образуются уже одномерные ряды молекул урацила, что связано с потерей способности к образованию 1 водородной связи [289, 290]. Такие различия в формируемых структурах урацила, вероятно, обусловлены его способностью к образованию только 4 водородных связей, что делает его «пограничным» соединением для образования 1D и 2D-структур. Вероятно, размерность образующихся структур связана с концентрацией урацила на поверхности. Так, в работе [291] установлено, что при низких заполнениях поверхности для урацила характерно формирование 1D-цепей, в то время как при увеличении концентрации урацила формируются уже 2D-сплошные агрегаты. На формируемые структуры оказывает влияние свойства подложки, а также температурная обработка [292]. Так, если на инертном Ag (111) при нанесении из вакуума в случае концентрации модификатора 0.3 моль/л обнаружена плотная двумерная супраструктура урацила ближнего порядка, то на Cu (111) урацил депротонируется и формирует при комнатной температуре два вида структур: структуру тиары при низких концентрациях и зигзагообразную структуру при заполнениях поверхности, близких к 1. При нагревании до 400 К структура урацила теряет упорядоченность и становится аморфной, однако при дальнейшем повышении температуры до 500 К вновь появляется упорядоченная структура.

Производные урацила также способны давать супрамолекулярные структуры 2D-типа. Так, для 5-метилурацила (тимина) в кристаллах по данным РСА характерно образование ленточных структур [293]. Вероятно, это связано со стерическим эффектом от метильной группы, мешающей сшивке лент тимина в 2D-сетку. Полученные РСА данные схожи с результатами СТМ. Так, в работе

установлено, что тимин, в отличие от урацила, не способен давать упорядоченные структуры дальнего порядка [290]. 6-Метилурацил, по данным РСА, способен давать как 1D, так и 2D-структуры [294]. В то же время, 5-фторурацил даёт только 2D-структуры, что вероятно связано с небольшим размером атома фтора [265, 295]. При этом образуются полости размером примерно 7 Å, имеющие внутри 4 атома фтора. При добавлении гидроксильной группы количество водородных связей, которые может образовывать молекула, увеличивается до 5, что способствует большей устойчивости супрамолекулярных структур. Так, 5-гидрокси-6-метилурацил в кристалле образует двумерную супрамолекулярную структуру, имеющую два типа полостей: полярную полость А и неполярную полость В [265, 296] (Рисунок 7). Причиной неполярности полости В служит наличие внутри 4 метильных групп, экранирующих полярные атомы азота и кислорода.

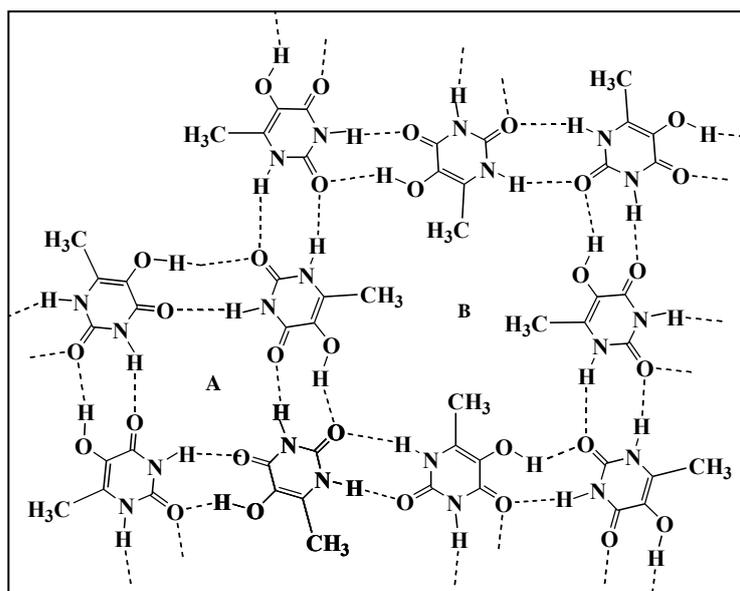


Рисунок 7 – Фрагмент супрамолекулярного соединения в кристалле 5-гидрокси-6-метилурацила [265, 296]

Существует ещё ряд более сложных производных урацила, дающих супраструктуры [297-299]. Так, авторы [297] изучали кристаллы (Z)-4'-бензамидо-2'-бутенил цитозина и урацила. Ими было установлено, что такие соединения способны давать как 2D, так и 3D-структуры, отличающиеся высокой степенью

организации. Таким образом, что варьирование функциональных групп позволяет изменять размерность получаемых структур.

Урацил, несмотря на большое число производных с различными функциональными группами, не является самым оптимальным мономером для дизайна супрамолекулярных ансамблей. 4 водородные связи не позволяют сформировать достаточно стабильную двумерную супраструктуру. Наибольший интерес исследователей привлекают два соединения: меламина и циануровая кислота (Рисунок 8). Оба данных соединения способны к образованию шести водородных связей. По сути, в этих молекулах любая их «сторона» способна формировать водородную связь.

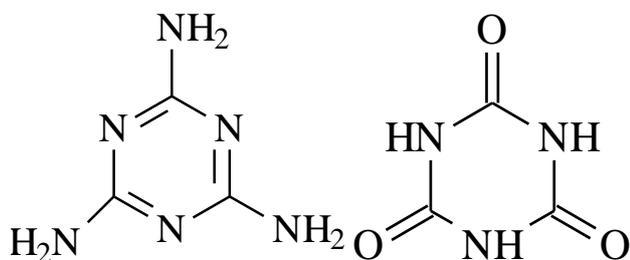


Рисунок 8 – а) Меламин, б) циануровая кислота

Это свойство было использовано при создании на их основе 2D супрамолекулярных структур. Так, в классических работах группы Вайтсайда середины 90-х годов XX века впервые методом СТМ была изучена супрамолекулярная двухкомпонентная структура [268-273]. В качестве составляющих супрамолекулярной сетки было предложено использовать меламин и циануровую кислоту. Было показано, что в результате на поверхности может быть получена стабильная сплошная 2D-структура. Дальний порядок этой структуры позволил предложить её использование в качестве подложки для дальнейшего наноконструирования на поверхности.

Циануровая кислота (ЦК) по данным РСА образует упорядоченные кристаллические сплошные структуры [300]. Однако при нанесении на различные поверхности ситуация меняется. Так, при нанесении циануровой кислоты на высокоориентированный пиролитический графит в условиях сверхвысокого

вакуума было обнаружено, что в зависимости от условий может быть получено три вида 2D-структур на поверхности [301]. При нанесении большого количества циануровой кислоты образуется сплошная структура, не имеющая никаких полостей. Однако в области до монослоя формируется 2 структуры типа «цветок» с полостями размером около 10 Å. Схожие результаты были получены методом СТМ при нанесении супраструктуры из раствора [302]: получаемая супраструктура представляет собой 2D-сетку, имеющую полости диаметром 11.5 Å. Элементарная ячейка супраструктуры состоит из 6 молекул. Последние, в отличие от урацила и его производных, располагаются не параллельно поверхности, а перпендикулярно.

Строение супраструктур меламина также зависит от способа нанесения и свойств поверхности. Так, при нанесении меламина на поверхность Au (111) из 0.1 mM водного раствора при 350 K с дальнейшим испарением при 380-390 K была получена сплошная 2D-структура без каких-либо полостей [302]. Одно звено было образовано из семи молекул меламина, причём шесть из них связаны между собой в структуру типа «цветка» водородными связями, а седьмая молекула меламина соединяется с шестью остальными за счёт более слабых ван-дер-ваальсовых связей. Десорбция седьмой молекулы приводит к получению полости размером 5 Å. В случае использования в качестве подложки Cu (111), способной к депротонированию гетероциклических соединений, получаемые структуры в целом имеют меньшую размерность [303]. При адсорбции при комнатной температуре молекулы меламина реагируют N(3) атомом с поверхностью меди, в результате чего молекулы меламина располагаются перпендикулярно поверхности. При нагревании до 100-150 °C происходит образование 1D-структуры в виде плотных рядов линейных структур меламина, а при дальнейшем увеличении температуры до 300 °C образуется 2D-сплошная структура.

Меламин и циануровая кислота широко применяются в качестве связующих молекул при конструировании многокомпонентных супрамолекулярных сетчатых структур. Так, в работе [302] показано, что смешанная супраструктура меламина-ЦК не похожа по строению ни на супраструктуру меламина, ни на

супраструктуру ЦК. Получаемая структура представляет собой 2D-сплошную сетку, не имеющую полостей заметного размера. В случае двухкомпонентной структуры урацил-меламин при обычной температуре образуются отдельные супраструктуры урацила и меламина, а смешанная структура образуется при нагревании до 90 °С в течение 12 часов [291]. Получаемая 2D-структура также не имеет полостей. Интересно отметить, что при использовании замещённых производных меламина и циануровой кислоты авторами [304] были получены трёхмерные упорядоченные наноструктуры с каналами определённой длины и ширины.

Большой интерес представляют многокомпонентные структуры на основе меламина вместе с 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты диимида (PTCDI) и 3,4,9,10-перилентетракарбоновый диангидрида (PTCDA). Сами по себе эти соединения по причине стерических затруднений (пары атомов, образующих водородные связи, слишком далеко друг от друга отдалены) образуют простые 1D-структуры [305, 306], однако при их использовании в паре с меламином/ЦК могут быть получены многочисленные двумерные и трёхмерные агрегаты. Так, при нанесении на Au(111) в режиме высокого вакуума (10^{-8} Па) смеси урацила, меламина и PTCDI получена двумерная структура типа «звезды», имеющая одну большую полость размером ориентировочно 30 Å [291]. Образование трёхкомпонентной структуры обусловлено тем, что энергия водородных связей на единицу поверхности в случае трёхкомпонентных структур выше, чем в случае двух- и однокомпонентных.

В случае двухкомпонентных структур также могут быть получены перспективные супрамолекулярные ансамбли. Так, при получении смешанной структуры меламин-PTCDI на высокоориентированном пиролитическом графите, нитриде бора и дисульфиде молибдена меламин выступает в виде связующего между тремя молекулами PTCDI, взаимодействуя с каждым с помощью двух водородных связей. В результате получены стабильные 2D-структуры, имеющие форму «пчелиных сот» с полостями [307]. Аналогичные структуры, полученные на Au (111) в режиме ультравакуума при комнатной температуре в соотношении

PTCDI:меламин 3:4 [308]. Так, если по отдельности меламин и PTCDI образуют сплошную 2D-структуру, то при образовании смешанной структуры образуются супрамолекулярные ансамбли типа «веретено», имеющие в своём составе полости. При получении в таких же условиях смешанных структур PTCDA-меламин установлено, что строение супраструктуры зависит от соотношения PTCDA и меламина [309]. Например, при соотношении PTCDA:меламин 3:2 получаемая 2D-структура представляет собой сплошную пористую супрамолекулярную сетку. При соотношении 1:2 и 1:4 получаемая 2D-структура не имеет полостей. При использовании методики, в которой на Ag-Si(111)-поверхность в условиях ультравысокого вакуума наносили сначала слой PTCDA, и только потом слой меламина обнаружено, что образуется такие же два вида смешанных структур: пористая двумерная и сплошная структура, представленная 1D-цепочками [310].

Помимо PTCDA и PTCDI в для создания многокомпонентных супраструктур с меламином и циануровой кислотой также применяются замещённые периленбисимиды [311], производные азобензола [312, 313], тетракарбоксилдиимид нафталина [314], меламин и цитозин [315], а также термочувствительные супрамолекулярные гели с различными органическими кислотами [316], рибофлавином [317] и производных глутаминовой кислоты [318]. Также уникальные 2D-структуры дают и производные меламина, например, 2,4,6-трис(4',4'',4'''-триметилфенил)-1,3,5-триазин формирует сплошные структуры типа «звезда» [319].

Таким образом, огромное многообразие получаемых одно- и многокомпонентных супрамолекулярных структур и возможность создавать на их основе упорядоченные на наноуровне поверхности дальнего порядка делает такие супрамолекулярные ансамбли перспективными материалами для нанотехнологии, а том числе, для создания адсорбентов с заданной селективностью, в том числе, селективность по отношению к строению молекулы.

1.2.2 Супрамолекулярная хиральность и методы её индуцирования

Хиральность есть свойство объекта не совмещаться в пространстве со своим зеркальным отражением. Хиральность не ограничена наличием в молекуле асимметрического атома углерода – центра хиральности. Существуют такие виды хиральности, как аксиальная (осевая), планарная (плоскостная), спиральная и топологическая хиральность. При этом явление хиральности не ограничено только молекулярной хиральностью. В последние десять лет широкий интерес исследователей вызывает явление супрамолекулярной хиральности [320-322].

Последняя возникает при несимметричном пространственном расположении молекул мономеров при их самосборке. Это явление уже нашло применение в энантиоселективном разделении и катализе, хиральном молекулярном распознавании и создании нелинейных оптических материалов [323]. Способность супрамолекулярной структуры проявлять хиральность зависит от строения исходных молекул, а также от их взаимного расположения в супрамолекулярном ансамбле [324]. При этом, хиральные структуры могут формироваться как за счёт изначально хиральных молекул, так и с помощью ахиральных соединений. [291, 302, 308, 309, 312, 313, 320, 324-339]. Также возможны случаи индуцирования хиральности в ахиральном соединении путём образования комплекса между ахиральной и хиральной молекулой типа гость-хозяин [339] или самосборки в смешанный супрамолекулярный ансамбль [323, 325, 340, 341]. Процесс самосборки может изменять хиральность исходных молекул. Так, для модифицированных бисимидов установлено, что при модифицировании дисахаридами получается правовращающий ансамбль, а при модифицировании моносахаридами – левовращающий [325].

Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что в случае формирования супрамолекулярной структуры ахиральными молекулами возникает эффект *локальной хиральности* – образования в определённой месте супраструктуры гомохиральных доменов. Домен, как часть общей супраструктуры, формируется как результат роста супрамолекулярного агрегата

вокруг центра кристаллизации (здесь и далее термин кристаллизация имеет условное значение, так как на стадии образования зародышей кристаллизации различий между 2D-сетчатыми структурами и 3D-кристаллами нет). Поскольку число R- и S-форм таких затравок кристаллизации одинаково, то и общее число гомохиральных доменов является одинаковым. Таким образом, для супраструктур на основе ахиральных молекул характерна локальная хиральность при отсутствии макроскопической. Локальная супрамолекулярная хиральность обнаружена для меламина, циануровой кислоты и их смешанной структуры [302], урацила [291], смешанной структуры РТСДА-меламин [309] и других схожих структур. Для структуры РТСДИ-меламин обнаружена зависимость наличия локальной хиральности от соотношения компонентов [308].

Формирование локальных гомохиральных доменов становится возможным только при наличии определённого типа двумерной пространственной группы симметрии. Всего существует 17 типов двумерных пространственных групп, 5 из которых являются хиральными (группы p_1 , p_2 , p_3 , p_4 , и p_6) [342]. Анализ, выполненный в работах [342, 343], показывает, что вероятность формирования пяти хиральных двумерных пространственных групп больше 50%. Частота проявления хиральных пространственных групп в трёхмерных кристаллах составляет всего от 3 до 8% [344, 345]. При этом, последние в 90-95% случаев формируют хиральные рацематы, в которых в одном кристалле находятся оба вида хиральности [346]. Таким образом, вероятность того, что вещество кристаллизуется в виде хиральных конгломератов (гомохиральных 3D-доменов, по сути, в виде двух типов кристаллов с разной хиральностью) составляет несколько десятых процента. Образование хиральных конгломератов – скорее исключение, и количество таких кристаллов ограничено, в то время как образование гомохиральных доменов на поверхности является преобладающим. Это позволяет прогнозировать возможности синтеза широкого круга поверхностей с супрамолекулярной хиральностью.

При этом возникает вопрос – возможно ли получение на основе ахиральных соединений супрамолекулярных структур с макроскопической хиральностью?

Индукция хиральности в ахиральных супрамолекулярных структурах

Существенный интерес привлекают возможности образования хиральных супрамолекулярных структур из молекул, не имеющих элемента хиральности. Несмотря на наличие локальной хиральности в супраструктурах ахиральных соединений, с точки зрения теории хиральности количество R- и S-доменов остаётся одинаковым. Следовательно, в целом поверхность при отсутствии внешнего воздействия должна оставаться рацематом. Однако при наличии такого воздействия – *индукции хиральности* – возможно получение хиральных 2D-структур. В качестве внешнего источника хиральности может применяться поляризованный свет [312, 321, 337, 347], оптически чистый растворитель [321, 322, 326, 335] и даже такие нестандартные источники хиральности как температура [324, 330] и размешивание [348]. Так, авторы [324] установили, что получаемые из одних и тех же хиральных молекул гели могут быть (+) при синтезе из полярных растворителей и (-) из неполярных. Также показана возможность превращения ахиральной молекулы производного глицина FGC18 в хиральные наноструктуры, в зависимости от температуры при $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ в волокнистые ахиральные наноструктуры, при комнатной температуре в хиральные микроленты. В случае же порфириновых систем наблюдаемый эффект возникновения хиральности сильно зависит от перепада температур между температурой нагрева и комнатной температурой, и авторы связывают с перемещением агрегатов из более горячих зон в менее горячие [330].

В качестве источника хиральности могут выступать различные волновые излучения. Даже звуковые волны оказались способны индуцировать хиральность в молекулах порфиринов, однако в этом случае хиральность продолжается всего несколько секунд [349].

Необходимо отметить и описываемое в ряде источников [261, 291, 302, 308, 309, 312, 313, 327, 331-334, 336, 350-352] явление макроскопической супрамолекулярной хиральности ахиральных молекул без какого-либо внешнего

воздействия. Данное явление наблюдалось как в растворе [326] так и при образовании кристаллов [336]. Более того, подобные системы оказались способны к молекулярному распознаванию [353]. Однако при этом, различие в количестве право- и левовращающих форм, как правило, чуть выше статистической погрешности, и эффект хиральности заметно меньше, чем в случае введения оптически чистого вещества [326].

Индукция хиральности с помощью размешивания

Большой интерес в ряду других методов индукции хиральности вызывает индукция с помощью механического размешивания. Чаще всего данный эффект наблюдается у порфиринов, но также иногда он встречается у жидких кристаллов, производных азобензолов, а также у ряда лиофильных растворов [354]. Несмотря на то, что проявляющийся эффект заметно ниже, чем в случае применения хиральных молекул, точность измерений используемого оборудования на настоящий момент позволяет утверждать принципиальную возможность такого индукции [354, 355].

В случае порфиринов хиральность возникает в случае аккуратного размешивания или ламинарного потока жидкости сквозь раствор [356]. При этом, размешивание как бы «закручивает» ленты супраструктуры в одну из сторон, и в случае закручивания по часовой стрелке наблюдается отрицательный сигнал, а против часовой стрелки – положительный [357]. Доказано, что эффект индукции хиральности в порфиринах с помощью размешивания аналогичен таковому в случае добавления оптически чистого вещества [358], причём введение оптически активного вещества «перебивает» действие закручивания [357]. Если систему дерацемизировать введением оптически чистого вещества, то эффект от размешивания сохраняется: в дерацемизированной системе вращение меняет соотношение изомеров аналогичной рацемизированной [359].

Эффект индукции размешиванием хиральности заметно более устойчив, если вещество переведено в твёрдое состояние. В растворе данный

эффект, как правило, действует сравнительно короткое время. Так, в работе [359] установлено, что под влиянием размешивания чистый энантиомер образуется на поверхности стенки кюветы, в то время как в растворе остаётся рацемат. Поэтому перспективно его использование именно для получения различных твёрдых тел, в том числе и 2D-супрамолекулярных структур.

Причина самой возможности индуцирования хиральности размешиванием кроется в размерах частиц, для которых происходит индуцирование. Так, небольшие молекулы не могут ориентироваться относительно потока молекул растворителя по причине господствующего на молекулярном уровне броуновского движения. Только крупные молекулы способны преодолевать броуновское движение и выстраиваться согласно потоку растворителя [360]. Следовательно, для индуцирования хиральности в супраструктуре размешиванием необходимо, чтобы сила ламинарного потока была больше, чем сила броуновского движения kT . Данный эффект может усиливаться сильным магнитным полем, а также применением вихревого (трёхмерного) размешивания. Также эффект может быть усилен в присутствии неньютоновского геля.

Несмотря на простоту методики индуцирования, применение простого размешивания индуцирует сравнительно небольшую хиральность, которая не обладает должной стабильностью. Поэтому в том виде, в котором данная методика применяется для индуцирования хиральности в порфиринах, её использование для получения адсорбентов на основе 2D-сетчатых супраструктур нерационально, так как преобладание одного гомохирального домена над другим будет слишком незначительным. В этой связи, вызывает интерес возможность использования для индуцирования хиральности эффекта созревания Виедмы.

1.2.3 Созревание Виедмы

В кристаллохимии общеизвестен эффект образования хиральных кристаллов. Так, например, аморфный диоксид кремния не является хиральным, в то время как в форме кварца он образует оптически активные энантиоморфные

(хиральные) кристаллы (Рисунок 9) [344]. Существует большой спектр неорганических, органических и органометаллических соединений, способных давать хиральные кристаллы. Однако при хиральной кристаллизации количество энантиоморфных кристаллов всегда получается 1:1, то есть, система в целом остаётся рацемической.

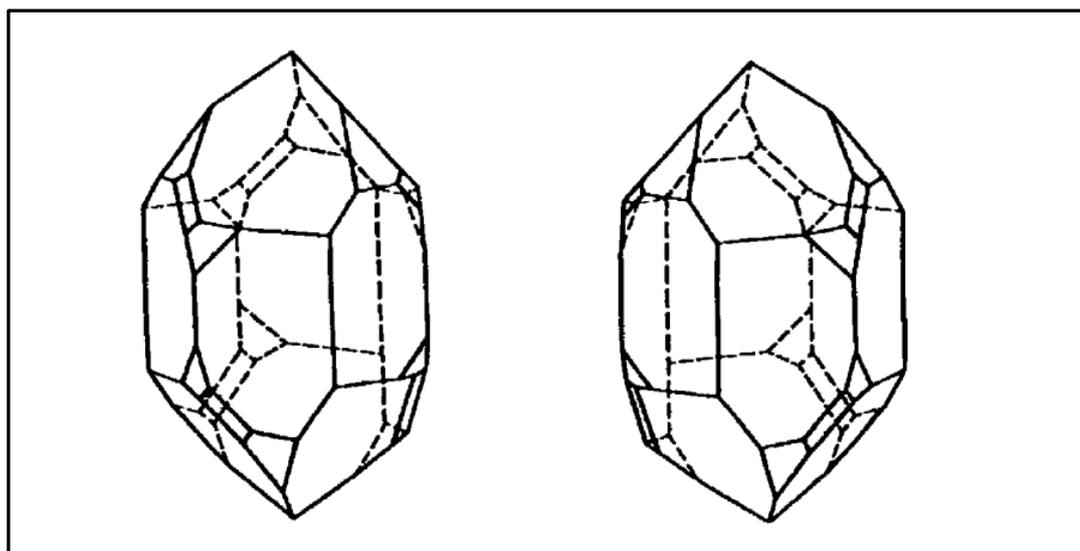


Рисунок 9 – Энантиоморфные кристаллы кварца [344].

В 1990 году Д. Кондепуди с сотр. при изучении энантиоморфных кристаллов хлората натрия обнаружил, что если без размешивания образуется статистически одинаковое количество лево- и право-вращающих кристаллов, то при размешивании раствора в каждой партии были получены кристаллы только одной из форм [361]. При этом, вероятность того, что все кристаллы будут принадлежать как к левовращающей, так и правовращающей модификации, одинакова. Данное явление далее было обнаружено для множества других случаев [362-365].

В 2005 году Кристофаль Виедма многократно воспроизвёл опыт Кондепуди, и на основании полученного набора данных предложил механизм протекания процесса формирования процесса и теоретическое обоснование образования энантиочистых кристаллов [366]. Процесс, получивший название «созревание Виедмы», основан на сочетании *вторичной нуклеации* и Оствальдского

созревания. В теории, при кристаллизации вещества, имеющего хиральную пространственную группу симметрии и способного формировать хиральные конгломераты, в соответствии с эффектом Гиббса-Томсона термодинамически наиболее стабильным будет формирование одного кристалла, при растворении всех остальных [367]. Один кристалл может иметь только один тип хиральности, соответственно, даже классическое Оствальское созревание приведёт к дерацемизации раствора. Однако на это потребуется очень большое, практически бесконечное время по причине низкой скорости растворения крупных кристаллов. Созревание Виедмы позволяет ускорить процесс.

Для реализации созревания Виедмы вещества должны кристаллизоваться в виде хиральных конгломератов [368]. Во-вторых, скорость первичной нуклеации должна быть как можно ниже с тем, чтобы кристаллизация осуществлялась за счёт роста кристаллов, а не за счёт образования новых [361]. В-третьих, должна наблюдаться так называемая *вторичная нуклеация*. Она заключается в том, что первичный зародыш разбивается мешальником на несколько более мелких, в результате чего количество кристаллов одной хиральности становится несколько больше, чем количество кристаллов другой. Отличие подхода Виедмы от идей Кондепуди в том, что Виедма доказал недостаточность одной вторичной нуклеации. Вторым ключевым звеном является дальнейшая кристаллизация в соответствии с автокаталитической моделью Франка [363, 369-372]:

1. Существует входящий поток ахирального компонента А. А может также представлять собой смесь двух ахиральных компонентов, или даже рацемат.
2. Из А путём прямого превращения получается смесь хиральных компонентов R и S. Скорость их формирования одинаковая.
3. Реакция получения R и S является автокаталитической. Некаталитическая скорость может быть пренебрежимо мала.
4. Обоюдное разрушение компонентов R и S в ахиральный компонент P.
5. Исчезновение P.

При этом, поскольку реакция автокаталитическая, то каждый из двух хиральных кристаллов является катализатором собственной кристаллизации и

ингибитором кристаллизации другого вещества. При одинаковом количестве R и S в общем кристаллическая структура остаётся рацемической. Однако даже небольшое преимущество одной из энантиоморфных форм (допустим, R) приводит к тому, что через определённое время все кристаллы S-формы растворяются, и всё вещество затрачивается на формирование R-кристаллов [361, 362, 366, 373]. Таким образом, спонтанное нарушение симметрии при созревании Виедмы обусловлено сочетанием двух факторов: вторичной нуклеации и автокаталитического оствальдского созревания.

Из описываемых процессов ясно, что не играет роли, в какую сторону производится размешивание (что отличает созревание Виедмы от индуцирования хиральности размешиванием в описанных выше порфиринах). Также, образование чистых лево- или правовращающих кристаллов носит статистическую природу: в 50% случаев образуются левовращающие, в 50% случаев – правовращающие. Процесс вторичной нуклеации требует значительного времени и порой занимает 5 и более дней [374].

Также на созревание Виедмы влияют и условия эксперимента. Так, в случае хлората натрия образование чистых энантиоморфных кристаллов происходит при скорости размешивания 600-1000 об/мин. При скорости размешивания ниже 600 об/мин энантиомерная чистота ухудшается. Увеличение ёмкости для перемешивания ухудшает энантиомерную чистоту получаемых кристаллов, в то время как замедление скорости испарения закономерно повышает качество получаемых оптически чистых кристаллов [362]. Предпринимаются попытки компьютерного моделирования созревания Виедмы [375], но пока они далеки от успеха. После открытия созревания Виедмы для хлората натрия схожий эффект был обнаружен для карбоната гуанидина [376], NaBrO_3 , [377], диарилловых эфиров [378], 1,2-бис(N-бензил-N-метиламино)бензола [345], сульфата этилендиамина [379], комплексов кобальта [380] и гексагидрата сульфата кобальта (ретгерсита) [381], тетрафенилэтилена [382], динитрата аденина [383], дифенилдисульфида, бензофенона, ионола и нингидрина [384]. Наблюдается он и для способных давать 2D-сетчатые структуры кристаллов цитозина [365] и гипсуровой кислоты [385].

Также было установлено, что рацемическая смесь изоиндолинонов способна полностью дерацемизироваться в условиях созревания Виедмы [386]. Схожий эффект обнаружен для ряда тетраэдрических комплексов серебра [387]. Созревание Виедмы применено для получения оптически чистого (S)-2-аминобутиламида – хирального компонента анти-эпилептических препаратов Леветирацетама и Бриварацетама [367].

Возможность получения оптически чистых энантиоморфных кристаллов на основе технически простой процедуры созревания Виедмы обуславливает интерес к использованию данного эффекта при создании хиральных адсорбентов. Также, созревание Виедмы открывает путь к созданию хиральных поверхностей на основе ахиральных на молекулярном уровне соединений. При этом, существует большой спектр супрамолекулярных 2D-структур, кристаллы которых имеют ахиральную пространственную группу симметрии в трёхмерном пространстве, однако в двухмерном пространстве (т.е. на плоскости) их пространственная группа симметрии хиральна.

Возможность получения хиральных адсорбентов на основе таких соединений может быть реализована при соблюдении двух требований:

1. способность супрамолекулярных структур, полученных в аналогичных условиях созревания Виедмы, к хиральному распознаванию. Без этого полученный адсорбент не будет способен различать энантиомеры.
2. возможность проявления аналогичного созреванию Виедмы эффекта при формировании двумерных супраструктур.

Возможность кристаллов, полученных в режиме созревания Виедмы, к хиральному распознаванию доказана на большом числе примеров в работах Кавасаки с сотр. ([365, 382, 383, 388]). Было обнаружено, что хиральные кристаллы ряда ахиральных соединений способны к участию в энантиоселективном синтезе и генерации молекулярной хиральности в химических реакциях. Раз такие хиральные кристаллы способны к хиральному распознаванию в реакциях с образованием ковалентных связей, можно утверждать, что такое же возможно и в случае адсорбции за счёт слабых

межмолекулярных взаимодействий. Поскольку асимметрический катализ гетерофазный, то поверхность кристаллов, полученных в режиме созревания Виедмы, хиральна.

Перенесение наблюдаемых для 3D-кристаллов эффектов на 2D-плоские структуры возможно, так как строение и самосборка 2D-слоёв и 3D-кристаллов происходит идентично. При этом, процессы вторичной нуклеации, которые являются ключевыми для проявления эффекта Кондепуди, протекают на стадии, когда различий между 3D и 2D практически нет. Так, согласно данным работы [373], формирование чистых хиральных кристаллов может начинаться с дробления шести ассоциированных молекул до двух. Это позволяет утверждать, что формирование хиральной супрамолекулярной структуры протекает аналогично формированию хирального кристалла.

1.3 Заключение к литературному обзору

Анализ имеющейся литературы показывает, что потенциал использования в качестве адсорбентов различных надмолекулярных упорядоченных структур, таких как двумерные самоорганизующиеся слои и трёхмерные классические кристаллы, остаётся практически нереализованным. При этом, изучение закономерностей адсорбции молекул различного размера, строения и полярности на малоизученных надмолекулярных структурах, а также анализ как термодинамических характеристик адсорбции, так и изотерм адсорбции позволяет получить новую информацию о свойствах таких структур. Таким образом, представляет фундаментальный интерес и практическую значимость разработка новых адсорбентов, модифицированных 2D-супрамолекулярными структурами, и изучение возможности таких адсорбентов проявлять различные виды селективности, включая энантиоселективность при получении слоёв супраструктур аналогично созреванию Виедмы.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Модифицирование поверхностей супрамолекулярными структурами

2.1.1 Исходные адсорбенты и используемые модификаторы

В качестве исходных адсорбентов для модифицирования были взяты инертный носитель, кремнезёмы, углеродные и пористые полимерные сорбенты различной природы, полярности и пористости. Свойства используемых адсорбентов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства исходных адсорбентов

Марка	Производитель, страна	Матрица	Тип	S, м ² /г	d, Å
Inerton NAW	Chemapol, Чехия	диатомит	-	1	-
Carbopack C	Sigma-Aldrich, США	графитированная термическая сажа	I	10	-
Carboblack C	Restek, США	графитированная термическая сажа	I	10	-
Dowex L-285	Dow Chemicals, США	стирол-дивинилбензол	III	800	25
Dowex SD-2	Dow Chemicals, США	аминированный стирол-дивинилбензол	II+III	700	50
Dowex V 503	Dow Chemicals, США	стирол-дивинилбензол	III	1100	34
Полисорб-1	СССР	стирол-дивинилбензол	III	200-250	130
Porapak R	Waters, США	стирол-дивинилбензол с добавкой винилпирролидона	III	450-600	76
Porapak N	Waters, США	стирол-дивинилбензол с добавкой винилпирролидона	III	250-350	75
Sepabeads SP-207	Sigma-Aldrich, США	бромированный стирол-дивинилбензол	III	650	105
MN-200	Purolite, Великобритания	сверхсшитый полистирол	III	900	15

Продолжение таблицы 1

Марка	Производитель, страна	Матрица	Тип	S, м ² /г	d, Å
КСК	Синтек, Россия	силикагель	II	70-130	360-500
MCM-41	Sued-Chemie, Германия модифицирован в Carl von Ossietzky University, Германия	высокоупорядоченный силикагель	II	1100	34
MDC		MCM-41, модифицированный дихлорометилфенилсилан а	I+II+III	890	40
ММет		MCM-41, модифицированный триметилхлорсиланом	I+II	1075	33

В качестве модификаторов, способных давать супрамолекулярные структуры, были взяты следующие гетероциклические соединения: урацил, 6-метилурацил (Авилон, Россия), 5-фторурацил (Sigma-Aldrich, США), 5-гидрокси-6-метилурацил (далее – ГМУ, синтезирован в Институте органической химии УНЦ РАН, Россия), меламин (Агропромсервис, Россия), циануровая (далее – ЦК) и барбитуровая кислоты, а также тимин (Вектон, Россия), аденин (Sigma Aldrich, Китай) и 3,4,9,10-перилентетракарбонный диангидрид (далее – РТСДА, Sigma-Aldrich, USA). В качестве классических кристаллов, способных проявлять эффект созревания Виедмы, были взяты цитозин (Abcr, Карлсруэ, Германия), динитрат аденина (получен по описанной в [383] методике), α -NiSO₄*6H₂O (получен перекристаллизацией NiSO₄*7H₂O) а также ионол (Sigma Aldrich, Германия).

2.1.2 Методика модифицирования

Выбранные модификаторы практически нерастворимы в большинстве растворителей. Ограниченная растворимость наблюдается лишь в диметилсульфамиде, диметилсульфоксиде и воде. Поэтому в качестве способа модифицирования поверхности исходных адсорбентов было выбрано нанесение из разбавленных водных растворов с последующим упариванием растворителя. В

случае графитированной термической сажи плотность адсорбента была заметно меньше плотности воды, поэтому для обеспечения нахождения адсорбента в объеме растворителя, а не на поверхности, применялся водно-спиртовой раствор в объемном соотношении вода:спирт 3:1.

Точную навеску модификатора растворяли в 50-100 мл дистиллированной воды в колбе при интенсивном перемешивании при температуре 60 °С до полного растворения модификатора. Затем в колбу при данной температуре вносили навеску адсорбента. Массовая доля модификатора менялась от 10⁻⁴% до 10%. Далее реакционную смесь упаривали при тщательном перемешивании при температуре 60 °С до полного испарения растворителя. Затем полученный образец модифицированного адсорбента высушивали в сушильном шкафу при температуре 100-110 °С до постоянной массы.

Для получения хиральных супрамолекулярных структур в большинстве случаев использовали следующую методику. В 50 мл водного или водно-спиртового раствора с объемным соотношением вода–спирт 3:1, термостатируемого при 60 °С, вносили навеску адсорбента и перемешивали смесь со скоростью 500 об/мин. Затем в нее медленно вводили нагретый до 60 °С водный или водно-спиртовой (3:1) раствор модификатора объемом 30 мл, и упаривали полученную суспензию при 60 °С. Когда из-за упаривания большей части растворителя адекватное перемешивание становилось невозможным, то размешивание выключалось, суспензия остужалась до комнатной температуры и далее высыхала при комнатной температуре до сухого состояния. Полученный порошок модифицированного адсорбента далее доводили до постоянной массы при 100-110 °С. Массовая доля наносимого на поверхность графитированной термической сажи и инертного носителя модификатора составляла 1-10% от массы исходного носителя, что обеспечивало заведомо полислойное покрытие поверхности модификатором.

Также применялась и более усовершенствованная методика модифицирования, состоящая из 4 этапов (на примере модифицирования аденином ГТС):

1. Первичная нуклеация. При перемешивании со скоростью 500 об/мин насыщенный при 60 °С раствор аденина в водно-спиртовой жидкости постепенно охлаждался. С помощью микрошприца с поверхности раствора отбирался один микрокристалл аденина;

2. Вторичная нуклеация. В размешиваемый со скоростью 500 об/мин насыщенный при комнатной температуре водно-спиртовой раствор 15 мг аденина вносили отобранный микрошприцом микрокристалл аденина. Ввод кристалла осуществлялся в область мешальника. Раствор оставляли при постоянном размешивании при комнатной температуре на 2 суток;

3. Адсорбция хиральных конгломератов. В полученную на стадии 2 суспензию добавляли Carbolblack C в количестве 6 г. Далее суспензию выдерживали при перемешивании со скоростью 100 оборотов в минуту в течение 2 часов.

4. Рост хиральных доменов на поверхности. В суспензию со скоростью 0.1 мл/мин добавляли 60 мг аденина в виде насыщенного раствора в водно-спиртовой жидкости, с постепенным охлаждением раствора до +4 °С. По окончании внесения всей порции аденина суспензия выдерживалась в течение часа. Затем сорбент отделяли от жидкой фазы путем фильтрования.

Температура 60 °С была экспериментально подобрана как температура, при которой, во-первых, испарение растворителя происходит достаточно медленно (до 10 часов), в результате чего модификатор наносится равномерно по всей поверхности модифицируемого адсорбента и не образует микрокристаллов, во-вторых, при такой температуре растворимость используемых модификаторов в воде возрастает, что позволяет использовать воду в качестве растворителя, в-третьих, при увеличении температуры с комнатной до 60 °С равновесная адсорбция модификаторов на исходных адсорбентах снижается, что приводит как к уменьшению первичной нуклеации и следовательно, числа отдельных доменов, так и к замедлению роста супрамолекулярной структуры, что способствует образованию упорядоченных структур.

Для нанесения 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (PTCA), растворимой только в щелочных растворах, использовалась следующая методика. PTCA наносили на поверхность инертного носителя Inerton NAW-HDMS (Chemapol, Чехия) и силикагеля C18 (Sigma-Aldrich, США) по следующей методике. Коммерчески доступный диангидрид 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (PTCDA, Sigma-Aldrich, США, 97 %, CAS 128-69-8) растворяли в NaOH из расчёта 50 мг PTCDA на 250 мл раствора щёлочи. Полученный раствор флуоресцировал зелёным светом, характерным для образования соли 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты. ИК-спектры также подтверждают переход ангидрида в соль кислоты. Далее раствор начинали перемешивать со скоростью не менее 500 об/мин, и медленно титровали HCl до нейтрального значения pH. После этого раствор выдерживали в течение суток при сохранении интенсивного перемешивания. Затем в раствор вносили навеску инертного носителя или силикагеля C₁₈ и перемешивать продолжали ещё 2 ч. Массовая доля нанесённого PTCA составляла 1% от массы инертного носителя/силикагеля C₁₈. Модифицируемый образец отфильтровали, многократно промывали высокочистой водой, высушивали в сушильном шкафу при 100 °C до постоянной массы.

2.1.3 Методика получения энантиоморфных кристаллов с использованием созревания Виедмы

Цитозин

Для получения одной формы энантиоморфных кристаллов использовалось созревание Виедмы согласно технике, апробированной Кавасаки [365]: цитозин (2 г.) растворялся в кипящем метаноле (300 мл). Полученный раствор медленно охлаждался со скоростью 1 °C/10 мин до комнатной температуры со скоростью размешивания 1500 об/мин. По достижении комнатной температуры размешивание поддерживалось ещё 2 часа и далее выключалось, и раствор

выдерживался в течение 2 суток. Полученный осадок фильтровался и высушивался в эксикаторе со свежeproкаленным CaCl_2 .

Для получения кристаллов цитозина, заведомо не являющихся энантиоморфными, в вышеизложенной методике вместо метанола использовалась вода. При кристаллизации из водных растворов образуется моногидрат цитозина, имеющий ахиральную пространственную группу [389]. При дальнейшем высушивании и нагревании во время газохроматографического эксперимента образующийся цитозин должен представлять собой рацемическую смесь двух кристаллов, следовательно, он должен не показывать способности к хиральному распознаванию.

Помимо методики Кавасаки, для получения хиральных и рацемических кристаллов цитозина использовался классический подход Виедмы [366]: в насыщенный раствор метанола/воды вносился избыток цитозина в соотношении вещества, растворённого в метаноле и осадка 1:0.75, аналогично в воде и осадке 1:0.2. Далее суспензия кристаллов размешивалась в течение 48 часов со скоростью 600 об/мин, и оставлялся для роста кристаллов в течение 2 суток.

Также был получен пористый полимер, поверхность которого модифицировалась энантиоморфными конгломератами цитозина. В насыщенный при комнатной температуре раствор цитозина в метаноле объёмом 750 мл вносилось 2.5 г. цитозина. Далее цитозин перекристаллизовывался в условиях созревания Виедмы согласно технике Кавасаки. После 2 суток созревания, суспензия перемешивалась в течение часа при скорости 1500 об/мин. Далее вносился пористый полимер массой 50 г. При сохранении скорости размешивания, суспензия нагревалась до 50 °C и далее медленно охлаждалась со скоростью 1 °C/10 мин до комнатной температуры. После охлаждения раствор размешивался ещё 2 часа, далее модифицированный полимер фильтровался и высушивался.

Ионол

Навеска ионола массой 15 г. нагревалась до температуры 75 °C. В расплав ионола вводился мешалник, после чего включалось размешивание со скоростью

500 об/мин. Размешиваемый раствор охлаждался со скоростью 1 °С/час до перехода в твёрдую фазу. Далее полученные кристаллы измельчались в фарфоровой ступке и просеивались для получения фракции 0.1-0.12 мм.

Динитрат аденина

В насыщенный раствор динитрата аденина в 4.6 М азотной кислоте вносилась навеска аденина массой 20% от массы растворённого аденина. Раствор размешивался со скоростью 500 об/мин в течение двух часов и оставлялся при комнатной температуре на двое суток. Далее раствор фильтровался, полученный осадок высушивался в комнатной температуре в эксикаторе со свежeproкаленным хлоридом кальция в течение недели. Далее также отбиралась фракция размером 0.1-0.12 мм.

α -NiSO₄·6H₂O

α -NiSO₄·6H₂O кристаллизуется при температурах от 31.5 до 53.3 °С [390]. Выше 53.3 °С кристаллизуется β -NiSO₄·6H₂O, имеющий ахиральную пространственную группу, ниже – семиводный сульфат никеля. Для получения гомохиральных кристаллов α -NiSO₄·6H₂O использовалась следующая техника созревания Виедмы: при 40 °С готовился насыщенный водный раствор семиводного сульфата никеля. Раствор перемешивался со скоростью 1300 об/мин, и испарялся вплоть до момента, когда осуществлять перемешивание становилось невозможно. Осадок отфильтровывался и высушивался в эксикаторе со свежeproкаленным CaCl₂.

Также были получены образцы пористого полимера Dowex V503 и силикагеля, модифицированных α -NiSO₄·6H₂O. В насыщенный при 50 °С раствор семиводного сульфата никеля вводилась навеска адсорбента. При размешивании со скоростью 500 об/мин температура раствора медленно понижалась до 40 °С. Далее суспензия выдерживалась при 40 °С в течение 2 суток. Модифицированный

адсорбент отфильтровывался, и высушивался аналогично методике получения энантиоморфных кристаллов. Массовое соотношение количества выпадающего при понижении температуры осадка α -NiSO₄·6H₂O и адсорбента составляло 1:10. Меньшая скорость размешивания была выбрана для предотвращения измельчения частиц адсорбента.

2.2 Анализ состава и пористости полученных образцов

Для подтверждения нанесения на поверхность адсорбентов модификаторов в описанных в п. 3.1.2. условиях были использованы следующие методы: ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), порошковая рентгеновская дифракция, а также определение характеристик пористости методом тепловой десорбции азота при 77 К.

ИК-спектроскопия

ИК-спектры с трансформацией Фурье были получены на спектрофотометре FTIR Prestige 21 (Shimadzu, Япония). Спектры поликристаллического сульфата никеля регистрировались двумя способами: в виде эмульсии в вазелиновом масле (ВМ), и с использованием приставки НПВО Silver Gate Evolution (Specac, Великобритания) в виде эмульсии в гексахлорбутadiене (ГХБД).

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Пробоподготовка образцов для исследования проводилась с помощью установки «Fine coat Ion sputter JFC 1100» (JEOL, Япония), в которой исследуемые образцы были подвергнуты сушке и очистке поверхности. Затем в этой же установке проходило катодное напыление на исследуемую поверхность образцов токопроводящего материала. Исследование микроструктуры материалов

проводилось на растровом электронном микроскопе Vega 3SBH (TESCAN, Чехия) с вольфрамовым термокатодом. Съемка проводилась в микроскопе при ускоряющем напряжении 20 кВ и вакууме порядка 10^{-3} Па. Анализ элементного состава материала был выполнен с помощью приставки энерго-дисперсионного анализа X-ACT (Oxford Instruments), установленной на микроскопе.

Сканирующая электронная микроскопия

Регистрировали изображения поверхности методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (ПЭ-СЭМ). В качестве примеров поверхностей были взяты образцы циануровой кислоты, меламин и 5-фторурацила, нанесённые на Carbolack C при 60 °С. Получение изображений проводили на сканирующих электронных микроскопах Hitachi SU8000 (Hitachi, Япония) и JEOL JSM-6490LV (Jeol, Япония). Соответствующие изображения получали в режиме регистрации вторичных электронов при напряжении 1 кВ и рабочем расстоянии 2-3 мм. Для оптимизации измерений использовали описанный ранее подход [391]. Перед регистрацией изображений сорбент помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм и фиксировали при помощи проводящего углеродного скотча. Морфологию образцов исследовали в условиях, исключающих поверхностные эффекты от напыления проводящего слоя [392].

Порошковая рентгеновская дифракция

Дифрактограммы регистрировали с использованием дифрактометра Ultima IV «Rigaku» в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении в диапазоне углов 2θ от 3 до 50 с шагом 0.5 град/мин и временем интегрирования 20 с. в каждой точке.

Анализ проводился методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на сорбтомере Quantachrome NOVA1200e. Перед анализом образцы модифицированного и исходного силикагеля вакуумировали при 300 °С в течение 6 ч, образцы модифицированного и исходного пористого полимера – при 200 °С в течение 6 ч. Площадь поверхности (S , м²/г) рассчитывали при относительном парциальном давлении $P/P^0 = 0.3$. Объем мезопор (V_p , см³/г) и диаметр пор (D_p , Å) определяли методом Баррета-Джойнера-Халенды при относительном парциальном давлении $P/P^0 = 0.95$, на основе цилиндрической модели формы мезопор. Наличие микропор определялось методом t-графика де Бура и Липпенса. График базируется на стандартной изотерме, для построения которой в качестве независимой переменной используется средняя толщина адсорбционной пленки. Если анализируемая изотерма идентична стандартной, то график выражается прямой линией, проходящей через начало координат, и микропор не наблюдается. Если по экспериментальным данным будет получен график, не проходящий через начало координат, то это свидетельствует о микропористости адсорбента и для расчетов используют теорию объёмного заполнения Дубинина [39].

2.3 Исследование адсорбентов методом газовой хроматографии

Полученные образцы модифицированных адсорбентов после доведения до постоянной массы были наполнены в стальные хроматографические колонки длиной от 0.3 до 3 м и диаметром от 3 до 4 мм, и далее изучались в режиме газовой хроматографии.

Исследование проводилось на следующих газовых хроматографах: Агат (СССР), Chrom 5 (Чехия), Цвет-500М (Россия), ЛХМ-8МД (СССР) с детекторами по теплопроводности; Chrom 5 (Чехия), Цвет-500 М (Россия), Хромос ГХ-1000 (Россия) с пламенно-ионизационными детекторами. Температура термостата хроматографа варьировалась от 30 до 200 °С, в зависимости от выбора исходного

адсорбента и тест-адсорбатов. Скорость газа-носителя азота менялась от 3 до 60 мл/мин. Температура испарителя и детектора в большинстве случаев составляла 200 °С. Все колонки кондиционировались при максимальной рабочей температуре в течение 10 часов. Для каждого исследуемого образца снимались пики различных размеров, после чего накладывались друг на друга. Десорбционные ветви пиков во всех случаях накладывались друг на друга, а удельные удерживаемые объёмы (V_g , мл/г) не зависели от скорости газа-носителя. Это позволяет сделать вывод, что условия эксперимента квази-равновесные, и выполняется уравнение (58).

В случае применения методики обращённой газовой хроматографии при бесконечном разбавлении количество вводимой пробы находилось на пределе чувствительности детектора. Для этого вводилась разбавленная паровоздушная смесь из промытого адсорбентом микрошприца объёмом 10 мкл. Для уменьшения количества вводимой пробы микрошприц дополнительно промывался воздухом от 5 до 20 раз. В случае применения методики обращённой газовой хроматографии при конечной концентрации объём вводимой пробы менялся от 0.2-1 до 10-70 мкл, в зависимости от задачи и условий эксперимента. При реализации варианта аналитической хроматографии объём пробы менялся от 0.1 до 4 мкл. Большинство хроматографических разделений было выполнено при объёме вводимой пробы 0.2 и 0.5 мкл.

Из экспериментально определённых расстояний и времён удерживания рассчитывались значения удельных удерживаемых объёмов. Расчёт мольных изменений внутренней энергии и энтропии адсорбции осуществлялся из значений удельных удерживаемых объёмов, измеренных при в условиях бесконечного разбавления проб, по уравнению (61), где C принималась за 1. Соответственно, расчёт мольных изменений энергии Гельмгольца адсорбции проводился по формуле (64). При использовании режима конечной концентрации полученные хроматограммы служили для построения изотерм адсорбции. Парциальное давление адсорбата в газовой фазе и величина равновесной адсорбции рассчитывались согласно уравнениям (67) и (68-70) соответственно. Значение

дисперсионного компонента рассчитывалось классическим методом Дорриса-Грея из значений энергии адсорбции Гельмгольца, а также на основе данных дисперсионной составляющей энергии адсорбции (см. ниже).

2.4 Способы оценки полярности поверхности

Изучение селективности по отношению к функциональной группе в большинстве случаев сводится к оценке полярности поверхности. Однако, полярность может быть вызвана разными факторами, такими, как, донорно-акцепторные взаимодействия, π - π -взаимодействия и т.д. Поэтому в работе проводилась комплексная оценка полярности с помощью метода линейного разложения параметров удерживания (ЛРПУ) и метода Донга. В методе ЛРПУ в качестве характеристики, связанной с удерживанием, применялась величина ΔF адсорбции. Последняя раскладывалась на дисперсионную, электростатическую и донорно-акцепторную составляющие по следующим уравнениям:

$$-\Delta F = \Delta F_{disp} + \Delta F_{io} + \Delta F_{da} \quad (82)$$

$$-\Delta F = K_1 \alpha_B + K_2 \left(\frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) + K_3 W_B^\alpha + K_4 W_B^d + K_5 \quad (83)$$

$$-\Delta F_{disp} = K_1 \alpha_B + K_5 \quad (84)$$

$$-\Delta F_{io} = K_2 \left(\frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) \quad (85)$$

$$-\Delta F_{da} = K_3 W_B^\alpha + K_4 W_B^d \quad (86)$$

где ΔF_{disp} , ΔF_{io} и ΔF_{da} – дисперсионная, электростатическая (индукционные и ориентационные взаимодействия) и донорно-акцепторная составляющая свободной энергии адсорбции; $K_1 - K_5$ – коэффициенты, характеризующие, соответственно, дисперсионные, индукционные и ориентационные, электронодонорные и электроноакцепторные свойства поверхности сорбента. Коэффициент K_5 также характеризует дисперсионные взаимодействия. α_B , μ_B , W_B^α , W_B^d – соответственно, поляризуемость, дипольный момент, электроноакцепторная и электронодонорная постоянные сорбата; k – константа Больцмана, T – температура, K . В качестве серии тест-сорбатов в работе предложен следующий

набор: гексан, гептан, октан, циклогексан, бензол, толуол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол и этилацетат. Для каждого тест-сорбата с помощью набора молекулярных дескрипторов составлялось уравнение (83).

Из полученной системы уравнений методом линейного многофакторного регрессионного анализа были рассчитаны коэффициенты K_1 - K_5 . Подставляя данные коэффициенты в (83) были получены значения ΔF_{disp} , ΔF_{io} и ΔF_{da} сорбции, из которых рассчитывалась условная полярность поверхности P . Она представляла собой средний вклад ΔF_{io} и ΔF_{da} в энергию сорбции для выбранного набора тест-сорбатов:

$$P = \frac{\sum \left(\frac{\Delta F_n^{io} + \Delta F_n^{da}}{\Delta F_n} \right)}{n_{\text{сорбатов}}} \cdot 100\% \quad (87)$$

где $n_{\text{сорбатов}}$ — количество сорбатов, используемых для расчёта. Рассчитанные значения P являются условными, так как при изменении набора тест-сорбатов величина P будет меняться. При применении достаточно большого набора тест-сорбатов (50 и более веществ) коэффициенты регрессионного анализа становятся постоянными, что приводит к неизменности значений ΔF_{disp} , ΔF_{io} и ΔF_{da} при варьировании количества тест-сорбатов. Тогда величина условной полярности P будет близка к истинной. В работе, несмотря на условность рассчитываемой полярности, для всех образцов при расчёте применялся один и тот же набор тест-сорбатов, что позволяет использовать полученные значения P в качестве сравнительной характеристики полярности адсорбентов.

В качестве стандарта была использована графитированная термическая сажа (ГТС). Для ГТС с использованием идентичного набора тест-сорбатов рассчитывалась условная полярность $P_{ГТС}$. Эта величина несколько отличалась от нуля. Далее, относительная условная полярность ГТС принималась за ноль, относительная условная полярность для изучаемых образцов вычислялась по формуле:

$$P' = P - P_{ГТС} \quad (88)$$

где P' — относительная условная полярность исследуемого образца, $P_{ГТС}$ — условная полярность графитированной термической сажи. Для облегчения

сравнения полученных результатов предварительно были определены значения относительной условной полярности пористых полимерных сорбентов на основе стирола и дивинилбензола и силикагелей. Средние значения относительной условной полярности, рассчитанные с использованием того же набора тест-сорбатов, составили соответственно 15 ± 1 и $30 \pm 2\%$.

Метод Донга был подробно описан выше (см. раздел 2.1.4.). Рассчитываемая с его помощью величина $\Delta F'_{disp}$ отражает в основном дисперсионные (неспецифические) взаимодействия, но также может отражать и индукционные взаимодействия, если происходит индуцирование диполя в молекуле адсорбата поверхностью адсорбента. Специфическая составляющая энергии адсорбции $\Delta F'_{spec}$, в отличие от метода ЛРПУ, включает в себя как ориентационные и часть индукционных, так и донорно-акцепторные взаимодействия.

Поэтому в работе предложен новый гибридный подход к определению полярности поверхности, связанный с линейным разложением специфической энергии адсорбции по методу ЛРПУ. Вклад индукционных, ориентационных и донорно-акцепторных взаимодействий в $\Delta F'_{spec}$ оценивался может быть выражен следующим уравнением:

$$\Delta F'_{spec} = \Delta F'_{io} + \Delta F'_{da} \quad (89)$$

Учитывая (83), получаем:

$$-\Delta F'_{spec} = K'_2 \left(\frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) + K'_3 W_B^a + K'_4 W_B^d \quad (90)$$

где $\Delta F'_{io}$ и $\Delta F'_{da}$ – электростатическая (индукционные и ориентационные взаимодействия) и донорно-акцепторная составляющая энергии адсорбции:

$$-\Delta F'_{io} = K'_2 \left(\frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) \quad (91)$$

$$-\Delta F'_{da} = K'_3 W_B^a + K'_4 W_B^d \quad (92)$$

где $K'_2 - K'_3$ – коэффициенты, характеризующие, соответственно, индукционные и ориентационные, электронодонорные и электроноакцепторные свойства поверхности сорбента.

Преимуществом предлагаемой методики является уменьшение числа неизвестных в уравнении (83) с 4 до 3, что приводит к снижению величины ошибки при расчёте.

Все вышеперечисленные методики применяются для получения данных в режиме бесконечного разбавления. Однако в таком режиме полярность относится только к взаимодействиям адсорбат-адсорбент. При этом при повышенных заполнениях поверхности на энергию адсорбции вещества из газовой фазы в слой адсорбата на адсорбенте влияют также и латеральные взаимодействия адсорбат-адсорбат. Следовательно, реально действующая в таких условиях полярность может отличаться от полярности «чистой» поверхности. Для этого в работе была предложена методика оценки полярности при высоких степенях заполнения. Из хроматограмм согласно формулам (67-70) были рассчитаны значения равновесной адсорбции и парциального давления паров для всех вводимых объёмов проб. Пример полученных изотерм адсорбции спиртов для пористого полимера Dowex L-285 приведён на рисунке 14. Как видно, экспериментальная изотерма соответствуют I типу по классификации БЭТ (изотерма Ленгмюра). Из изотерм по уравнению Ленгмюра были рассчитаны значения степени заполнения θ .

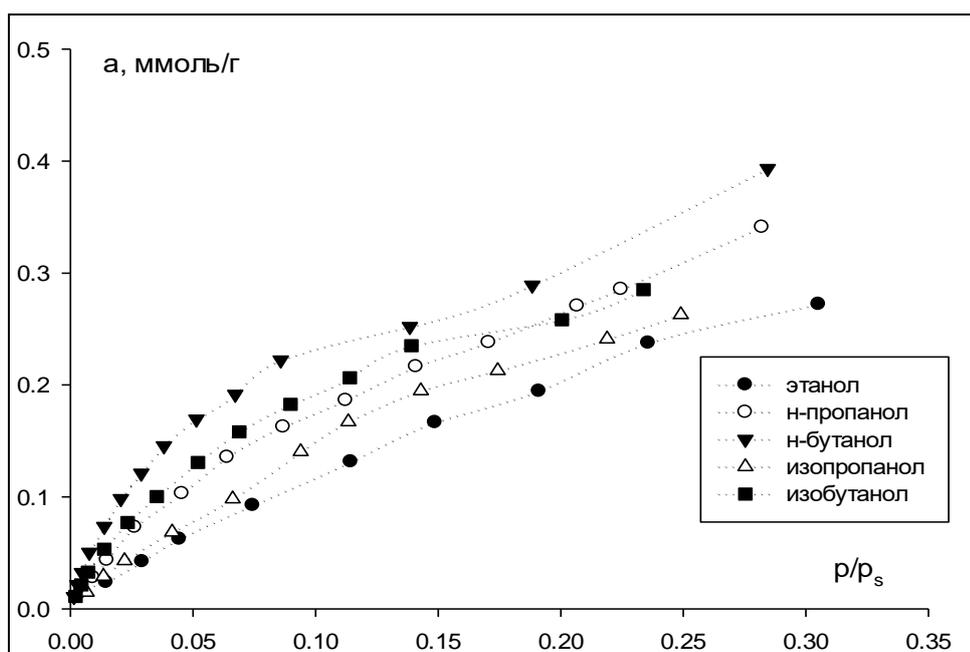


Рисунок 14 – Изотермы адсорбции спиртов на пористом полимерном сорбенте Dowex L-285 при 200 °С

Для нахождения значений ΔF при одинаковом для всего набора сорбатов θ были построены графики зависимости V_g от степени заполнения поверхности. Такие зависимости обрабатывались полиномиальным регрессионным анализом. Полученные в результате уравнения описывают полученные экспериментальные данные с коэффициентом корреляции не меньше 0.99 и не имеют максимумов на всей описываемой зависимости (пример приведён на рисунке 15).

Из уравнений рассчитывались молярные изменения энергии Гельмгольца при степени заполнения от 0 до максимального охватываемого всеми графиками θ , с шагом 0.02. Ограничение максимального θ равнялось 0.4 для Dowex L-285, 0.3 для MN-200 и 0.28 для Полисорба-1, и было вызвано отсутствием экспериментальных точек при больших θ хотя бы для одного из сорбатов. Из полученных данных при каждом θ проводилась оценка полярности.

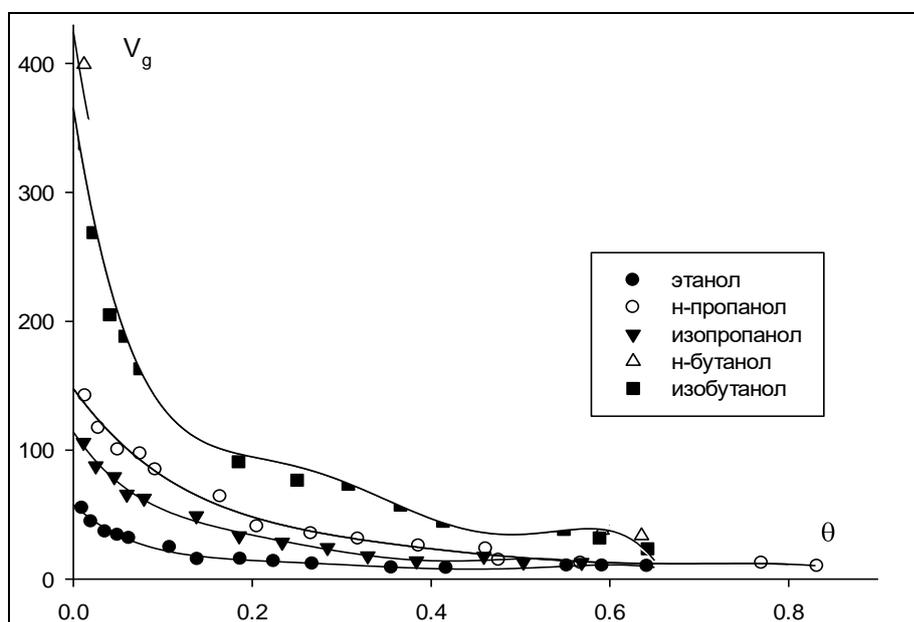


Рисунок 15 – Зависимость удельного удерживаемого объема от степени заполнения поверхности для спиртов на пористом полимерном сорбенте MN-200

2.5 Фиксирование способности адсорбентов к хиральному распознаванию

Для обнаружения способности полученных в режиме индуцирования хиральности адсорбентов к хиральному распознаванию применялась адсорбция энантиомеров и рацемата модифицированными полислоями супрамолекулярных сетчатых структур адсорбентами. Адсорбция осуществлялась из растворов с различной концентрацией адсорбатов. Количество адсорбированного вещества контролировалось поляриметрически или с помощью газовой хроматографии.

Так, поляриметрический контроль выполнялся на автоматическом поляриметре Atago AP-300 (Atago, Япония). Использовалась кювета размером 100 мм и объёмом 5 мл. Длина волны равнялась 589 нм. Раствор рацемата ментола с молярной концентрацией 0.1 М был помещён в кювету для измерения угла вращения. Далее раствор был помещён в стеклянную колбу объёмом 25 мл, в которую был добавлен 1 г. модифицированного адсорбента (графитированной термической сажи или инертного носителя). Затем раствор размешивался в течение не менее 1 часа на автоматическом шейкере и был отфильтрован. Для полученных растворов заново был измерен угол вращения.

Для образцов на основе модифицированных супрамолекулярными сетчатыми структурами пористых полимеров применялась аналогичная методика, за исключением того, что использовался раствор (+)-ментола и (-)-ментола с молярной концентрацией 0.3 М, а масса адсорбента составляла 2 грамма.

В случае газохроматографического контроля использовался газовый хроматограф Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором. Использовалась капиллярная колонка SBP-5 длиной 30 м. Температура колонки составляла 220 °С, испарителя и детектора – 250 °С. Анализ концентрации энантиомеров осуществлялся методом градуировочного графика. На основе полученных данных по концентрациям энантиомеров до и после адсорбции рассчитывалась величина равновесной адсорбции. Построенные таким образом изотермы адсорбции позволяли зафиксировать способность поверхности к хиральному распознаванию.

2.6 Разделение энантиомеров хроматографическими методами

В качестве неподвижных фаз, для которых представлялось возможным проявление энантиоселективности, использовались указанные в таблице 2 образцы модифицированных адсорбентов.

Все образцы неподвижных фаз, за исключением последнего, применялись в газовой хроматографии. Последний использовался для заполнения колонки для нормально-фазовой жидкостной хроматографии. В качестве аналитов в газовой хроматографии применялись: 2-хлорбутан (CAS № 78-86-4), 2-бромбутан (CAS № 78-76-2), 2-хлорпентан (CAS № 625-29-6), 2-бромпентан (CAS № 110-53-2), 1,2-дихлорпропан (CAS № 78-87-5), (1-бромэтил)бензол, бутанол-2 (CAS № 78-92-2), пентанол-2 (CAS № 6032-29-7) и 1-метокси-2-пропанол (CAS № 107-98-2). В газовой хроматографии в качестве аналитов применялись D(-)-ментол (CAS № 89-78-1), (+)-ментол (CAS № 15356-60-2), (-)-ментол (CAS № 2216-51-5), DL-камфору (CAS № 76-22-2), D-камфору (CAS № 464-49-3), L-камфору (CAS № 464-48-2), L-камфен (CAS № 5794-04-7) и D-камфен (CAS № 5794-03-6).

Таблица 2 – Потенциально хиральные неподвижные фазы

Исходный носитель	Модификатор	Массовая доля модификатора, %
инертный носитель	урацил	1
графитированная термическая сажа	циануровая кислота	10
инертный носитель	меламин	1
инертный носитель	6-метилурацил	1
инертный носитель	5-фторурацил	1
инертный носитель	PTCA	1
силикагель C18	PTCA	1

Условия газохроматографического эксперимента и аппаратное оформление разделения энантиомеров в режиме газовой хроматографии подробно описаны в п. 3.2. Для разделения энантиомеров в режиме нормально-фазовой жидкостной хроматографии колонка для ВЭЖХ длиной 25 см наполнялась модифицированным РТСА силикагелем C_{18} . Заполнение колонки проводилось суспензионным способом из суспензии модифицированного адсорбента в октанол-1, с последующим заполнением суспензии потоком ацетонитрила со скоростью 10 мл/мин. Смесь рацематов разделяли на хроматографе Perkin Elmer series 200 (Perkin Elmer, США) с УФ-детектором. Объем петли инжектора 20 мкл, длина колонки 25 см. В качестве элюента использовался *n*-гептан (Экос, Россия, хч, CAS № 142-82-5). Расход элюента 1 мл/мин. Концентрация растворов аналитов в гептане варьировалась от 0.01 до 1 мг/мл.

Также в качестве неподвижной фазы в нф-ВЭЖХ использовались кристаллы α - $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, а также модифицированный шестиводным сульфатом никеля силикагель. Размер частиц α - $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ был таким же, что и в ГХ, размер частиц модифицированного силикагеля составлял от 5 до 40 мкм. Заполнение колонки осуществлялось суспензионным способом: готовилась суспензия в октанол-1, которой заполнялась колонка. Далее через колонку элюировался *n*-гептан со скоростью потока 10 мл/мин.

Использовались жидкостные хроматографы Agilent 1100 и Perkin Elmer series 200 с УФ-детекторами. Скорость элюента *n*-гептана варьировалась от 0.2 до 1 мл/мин. Длина волны УФ-детектора соответствовала максимуму поглощения разделяемого рацемата в УФ-области. Объем петли инжектора 20 мкл, длина колонки 25 см. Использовались растворы разделяемых рацематов и чистых энантиомеров в *n*-гептане с концентрациями от 1 мкг/мл до 100 мг/мл.

2.7 Проверка достоверности наблюдаемых разделений

Для установления принадлежности продуктов хроматографического разделения энантиомерами дополнительно применялся ГХ-МС анализ продуктов

полупрепаративного разделения 2-бутанола. Использовалась стальная колонка длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм, наполненная графитированной термической сажей, модифицированной 1% циануровой кислоты. Эксперимент выполнялся при 80 °С и скорости газа-носителя азота 10 мл/мин. Объём вводимой жидкой пробы составлял 0.2 мкл. Газ-носитель из выхода колонки барботировался через 1 мл высокочистой воды. Газ, выходящий в течение выхода первого пика, барботировался через виалу 1, в течение второго пика – через виалу 2. Процедура повторялась 20 раз для достижения сбора количества вещества, достаточного для хромато-масс-спектрометрического анализа.

Анализ содержимого виал проводился на хроматографе Finnigan 800, совмещённым с масс-спектрометром высокого разрешения MAT-95XP и системой обработки данных "Delta". Использовалась ахиральная капиллярная колонка DB-5ms (5% диметилфенилсилоконового масла и 95% диметилсилоконового масла) длиной 30 м и диаметром 0.25 мм. Идентификацию проводили с использованием библиотеки спектров NIST-02. Хромато-масс-спектрограмма образцов снималась по полному ионному току. Условия масс-спектрометрического анализа – энергия ионизирующих электронов 70 эВ, регистрация спектров в диапазоне массовых значений от 14 до 550 Да со скоростью 2.5 скан/сек. Использовался программируемый нагрев колонки: 6 минут изотерма при 40 °С, далее нагрев до 95 °С со скоростью 3 °С/мин, далее нагрев до 280 °С со скоростью 10 °С/мин. Деление потока составило 10:1.

В нф-ВЭЖХ для доказательства того, что наблюдаемые разделения принадлежат к разделениям энантиомеров, были выполнены следующие эксперименты. На неподвижной фазе на основе нанесённой на силикагель С18 РТСА были выполнены разделения рацематов ментола, камфена и камфоры (элюент – *n*-гептан). Далее вводились чистые энантиомеры ментола, камфена и камфоры и проводилась идентификация энантиомеров на хроматограммах с разделениями.

В случае неподвижной фазы на основе силикагеля, модифицированного α -NiSO₄·6H₂O, установления принадлежности наблюдаемых разделений к

разделениям энантиомеров выполнялось на примере разделения пентанола-2. Вещества, соответствующие каждому пику на хроматограмме, были полупрепаративно выделены и далее сконцентрированы упариванием элюента н-гептана. Далее проводился их хромато-масс-спектрометрический и поляриметрический анализ.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводился хроматографе Agilent 6890 с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5973 на колонке DB-624 (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм). Использовалось программирование температуры со следующей программой °С: 50 °С в течение 3 мин, далее рост температуры со скоростью 10 °С/мин до 100 °С, далее рост температуры со скоростью 30 °С/мин до 220 °С, и поддержание температуры 220 °С в течение 3 мин. Температура испарителя 250 °С, переходной линии 260 °С. Постоянное давление 58.513 кПа, деление потока 1:80. Режим масс-спектрометра: электронная ионизация, 70 эВ, сканирование в диапазоне 29-350 а.е., 5 скан/сек. Образец вводился микрошприцом в объёме 0.2 мкл.

Поляриметрический анализ выполнялся на автоматическом поляриметре Atago, аналогично вышеописанному.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Состав и пористость полученных образцов

3.1.1 Идентификация модификаторов с помощью ИК-спектроскопии

Для установления наличия модификаторов на поверхности модифицированных адсорбентов, а также для изучения степени самосборки гетероциклических соединений при адсорбции изучались ИК-Фурье-спектры инертного носителя, ГТС и пористого полимера, модифицированных меламинам, а также циануровой и барбитуровой кислотами. Полученные спектры, в сравнении со спектрами твёрдых модификаторов и исходных адсорбентов, приведены на рисунках 16-24.

В полученном нами ИК спектре твердофазной циануровой кислоты имеются характерные полосы поглощения при 534, 549, 1050, 1060, 1400, 1702, 1778, 3080 и 3209 см^{-1} , что согласуется с литературными данными [393]. Большая часть соответствующих ЦК полос была обнаружена и в случае модифицированного ЦК пористого полимера (Рисунок 16, спектр 2). При этом все полосы, соответствующие ЦК, характеризовались пониженной интенсивностью. Так, были обнаружены пара полос при 534 и 549 см^{-1} , соответствующих плоскостным деформационным колебаниям связи С–О. Полоса слабой интенсивности деформационных колебаний связи N–H в плоскости наблюдалась при 1400 см^{-1} . Полосу 1704 см^{-1} невозможно однозначно идентифицировать как принадлежащую ЦК, так как такая же полоса наблюдается и в спектре исходного пористого полимера (Рисунок 16, спектр 3). В то же время ЦК соответствуют полосы 1778 и 3209 см^{-1} , относящиеся к валентным С–О и N–H колебаниям соответственно. Последняя также может быть отнесена и к валентным колебаниям O–H-группы. Гидроксильная группа в циануровой кислоте может возникать вследствие способности ЦК переходить в лактамную форму (изоциануровую кислоту), которая содержит 3 гидроксильные группы. Таким образом, на основе анализа ИК-спектров модифицированного ЦК пористого

полимера, в сравнении с исходным полимером и твёрдой циануровой кислотой, можно сделать вывод, что модифицированный образец содержит твердофазную ЦК.

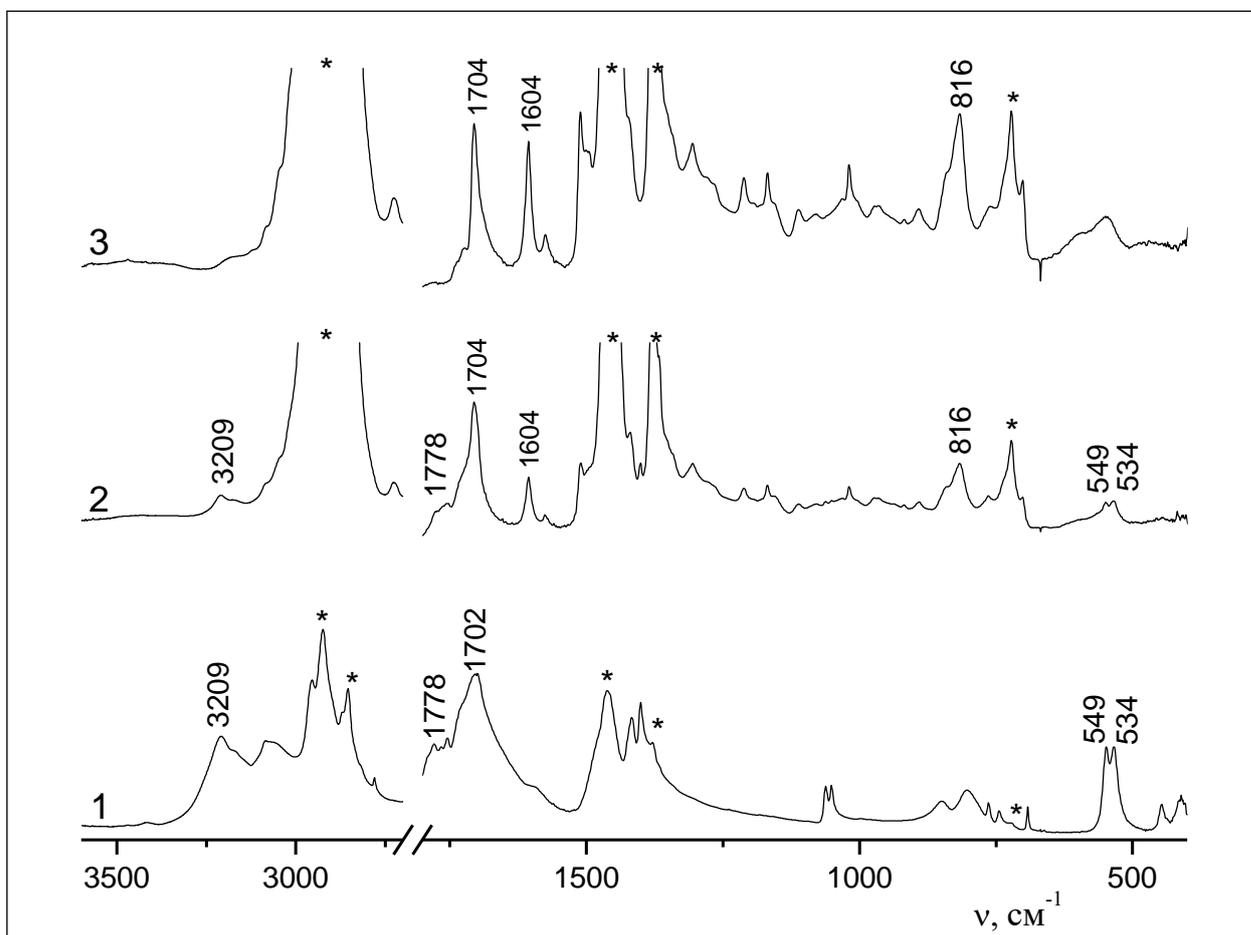


Рисунок 16 – ИК спектры: 1 – циануровой кислоты; 2 – циануровой кислоты на пористом полимере; 3 – пористого полимера (* – полосы поглощения вазелинового масла)

В ИК спектре графитированной термической сажи, модифицированной ЦК, также заметны полосы поглощения, относящиеся к циануровой кислоте: при 534, 549, 1400, 1778, 1702 и 3209 cm^{-1} (Рисунок 17, спектр 2). Полоса 1702 cm^{-1} , которая не наблюдается в спектре исходной сажи, по литературным данным [393] соответствует валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$. Слабые полосы поглощения при 3090 и 3204 cm^{-1} относятся, скорее всего, к валентным колебаниям связей $\text{N}-\text{H}$. Таким образом, на модифицированной ГТС также обнаружена ЦК.

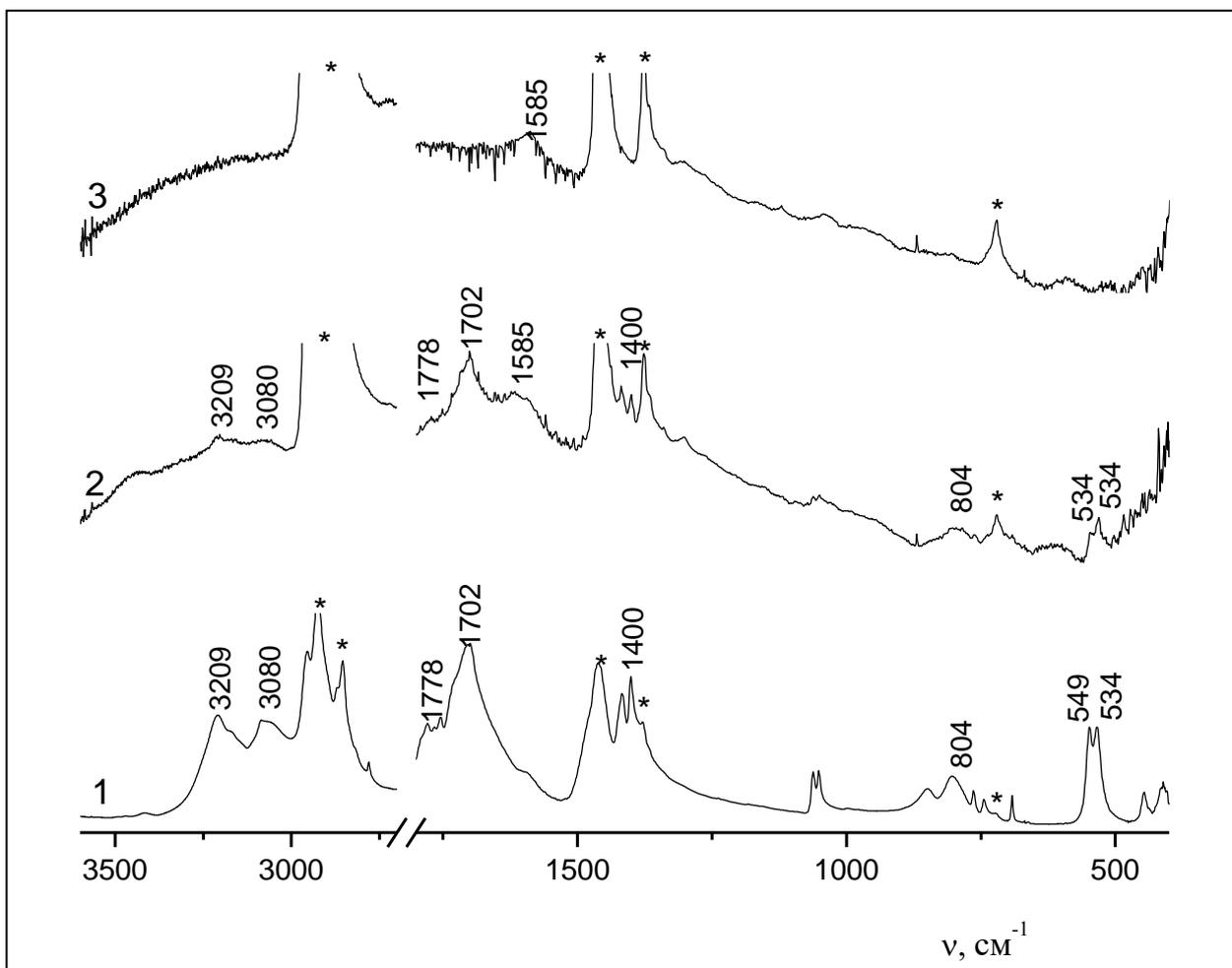


Рисунок 17 – ИК спектры: 1 – циануровой кислоты; 2 – циануровой кислоты на ГТС; 3 – ГТС (*– полосы поглощения вазелинового масла)

Также присутствие ЦК наблюдается и на поверхности модифицированного инертного носителя (Рисунок 18). Присутствуют полосы: 1400, 1702, 1778, 3083 и 3209 см^{-1} . Остальные полосы, вероятно, накладываются на полосы поглощения носителя.

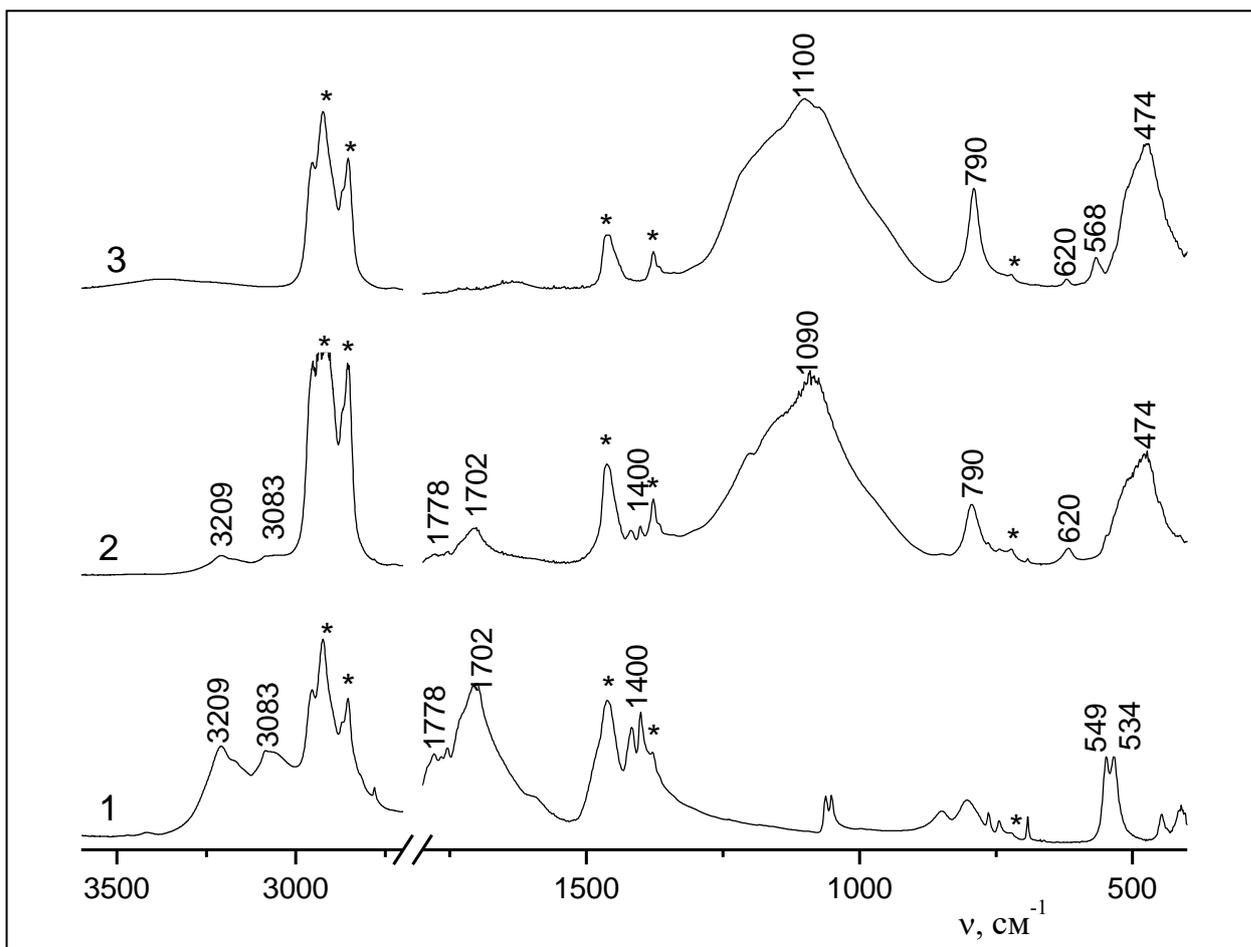


Рисунок 18 – ИК спектры: 1 – циануровой кислоты; 2 – циануровой кислоты на инертном носителе; 3 – инертный носитель (* – полосы поглощения вазелинового масла)

Полосы поглощения соответствующие ИК спектру БК наблюдались и в ИК спектре сажи ГТС, модифицированной БК (Рисунок 19, спектр 2). Полосы поглощения 1694 и 1753 cm^{-1} соответствуют по литературным данным валентным колебаниям карбонильной группы [394]. Полосы на 3090 и 3204 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям связи N–H. В ИК-спектре ГТС модифицированной БК, наблюдаются и другие соответствующие спектру БК полосы: 504 (плоскостные деформационные колебания C–O), 808, 1034 и 1253 cm^{-1} . Полосы поглощения при 504, 816 и 3204 cm^{-1} были обнаружены и на модифицированном БК пористом полимере. Полосы поглощения при 1694 и 1753 cm^{-1} в ИК спектре модифицированного БК пористого полимера (Рисунок 20)

отдельно не выявляются, вероятно, вследствие перекрывания с полосой поглощения при 1704 см^{-1} , относящейся к самому пористому полимеру.

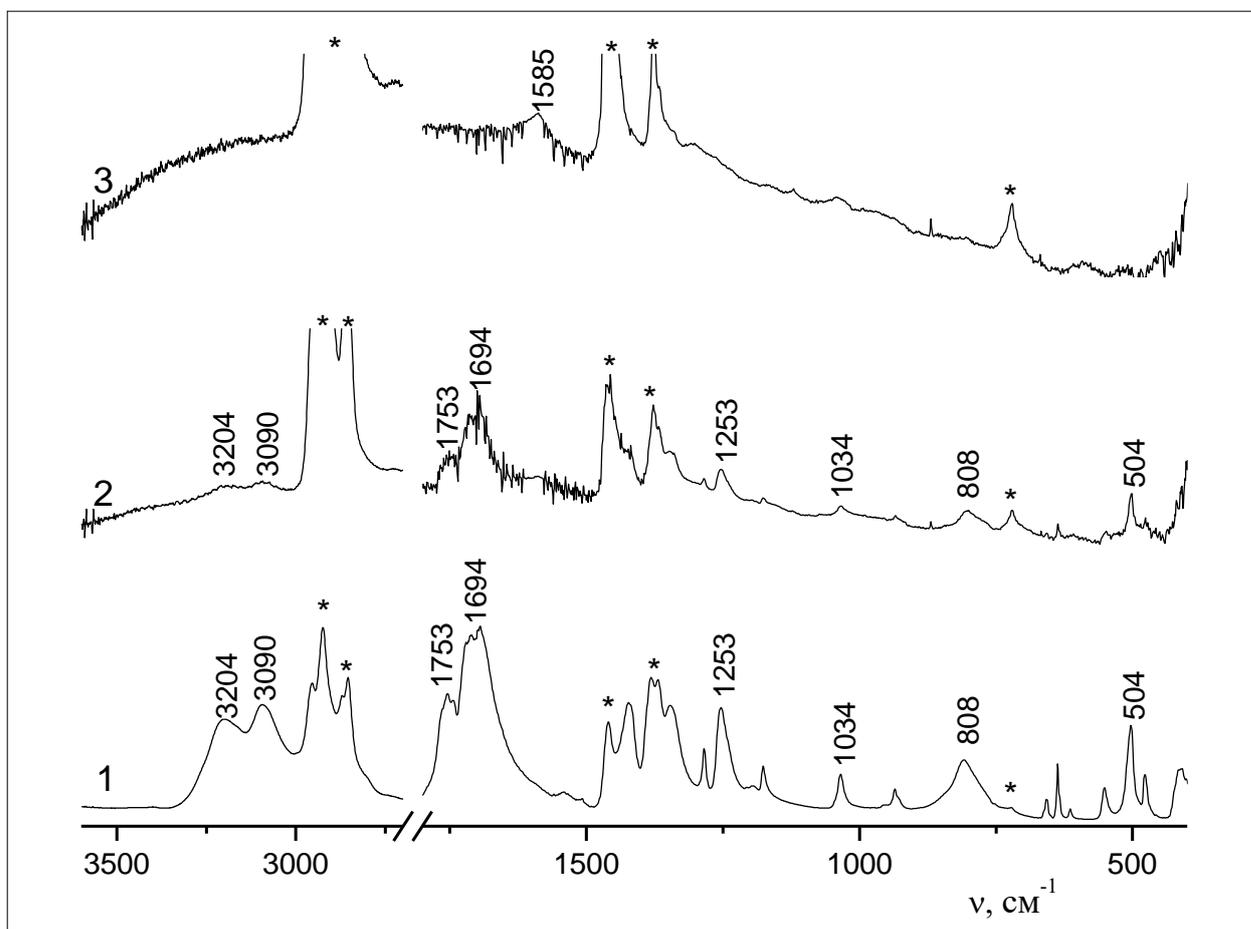


Рисунок 19 – ИК спектры: 1 – барбитуровой кислоты; 2 – барбитуровой кислоты на ГТС; 3 – ГТС (* – полосы поглощения вазелинового масла)

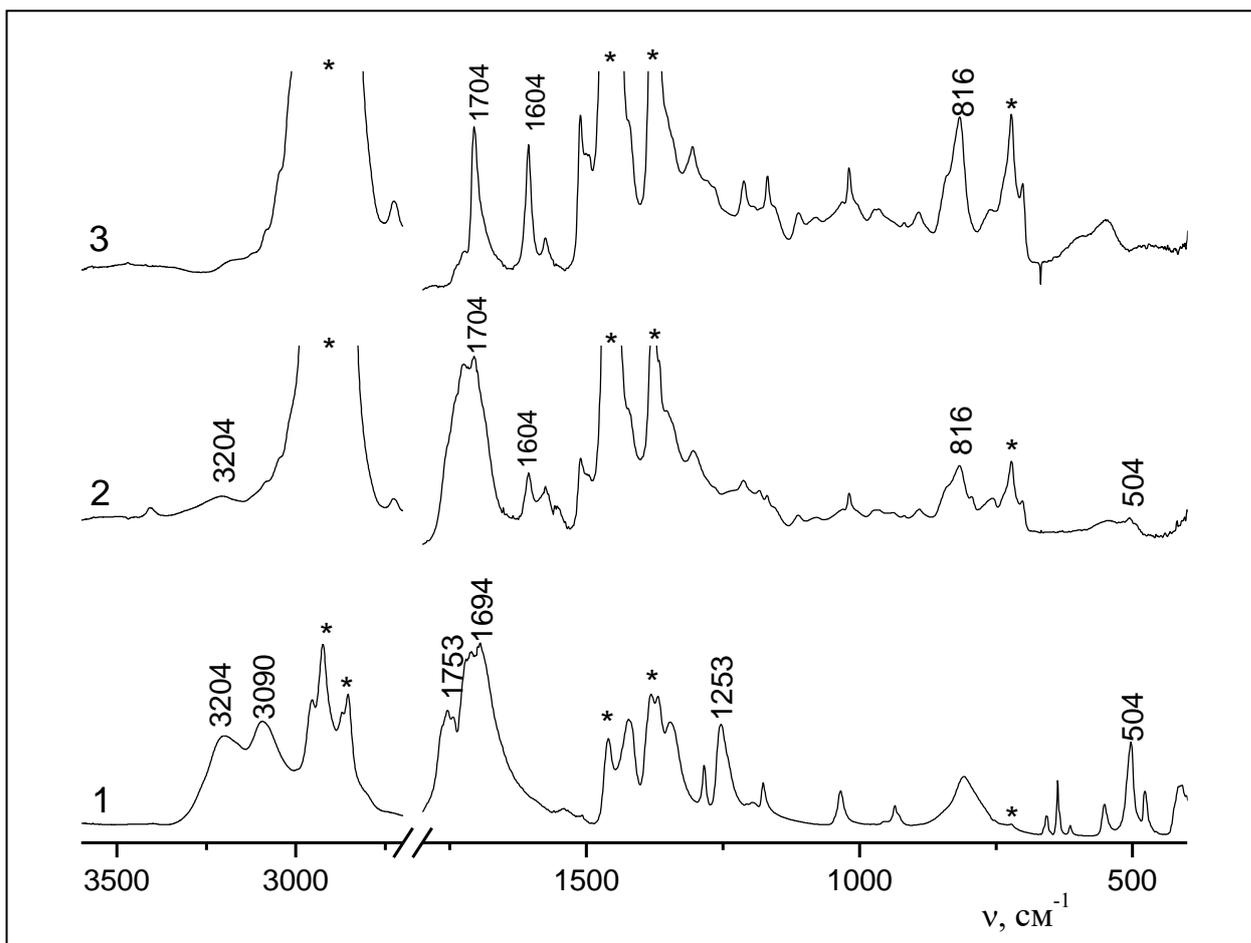


Рисунок 20 – ИК спектры: 1 – барбитуровой кислоты; 2 – барбитуровой кислоты на пористом полимере; 3 – пористый полимер (* – полосы поглощения вазелинового масла)

На модифицированном барбитуровой кислотой инертном носителем (Рисунок 21), аналогично ГТС и пористому полимеру, были обнаружены полосы поглощения, соответствующие барбитуровой кислоте: 636, 1342, 1422, 1694, 1753 и 3090 cm^{-1} . Полосы 504 и 1253 cm^{-1} накладывались на полосы поглощения инертного носителя.

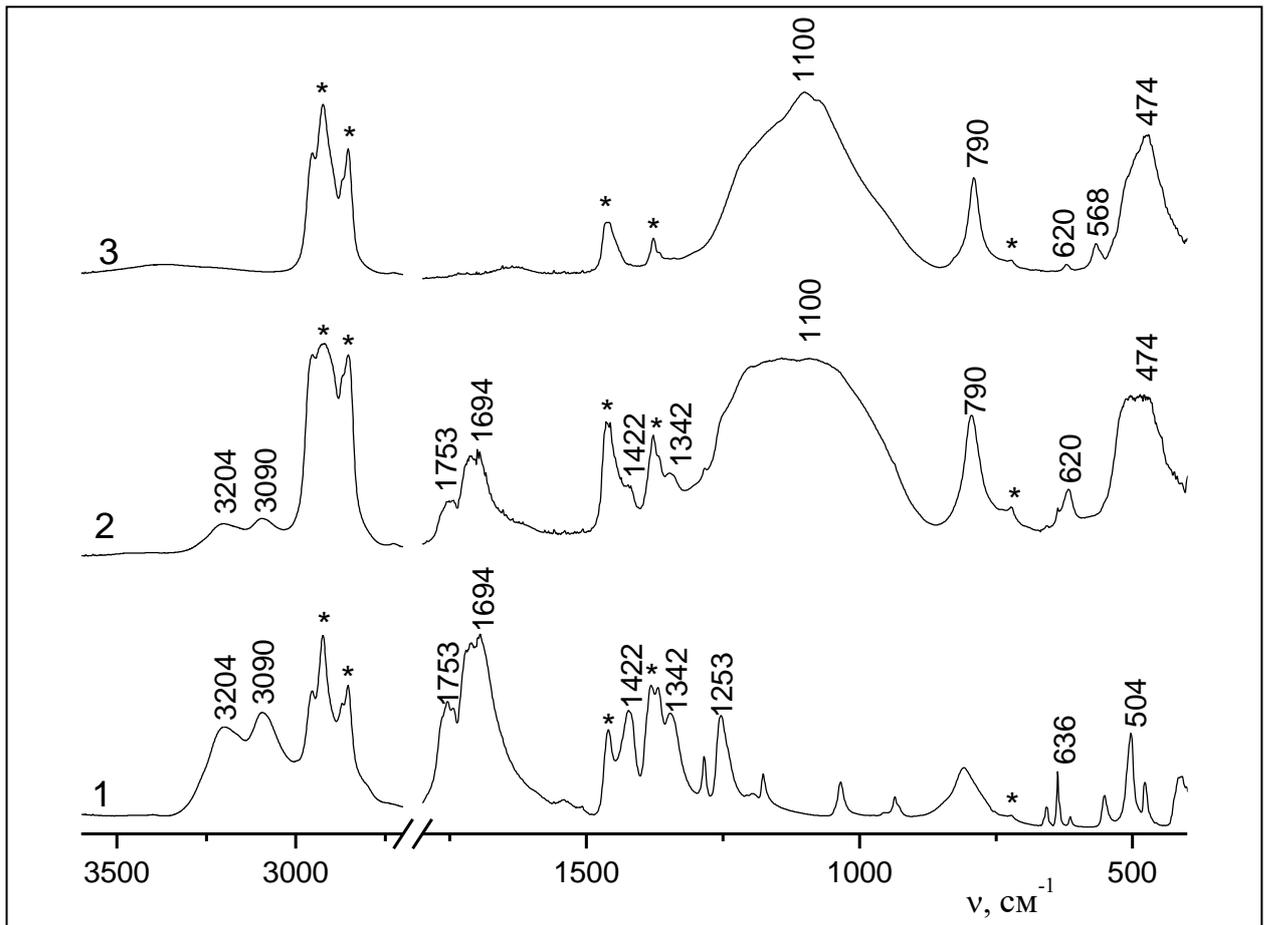


Рисунок 21 – ИК спектры: 1 – барбитуровой кислоты; 2 – барбитуровой кислоты на инертном носителе; 3 – инертный носитель (* – полосы поглощения вазелинового масла)

ИК-спектр меламина имеет полосы поглощения при 465, 814, 1027, 1552, 1652, 3132, 3331, 3420 и 3470 cm^{-1} . Все данные полосы наблюдаются и на модифицированных меламинам пористом полимере и графитированной термической саже (Рисунки 22-23). Полосы 814 и 1027 cm^{-1} , по литературным данным, относятся к валентным колебаниям связи C–N в цикле, 1552 cm^{-1} – растяжение связи C–N в кольце, 1652 cm^{-1} – деформационные колебания NH_2 группы, 3132 – симметричные валентные колебания связей N–H, 3331, 3420 и 3470 cm^{-1} – асимметричные валентные колебания связей N–H [395, 396].

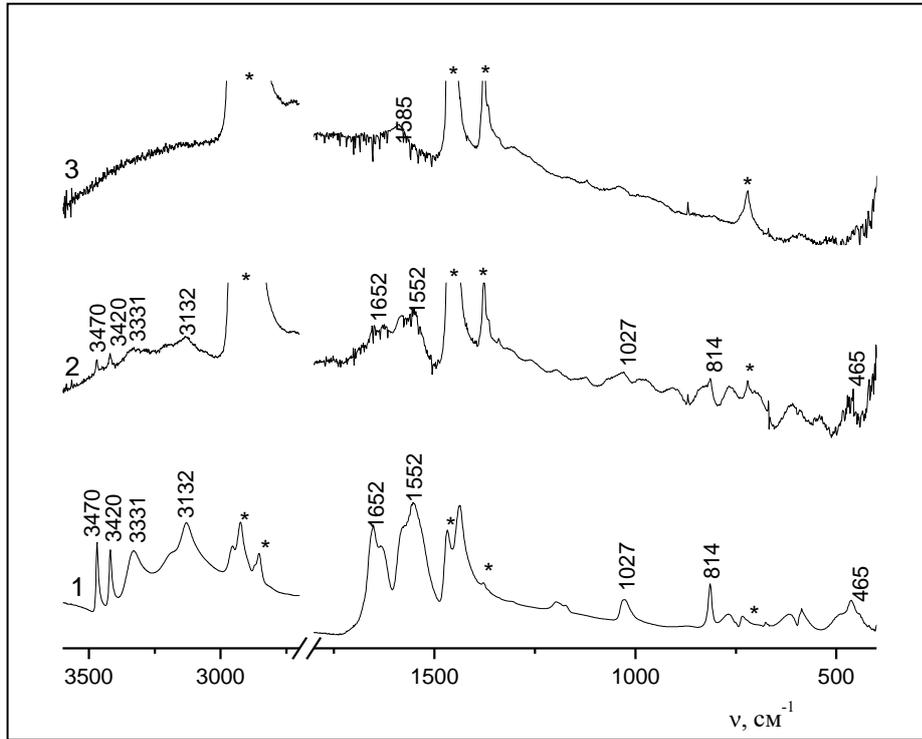


Рисунок 22 – ИК спектры: 1 – меламина; 2 – меламина на ГТС; 3 – ГТС
 (* – полосы поглощения вазелинового масла)

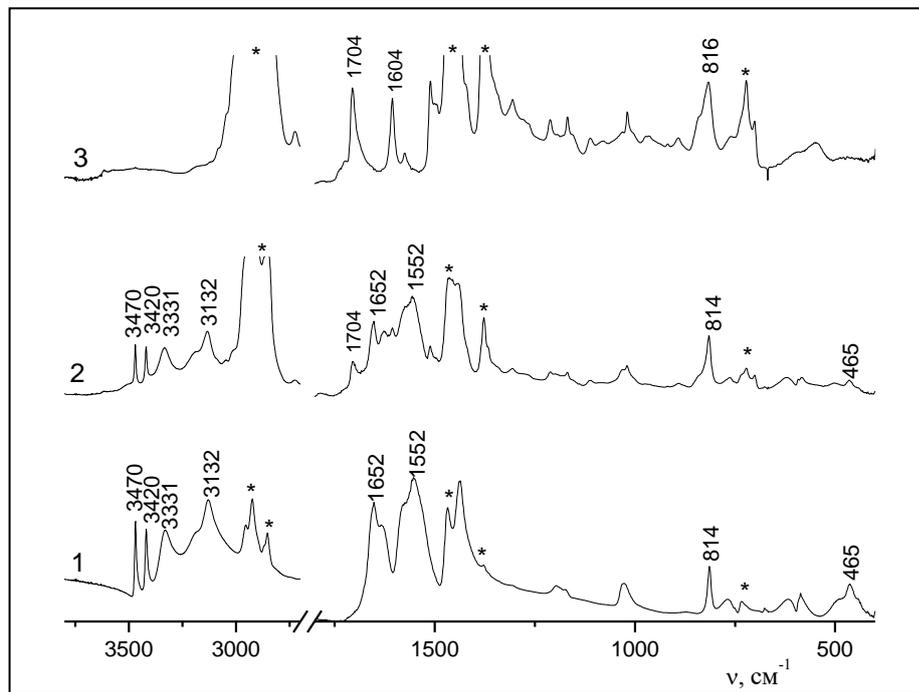


Рисунок 23 – ИК спектры: 1 – меламина; 2 – меламина на пористом полимере;
 3 – пористый полимер (* – полосы поглощения вазелинового масла)

В случае инертного носителя, модифицированного меламинам (Рисунок 24), полосы 465 и 1027 cm^{-1} по всей видимости накладываются на полосы 474 и

1100 см^{-1} инертного носителя. Так как массовая доля меламина на поверхности инертного носителя составляет 10%, то вклад данных полос, скорее всего, незаметен. Полоса 814 см^{-1} наблюдается в виде «плеча» у полосы поглощения 790 см^{-1} инертного носителя, также в силу небольшого содержания модификатора на инертном носителе. Таким образом, ИК-спектры трёх модифицированных меламином образцов показывают присутствие меламина на их поверхности.

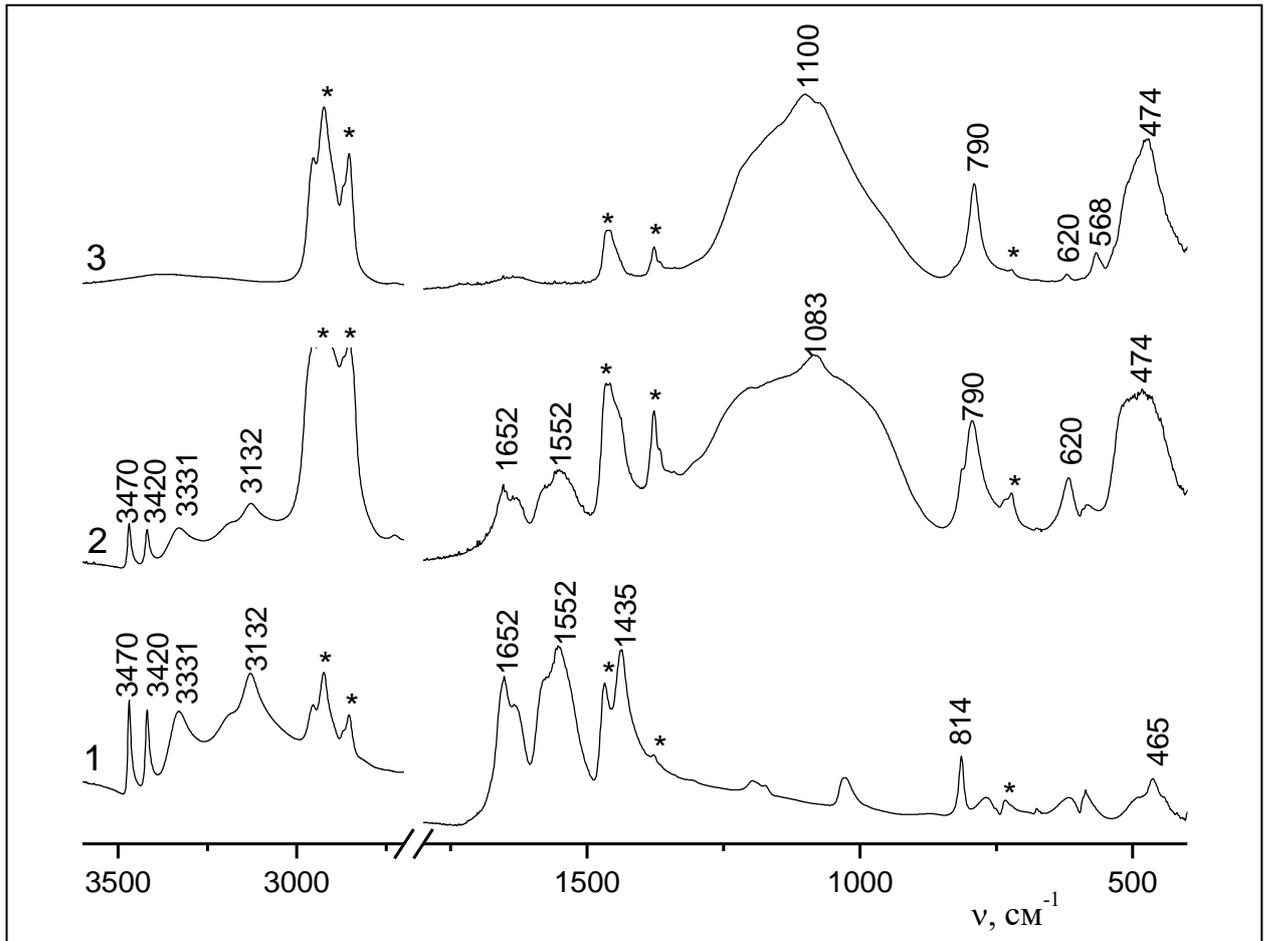


Рисунок 24 – ИК спектры: 1 – меламина; 2 – меламина на инертном носителе; 3 – инертный носитель (* – полосы поглощения вазелинового масла)

Анализ полученных ИК-спектров графитированной термической сажи, пористого полимера на основе стирола и дивинилбензола, а также инертного носителя, модифицированных выбранными гетероциклическими соединениями, показывает, что все модифицированные образцы содержат те же полосы поглощения, что и исходные твёрдые вещества. Наблюдаемое в ряде случаев

отсутствие характерных полос поглощения связано с наложением данных полос на полосы поглощения исходного адсорбента. На основании полученных данных можно сделать вывод, что все модифицированные образцы действительно содержат модификатор, то есть, модифицирование прошло успешно. Отсутствие смещения полос поглощения относительно исходных твёрдых веществ свидетельствует о том, что модификатор на поверхности находится в таком же состоянии, что и исходное твёрдое вещества, и образует такое же количество водородных связей.

3.1.2 Элементный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Для дополнительной проверки качественного состава модифицированных образцов применялся метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Пример EDX-спектра приведён на рисунке 25. Основные элементы, содержащиеся в модифицированных образцах, приведены в таблицах 2-3. EDX обычно применяется для атомов в порядковом номером больше неона, а для атомов меньшего размера результаты могут быть ненадёжны. Однако из таблицы 3 следует, что на модифицированной саже был обнаружен азот в количестве 4-6% от общей массы образца. Так как количество модификатора составляло 10% от массы исходной сажи, то процентное содержание азота на модифицированных БК, меламинам и ЦК образцах должно было составлять 2, 6 и 3%. Результаты, полученные методом EDX, сравнительно близки к теоретическим, с учётом затруднённого получения количественных значения содержания лёгких элементов методом EDX. Для кислорода полученные значения сильно завышены. Однако наличие и азота, и кислорода на модифицированных образцах свидетельствует о присутствии модификатора на поверхности образцов. В случае инертного носителя, по всей видимости, EDX-анализ лёгких элементов был затруднён.

Таблица 2 – элементный состав модифицированных ЦК, БК и меламинам образцов инертного носителя

Содержание элементов, %

Модификатор	O	Na	Al	Si
БК	55	2	1	39
меламин	54	2	1	39
ЦК	55	2	1	39

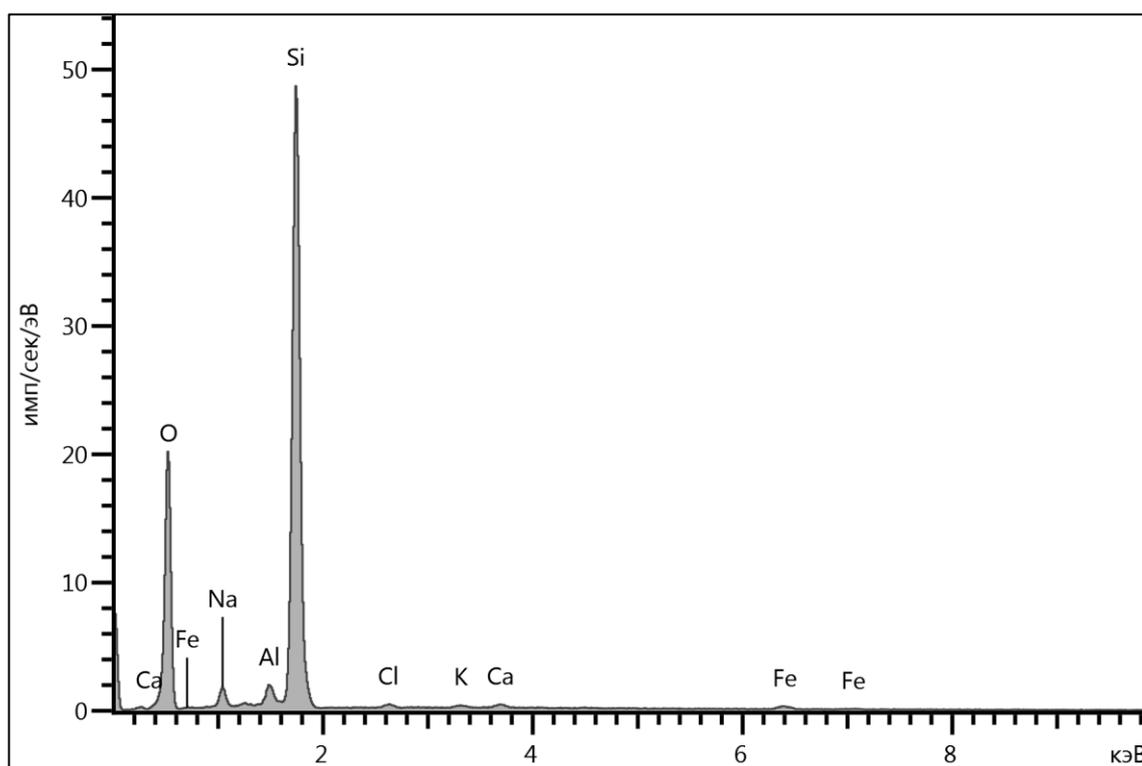


Рисунок 25 – EDX-спектр для инертного носителя, модифицированного ЦК

Таблица 3 – элементный состав модифицированных ЦК, БК и меламинам образцов ГТС

Содержание элементов, %

Модификатор	C	N	O
БК	83	4	13
меламин	80	4	-
ЦК	86	6	8

3.1.3 Контроль равномерности нанесения модификатора методом сканирующей электронной микроскопии

Из полученных изображений видно, что образец исходной сажи состоит из сферических частиц размером от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров. На визуализируемой поверхности, представленной на рисунке 26, чётко прослеживается базисная грань графита, характерная для графитированной сажи. В случае образца, модифицированного 10% циануровой кислотой, на ряде частиц также прослеживается базисная грань графита (Рисунок 27б), в то же время определённое количество других частиц имеет иную морфологию поверхности. При этом даже обзорная картина поверхности (Рисунок 27а) не показывает наличия микрокристаллов. Можно сделать вывод, что при нанесении циануровой кислоты на поверхность сажи не происходит образования микрокристаллов ЦК размером больше 100 нм. Аналогичная картина наблюдается и для сажи, модифицированной меламинам (Рисунок 28), за исключением наличия единичных конгломератов на поверхности частиц с базовой гранью графита. Последняя практически не наблюдается при нанесении 5-фторурацила (Рисунок 29): все частицы имеют изменённую морфологию поверхности, однако при этом также не наблюдается формирование отдельной фазы 5-фторурацила.

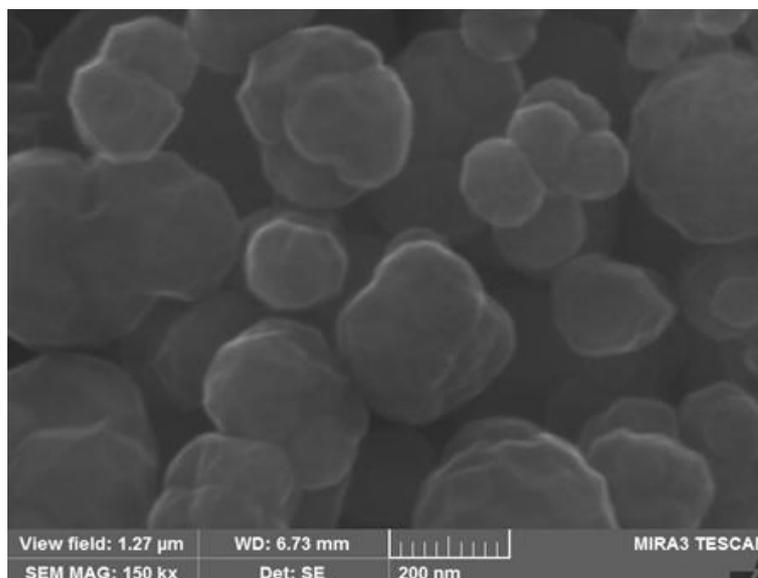


Рисунок 26 – СЭМ-изображения поверхности адсорбента Carbolblack C

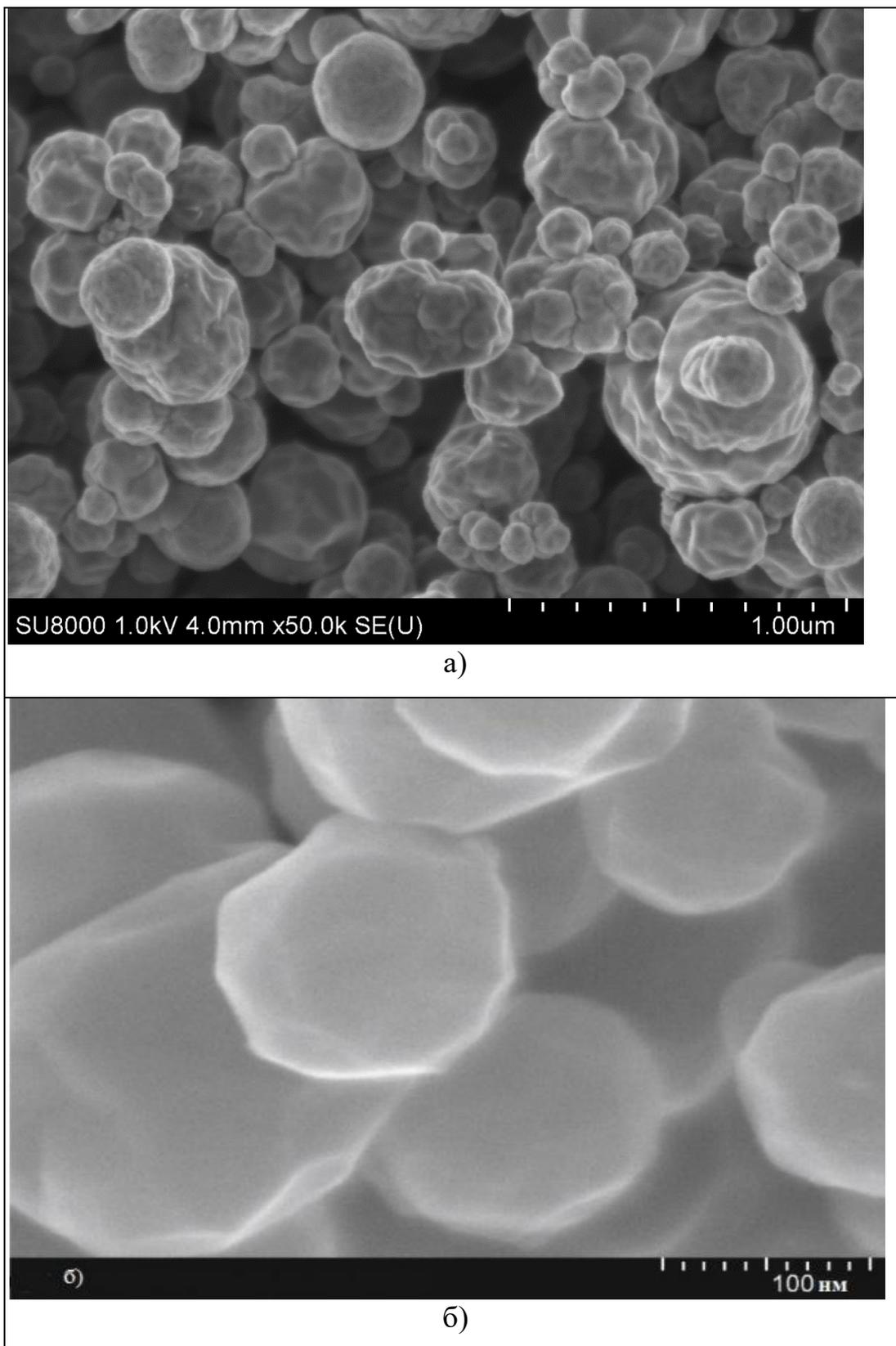


Рисунок 27 – СЭМ-изображения модифицированного 10% циануровой кислоты адсорбента Carboblack C. Разрешение а) 1 мкм; б) 100 нм

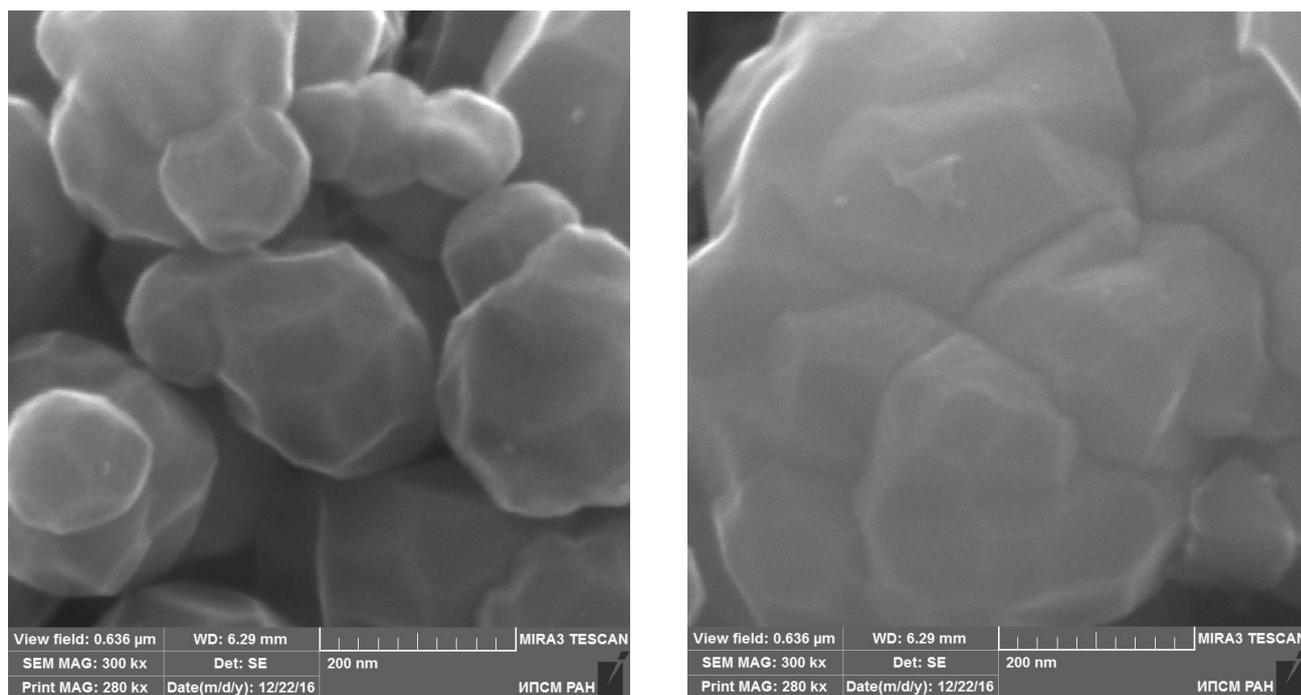


Рисунок 28 – СЭМ-изображения модифицированного 10% меламина адсорбента Carbolack C. Разрешение 200 нм

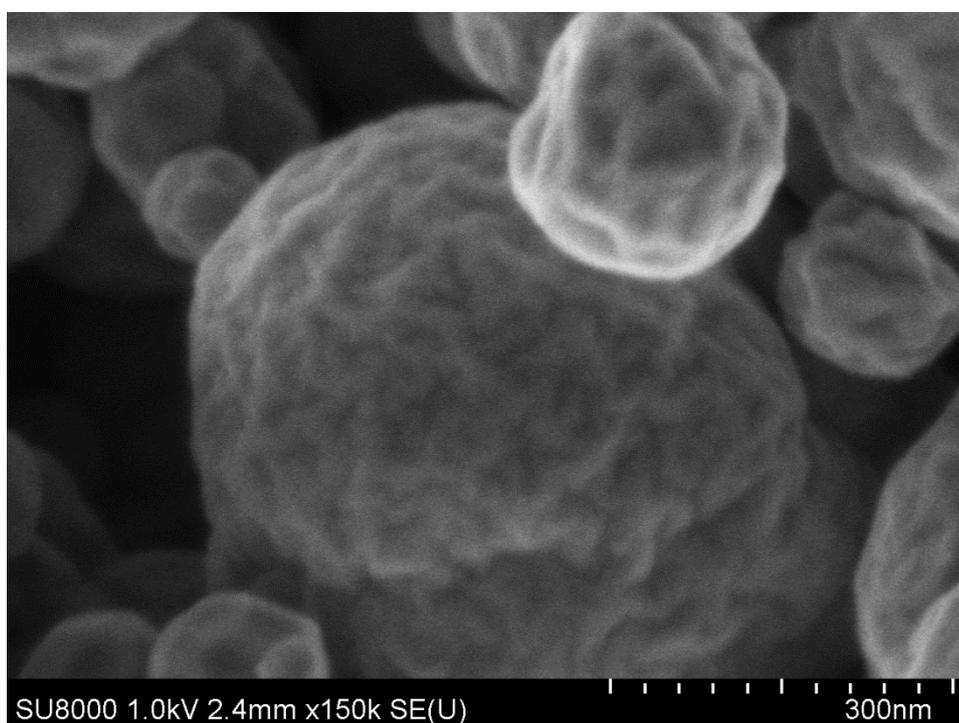


Рисунок 29 – СЭМ-изображения модифицированного 10% 5-фторурацила адсорбента Carbolack C. Разрешение 300 нм

Можно сделать вывод, что условия модифицирования, применяемые в работе, позволили относительно равномерно нанести модификатор на поверхность адсорбента. Особенностью супрамолекулярных самособирающихся структур является их способность покрывать поверхности различных тел ровными слоями [302], в то время как для большинства твёрдых тел характерно формирование различных конгломератов в определённых местах поверхности при отсутствии полного покрытия. Изменение морфологии поверхности частиц сажи в сочетании с данными EDX-анализа говорит о нанесении достаточного количества модификатора, что необходимо при реализации механизма созревания Виедмы. Это позволяет использовать полученные при описанных выше условиях модифицированные супрамолекулярными структурами адсорбенты в газовой хроматографии.

3.1.4 Анализ образцов модифицированных адсорбентов методом порошковой рентгеновской дифракции

На рисунках 30-32 приведены дифрактограммы порошков пористого полимера Dowex V503, модифицированных БК, меламином и ЦК соответственно. В качестве образца сравнения был выбран чистый пористый полимер. Как видно из полученных данных, ни на одном образце кристаллической фазы не наблюдается. Дифрактограммы модифицированных образцов практически идентичны исходному. Как исходный, так и модифицированные образцы являются аморфными материалами.

В то же время, на модифицированной саже заметны пики, не относящиеся к исходному адсорбенту (Рисунки 33-35). Как видно из полученных данных, в случае модифицированной БК сажи наблюдаются дополнительные пики с максимумами при 18, 20, 30 и 31 градусе. Аналогичные пики наблюдаются на кристаллической БК [397]. При этом на модифицированной саже не наблюдается смещения пиков относительно кристаллической БК.

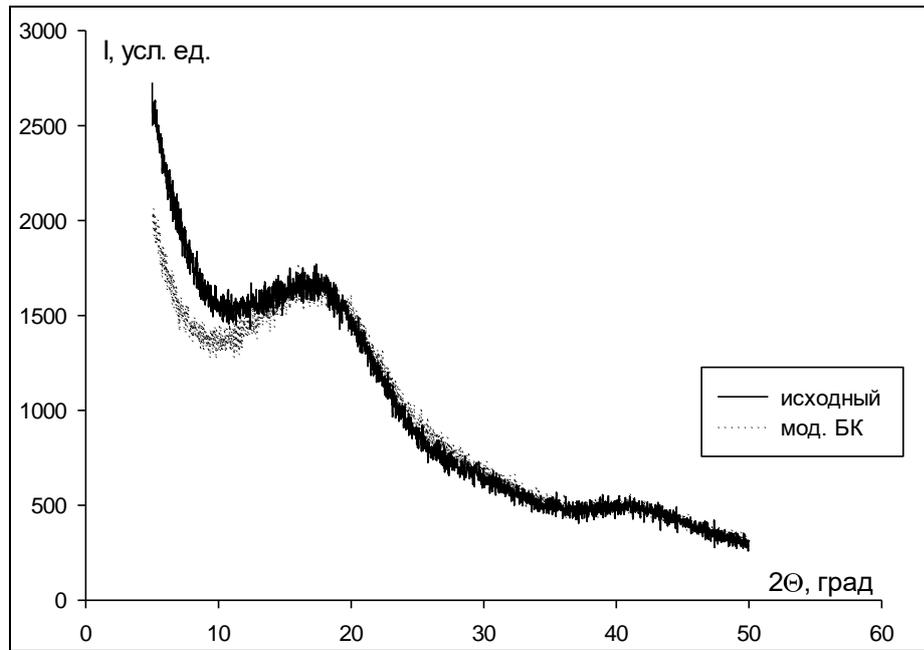


Рисунок 30 – Дифрактограмма модифицированного БК пористого полимера, в сравнении с исходным образцом

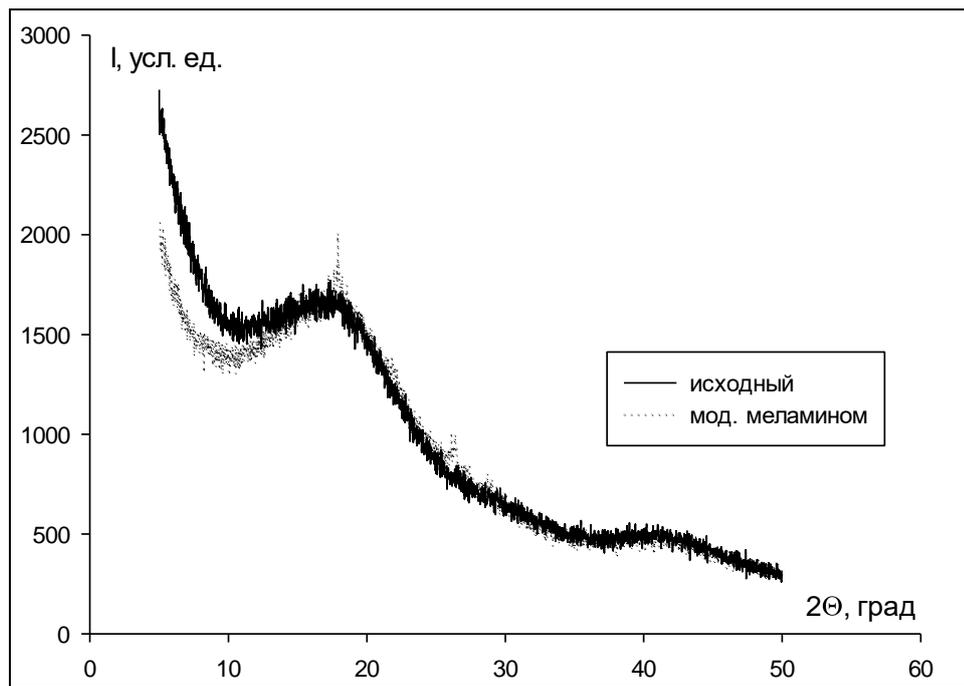


Рисунок 31 – Дифрактограмма модифицированного меламинам пористого полимера, в сравнении с исходным образцом

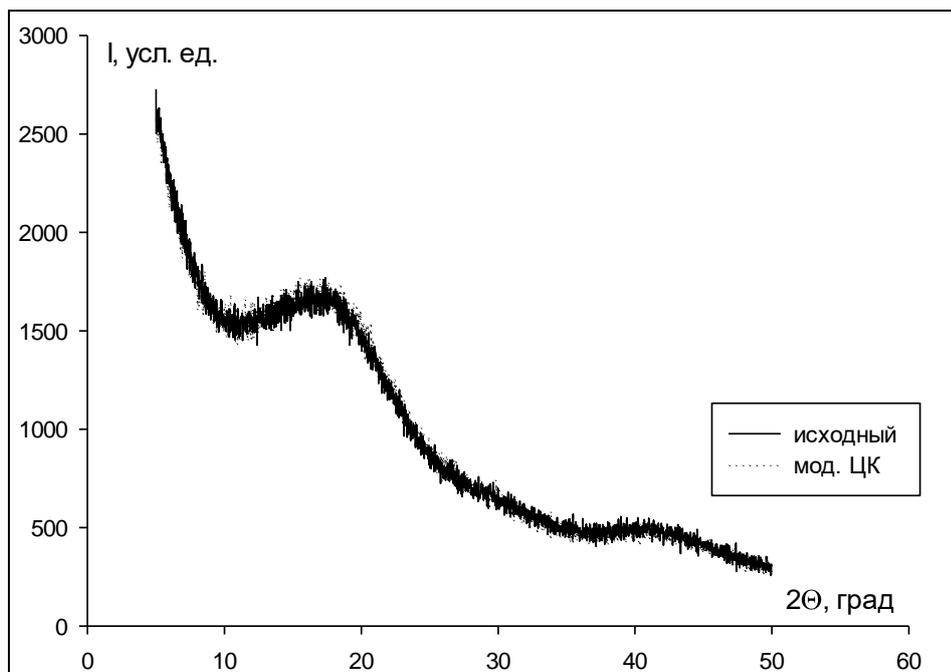


Рисунок 32 – Дифрактограмма модифицированного ЦК пористого полимера, в сравнении с исходным образцом

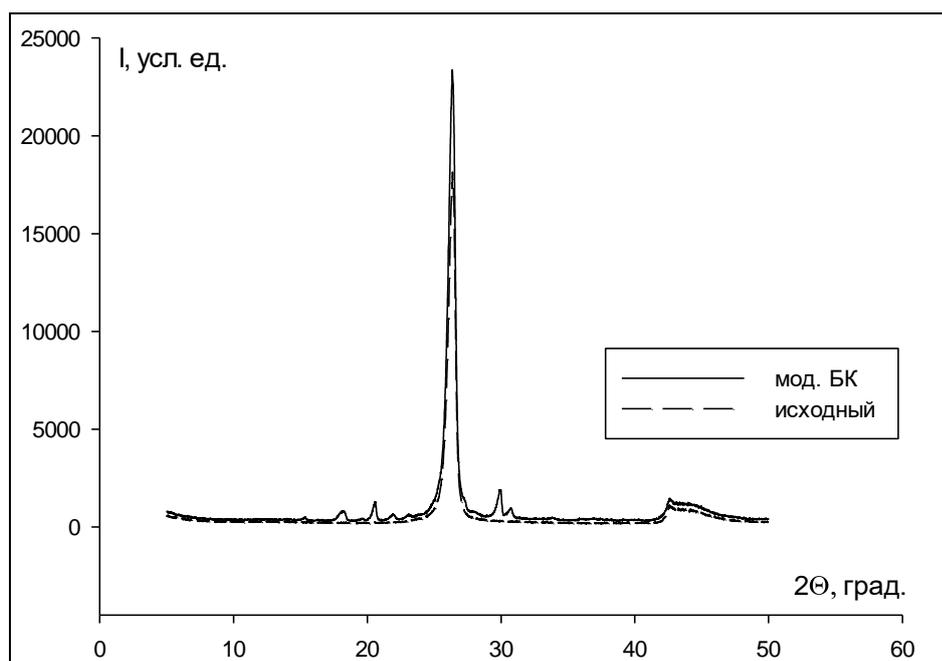


Рисунок 33 – Дифрактограмма модифицированной БК ГТС, в сравнении с исходной сажой

В случае ГТС, модифицированной меламинам (Рисунок 34) наблюдаются схожие закономерности: помимо пиков подложки наблюдаются также и пики кристаллического меламина, при 15, 22, 26, 27, 28 и 30 градусах. При этом пик на

28 градусов на несколько десятых смещён влево относительно пика кристаллического меламина [398].

Аналогичная картина наблюдалась и для ГТС, модифицированной ЦК (Рисунок 35), а также для инертного носителя, модифицированного ЦК (Рисунок 36). Пики при 20, 23 и 30 градусах говорят о присутствии кристаллической циануровой кислоты. В случае модифицированного инертного носителя пик при 23 градусах накладывается на пик носителя. Таким образом, в случае образцов сажи и инертного носителя, модифицированных ЦК, заметно присутствие модификатора, однако невозможно утверждать, находится ли модификатор в виде тонкой плёнки на поверхности или же в виде кристаллической фазы.

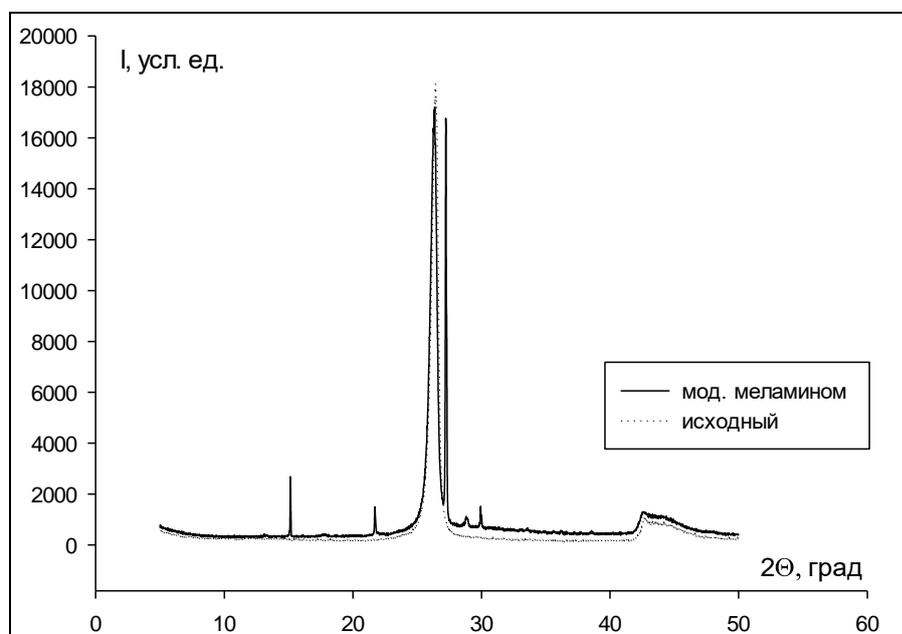


Рисунок 34 – Дифрактограмма модифицированной меламином ГТС, в сравнении с исходной сажей

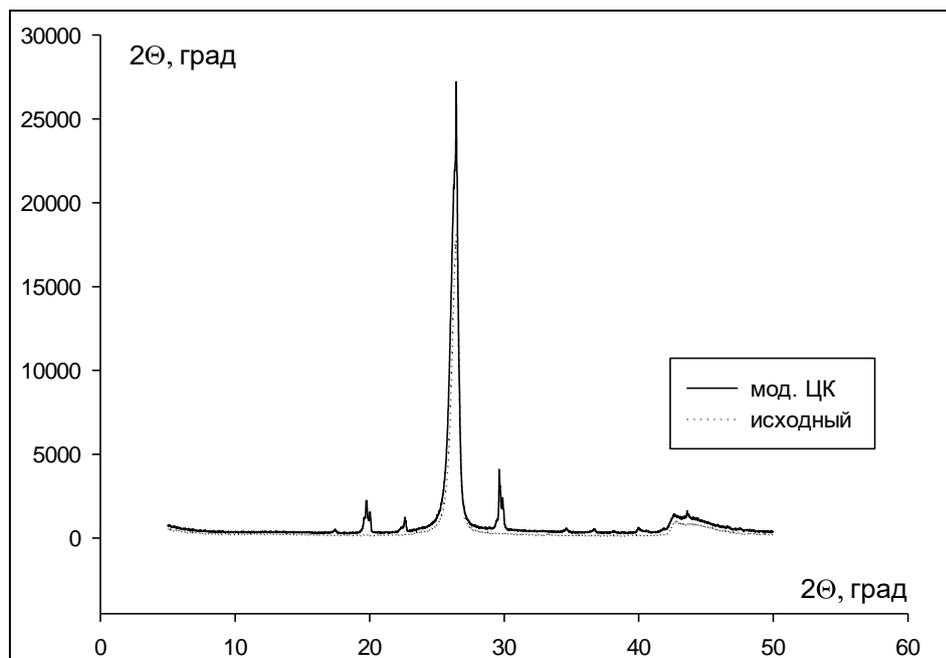


Рисунок 35 – Дифрактограмма модифицированной ЦК ГТС, в сравнении с исходной сажой

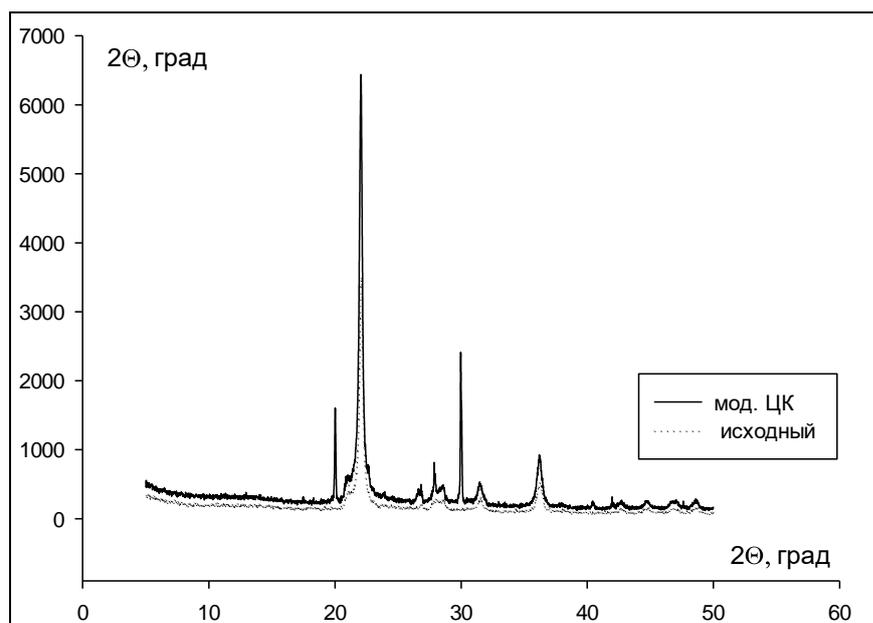


Рисунок 36 – Дифрактограмма модифицированного ЦК инертного носителя, в сравнении с исходным

На инертном носителе, модифицированном БК, наблюдаются слабые сигналы при 18, 20 и 30 градусах (Рисунок 37). Сигнал при 31 градусе накладывается на пик подложки.

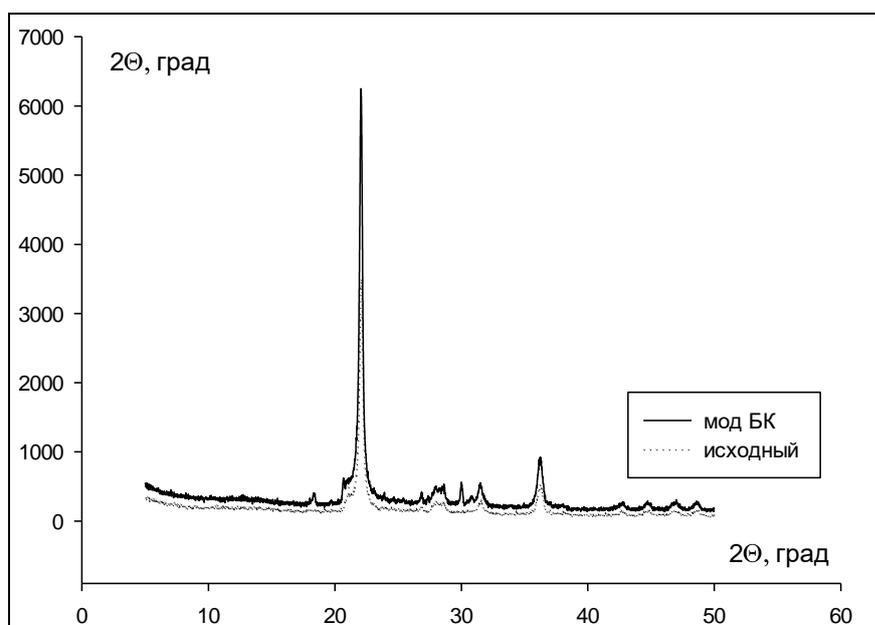


Рисунок 37 – Дифрактограмма модифицированного БК инертного носителя, в сравнении с исходным

Однако для модифицированного меламинам инертного носителя наблюдаются несколько отличные закономерности (Рисунок 38). Так, пик при 30 градусах достаточно интенсивен, в то время как пики при 15 и 22 градусах низкой интенсивности. Пики при 22, 26, 27 и 28 градусах накладываются на пики носителя. При этом возникает новый, не относящийся ни к кристаллической фазе ни к исходному носителю пик при 13 градусах. Вероятно, данный пик может быть отнесён к двумерным слоям меламина на поверхности.

Таким образом, данные порошковой рентгеновской дифракции показывают принципиальное наличие модификаторов, аналогично двум другим вышеописанным методам, однако не позволяют однозначно детектировать присутствие двумерных слоёв модификатора на поверхности модифицированных адсорбентов.

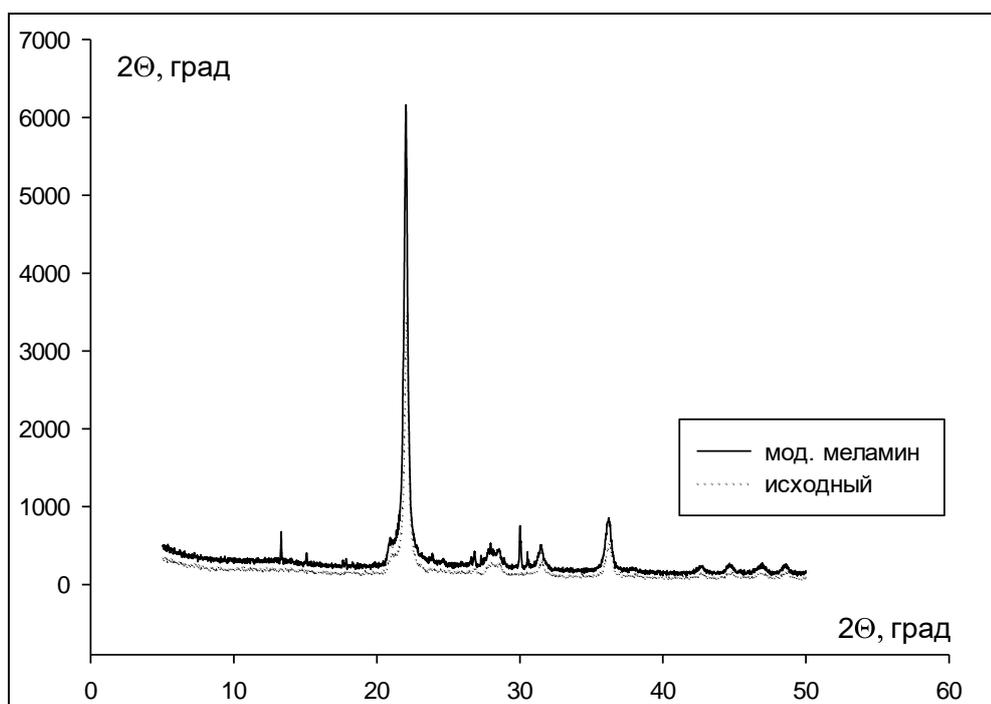


Рисунок 38 – Дифрактограмма модифицированного меламинам инертного носителя, в сравнении с исходным

3.1.5 Характеристики пористости исходных и модифицированных образцов адсорбентов по данным низкотемпературной адсорбции азота

Для изучения влияния модифицирования на характеристики пористой структуры исходных адсорбентов в качестве исходных образцов была взята графитированная термическая сажа и пористый полимер Dowex V503. В качестве модификаторов были выбраны ЦК, меламинам, а также барбитуровая кислота. В таблице 4 приведены характеристики пористой структуры модифицированных ЦК, БК и меламинам пористого полимера Dowex V503, а также графитированной термической сажи Carbolack C, в сравнении с исходными образцами. Здесь и далее S – удельная площадь поверхности, измеренная методом тепловой десорбции азота при 77 К, $\text{м}^2/\text{г}$, $S_{\text{микро}}$ – площадь поверхности микропор, $\text{м}^2/\text{г}$, V_p – объём пор, $\text{см}^3/\text{г}$, $V_{\text{микро}}$ – объём микропор, $\text{см}^3/\text{г}$, R_p – средний радиус пор, Å .

Таблица 4 – Характеристики пористой структуры образцов исходного и модифицированных пористых полимеров Dowex V503 и ГТС по данным низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота

Носитель	Модификатор	S , $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	V_p , $\text{см}^3/\text{г}$	R_p , Å
ГТС	циануровая кислота	9	2	-	0.123	-
	меламин	7	3	-	0.102	-
	барбитуровая кислота	7	2	-	0.081	-
	исходный	10	0	-	0	-
Dowex V503	циануровая кислота	679	204	0.110	0.969	15
	меламин	626	183	0.100	0.942	15
	барбитуровая кислота	586	159	0.088	0.899	15
	исходный	712	201	0.111	0.990	31

Как видно из таблицы, в результате модифицирования ГТС удельная поверхность практически не меняется. Измерение небольших величин удельной поверхности обычно сопряжено с большой ошибкой эксперимента. Удельная поверхность микропор на модифицированной саже близка к нулю. Однако при этом зафиксировано появление у модифицированной ГТС пористого пространства. Наибольший объём пор был обнаружен у образца, модифицированного ЦК. На образце, модифицированном БК, объём порового пространства оказался в 1.5 раза меньше, чем на предыдущем. Это коррелирует с тем фактом, что ЦК образует двумерные сетчатые структуры, а БК – одномерные ленточные. Полости двумерных сетчатых структур дают дополнительный вклад в общий объём пор. В случае сажи с БК появление порового пространства возможно связано с адсорбцией азота в щелях между лентами супрамолекулярной структуры.

В случае ГТС, модифицированной меламином, объём пор больше, чем на ГТС с БК, но меньше, чем на ГТС с ЦК. Такое промежуточное положение может

быть связано со строением супрамолекулярной структуры меламина. Так, при нагревании центральная молекула супрамолекулярной структуры способна десорбироваться с образованием полости размером примерно 5 Å. Объем порового пространства в этом случае будет меньше, чем у циануровой кислоты, но больше, чем у не имеющей полостей барбитуровой кислоты.

Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае модифицирования пористого полимера. Так, в результате модифицирования барбитуровой кислотой объем порового пространства снизился на 0.1 см³/г, в то время как после модифицирования циануровой кислотой снижение составило всего 0.02 см³/г. Поскольку циануровая и барбитуровая кислота практически не различаются по размерам молекулы и молекулярной массе, то различие объема их порового пространства (0.08 см³/г) соответствует объему пор полостей циануровой кислоты. Образец, модифицированный меламинам, занимает промежуточное положение по объему пор, аналогично ГТС.

При этом в результате модифицирования пористого полимера ЦК объем микропор остаётся неизменным. Наиболее сильно объем микропор снижается в случае модифицирования барбитуровой кислотой, меламина, как и в других случаях, занимает промежуточное положение. Можно оценить, что объем микропор в супрамолекулярной структуре циануровой кислоты составляет 0.2 см³/г, в супрамолекулярной структуре меламина – 0.1 см³/г. Идентично объему микропор меняется и удельная поверхность микропор модифицированных пористых полимеров: в случае ЦК остаётся неизменной, а наиболее сильное снижение наблюдается в случае БК.

Таким образом, анализ характеристик пористой структуры модифицированных супрамолекулярными структурами гетероциклических соединений адсорбентов показывает дополнительное увеличение порового пространства в случае модификаторов, которые должны давать сетчатые, т.е. пористые супраструктуры. Это возможно только в случае, если данные структуры действительно образуются на поверхности модифицированных адсорбентов.

3.2 Селективность модифицированных адсорбентов по отношению к метиленовой группе

3.2.1 Влияние модифицирования на способность поверхности к дисперсионным взаимодействиям

Селективность по отношению к членам одного гомологического ряда зависит от способности поверхности к дисперсионным взаимодействиям. Последняя может быть оценена через анализ значений удельных удерживаемых объёмов, термодинамических функций адсорбции, а также путём расчёта величины дисперсионного компонента.

В таблицах 5-8 приведены значения удельных удерживаемых объёмов на серии модифицированных супрамолекулярными структурами адсорбентов. Как видно из полученных данных, на всех образцах удерживаемые объёмы возрастают с увеличением числа атомов в гомологическом ряду. Это явление характерно как для алканов, так и для спиртов. Возрастание удерживаний в гомологическом ряду свидетельствует о физическом характере адсорбции. Из таблицы 5 заметно, что удерживаемые объёмы убывают с увеличением количества наносимого модификатора. Это связано с блокированием адсорбционных центров, обеспечивающих дисперсионные взаимодействия, т.е. заполнением пор наименьшего размера супрамолекулярной структурой.

Исключение составляет меламина. Для него, по всей видимости, увеличение количества наносимого модификатора до 10% приводит к полислойной адсорбции. Верхние слои слабее связаны с поверхностью адсорбента, следовательно, центральная молекула супраструктуры способна к отщеплению. В результате этого, по данным СТМ [302], образуется полость размером 5 Å. Это приводит к дополнительному удерживанию.

Таблица 5 – Значения удельных удерживаемых объёмов при 200 °С на модифицированном полимере Dowex L-285

Удельные удерживаемые объёмы, мл/г

	Урацил		6-Метилурацил			5-Фторурацил			Исходный
	5%	10%	1%	5%	10%	1%	5%	10%	
<i>n</i> -Гексан	147	159	218	192	122	232	170	112	161
<i>n</i> -Гептан	337	432	574	498	270	558	415	347	427
<i>n</i> -Октан	848	962	1385	1225	775	1575	986	887	994
Изооктан	502	588	886	723	469	874	661	525	588
Циклогексан	178	181	241	211	141	246	178	89	184
Бензол	140	170	211	190	219	186	172	90	181
Толуол	361	425	586	494	452	625	449	275	369
Этанол	28	44	37	93	25	45	41	30	26
<i>n</i> -Пропанол	80	95	107	96	105	110	89	68	79
<i>n</i> -Бутанол	225	230	282	124	347	323	232	188	195
<i>изо</i> -Пропанол	58	76	79	70	88	95	70	49	60
<i>изо</i> -Бутанол	174	191	203	176	214	242	190	158	171
Этилацетат	135	160	192	171	219	222	157	134	162
Пиридин	384	508				569	454	275	340

Продолжение таблицы 5

	ГМУ			Меламин		ЦК	БК
	1%	5%	10%	1%	10%	3%	3%
<i>n</i> -Гексан	138	152	27	132	140	224	181
<i>n</i> -Гептан	429	415	108	327	485	604	452
<i>n</i> -Октан	1050	884	279	818	898	1487	1228
Изооктан	615	461	129	498	567	974	647
Циклогексан	-	188	53	144	161	258	183
Бензол	158	178	97	123	140	265	171
Толуол	409	493	238	318	412	651	466
Этанол	24	28	20	23	27	59	22
<i>n</i> -Пропанол	68	90	100	71	85	134	76
<i>n</i> -Бутанол	208	253	284	176	261	339	230
<i>изо</i> -Пропанол	46	-	40	40	59	101	57
<i>изо</i> -Бутанол	162	253	192	148	199	290	157
Этилацетат	-	175	100	102	119	223	165
Пиридин	-	494	-	343	349	733	734

Таблица 6 – Значения удельных удерживаемых объёмов при 200 °С на модифицированном полимере Полисорб-1

Удельные удерживаемые объёмы, мл/г

	Урацил	6-Метилурацил	ГМУ	ЦК	Тимин	PTCDA	ЦК-меламин	Меламин-урацил	Урацил-ЦК
	10%	10%	10%	10%	1%	1%	1%	1%	1%
<i>n</i> -Гексан	19	17	16	48	8	11	14	10	13
<i>n</i> -Гептан	29	29	27	91	19	28	35	19	26
<i>n</i> -Октан	48	43	42	153	34	54	74	70	75
Изооктан	24	31	27	90	23	-	-	35	42
Циклогексан	19	26	27	57	12	19	20	16	19
Бензол	21	28	38	87	16	21	23	33	33
Толуол	36	49	65	95	33	46	53	77	75
Этанол	7	11	16	26	-	3	3	3	3
<i>n</i> -Пропанол	12	17	27	43	5	9	10	12	9
<i>n</i> -Бутанол	23	26	49	54	14	18	35	31	23
<i>изо</i> -пропанол	22	13	16	31	2	5	8	4	4
<i>изо</i> -Бутанол	26	22	34	54	8	13	25	16	13
Этилацетат	25	-	27	51	7	-	-	14	13
Пиридин	43	-	61	170	33	45	96	116	77

Таблица 7 – Значения удельных удерживаемых объёмов при 200 °С на модифицированных полярных полимерах

Удельные удерживаемые объёмы, мл/г

	Serabeads SP-207			Dowex SD-2	Porapak R	Porapak N
	1% ГМУ	1% Меламин	10% Меламин	10% ГМУ	10% ГМУ	10% ГМУ
<i>n</i> -Гексан	20	132	140	217	22	10
<i>n</i> -Гептан	49	327	485	513	46	27
<i>n</i> -Октан	106	818	898	845	85	60
Изооктан	63	498	567	548	61	42
Циклогексан	28	144	161	237	32	16
Бензол	28	123	140	212	34	21
Толуол	63	318	412	567	70	49
Этанол	7	23	27	75	8	-
<i>n</i> -Пропанол	18	71	85	176	20	12
<i>n</i> -Бутанол	44	176	261	335	45	34
<i>изо</i> -Пропанол	12	40	59	129	14	9
<i>изо</i> -Бутанол	28	148	199	384	38	27
Этилацетат	20	102	119	192	26	16
Пиридин	82	343	349	504	77	60

Таблица 8 – Значения удельных удерживаемых объёмов, мл/г, на модифицированных неорганических адсорбентах.

Температура колонки: на образцах ГТС – 40 °С; на образце КСК – 100 °С; на образце МСМ-41 – 170 °С

Удельные удерживаемые объёмы, мл/г

	ГТС		КСК	Метилированный МСМ-41		
	ГМУ			Меламин		
	0.17%	1%	1%	17%	34%	51%
<i>n</i> -Гексан	0.9	15	-	37	11	14
<i>n</i> -Гептан	1.3	44	-	50	22	23
<i>n</i> -Октан	2.5	-	-	73	31	33
Изооктан	1.2	43	-	-	-	-
Бензол	0.9	6	1.7	49	18	22
Толуол	1.6	35	6.7	70	25	36
Этанол	1.0	1.3	20	74	33	-
<i>n</i> -Пропанол	2.5	8.5	51	122	36	-
<i>n</i> -Бутанол	3.9	31	118	112	43	-
<i>изо</i> -Пропанол	1.2	-	38	94	31	-
<i>изо</i> -Бутанол	2.8	19	74	169	40	-
Этилацетат	1.0	8	54	87	50	67

Из данных таблицы 5 видно, что в результате нанесения 1% 6-метилурацила, 5-фторурацила и ГМУ происходит рост удельных удерживаемых объёмов алканов по сравнению с исходным образцом. Это связано с дополнительным вкладом в энергию дисперсионных взаимодействий между поверхностью адсорбента и адсорбатами адсорбции последних в полостях супрамолекулярной структуры. Данное явление полностью нивелирует падение дисперсионных взаимодействий за счёт покрытия пор адсорбента супрамолекулярной сеткой. Для образца, модифицированного 1% меламина, V_g^T меньше, чем на исходном сорбенте. Это связано с отсутствием полостей в исходной супрамолекулярной сетке меламина. В случае циануровой кислоты, имеющей стабильные полости, наблюдается нанесение 3% модификатора на Dowex L-285 также вызвало рост удерживаний. Таким образом, можно сделать вывод, что повышение значений удельных удерживаемых объёмов связано с дополнительным вкладом полостей в адсорбцию органических молекул.

Для 5-фторурацила характерно снижение удерживаемых объёмов полярных адсорбатов при увеличении количества наносимого модификатора. Это связано с тем, что в кристалле 5-фторурацила его надмолекулярная структура имеет полости с 4 атомами фтора внутри. Для атомов фтора нехарактерны специфические межмолекулярные взаимодействия. При адсорбции в полости атомы фтора экранируют полярную часть полости от взаимодействия с молекулами адсорбата, в результате чего полость 5-фторурацила проявляет себя как неполярная, и рост числа доступных для адсорбции полостей ослабляет специфические межмолекулярные взаимодействия. На образцах Dowex L-285, модифицированных 5-гидрокси-6-метилурацилом, меламином и ЦК, удерживаемые объёмы полярных соединений в целом растут по сравнению с исходным полимером, особенно при высоких количествах наносимого модификатора, что связано с наличием полярных полостей в супрамолекулярной структуре.

Из таблиц 5 и 6 видно, что как на модифицированном Dowex L-285, так и на модифицированном Полисорбе-1 изоктан имеет V_g^T меньше, чем октан, а

изопропанол и изобутанол имеют удерживания меньше, чем пропанол и бутанол соответственно. Такой же эффект характерен и для исходных пористых полимеров, и свидетельствует о преобладании неспецифических взаимодействий адсорбат-адсорбент [42]. Заметно, что для образцов на основе Полисорба-1 V_g^T намного меньше, чем на образцах на основе Dowex L-285. Это обусловлено большей удельной поверхностью последнего. Из всех образцов на основе Полисорба-1 наибольшие значения удельных удерживаемых объёмов наблюдаются на образце, модифицированном ЦК. Вероятно, это связано с большим количеством стабильных полостей супрамолекулярной структуры циануровой кислоты достаточно большого размера, расположенных перпендикулярно поверхности адсорбента. Последнее должно увеличивать доступность полостей для адсорбции. Таким образом, вклад адсорбции в полостях супрамолекулярных структур в дисперсионные взаимодействия между поверхностью адсорбента и молекулами адсорбата наблюдается и в случае использования макропористого адсорбента в качестве исходного.

Влияние полостей супрамолекулярной структуры более наглядно заметно в случае нанесения ГМУ на образец ГТС (Таблица 8). У использованного образца удельная поверхность составляла порядка $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Для всех адсорбатов на образце, полученном нанесением на непористый носитель 1 слоя ГМУ (0.17%), удельные удерживаемые объёмы более чем на порядок ниже, чем для образца с 1% ГМУ. Это может быть связано с накладыванием слоёв ГМУ друг на друга «полостью на полость», поскольку слои формируются на однородной поверхности. Получаемые поры по типу «колодцев» обеспечивают дополнительный вклад в удерживание.

4.1.2. Термодинамические характеристики адсорбции. Размерный эффект

Для расчёта термодинамических характеристик адсорбции использовалась зависимость $\lg V_g^T$ от обратной температуры. Пример такой зависимости приведён на рисунке 39. Во всех случаях зависимости имели линейную форму. Линейность

зависимости $\lg V_g^T$ от $1/T$ позволила рассчитать мольные изменения внутренней энергии и энтропии адсорбции.

В таблице 9 приведены термодинамические функции сорбции органических молекул на образцах, модифицированных урацилом, и исходном полимере L-285. Как видно из таблицы, мольные изменения внутренней энергии и энтропии при адсорбции алканов растут в гомологическом ряду. В то же время для образца с 5% урацила наблюдается эффект нарушения аналогичной зависимости в гомологическом ряду спиртов. Это может быть объяснено наличием большого числа активных центров, способных к образованию водородной связи. В случае нанесения 10% модификатора, вероятно, способность слоя урацила к образованию водородных связей будет снижена за счёт ассоциации молекул урацила. В то же время в случае модифицированного урацилом полимера полисорб-1 наблюдается нарушение аддитивности даже в гомологическом ряду алканов: пентан имеет $-\Delta U$ и $-\Delta S$ больше, чем гексан (Таблица 10) [399]. Энергия и энтропия адсорбции других членов гомологического ряда алканов линейно растёт с увеличением количества атомов углерода.

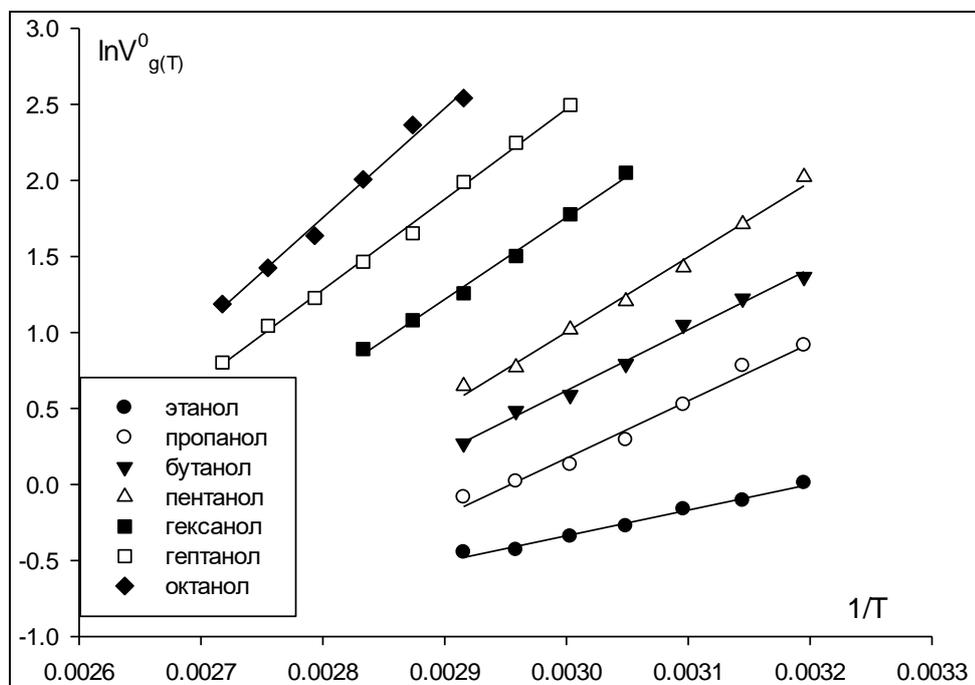


Рисунок 39 – Зависимость логарифма удельного удерживаемого объёма от обратной температуры для n-спиртов на ГТС, модифицированной монослоем 5-гидрокси-6-метилурацила [400]

Таблица 9 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на модифицированных урацилом образцах адсорбента Dowex L-285

Адсорбат	$-\Delta U$		$-\Delta S$		r	
	5%	10%	5%	10%	5%	10%
Этанол	58	45	93	64	0.9982	0.9923
<i>n</i> -Пропанол	48	77	66	124	0.9904	0.9996
<i>n</i> -Бутанол	34	91	28	148	0.9987	0.9963
<i>изо</i> -Пропанол	53	65	79	102	0.9920	0.9988
<i>изо</i> -Бутанол	35	88	29	142	0.9985	0.9988
Этилацетат	58	79	82	126	0.9920	0.9985
Пиридин	57	98	72	155	0.9999	0.9984
<i>n</i> -Пентан	-	43	-	54	-	0.9913
<i>n</i> -Гексан	50	77	65	120	0.9911	0.9958
<i>n</i> -Гептан	62	86	82	129	0.9984	0.9972
<i>n</i> -Октан	72	92	95	136	0.9987	0.9917
Изооктан	56	83	67	122	0.9962	0.9940
Циклогексан	36	72	33	109	0.9809	0.9985
Бензол	51	76	68	117	0.9951	0.9977
Толуол	61	89	80	138	0.9947	0.9944

Данное явление было названо «размерный эффект». Его суть состоит в нарушении аддитивности мольных изменений внутренней энергии и энтропии адсорбции для пары молекул одного гомологического ряда, различающихся на одну метильную группу, один из которых имеет размер несколько меньше размера полости, а другой – несколько больше. В случае урацила, размер полости на основе литературных данных (без учёта вандерваальсовых радиусов) составляет около 7 Å. Эта величина заметно больше критического радиуса

алканов (4.9 Å). Таким образом, как у пентана, так и у гексана сохраняется возможность адсорбции в полости супрамолекулярной структуры урацила. Однако возможно, что адсорбция в полости может быть термодинамически менее выгодным процессом, нежели адсорбция на поверхности. Из данных таблицы 10 заметно, что если $-ΔU$ пентана и гексана различаются в 1.67 раз, то $-ΔS$ различается в 2.23 раза. Таким образом, пентан удерживается слабее гексана за счёт энтропийного фактора. Такое возможно только в том случае, если пентан адсорбируется с потерей большего числа степеней свободы, нежели гексан. Это происходит, если пентан адсорбируется внутри полости, в то время как гексан – на её поверхности. По данным квантовохимических расчётов, длина молекулы пентана составляет 5.8 Å, что меньше размера полости урацила. Двойной вандерваальсов делает несовместимым размещение всей молекулы пентана параллельно одной оси полости урацила, однако вследствие конформационной гибкости молекула пентана может адсорбироваться вдоль двух стенок полости. Об этом косвенно свидетельствует и заметное увеличение $-ΔS$ адсорбции пентана относительно гексана. Таким образом, пентан способен адсорбироваться в полости урацила, при этом, каждый из пяти атомов пентана контактирует со стенками полости урацила, что увеличивает теплоту адсорбции. Это приводит к тому, что выигрыш в энергии превалирует над уменьшением энтропии, и в результате для пентана адсорбция в полости является более термодинамически выгодной, чем на поверхности супраструктуры. В то же время, длина молекулы гексана 7.2 Å, и, следовательно, размер молекулы не позволяет адсорбироваться в полости.

Вся совокупность вышеописанных факторов приводит к тому, что напрямую связанный с энергией Гельмгольца адсорбции удельный удерживаемый объём для пентана меньше чем для гексана, а для $-ΔU$ и $-ΔS$ – наоборот. Данное явление напрямую связано с размером полости в супрамолекулярной структуре. Размерный эффект был обнаружен не только в случае адсорбции алканов на адсорбенте на основе урацила. Такое же явление наблюдалось и для производных урацила, в частности, 6-метилурацила (Таблица 11). Как видно из полученных

данных, в гомологическом ряду *n*-алканов $-\Delta U$ гексана превышает $-\Delta U$ гептана и октана, а $-\Delta U$ гептана меньше, чем у октана [401]. Полученные результаты коррелируют с литературными данными о наличии полостей в кристалле 6-метилурацила размером 9 Å [294].

Таблица 10 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на модифицированном 10% урацила образце адсорбента Полисорб-1

Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
Этанол	70	131	0.9982	Толуол	77	133	0.9939
<i>n</i> -Пропанол	65	117	0.9981	Пентан	55	98	0.9898
<i>n</i> -Бутанол	54	89	0.9964	Гексан	33	44	0.9927
<i>n</i> -Пентанол	79	135	0.9981	Гептан	42	60	0.9943
<i>изо</i> -Пропанол	31	41	0.9914	Октан	58	91	0.9958
<i>изо</i> -Бутанол	50	82	0.9989	Нонан	70	111	0.9927
<i>изо</i> -Пентанол	77	133	0.9967	Декан	76	120	0.9973
<i>трет</i> -Бутанол	49	72	0.9961	Ундекан	87	132	0.9982
Бензиловый спирт	50	75	0.9943	Додекан	93	152	0.9831
Этилацетат	50	79	0.9958	Адамантан	55	68	0.9991
Пиридин	74	126	0.9923	Циклогексан	71	124	0.9955
Бензол	70	122	0.9986	Циклогексанон	53	72	0.9998

Для полярных молекул наблюдаются схожие закономерности. В ряду нормальных и *изо*-спиртов $-\Delta U$ возрастает, за исключением *изо*-пентанола, для которого $-\Delta U$ значительно (25 кДж/моль) меньше, чем для *изо*-бутанола. Среди аренов бензол также имеет большую теплоту адсорбции, чем толуол.

Можно предположить, что молекулы гексана, бензола и спиртов до C_4 включительно свободно адсорбируются в полости, в то время как для высших их

гомологов характерна адсорбция вне полости. Это подтверждается относительным увеличением энтропии при адсорбции последних по сравнению с первыми, аналогично процессам, протекающим на полисорбе-1, модифицированном урацилом. Для гомологического ряда спиртов размерный эффект наблюдается на один атом углерода раньше, чем в случае алканов и аренов. Вероятно, это связано с наличием у спиртов гидроксильной группы.

Таблица 11 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на модифицированном 10% 6-метилурацила образце адсорбента Dowex L-285

Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
<i>n</i> -Гексан	89	149	0.9980	<i>изо</i> -Бутанол	59	79
<i>n</i> -Гептан	53	66	0.9931	<i>изо</i> -Пентанол	34	17
Изооктан	34	20	0.9996	Этилацетат	41	43
<i>n</i> -Октан	64	80	0.9898	Бутилацетат	61	71
Циклогексан	63	92	0.9832	Пиридин	59	75
Этанол	57	94	0.9981	Бензол	63	91
<i>n</i> -Пропанол	65	100	0.9999	Толуол	55	58
<i>изо</i> -Пропанол	44	57	0.9810	Хлороформ	46	56
<i>n</i> -Бутанол	61	85	0.9959	Четырёххлористый углерод	33	25

Данные по термодинамическим характеристикам адсорбции органических молекул на образцах Dowex L-285, модифицированного 5-фторурацилом, приведены в таблице 12 [402]. Как видно, при нанесении 1% 5-фторурацила в гомологическом ряду алканов наблюдаются размерные эффекты. Так, пентан имеет $-\Delta U$ и $-\Delta S$ соответственно на 48 кДж/моль и 136 Дж/моль·К больше, нежели гексан. Это также коррелирует с литературными данными о наличии в

структуре 5-фторурацила полости размером 7-8 Å [295]. Для спиртов не наблюдается инверсии зависимости энергии адсорбции от количества атомов углерода, что свидетельствует о взаимодействии с поверхностью преимущественно за счёт углеводородного радикала. Исключение – высокие $-\Delta U$ и $-\Delta S$ адсорбции этанола на модифицированном 1% 5-фторурацила сорбенте. Видимо это связано с наличием не образовавших ассоциаты молекул модификатора на поверхности при небольшом количестве нанесённого фторурацила, которые способны к сильным донорно-акцепторным взаимодействиям.

Заметна существенная зависимость $-\Delta U$ и $-\Delta S$ адсорбции от количества наносимого 5-фторурацила. Для большинства молекул тест-сорбатов с повышением количества модификатора $-\Delta U$ и $-\Delta S$ адсорбции растут. Видимо, адсорбированные молекулы в полости супрамолекулярной структуры находятся в более упорядоченном состоянии, нежели на поверхности сорбента, и их адсорбция в полости сопровождается большим выделением теплоты. Однако, для ряда сорбатов $-\Delta U$ и $-\Delta S$ с увеличением количества наносимого модификатора могут расти немонотонно. Это связано с образованием второго и последующих слоёв 5-фторурацила, при котором полости накладываются друг на друга произвольным образом, что может приводить к дополнительным размерным эффектам. Следует обратить внимание на необычно высокие значения $-\Delta U$ и $-\Delta S$ циклических молекул на модифицированном 10% 5-фторурацила образце. Вероятно, 6-тичленные циклы могут проходить в полости по принципу «ключ-замок», что приводит к повышению $-\Delta U$ и $-\Delta S$ адсорбции. Важно отметить, что на данном образце гексан будет адсорбироваться с большей энергией, чем гептан, что, вероятно, связано с описанным выше влиянием последующих слоёв модификатора.

Таблица 12 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на модифицированных 5-фторурацилом образцах адсорбента Dowex L-285

Адсорбат	$-\Delta U$			$-\Delta S$			r		
	1%	5%	10%	1%	5%	10%	1%	5%	10%
<i>n</i> -Пентан	98	-	98	197	-	177	0.9942	-	0.9993
<i>n</i> -Гексан	50	57	73	61	79	114	0.9980	0.9760	0.9989
<i>n</i> -Гептан	64	78	69	82	115	97	0.9986	0.9927	0.9969
Изооктан	59	67	75	73	87	108	0.9990	0.9769	0.9958
<i>n</i> -Октан	68	84	81	83	119	116	0.9897	0.9958	0.9887
Циклогексан	61	60	102	92	84	178	0.9945	0.9713	0.9921
Бензол	70	55	94	103	74	87	0.9938	0.9958	0.9921
Толуол	60	65	90	74	87	142	0.9925	0.9909	0.9897
Этанол	80	59	65	175	94	109	0.9860	0.9612	0.9888
<i>n</i> -Пропанол	50	62	80	66	93	134	0.9866	0.9695	0.9922
<i>n</i> -Бутанол	60	76	87	79	115	141	0.9914	0.9859	0.9913
<i>Изо</i> -пропанол	55	55	73	79	81	107	0.9933	0.9799	0.9889
<i>Изо</i> -бутанол	70	71	77	102	106	120	0.9989	0.9756	0.9932
Этилацетат	53	60	102	68	84	173	0.9983	0.9740	0.9931
Пиридин	87	89	106	132	137	178	0.9990	0.9766	0.9947

Размерные эффекты наблюдаются не только для супраструктур производных урацила, но также и в случае других гетероциклических соединений. Так, при рассмотрении термодинамических функций адсорбции на модифицированном циануровой кислотой полимере Dowex L-285 (Таблица 13) заметно, что для *n*-октана значение $-\Delta U$ меньше, чем для *n*-гептана. При этом $-\Delta S$ при адсорбции *n*-гептана более чем на 40 Дж/моль·К выше, чем для *n*-октана [403]. Это говорит о значительной разнице в степени упорядоченности молекул

гептана и октана на поверхности модифицированного адсорбента. Аналогично урацилам, в случае адсорбции на поверхности ЦК по всей видимости молекулы *n*-гептана и меньших по размеру молекул алканов могут адсорбироваться в полости ЦК, что существенно повышает упорядоченность адсорбции и приводит к снижению энтропии; для молекулы *n*-октана адсорбция только в полости ЦК уже не является термодинамически выгодной. На модифицированном ЦК полисорбе-1 значения $-\Delta S$ меняются аналогично предыдущему сорбенту. Однако энергия адсорбции октана будет выше, чем у гептана. Из таблицы 13 заметно, что в случае образца на основе Dowex L-285 $-\Delta U$ и $-\Delta S$ для аренов ниже, чем для алканов с тем же числом атомов углерода. Данное явление свидетельствует о стерических затруднениях при адсорбции аренов в полостях ЦК. Вероятно, пространственное строение полости ЦК затрудняет адсорбцию в ней бензольного кольца.

Для полисорба-1 термодинамические функции адсорбции гексана, бензола и толуола близки между собой. Можно предположить, что метильная группа толуола не принимает участие во взаимодействии с поверхностью. Вероятно, бензольное кольцо упорядоченно адсорбируется в полости циануровой кислоты, что обуславливает близость $-\Delta U$ и $-\Delta S$ бензола и гексана, при этом метильная группа толуола расположена над поверхностью.

Наличие размерного эффекта на паре гомологов на 1 атом углерода «выше», чем для супраструктуры 6-метилурацила, и на 2 атома углерода «выше», чем для супрамолекулярных ансамблей урацила и 5-фторурацила позволяет предположить, что полость циануровой кислоты должна быть больше 9 Å. Так как размер полости хорошо коррелирует с размерами молекул, можно выдвинуть предположение о размере полости супрамолекулярной структуры циануровой кислоты в районе 10-11 Å. Это коррелирует с имеющимися в литературе данными сканирующей туннельной микроскопии и DFT-расчётов, свидетельствующими о наличии в супраструктуре ЦК полости размером 10-11.5 Å [301, 302].

Таблица 13 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на модифицированных ЦК образцах адсорбентов

Адсорбат	Dowex L-285 модифицированный 3% ЦК			Полисорб-1 модифицированный 10% ЦК		
	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
Этанол	39	50	0.997	14	4	0.999
<i>n</i> -Пропанол	54	74	0.991	19	13	0.999
<i>n</i> -Бутанол	74	107	0.996	34	31	0.997
Этилацетат	59	80	0.993	68	112	0.998
<i>n</i> -Гексан	58	77	0.991	35	44	0.996
<i>n</i> -Гептан	69	93	0.999	47	66	0.999
<i>n</i> -Октан	63	52	0.999	60	46	0.995
Бензол	43	45	0.995	37	46	0.996
Толуол	54	60	0.997	38	43	0.998

В случае супрамолекулярных структур, модифицированных меламинам, наблюдаются явления, аналогичные таковым на сетчатых супрамолекулярных структурах. Так, на модифицированном 1 и 10% меламина Dowex L-285 (Таблица 14) $-\Delta U$ адсорбции изооктана будет больше, чем для октана, причём на образце с 1% модификатора разница составляет 8 кДж/моль, а с 10% – 12 кДж/моль. Аналогично меняется и $-\Delta S$. На исходном сорбенте наблюдается обратная картина. Наблюдаемые явления могут быть объяснены стереоселективной адсорбцией изооктана в полости меламина. Размеры молекулы изооктана составляют $4.4 \times 4.9 \times 4.9$ Å. Вероятно, это позволяет молекуле изооктана адсорбироваться в полости меламина по принципу «ключ-замок», что приводит к повышению энергии адсорбции. При этом удерживание изооктана будет ниже, чем у октана, за счёт большего уменьшения энтропии при адсорбции изооктана.

Таблица 14 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на модифицированных меламином пористых полимерных сорбентах

Матрица Количество модификатора	Dowex L-285						SepabeadsSP-207					
	1% ($S_{уд}=50 \text{ м}^2/\text{г}$)			10% ($S_{уд}=54 \text{ м}^2/\text{г}$)			1% ($S_{уд}=155 \text{ м}^2/\text{г}$)			10% ($S_{уд}=141 \text{ м}^2/\text{г}$)		
Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
Гексан	63	96	0.9912	74	116	0.9962	51	84	0,9956	94	200	0,9989
Гептан	66	86	0.9921	78	126	0.9956	57	90	0,9976	102	202	0,9969
Октан	71	102	0.9923	77	106	0.9968	64	98	0,9976	105	183	0,9887
Изооктан	79	116	0.9948	89	136	0.9968	67	110	0,9963	122	258	0,9958
Циклогексан	65	97	0.9943	64	92	0.9982	46	71	0,9934	96	183	0,9921
Бензол	62	90	0.9898	74	113	0.9925	39	53	0,9961	85	158	0,9911
Толуол	71	102	0.9909	67	94	0.9926	57	85	0,9935	103	192	0,9897
Этанол	63	91	0.9976	81	144	0.9995	91	182	0,9912	92	182	0,9867
Пропанол	67	108	0.9932	60	91	0.9972	70	127	0,9934	82	150	0,9976
Изопропанол	54	114	0.9976	59	92	0.9945	94	184	0,9912	89	198	0,9889
Бутанол	78	121	0.9934	55	78	0.9934	64	106	0,9918	86	133	0,9879
Изобутанол	63	91	0.9921	69	100	0.9937	69	116	0,9878	96	183	0,9932
Этилацетат	86	143	0.9912	76	130	0.9972	48	69	0,9957	120	183	0,9931
Пиридин	67	98	0.9861	67	94	0.9956	57	79	0,9879	99	167	0,9947

Важной особенностью надмолекулярной структуры меламина является то, что она не является классической сетчатой структурой. Большинство исследований, осуществлённых методом сканирующей туннельной микроскопии, говорят о том, что супрамолекулярная структура меламина является сплошной. Однако центральная молекула звена супраструктуры меламина связана с остальными только слабыми вандерваальсовыми взаимодействиями, поэтому при высокой температуре возможно её отщепление. Поэтому для установления возможности отщепления центральной молекулы меламина из его супрамолекулярной структуры хроматографическая колонка подвергалась прогреву при 100 и 200 °С. К концу колонки прикреплялась газовая линия, с помощью которой осуществлялось барботирование проходящего через колонку газа через виалу с деионизированной водой. Далее методом ВЭЖХ на хроматографе Waters Breeze с УФ-детектором содержимое виал проверялось на содержание меламина. Применялась колонка Pursuit XRs 5 C18. В качестве подвижной фазы использовался элюент состава ацетонитрил: вода=10:90, скорость потока 1 мл/мин. Все анализы проводили при 230 нм.

Было обнаружено, что в виале соответствующей прогреву колонки при 100 °С меламина отсутствует, в то время как при анализе содержимого второй виалы было обнаружено присутствие меламина в концентрации 0.67 ± 0.08 мкг/мл. Таким образом, описанные выше термодинамические эффекты обусловлены образованием в супраструктуре меламина полости размером 5 Å.

Для модифицированных 10% меламина наблюдается нарушение аддитивности величины, пропорциональной энтропии адсорбции в гомологическом ряду алканов. Так, энергии адсорбции гептана и октана будут равны друг другу, в то время как энтропия гептана при адсорбции уменьшается на 20 Дж/моль·К больше, чем для октана. Вероятно, при нанесении такого количества модификаторов на поверхности сорбента образуются нескольких слоёв супрамолекулярной структуры, причём полости этих слоёв не обязательно накладываются по типу «колодца», а могут перекрываться частично. В результате на сорбентах с существенным количеством модификатора, вероятно, образуются

3D-щели из частично перекрывающихся полостей супрамолекулярных структур, в которых происходит сорбция алканов.

На образце ГТС, модифицированной аденином, наблюдался размерный эффект для пары *n*-гексан – *n*-гептан [404] (Таблица 15). Начиная с *n*-гептана наблюдается линейный рост теплоты адсорбции с коэффициентом корреляции 0.9971. При этом инкремент метиленовой группы в $-\Delta U$ составляет 5.2 ± 0.4 кДж/моль. Анализ приведённых в работе [405] СТМ-изображений супрамолекулярной структуры аденина показывает наличие пустот между молекулами аденина размером около 6-8 Å. В то же время, данные работы [406] показывают наличие полости размером 6 на 9.5 Å. Таким образом, размерный эффект при адсорбции *n*-алканов на модифицированной аденином саже проявляется для той же пары *n*-алканов, что и в случае 6-метилурацила и ГМУ. Вероятно, это связано с близким размером полостей их структур.

Таблица 15 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной мольным изменениям энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции на модифицированной 0.95% аденина ГТС

Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
<i>n</i> -Гексан	37	99	0.9992	бензол	47	128	0.9982
<i>n</i> -Гептан	32	73	0.9972	толуол	43	104	0.9980
<i>n</i> -Октан	38	82	0.9990	<i>изо</i> -пропанол	37	88	0.9992
<i>n</i> -Нонан	42	82	0.9993	<i>n</i> -бутанол	46	75	0.9991
<i>n</i> -Декан	48	94	0.9891	<i>изо</i> -бутанол	48	126	0.9973
Циклогексан	38	104	0.9933	<i>n</i> -пентанол	49	117	0.9782
1,2-Дихлорпропан	40	106	0.9731	<i>изо</i> -пентанол	52	126	0.9870
2-Хлорбутан	56	145	0.9951	пентанол-2	51	126	0.9992
2-Хлорпентан	41	91	0.9990	<i>n</i> -гептанол	45	90	0.9962
2-Бромпентан	37	91	0.9992	пиридин	45	111	0.9803

Размерный эффект наблюдается не только для *n*-алканов, но и для других классов органических веществ. Так, $-\Delta U$ и $-\Delta S$ для толуола и 2-хлорпентана меньше, чем для бензола и 2-хлорбутана соответственно. Для *n*-спиртов также наблюдается размерный эффект. Явление размерного эффекта также отразилось на положении точек на графике энтальпийно-энтропийной компенсации (Рисунок 40). На нём чёрным выделены соединения, имеющие размер молекулы меньше размера «провала» термодинамических характеристик адсорбции; белым – с размерами больше «провала». Как видно из графика, точки соединений, находящихся в гомологическом ряду до наступления размерного эффекта, в основном смещены к оси энтальпии; в это же время точки веществ, находящихся в гомологическом ряду после наступления размерного эффекта, смещены к оси энтропии. Таким образом, график компенсационного эффекта подтверждает, что адсорбция в полости супраструктуры аденина происходит преимущественно за счёт выигрыша в теплоте адсорбции, в то время как адсорбция молекул большего размера вне полости обусловлена действием энтропийного фактора.

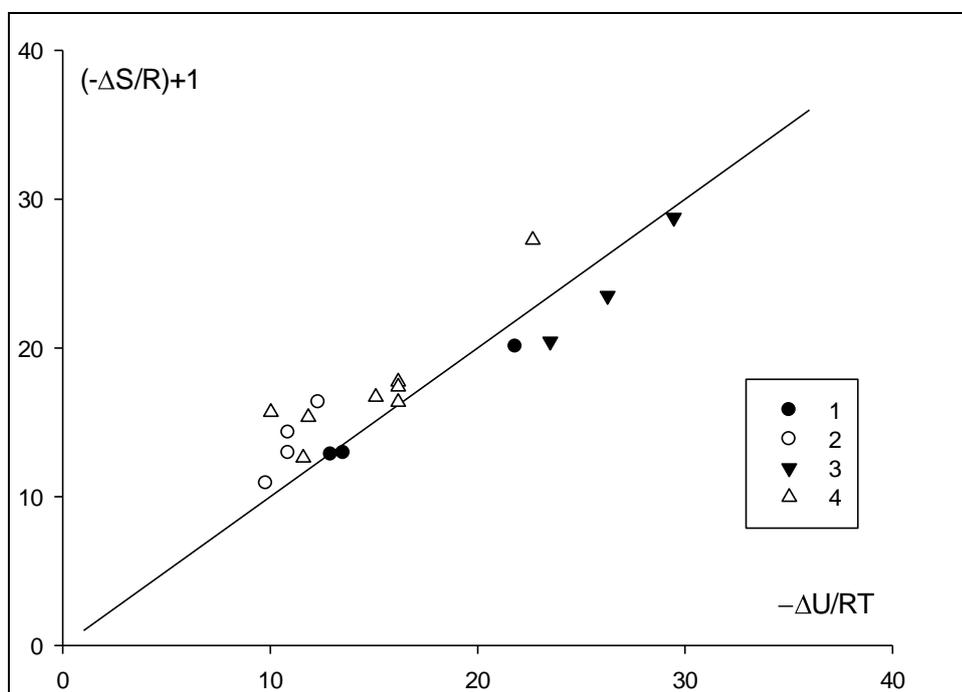


Рисунок 40 – Соотношение между энтальпийным и энтропийным вкладами в адсорбцию органических молекул: 1 – *n*-алканы до размерного эффекта; 2 – *n*-алканы после размерного эффекта; 3 – спирты до размерного эффекта; спирты после размерного эффекта

Также заметно, что на модифицированной аденином саже теплоты адсорбции *n*-гексана и циклогексана равны. При этом его адсорбция сопровождается большим уменьшением энтропии, чем в случае *n*-гексана. Это обуславливает снижение удерживания циклогексана относительно *n*-гексана. Адсорбция бензола сопровождается большим выделением теплоты, чем *n*-гексана и циклогексана, что вероятно связано с полярностью поверхности модифицированной аденином сажи. Аналогичная закономерность наблюдается для пары *n*-гептан–толуол.

Для образующих только 1D-структуры или сплошные 2D-структуры гетероциклических соединений, размерные эффекты обнаружены не были. Так, на образующей 1D-супрамолекулярные структуры барбитуровой кислоте $-ΔU$ и $-ΔS$ как алканов, так и спиртов растут в гомологическом ряду (Таблица 16). Аналогичный эффект наблюдается и для образующей сплошные 2D-супрамолекулярные структуры смеси меламина и ЦК в соотношении 1:1 (Таблица 17, Рисунок 41). Заметно, что в гомологическом ряду алканов теплота адсорбции линейно возрастает, что свидетельствует об отсутствии размерных эффектов. Некоторое снижение $-ΔS$ при переходе от гептана к октану вероятно связано с наличием небольшого количества островных структур однокомпонентного супрамолекулярного ансамбля циануровой кислоты.

Для спиртов линейное увеличение теплоты адсорбции наблюдается только, начиная с пентанола, в то время как в ряду метанол–бутанол теплота адсорбции меняется незначительно. Это свидетельствует о том, что спирты $C_1 - C_4$ взаимодействуют с поверхностью только гидроксильной группой, а углеводородный радикал не вносит заметный вклад в адсорбцию. Такие взаимодействия становятся возможны лишь в случае способности поверхности к существенным донорно-акцепторным взаимодействиям. Для спиртов C_5-C_8 взаимодействие с поверхностью адсорбента осуществляется как за счёт гидроксильной группы, так и за счёт углеводородного радикала.

Таблица 16 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на модифицированном барбитуровой кислотой адсорбенте Dowex L-285

Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
<i>n</i> -Гексан	58	80	0.9950	<i>n</i> -Пропанол	65	102	0.9967
<i>n</i> -Гептан	64	84	0.9962	<i>n</i> -Бутанол	67	97	0.9951
<i>n</i> -Октан	74	98	0.9993	Изопропанол	61	96	0.9980
Изооктан	67	87	0.9983	Изобутанол	63	91	0.9968
Циклогексан	57	76	0.9964	Этилацетат	57	77	0.9862
Бензол	53	70	0.9933	Бутилацетат	78	106	0.9988
Толуол	65	85	0.9976	Пиридин	44	39	0.9872
Этанол	43	63	0.9999				

Таблица 17 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на модифицированном меламинам и ЦК, (в соотношении 1:1) Полисорбе-1 в общем количестве 1% [407]

Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
<i>n</i> -Гексан	46	83	0.9993	<i>n</i> -Пропанол	65	125	0.9987
<i>n</i> -Гептан	54	92	0.9979	Изопропанол	60	117	0.9960
<i>n</i> -Октан	57	85	0.9980	<i>n</i> -Бутанол	61	108	0.9950
<i>n</i> -Нонан	63	105	0.9980	Изобутанол	58	103	0.9990
<i>n</i> -Декан	72	116	0.9990	<i>n</i> -Пентанол	59	98	0.9980
Циклогексан	53	95	0.9989	Изопентанол	60	101	0.9989
Бензол	52	91	0.9970	<i>n</i> -Гексанол	66	108	0.9980
Толуол	55	92	0.9870	<i>n</i> -Гептанол	80	134	0.9970
Метанол	61	131	0.9940	<i>n</i> -Октанол	86	142	0.9960
Этанол	67	145	0.9960	Пиридин	56	90	0.9979

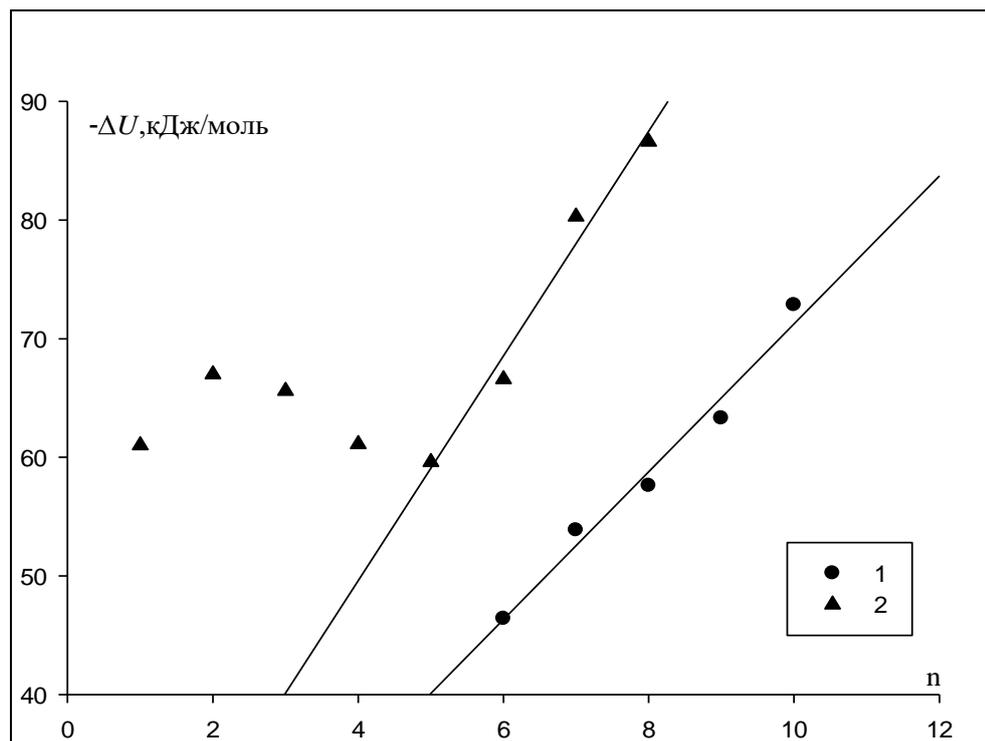


Рисунок 41 – Зависимость $-\Delta U$ адсорбции от количества атомов углерода (1 – алканы, 2 – спирты) для образца на основе меламина-ЦК, нанесённых в мольном соотношении 1:1 на поверхность Полисорба-1 в количестве 1%

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод об однозначной взаимосвязи строения супрамолекулярных структур и наблюдающимися размерными эффектами. Были изучены термодинамические характеристики адсорбции органических веществ на модифицированных ГМУ полимерах различной пористости. Как можно видеть, на модифицированном ГМУ Dowex L-285 $-\Delta U$ гексана больше, чем для гептана (Таблица 18) [408, 409]. Аналогичные закономерности наблюдаются и на Полисорбе-1, модифицированном 3% и 10% ГМУ (Таблица 19). Наблюдаемые эффекты также коррелируют с размером полости ГМУ, который, по данным рентгеноструктурного анализа [270, 301], имеет 2 полости: полость А размером 9 Å и полость В размером 14 Å с четырьмя метильными группами внутри. Таким образом, наблюдаемый размерный эффект совпадает с таковым для 6-метилурацила. Вероятно, он связан с адсорбцией гексана и меньших по размеру молекул в

полости А. Из таблицы 20 заметно, что аналогичный размерный эффект проявляется и для модифицированных 1% ГМУ адсорбентов Serabeads SP-207 и Carborack C.

Таблица 18 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на модифицированном 1, 5 и 10% ГМУ адсорбенте Dowex L-285

Адсорбат	1%			5%			10%		
	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
<i>n</i> -Гексан	84	119	0.9908	69	106	0.9845	105	191	0.9998
<i>n</i> -Гептан	52	60	0.9893	62	82	0.9985	120	214	0.9985
Изооктан	65	84	0.9978	85	124	0.9951	57	79	0.9973
<i>n</i> -Октан	73	96	0.9944	130	221	0.9838	97	157	0.9944
Циклогексан	-	-	-	80	128	0.9979	86	149	0.9969
Этанол	89	162	0.9994	75	132	0.9756	91	167	0.9801
<i>n</i> -Пропанол	68	110	0.9923	59	89	0.9665	41	47	0.9829
<i>n</i> -Бутанол	75	114	0.9807	89	143	0.9973	41	41	0.9844
<i>изо</i> -Бутанол	72	111	0.9970	82	152	0.9867	41	42	0.9713
Этилацетат	-	-	-	47	60	0.9963	83	138	0.9992
Бензол	53	70	0.9828	80	112	0.9977	54	76	0.9989
Толуол	66	91	0.9996	81	112	0.9917	70	102	0.9958

Таким образом, размерный эффект проявляется как на пористых, так и на непористых адсорбентах, и не зависит от размера пор исходного адсорбента. Следовательно, размерный эффект может быть вызван только модификатором. В отличие от других модифицированных адсорбентов, на образце силикагеля КСК, модифицированном 1% ГМУ, размерных эффектов не наблюдалось. Это, скорее всего, связано со способностью поверхности силикагеля к образованию большого числа водородных связей. В этом случае молекулы модификатора образуют

водородные связи не между собой (что приводит к самосборке), а с поверхностью силикагеля. Это приводит к локализованной адсорбции ГМУ на поверхности КСК, без самосборки в супрамолекулярную структуру (Таблица 20).

Таблица 19 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на модифицированном 1, 3 и 10% ГМУ адсорбенте Полисорб-1

Адсорбат	1%			3%			10%		
	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
<i>n</i> -Гексан	50	87	0.9959	63	119	0.9973	61	112	0.9917
<i>n</i> -Гептан	51	86	0.9963	58	100	0.9914	57	96	0.9997
Изооктан	49	79	0.9899	50	82	0.9962	33	42	0.9978
<i>n</i> -Октан	59	97	0.9965	60	99	0.9962	63	105	0.9999
Циклогексан	55	79	0.9983	56	82	0.9856	45	69	0.9979
Этанол	32	58	0.9873	39	74	0.9818	53	92	0.9846
<i>n</i> -Пропанол	35	56	0.9934	46	82	0.9866	50	80	0.9834
<i>изо</i> -Пропанол	38	67	0.9895	45	85	0.9933	48	78	0.9946
<i>n</i> -Бутанол	38	58	0.9939	52	90	0.9949	58	93	0.9957
<i>изо</i> -Бутанол	42	69	0.9983	57	102	0.9934	55	87	0.9938
<i>трет</i> -Бутанол	21	26	0.9945	50	91	0.9963	-	-	-
Циклогексанон	58	86	0.9994	69	112	0.9979	-	-	-
Этилацетат	39	62	0.9894	56	104	0.9995	54	69	0.9919
Пиридин	64	110	0.9906	54	87	0.9898	58	88	0.9984
Бензол	22	20	0.9889	54	92.9	0.9914	40	55	0.9908
Толуол	43	61	0.9966	54	87.7	0.9892	50	71	0.9944

Таблица 20 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на адсорбентах Carborack C, Serabeads SP-207 и КСК, модифицированных 1% ГМУ

Адсорбат	Serabeads SP-207			Carborack C			КСК		
	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
<i>n</i> -Гексан	63	107	0.9987	116	345	0.9910	24	67	0.9670
<i>n</i> -Гептан	59	94	0.9934	53	139	0.9851	40	110	0.9866
Изооктан	55	82	0.9987	-	-	-	41	104	0.9890
<i>n</i> -Октан	57	83	0.9945	51	120	0.9854	46	116	0.9982
Циклогексан	65	110	0.9921	36	109	0.9833	0	0	-
Этанол	68	127	0.9912	108	343	0.9928	51	114	0.9878
<i>n</i> -Пропанол	54	88	0.9922	56	160	0.9976	57	120	0.9945
<i>изо</i> -Пропанол	71	128	0.9954	32	95	0.9878	38	76	0.9873
<i>n</i> -Бутанол	57	91	0.9913	55	148	0.9979	42	70	0.9872
<i>изо</i> -Бутанол	69	118	0.9932	22	45	0.9884	46	86	0.9943
Этилацетат	73	127	0.9921	47	134	0.9953	30	42	0.9935
Пиридин	62	92	0.9947	70	198	0.9984	44	64	0.9978
Бензол	62	102	0.9936	80	240	0.9909	38	98	0.9898
Толуол	56	86	0.9936	57	153	0.9958	42	108	0.9967

Можно сделать вывод, что супрамолекулярные структуры не могут самособираться на поверхностях, способных к образованию водородных связей. Было обнаружено, что для ГМУ наблюдаемые размерные эффекты сильно зависят от количества наносимого ГМУ. Так, в случае образцов Dowex L-285 и Inerton N, модифицированного 10% ГМУ, размерные эффекты для пары гексан-гептан не наблюдались. При этом наблюдался размерный эффект для пары гептан-октан. На Полисорбе-1 и Porapak N, модифицированных 10% ГМУ, значения $-\Delta U$ гексана и октана практически одинаковы, и $-\Delta S$ гексана больше, чем для октана. При этом, для двух образцов, полученных модифицированием Porapak R и Dowex

SD-2 10% ГМУ подобных закономерностей не наблюдается. Возможной причиной наблюдаемых эффектов является формирование нескольких слоёв модификатора на поверхности адсорбентов при нанесении 10% ГМУ. Вероятно, взаимное наложение слоёв даёт менее стабильную супраструктуру и, следовательно, более «гибкую» полость. В случае нанесения ГМУ в количестве 10% на пористые полимеры Porapak R и Dowex SD-2 способность последних к формированию водородных связей, вероятно, усиливает связывание с поверхностью первого слоя ГМУ, и соответственно делает более стабильным последующие слои.

Подводя итог, можно утверждать, что размерные эффекты не зависят от пористости применяемого адсорбента-носителя, однако зависят от количества наносимого ГМУ. Зависимость размерных эффектов от природы исходного адсорбента проявляется только в случае способности последнего к образованию водородных связей.

Все описанные размерные эффекты относились к адсорбции молекул в полости *A*. Размерные эффекты при адсорбции в полости *B* наблюдались в случае модифицированного 10% ГМУ образца Inerton N (таблица 21). Как следует из полученных данных, размерный эффект наблюдается для октана и нонана. В то же время полости *B* по размерам соответствует пара ундекан и додекан. Такое несоответствие скорее всего вызвано наличием в полости *B* четырёх метильных групп, уменьшающих размер полости примерно до 11 Å.

Анализ таблиц 18-21 показывает, что для ряда членов гомологических рядов наблюдается феномен выравнивания значений $-ΔU$ адсорбции. Так, на Dowex L-285 с 5% ГМУ, и Полисорбе-1 с 3% ГМУ значения $-ΔU$ для бензола и толуола равны. Для Полисорба-1 с 1% ГМУ $-ΔU$ совпадают для гексана и гептана, а при увеличении количества модификатора до 3% и выше совпадение значений $-ΔU$ наблюдается уже для гексана, гептана и октана. Аналогичное явление для гептана и октана проявляется на образцах Sepabeads SP-207 и Carborack C с 1% наносимого модификатора, для гексана и гептана на Porapak R с 10% модификатора и для гексана, гептана и октана на Porapak N, модифицированного

10% ГМУ (Таблица 22). Также наблюдается выравнивание теплот адсорбции спиртов для образцов на основе адсорбентов Dowex L-285, Porapak N и R с 10% ГМУ и Sepabeads SP-207 с 1% ГМУ. Это может быть связано только с тем, что для ряда молекул алканов метильная или этильная группы при температурах эксперимента не взаимодействуют с поверхностью адсорбента.

Таблица 21 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на инертном носителе Inerton N, модифицированном 10% ГМУ

Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
<i>n</i> -Гексан	36	133	0.9986	<i>n</i> -Пропанол	36	138	0.9878
<i>n</i> -Гептан	46	158	0.9947	<i>изо</i> -Пропанол	31	120	0.9873
Изооктан	52	175	0.9879	<i>n</i> -Бутанол	26	116	0.9898
<i>n</i> -Октан	41	99	0.9978	<i>изо</i> -Бутанол	37	141	0.9834
<i>n</i> -Нонан	39	91	0.9986	<i>n</i> -Пентанол	20	91	0.9876
<i>n</i> -Декан	42	95	0.9989	<i>изо</i> -Пентанол	39	148	0.9875
<i>n</i> -Ундекан	47	107	0.9987	Этилацетат	18	72	0.9768
<i>n</i> -Додекан	66	158	0.9941	Пиридин	41	150	0.9986
Циклогексан	38	140	0.9812	Бензол	44	160	0.9712
Этанол	57	199	0.9976	Толуол	32	150	0.9978

Это предположение находит подтверждение при анализе изменений энтропии адсорбции. На Полисорбе-1 с 3 и 10% ГМУ теплоты адсорбции гексана и октана одинаковы, в то время как значения $-\Delta S$ для октана меньше, чем для гексана: на образце с 3% ГМУ разница составляет 20 Дж/моль·К; на образце с 10% ГМУ – 7 Дж/моль·К. Аналогичная ситуация наблюдается и на других образцах: на адсорбенте Sepabeads SP-207, модифицированном 1% ГМУ различие $-\Delta S$ гептана и октана – 11 Дж/моль·К, а на Porapak R с 10% ГМУ – 6 Дж/моль·К. Такие же эффекты наблюдались и для спиртов. Меньшая упорядоченность

молекул большего размера при одинаковой энергии адсорбции свидетельствует, что алкильные группы гептана и октана не взаимодействуют с поверхностью супрамолекулярной структуры.

Таблица 22 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на адсорбентах Porapak N, Porapak R и Dowex SD-2, модифицированных 10% ГМУ

Адсорбат	Porapak N			Porapak R			Dowex SD-2		
	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
<i>n</i> -Гексан	65	119	0.9984	45	70	0.9969	36	32	0.9774
<i>n</i> -Гептан	64	107	0.9988	45	64	0.9990	29	8	0.9782
Изооктан	58	91	0.9941	49	69	0.9975	30	7	0.9884
<i>n</i> -Октан	65	105	0.9976	56	82	0.9989	69	87	0.9985
Циклогексан	58	99	0.9991	41	58	0.9974	21	2	0.9783
Этанол	76	152	0.9966	45	77	0.9996	77	134	0.9968
<i>n</i> -Пропанол	64	115	0.9954	44	69	0.9948	53	70	0.9972
<i>Изо</i> -пропанол	66	122	0.9954	40	63	0.9962	41	47	0.9889
<i>n</i> -Бутанол	62	102	0.9973	42	58	0.9874	47	50	0.9924
<i>изо</i> -Бутанол	61	102	0.9985	45	66	0.9968	48	53	0.9949
Этилацетат	63	110	0.9981	42	62	0.9965	37	36	0.9938
Пиридин	61	94	0.9987	49	69	0.9997	49	52	0.9915
Бензол	56	92	0.9947	42	60	0.9979	51	63	0.9963
Толуол	61	97	0.9982	45	61	0,9977	57	69	0.9957

Интересные результаты наблюдаются при анализе термодинамических характеристик адсорбции конформационно жёстких молекул циклогексана и изооктана. Так, на образцах на основе Dowex L-285 и Полисорба-1 с 10% ГМУ – ΔU и $-\Delta S$ их адсорбции заметно ниже, чем в случае образцов тех же адсорбентов с меньшим количеством модификатора. Также, на Porapak R и N и Dowex SD-2 с

10% ГМУ $-ΔU$ и $-ΔS$ адсорбции гексана заметно выше, чем для циклогексана. На Carborask C с 1% ГМУ $-ΔU$ и $-ΔS$ для гексана почти в три раза выше, чем для циклогексана. Общим является то, что количество наносимого модификатора соответствует образованию нескольких слоёв ГМУ на поверхности исходного адсорбента. Вероятно, снижение $-ΔU$ и $-ΔS$ для таких образцов обусловлено влиянием трёхмерной кристаллической структуры модификатора. Молекулы *n*-алканов способны адсорбироваться в щелях таких структур, что приводит к увеличению $-ΔU$ и $-ΔS$ их адсорбции.

В случае адсорбции ГМУ на ГТС существует возможность точного расчёта количества модификатора, необходимого для покрытия поверхности сажи монослоем. Для этого по методу низкотемпературной адсорбции азота измерялась удельная поверхность исходного образца ГТС. Адсорбция азота на поверхности осуществлялась в проточном реакторе при температуре кипения жидкого азота и атмосферном давлении. Количество адсорбированного азота рассчитывалось по изменению теплопроводности газовой смеси азота в гелии. Полученное значение удельной поверхности составило $1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Предварительно с помощью МД-расчётов было установлено, что один фрагмент супрамолекулярной структуры ГМУ, состоящий из 10 молекул, имеет площадь $\sim 408 \text{ \AA}^2$. Было рассчитано, что количество ГМУ, необходимое для покрытия поверхности монослоем, составляет 0.17% от массы исходного сорбента. Значения $ΔU$ и $ΔS$ на образце ГТС с 0.17% модификатора приведены в таблице 23. Как видно, на исследуемом образце, также как и на предыдущих модифицированных ГМУ образцах, для *n*-алканов наблюдается нарушение аддитивности мольных изменений внутренней энергии и энтропии адсорбции от количества атомов углерода (Рисунок 42-43).

Так, для пары гексан-гептан значения $ΔU$ практически совпадают, а $ΔS$ различаются в пределах погрешности. Для пары октан-нонан теплоты и энтропии адсорбции совпадают. Наблюдаемые размерные эффекты аналогичны таковым в случае модифицированных 1% ГМУ графитированной термической сажи и инертных носителей: нарушение аддитивности в паре гексан-гептан соответствует

полости А, а нарушение аддитивности в паре октан-нонан – полости В. Аналогичная закономерность наблюдается и для пары бензол-толуол (полость А).

Таблица 23 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на ГТС, модифицированной монослоем ГМУ

Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
<i>n</i> -Пентан	4.1	25	0.9801	<i>n</i> -Пропанол	31	101	0.9915
<i>n</i> -Гексан	11	44	0.9920	<i>изо</i> -Пропанол	27	94	0.9818
<i>n</i> -Гептан	13	47	0.9907	<i>n</i> -Бутанол	33	103	0.9962
<i>n</i> -Октан	36	117	0.9963	<i>изо</i> -Бутанол	30	97	0.9831
Изооктан	14	51	0.9902	<i>n</i> -Пентанол	41	122	0.9981
<i>n</i> -Нонан	36	111	0.9892	<i>изо</i> -Пентанол	39	118	0.9966
<i>n</i> -Декан	48	141	0.9924	<i>n</i> -Гексанол	53	152	0.9995
<i>n</i> -Ундекан	50	1404	0.9962	<i>n</i> -Гептанол	50	136	0.9986
Циклогексан	9	38	0.9946	<i>n</i> -Октанол	60	161	0.9950
Этилацетат	13	48	0.9635	<i>трет</i> -Бутанол	17	63	0.9958
Бутилацетат	32	92	0.9828	Бензол	12	48	0.9763
Этанол	14	53	0.9919	Толуол	13	47	0.9797

В случае гомологического ряда спиртов размерные эффекты в виде выравнивания теплот и энтропий проявляются для пар C_3 - C_4 и C_6 - C_8 адсорбции (Рисунок 42). Скорее всего, это также обусловлено адсорбцией в полости А и В соответственно. Однако размеры молекул спиртов несколько меньше, чем это было бы необходимо по аналогии с *n*-алканами. Объяснением наблюдаемым явлениям может служить способность спиртов образовывать водородную связь с полостями ГМУ.

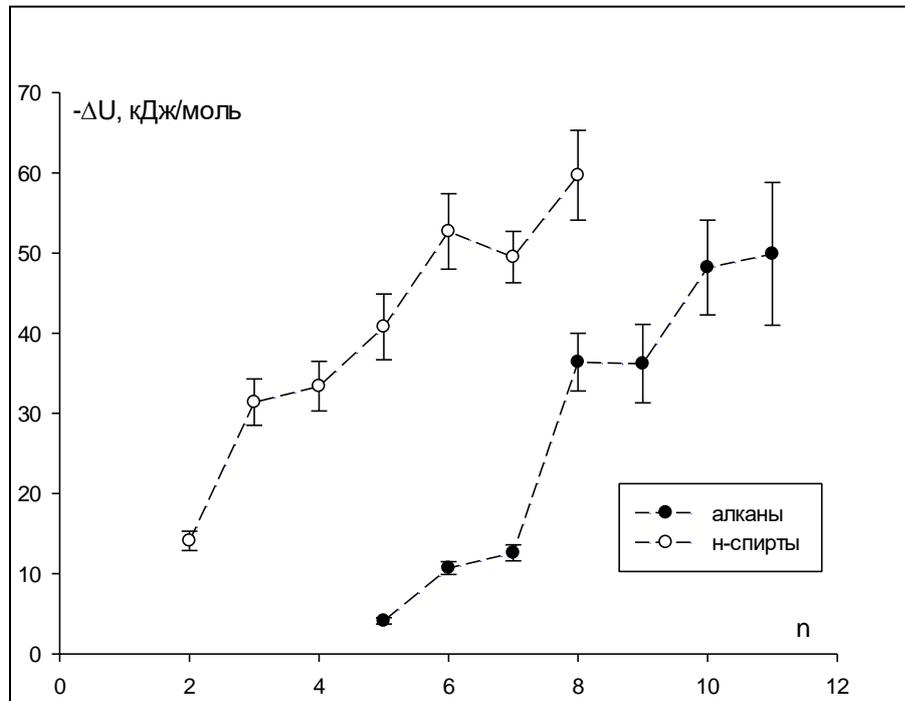


Рисунок 42 – Зависимость ΔU адсорбции алканов и спиртов от количества атомов углерода на ГТС, модифицированной монослоем ГМУ

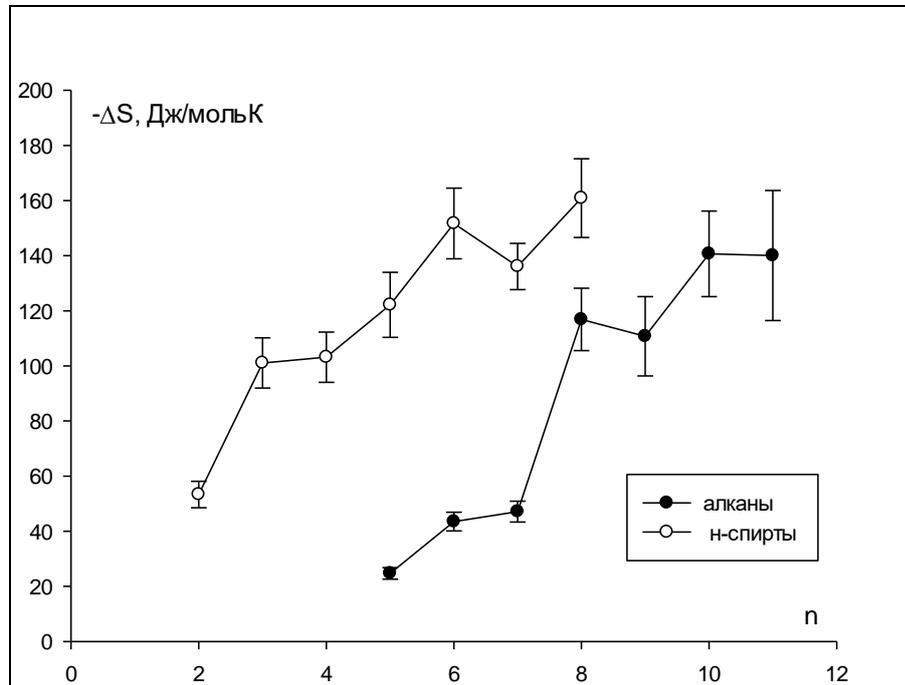


Рисунок 43 – Зависимость ΔS адсорбции алканов и спиртов от количества атомов углерода на ГТС, модифицированной монослоем ГМУ

Главным отличием наблюдаемых на монослое ГМУ размерных эффектов от таковых на ГТС с 1% ГМУ (~6 слоёв ГМУ) состоит в том, что в последнем случае термодинамические характеристики адсорбции меньшей молекулы заметно выше, чем таковые для большей молекулы. В случае монослоя теплоты и энтропии адсорбции выравниваются. Сравнение ΔU и ΔS в случае нанесения монослоя и данных по термодинамическим функциям адсорбции на ГТС с 1% ГМУ показывает, что адсорбция органических соединений на образце с 1% ГМУ сопровождается большим выделением теплоты и большим уменьшением энтропии, чем на адсорбенте с монослоем ГМУ. Такое различие может быть объяснено только адсорбцией в «объёме» ГМУ в случае образца с 1% модификатора.

Такое возможно только если полости последовательно накладывающихся слоёв ГМУ хотя бы частично совпадают друг с другом. Благодаря этому линейные молекулы *n*-алканов и *n*-спиртов могут проникать вглубь слоёв ГМУ, где сильные межмолекулярные взаимодействия со всеми стенками приводят к повышению энергии адсорбции, а пространственные ограничения при адсорбции способствуют уменьшению энтропии.

Для нелинейных молекул молярные изменения внутренней энергии и энтропии адсорбции по своему абсолютному значению ниже, чем у линейных молекул. Так, ΔU и ΔS изооктана равны таковым для гептана. Таким образом, изооктан взаимодействует с поверхностью сорбента только 7 атомами углерода. Значения ΔU циклогексана ниже, чем у гексана, что также связано со стерическими затруднениями. Для третбутилового спирта термодинамические характеристики адсорбции заметно меньше, чем у бутилового и изобутилового спирта.

Таким образом, анализ термодинамических характеристик адсорбции на ГМУ, нанесённым на различные носители показывает универсальность размерного эффекта. Даже 1 слоя модификатора достаточно для проявления размерного эффекта. Возникает вопрос, является ли размерный эффект универсальным явлением или же характерен только для пористых 2D-структур.

Для этого был изучен образец инертного носителя Chromaton NAW, модифицированного 7,19-диаза-7,19-диэтил-12,16,13²,13⁴-тетраоксо-14,13⁶-диметил-1(1,3),13(1,3)-дипиридинациклотетракосафаном (далее – пиридинофаном) [410]. Молекула последнего представляет собой стабилизированный ковалентными связями цикл, имеющий внутри полость (Рисунок 44). Изучаемый макроцикл имеет полость размером, по данным квантовохимических расчётов, 10.8 на 11 Å. Модифицирование пиридинофаном проводилось из его разбавленного раствора в ацетоне путём отгона растворителя. Количество наносимого модификатора составляло 10% от массы инертного носителя.

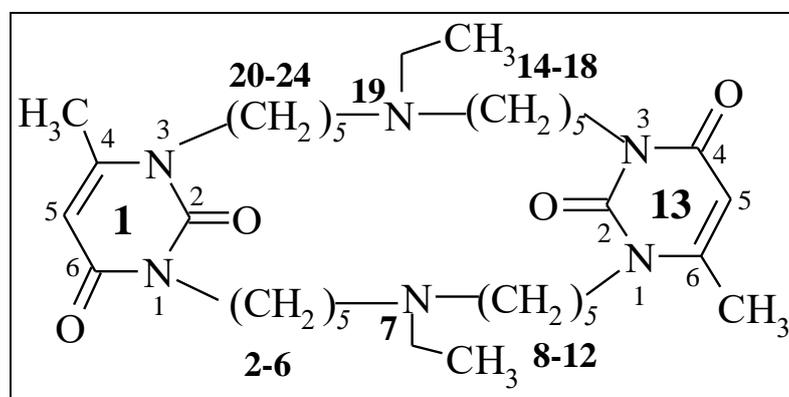


Рисунок 44 – Структурная формула 7,19-диаза-7,19-диэтил-1²,1⁶,13²,13⁴-тетраоксо-1⁴,13⁶-диметил-1(1,3),13(1,3)-дипиридинациклотетракосафана

В таблице 24 приведены значения термодинамических функций адсорбции сорбатов на изучаемом образце. По аналогии с супрамолекулярными структурами, в случае n-алканов размерный эффект должен был наблюдаться для пары октан-нонан. Однако для n-алканов зависимость $-\Delta U$ от количества атомов углерода линейна (Рисунок 45), что свидетельствует об отсутствии размерных эффектов. Аналогичные явления наблюдаются для значений $-\Delta S$. В то же время, для n-спиртов наблюдается ряд размерных эффектов: если для C₂-C₄ наблюдается линейный рост теплоты адсорбции, то для C₅ $-\Delta U$ адсорбции снижается. При переходе от C₅ к C₆ наблюдается резкий рост теплоты адсорбции, которая затем снижается при переходе к C₇ и C₈. Для изо-спиртов в случае C₅ также наблюдается меньшие значения $-\Delta U$, чем в случае C₄. Таким образом, для

адсорбента на основе пиримидинофана характерны размерные эффекты по отношению к способным к образованию водородных связей молекулам спиртов. Такая неаддитивность термодинамических функций адсорбции аналогична наблюдаемым размерным эффектам на сорбентах с супрамолекулярными сетчатыми структурами. Отсутствие размерных эффектов для алканов, скорее всего, связано с неупорядоченным расположением полостей макроцикла. В случае упорядоченных слоёв супрамолекулярных структур для молекул, чей размер превышает размер полости, часть атомов не взаимодействуют с полостью, что приводит к снижению $-\Delta U$. Скорее всего, они взаимодействуют с поверхностным слоем супрамолекулярной структуры, так как при этом уменьшение энтропии гораздо меньше, чем в случае адсорбции в полости. В случае пиримидинофана такого слоя нет, поэтому нет и соответствующего размерного эффекта.

Таблица 24 – Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ($-\Delta S$, Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на инертном носителе с 10% пиримидинофана

Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
Этанол	11	28	0.9998	<i>n</i> -Декан	41	97	0.9840
<i>n</i> -Пропанол	36	90	0.9858	Адамантан	20	41	0.9771
<i>n</i> -Бутанол	48	119	0.9873	<i>n</i> -Ундекан	45	106	0.9962
<i>n</i> -Пентанол	36	80	0.9925	<i>n</i> -Додекан	54	124	0.9840
<i>n</i> -Гексанол	94	246	0.9876	Циклогексан	23	69	0.9663
<i>n</i> -Гептанол	92	233	0.9849	Циклогексен	18	45	0.9612
<i>n</i> -Октанол	47	97	0.9899	Циклогексанон	53	129	0.9992
<i>изо</i> -Пропанол	23	56	0.9838	Этилацетат	41	119	0.9978
<i>изо</i> -Бутанол	39	97	0.9978	Бутилацетат	37	92	0.9719
<i>изо</i> -Пентанол	9	11	0.9916	Пиридин	47	120	0.9836
<i>n</i> -Октан	23	66	0.9918	Бензол	63	84	0.9957
<i>n</i> -Нонан	37	94	0.9928	Толуол	56	152	0.9948

Наличие размерных эффектов для спиртов связано с взаимодействием гидроксильных групп спиртов с атомами азота пиримидинофана, в результате чего молекула спирта оказывается жёстко закреплённой внутри полости. Это приводит к появлению размерного эффекта для пары гептанол-октанол. Для спиртов C_2 - C_4 и C_6 зависимость теплоты адсорбции от количества атомов углерода линейна (Рисунок 44). В то же время, для C_5 наблюдается резкое уменьшение теплоты адсорбции относительно C_4 . Так как у пиримидинофана имеется несколько достаточно удалённых друг от друга атомов азота, то возможна адсорбция сразу двух молекул в одной полости макроцикла. Возможность адсорбции двух молекул в условиях низких концентраций адсорбата связано с тем, что при температуре эксперимента (40-80 °C) спирты образуют прочные ассоциаты, и даже в парообразном состоянии существуют как минимум в виде димеров. Если две молекулы C_2 - C_4 могут без затруднений располагаться внутри полости, то в случае C_5 не все атомы пентанола взаимодействуют с полостью макроцикла. Это вызывает снижение теплоты адсорбции. Резкий рост термодинамических функций адсорбции для гексанола относительно пентанола связан с тем, что для первого более выгодна адсорбция двух молекул, в то время как для второго выгодна адсорбция только одной молекулы в полости, в результате чего гексанол взаимодействует с макроциклом всеми атомами.

Значение $-\Delta U$ адсорбции адамантана в полости макроцикла близко к таковому для октана. Это свидетельствует о том, что адамантан взаимодействует с полостью восемью атомами углерода. Теплота адсорбции бензола и толуола близки, а $-\Delta S$ толуола заметно больше, чем у бензола. С учётом того, что обе молекулы имеют размер заведомо меньше размера полости, это может быть связано с различным действием энтальпийного и энтропийного факторов на адсорбцию (Рисунок 46). Как видно из рисунка, точки для большинства адсорбатов лежат вблизи компенсационной линии. Соответствующие спиртам C_6 - C_8 точки смещены к оси энтальпии, что позволяет судить о преобладании энтальпийного фактора при их адсорбции. Таким образом, можно сделать вывод, что явление «размерного эффекта» является универсальным.

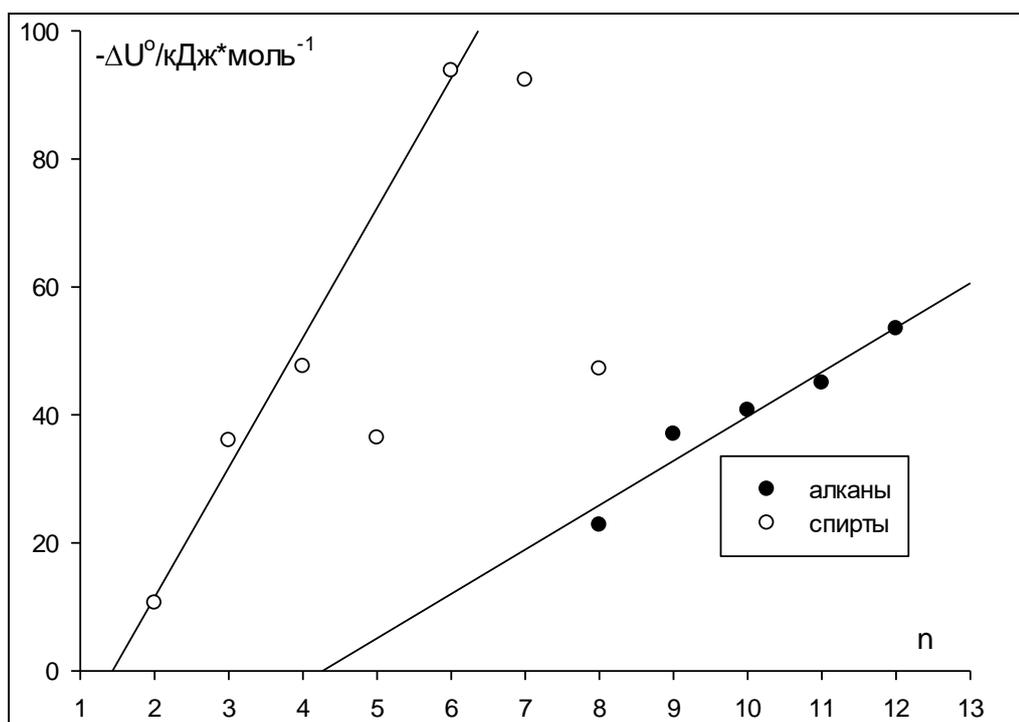


Рисунок 45 – Зависимость $-\Delta U$ адсорбции от количества атомов углерода на инертном носителе, модифицированном 10% пиримидинофана

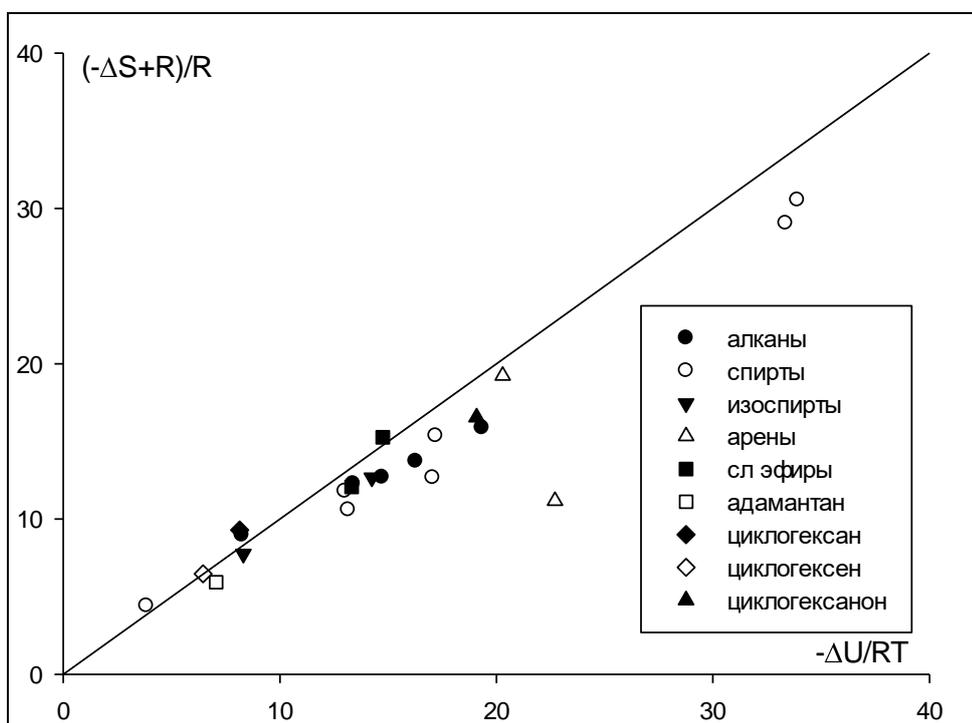


Рисунок 46 – Соотношение между энтальпийным и энтропийным вкладами в адсорбцию на инертном носителе, модифицированном пиримидинофаном

В таблице 25 приведены результаты изучения размерных эффектов, проявляющихся в гомологическом ряду алканов на изучаемых адсорбентах, модифицированных супрамолекулярными сетчатыми структурами. Как следует из таблицы, наблюдается прямая корреляция между наличием полостей в изучаемых структурах и наблюдаемыми размерными эффектами. Заметна корреляция между размером полости супраструктуры и размерами молекул, для которых наблюдается размерный эффект: чем больше по размерам полость, тем для больших по размеру молекул наблюдается эффект нарушения аддитивности в гомологическом ряду. Полученные данные дают возможность утверждать, что размерные эффекты проявляются вследствие адсорбции молекул меньшего размера внутри полости.

Таблица 25 – Взаимосвязь размеров полостей супрамолекулярных структур и размерных эффектов, проявляющихся в гомологическом ряду алканов

Модификатор	Исходный адсорбент	ω , %	Размер полости, Å	Размерный эффект	Примечание
Урацил	Dowex L-285	5	7	нет	
		10			
	Полисорб-1	10		C ₅ -C ₆	
6-Метил-урацил	Dowex L-285	1	9	нет	
		10		C ₆ -C ₇	
5-Фторурацил	Dowex L-285	1	7-8	C ₅ -C ₆	
		10			
ГМУ	Dowex L-285	1	9 и 14	C ₆ -C ₇	полость А
		5		C ₆ -C ₇	
		10		C ₇ -C ₈	
	Полисорб-1	1		C ₆ -C ₇	
		3		C ₆ -C ₇	
		10		C ₆ -C ₇	
	Sepabeads SP-207	1		C ₆ -C ₈	

Продолжение таблицы 25

Модификатор	Исходный адсорбент	ω , %	Размер полости, Å	Размерный эффект	Примечание
ГМУ	Carboblack C	1	9 и 14	C ₆ -C ₈	полость А, эффект C ₆ -C ₇ более явно выражен, чем C ₇ -C ₈
	Carboblack C	0.17		C ₆ -C ₇ , C ₈ -C ₉	обе полости
	КСК	1		нет	
	Porapak N	10		C ₆ -C ₈	полость А, выравнивание - ΔU
	Porapak R	10		C ₆ -C ₇	полость А
	Dowex SD-2	10		C ₆ -C ₇	
	Inerton N	10		C ₇ -C ₉	обе полости
Циануровая кислота	Dowex L-285	3	10-11.5	C ₇ -C ₈	
	Полисорб-1	10		C ₇ -C ₈	
Барбитуровая кислота	Dowex L-285	3	нет	нет	
Меламин-циануровая кислота 1:1	Полисорб-1	1	нет	нет	общий процент

Таким образом, обнаружен новый физико-химический эффект, связанный с адсорбцией молекул конформационно гибких органических соединений в полостях супрамолекулярных структур. Наличие размерного эффекта при изучении неизвестной супраструктуры позволит выдвинуть предположение о наличии у такой структуры полости определённого размера.

3.3 Полярность поверхности изучаемых образцов. Вклады различных межмолекулярных взаимодействий в энергию Гельмгольца адсорбции

3.3.1 Анализ полярности поверхности модифицированных и исходных образцов с помощью метода линейного разложения параметров удерживания

Рассчитанные по методу ЛРПУ по формулам (82-86) [411] вклады различных межмолекулярных взаимодействий в энергию адсорбции на модифицированных адсорбентах приведены в таблицах 26-36. Как видно из таблицы 26, нанесение 1% урацила практически не изменяет вклады различных специфических взаимодействий в $-ΔF$: для спиртов наблюдается снижение дисперсионных взаимодействий всего на 2%. При увеличении количества урацила до 10% также не наблюдается заметного изменения полярности [412]. Можно сделать вывод, что в результате нанесения урацила на поверхность полимера Dowex L-285 полярность возрастает незначительно.

Более существенное увеличение полярности наблюдается при нанесении 10% урацила на Полисорб-1 (Таблица 27). Вероятно, это связано с меньшей (250 против 800 м²/г) удельной поверхностью исходного адсорбента и, следовательно, большей концентрацией урацила на поверхности. В результате нанесения 10% 6-метилурацила на поверхность пористого полимера (Таблица 28) наблюдается рост вклада донорно-акцепторных взаимодействий. При этом вклады индукционных и ориентационных взаимодействий остаются практически неизменными. Это приводит к снижению вкладов дисперсионных взаимодействий. Можно сделать вывод, что поверхность пористого полимера, модифицированного 10% 6-метилурацила, становится полярнее в сравнении с исходным адсорбентом. Повышение полярности достигается за счёт усиления способности поверхности к донорно-акцепторным взаимодействиям.

Таблица 26 – Вклады межмолекулярных взаимодействий (Д – дисперсионные, ИО – индукционные и ориентационные, ДА – донорно-акцепторные) в значение $-\Delta F$ адсорбции на модифицированном 1 и 10% урацила и исходном пористом полимере Dowex L-285

Вклады межмолекулярных взаимодействий, %

Адсорбат	Массовая доля урацила						Исходный [413, 414]		
	1%			10%					
	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА
<i>n</i> -Гексан	93	7	0	92	8	0	93	7	0
<i>n</i> -Гептан	93	7	0	92	8	0	93	7	0
<i>n</i> -Октан	93	7	0	92	8	0	93	7	0
Циклогексан	93	7	0	92	8	0	93	7	0
Бензол	83	6	11	82	7	11	83	6	11
Толуол	81	8	11	80	9	11	82	8	10
Этанол	41	20	39	40	21	39	42	21	37
<i>n</i> -Пропанол	48	18	34	47	19	34	49	19	32
<i>n</i> -Бутанол	53	17	30	53	17	30	55	17	28
<i>изо</i> -Пропанол	48	19	33	47	20	33	49	20	31
<i>изо</i> -Бутанол	53	17	30	52	18	30	55	17	28
Этилацетат	54	20	26	53	20	27	54	19	27

Для образцов пористого полимера, модифицированного 5-фторурацилом (Таблица 29), наблюдались иные закономерности изменения полярности. Так, вклад дисперсионных взаимодействий в энергию адсорбции на модифицированных 5-фторурацилом сорбентах больше, чем на исходном. На образце пористого полимера, модифицированного 1% 5-фторурацила, наблюдается небольшой рост дисперсионных и донорно-акцепторных взаимодействий при падении вкладов индукционных и ориентационных взаимодействий. При увеличении количества наносимого 5-фторурацила до 5% наблюдается рост вкладов дисперсионных взаимодействий, а при дальнейшем возрастании массовой доли модификатора до 10% вклады дисперсионных

взаимодействий не меняются. Всё это говорит об общем снижении полярности пористого полимера в результате модифицирования 5-фторурацилом. Это может быть связано со строением полости в его кристалле. Как следует из данных [295], структура 5-фторурацила имеет полости размером около 7-8 Å с 4 атомами фтора внутри. Вероятно, при адсорбции молекулы органического соединения внутри полости атомы фтора экранируют способные к специфическим взаимодействиям стенки полости 5-фторурацила, что снижает индукционные и ориентационные взаимодействия.

Таблица 27 – Вклады межмолекулярных взаимодействий (Д – дисперсионные, ИО – индукционные и ориентационные, ДА – донорно-акцепторные) в значение $-\Delta F$ адсорбции на модифицированном 10% урацила и исходном пористом полимере

Полисорб-1

Вклады межмолекулярных взаимодействий, %

Адсорбат	Модифицированный			Исходный		
	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА
<i>n</i> -Гексан	81	19	0	93	7	0
<i>n</i> -Гептан	80	20	0	93	7	0
<i>n</i> -Октан	80	20	0	93	7	0
Циклогексан	82	18	0	93	7	0
Бензол	68	15	18	83	6	11
Толуол	63	19	17	82	8	10
Этанол	33	34	33	42	21	37
<i>n</i> -Пропанол	36	33	31	49	19	32
<i>n</i> -Бутанол	39	32	29	55	17	28
<i>изо</i> -Пропанол	36	34	30	49	20	31
<i>изо</i> -Бутанол	39	32	29	55	17	28
Этилацетат	34	33	32	54	19	27

Таблица 28 – Вклады межмолекулярных взаимодействий (Д – дисперсионные, ИО – индукционные и ориентационные, ДА – донорно-акцепторные) в значение $-\Delta F$ адсорбции на модифицированном 1 и 10% 6-метилурацила и исходном пористом полимере Dowex L-285

Вклады межмолекулярных взаимодействий, %

Адсорбат	Массовая доля 6-метилурацила						Исходный		
	1% [415]			10%					
	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА
<i>n</i> -Гексан	92	8	0	91	9	0	93	7	0
<i>n</i> -Гептан	92	8	0	91	9	0	93	7	0
<i>n</i> -Октан	92	8	0	91	9	0	93	7	0
Циклогексан	92	8	0	91	9	0	93	7	0
Бензол	82	7	11	51	5	44	83	6	11
Толуол	81	9	10	51	7	42	82	8	10
Этанол	41	21	38	29	18	53	42	21	37
<i>n</i> -Пропанол	48	19	33	34	17	49	49	19	32
<i>n</i> -Бутанол	53	18	29	39	16	45	55	17	28
<i>изо</i> -Пропанол	48	21	32	34	18	48	49	20	31
<i>изо</i> -Бутанол	53	18	29	39	16	45	55	17	28
Этилацетат	53	21	26	22	10	68	54	19	27

Можно предположить, что фактором, определяющим сродство поверхности к тем или иным межмолекулярным взаимодействиям, является полярность полости. Данное предположение иллюстрируется данными Таблицы 30. При нанесении на один и тот же тип пористого полимера одинаковой массовой доли барбитуровой и циануровой кислот сродство получаемых адсорбентов к различным межмолекулярным взаимодействиям коренным образом различается. Так, для барбитуровой кислоты вклады межмолекулярных взаимодействий практически идентичны с исходным адсорбентом, в то время как для модифицированного циануровой кислотой образца наблюдается заметное снижение вкладов дисперсионных взаимодействий по отношению к исходному.

Важно отметить, что рост специфических взаимодействий осуществляется как за счёт донорно-акцепторных, так и за счёт индукционных и ориентационных взаимодействий. В случае образующего аналогичные барбитуровой кислоте 1D-структуры тимины вклады дисперсионных и специфических взаимодействий также близки к исходному пористому полимеру.

Таблица 29 – Вклады межмолекулярных взаимодействий (Д – дисперсионные, ИО – индукционные и ориентационные, ДА – донорно-акцепторные) в значение $-\Delta F$ адсорбции на модифицированном 1, 5 и 10% 5-фторурацила и исходном пористом полимере Dowex L-285

Вклады межмолекулярных взаимодействий, %

Адсорбат	Массовая доля 5-фторурацила									Исходный сорбент		
	1%			5%			10%			Д	ИО	ДА
	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА			
<i>n</i> -Гексан	94	6	0	93	7	0	94	6	0	93	7	0
<i>n</i> -Гептан	94	6	0	93	7	0	94	6	0	93	7	0
<i>n</i> -Октан	94	6	0	93	7	0	94	6	0	93	7	0
Циклогексан	94	6	0	93	7	0	95	5	0	93	7	0
Бензол	83	5	12	85	6	9	84	5	11	83	6	11
Толуол	82	6	12	84	8	8	83	6	10	82	8	10
Этанол	45	16	39	48	21	31	48	16	35	42	21	37
<i>n</i> -Пропанол	51	15	34	54	19	27	54	15	31	49	19	32
<i>n</i> -Бутанол	56	14	30	59	17	24	59	14	27	55	17	28
<i>изо</i> -Пропанол	51	15	33	54	20	26	54	16	30	49	20	31
<i>изо</i> -Бутанол	56	14	30	59	17	24	59	14	27	55	17	28
Этилацетат	55	15	30	59	20	22	58	15	27	54	19	27

Таблица 30 – Вклады межмолекулярных взаимодействий (Д – дисперсионные, ИО – индукционные и ориентационные, ДА – донорно-акцепторные) в значение $-\Delta F$ адсорбции на модифицированных 3% циануровой и барбитуровой кислот и 1% тимина, а также исходном полимере

Вклады межмолекулярных взаимодействий, %

Адсорбат	ЦК			Барбитуровая кислота			Тимин			Исходный		
	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА
<i>n</i> -Гексан	89	11	0	93	7	0	90	10	0	93	7	0
<i>n</i> -Гептан	89	11	0	93	7	0	90	10	0	93	7	0
<i>n</i> -Октан	89	11	0	93	7	0	89	11	0	93	7	0
Циклогексан	89	11	0	93	7	0	90	10	0	93	7	0
Бензол	78	9	13	83	6	11	82	8	10	83	6	11
Толуол	76	12	12	81	8	11	79	11	10	82	8	10
Этанол	35	25	40	44	21	35	48	23	29	42	21	37
<i>n</i> -Пропанол	41	23	36	51	18	31	51	22	27	49	19	32
<i>n</i> -Бутанол	46	22	32	55	17	28	54	21	25	55	17	28
<i>изо</i> -Пропанол	41	25	34	50	20	30	51	23	26	49	20	31
<i>изо</i> -Бутанол	46	22	32	56	17	27	55	21	24	55	17	28
Этилацетат	46	25	29	55	19	26	53	24	23	54	19	27

Такое различие в полярностях поверхностей можно объяснить ключевым влиянием полости супрамолекулярной структуры. Циануровая кислота образуют полости диаметром 10-11.5 Å – меньше, чем диаметр поры используемого адсорбента (25 Å). Следовательно, молекулы адсорбатов будут преимущественно адсорбироваться внутри полости. В то же время, барбитуровая кислота и тимин образуют 1D-ленты, следовательно, адсорбция органических молекул должна протекать в порах исходного адсорбента.

Интересно отметить, что в случае нанесения на пористый полимер тимина вклады донорно-акцепторных взаимодействий растут, что вызвано появлением на поверхности адсорбционных центров, способных к образованию водородных

связей. В то же время, вклады индукционных и ориентационных взаимодействий уменьшаются. Вероятно, это вызвано блокированием слоем тими́на π - π взаимодействий бензольных колец с адсорбатами.

В случае модифицирования поверхности пористых полимеров Dowex L-285 и Serabeads SP-207 [416] образующим 2D-структуры меламинам (Таблица 31) вклады дисперсионных взаимодействий ослабевают, а специфических – усиливаются, причём как за счёт донорно-акцепторных, так и за счёт индукционных и ориентационных взаимодействий. При этом заметно, что при увеличении количества наносимого меламина от 1 до 10% вклады межмолекулярных взаимодействий практически не меняются, а на Dowex L-285 наблюдается даже некоторое увеличение вкладов дисперсионных взаимодействий. При сравнении вкладов межмолекулярных взаимодействий в свободную энергию адсорбции на обоих модифицированных одинаковым количеством меламина пористых полимерах заметно, что модифицированный Serabeads SP-207 характеризуется большей полярностью, чем Dowex L-285. Данное явление наблюдается несмотря на то, что Serabeads SP-207 представляет собой бромированный стирол-дивинилбензольный пористый полимер и характеризуется меньшей по сравнению с обычным стирол-дивинилбензольным полимером полярностью. Вероятно, это связано с влиянием пористости исходного носителя. Удельная поверхность Dowex L-285 и Serabeads SP-207 составляет 800 и 650 м²/г, а средний размер пор 25 и 105 Å соответственно.

Поскольку при увеличении концентрации меламина с 1 до 10% полярность практически не изменилась, можно сделать вывод, что различие в полярностях не может быть вызвано разницей удельных поверхностей пористых полимеров. Скорее всего, небольшой размер пор Dowex L-285 не позволяет супрамолекулярной структуре самособираться в поре, что приводит к тому, что пора остаётся непокрытой слоем модификатора. Самосборка меламина в этом случае протекает на поверхности транспортных макропор. В случае Serabeads SP-207 меламина покрывает внутреннюю поверхность мезопоры, в результате чего реально действующая полярность поверхности возрастает сильнее.

Таблица 31 – Вклады межмолекулярных взаимодействий (Д – дисперсионные, ИО – индукционные и ориентационные, ДА – донорно-акцепторные) в значение $-\Delta F$ адсорбции на модифицированных 1 и 10% меламина пористых полимерах

Вклады межмолекулярных взаимодействий, %

Адсорбат	Dowex L-285									Sepabeads SP-207								
	Исходный			1%			10%			Исходный			1%			10%		
	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	И+О	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА
<i>n</i> -Гексан	93	7	0	90	10	0	92	8	0	92	8	0	88	12	0	87	13	0
<i>n</i> -Гептан	93	7	0	90	10	0	92	8	0	92	8	0	87	13	0	86	14	0
<i>n</i> -Октан	93	7	0	90	10	0	92	8	0	92	8	0	88	12	0	86	14	0
Циклогексан	93	7	0	90	10	0	92	8	0	92	8	0	88	12	0	87	13	0
Бензол	83	6	11	81	9	10	82	7	11	83	7	10	76	10	14	76	11	13
Толуол	82	8	10	79	11	10	80	10	10	81	9	10	73	14	13	72	15	13
Этанол	42	21	37	45	29	26	40	22	38	46	22	32	35	27	37	37	27	36
<i>n</i> -Пропанол	49	19	32	51	26	23	47	19	34	52	20	28	41	25	34	41	26	33
<i>n</i> -Бутанол	55	17	28	56	24	20	51	18	31	56	19	25	45	24	30	44	25	31
<i>Изо</i> -пропанол	49	20	31	50	28	22	47	20	33	52	21	27	41	27	32	41	27	32
<i>Изо</i> -бутанол	55	17	28	55	25	20	52	18	30	56	19	25	45	24	30	45	25	30
Этилацетат	54	19	27	51	25	24	53	21	26	55	21	24	44	27	30	44	29	27

В таблицах 32-34 приведены вклады межмолекулярных взаимодействий в энергию адсорбции на образцах адсорбентов, модифицированных ГМУ. Заметно, что на модифицированных стирол-дивинилбензольных пористых полимерах также, как и для многих предыдущих адсорбентах, вклады дисперсионных взаимодействий меньше, чем на немодифицированных, и соответственно, вклады специфических – выше. При этом, в случае ГМУ, с повышением количества наносимого модификатора наблюдается рост вкладов специфических взаимодействий. Последний реализуется как за счёт донорно-акцепторных, так и за счёт индукционных и ориентационных взаимодействий.

При сравнении модифицированных Dowex L-285 и Полисорба-1 заметно, что вклады дисперсионных взаимодействий на последнем ниже, особенно при сравнении образцов, модифицированных 10% ГМУ, в то время как вклады как индукционных и ориентационных, так и донорно-акцепторных взаимодействий на Полисорбе-1 выше. Это также может быть связано с различающейся пористостью исходных адсорбентов. Удельная поверхность Dowex L-285 больше, чем у Полисорба-1 в 3.5-4 раза, поэтому если бы разница в полярности была вызвана только различием в концентрации ГМУ на поверхности, то полярность L-285, модифицированного 10% ГМУ, была бы выше, чем полярность Полисорба-1, модифицированного 1% ГМУ. Однако данные таблиц 32 и 33 показывают обратную закономерность: вклады дисперсионных взаимодействий на последнем ниже, а вклады всех специфических – выше, чем на Dowex L-285 с 10% ГМУ. Поэтому также, как и в случае с меламинам, объяснением наблюдающихся явлений является микропористость L-285 и вытекающая из этого невозможность формирования слоя супрамолекулярной структуры внутри микропоры.

Из данных таблицы 33 заметно, что полярность Porapak R и N, модифицированных 10% ГМУ, намного меньше, чем для образца Полисорба-1 с таким же количеством модификатора, а в сравнении с модифицированным Dowex L-285, полярность последнего лишь немного ниже. С учётом преимущественной мезопористости Порапаков, невозможность создания супрамолекулярных структур в поре не может служить достаточным объяснением такой низкой

полярности полученных образцов. Вероятно, это связано со способностью исходных адсорбентов к специфическим взаимодействиям с модификатором.

Таблица 32 – Вклады (%) межмолекулярных взаимодействий в значение $-\Delta F$ адсорбции на модифицированных 1, 5 и 10% ГМУ пористом полимере Dowex L-

285

Вклады межмолекулярных взаимодействий, %

Адсорбат	1%			5%			10%			Исходный		
	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА
<i>n</i> -Гексан	91	9	0	90	10	0	88	12	0	93	7	0
<i>n</i> -Гептан	91	9	0	90	10	0	88	12	0	93	7	0
<i>n</i> -Октан	90	10	0	90	10	0	88	12	0	93	7	0
Циклогексан	91	9	0	90	10	0	87	13	0	93	7	0
Бензол	80	8	12	78	9	13	75	10	15	83	6	11
Толуол	79	10	11	76	11	13	72	13	15	82	8	10
Этанол	42	23	35	35	25	40	36	24	40	42	21	37
<i>n</i> -Пропанол	47	21	32	42	23	35	40	23	37	49	19	32
<i>n</i> -Бутанол	51	20	29	47	21	31	43	22	34	55	17	28
<i>изо</i> -Пропанол	47	22	31	-	-	-	40	24	36	49	20	31
<i>изо</i> -Бутанол	51	20	29	48	22	31	44	23	34	55	17	28
Этилацетат	51	23	26	46	24	30	43	26	32	54	19	27

В случае нанесения ГМУ на поверхность графитированной термической сажи полученные образцы характеризовались наибольшими вкладами дисперсионных взаимодействий в общую энергию адсорбции. Это связано с отсутствием у исходного адсорбента способности к специфическим взаимодействиям. При этом, на один из образцов было нанесено количество ГМУ, соответствующее одному слою супрамолекулярной структуры на поверхности сажи (0.17% от массы исходной ГТС). Таким образом, для обоих приведённых в таблице образцов специфические взаимодействия определяются лишь вкладом

модификатора, а в случае образца с 0.17% ГМУ – только одним слоем супраструктуры.

Таблица 33 – Вклады в значение $-\Delta F$ адсорбции на модифицированном 1, 3 и 10% ГМУ пористом полимере Полисорб-1 и модифицированных 10% ГМУ пористых полимерах Porapak N и Porapak R

Вклады межмолекулярных взаимодействий, %

Количество модификатора	Полисорб-1						Porapak R			Porapak T		
	1%			10%			10%			10%		
Адсорбат	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА
<i>n</i> -Гексан	83	17	0	81	19	0	88	11	0	87	13	0
<i>n</i> -Гептан	82	18	0	81	19	0	88	12	0	87	13	0
<i>n</i> -Октан	81	19	0	81	19	0	88	12	0	87	13	0
Циклогексан	84	16	0	81	19	0	89	11	0	87	13	0
Бензол	75	14	11	65	15	20	77	10	13	74	11	15
Толуол	70	19	11	62	19	19	74	13	13	72	14	14
Этанол	42	35	23	26	32	42	39	25	36	33	28	39
<i>n</i> -Пропанол	45	34	21	27	30	43	44	23	33	38	26	36
<i>n</i> -Бутанол	46	34	20	31	30	49	47	23	30	42	25	33
<i>изо</i> -Пропанол	44	36	20	27	32	41	44	24	32	38	28	34
<i>изо</i> -Бутанол	46	34	20	31	30	39	47	23	30	42	25	33
Этилацетат	42	36	22	31	33	36	46	26	28	42	28	30

Как видно из таблицы 34, донорно-акцепторные взаимодействия сильнее индукционных и ориентационных в 2-3 раза. Это коррелирует и с полученными выше результатами для модифицированных пористых полимеров. В случае нанесения 1% ГМУ вклады специфических взаимодействий оказались несколько ниже, чем в случае монослоя. Вероятно, это связано с тем, что для образца с 1% ГМУ имеет место наложение слоёв супраструктуры друг на друга, что

перекрывает полости и делает их недоступными для адсорбции. Так как выше было обнаружено решающее влияние свойств полости на специфические взаимодействия, то уменьшение числа доступных полостей будет снижать и общую полярность поверхности.

Таблица 34 – Вклады межмолекулярных взаимодействий в значение $-\Delta F$ адсорбции на модифицированном монослоем (0.17%) и 1% ГМУ

Вклады межмолекулярных взаимодействий, %

Адсорбат	Монослой			1%		
	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА
<i>n</i> -Гексан	95	5	0	96	4	0
<i>n</i> -Гептан	95	5	0	96	4	0
<i>n</i> -Октан	95	5	0	96	4	0
Циклогексан	95	5	0	96	4	0
Бензол	89	4	7	90	3	7
Толуол	87	6	7	88	5	7
Этанол	54	12	34	61	11	28
<i>n</i> -Пропанол	58	11	31	65	10	25
<i>n</i> -Бутанол	60	11	29	67	10	23
<i>изо</i> -Пропанол	58	12	30	65	10	25
<i>изо</i> -Бутанол	60	11	29	66	10	14
Этилацетат	67	14	19	69	12	19

В случае модифицирования стирол-дивинилбензольного пористого полимера 1% РТСА (Таблица 35) наблюдается картина, аналогичная модифицированным 5-фторурацилом адсорбентам: вклады дисперсионных взаимодействий на модифицированном образце выше, чем на исходном. При этом, использованный в качестве исходного адсорбента Dowex V503 практически не отличается по свойствам от применённого выше Dowex V-285. В то же время как индукционные и ориентационные, так и донорно-акцепторные

взаимодействия на модифицированном полимере меньше, чем на немодифицированном. При этом основное падение специфических взаимодействий приходится на индукционные и ориентационные взаимодействия. Это необычно, так как по всем имеющимся в литературе данным [305, 306, 417-419] супраструктура РТСА образует плотные псевдо-двумерные сетки, представляющие собой плотно прилегающие друг к другу 1D-ленты. По всей видимости, π -электронные облака бензольных колец в РТСА в значительной степени смещены к атомам кислорода, что приводит к меньшим по сравнению с стирол-дивинилбензольной матрицей возможностям бензольных колец РТСА вступать в специфические межмолекулярные взаимодействия с молекулами адсорбатов.

Таблица 35 – Вклады межмолекулярных взаимодействий в значение $-\Delta F$ адсорбции на модифицированном 1% РТСА и исходном Dowex V 503

Вклады межмолекулярных взаимодействий, %

Адсорбат	Модифицированный			Исходный		
	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА
<i>n</i> -Гексан	96	4	0	93	7	0
<i>n</i> -Гептан	86	4	0	93	7	0
<i>n</i> -Октан	96	4	0	93	7	0
Циклогексан	96	4	0	93	7	0
Бензол	88	4	8	83	6	11
Толуол	87	5	8	82	8	10
Этанол	55	12	33	42	21	37
<i>n</i> -Пропанол	60	11	29	49	19	32
<i>n</i> -Бутанол	64	11	26	55	17	28
<i>изо</i> -Пропанол	60	12	28	49	20	31
<i>изо</i> -Бутанол	64	11	26	55	17	28
Этилацетат	65	13	22	54	19	27

На модифицированной аденином ГТС P^* также отличается от 0, и оставляет 5.5% (Таблица 36). Как видно из таблицы, аналогично ГМУ, основной вклад в повышение полярности в результате модифицирования вносят донорно-акцепторные взаимодействия. При этом, как и в случае с ГМУ, вклады специфических взаимодействий в свободную энергию Гельмгольца адсорбции ниже, чем даже на исходном пористом полимере. Это может свидетельствовать о двух эффектах: либо поверхность сажи покрыта модификатором только частично, либо молекулы адсорбатов могут взаимодействовать с поверхностью сажи через полости надмолекулярной структуры аденина.

Таблица 36 – Вклады межмолекулярных взаимодействий в значение $-\Delta F$ адсорбции на ГТС, модифицированной 0.95% аденина

Вклады межмолекулярных взаимодействий, %

Адсорбат	Д	ИО	ДА	Адсорбат	Д	ИО	ДА
<i>n</i> -Гексан	96	4	0	этанол	65	11	25
<i>n</i> -Гептан	96	4	0	<i>n</i> -пропанол	68	10	22
<i>n</i> -Октан	96	4	0	<i>n</i> -бутанол	70	10	21
Бензол	90	3	6	<i>изо</i> -пропанол	68	10	21
Циклогексан	96	4	0	<i>изо</i> -бутанол	70	10	20
Толуол	89	4	7	этилацетат	71	11	18

В таблице 37 приведены вклады межмолекулярных взаимодействий в энергию адсорбции на пористом полимере Полисорб-1, модифицированном смешанными структурами меламина-урацил, меламина-ЦК и урацил-ЦК (мольное соотношение 1:1). Заметно, что на всех трёх адсорбентах вклады дисперсионных взаимодействий ниже, чем на исходном, а специфических – выше. Таким образом, модифицирование смешанными структурами меламина-урацил, меламина-ЦК и урацил- ЦК приводит к росту полярности пористого полимера. Также, из полученных данных заметно, что для адсорбента, модифицированного смесью меламина-ЦК, вклад донорно-акцепторных взаимодействий в энергию адсорбции

спиртов больше, чем вклад индукционных и ориентационных взаимодействий. Для двух других образцов эти вклады примерно равны. То же самое характерно и для аренов. На образце «меламин-ЦК» для ряда спиртов вклад дисперсионных взаимодействий мал. Так, для этанола он составляет всего 5%. В то же время, вклад дисперсионных взаимодействий в энергию адсорбции алканов на образце «меламин-ЦК» выше, чем на остальных образцах. Из данных ЛРПУ видно, что структура меламин-ЦК склонна к образованию водородных связей сильнее, чем остальные две.

Таблица 37 – Вклады межмолекулярных взаимодействий в значение $-\Delta F$ адсорбции на модифицированном 1% смешанных супрамолекулярных структур урацил-меламин, урацил-ЦК и меламин-ЦК и немодифицированном пористом полимере Полисорб-1

Вклады межмолекулярных взаимодействий, %

Адсорбат	Урацил-меламин			Урацил-ЦК			Меламин-ЦК			Исходный		
	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА
<i>n</i> -Гексан	82	18	0	81	19	0	83	17	0	93	7	0
<i>n</i> -Гептан	82	18	0	81	19	0	84	16	0	93	7	0
<i>n</i> -Октан	81	19	0	81	19	0	85	15	0	93	7	0
Циклогексан	82	18	0	81	19	0	82	18	0	93	7	0
Бензол	67	15	18	67	15	18	61	15	25	83	6	11
Толуол	65	19	16	64	20	16	62	17	21	82	8	10
Этанол	28	34	38	27	36	37	5	37	58	42	21	37
<i>n</i> -Пропанол	33	32	37	32	34	34	17	33	50	49	19	32
<i>n</i> -Бутанол	36	31	33	36	33	33	27	30	43	55	17	28
<i>изо</i> -Пропанол	32	33	35	31	35	34	16	35	49	49	20	31
<i>изо</i> -Бутанол	36	31	33	36	33	31	27	30	43	55	17	28
Этилацетат	34	34	32	33	35	32	25	33	32	54	19	27

Анализ данных таблиц 26-37 показывает, что метод ЛРПУ превосходит другие методы за счёт возможности оценить вклады электростатической (индукционные и ориентационные взаимодействия) и донорно-акцепторной составляющей, однако так как полученные данные относятся к набору из 12 тест-адсорбатов, отличающихся друг от друга по способности к межмолекулярным взаимодействиям, возникают сложности при сравнении полярностей адсорбентов, если вклады межмолекулярных взаимодействий отличаются незначительно. В этой связи, полезным является применение предложенной в диссертационной работе величины относительной условной полярности P' . Рассчитанные по формулам (87-88) значения P' приведены в таблице 38.

Как видно из таблицы, значения относительной условной полярности полностью коррелируют с закономерностями, установленными выше при анализе вкладов межмолекулярных взаимодействий в энергию адсорбции. Величина P' обладает свойством представительности относительно вкладов межмолекулярных взаимодействий и может быть использована для более наглядной и простой характеристики полярности поверхностей.

Таблица 38 – Значения относительной условной полярности на всех исследованных образцах

P' , %

Модификатор	Природа исходной поверхности	Средний размер пор, Å	ω , %	Тип супраструктуры	P'
Урацил		25	исх.	в зависимости от концентрации 1D	15.8±0.3
			5		17.2±0.3
			10		18.2±0.3
		120	10	2D-сетчатая 2D-сплошная	29.6±0.5
6-Метил-урацил	стирол-дивинилбензол	25	1	в зависимости от концентрации 1D 2D-сетчатая	20.5±0.4
			10		30.5±0.5

Модификатор	Природа исходной поверхности	Средний размер пор, Å	ω, %	Тип супраструктуры	P^*		
5-Фторурацил			1	2D-сетчатая	14.1±0.3		
			5		12.7±0.2		
			10		12.3±0.2		
Циануровая кислота					3	2D-сетчатая	19.7±0.3
Барбитуровая кислота					3	1D	15.4±0.3
Тимин				120	1	1D	16.2±0.2
Меламин	стирол-дивинилбензол	25	1	2D-сплошная с возможностью перехода в 2D-сетчатую	16.5±0.3		
			10		17.2±0.3		
	бромированный стирол-дивинилбензол	105	исх.		14.9±0.2		
			1		22.5±0.4		
			10		23.4±0.4		
5-Гидрокси-6-метилурацил	стирол-дивинилбензол	25	1	2D-сетчатая	17.9±0.3		
			5		18.9±0.3		
			10		23.5±0.5		
			120		1	24.4±0.5	
		120	10		35.9±0.7		
			исх.		22.7±0.4		
стирол-дивинилбензол с добавкой винилпирролидона	76	10		24.6±0.5			
5-Гидрокси-6-метилурацил	стирол-дивинилбензол с добавкой винилпирролидона	75	исх.	2D-сетчатая	21.4±0.3		
			10		27.8±0.4		
	графитированная термическая сажа	1	исх.		0		
			0.17		9.6±0.3		
			1		7.3±0.3		
PTCDA	стирол-дивинилбензол	120	34	1	2D-сплошная	8.5±0.4	
Урацил-меламин				1	2D-сплошная	29.3±0.3	
урацил-ЦК				1	2D-сетчатая	31.3±0.2	
меламин-ЦК				1	2D-сплошная	31.5±0.3	

Подводя итог, анализ изменений P' позволяет сделать следующие выводы:

1. Относительно пористого полимера на основе стирола и дивинилбензола (адсорбент средней полярности) супрамолекулярные структуры урацила, 6-метилурацила, 5-гидрокси-6-метилурацила, меламина и циануровой кислотой, а также смешанные структуры урацил-меламин, урацил-циануровая кислота и меламин-циануровая кислота являются БОЛЕЕ ПОЛЯРНЫМИ. При нанесении 10% модификаторов наблюдалась наибольшая полярность. Полярность образцов Полисорба-1, модифицированных 10% урацила, 6-метилурацила, а также 5-гидрокси-6-метилурацила равна или превышает среднюю полярность силикагелей (≈ 30). Смешанные супрамолекулярные структуры, несмотря на меньшее количество модификатора, наносимого на Полисорб-1, также отличаются полярностью, близкой к полярности силикагелей. Таким образом, наилучшая селективность по отношению к функциональной группе достигается применением смешанных супрамолекулярных структур. Среди однокомпонентных супрамолекулярных структур наибольшая полярность наблюдалась у ГМУ.

2. Относительно пористого полимера на основе стирола и дивинилбензола супрамолекулярные структуры 5-фторурацила и РТСА являются МЕНЕЕ ПОЛЯРНЫМИ. Наименьшую полярность проявляет образец Полисорба-1, модифицированного РТСА. Снижение полярности поверхности пористого полимера после модифицирования 5-фторурацилом позволяет утверждать, что на полярность получаемого адсорбента влияет не столько полярность модификатора, сколько полярность супрамолекулярной структуры, им образуемой.

3. Для ряда образцов, в результате модифицирования соединениями, образующими супрамолекулярную структуру, полярность практически не изменилась. Это характерно для веществ, образующих 1D-структуры: тимина, барбитуровой кислоты, а также 6-метилурацила при нанесении последнего в количестве 1%.

4. Полярность адсорбентов, модифицированных структурами ряда гетероциклических соединений, зависит от природы исходного адсорбента. Даже нанесение 10% модификатора не нивелирует природу исходного адсорбента.

Попытки нанести большее количество вещества заканчивались неколичественным модифицированием. Переход от графитированной термической сажи к пористому полимеру при прочих равных условиях ведёт к повышению полярности поверхности. При этом, повышенная полярность поверхности ведёт к обратному результату. Так, в случае Rogarak R и N наблюдается сравнительно небольшое возрастание полярности при нанесении 10% ГМУ. Это связано с образованием донорно-акцепторных связей между ГМУ и винилпирролидоном, в результате чего образовавшийся слой ГМУ теряет часть возможностей к донорно-акцепторным взаимодействиям с молекулами адсорбата.

5. Полярность полученных адсорбентов также зависит от удельной поверхности. В случае микропористого адсорбента в результате модифицирования часть микропор остаются незаполненными супрамолекулярным слоем по причине их малого размера. В результате адсорбции молекул адсорбата в таких порах реально действующая полярность поверхности снижается.

Также важным фактором, определяющим полярность получаемых адсорбентов, является количество наносимого модификатора. Однако на основании данных таблицы 38 невозможно однозначно сказать о влиянии количества наносимого модификатора на полярность. Поэтому в работе было выполнено отдельное исследование в этой области.

3.3.2 Влияние количества наносимого модификатора на полярность получаемых адсорбентов

Для изучения влияния количества наносимого модификатора на полярность адсорбентов были получены образцы пористого полимера Dowex L-285, модифицированного урацилом, меламинам и циануровой кислотой, в количестве от 10^{-6} до $0.5 \cdot 10^{-1}$ массовых долей (ρ_w как отрицательный логарифм массовой доли наносимого модификатора меняется от 6 до 1.3), с шагом 1 порядок [420, 421]. Из анализа зависимости полярности P^* от ρ_w в случае меламина (рисунок 47) заметно, что полярность при $4 < \rho_w < 6$ возрастает, а при увеличении

концентрации до $\rho\omega=3$ падает, и далее практически не меняется. На основании полученных данных можно предположить, что при концентрациях меньше, чем $\rho\omega=4$ меламина адсорбируется преимущественно в виде отдельных молекул или простейших ассоциатов. После достижения $\rho\omega=4$ дальнейшее увеличение количества модификатора приводит к ассоциации меламина в определённые надмолекулярные структуры. При этом данные структуры по причине своего большого размера уже не заполняют микропоры, а образуются преимущественно на стенках транспортных макропор и поверхности гранулы сорбента. Увеличение ассоциации молекул меламина непосредственно ведёт к снижению их способности к образованию донорно-акцепторных связей с молекулами адсорбатов, что отражается на снижении значений относительной условной полярности. Отсутствие изменения полярности при повышении массовой доли меламина с $\rho\omega=3$ и ниже связано с формированием стабильной структуры меламина, в которой меламина уже образовал максимально возможное количество водородных связей с соседними молекулами.

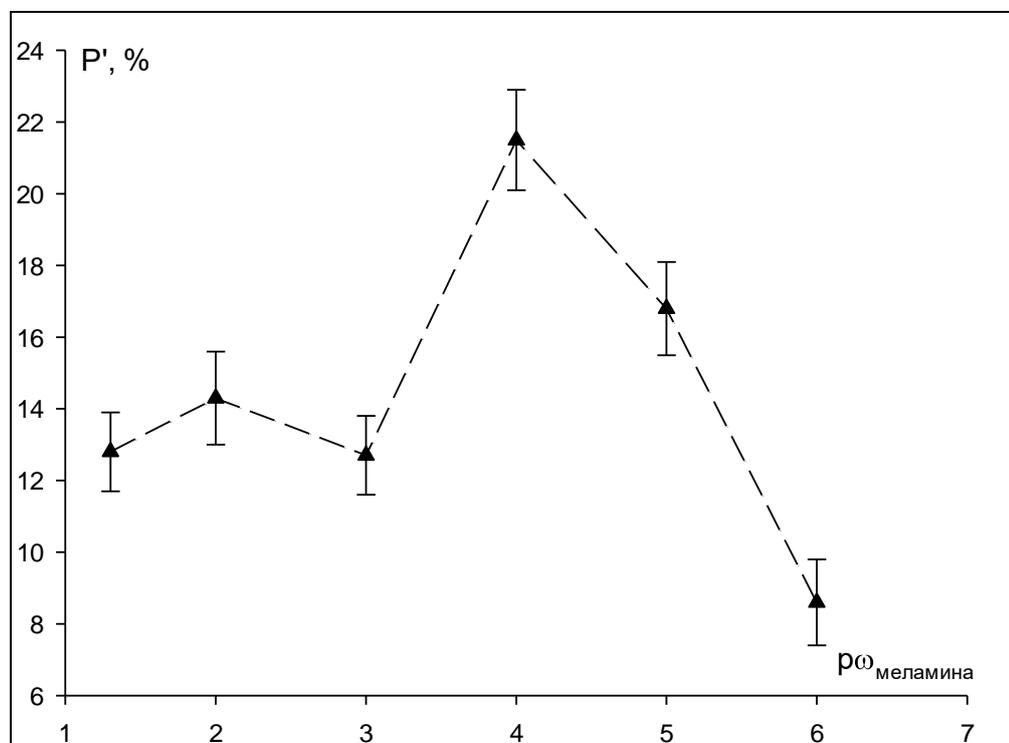


Рисунок 47 – Зависимость P' от показателя массовой доли меламина ($\rho\omega_{\text{меламина}}$) на поверхности микропористого полимерного сорбента Dowex L-285

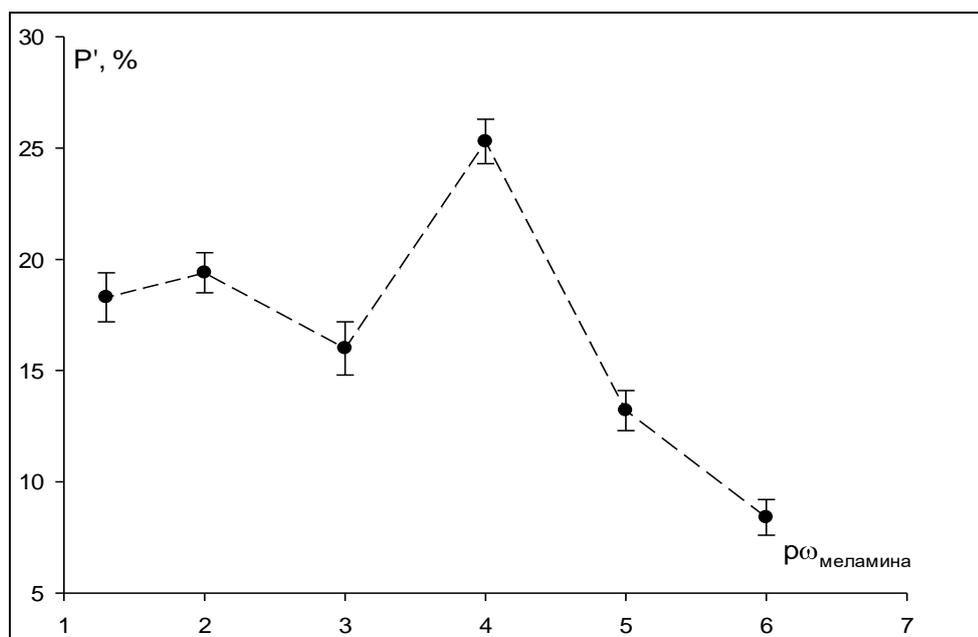


Рисунок 48 – Зависимость P' от показателя массовой доли меламина ($\rho\omega_{\text{меламина}}$) на поверхности мезопористого полимерного сорбента Полисорб-1

Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае модифицирования меламинам макропористого полимера Полисорб-1 (Рисунок 48). Несколько отлична зависимость относительной условной полярности P' модифицированного урацилом микропористого полимера от $\rho\omega_{\text{урацила}}$ (рисунок 49). Также заметно, что с увеличением количества наносимого урацила полярность меняется немонотонно. Так, с $\rho\omega=6$ до $\rho\omega=3$ полярность поверхности возрастает, однако при нанесении урацила в количествах выше, чем $\rho\omega=3$ наблюдается снижение полярности. Это также связано со способностью супрамолекулярных структур не заполнять микропоры, а покрывать их структурированным слоем. Постоянство условной полярности при $\rho\omega_{\text{меламина}} < 3$ свидетельствует о завершении формирования супрамолекулярной структуры, в то время как в случае урацила постоянство P' начинает наблюдаться при $\rho\omega < 2$. Можно предположить, что уже при $\rho\omega=3$ концентрация меламина достаточна для образования стабильных ассоциатов, в то время как для урацила такая концентрации на порядок выше. Вероятнее всего, это связано с тем, что меламина, за счёт большого количества водородных связей, способен к образованию только одного типа супрамолекулярной структуры. В то же время урацил, в зависимости

от концентрации, образует структуры различного строения, в том числе, 1D-ленточные, 2D-сетчатые и 2D-сплошные. Возможно уменьшение полярности модифицированного урацилом полимера при $2 < \rho\omega < 3$ связано с постепенным переходом к более сложным типам ассоциатов, что сопровождается образованием новых водородных связей.

В случае циануровой кислоты полярность образцов адсорбентов при увеличении количества наносимого модификатора практически не меняется (Рисунок 50). Это полностью отличается от того, что наблюдается в случае меламина и урацила. Возможно, в случае ЦК формирование ассоциатов происходит даже при самых небольших концентрациях модификатора. Поскольку измерения полярности проводятся методом ОГХ при бесконечном разбавлении, то образование даже небольшого количества ассоциатов фиксируется в виде изменения полярности.

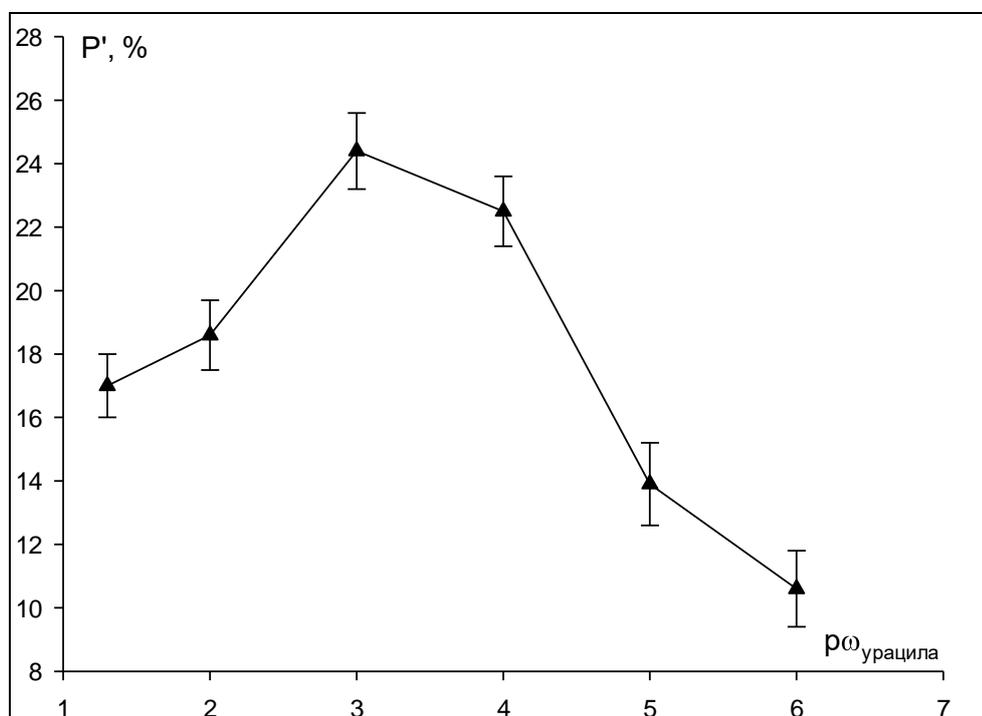


Рисунок 49 – Зависимость P' от показателя массовой доли урацила ($\rho\omega_{\text{урацила}}$) на поверхности микропористого полимерного сорбента Dowex L-285

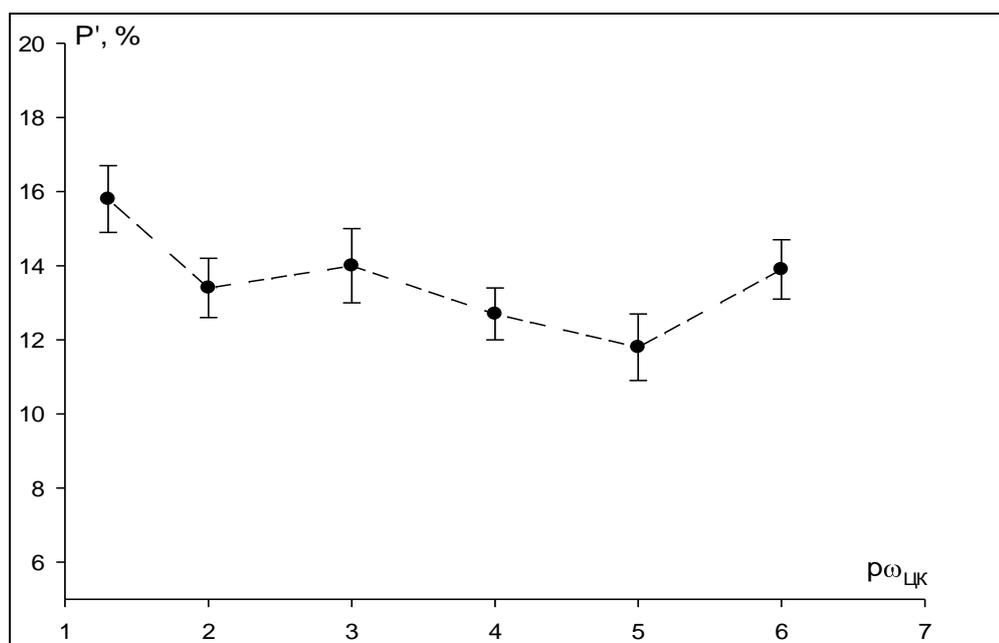


Рисунок 50 – Зависимость P' от показателя массовой доли ЦК ($\rho\omega_{\text{ЦК}}$) на поверхности микропористого полимерного сорбента Dowex L-285

Предположение, что изменение полярности поверхности модифицированных адсорбентов связано с образованием супрамолекулярных структур может быть верно только в том случае, если при определённых концентрациях адсорбируемых пористыми полимерами веществ латеральные взаимодействия адсорбат-адсорбат будут достаточно сильными. Для этого изучалась зависимость P' от степени заполнения поверхности θ на трёх пористых полимерных адсорбентах: Dowex L-285, Полисорб-1 и MN-200 (Рисунок 51) [422]. Методика проведения эксперимента подробно описана в Экспериментальной части.

Как видно из полученных данных полярность адсорбента может не быть постоянной величиной. В случае пористых полимеров на основе стирола и дивинилбензола (2 поколение пористых полимеров) с увеличением степени заполнения поверхности дисперсионная составляющая энергии адсорбции падает, а специфическая – возрастает, что приводит к росту полярности поверхности. Для Dowex L-285 полярность возрастает при увеличении $\theta=0.26$, а при больших заполнениях остаётся постоянной, в случае Полисорба-1 вероятно условия эксперимента просто не позволили достичь выхода на постоянное значение

полярности. При этом, для Полисорба-1 при почти нулевом заполнении наблюдались повышенные значения полярности поверхности, что вероятно связано с наличием остатков инициатора полимеризации.

Таким образом, реально действующая полярность пористых полимеров на основе стирола и дивинилбензола при высоких заполнениях может быть даже выше, чем полярность силикагелей при нулевых заполнениях. Такое повышение полярности может быть вызвано только наличием латеральных взаимодействий адсорбат-адсорбат на поверхности пористых полимерных адсорбентов. С увеличением θ вероятность латеральных взаимодействий возрастает, а сила таких взаимодействий в случае полярных молекул заметно выше, чем для неполярных. Всё это увеличивает удерживание полярных соединений по сравнению с неполярными на пористых полимерах 2 поколения. Для сорбента с меньшим средним размером пор вероятность взаимодействий между молекулами сорбата на поверхности больше, что приводит к большей полярности Dowex L-285 в сравнении с Полисорбом-1 при $\theta > 0.02$.

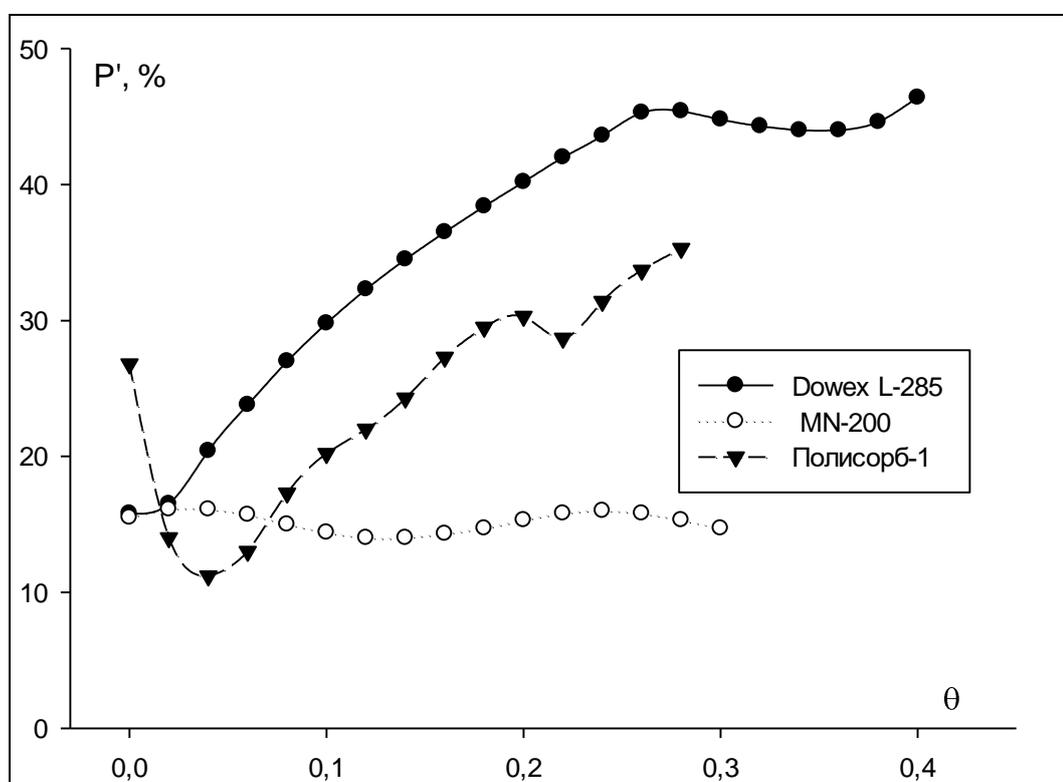


Рисунок 51 – Зависимость относительной условной полярности пористых полимеров различного поколения и пористости от степени заполнения

Для сорбента на основе сверхсшитого полистирола MN-200 (3 поколение пористых полимеров) с изменением степени заполнения поверхности полярность практически не меняется. Такое кардинальное отличие от полимерных сорбентов 2 поколения связано с преимущественной абсорбцией веществ в объём полимера MN-200. Для такого сорбента само понятие поверхности не совсем корректно. Абсорбированные в объём полимерной сетки молекулы тест-сорбатов оказываются отделены друг от друга трёхмерным каркасом сверхсшитого полистирола, что приводит к блокированию латеральных взаимодействий. В результате, если в области бесконечного разбавления Dowex L-285 и MN-200 имеют идентичную полярность, то в области $\theta > 0.04$ последний ведёт себя как более неполярный сорбент.

Таким образом, можно сделать вывод, что на изучаемых пористых полимерах, особенно в случае Dowex L-285, возможны сильные латеральные взаимодействия между адсорбированными молекулами, поэтому предположение, что при увеличении концентрации урацила и меламина на поверхности пористых полимеров возрастает и возможность их ассоциации представляется обоснованным. Можно сделать вывод, что для разных модификаторов влияние концентрации наносимого гетероциклического соединения на полярность получаемого адсорбента будет разной, вследствие различающихся условий самосборки супрамолекулярных структур.

3.3.3 Применение метода Донга, а также его сочетания с методом линейного разложения параметров удерживания для оценки полярности поверхности

Метод Донга представляет меньшие возможности с точки зрения информативности, однако выигрывает у метода ЛРПУ по надёжности измерений [423]. Метод Донга предложен нами к применению в том случае, когда поверхность способна к образованию сильных водородных связей. В этом случае,

ЛРПУ даёт неадекватные значения полярности по причине многократной разницы в удерживаемых объёмах между спиртами и алканами. Важно отметить, что при применении метода Донга может использоваться та же формула для расчёта полярности, что и в методе ЛРПУ.

При изучении полярности меламина, нанесённого на модифицированный силикатный материал типа МСМ-41, метод Донга оказался успешен в выборе образца с наименьшей полярностью [424]. В таблице 39 представлены значения дисперсионной и специфической составляющих ΔF , а также параметра P' для исходного и модифицированных МСМ-41 в сравнении с силикагелем С-120 [425]. Заметно, что для адсорбента С-120 дисперсионная составляющая ΔF для этанола и н-пропанола больше нуля, в то время как на МСМ-41 она имеет отрицательный знак. Для аренов на С-120 ΔF специфических взаимодействий больше, чем дисперсионных, в то время как на МСМ-41 $\Delta F'_{disp}$ и $\Delta F'_{spec}$ бензола практически равны, а для толуола дисперсионная составляющая энергии адсорбции становится преобладающей.

Таким образом, способность МСМ-41 к неспецифическим взаимодействиям заметно выше, чем у С-120. Данную закономерность наглядно демонстрируют значения параметра P' , характеризующего полярность поверхности. Значения дисперсионной составляющей ΔF как для ММет, так и для МДС больше, чем для МСМ-41. Специфическая составляющая ΔF после метилирования уменьшается для всех адсорбатов, в то время как в результате фенилирования $\Delta F'_{spec}$ бутанола и изобутанола остаётся практически неизменным. В целом, $\Delta F'_{disp}$ для модифицированных образцов близки по значениям, в то время как $\Delta F'_{spec}$ на МДС больше, чем на ММет. Таким образом, в результате модифицирования МСМ-41 метильными и фенильными группами полярность поверхности уменьшается, причём образец ММет несколько менее полярен, чем МДС [426, 427]. Последнее, видимо, связано со способностью бензольных колец к π - π -взаимодействиям [428].

Таблица 39 – Дисперсионная и специфическая составляющие ΔF , а также характеризующий полярность поверхности параметр P' , для исходного и модифицированных МСМ-41 при 160 °С в сравнении с силикагелем С-120. Расчёт проводился по методу Донга

ΔF , кДж/моль

Адсорбат	С-120 [425]		МСМ-41		ММет		МДС	
	$-\Delta F'_{disp}$	$-\Delta F'_{spec}$						
Бензол	2.0	4.2	11.7	8.4	13.3	4.5	13.2	5.2
Толуол	4.0	4.3	15.3	8.8	16.1	4.1	15.6	4.9
Этанол	-2.9	7.8	2.6	19.4	6.2	11.8	7.2	15.8
<i>n</i> -Пропанол	-1.1	11.6	6.0	17.0	8.9	11.2	9.5	15.9
<i>n</i> -Бутанол	0.8	13.9	9.4	13.8	11.5	10.3	11.7	14.1
<i>изо</i> -Пропанол	-	-	5.7	17.0	8.6	12.2	9.2	14.2
<i>изо</i> -Бутанол	-	-	9.4	13.4	11.5	9.7	11.7	13.4
Этилацетат	-	-	10.2	14.4	12.1	10.9	12.2	12.3
P'	133		37		25		27	

Далее, при исследовании серии образцов ММет, модифицированных меламинам, также оптимальным оказался метод Донга. В таблице 40 приведены значения дисперсионной и специфической составляющей на изучаемых образцах. Из полученных данных заметно, что специфическая составляющая практически не меняется. Это может быть связано с тем, что полярность как меламина, так и исходного адсорбента, определяется способностью к образованию водородных связей, и, следовательно, является близкой друг к другу. При этом изменение реально действующей полярности происходит за счёт варьирования способности адсорбента к дисперсионным взаимодействиям.

Так, в результате нанесения 17% меламина, соответствующих согласно квантовохимическим расчётам 1 слою модификатора на поверхности, полярность падает, однако это вызвано не сокращением способности поверхности к специфическим взаимодействиям, а усилением дисперсионных взаимодействий. Последнее вызвано частичным заполнением пор ММет меламинам, в результате чего размер поры уменьшается. В порах меньшего размера дисперсионные взаимодействия усиливаются, что и вызывает рост полярности.

После нанесения 34% меламина (2 слоя модификатора) полярность возрастает, однако это также не связано с увеличением сродства поверхности к специфическим взаимодействиям. Увеличение полярности связано с уменьшением энергии дисперсионных взаимодействий, что, в свою очередь вызвано полным заполнением пор исходного адсорбента модификатором. Таким образом, метод Донга также дал возможность расширенно трактовать понятие полярности как соотношения дисперсионных и специфических взаимодействий.

Чтобы соединить возможности метода Донга и ЛРПУ было предложено подвергать линейному разложению специфическую составляющую энергии Гельмгольца адсорбции согласно формулам (89-92). Данный метод был испытан на серии модифицированных адсорбентов типа МСМ-41. Как видно из таблицы 41, наибольший вклад для всех исследуемых образцов вносят донорно-акцепторные взаимодействия. При этом, в результате модифицирования ΔF_{io} для всех адсорбатов уменьшается в среднем на 2-3 кДж/моль. В то же время, энергия

донорно-акцепторных взаимодействий меняется разнонаправлено. Для спиртов при переходе от МСМ-41 к МДС наблюдается рост энергии донорно-акцепторных взаимодействий. Для этилацетата энергия донорно-акцепторных взаимодействий остаётся неизменной. Значения ΔF_{da} спиртов на ММет немного меньше, чем у МСМ-41. Всё это позволяет судить о том, что молекулы спиртов и этилацетата при адсорбции на модифицированных сорбентах сохраняют способность к образованию водородных связей с оставшимися гидроксильными группами поверхности адсорбента. Подобное явление связано с тем, что ни метилирование, ни фенилирование не позволяют полностью покрыть поверхность соответствующими группами. Это соотносится с результатами работы [429], в которой по данным ИК-спектроскопии было показано, что удельная плотность ОН групп, участвующих в прививке органосиланов составляет всего 0.7 ОН групп/нм² (что соответствует количеству свободных Si-ОН групп на поверхности мезопористого материала). Остальные силанольные группы (1.8-2.3 ОН групп/нм²), стабилизированные водородными связями, не способны участвовать в модификации.

Таким образом, методы ЛРПУ и Донга оказались способны детально отследить изменение полярности модифицируемых супрамолекулярными сетчатыми структурами поверхностей. Предложенная в работе величина относительной условной полярности показала свою высокую чувствительность по отношению к различиям в селективности к функциональным группам изучаемых адсорбентов.

Таблица 40 – Значения дисперсионной и специфической составляющей энергии Гельмгольца при 170 °С, кДж/моль на исходном ММет и образцах, модифицированных одним, двумя и тремя слоями меламина. Расчёт проводился по методу

Донга

ΔF , кДж/моль

Адсорбат	ММет		ММет+меламин 17 масс.%		ММет+меламин 34 масс.%		ММет+ меламин 51 масс.%	
	$-\Delta F'_{disp}$	$-\Delta F'_{spec}$	$-\Delta F'_{disp}$	$-\Delta F'_{spec}$	$-\Delta F'_{disp}$	$-\Delta F'_{spec}$	$-\Delta F'_{disp}$	$-\Delta F'_{spec}$
Бензол	13.5±1.6	3.4±0,4	15.8±0.7	2.1±0.1	10.7±0.5	2.1±0.1	11.8±0.7	3.3±0.2
Толуол	15.7±1.8	3.4±0,4	17.0±0.8	2.9±0.1	12.6±0.7	2.9±0.2	13.5±1.4	3.4±0.4
Этанол	7.9±0.8	9.2±1,0	12.6±0.7	10.7±0.6	5.9±0.3	10.7±0.6	-	-
<i>n</i> -Пропанол	10.0±1.1	8.7±0,9	13.8±0.7	9.1±0.5	7.7±0.4	9.1±0.4	-	-
<i>n</i> -Бутанол	12.1±1.3	8.7±0,9	15.0±0.7	8.1±0.4	9.5±0.5	8.0±0.5	-	-
<i>изо</i> -Пропанол	9.8±1.0	10.0±1.0	13.6±0.8	8.8±0.5	7.5±0.6	8.8±0.7	-	-
<i>изо</i> -Бутанол	12.1±1.3	8.0±0.9	15.0±0.8	7.7±0.4	9.5±0.6	7.7±0.5	-	-
Этилацетат	12.6±1.4	8.9±1.0	15.2±0.7	8.2±0.4	9.9±0.4	8.2±0.3	11.0±2.2	8.2±1.7
<i>P'</i>	25		18		29		-	

Таблица 41 – Электростатическая (ΔF_{io}) и донорно-акцепторная (ΔF_{da}) составляющие специфической энергии адсорбции ΔF^{spec} , кДж/моль на изучаемых образцах

Адсорбаты	ΔF , кДж/моль					
	MCM-41		MMeT		MDC	
	$-\Delta F_{io}$	$-\Delta F_{da}$	$-\Delta F_{io}$	$-\Delta F_{da}$	$-\Delta F_{io}$	$-\Delta F_{da}$
Бензол	2.8	5.6	0.8	3.8	1.1	4.1
Толуол	3.5	5.3	0.9	3.2	1.3	3.6
Этанол	6.6	12.8	2.2	9.6	3.2	12.6
<i>n</i> -Пропанол	5,9	11.0	2.1	9.1	3.2	12.7
<i>n</i> -Бутанол	5.0	8.8	2.1	8.3	3.0	11.1
<i>изо</i> -Пропанол	6.3	10.7	2.5	9.8	3.1	11.1
<i>изо</i> -Бутанол	4.8	8.6	1.9	7.8	2.8	10.6
Этилацетат	5.5	8.9	2.4	8.5	3.2	9.1

3.4 Энантиоселективность адсорбентов на основе надмолекулярных структур гетероциклических соединений, полученных в условиях созревания Виедмы

3.4.1 Установление принципиальной возможности хирального распознавания метод адсорбции энантиомеров из растворов с поляриметрическим контролем

Способность тех или иных поверхностей к хиральному распознаванию наиболее часто фиксируется с помощью методов сканирующей туннельной микроскопии [324, 334, 350, 430]. Однако данный метод позволяет анализировать лишь небольшой участок поверхности, при этом установить с помощью сканирующей туннельной микроскопии хиральность адсорбента как целого – макроскопическую хиральность – не представляется возможным. Поэтому для

определения принципиальной возможности поверхностей супраструктур к хиральному распознаванию в работе использовался косвенный метод, основанный на различии в адсорбции энантиомеров. Если поверхность адсорбента ахиральна, то количество адсорбированных энантиомеров одинаково и наоборот: на хиральных поверхностях может быть достигнута адсорбция различного количества адсорбируемого энантиомера. Контроль величины адсорбции ментолов может выполняться как с помощью газохроматографического анализа содержания ментола в пробе после адсорбции модифицированным адсорбентов. Также может быть использован поляриметрический контроль. В нём измеряется значения угла вращения плоскости поляризованного света (α_p) в исходном растворе энантиомера (α_0) и после адсорбции навеской модифицированного адсорбента (α_1). Падение угла вращения прямо пропорционально величине адсорбции, следовательно, если в результате адсорбции одного энантиомера α_p снижается сильнее, чем в результате адсорбции другого, это говорит о различии в адсорбции энантиомеров, и, следовательно, способности модифицированного адсорбента к хиральному распознаванию. В качестве характеристики адсорбции энантиомеров образцом адсорбента использовалась степень извлечения R:

$$R = \frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_0} \cdot 100\% \quad (93)$$

Результаты адсорбции (+)- и (-)-ментолов пористым полимером Dowex L-285, модифицированным различными супрамолекулярными структурами, приведены в таблице 42.

Как видно из полученных данных, в случае обоих энантиомеров после 1 часа статической адсорбции модифицированным пористым полимером наблюдается уменьшение угла вращения плоскости поляризованного света α_p . Однако относительное уменьшение α_p относительно угла вращения исходного раствора в случае (+)- и (-)-ментолов различается. Так, в случае модифицированного б-метилурацилом образца пористого полимера для (+)-ментола наблюдается падение α_p на 0.14, в то время как для (-)-ментола падение

α_p составило всего лишь 0.09 градусов. Разница в относительном уменьшении составила 22%. Таким образом, (+)-ментол адсорбируется заметно сильнее, чем (–)-ментол. Это свидетельствует о проявлении адсорбентом хиральности. В то же время, для образца, модифицированного 5-фторурацилом, сильнее адсорбируется (–)-ментол. Это является следствием синтеза адсорбентов в условиях, идентичных созреванию Виедмы: равновероятно получение чистой D- и L-структуры, следовательно, примерно 50% всех образцов получаются правовращающими структурами, и ещё 50% - левовращающими.

Таблица 42 – Изменение угла вращения плоскости поляризованного света растворов (+)- и (–)-ментолов в н-гексане в результате адсорбции их пористым полимером Dowex L-285, модифицированным рядом гетероциклических соединений в условиях, идентичных созреванию Виедмы

α , град

Модификатор		Модифицированный						Исходный полимер
		6-метилурацил	5-фторурацил	ЦК	аденин	цитозин	PTCA	
(+)- Ментол	α_0	+0.18	+0.19	+0.20	+0.20	+0.20	+0.20	+0.20
	α_1	+0.04	+0.10	+0.03	+0.04	+0.05	+0.04	+0.01
	R, %	78	47	84	80	75	80	95
(–)- Ментол	α_0	-0.16	-0.20	-0.21	-0.20	-0.20	-0.20	-0.20
	α_1	-0.07	-0.04	-0.08	-0.07	-0.10	-0.07	-0.01
	R, %	56	80	64	65	50	65	95

Для образцов ГТС, модифицированных меламинам и циануровой кислотой, были осуществлены эксперименты по дерацемизации раствора. Поляриметрический контроль удобен тем, что отклонение α_p от нуля за пределами погрешности в результате адсорбции рацемата однозначно свидетельствует о способности модифицированного адсорбента к хиральному распознаванию. Изменения угла вращения плоскости поляризованного света растворов рацематов камфена, камфоры, лимонена, ментола и тирозина в н-гексане в результате их

адсорбции исследуемыми образцами приведены в таблице 43. Так, адсорбция модифицированной 10% меламина сажей раствора рацемата ментола приводит к изменению α_p с 0.00 до -0.10 градусов. В случае сажи с циануровой кислотой угол вращения плоскости поляризованного света менялся до -0.05 градуса. Таким образом, для обоих адсорбентов D-энантиомер адсорбируется сильнее, чем L-энантиомер.

Таблица 43 – Изменения угла вращения плоскости поляризованного света в результате адсорбции камфена, камфора, лимонена, ментола и тирозина на модифицированной ЦК и меламином и исходной ГТС [431]

α , град

Рацемат	α_p			
	α_0	α_1		
		ГТС+ЦК	ГТС+меламин	ГТС
Камфен	0.00±0.01	-0.03±0.01	-0.05±0.01	0.00±0.01
Камфора		-0.05±0.01	-0.11±0.01	
Лимонен		-0.06±0.01	-0.09±0.01	
Ментол		-0.05±0.01	-0.10±0.01	
Тирозин		-0.03±0.01	-0.04±0.01	

Аналогичная картина наблюдается и при адсорбции других рацематов. Тот факт, что во всех случаях отклонение угла вращения плоскости поляризованного света наблюдалось в отрицательную область, говорит о том, что во всех случаях сильнее адсорбируется D-энантиомер. Кажущееся противоречие созреванию Виедмы объясняется тем, что для всех опытов по адсорбции рацематов применялась одна партия графитированной термической сажи, модифицированной ЦК, и одна партия ГТС, модифицированной меламином. Поэтому тот факт, что после адсорбции всех рацематов α_p становился отрицательным, закономерен.

Интересным фактом является то, что при формировании супраструктуры меламина на поверхности графитированной термической сажи, полученный адсорбент проявляет способность к хиральному распознаванию, в то время как образец с нанесением меламина на поверхность пористого полимера оказался ахиральным. Вероятно, это связано с двумя вещами. Во-первых, меламин может давать два типа супрамолекулярных структур: первый тип – сплошная структура, сформированная по типу «цветка», центральная молекула которого связана слабее, чем остальные [302]; ко второму типу относятся структуры, имеющие в своём составе полости размером около 5 Å [315]. Вероятно, плоская поверхность графитированной сажи способствует образованию второго типа супраструктур, а молекулы ментола могут частично адсорбироваться в полости. Для пористых полимеров вероятно, адсорбция ментола происходит уже на поверхностях гранулы или в крупных транспортных макропорах, в результате чего не происходит взаимодействия между ментолами и полостью. Поэтому был проведён эксперимент по конкурентной адсорбции модифицированным меламином пористым полимером рацемата 2-бромбутана. Также, как и в случае ментолов, были использованы 2 образца модифицированного пористого полимера: откондиционированные при 100 и 200 °С. В ходе эксперимента было установлено следующее: если изначальное значение $\alpha_p=0.00\pm 0.01$, то после адсорбции рацемата 2-бромбутана оно составило 0.00 ± 0.01 в случае прогретого при 100 °С образца, и -0.03 ± 0.01 в случае прогретого при 200 °С образца [432]. Таким образом, супраструктура меламина, нанесённая на пористый полимер, также может проявлять энантиоселективность. Ключевым фактором в данном случае является кондиционирование образца при температуре 200 °С. Вероятно происходит сублимация центральной молекулы супраструктуры меламина. Это подтверждается и литературными данными о возможности сублимации меламина при температуре 180-200 °С [433]. Образовавшаяся полость, вероятно, оказалась способна к хиральному распознаванию.

Таким образом, на основе данных об изменении угла вращения плоскости поляризованного света в результате статической адсорбции энантиомеров

ментола и других соединений исследуемыми образцами адсорбентов можно утверждать, что полученные по предлагаемой в работе методике индуцирования хиральности адсорбенты способны к хиральному распознаванию. Преимущество использования поляриметрии в том, что она является абсолютным методом определения хиральности. Результаты поляриметрических измерений позволяют предложить модифицированные супрамолекулярными сетчатыми структурами адсорбенты для разделения энантиомеров.

Созревание Виедмы характеризуется тем, что получение энантиоцистых конгломератов той или иной хиральности носит вероятностный характер: в 50% случаев образуется один тип, в 50% - другой тип. Поэтому вероятность получить адсорбент, способный распознавать (+)-изомер равна вероятности получить адсорбент, распознающий преимущественно (-)-изомер. В случае если индуцирование хиральности в изучаемых в работе адсорбентах вызвано эффектом, аналогичным созреванию Виедмы, то в 50% опытов по модифицированию должен получаться адсорбент, лучше адсорбирующий (+)-энантиомер, а в других 50% опытов – (-)-энантиомер. Для выяснения того факта, является ли созревание Виедмы источником хиральности модифицированных адсорбентов, была выполнена серия экспериментов по адсорбции энантиомеров ментола на 14 партиях модифицированного ЦК пористого полимера. Результаты приведены в таблице 44. Как видно из полученных данных, в 7 из 14 случаев модифицированный адсорбент сильнее поглощал (+)-ментол, а в других 7 случаях – (-)-ментол. Это подтверждает тот факт, что причиной возникновения хиральности в случае предлагаемых неподвижных фаз является созревание Виедмы.

Установление принципиальной хиральности предложенных адсорбентов позволило предложить использовать их в газовой хроматографии. Однако из полученных данных неизвестно, при каких степенях заполнения наблюдается хиральное распознавание.

Таблица 44 – Изменения α_p при адсорбции (+)- и (-)-ментолов на серии образцов пористого полимера, модифицированного циануровой кислотой в аналогичный созреванию Виедмы условиях [434]

α_p		Образец №						
		1	2	3	4	5	6	7
(+)- Ментол	α_0	+0.20	+0.20	+0.20	+0.19	+0.19	+0.19	+0.20
	α_1	+0.04	+0.03	+0.03	+0.05	+0.03	+0.05	+0.03
	R, %	80	85	85	74	84	74	85
(-)- Ментол	α_0	-0.20	-0.20	-0.20	-0.20	-0.20	-0.19	-0.20
	α_1	-0.09	-0.09	-0.08	-0.01	-0.08	-0.01	-0.08
	R, %	54	56	60	95	60	95	60
α_p		8	9	10	11	12	13	14
(+)- Ментол	α_0	+0.19	+0.19	+0.19	+0.20	+0.19	+0.20	-0.20
	α_1	+0.04	+0.04	+0.04	+0.03	+0.06	+0.04	+0.03
	R, %	79	79	79	84	68	78	85
(-)- Ментол	α_0	-0.20	-0.19	-0.20	-0.21	-0.20	-0.20	-0.20
	α_1	-0.01	-0.01	-0.01	-0.08	-0.01	-0.01	-0.07
	R, %	95	95	95	64	95	95	65

3.4.2 Изучение механизма хирального распознавания путём анализа изотерм адсорбции энантиомеров

Разделение энантиомеров хиральными неподвижными фазами всегда обусловлено разницей в межмолекулярных взаимодействиях R-энантиомер-адсорбент и S-энантиомер – адсорбент. Такое различие должно выражаться в виде разных констант Генри в случае адсорбционного механизма разделения, и в виде констант распределения в случае если неподвижная фаза – жидкость. В настоящей работе реализован первый вариант: все используемые

гетероциклические соединения в исследуемом температурном диапазоне являются твёрдыми. Различие в константах Генри может быть обнаружено путём аппроксимации начального участка изотермы адсорбции. Также, при образовании слоя энантиомеров на топологически хиральной поверхности возможно влияние последней на взаимное расположение молекул энантиомеров в слое. Поэтому при различных по силе межмолекулярных взаимодействия комплекса «адсорбент-2 молекулы адсорбата» и аналогичных ему, должны отличаться и значения констант Генри, БЭТ или Фрейндлиха, в зависимости от того, к I, II или III типу изотерм принадлежит экспериментальная изотерма адсорбции. При этом, ёмкость монослоя между энантиомерами различаться не может даже на хиральной поверхности, так как площадь поверхности и посадочная площадка энантиомера одинаковы.

Метод расчёта ёмкости монослоя из зависимости удельного удерживаемого объёма от парциального давления паров сорбата в газовой фазе (концентрации сорбата в газовой фазе)

Для более точного расчёта ёмкости монослоя была разработана методика, позволяющая рассчитать a_m из зависимости удельного удерживаемого объёма от парциального давления паров адсорбата в газовой фазе и не требующая введения модели адсорбции [435]. В качестве модельных сорбентов были выбраны три пористых полимера на основе полистирола: Dowex L-285, Полисорб-1 и MN-200.

На рисунке 52 приведён пример изотерм сорбции органических молекул на одном из изучаемых сорбентов. Полученные изотермы в большинстве случаев относились к I типу БЭТ [70]. Отражением первой производной изотермы сорбции является график зависимости V_g от парциального давления паров сорбата в газовой фазе p (или концентрации сорбата в газовой фазе c) [436, 437]. Пример такого графика для ряда органических веществ на пористом полимере Dowex L-285 приведён на рисунке 53. Во всех остальных случаях зависимости имеют идентичный вид. Как можно видеть из рисунков, при определённых значениях

парциального давления V_g становится неизменным. Область постоянных значений V_g наблюдается во всех случаях. При сравнении изотермы сорбции и зависимости V_g от p заметно, что в случае изотерм II типа начало области постоянства V_g соответствуют участку монослоя (Рисунки 54-55).

Можно предположить следующий физический смысл области постоянства V_g : при формировании монослоя последующие молекулы вещества будут взаимодействовать уже не с поверхностью сорбента, а с первым слоем вещества, что приводит к тому, что сила взаимодействия между сорбируемыми молекулами и сорбентом определяется только взаимодействием между молекулами сорбата, и, следовательно, не зависит от количества сорбированных молекул. Это приводит к неизменности значений V_g . Таким образом, в случае покрытия всей поверхности сорбента монослоем, удельный удерживаемый объём характеризует только латеральные взаимодействия сорбат-сорбат, и при дальнейшем увеличении количества сорбата не меняется, вследствие неизменности силы латеральных взаимодействий при данной температуре. Это позволяет рассчитать из зависимости V_g от p ёмкость монослоя.

Методика расчёта ёмкости монослоя из зависимости V_g vs. p следующая: согласно сделанным выше выводам, заполнению монослоя соответствует самое начало области, где V_g не зависит от парциального давления. Путём анализа зависимости V_g vs. p находится точка, после которой удерживаемый объём больше не меняется. Далее кривая зависимости V_g vs. p интегрируется до данной точки в соответствии с уравнением (70). Полученное значение количества сорбированного вещества соответствует ёмкости монослоя.

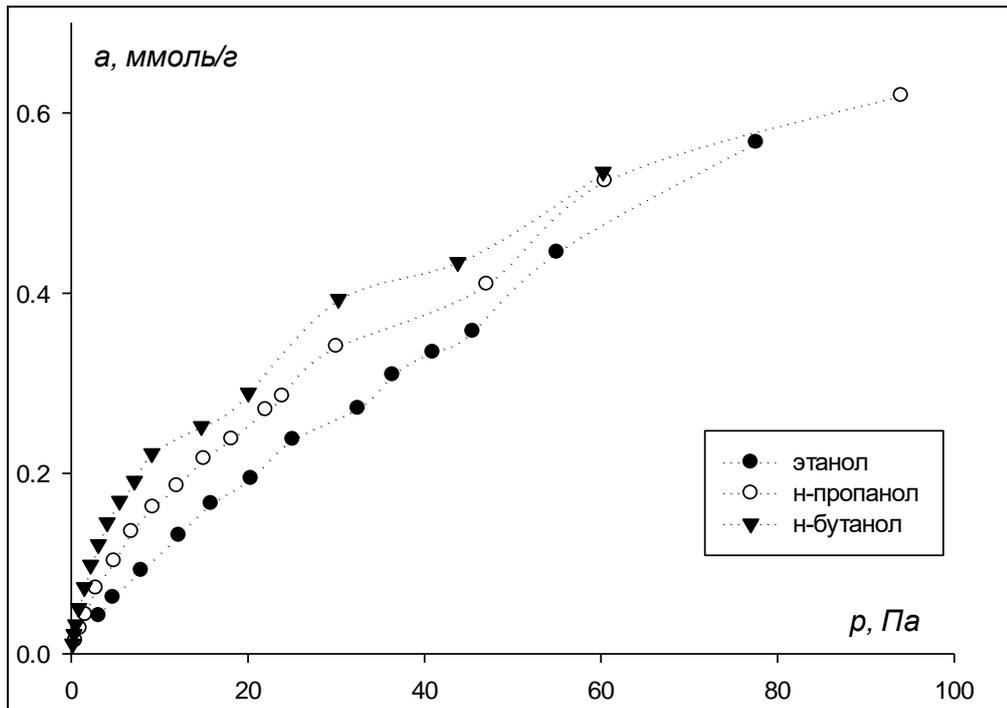


Рисунок 52 – Изотермы сорбции этанола, пропанола и бутанола на пористом полимере Dowex L-285 при 200 °С

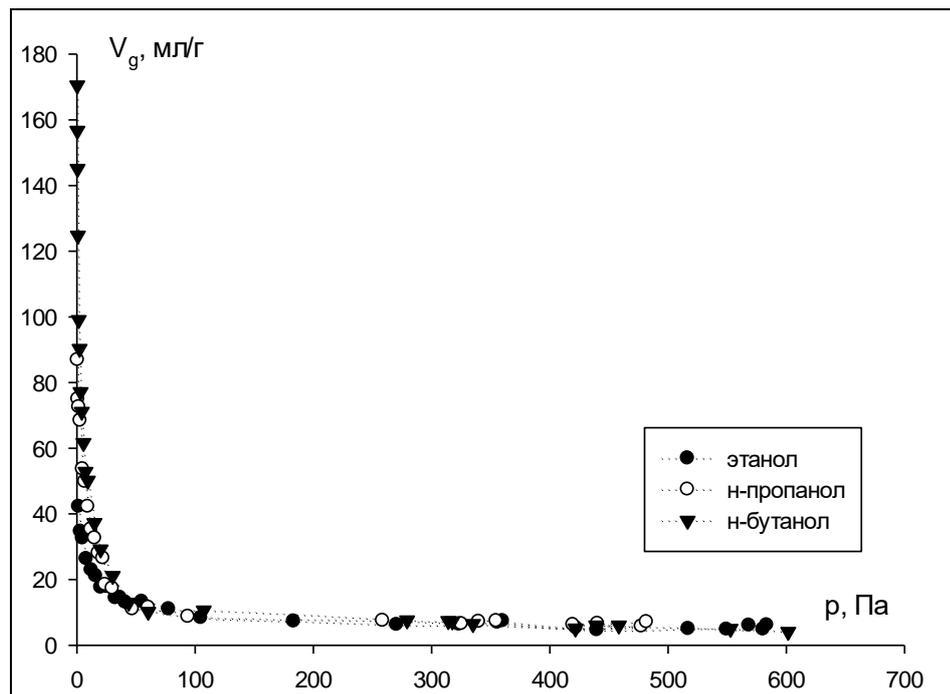


Рисунок 53 – Зависимость V_g от p для этанола, пропанола и бутанола на пористом полимере Dowex L-285

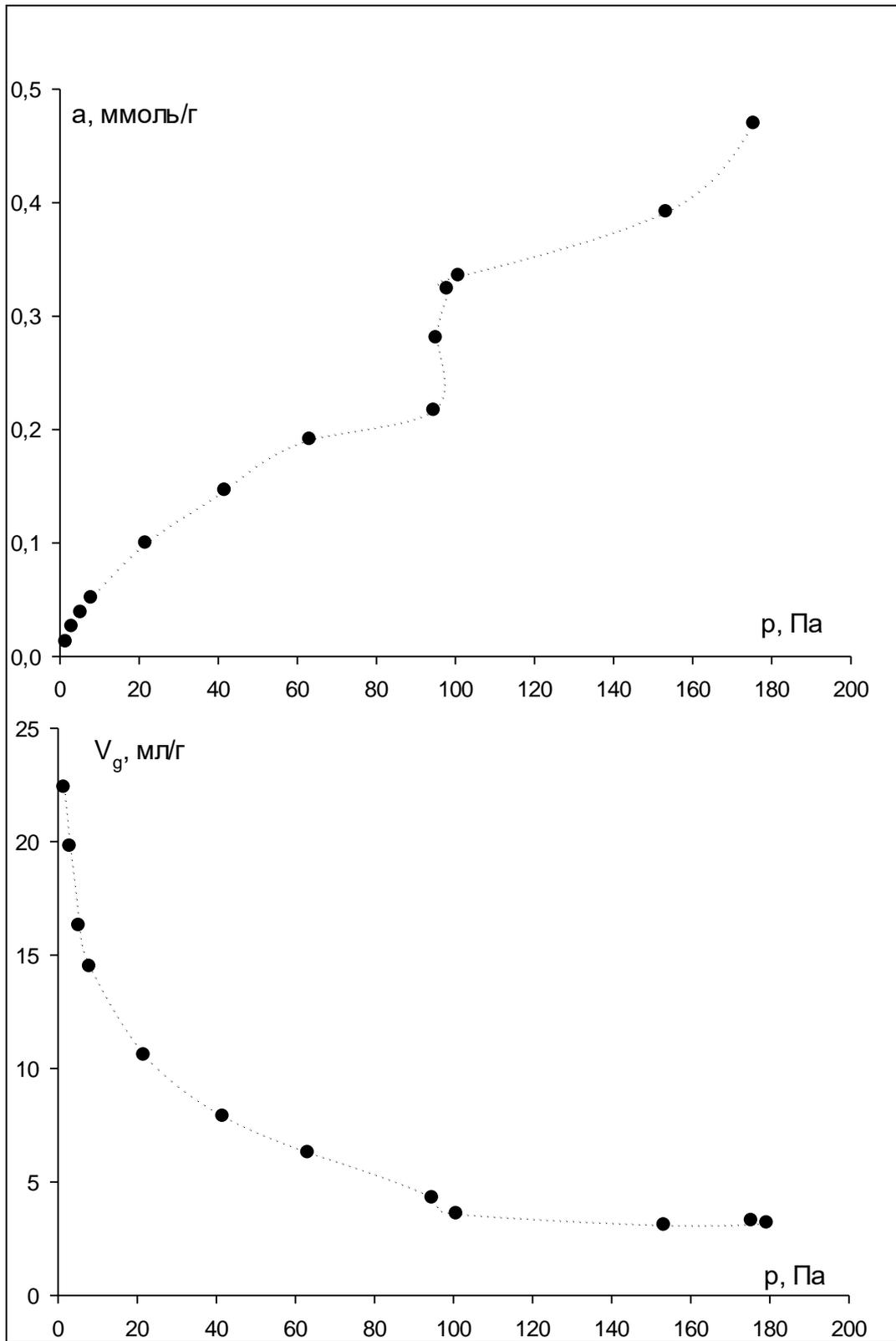


Рисунок 54 – Изотерма сорбции и зависимость V_g от p для гексана на пористом полимере Полисорб-1 при 140 °С

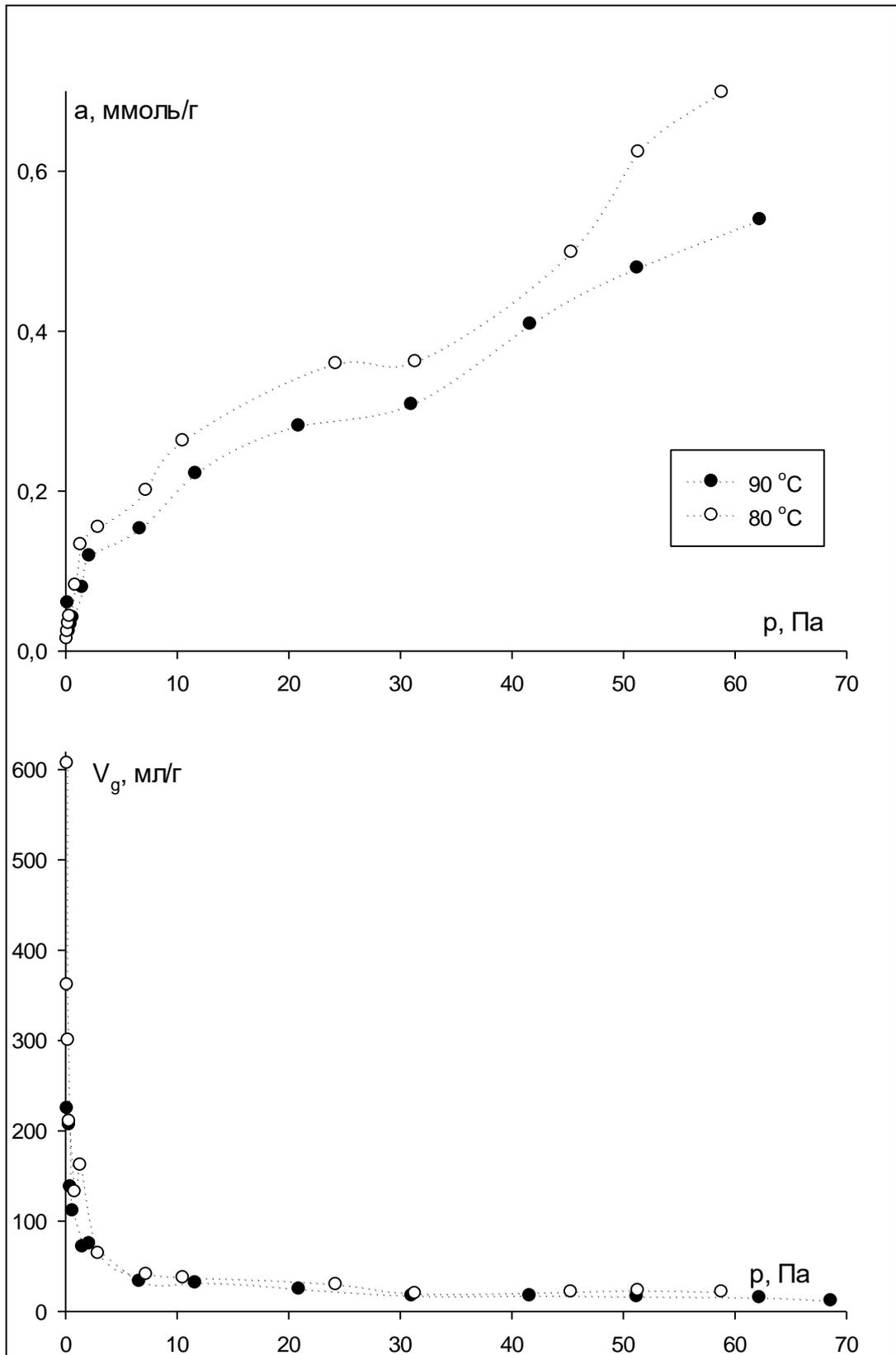


Рисунок 55 – Изотерма сорбции и зависимость V_g от p для гексана на пористом полимере Полисорб-1 при 80 и 90 °C

В таблицах 45-46 приведены значения ёмкости монослоя, полученные по предлагаемому методу, а также путём линеаризации изотерм сорбции в рамках моделей Ленгмюра и БЭТ. Как видно из таблиц, полученные по предлагаемому в статье методу данные в целом удовлетворительно коррелируют со значениями a_m , рассчитанными по уравнениям Ленгмюра и БЭТ. Ёмкость монослоя, рассчитанная по уравнению Ленгмюра, в большинстве случаев заметно выше, чем полученные по другим методам результаты. Полученные из зависимости V_g vs. p значения a_m в целом либо близки к таковым, рассчитанным по методу БЭТ, либо несколько больше. Таким образом, предлагаемый метод даёт адекватные результаты, скорее всего соответствующие реальной ёмкости монослоя.

При сравнении значений a_m для разных сорбентов заметно, что ёмкость монослоя в целом возрастает при переходе от Полисорба-1 к Dowex L-285 и далее к сверхсшитому полистиролу MN-200. Это коррелирует со значениями удельной поверхности изучаемых сорбентов. Для изомеров рассчитанные по БЭТ и зависимости V_g vs. p значения a_m в целом близки друг к другу, в то время как при использовании уравнения Ленгмюра для Dowex L-285 и Полисорба-1 они существенно различаются. В гомологических рядах ёмкости монослоя различаются, причём вне зависимости от используемого метода расчёта такое различие не коррелирует с размерами молекул сорбатов. Это иллюстрируется рассчитанными значениями S при использовании различных молекул (Таблицы 47-48). Как видно из таблиц, S является функцией как от выбора метода расчёта, так и от применяемого тест-сорбата и температуры эксперимента. Необходимо отметить, что значения S , рассчитанные по методам Ленгмюра и БЭТ, ни в одном случае не равны друг другу. В то же время, в ряде случаев наблюдается равенство между значениями S , рассчитанными из зависимости V_g vs. p , и рассчитанными либо через уравнение Ленгмюра, либо через уравнение БЭТ данными. Так, в случае сорбции гексана и бензола на Полисорбе-1 при более высоких температурах результаты расчёта из зависимости V_g vs. p близки к таковым по методу Ленгмюра, в то время как при более низких – к данным, полученным по методу БЭТ.

Таблица 45 – Ёмкость монослоя, рассчитанная из уравнений изотерм Ленгмюра, БЭТ и ДР, а также с использованием зависимости V_g от p

a_m , ммоль/г

Сорбат	Dowex L-285				MN-200				Полисорб-1		
	Ленгмюр	БЭТ	ДР	V_g от p	Ленгмюр	БЭТ	ДР	V_g от p	Ленгмюр	БЭТ	V_g от p
<i>n</i> -Гексан	2.61±0.64	0.43±0.08	0.22±0.04	0.63±0.08	0.82±0.18	0.40±0.06	0.27±0.04	0.71±0.06	0.32±0.06	0.05±0.02	0.56±0.06
<i>n</i> -Гептан	1.07±0.28	0.41±0.08	0.30±0.04	0.91±0.12	0.65±0.14	0.53±0.08	0.82±0.14	–	0.24±0.06	0.13±0.02	0.53±0.06
<i>n</i> -Октан	0.60±0.14	0.59±0.10	0.96±0.21	–	0.32±0.08	0.52±0.08	1.42±0.26	–	0.50±0.10	0.19±0.04	0.51±0.06
Бензол	0.76±0.16	0.23±0.04	0.70±0.12	0.23±0.02	1.52±0.32	0.60±0.10	0.38±0.06	0.55±0.08	0.22±0.04	0.05±0.02	0.21±0.02
Толуол	0.66±0.14	0.18±0.04	0.40±0.08	0.22±0.02	1.39±0.30	0.69±0.10	0.32±0.06	0.83±0.10	1.15±0.24	0.07±0.02	0.41±0.04
Этанол	1.42±0.26	0.25±0.04	0.11±0.02	0.63±0.08	2.87±0.58	0.40±0.06	0.14±0.02	0.67±0.12	3.70±0.70	0.38±0.04	0.50±0.06
<i>n</i> -Пропанол	2.82±0.64	0.25±0.04	0.12±0.02	0.46±0.06	1.61±0.34	0.53±0.08	0.22±0.04	0.56±0.08	4.00±0.68	0.33±0.04	0.07±0.04
Изопропанол	2.93±0.60	0.20±0.04	0.11±0.02	0.18±0.04	1.83±0.40	0.41±0.10	0.22±0.04	0.61±0.12	2.06±0.36	0.21±0.02	0.13±0.05
<i>n</i> -Бутанол	1.93±0.42	0.24±0.06	0.15±0.02	0.42±0.06	1.59±0.34	1.39±0.20	0.30±0.06	0.77±0.10	3.51±0.64	0.11±0.02	0.19±0.04
Изобутанол	3.10±0.56	0.23±0.04	0.14±0.04	0.36±0.04	1.57±0.36	0.57±0.08	0.31±0.04	0.80±0.14	2.38±0.42	0.16±0.02	0.14±0.02
Этилацетат	0.56±0.14	0.21±0.02	0.12±0.02	0.17±0.02	7.70±1.70	1.64±0.26	0.24±0.04	0.38±0.06	0.32±0.06	0.29±0.04	0.06±0.02

Таблица 46 – Ёмкость монослоя, рассчитанная из уравнений изотерм Ленгмюра, БЭТ и ДР, а также с использованием зависимости V_g от p для *n*-гексана и бензола на Полисорбе-1 при различных температурах

a_m , ммоль/г

Т, °С	<i>n</i> -Гексан			Бензол		
	Ленгмюр	БЭТ	V_g от p	Ленгмюр	БЭТ	V_g от p
200	0.32±0.06	0.05±0.02	0.56±0.06	0.22±0.04	0.05±0.02	0.21±0.02
190	1.23±0.28	0.05±0.02	0.14±0.02	0.69±0.10	0.09±0.02	0.94±0.10
170	1.63±0.40	0.06±0.02	0.19±0.02	0.87±0.14	0.16±0.04	1.02±0.10
150	0.65±0.16	0.06±0.02	0.23±0.02	0.33±0.06	0.18±0.04	0.29±0.04
140	0.32±0.08	0.09±0.04	0.22±0.04	0.34±0.06	0.16±0.04	0.37±0.04
130	0.34±0.08	0.11±0.04	0.33±0.04	0.31±0.04	0.26±0.04	0.46±0.06
120	0.38±0.10	0.10±0.04	0.30±0.04	0.34±0.06	0.39±0.06	0.57±0.06
110	0.64±0.14	0.08±0.04	0.34±0.10	0.62±0.10	0.44±0.08	0.51±0.08
100	0.47±0.10	0.11±0.04	0.46±0.06	0.61±0.08	0.48±0.08	0.53±0.06
90	0.77±0.18	0.22±0.04	0.31±0.04	0.67±0.10	0.57±0.10	0.63±0.10
80	0.40±0.10	0.31±0.06	0.36±0.06	5.56±1.2	–	0.68±0.08
70	0.73±0.18	0.46±0.10	0.34±0.06	1.02±0.26	0.77±0.10	0.51±0.06
60	0.93±0.22	0.57±0.06	0.60±0.08	–	–	–
55	0.85±0.10	0.63±0.08	0.74±0.10	–	–	–

Таблица 47 – Удельная поверхность раздела фаз газ-твёрдое тело S рассчитанная из уравнений изотерм Ленгмюра, БЭТ и ДР, а также с использованием зависимости V_g от p

$S, \text{ м}^2/\text{г}$

Сорбат	Dowex L-285				MN-200				Полисорб-1		
	Ленгмюр	БЭТ	ДР	V_g от p	Ленгмюр	БЭТ	ДР	V_g от p	Ленгмюр	БЭТ	V_g от p
<i>n</i> -Гексан	296±73	49±9	25±5	72±9	93±20	45±7	30±5	81±9	36±7	5±1	68±7
<i>n</i> -Гептан	139±36	53±10	39±5	118±16	85±18	69±10	106±18	–	31±8	17±3	77±8
<i>n</i> -Октан	92±21	91±15	148±35	–	49±12	80±12	218±40	–	76±15	29±6	64±9
Бензол	99±21	30±5	91±16	30±3	198±42	78±13	50±8	71±8	28±5	3±1	27±3
Толуол	80±17	22±5	48±10	27±2	169±36	84±12	39±7	101±10	139±29	8±2	50±5
Этанол	82±15	14±2	6±1	36±5	165±33	23±3	8±1	39±5	213±40	22±2	29±3
<i>n</i> -Пропанол	231±53	20±3	10±2	38±5	132±28	43±7	18±3	46±5	329±64	27±3	5±2
Изопропанол	246±50	17±3	9±2	15±3	154±34	35±8	19±3	51±7	173±30	18±2	11±3
<i>n</i> -Бутанол	175±38	22±5	13±2	38±5	144±31	126±18	27±5	70±9	318±58	10±2	18±4
Изобутанол	359±65	27±5	16±5	42±5	182±42	66±9	36±5	320±63	276±49	18±2	16±2
Этилацетат	69±17	27±2	14±2	21±2	958±212	204±32	30±5	47±5	40±7	36±5	7±1

Таблица 48 – Удельная поверхность раздела фаз газ-твёрдое тело S , м²/г, рассчитанная из уравнений изотерм Ленгмюра, БЭТ и ДР, а также с использованием зависимости V_g от p для *n*-гексана и бензола на Полисорбе-1 при различных температурах

S , м²/г

Т, °С	Гексан			Бензол		
	Ленгмюр	БЭТ	V_g от p	Ленгмюр	БЭТ	V_g от p
200	36±7	5±1	68±7	28±5	3±1	27±3
190	139±32	4±1	17±2	90±13	11±3	106±8
170	185±45	6±1	19±2	113±18	21±5	116±7
150	74±18	7±1	25±2	43±8	23±5	33±2
140	36±9	10±2	27±5	44±8	20±5	42±3
130	39±9	13±2	33±5	40±5	34±5	52±3
120	43±11	12±2	35±5	44±8	51±8	60±5
110	73±16	9±2	38±11	81±13	58±10	58±6
100	53±11	13±2	53±34	79±10	62±10	60±8
90	87±20	25±2	35±14	87±13	74±13	72±8
80	45±11	35±3	41±39	721±156	–	77±9
70	83±20	53±6	39±16	132±34	100±13	58±8
60	105±25	64±3	68±63	–	–	–
55	96±23	71±5	84±39	–	–	–

Методика расчёта ёмкости монослоя из зависимости V_g vs. p следующая: согласно сделанным выше выводам, заполнению монослоя соответствует самое начало области, где V_g не зависит от парциального давления. Путём анализа зависимости V_g vs. p находится точка, после которой удерживаемый объём больше не меняется. Далее кривая зависимости V_g vs. p интегрируется до данной точки в соответствии с уравнением (70). Полученное значение количества сорбированного вещества соответствует ёмкости монослоя.

Изотермы адсорбции лимоненов и α -пиненов на поверхности носителей, модифицированных полислоями циануровой кислоты

Изотермы адсорбции энантиомеры лимонена и α -пинена были получены на инертном носителе и ГТС, модифицированных циануровой кислотой по разным методикам. Было получено 3 образца:

I. инертный носитель, модифицированный ЦК без созревания Виедмы.

II. ГТС, модифицированный ЦК без созревания Виедмы.

III. инертный носитель, модифицированный ЦК в условиях созревания Виедмы. В случае большинства экспериментов использовался инертный носитель Inerton NAW. Исключение составляют эксперименты по получению изотерм адсорбции энантиомеров лимонена при 170 °С, в которых использовался инертный носитель Inerton Super.

Для достоверного обнаружения различий в изотермах адсорбции энантиомеров полезно сравнить изотермы адсорбции на потенциально хиральных неподвижных фазах с таковыми на максимально схожих, но заведомо ахиральных неподвижных фазах. На рисунке 56 приведены изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на Образце I при 160 °С, а на рисунке 57 – изотермы адсорбции энантиомеров α -пинена на Образце II при той же температуре. Как можно видеть из рисунков, данные изотермы можно отнести к III типу по классификации БЭТ. Линейная область изотерм описывается уравнением Генри с коэффициентом корреляции >0.98 (Таблица 49), изотерма во всей области

парциальных давлений – уравнением Фрейндлиха с коэффициентом корреляции >0.97 . Из рисунков заметно, что изотермы адсорбции как лимоненов, так и пиненов совпадают, как на участке линейной изотермы адсорбции (область Генри), так и при больших парциальных давлениях адсорбата.

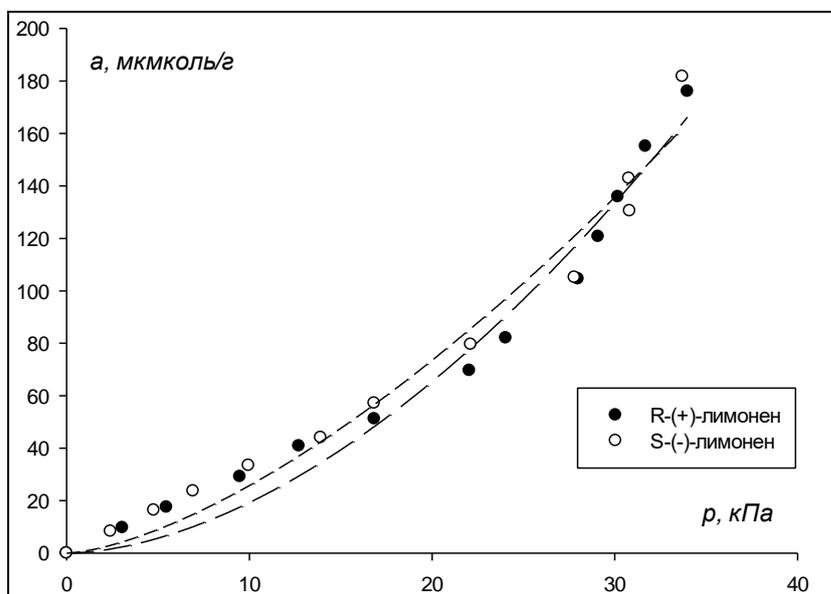


Рисунок 56 – Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена при 160 °С на Образце I (без созревания Виедмы)

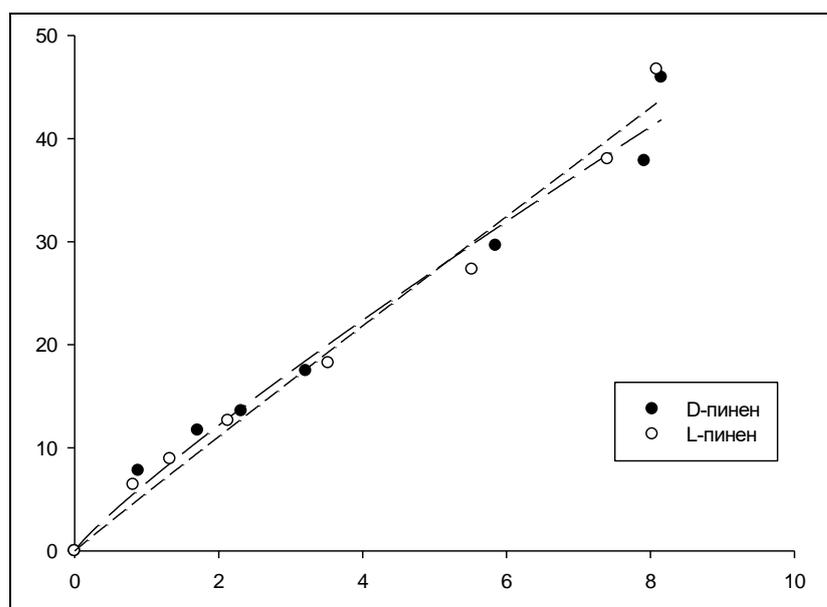


Рисунок 57 – Изотермы адсорбции энантиомеров α -пинена при 160 °С на Образце II (без созревания Виедмы)

Таблица 49 – Результаты аппроксимации изотерм адсорбции уравнениями Генри, БЭТ, Фрейндлиха и Ленгмюра (рассчитанные по уравнению Ленгмюра данные выделены полужирным). K_G , K_F , $K_{\text{ВЭТ}}$ и K_L – константы Генри, Фрейндлиха, БЭТ и Ленгмюра; n – степенной коэффициент в уравнении Фрейндлиха

Образец	адсорбат	Т, °С	Энантиомер	Генри		Фрейндлих			БЭТ/Ленгмюр		
				K_G	r	K_F	n	r	$K_{\text{ВЭТ}}/K_L$	a_m	r
I	лимонен	100	(+)	14±1	0.9955	11±1	1.2	0.9951	–	–	–
			(–)	16±1	0.9868	14±1	1.2	0.9975	–	–	–
		160	(+)	3.0±0.1	0.9991	2.3±0.4	1.2	0.9787	–	–	–
			(–)	3.1±0.1	0.9979	2.7±0.1	1.1	0.9948	–	–	–
II	α -пинен	100	D	20±1	0.9936	21±2	1.0	0.9910	–	–	–
			L	20±1	0.9966	17±2	1.1	0.9939	–	–	–
		160	D	4.4±0.1	0.9991	7.7±0.4	0.8	0.9887	–	–	–
			L	4.4±0.1	0.9997	7.1±0.3	0.8	0.9930	–	–	–
III	α -пинен	100	D	2.0±0.1	0.9984	–	–	–	–	–	–
			L	5.4±0.2	0.9971	–	–	–	41	13	0.9929
	лимонен	100	(+)	4.8±0.3	0.9935	–	–	–	34	8	0.9756
			(–)	2.9±0.2	0.9947	–	–	–	–	–	–
		170	(+)	9.4±0.8	0.9898	–	–	–	0.27	22	0.9816
			(–)	7.1±0.6	0.9923	–	–	–	–	–	–

Данные таблицы 49 подтверждают совпадение приведённых на рисунках 56 и 57 изотерм адсорбции энантиомеров. Так, константы Генри энантиомеров лимонена при 160 °С на Образце I равны. То же наблюдается и в случае энантиомеров α -пинена при 160 °С на Образце II. Константы Фрейндлиха энантиомеров также совпадают. При 100 °С изотермы адсорбции также совпадают, как в области Генри, так и при более высоких давлениях (Рисунок 58). Форма изотерм совпадает с формой при 160 °С. Отсутствие различий между изотермами энантиомеров говорит о том, что межмолекулярные взаимодействия энантиомеров с поверхностью Образцов I и II одинаковы, и поверхность является ахиральной; также одинаковы латеральные взаимодействия между молекулами энантиомера на поверхности как Образца I, так и Образца II. Отсутствие индуцирования хиральности приводит к отсутствию способности модифицированных адсорбентов к хиральному распознаванию

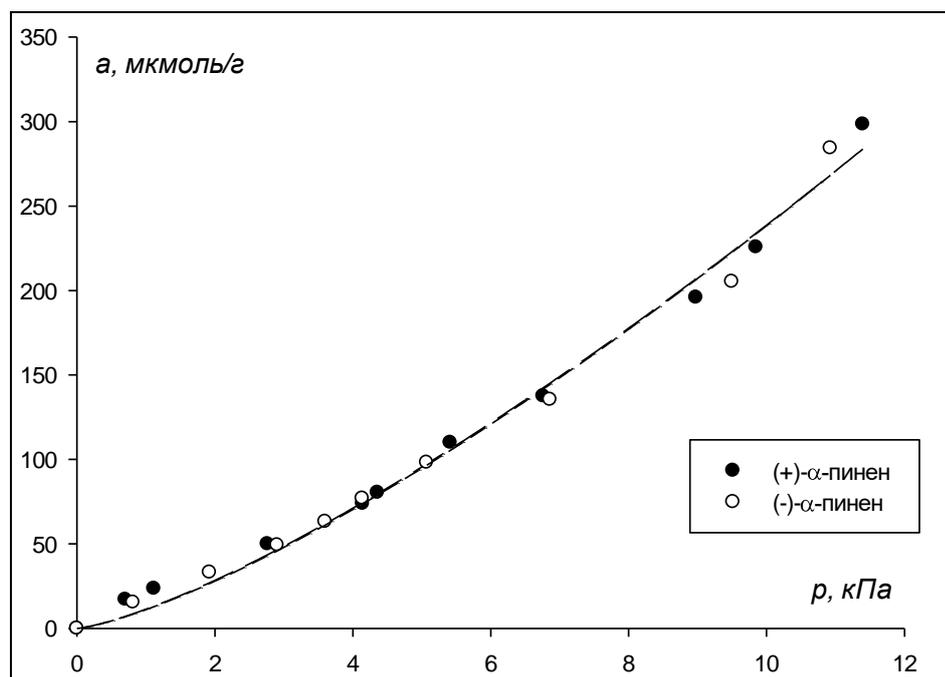


Рисунок 58 – Изотермы адсорбции энантиомеров α -пинена при 100 °С на Образце II (без созревания Виедмы)

На рисунках 59-61 приведены изотермы лимоненов и α -пиненов на Образце III. Для образца с индуцированной хиральностью акцент был сделан на изучении

области меньших концентраций адсорбата, так как при наличии макроскопической супрамолекулярной хиральности именно в этой области должны наблюдаться различия изотерм адсорбции энантиомеров. Как видно из полученных изотерм, для лимоненов при 100 °С изотермы адсорбции различаются даже на начальном участке. Более того, форма изотерм адсорбции R- и S(-)-лимоненов различается. Изотерма S(-)-лимонена линейна во всём изучаемом диапазоне парциальных давлений, в то время как изотерма адсорбции R-(+)-лимонена имеет форму, схожую с изотермой БЭТ. Константы Генри, измеренные в области линейной изотермы адсорбции, различаются более чем в 1.5 раза. Такие различия позволяют сделать вывод, что межмолекулярные взаимодействия R-(+)-лимонен - поверхность Образца III отличаются от S(-)-лимонен – поверхность Образца III. Это говорит о способности поверхности к хиральному распознаванию.

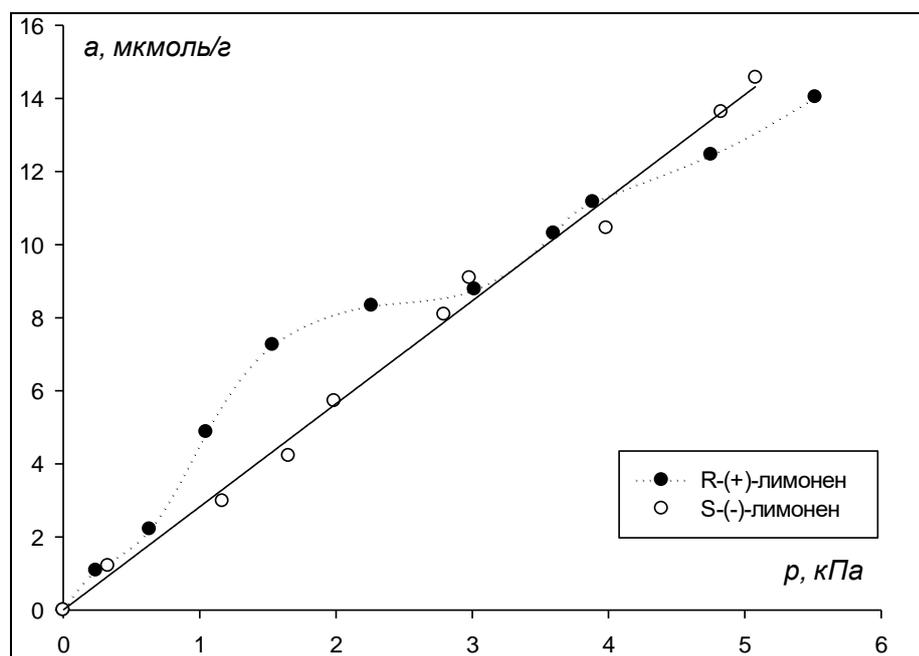


Рисунок 59 – Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена при 100 °С на Образце III (получен в условиях созревания Виедмы)

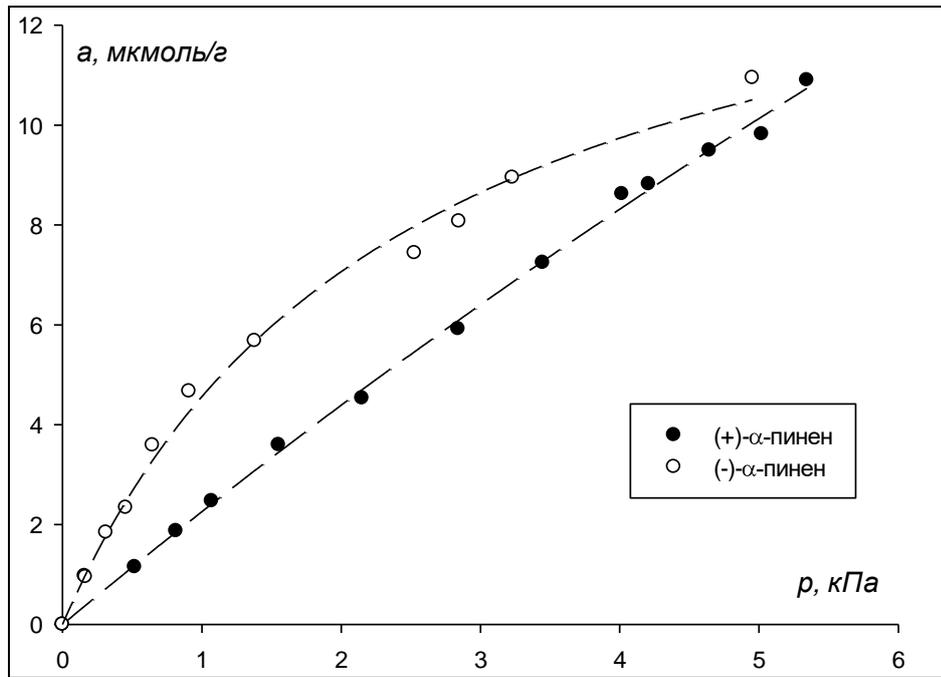


Рисунок 60 – Изотермы адсорбции энантимеров α -пинена при 100 °С на Образце III (получен в условиях созревания Виедмы)

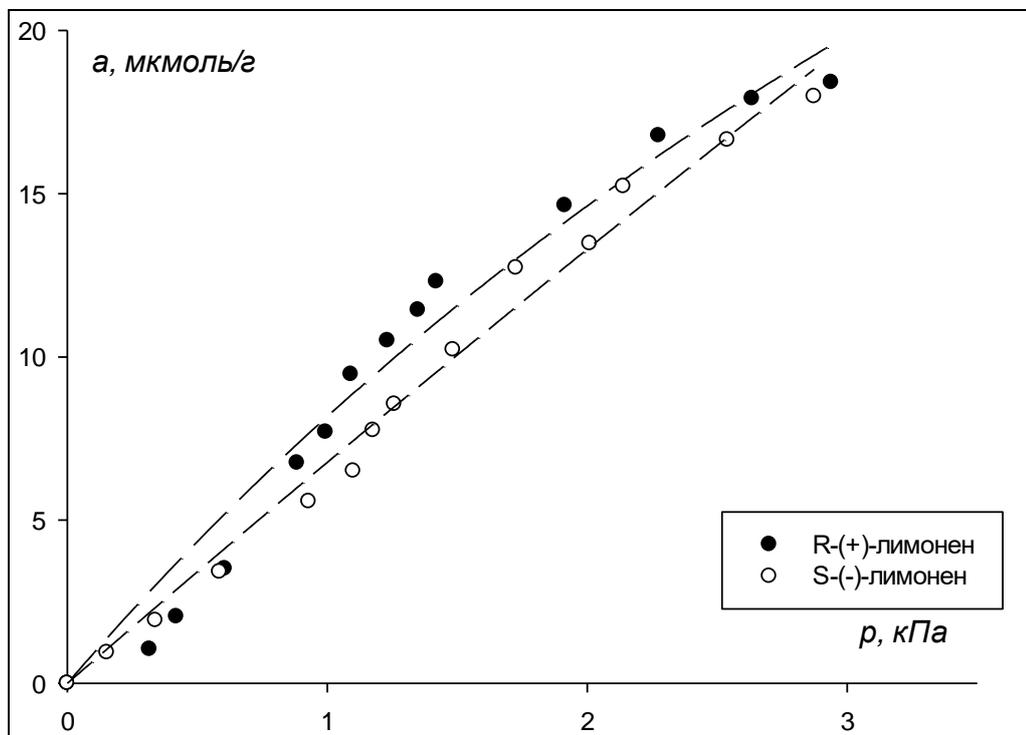


Рисунок 61 – Изотермы адсорбции энантимеров лимонена при 170 °С на Образце III (получен в условиях созревания Виедмы)

Из данных таблицы 49 видно, что константа Генри для R-(+)-лимонена больше, чем у S-(–)-лимонена. Форма изотермы R-(+)-лимонена предполагает более сильные взаимодействия адсорбат-адсорбент, чем адсорбат-адсорбат.

При этом на Образце I наблюдалась обратная закономерность. Исходный адсорбент для Образцов I и III (инертный носитель) не способен к сильным межмолекулярным взаимодействиям. Следовательно, на Образце I супрамолекулярная структура циануровой кислоты не способна к сильным межмолекулярным взаимодействиям с молекулами лимоненов, в то время как на

Образце III наблюдаются сильные межмолекулярные взаимодействия между супрамолекулярной структурой ЦК и R-(+)-лимоненом. Вероятно, это связано со способностью R-(+)-лимонена полностью или частично адсорбироваться в полости супрамолекулярной структуры СА. S-(–)-лимонен адсорбируется вне полости, что приводит к более слабым взаимодействиям S-(–)-лимонен-СА. Причина того, что для R-(+)-лимонена выход на монослой наблюдался тогда, когда изотерма S-(–)-лимонена была ещё линейна, также лежит в адсорбции первого внутри полости СА, а второго – вовне её. Адсорбция в полости приводит к тому, что даже при небольших парциальных давлениях молекулы адсорбата располагаются близко друг от друга. Это приводит к латеральным взаимодействиям, и отклонению изотермы адсорбции от линейной формы. После заполнения всех полостей лимоненом начинается формирование второго слоя. S-(–)-лимонен адсорбируется по всей поверхности, а не только в полостях, в результате чего молекулы адсорбируются на большей друг от друга расстоянии. Это делает невозможным латеральные взаимодействия, и как результат, изотерма адсорбции линейна.

Аналогичная картина наблюдается для α -пиненов при 100 °С, за тем исключением, что L- α -пинен адсорбируется сильнее, чем D-энантиомер ($K_G=5.4$ и 2.0 соответственно). Как и в случае лимоненов, изотерма одного энантиомера линейна, а изотерма другого энантиомера удовлетворительно описывается уравнением БЭТ. Причиной этого также является адсорбция L- α -пинена в полости ЦК, а D- α -пинена – вне полости.

При повышении температуры хиральность Образца III по отношению к лимоненам сохраняется. Так, даже при 170 °С константа Генри R-(+)-лимонена больше, чем у S-(–)-лимонена. Обе изотермы относятся к I типу, адекватно аппроксимируется в координатах уравнения Ленгмюра только изотерма R-(+)-лимонена. Заметно, что изотермы близки друг к другу, однако на начальном участке константы Генри различаются за пределами погрешности. Вероятно, при температуре, близкой к температуре кипения, второй слой адсорбата недостаточно стабилен, поэтому изотерма II типа не наблюдается.

Изотермы адсорбции лимоненов на полученных в условиях созревания Виедмы энантиоморфных кристаллах

Классическое созревание Виедмы было обнаружено для энантиоморфных кристаллов, образованных ахиральными соединениями. Поэтому были взяты кристаллы цитозина – гетероциклического соединения, способного образовывать энантиоморфные кристаллы. Для цитозина возможность получения хиральных кристаллов, а также их способность к хиральному распознаванию доказана группой К. Соаи [365].

На рисунках 62-63 приведены изотермы энантиомеров лимонена при температуре 100 °С на кристаллах цитозина, полученных из водных растворов (заведомо ахиральных). Как видно из полученных данных, форма изотерм для образцов, полученных различными методиками, различается. Так, изотерма адсорбции лимоненов на полученных по методу Кавасаки кристаллах (Рисунок 62) относится к III типу по классификации БЭТ. В то же время, для цитозина, полученного так же из водного раствора, но по методу Виедмы, наблюдалась изотерма I типа. Такое различие свидетельствует о том, что межмолекулярные взаимодействия поверхности цитозина с лимоненами выше в случае кристаллов, полученных по методу Виедмы.

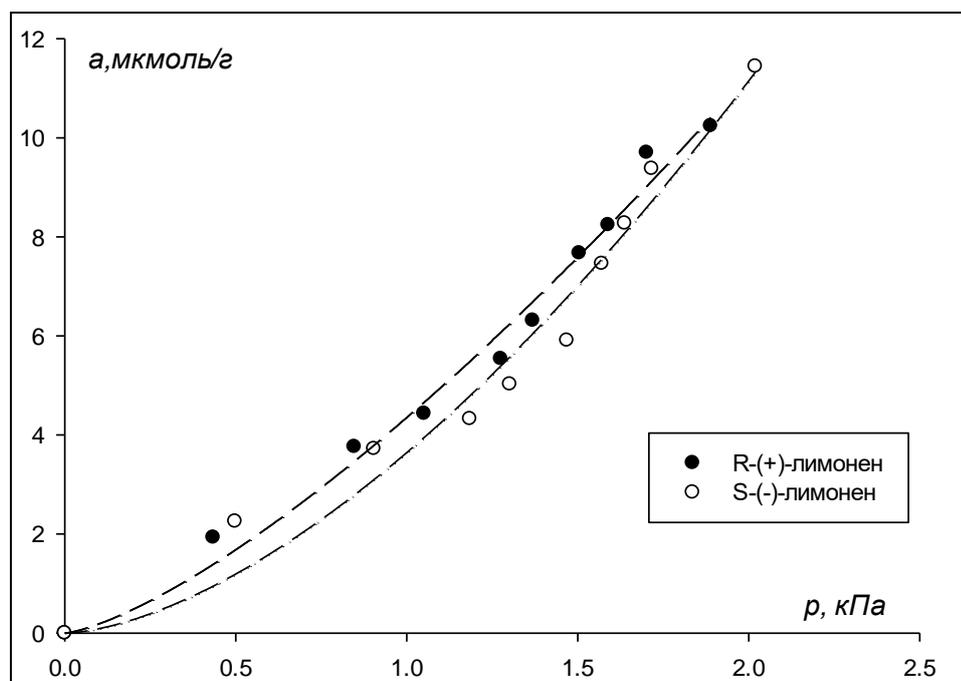


Рисунок 62 – Изотермы адсорбции энантимеров лимонена при 100 °С на кристаллах цитозина, полученных из водного раствора методом Кавасаки

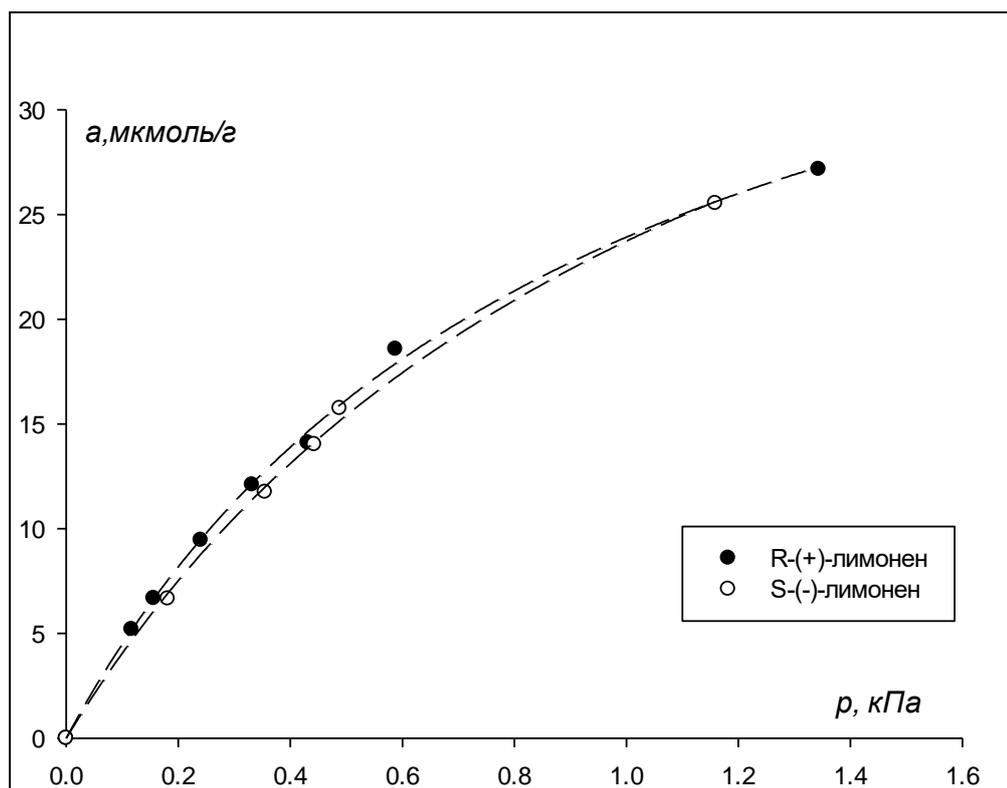


Рисунок 63 – Изотермы адсорбции энантимеров лимонена на при 100 °С на кристаллах цитозина, полученных из водного раствора методом Виеды

При этом изотермы адсорбции разных энантимеров лимонена совпадают. Аппроксимация данных изотерм уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра также

показывает отсутствие различий в константах. Так, на кристаллах цитозина, полученных по методу Кавасаки из воды, K_F составляла 4.7 ± 0.3 для R-(+)-лимонена, и 4.4 ± 0.3 для S-(–)-лимонена. Параметр n в обоих случаях составил 1.16. На кристаллах цитозина, полученных по методу Виедмы из воды, K_L R-(+)-лимонена составляла 1.1 ± 0.1 , а K_L S-(–)-лимонена составила 0.9 ± 0.1 ; ёмкость монослоя, рассчитанная по уравнению Ленгмюра, составляла 46 ± 4 мкмоль/г и 51 ± 5 мкмоль/г для R-(+) и S-(–) лимоненов соответственно. Можно сделать вывод, что в пределах погрешности ($P=0.95$) изотермы лимоненов на образцах цитозина, полученных из воды, совпадают. Поверхность кристаллов цитозина по отношению к энантиомерам лимонена ведёт себя как ахиральная во всём диапазоне давлений.

В то же время, на кристаллах цитозина, полученных из метанола методом Кавасаки, изотермы адсорбции различаются (рисунок 64). Изотермы относятся к III типу по БЭТ. Различие в константах Фрейндлиха также значимо: 5.6 ± 0.3 для R-(+)-лимонена, и 4.8 ± 0.2 для S-(–)-лимонена. Также различается и параметр n : 1.25 для R-(+)-лимонена и 1.30 для S-(–)-лимонена. Можно заметить, что константа Фрейндлиха S-(–)-лимонена совпадает с константами лимоненов на полученных из воды по аналогичной методике кристаллах. При этом n для обоих энантиомеров выше, чем на полученном из воды цитозине, что приводит к большему росту адсорбции при одинаковых парциальных давлениях. Физический смысл величины n в уравнении Фрейндлиха в литературе точно не определён. Есть точки зрения, что n может быть связано с фрактальной размерностью [438], а также с характеристической энергией заполнения микропор [439]. Однако в случае непористой однородной поверхности кристаллов цитозина n может характеризовать только силу латеральных взаимодействий адсорбат-адсорбат, связанных со стабильностью слоя энантиомера на поверхности кристалла. Таким образом, на заведомо энантиоморфной поверхности латеральные взаимодействия между молекулами лимонена сильнее, нежели на рацемической поверхности.

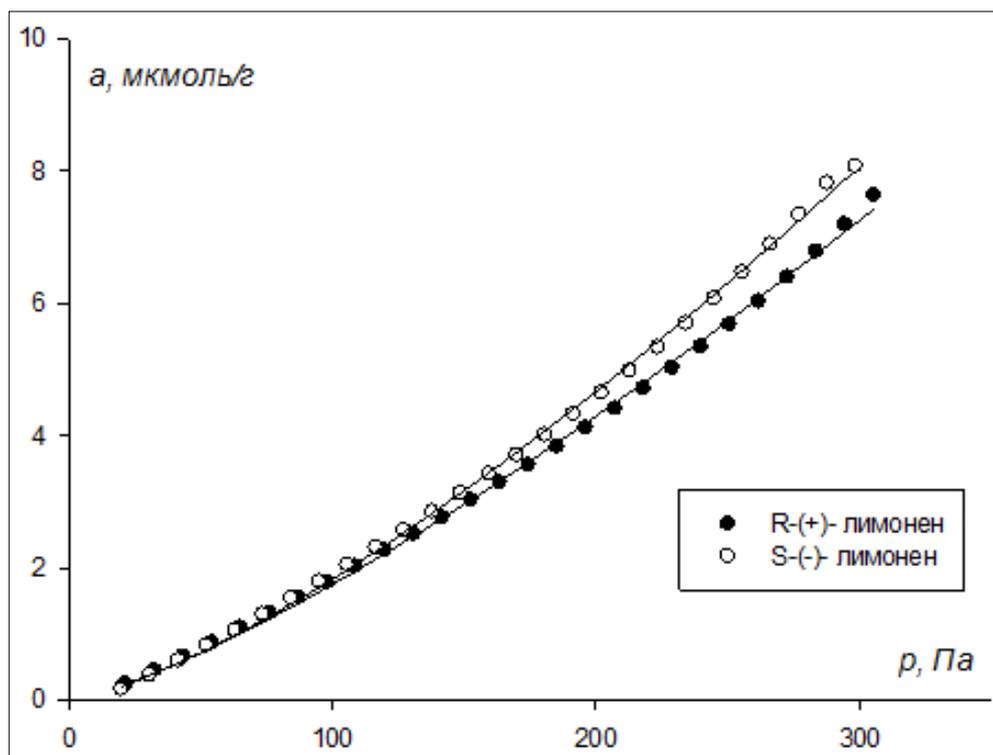


Рисунок 64 – Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена при температуре 100 °С на кристаллах цитозина, полученных из раствора в метаноле методом Кавасаки

Однако при температуре выше температуры кипения лимонена (175.5 °С) закономерности меняются. На рисунке 65 приведены изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на хиральных кристаллах цитозина при 180 °С. Как видно из рисунка, изотермы лимоненов линейны. Они аппроксимируются уравнением Генри с коэффициентом корреляции выше 0.998. Отличий между изотермами нет, и константа Генри в обоих случаях составляет 6.0 ± 0.1 . Область, в которой изотерма паров лимонена отклонялась бы от линейной обнаружить не удалось – при больших объёмах вводимой пробы нарушались квази-равновесные условия эксперимента. Линейность изотермы говорит об отсутствии латеральных взаимодействий.

На кристаллах цитозина, полученных из метанола по методу Виедмы (Рисунок 66) изотермы адсорбции лимоненов также отличаются. Обе изотермы могут быть отнесены к I типу по классификации БЭТ, и аппроксимируются уравнением Ленгмюра. K_L для R-(+)-лимонена составляет 0.42 ± 0.03 , а для S-(-)-лимонена равняется 0.35 ± 0.02 . Ёмкость монослоя равна 239 ± 18 мкмоль/г и

250±20 мкмоль/г для R-(+)- и S-(-)-лимоненов соответственно. Таким образом, изотермы адсорбции не совпадают, однако ёмкость монослоя закономерно является одинаковой величиной.

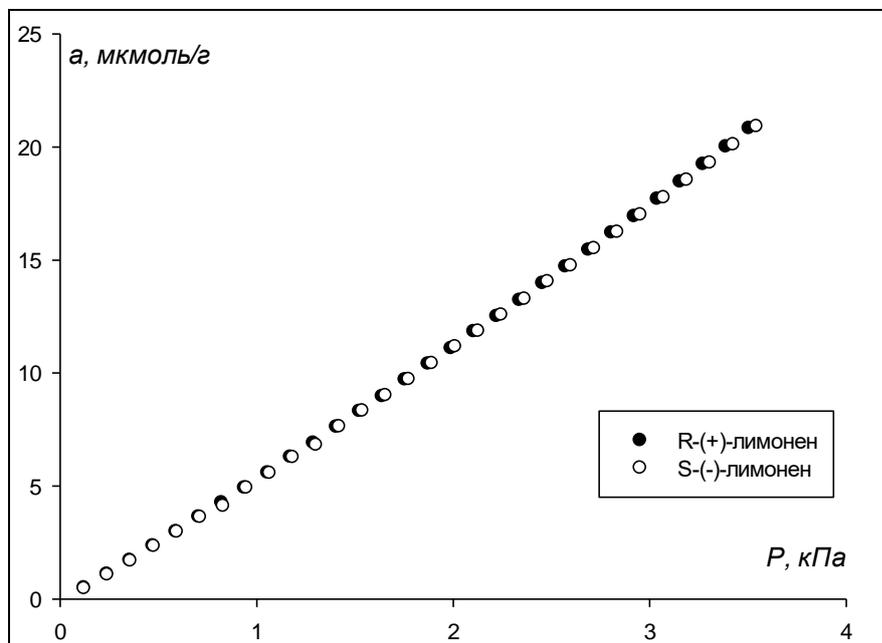


Рисунок 65 – Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена при температуре 100 °С на кристаллах цитозина, полученных из раствора в метаноле методом Кавасаки

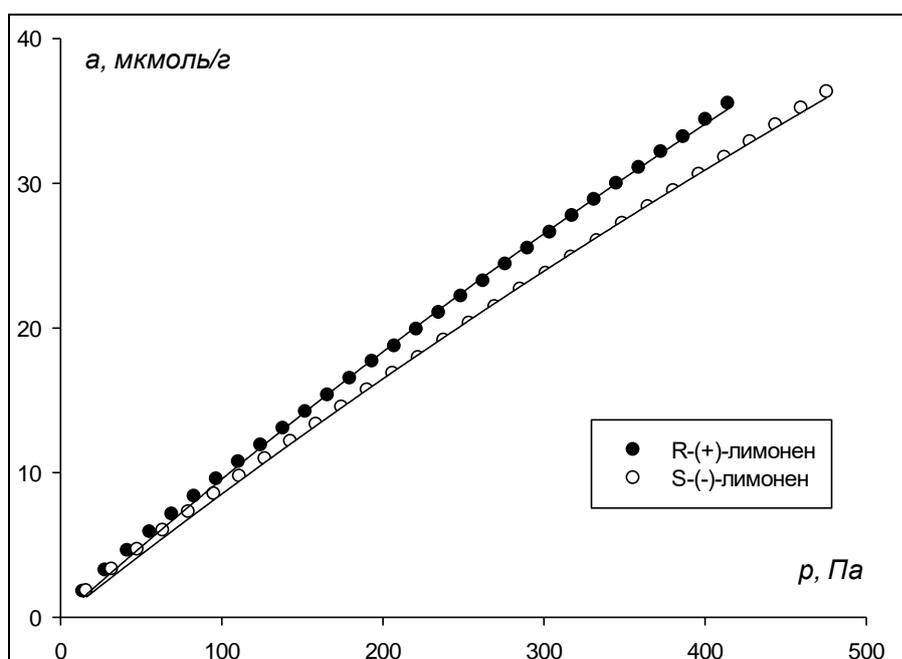


Рисунок 66 – Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена при температуре 100 °С на кристаллах цитозина, полученных из раствора в метаноле методом Виеды

Таким образом, данные газовой хроматографии подтверждают выводы, сделанные на основе компьютерного моделирования: поверхность энантиоморфных кристаллов цитозина способна к хиральному распознаванию. Нижней границей проявления поверхностью энантиоселективности служит минимальная степень заполнения, при которой наблюдается отклонение от линейной изотермы адсорбции.

И моделирование адсорбции, и GC-изотермы показывают влияние латеральных взаимодействий лимонен-лимонен на проявление хирального распознавания. При этом понятно, что вне влияния поверхности цитозина взаимодействия между молекулами лимоненов идентичны как для R-(+)-, так и для S-(-)-изомеров. Чтобы понять природу возникающих различий в латеральных взаимодействиях, рассмотрим механизм адсорбции лимоненов. Адсорбция лимоненов при 100 °С (заметно ниже температуры кипения) является локализованной, а адсорбированное вещество на поверхности представляет собой квази-жидкую фазу, которая способна к определённой степени упорядоченности. При температуре 180 °С (выше температуры кипения) происходит мобильная (делокализованная) адсорбция, в результате которой вещество находится на поверхности в виде двумерного вандерваальсова газа. В этом случае адсорбируемые молекулы теряют только одну поступательную степень свободы и хаотично двигаются вдоль поверхности. В этом случае никакой упорядоченности адсорбированной на поверхности фазы не может наблюдаться.

Похоже, что различие в латеральных взаимодействиях между энантиомерами лимоненов вызвано влиянием поверхности энантиоморфного кристалла на взаимное расположение и стабильность адсорбционного слоя. Это возможно, когда слой представляет собой набор локализовано адсорбированных молекул, находящихся друг от друга на близком расстоянии (как при 100 °С), и невозможно, если адсорбционный слой является хаотичным двумерным газом. Это объясняет, почему при 100 °С различие в изотермах наблюдается, а при 180 °С – не наблюдается.

Также в случае цитозина изучалась адсорбция энантиомеров ментола из их растворов в *n*-гептане пористым полимером, модифицированным цитозином. На рисунке 67 приведены изотермы адсорбции ментолов на немодифицированном пористом полимере, а на рисунке 68 – на модифицированном цитозином образце.

Как видно из рисунков, изотермы адсорбции энантиомеров ментола на исходном пористом полимере совпадают, как и должно быть в случае ахирального адсорбента. Изотерма относится к II типу по классификации БЭТ. Изотермы такого же типа наблюдаются и на модифицированном цитозином полимере. При этом совпадение изотерм наблюдается только на начальном участке, до концентрации 0.25 г/л. При более высоких концентрациях изотермы различаются. При этом различие в изотермах возникает по фактическому достижению ёмкости монослоя, т.е. при $\theta=1$. При этом даже на участке нелинейной изотермы не наблюдаются различия в адсорбции энантиомеров.

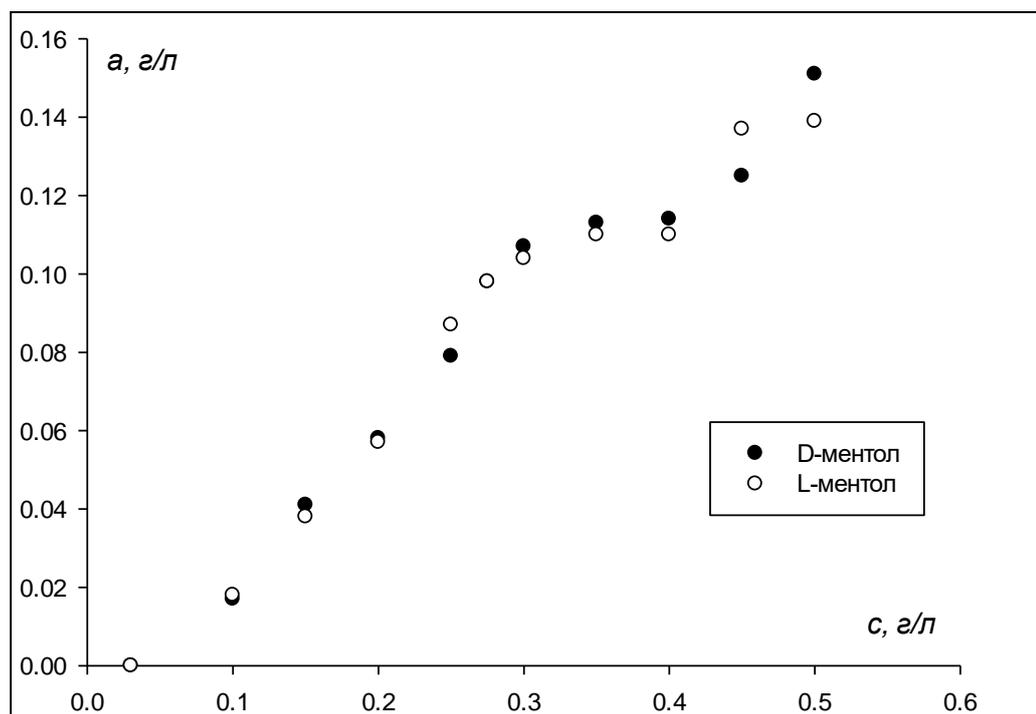


Рисунок 67 – Изотермы адсорбции ментола из растворов в *n*-гептане пористым полимером Dowex V503

Таким образом, хиральное распознавание ментолов при их адсорбции из раствора в *n*-гептане наблюдается при степенях заполнения поверхности больше,

нежели в случае адсорбции лимоненов из газовой фазы, или в случае компьютерного моделирования адсорбции лимоненов на цитозине. При этом за счёт наличия гидроксильной группы латеральные взаимодействия молекул ментола должны быть более сильными, чем у лимонена. Вероятно, причина проявления хирального распознавания при более высоких степенях заполнения заключается в конкурентной адсорбции ментола и *n*-гептана. Гелий практически не адсорбируется на поверхности кристаллов цитозина, поэтому не существует помех для формирования слоя адсорбированного лимонена при латеральных взаимодействиях между молекулами. В случае ментола одновременно адсорбирующийся *n*-гептан препятствует формированию сплошного слоя при низких концентрациях ментола. В результате, состоящий только из молекул ментола слой способен образовываться только при концентрации ментола, достаточной для образования монослоя.

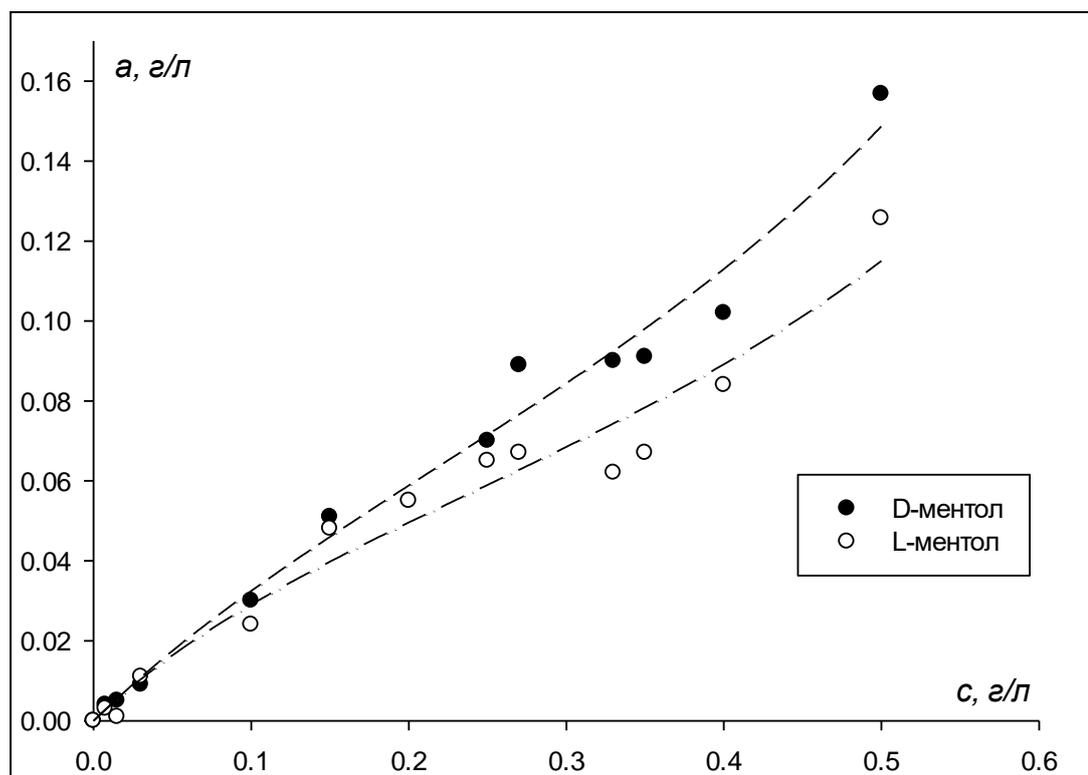


Рисунок 68 – Изотермы адсорбции ментола из растворов в *n*-гептане пористым полимером Dowex V503, модифицированным цитозином (линия представляет собой аппроксимацию уравнением БЭТ)

Это подтверждается и сравнением ёмкости монослоя ментолов, полученной путём аппроксимации экспериментальной изотермы уравнением БЭТ, с рассчитанными величинами. Удельная поверхность модифицированного цитозином пористого полимера составляет $540 \text{ м}^2/\text{г}$ (Таблица 50). Следовательно, ёмкость монослоя может быть рассчитана как $2214 \text{ мкмоль}/\text{г}$. Аппроксимация изотерм уравнением БЭТ показывают $a_m=34\pm 3 \text{ мкмоль}/\text{г}$ для D-ментола и $a_m=27\pm 3 \text{ мкмоль}/\text{г}$ для L-ментола. Полученные данные даже ниже ёмкости монослоя лимонена на кристаллах цитозина. Это связано с тем, что определённая часть поверхности занята адсорбированными молекулами n-гептана.

Таблица 50 – Удельная поверхность S ($\text{м}^2/\text{г}$), удельная поверхность микропор S_m ($\text{м}^2/\text{г}$), общий объём пор V ($\text{мл}/\text{г}$), объём микропор V_m ($\text{мл}/\text{г}$) и средний диаметр пор D_p (Å) модифицированного цитозином и исходного полимера Dowex V503

Dowex V503	Модифицированный	Исходный
S	540	712
S_m	178	201
V	0.857	0.990
V_m	0.096	0.111
D_p	153.7	31

Помимо уравнения БЭТ, изотерма адсорбции ментолов аппроксимировалась уравнением Фаулера-Гуггенхейма. Изотерма Фаулера-Гуггенхейма основана на тех же предположениях, что и изотерма Ленгмюра, однако учитывает также соседние латеральные взаимодействия в соответствии с аппроксимацией Брэга-Уильямса [74]. По этой причине аппроксимировался участок изотермы до $\theta=1$ включительно. Ключевым параметром уравнения Фаулера-Гуггенхейма является энергия латеральных взаимодействий b_f . Значение b_f для изотермы D-ментола составляет 1.5 ± 0.4 , а для изотермы L-ментола – 3.4 ± 0.8 . Данные различия

подтверждают, что и в случае адсорбции ментолов из растворов латеральные взаимодействия различаются. В случае L-ментола более сильные латеральные взаимодействия, согласно модели Фаулера-Гуггенхейма, препятствуют адсорбции, поэтому изотерма L-ментола лежит ниже, чем D-ментола.

На изотерме адсорбции также прослеживается и верхняя граница хирального распознавания. При концентрации 0.5 г/л точки визуально различаются, однако t-критерий показывает, что данное различие незначимо. Следовательно, при концентрации 0.5 г/л изотермы совпадают. Это также как в случае моделирования адсорбции вызвано формированием второго слоя энантиомера, не контактирующего с поверхностью.

Аналогичная картина наблюдается и на кристаллах ионола. При 50 °С форма изотерм адсорбции обоих энантиомеров лимонена соответствует III типу по БЭТ (Рисунок 69). Совпадение форм изотерм энантиомеров скорее всего вызвано отсутствием на поверхности ионола полостей. Последнее подтверждается данными Кэмбриджской базы структурных данных (структура № 154153 [440]).

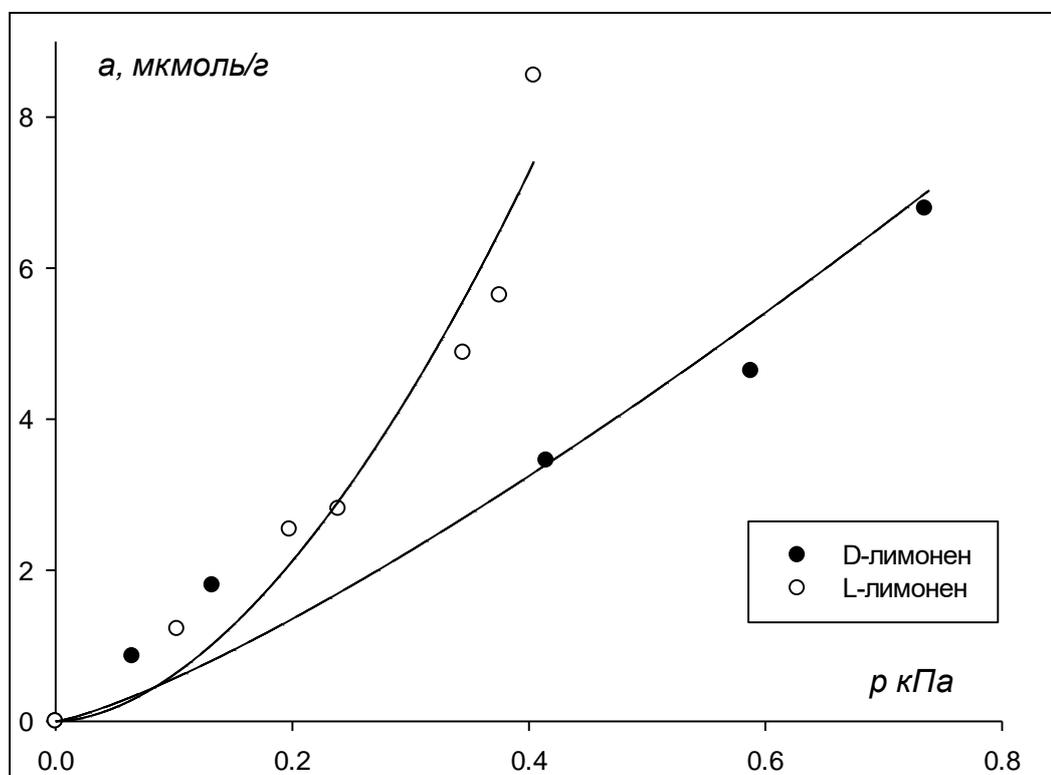


Рисунок 69 – Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на кристаллах ионола.

Температура: 50 °С

При этом изотермы различаются: изотерма R-(+)-лимонена лежит выше изотермы S-(-)-лимонена. Константа Фрейндлиха для R-(+)-лимонена равна 43 ± 7 , а для S-(-)-лимонена 277 ± 42 , коэффициенты корреляции равны 0.9550 и 0.9932, соответственно ($n=1.26$ для R-(+)-лимонена и $n=1.78$ для S-(-)-лимонена). Можно сделать вывод, что строение слоя энантиомеров на поверхности кристаллов ионола различается, и поверхность кристалла ионола также способна к хиральному распознаванию.

При изучении адсорбции энантиомеров лимонена на кристаллах динитрата аденина (Рисунок 70) формы изотерм R- и S-лимоненов также совпадают. Наблюдаемые изотермы можно отнести к I типу по классификации БЭТ. Отличие формы изотерм от наблюдаемых на кристаллах ионола при той же температуре, возможно, связано с высокой полярностью кристаллов динитрата аденина. Наличие на поверхности нескомпенсированных положительных и отрицательных зарядов приводит к способности такого кристалла к сильным специфическим взаимодействиям. Молекула лимонена имеет 2 двойные связи. Взаимодействие π -электронной плотности лимонена с положительными зарядами поверхности динитрата аденина вносит дополнительный вклад во взаимодействия адсорбат-адсорбент, благодаря чему взаимодействия адсорбат-адсорбат оказываются слабее.

Как видно из рисунка 70, изотерма R-(+)-лимонена лежит выше, чем S-(-)-лимонена. При аппроксимации изотерм уравнением Ленгмюра ёмкость монослоя S-(-)-лимонена составила 34 ± 5 мкмоль/г, в то время как R-(+)-лимонена 32 ± 5 мкмоль/г. Аналогичный результат получен с использованием предложенного в работе метода оценки ёмкости монослоя: 28 ± 3 мкмоль/г в случае S-(-)-лимонена и 27 ± 3 в случае R-(+)-лимонена. Это закономерно, так как ёмкость монослоя энантиомеров даже на хиральной поверхности не может различаться. Однако различаются константы Ленгмюра: 0.56 ± 0.08 л/ммоль для R-(+)-лимонена и 0.38 ± 0.06 л/ммоль для S-(-)-лимонена. Таким образом, поверхность кристаллов динитрата аденина также проявляет способность к хиральному распознаванию.

Знание ёмкости монослоя позволило вычислить степень заполнения поверхности θ , при которой начинает наблюдаться значимое отличие в адсорбции энантиомеров. Данная величина составила ≈ 0.2 , что хорошо согласуется с теоретическими представлениями. При такой степени заполнения концентрация молекул адсорбата на поверхности становится достаточной для латеральных взаимодействий адсорбат-адсорбат и начала формирования слоя адсорбата на поверхности.

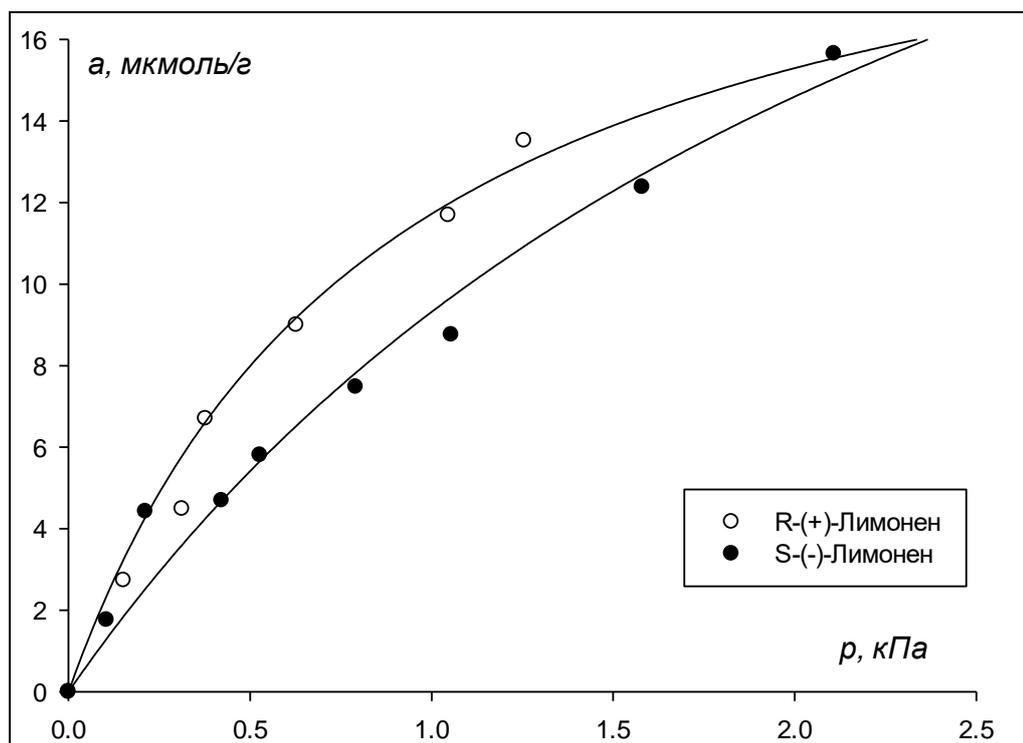


Рисунок 70 – Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на кристаллах динитрата аденина. Температура: 50 °С

Аналогичные закономерности были обнаружены и в случае адсорбции лимоненов на кристаллах шестиводного сульфата никеля. На рисунке 71 представлены изотермы адсорбции лимоненов на кристаллах шестиводного сульфата никеля. Как видно из полученных данных, изотермы относятся к III типу по классификации БЭТ. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются уравнением Фрейндлиха с коэффициентами корреляции 0.9970 и 0.9968 для D- и S-(-)-лимонена соответственно. Изотермы адсорбции лимоненов не совпадают

друг с другом в области высоких парциальных давлений. Это подтверждается и константами Фрейндлиха K_F : в случае R-(+)-лимонена $K_F = 3.52 \pm 0.07$, а для S-(-)-лимонена – 4.08 ± 0.06 . При III типе изотерм расчёт ёмкости монослоя и оценка степени заполнения поверхности, при которой начинается различие в изотермах адсорбции, невозможны. Анализ изотерм позволяет лишь утверждать, что существует определённая концентрация энантиомеров на поверхности кристаллов $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при достижении которой поверхность становится способной к хиральному распознаванию. При низких концентрациях энантиомера, в области линейной изотермы адсорбции, поверхность проявляет себя как ахиральная. В то же время хиральное распознавание возможно при создании определённой концентрации молекул энантиомера на поверхности, в результате которой они начинают взаимодействовать между собой, формируя слой адсорбированного вещества. Третий тип изотермы адсорбции наблюдается в том случае, когда межмолекулярные взаимодействия молекул адсорбата на поверхности адсорбента сильнее, чем межмолекулярные взаимодействия адсорбата с поверхностью [67]. Это связано с низкой адсорбционной активностью кристаллов $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

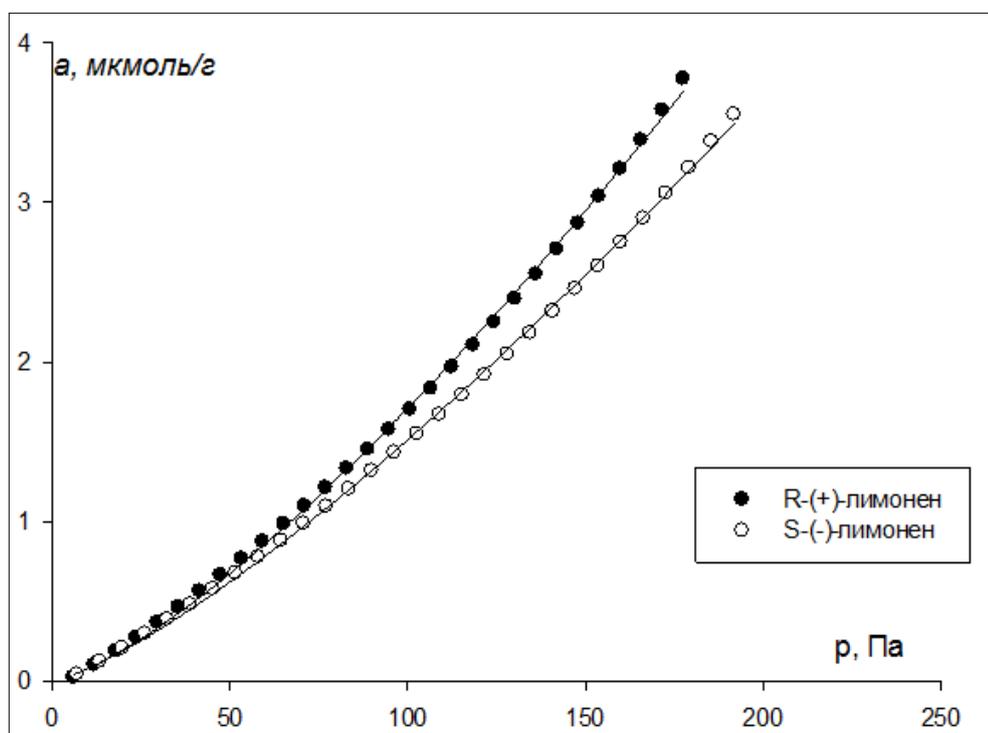


Рисунок 71 – Изотермы адсорбции паров энантиомеров лимонена на кристаллах шестиводного сульфата никеля в условиях газовой хроматографии. $T=50\text{ }^\circ\text{C}$

На рисунке 72 приведены изотермы ментолов из раствора в *n*-гептане на пористом полимере Dowex V503, модифицированном шестиводным сульфатом никеля. Как видно из полученных данных, наблюдаются изотермы полимолекулярной адсорбции. Начальный участок изотерм линейен, в то время как, начиная с концентрации ментолов 0.1 г/л, наблюдается отклонение изотермы от линейности. Форма изотерм адсорбции наиболее близка ко II типу по классификации БЭТ. Изотермы могут быть разделены на 3 участка. На первом участке, в диапазоне концентраций 0-0.15 г/л, изотермы линейны и совпадают друг с другом. На втором участке изотермы (диапазон концентраций 0.15-0.5 г/л) изотермы адсорбции становятся нелинейны, а значения равновесной адсорбции D- и (-)-ментолов существенно различаются. Так, при концентрации ментолов 0.33 г/л величина адсорбции (+)-ментола составляет 8.9 ± 0.4 мкмоль/г, в то время для (-)-ментола – 11.8 ± 0.2 мкмоль/г. При концентрации 0.4 г/л количество адсорбированного (+)-ментола равно 10.4 ± 0.4 мкмоль/г, а (-)-ментола – 13.0 ± 0.2 мкмоль/г. На третьем участке, при концентрациях ≥ 0.5 г/л, изотермы остаются нелинейными, однако вновь совпадают.

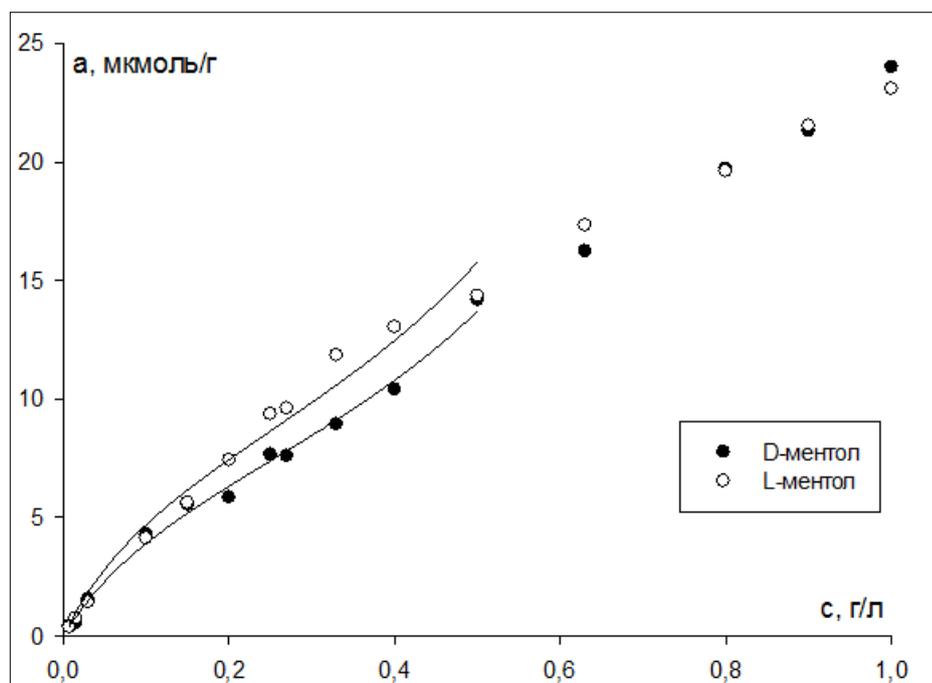


Рисунок 72 – Изотермы адсорбции ментолов из их растворов в *n*-гептане пористым полимером Dowex V503, модифицированным α -NiSO₄·6H₂O

Таким образом, данные по адсорбции ментолов из растворов подтверждают результаты, полученные в условиях газовой хроматографии: изотермы энантиомеров на модифицированном $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ пористом полимере также значительно различаются. Применение пористого полимера в качестве носителя позволило усилить межмолекулярные взаимодействия адсорбент-адсорбат. Благодаря этому вместо III типа изотермы адсорбции, наблюдавшейся на чистых кристаллах шестиводного сульфата никеля, при адсорбции из растворов получена изотерма II типа. Это позволило обнаружить область изотермы, ответственную за хиральное распознавание.

На 1 участке изотермы адсорбции концентрация молекул ментола на поверхности слишком мала, чтобы они оказывали воздействие друг на друга в адсорбированном состоянии – только взаимодействия адсорбат-адсорбент наблюдаются. Можно сделать вывод, что взаимодействие одной молекулы энантиомеров ментола с поверхностью энантиоморфного кристалла шестиводного сульфата одинаково, следовательно, по отношению к одной молекуле энантиомера поверхность $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ энантиоселективности не проявляет. Это соответствует предложенной Даванковым теорией трёхточечного распознавания [441]. В случае сравнительно гладкой поверхности $\alpha\text{-NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отсутствует возможность как трёхточечного контакта, так и взаимодействия с двумя функциональными группами при выполнении поверхностью функции третьей группы [442]. Поэтому хиральное распознавание единичной молекулы поверхностью энантиоморфного кристалла невозможно.

На 2 участке изотермы адсорбции концентрация молекул ментола становится достаточной для латеральных взаимодействий адсорбат-адсорбат на поверхности адсорбента. Отличия в адсорбции между энантиомерами ментола свидетельствует о способности поверхности к хиральному распознаванию. Данный эффект исчезает на 3 участке изотермы. Попытки аппроксимировать изотермы адсорбции ментола уравнением БЭТ оказались успешны только до концентрации 0.5 г/л включительно. Ёмкость монослоя, рассчитанная из

уравнения БЭТ, составила для D- и (-)-ментолов 7.7 ± 0.4 и 8.4 ± 0.7 мкмоль/г соответственно. Совпадение ёмкости монослоя различающихся изотерм адсорбции наблюдалось выше, и закономерно по причине одинаковой посадочной площадки энантиомеров. При этом константы БЭТ различаются: 7.6 ± 0.8 и 10 ± 1 для D- и (-)-ментолов соответственно. Из рисунка 77 заметно, что формированию монослоя по БЭТ приблизительно соответствуют концентрации (+)-ментола 0.25-0.27 г/л и (-)-ментола 0.2 г/л. Последняя концентрация является наиболее низкой из концентраций, при которых наблюдается отличие в адсорбции энантиомеров ментола. Можно сделать вывод, что на шестиводной сульфате никеля, нанесённом на пористый полимер, хиральное распознавание адсорбированных из н-гептана энантиомеров ментола начинается при $\theta \approx 0.75$.

Участок III начинается при $a=14$ мкмоль/г, что соответствует $\theta \approx 1.75$. Для того чтобы поверхность энантиоморфного кристалла влияла на строение слоя энантиомера необходим непосредственный контакт слоя с поверхностью. В случае формирования второго слоя энантиомера теплота взаимодействия второго слоя с первым равна теплоте конденсации, которые равны у энантиомеров. Следовательно, при завершении формирования второго слоя различие в строении слоёв исчезает.

Таким образом, поверхность энантиоморфного кристалла $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ способна к хиральному распознаванию при приблизительных степенях заполнения поверхности $0.75 < \theta < 1.75$. Выше точки с концентрацией 0.5 г/л аппроксимация БЭТ невозможна, так как степень заполнения поверхности превышает 2, а при $\theta > 2$ изотерма БЭТ неприменима [74].

Необходимо отметить отличие области проявления энантиоселективности между образцами пористого полимера, модифицированными энантиоморфными кристаллами цитозина и $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Несмотря на общее сходство – проявление энантиоселективности при больших степенях заполнения – в случае цитозина область θ , при которых зафиксирована энантиоселективность, меньше. Это свидетельствует о том, что тип энантиоморфного кристалла оказывает влияние на взаимное расположение молекул энантиомера на поверхности.

Во всех случаях наблюдаемые отличия изотерм адсорбции энантиомеров связаны с различиями при формировании слоя энантиомера на поверхности кристаллов. Это объясняется видом хиральности, наблюдаемым у энантиоморфных кристаллов. У таких систем отсутствует центр хиральности, однако имеется надмолекулярная хиральность. При адсорбции на такой поверхности одной молекулы энантиомера хиральное распознавание невозможно. Однако при адсорбции определённого количества плотно расположенных друг к другу молекул энантиомера поверхность с топологической хиральностью начинает влиять на взаимное расположение молекул энантиомера в слое, тем самым оказывая воздействие и на его стабильность.

Таким образом, анализ изотерм адсорбции энантиомеров на образцах адсорбентов, модифицированных циануровой кислотой, цитозином, а также на ряде других энантиоморфных кристаллов показывает различия в изотермах адсорбции. На циануровой кислоте способность к хиральному распознаванию вызвана двумя факторами: различными по силе взаимодействиями адсорбат-адсорбент (в области Генри) и отличиями в строении адсорбционного слоя на поверхности псевдокристаллической структуры (в области больших заполнений). Первое вызвано адсорбцией одного из энантиомеров в полости поверхности циануровой кислоты, а другого вне полости. Второе определяется наличием у поверхности циануровой кислоты супрамолекулярной хиральности. В случае кристаллов, не имеющих в своём составе полостей, различия наблюдаются только при высоких концентрациях вводимой пробы.

3.4.3 Разделение рацематов в условиях газовой и жидкостной хроматографии

На насадочных колонках на основе предлагаемых в работе адсорбентов были успешно разделены одни из самых сложных объектов для разделения в хиральной хроматографии – 2-галогензамещённые алканы. Так, на инертном носителе Inerton N, модифицированном урацилом, разделение энантиомеров 2-

бромбутана, 2-хлорбутана и 2-хлорпентана были проведены в диапазоне температур 45-75 °С [443]. Примеры хроматограмм приведены на рисунках 73-75. Как видно из полученных данных, разрешение пиков позволило рассчитать удельные удерживаемые объёмы энантиомеров во всех случаях. Удельные удерживаемые объёмы, их относительные стандартные отклонения, а также критерии разделения R аналитов представлены в таблице 51. Время выхода S -энантиомера равно времени выхода несорбирующегося газа, следовательно, $V_g=0$. Поэтому в таблице 51 представлены удельные удерживаемые объёмы R -энантиомера. Нулевое удерживание S -энантиомера говорит об отсутствии его адсорбции на инертном носителе, модифицированном урацилом. На инертной поверхности площадью 1 м²/г отличное от нуля удерживание R -энантиомера может наблюдаться только в случае его адсорбции в полости супраструктуры урацила. Вероятно, причиной столь высокой энантиоселективности поверхности 2D-супрамолекулярных структур ахиральных соединений является адсорбция одного энантиомера в полости супрамолекулярной структуры, а другого – вне её. Из таблицы 51 также заметно, что удельные удерживаемые объёмы R -энантиомера закономерно уменьшаются с увеличением температуры, как и степень разделения для всех разделяемых пар энантиомеров. Для 2- бромбутана в исследуемом диапазоне температур 45-65 °С полное разделение энантиомеров достигнуто только при температуре 45 °С. Аналогично, $R>1$ для 2-хлорбутана наблюдалось только при 45 °С. Максимальная степень разделения для 2-хлорпентана наблюдалась при 60 °С. При температуре 70 °С и выше для 2-хлорбутана и 2-бромбутана, и 80 °С и выше для 2-хлорпентана разделение энантиомеров отсутствует. Из полученных данных заметно, что в аналогичных условиях наилучшим образом разделяется 2-хлорпентан, далее – 2-бромбутан, и хуже всего разделяется 2-хлорбутан. Это коррелирует с широко описанными в литературе закономерностями, согласно которым чем более легкокипящим является рацемат, тем хуже разделяются энантиомеры [444].

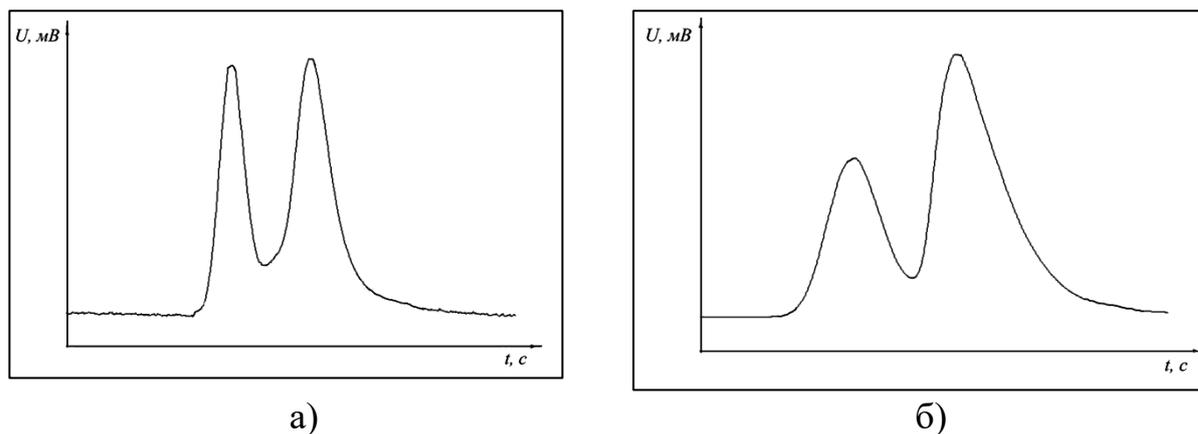


Рисунок 73 – Разделение рацемата 2-бромбутана на инертном носителе Inerton NAW, модифицированном 1% урацила. Условия а) $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\omega=5.7\text{ мл/мин}$; б) $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\omega=5.7\text{ мл/мин}$

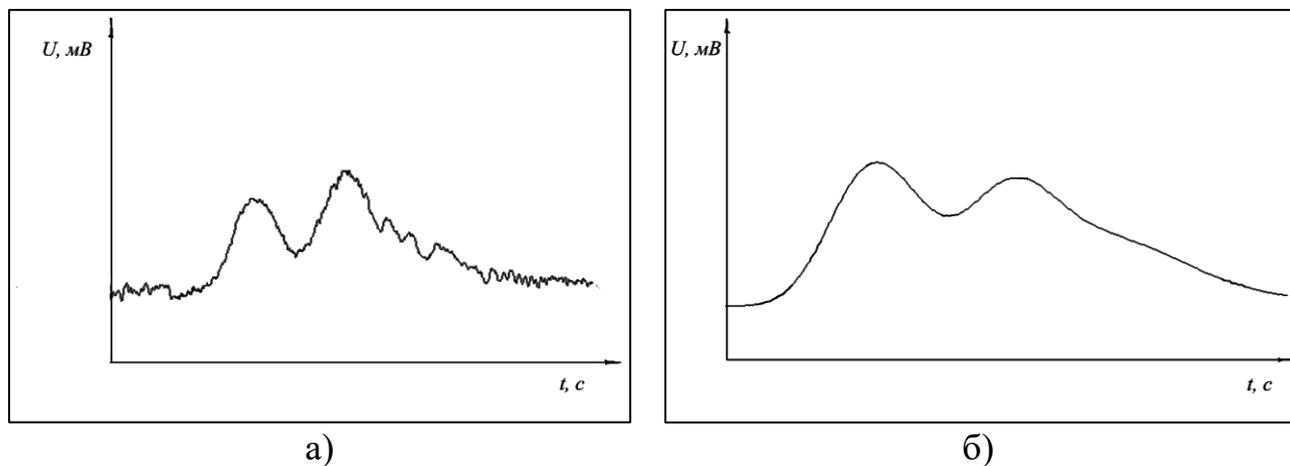


Рисунок 74 – Разделение рацемата 2-хлорбутана на инертном носителе Inerton NAW, модифицированном 1% урацила. Условия а) $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\omega=5\text{ мл/мин}$; б) $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\omega=5.5\text{ мл/мин}$

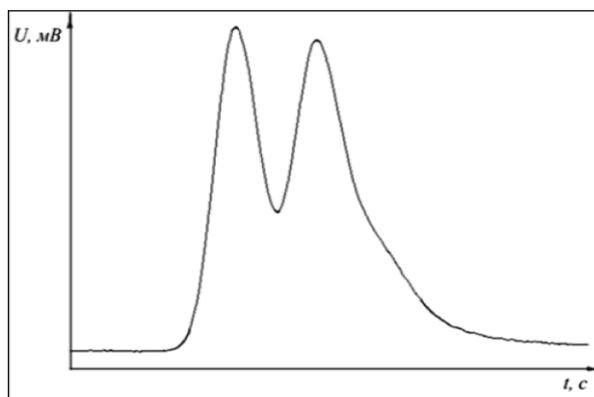


Рисунок 75 – Разделение рацемата 2-хлорпентана на инертном носителе Inerton NAW, модифицированном 1% урацила. $T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\omega=5\text{ мл/мин}$

Таблица 51 – Значения удельных удерживаемых объёмов для R-энантиомера V_g , мл/г, их относительные стандартные отклонения s_r , а также критерии разделения R для разделяемых пар энантиомеров на инертном носителе, модифицированном супрамолекулярной структурой урацила

	$T, ^\circ\text{C}$	V_g	s_r	R
2-Бромбутан	65	0.74	0.08	0.61
	60	0.78	0.06	0.76
	55	0.92	0.04	0.78
	45	1.37	0.02	1.33
2-Хлорбутан	65	0.39	0.06	0.50
	60	0.53	0.07	0.52
	55	0.59	0.06	0.65
	45	0.85	0.04	1.01
2-Хлорпентан	75	0.67	0.04	0.61
	70	0.69	0.05	0.69
	65	0.82	0.07	1.05
	60	1.00	0.06	1.09

При этом, относительное стандартное отклонение не превышало 8%. В исследуемом диапазоне температур эффективность метровой насадочной хроматографической колонки составляла всего 200-400 теоретических тарелок [445, 446]. При этом благодаря высокой энантиоселективности удалось достичь полного разделения 2-бромбутана и 2-хлорбутана при 45 °С всего за 210 и 180 секунд, соответственно, а разделения 2-хлорпентана за 160 секунд при 60 °С. Таким образом, неподвижная фаза на основе урацила дала возможность экспрессного разделения энантиомеров 2-галогеналканов.

Помимо урацила, разделения 2-хлорбутана и 2-бромбутана были получены на графитированной термической саже, модифицированной 10% циануровой кислоты [447]. В таблице 52 приведены полученные удельные удерживаемые

объёмы энантиомеров, их относительные стандартные отклонения, а также коэффициенты селективности и критерии разделения для разделяемых энантиомеров. Удерживаемые объёмы обоих как 2-хлорбутана, так и 2-бромбутана закономерно уменьшаются с увеличением температуры. Из полученных данных заметно, что энантиомеры 2-бромбутана разделяются лучше, чем 2-хлорбутана. В случае последнего ни при одной из температур не удалось достичь полного разделения (Рисунок 76), в то время как 2-бромбутан полностью разделяется при 80-90 °С (Рисунок 77). Эффективность используемой метровой хроматографической колонки составляет 100-300 теоретических тарелок. Данные по разделению энантиомеров характеризуются относительным стандартным отклонением <7%.

Из приведённых в таблице 52 результатов заметно, что коэффициенты селективности и критерии разделения уменьшаются с повышением температуры, что является закономерным для хиральной хроматографии. Значения коэффициентов селективности достаточно велики. Обычно при разделении рацематов 2-галогеналканов на энантиомеры коэффициенты селективности не превышают 1.1. На предложенной неподвижной фазе α может достигать 2-3, что является лучшим на сегодня результатом.

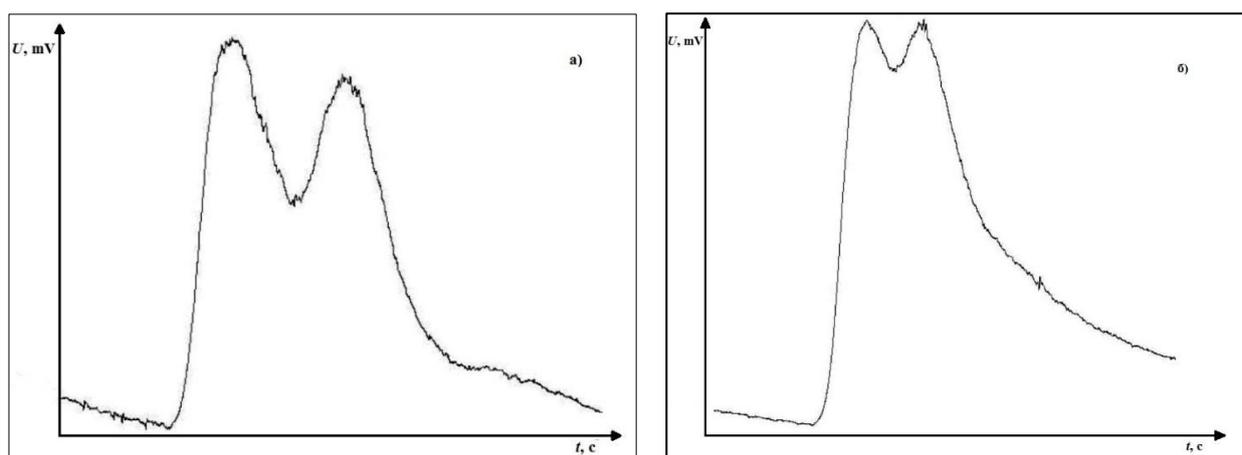


Рисунок 76 – Разделение рацемата 2-хлорбутана на ГТС, модифицированной 10% ЦК. Условия: (а) – $T = 80$ °С, $\omega = 5$ мл/мин; (б) – $T = 90$ °С, $\omega = 5$ мл/мин

Таблица 52 – Значения удельных удерживаемых объёмов V_g (мл/г), их относительные стандартные отклонения s_r , а также коэффициенты селективности α и критерии разделения R рацематов 2-бромбутана и 2-хлорбутана на ГТС, модифицированной 10% ЦК

Параметр	2-бромбутан				2-хлорбутан				
	80	85	90	100	60	70	80	90	100
$V_{g(T)1}$	30.0	28.9	28.5	24.7	14.4	12.5	12.1	11.4	10.8
s_{r1}	0.03	0.06	0.04	0.04	0.02	0.03	0.06	0.03	0.05
$V_{g(T)2}$	103.2	97.1	77.6	44.4	31.2	22.1	19.1	16.3	14.7
s_{r2}	0.06	0.03	0.07	0.06	0.03	0.06	0.07	0.04	0.05
α	3.44	3.36	2.73	1.80	2.17	1.76	1.58	1.43	1.36
R	1.71	1.87	1.63	0.99	0.67	0.65	0.53	0.45	0.46

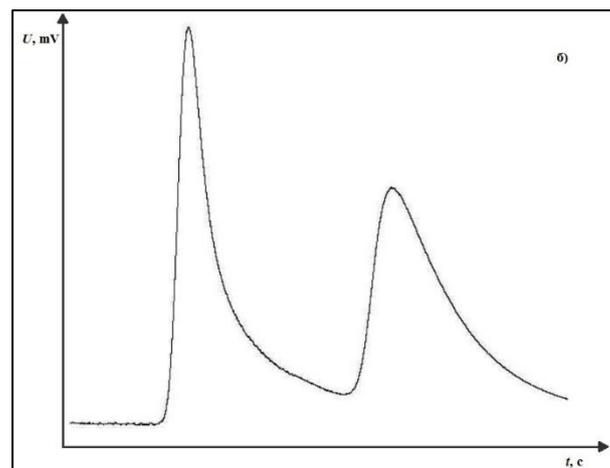
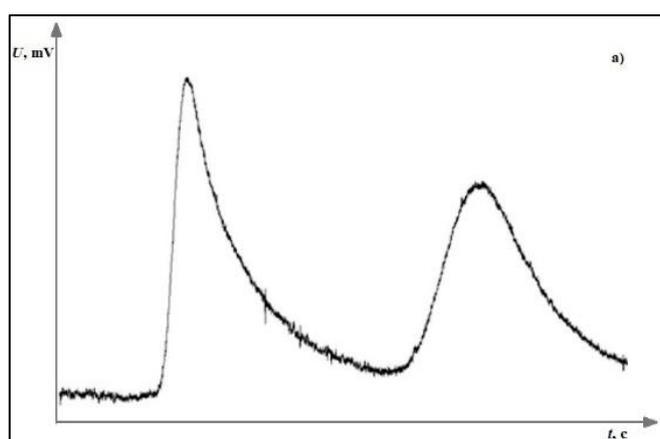


Рисунок 77 – Разделение рацемата 2-бромбутана на графитированной термической саже, модифицированной 10% циануровой кислоты. Условия: (а) – $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega = 10 \text{ мл/мин}$; (б) – $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega = 10 \text{ мл/мин}$

Разделения энантиомеров также были выполнены на модифицированных 1% меламина образцах инертного носителя, предварительно откондиционированных при 100 и 200 $^\circ\text{C}$. Для установления возможности сублимирования центральной молекулы меламина из его супрамолекулярной структуры к концу колонки прикреплялась газовая линия, с помощью которой

осуществлялось барботирование проходящего через колонку газа через виалу с деионизированной водой. Далее методом ВЭЖХ на хроматографе Waters Breeze с двухволновым спектрофотометрическим детектором содержимое виал проверялось на содержание меламина. Для анализа применялась колонка Pursuit XR_s 5 C18 (250x4.6 мм; размер частиц – 5 мкм, Agilent Technologies). В качестве подвижной фазы использовался элюент состава ацетонитрил: вода=10:90, скорость потока 1 мл/мин. Все анализы проводили при 230 нм.

Было обнаружено, что после прогрева при 100 °С, насадочная колонка, заполненная модифицированным меламинам инертным носителем, показала отсутствие хиральности: при попытке разделения исследуемых рацематов на хроматограмме наблюдался один пик. При этом ВЭЖХ анализ показал отсутствие меламина в виале. Однако, после прогрева колонки при 200 °С было получено разделение для пар энантиомеров 2-бромбутана, 2-хлорбутана и 2-хлорпентана, 2-бутанола и 1-метокси- 2-пропанола в диапазоне температур 60-100 °С (Рисунок 78-79, Таблицы 53-54). Как видно из хроматограмм, наблюдается разделение рацемата на 2 энантиомера. ВЭЖХ-анализ содержимого виалы после барботирования через неё газа-носителя также показал присутствие меламина в концентрации 0.67 ± 0.08 мкг/мл. Это подтверждает предположение об отщеплении центральной молекулы меламина при температуре 200 °С.

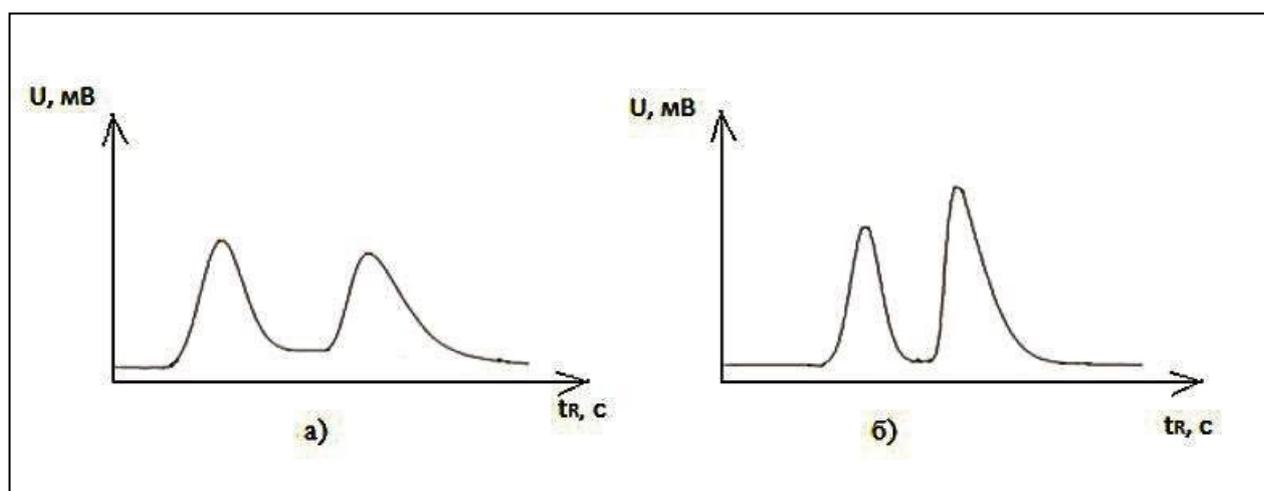


Рисунок 78 – Разделение рацемата 2-бромбутана. Условия: а) $T = 70$ °С, $\omega = 10$ мл/мин, $t_R = 54$ с, б) $T = 75$ °С, $\omega = 10$ мл/мин, $t_R = 71$ с

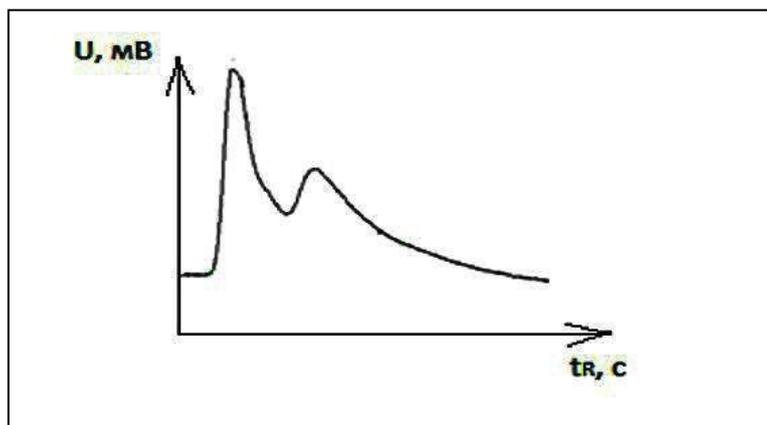


Рисунок 79 – Разделение рацемата 1-метокси-2-пропанола. Условия: а) $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $\omega = 10\text{ мл/мин}$

Таблица 53 – Удельные удерживаемые объёмы энантимеров, критерии селективности и разделения 2-бутанола, 1-метокси-2-пропанола и 2-бромпентана на инертном носителе, модифицированном меламином

T, °C	$V_{\text{г}}$		K	α
	1 пик	2 пик		
2-Бутанол				
60	66	89	0.76	1.38
70	81	116	1.08	1.42
80	19	29	0.95	1.45
90	14	17	0.52	1.14
100	21	27	0.79	1.28
1-Метокси-2-пропанол				
100	13	30	0.89	2.24
2-Бромпентан				
70	2.0	4.4	1.08	1.68
80	1.8	3.4	0.93	1.48
85	1.6	2.9	0.78	1.40
90	1.6	2.7	0.64	1.35

Таблица 54 – Удельный удерживаемый объём R-энантиомера а также критерии селективности и разделения 2-бромбутана и 2-хлорбутана на инертном носителе, модифицированном меламином

T, °C	2-Бромбутан			2-Хлорбутан		
	V _g	α	R	V _g	α	R
70	0.15	1.62	0.83	-	-	-
75	0.69	1.38	1.04	0.81	1.23	0,48
80	0.43	1.25	0.84	152	1.19	0.60
85	0.51	1.26	0.87	0.19	1.16	0.48
90	0.43	1.19	0.67	0.16	1.15	0.39

Из полученных данных также заметно, что для 2-бромбутана и 2-хлорбутана время выхода одного энантиомера равно времени выхода несорбирующегося компонента в пределах ошибки измерений, следовательно, как и в случае с урацилом, удерживаемый объём элюирующегося первым энантиомера равен нулю. Однако, в случае 2-бромпентана и спиртов удерживаемые объемы для S и R энантиомеров отличны от нуля, что свидетельствует об удерживании последнего на модифицированном сорбенте. Нулевое удерживания одного из энантиомеров также свидетельствует об отсутствии его адсорбции на инертном носителе, модифицированном меламином. Поскольку исходная поверхность инертна, отличное от нуля удерживание другого энантиомера может наблюдаться только в случае его адсорбции в полости структуры меламина.

Однако данные 3 модификатора оказались единственными показавшими удовлетворительные разделения энантиомеров [448]. В случае модифицирования поверхности ГТС 6-метилурацилом и 5-фторурацилом не удалось получить хорошие разделения энантиомеров.

Для улучшения энантиоселективности и стабильности работы колонки была применена изменённая методика получения модифицированной ЦК сажи в условиях, аналогичных созреванию Виедмы. Проводилось растворение навески ЦК в водно-этанольном растворе с соотношением вода:этанол 3:1. Растворитель подбирался таким образом, чтобы его плотность была ниже плотности модифицируемого адсорбента. Концентрация ЦК в растворе выбиралась на основе данных анализатора распределения наночастиц. Размер частиц растворов ЦК изучался при комнатной температуре и концентрациях 0.2-6 г/л. Было обнаружено, что средний размер частиц в растворах ЦК с концентрацией 1 г/л и меньше составляет 3 мкм и менее. Такой же средний размер частиц наблюдается и в исходном растворителе. Следовательно, можно утверждать, что при таких концентрациях заметной ассоциации ЦК ещё не происходит и модификатор находится в виде истинного раствора (растворимость ЦК, согласно данным базы данных PubChem, составляет 2-2.7 г/л). В то же время при концентрации ЦК 2 г/л и выше размер частиц составлял 13 мкм и выше. Аппаратурное ограничение не позволяло провести измерения размера частиц при 60 °С, поэтому для дальнейшей работы была выбрана концентрация 4 г/л. Средний размер частиц в этом случае составлял 58 мкм (Рисунок 80), и раствор был пересыщенным.

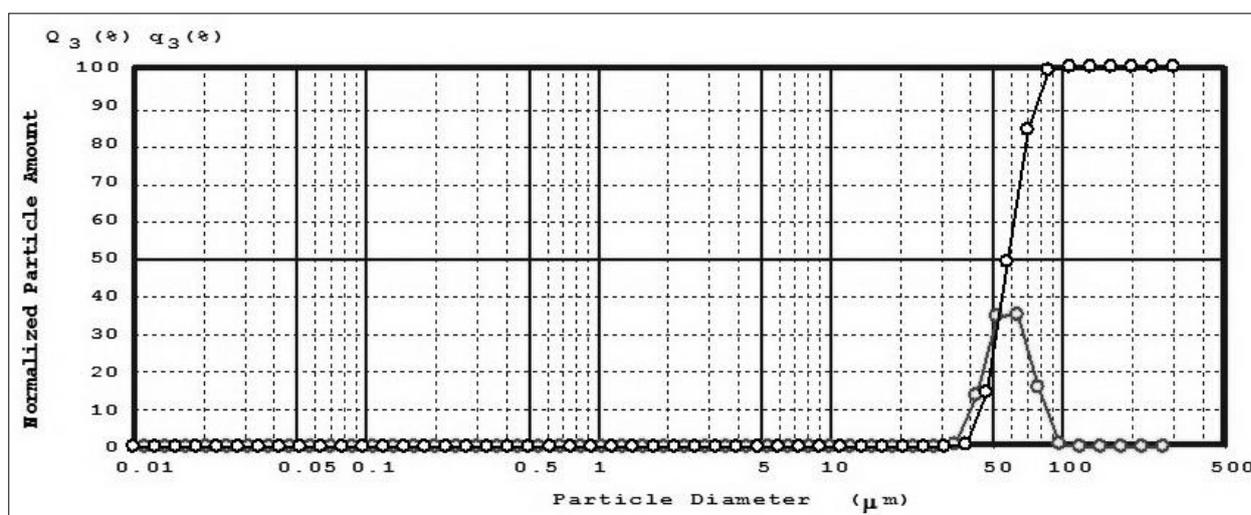


Рисунок 80 – Распределение частиц ЦК по размерам в водно-спиртовом растворе с концентрацией 4 г/л

После выбора рабочей концентрации ЦК проводился процесс, аналогичный созреванию Виедмы. Раствор ЦК с концентрацией 4 г/л нагревался до 60 °С с размешиванием со скоростью 500 об/мин. Для контроля температуры использовалась магнитная мешалка DragonLab MS-H280-Pro (DragonLab, Китай) с внешним термодатчиком. Затем, не останавливая размешивание, раствор охлаждался со скоростью 1 °С/мин до комнатной температуры. Затем полученная взвесь выдерживалась при комнатной температуре в течение 24 часов. Далее вносилась навеска адсорбента, которая выдерживалась в растворе в течение 2 часов для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. Далее, взвесь медленно охлаждалась до 0 °С, и выдерживалась при 0 °С в течение ещё 2 часов. Всё это время сохранялось размешивание со скоростью 500 об/мин. Далее, адсорбент фильтровался и сушился в потоке азота досуха, после чего доводился до постоянной массы в сушильном шкафу при 100 °С.

Использовался также вариант методики, в котором во время охлаждения раствора от 60 °С до комнатной температуры при появлении первого кристаллика ЦК он отбирался и вводился в насыщенный при комнатной температуре раствор ЦК, который далее размешивался в течение суток, и далее охлаждался и высушивался по указанной выше схеме.

Оба варианта дали положительный результат способности образцов адсорбента к хиральному распознаванию. Пример такого разделения приведён на рисунке 81 – было получено успешное разделение 1-бромэтилбензола с коэффициентом селективности 1.6. Применение методики созревания Виедмы способствовало повышению эффективности метровой хроматографической колонки с 100-300 до 700 теоретических тарелок. Это позволило достичь критерия разделения энантиомеров на новой колонке 1.5.

Также для разделения энантиомеров использовалась 3,4,9,10-перилентетракарбоновая кислота. Размер частиц приведён на рисунке 82. Как видно из рисунка, частицы РТСА имеют размеры от 10 до 80 мкм. Средний размер частиц составил 27 мкм.

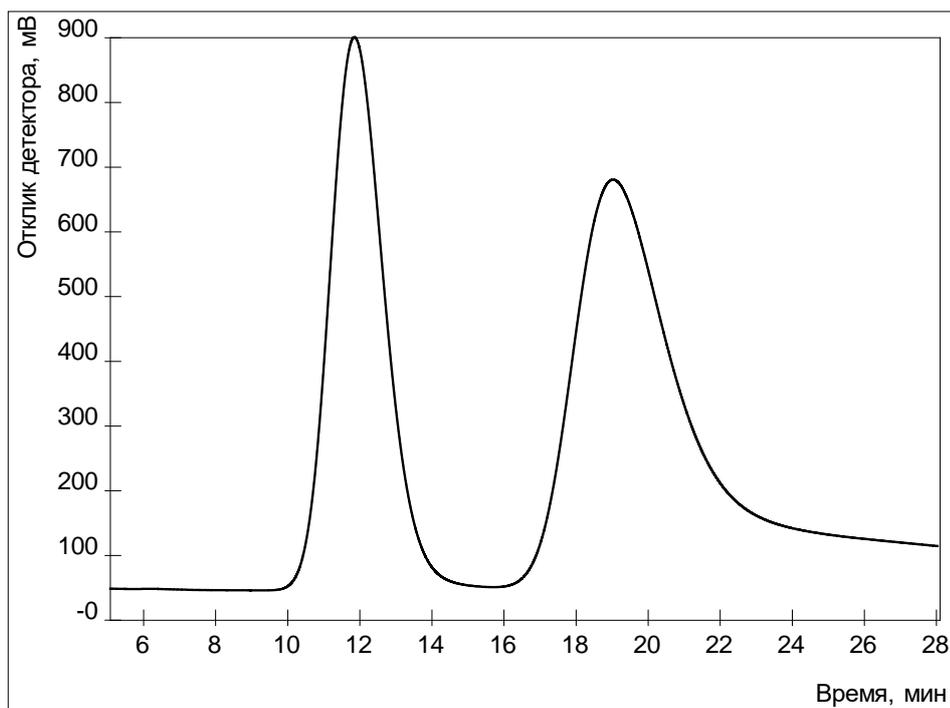


Рисунок 81 – Разделение рацемата 1-бромэтилбензола на ГТС, модифицированной 1% ЦК по методике с учётом созревания Виедмы. Условия $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\omega=15\text{ мл/мин}$. $\alpha=1.6$ $R=1.5$

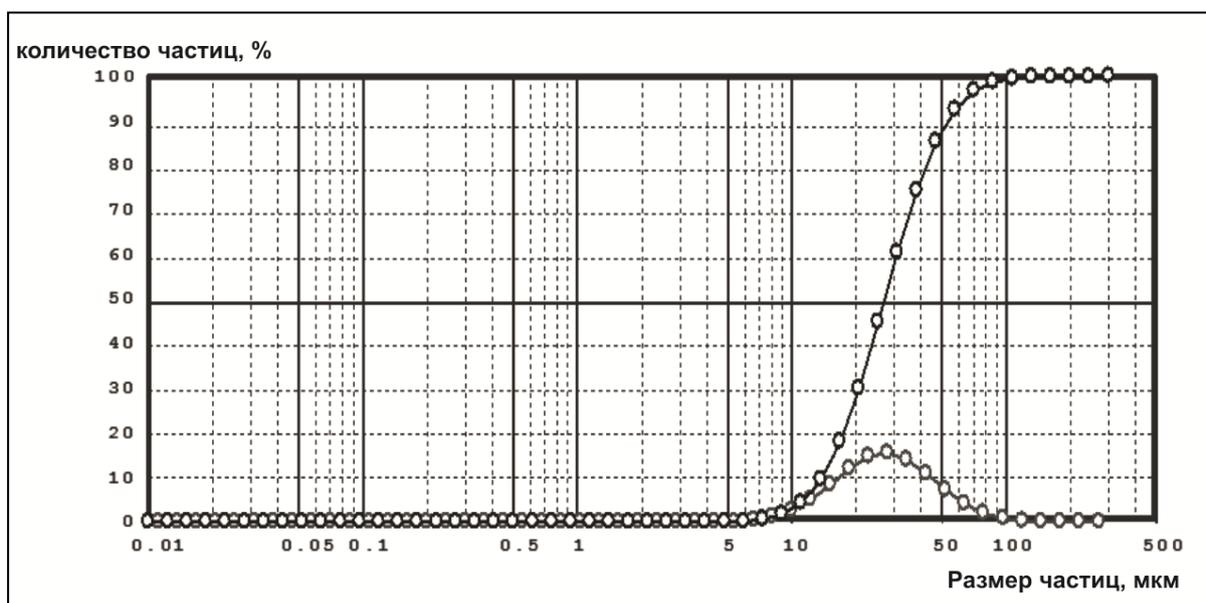


Рисунок 82 – Распределение частиц РТСА по размерам перед их нанесением на поверхность носителей

Было обнаружено, что инертный носитель, модифицированный РТСА, способен разделять на энантиомеры только рацематы спиртов: бутанола-2, пентанола-2 и 1-метокси-пропанола-2. На рисунках 83-85 приведены примеры

данных хроматографических разделений. Как видно, наилучшее разделение наблюдается для рацемата 2-бутанола. Критерии разделения рацематов спиртов на энантиомеры приведены в таблице 55. Анализ параметров разделения показывает, что с увеличением температуры удерживаемые объёмы уменьшаются [449]. Факторы разделения α для 1-метокси-пропанола-2 и бутанола-2 с повышением температуры также понижаются, в то время как для пентанола-2 меняются разнонаправлено. Особенно резким является снижение α для бутанола-2. При сравнении с результатами хроматографического разделения, полученными на неподвижных фазах на основе меламина, урацила, циануровой кислоты и аденина [450] заметно, что значения α на изучаемой фазе в целом ниже. Однако большинство данных на данной фазе получены при более высоких температурах. На неподвижной фазе на основе РТСА максимальная температура составила 150 °С, и лимитировалась не изменениями свойств колонки со временем, а отсутствием разделения энантиомеров спиртов при температурах выше 150 °С. Таким образом, хиральная неподвижная фаза на основе РТСА показала повышенную термостабильность, что позволило оценить её энантиоселективность по отношению к спиртам.

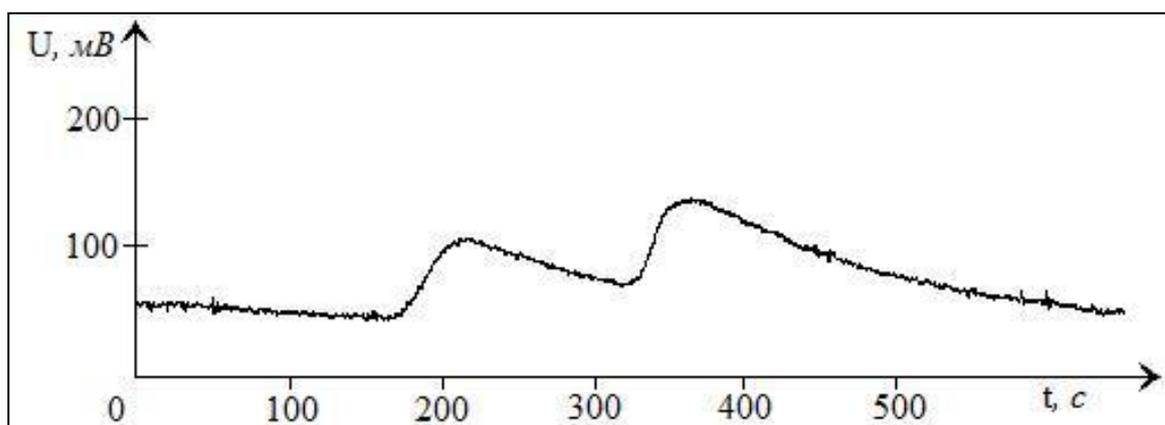


Рисунок 83 – Разделение рацемата 2-бутанола на инертном носителе, модифицированном РТСА: $T = 130$ °С, $\alpha = 2.51$, $R = 0.66$

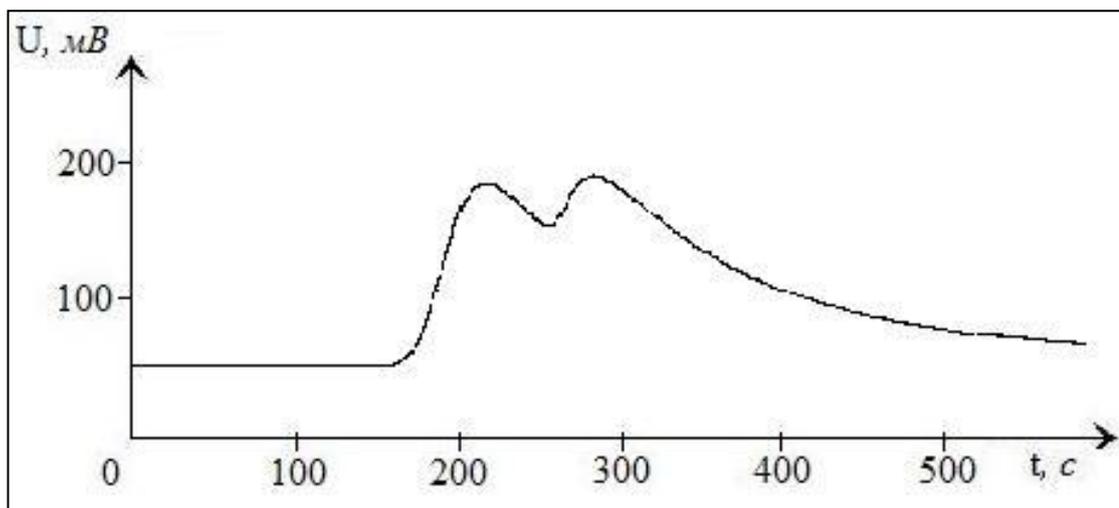


Рисунок 84 – Разделение рацемата 2-пентанола на инертном носителе, модифицированном РТСА: $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 1.40$, $R = 0.51$.

Таблица 55 – Параметры газохроматографического разделения рацематов бутанола-2, пентанола-2 и 1-метокси-пропанола-2 на инертном носителе, модифицированном РТСА

$T, ^{\circ}\text{C}$	$V_g^*, \text{мл/г}$		α	R
	первый пик	второй пик		
	Пентанол-2			
120	9.6	13.0	1.31	0.47
130	7.9	10.2	1.24	0.68
135	6.2	9.0	1.35	0.53
140	4.5	7.9	1.53	0.59
150	4.2	6.6	1.40	0.51
	1-Метокси - пропанол-2			
120	5.1	9.6	1.67	0.50
130	4.8	8.9	1.63	0.54
135	4.2	7.6	1.58	0.58
140	3.9	6.4	1.45	0.52
150	3.7	5.6	1.35	0.49
	Бутанол-2			
130	4.3	7.5	2.51	0.66
140	3.3	5.8	1.49	0.59
150	2.0	4.9	1.09	0.48

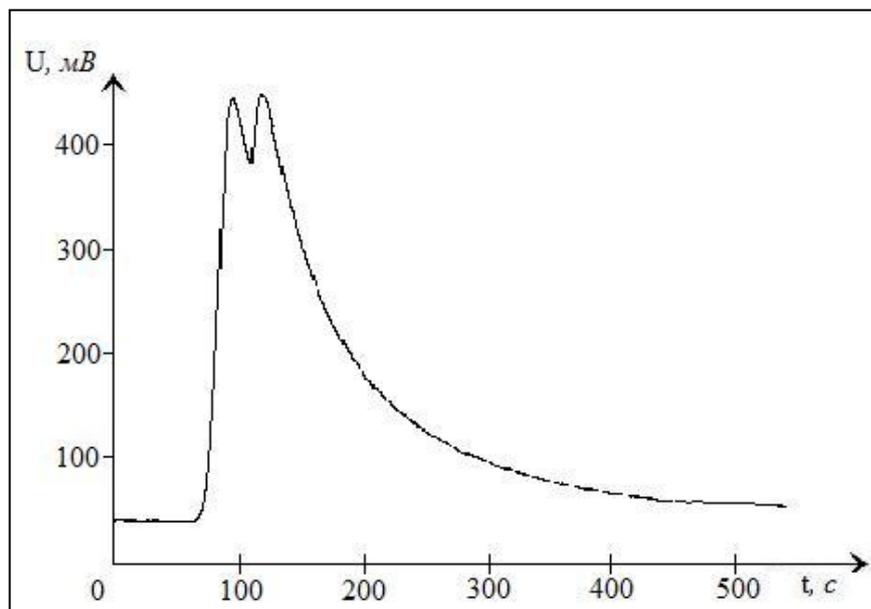


Рисунок 85 – Газохроматографическое разделение рацемата 1-метокси-пропанола-2 на инертном носителе, модифицированном 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислотой: $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 1.35$, $R = 0.49$

Разделения рацематов на энантиомеры были получены не только на надмолекулярных структурах гетероциклических соединений, нанесённых на силикагель. По аналогичной методике был получен адсорбент на основе энантиоморфных кристаллов шестиводного сульфата никеля, используемых либо в чистом виде, либо нанесённых на поверхность силикагеля. На рисунке 86 представлена хроматограмма разделения ментолов на кристаллах шестиводного сульфата никеля, а на рисунке 87 – хроматограмма разделения 2-пентанола на шестиводном сульфате никеля, нанесённом на силикагель [451]. Разделения рацематов на чистые энантиомеры наблюдалось только в определённой диапозоне концентраций. Так, для 2-пентанола разделения наблюдались только при концентрациях 5-25 мг/мл. При разделении ментолов коэффициент селективности был равен 1.22, а в случае энантиомеров 2-пентанола α составил 1.70. Тот факт, что энантиоселективность наблюдается только при высоких концентрациях, связан с тем, что на изотермах адсорбции энантиоселективность также наблюдалась только при высоких степенях заполнения поверхности.

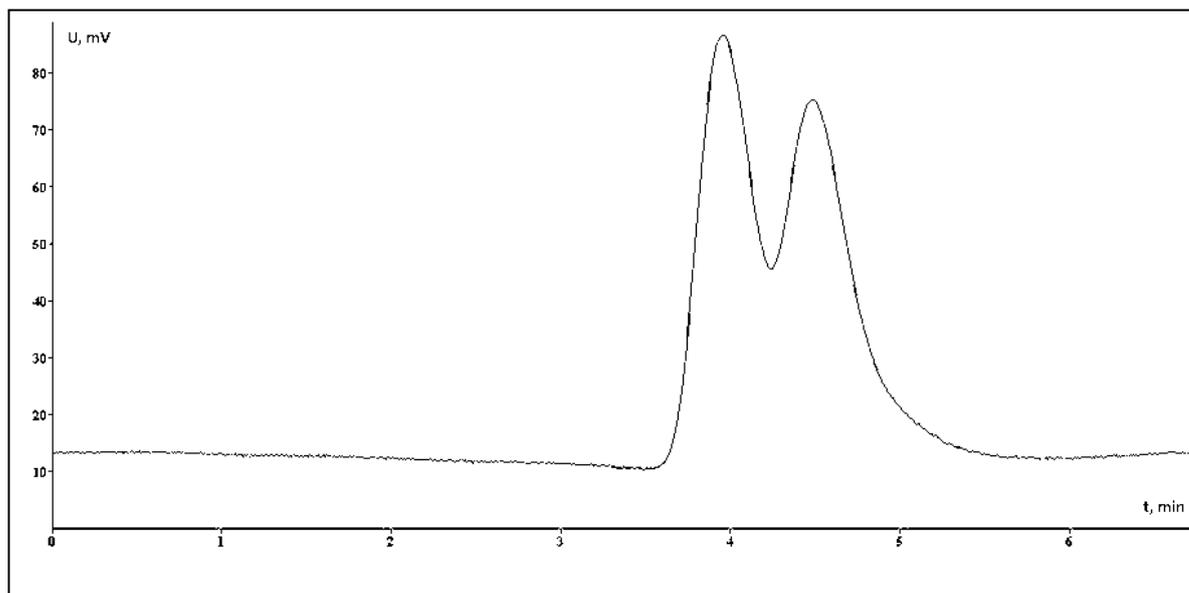


Рисунок 86 – Хроматографическое разделение рацемата ментола в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ колонке, заполненной шестиводном сульфате никеля.

Элюент – *n*-гептан, $\omega=0.5$ мл/мин, $c=10$ мкг/мл, $\lambda=250$ нм. $\alpha=1.22$

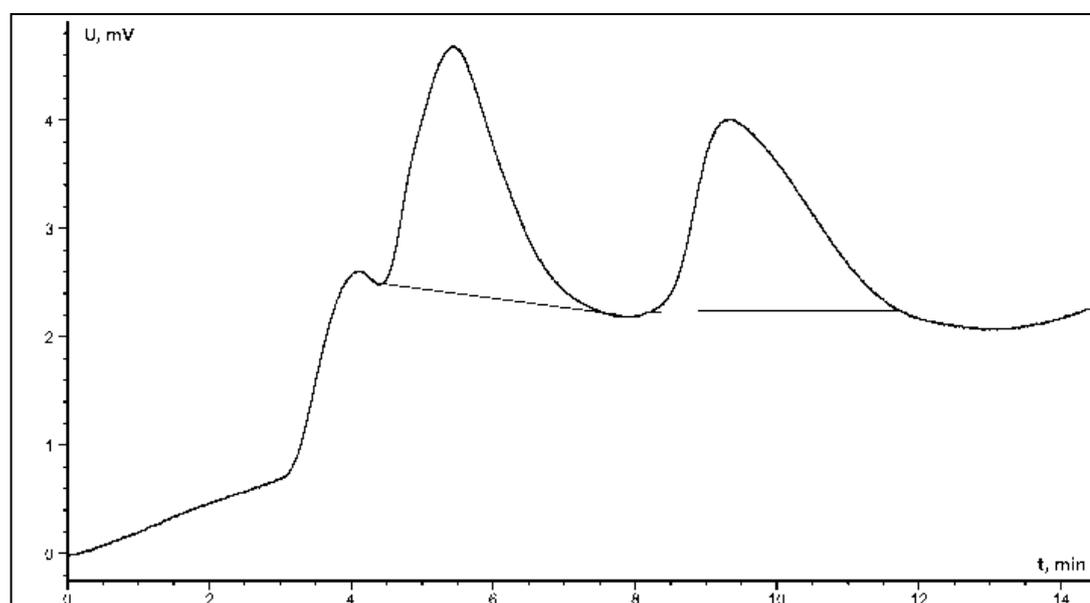


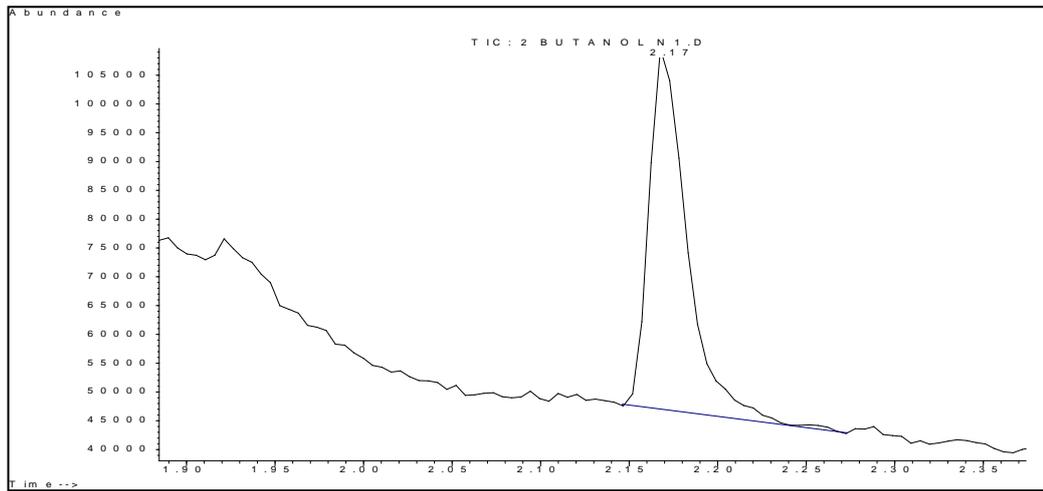
Рисунок 87 – Хроматографическое разделение 2-пентанола в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ колонке, заполненной модифицированным шестиводном сульфате никеля силикагелем. Элюент – *n*-гептан, $\omega=0.5$ мл/мин, $c=10$ мг/мл,

$\lambda=250$ нм. $\alpha=1.70$

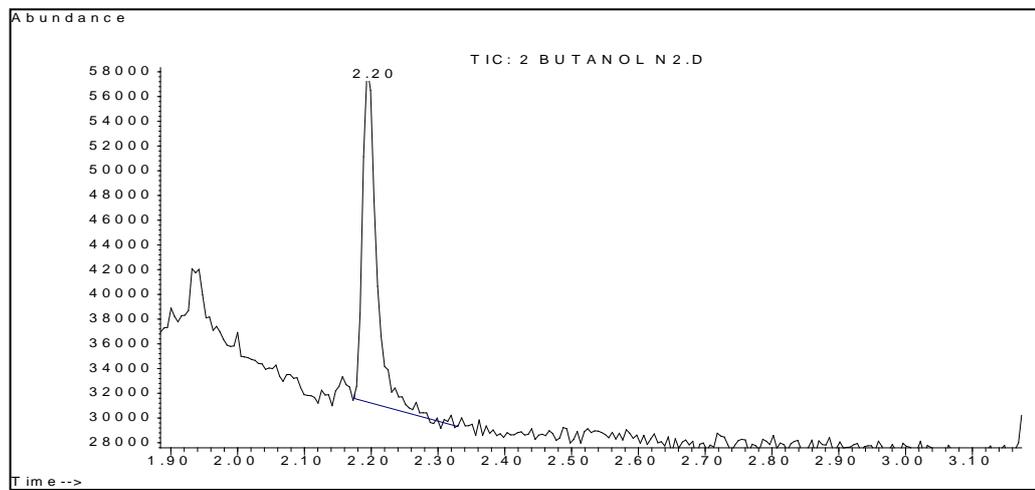
При использовании модифицированных за счёт физической адсорбции неподвижных фаз в жидкостной хроматографии важным является входное давление. В нормально-фазовом режиме давление заметно ниже, чем в обращено-фазовом, за счёт применения менее вязких растворителей. Давление при работе с модифицированным РТСА силикагелем С18 не превышало 20 бар. Такое низкое давление позволило констатировать, что РТСА удерживается на поверхности силикагеля С18. Данный факт был подтверждён анализом элюента на предмет наличия в нём микро- и наночастиц. Было установлено отсутствие каких-либо частиц в элюенте.

3.4.4 Достоверность наблюдаемых хроматографических разделений

Наблюдаемые хроматографические разделения, особенно, разделения при высоких концентрациях аналитов, могут быть связаны не только с хроматографическим разделением рацематов на энантиомеры, но также и появлением ложных пиков. Поэтому для установления принадлежности двух пиков на хроматограмме к энантиомерам выполнялись дополнительные эксперименты по полупрепаративному выделению вещества, соответствующего каждому из пиков на хроматограмме. В газовой хроматографии выполнялось полупрепаративное выделение пиков, соответствующих разделению 2-бутанола на ГТС, модифицированной ЦК. Хроматографические пики виал, содержащих собранное вещество 1 и 2 пиков, идентичны (Рисунок 88). В обоих виалах обнаружено одно вещество. Его масс-спектры приведены на рисунке 89. Как следует из полученных данных, обнаруженному компоненту в обоих случаях соответствуют масс-спектры m/z (I%): 45 (1000), 59 (278), 41 (122), 31 (113), 43 (111), 29 (89), 27 (89), 44 (79), 57 (47), 55 (42), 73 (26), и 74 (5). Анализ по характеристическим ионам показывает структуру 2-бутанола в обоих случаях. Таким образом, в обоих виалах содержится 2-бутанол и следовательно два пика на хроматограмме – энантиомеры.

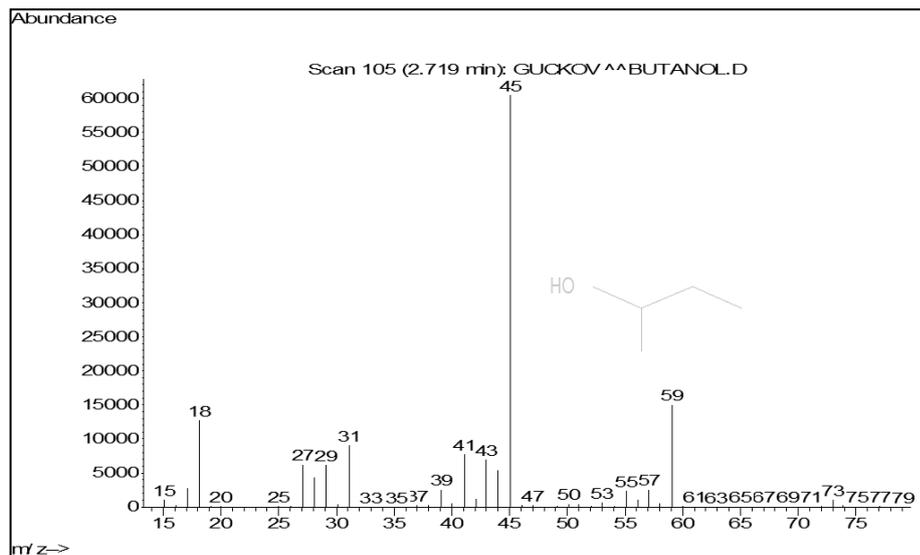


a)

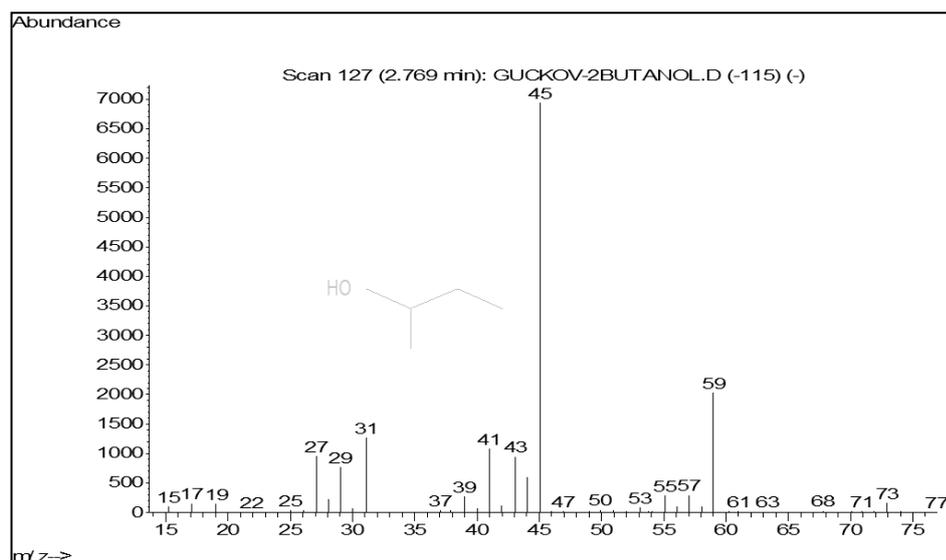


б)

Рисунок 88 – Хроматограмма содержимого а) виалы 1; б) виалы 2



a)



б)

Рисунок 89 – Масс-спектры вещества из а) вials 1 б) вials 2

В газовой хроматографии затруднительно получить достаточно достоверные сведения об удерживании высококипящих соединений, так как предельная температура энантиоселективности колонок редко превышает 100 °С. При этом все коммерчески доступные чистые энантиомеры имеют достаточно высокие температуры кипения. В этом плане предпочтительнее использовать жидкостную хроматографию. Так, в условиях жидкостной хроматографии на силикагеле С18, модифицированным РТСА, были разделены рацематов ментола, камфена и камфоры.

Было обнаружено, что разделение наблюдается только в случае ментолов (Рисунок 90), при этом α составил 1.2 (Таблица 56). Далее вводились чистые энантиомеры ментола, камфена и камфоры. Было установлено, что времена удерживания энантиомеров камфена и камфоры совпадают друг с другом. В то же время, времена удерживания ментолов различаются. Так, время удерживания D-ментола составило 2.5 мин., а L-ментола – 3.1 мин. Это соответствует временам удерживания соответственно первого и второго пиков на хроматограмме рацемата ментола. При изменении концентрации ментолов с 0.01 до 0.04 мг/мл времена удерживания энантиомеров не изменяется, соответственно остается постоянным коэффициент селективности. При повышении концентрации до 0.1 мг/мл время

удерживания D-ментола составляло 2.96 мин., а L-ментола – 3.22 мин. При этом разделения не наблюдалось. Дальнейшее повышение концентрации ментолов до 1 мг/л включительно сопровождалось незначительным изменением параметров удерживания и коэффициента селективности.

Таблица 56 – Параметры разделения D (–)-ментола на силикагеле С18, модифицированном РТСА, в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ

с, мг/мл	V_g		α	R
	D-ментол	L-ментол		
0.01	2.56	3.11	1.21	0.98
0.02	2.53	3.09	1.22	0.95
0.03	2.54	3.09	1.22	0.91
0.04	2.53	3.08	1.22	0.80
0.1	2.96	3.22	1.09	-
0.5	2.95	3.23	1.09	-
1	2.92	3.08	1.05	-

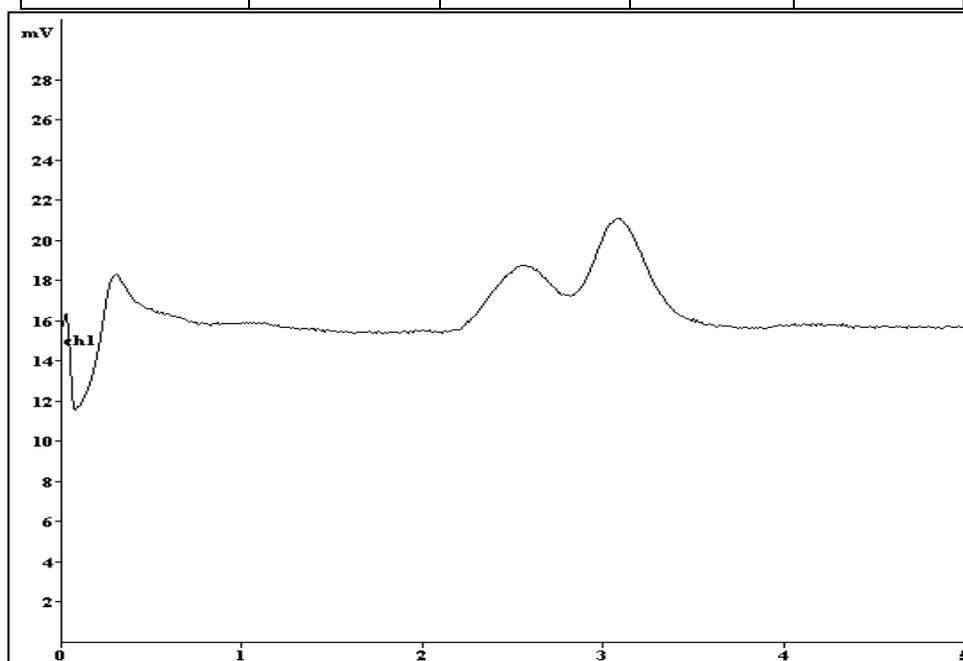
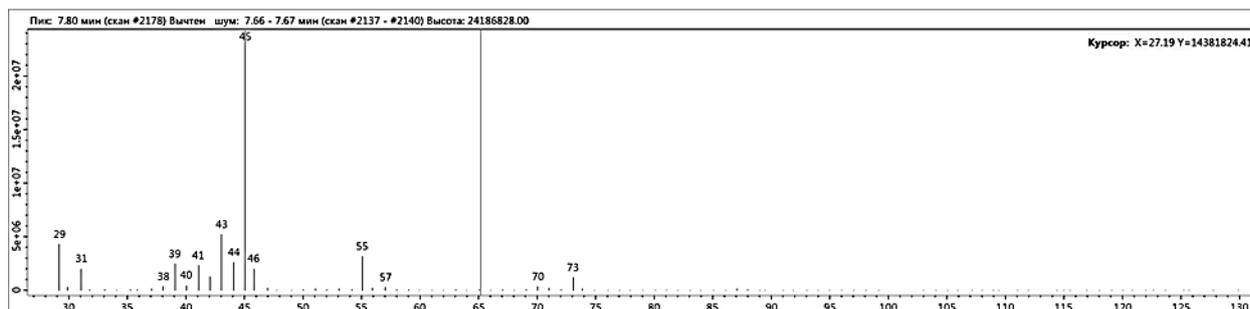


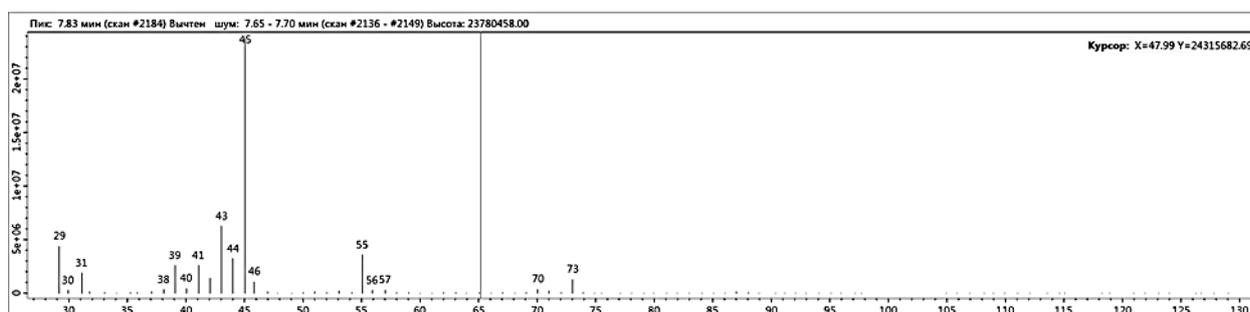
Рисунок 90 – Разделение рацемата ментола на силикагеле С18, модифицированной РТСА, в режиме нормально-фазовой ВЭЖХ: с = 0.04 мг/мл, $\alpha=1.22$, R=0.80

Поскольку времена удерживания энантиомеров различаются, наблюдается разделение энантиомеров и времена удерживания энантиомеров совпадают с таковыми для пиков на хроматограмме, то можно сделать вывод: наблюдаемое разделение на рисунке 90 разделение есть разделение рацемата на два пика.

Иной доказательный эксперимент выполнялся для разделения пентанола-2 на силикагеле, модифицированном энантиоморфными кристаллами α -NiSO₄·6H₂O. Были отобраны фракции из разделившихся зон компонентов, далее они были сконцентрированы и проанализированы с помощью двух методов: поляриметрии и ГХ-МС. Было обнаружено, что в случае вещества, соответствующего 1 пику на хроматограмме, угол вращения плоскости поляризованного света составил +0.11 °, а в случае вещества, соответствующего 2 пику на хроматограмме -0.11 °. Полученные масс-спектры приведены на рисунке 91. Как видно, в обоих пробах содержится пентанол-2. Таким образом, оба пика на хроматограмме разделения рацемата пентанола-2 принадлежат пентанолу-2, первый из которых соответствует (+)-пентанолу, а второй – (-)-пентанолу. Наблюдаемое разделение является разделением энантиомеров.



а)



б)

Рисунок 91 – Масс-спектр пиков аналита а) первый пик б) второй пик

3.4.5 Применение модифицированных адсорбентов для вольтамперометрической идентификации лекарственных средств

Способность к распознаванию энантиомеров также была подтверждена применением предложенных в работе хиральных адсорбентов на основе супрамолекулярных структур урацила, меламина, ЦК и РТСА при создании угольно-пастовых и стеклоуглеродных электродов для энантиочувствительных вольтамперометрических сенсоров. С помощью разработанных сенсоров была осуществлена успешная идентификация оптических изомеров пропранолола, тирозина и варфарина как в модельных растворах, так и в различных биологических жидкостях человека [452-454].

Так, был предложен электрод на основе графитированной термической сажи, модифицированной РТСА. Было обнаружено, что такой сенсор способен различать энантиомеры варфарина. Данный эффект отражается на потенциалах пиков энантиомеров, 0.903 и 0.911 В для R- и S-варфарина соответственно. Показана линейная корреляция между токами пиков и концентрацией варфарина. Предел детектирования составил 3.09 мкмоль/л и 4.02 мкмоль/л для R- и S-варфарина. Разработанный вольтамперометрический сенсор был применён для контроля содержания энантиомеров варфарина в биологических жидкостях человека: плазме крови и моче.

На основе графитированной термической сажи, модифицированной ЦК, был создан вольтамперометрический сенсор для селективного распознавания и определения энантиомеров тирозина. Установлено, что сенсор предпочтительно распознает D-тирозин. Так, потенциал пика L-тирозина составляет 1.02 В, а D-тирозина 0.97 В, а ток для L- и D-тирозина составляет соответственно 2.75 и 4.92 мкА. Предложенный сенсор использован для распознавания и определения L- и D-энантиомеров тирозина в биологических жидкостях человека.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе создан новый класс адсорбентов на основе ряда гетероциклических соединений (урацил и его производные, меламина, циануровая и барбитуровая кислоты, цитозин, тимин, 3,4,9,10-перилентетракарбоновая кислота) с самосборкой последних на различных носителях. При изучении адсорбции различных классов органических соединений на предложенных адсорбентах впервые обнаружено явление нарушения аддитивности мольных изменений внутренней энергии в гомологических рядах – «размерный эффект». Установленная взаимосвязь между размерным эффектом и диаметром полости в описанных в литературе надмолекулярных структурах гетероциклических соединений позволяет определять наличие и размер полости в малоизученных структурах.

Было обнаружено, что при модифицировании адсорбентов в условиях, аналогичных созреванию Виедмы, полученные образцы оказались способны к хиральному распознаванию и хиральному разделению. В результате, в работе впервые были созданы энантиоселективные неподвижные фазы на основе супрамолекулярной хиральности – все существующие энантиоселективные неподвижные фазы для хроматографии имеют асимметрический атом углерода. Особенностью предложенных адсорбентов является способность к хиральному распознаванию при высоких степенях заполнения поверхности. Разработанные адсорбенты нашли применение при создании вольтамперометрических сенсоров для определения энантиомерной чистоты лекарственных средств; обнаруженные закономерности хирального распознавания позволяют разрабатывать технологии препаративного выделения чистых энантиомеров с повышенной производительностью хроматографической колонки. Созданный в диссертационной работе задел может привести к появлению нового поколения энантиоселективных адсорбентов на основе хиральных на надмолекулярной уровне поверхностей.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что модифицирование адсорбентов гетероциклическими соединениями, способными по литературным данным образовывать сетчатые надмолекулярные структуры, приводит к росту удельных удерживаемых объёмов как полярных, так и неполярных органических соединений. Увеличение удерживания последних может быть обусловлено дополнительным вкладом адсорбции в полостях надмолекулярных структур.

2. Обнаружен новый физико-химический эффект, заключающийся в нарушении аддитивности мольных изменений внутренней энергии при адсорбции («размерный эффект»). Данный эффект наблюдается при адсорбции *n*-алканов C₅-C₆ на образцах адсорбентов, модифицированных урацилом и 5-фторурацилом, C₆-C₇ в случае 6-метилурацила, 5-гидрокси-6-метилурацила и аденина, C₇-C₈ для циануровой кислоты, а также C₈-C₉ для 5-гидрокси-6-метилурацила. Обнаружено, что для указанных пар *n*-алканов $-\Delta U$ адсорбции в гомологическом ряду уменьшается на 4-48 кДж/моль. Установлена корреляция между описанными в литературе размерами полостей в структурах модификаторов и размерами молекул, для которых наблюдается нарушение аддитивности.

3. Показано, что способность модифицированных адсорбентов к различным межмолекулярным взаимодействиям определяется полярностью как молекулы модификатора, так и полости формируемой надмолекулярной структуры. Полярность модифицированных двумерными сетчатыми структурами адсорбентов имеет большие значения, чем у образцов, модифицированных одномерными супраструктурами. Способность поверхности исходного адсорбента к образованию водородной связи приводит к меньшему росту полярности в результате модифицирования.

4. В работе впервые были созданы хиральные адсорбенты на основе супрамолекулярной хиральности. В качестве способа индуцирования хиральности было использовано созревание Виедмы. Способность модифицированных в условиях созревания Виедмы адсорбентов к хиральному распознаванию

зафиксирована методом адсорбции энантиомеров из растворов с поляриметрическим контролем. Показано, что в результате адсорбции энантиомеров ментола пористыми полимерами, модифицированными используемыми гетероциклическими соединениями, снижение угла вращения плоскости поляризованного света различается, что свидетельствует о способности к хиральному распознаванию. Анализ изотерм адсорбции лимоненов и α -пиненов на модифицированных циануровой кислотой носителях свидетельствует о возможности хирального распознавания как в области Генри, так и при высоких степенях заполнения поверхности. Показано, что энантиоморфные кристаллы цитозина, динитрата аденина и ряда других непористых соединений способны к хиральному распознаванию только при высоких степенях заполнения. Установлено, что для энантиоморфных кристаллов способность к хиральному распознаванию возникает только при возможности формирования упорядоченного слоя локализованных молекул энантиомера на поверхности кристалла.

5. На предложенных хиральных адсорбентах получены разделения энантиомеров в режиме газовой хроматографии. Разделения энантиомеров галогеналканов на неподвижных фазах на основе циануровой кислоты, урацила и меламина характеризуются высокими коэффициентами селективности и критериями разделения >1 . Установлено, что максимальная температура проявления энантиоселективности составляет для неподвижных фаз на основе меламина и урацила - 100 °С, циануровой кислоты – 130 °С, РТСА – 150 °С. Модифицированные РТСА неподвижные фазы позволяют разделять только энантиомеры, содержащие гидроксильную группу. Показана возможность разделения ментолов на модифицированном РТСА силикагеле S_{18} , в режиме нф-ВЭЖХ. Модифицированная ЦК и РТСА графитированная термическая сажа была применена при создании вольтамперометрических сенсоры. Последние показали способность к распознаванию энантиомеров тирозина и варфарина в стандартных растворах и биологических жидкостях человека.

Автор выражает благодарность и глубокую признательность своему Учителю, безвременно покинувшей нас Флориде Хусаиновне Кудашевой, за безграничную любовь и глубокое понимание науки, тягу к знаниям и новым идеям. Автор выражает искреннюю благодарность заведующему кафедрой аналитической химии Валерию Николаевичу Майстренко за поддержку и консультирование при выполнении научных исследований и подготовке диссертации к защите; Сергею Петровичу Иванову за предоставление образцов модификаторов, многолетнее плодотворное сотрудничество и обмен идеями; Сергею Ивановичу Карпову за предоставленные образцы высокоупорядоченных адсорбентов типа МСМ-41, своим ученикам – Дарье Александровне Аллаяровой, Юлие Юрьевне Гайнуллиной, АLINE Галинуровне Ганиевой, Юлие Фанилевне Шарафутдиновой – за годы совместной плодотворной работы. Отдельная благодарность Наталье Михайловне Рязановой и Эльвире Рафиковне Валинуровой за практические знания и умения, полученные от них в студенчестве в лаборатории хроматографии БашГУ. В заключение, нельзя не выразить благодарность и вспомнить основателя Уфимской школы хроматографии и автора первых учебников по хроматографии Бориса Викторовича Айвазова.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- БК – барбитуровая кислота
- ВЭЖХ – Высокоэффективная жидкостная хроматография
- ГМУ – 5-гидрокси-6-метилурацил
- ГТС – графитированная термическая сажа
- ГХ – газовая хроматография
- ГХБД – гексахлорбутадиен
- ГХ-МС – газовая хроматография
- Д – дисперсионные взаимодействия
- ДА – донорно-акцепторные взаимодействия
- EDX - энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- ИО – индукционные и ориентационные
- КА – конденсационная аппроксимация
- КК – конечная концентрация
- ЛРПУ – линейное разложение параметров удерживания
- МК – модель кластеров
- МСР – модель случайного распределения
- НФ – неподвижная фаза
- ОГХ – обращённая газовая хроматография
- ПЭ-СЭМ – сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией
- PTCA – 3,4,9,10-перилентетракарбоновая кислота
- PTCDA – 3,4,9,10-перилентетракарбоновый диангидрид
- PTCDI – 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты диимида
- СТМ – сканирующая туннельная микроскопия
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- УФ – ультрафиолетовый
- ЦК – циануровая кислота

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпов, Ю. А. Методы пробоотбора и пробоподготовки. / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.
2. Другов, Ю. С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: Практическое руководство. / Ю. С. Другов, И. Г. Зенкевич, А. А. Родин – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 752 с.
3. Киселёв, А. В. Газо-адсорбционная хроматография. / А. В. Киселёв, Я. И. Яшин – М.: Химия, 1967. – 256 с.
4. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. / А. В. Киселёв – М.: Высшая школа, 1986. – 360 с.
5. Киселёв, А. В. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. / А. В. Киселёв, Д. П. Пошкус, Я. И. Яшин – М.: Наука, 1986. – 272 с.
6. Киселёв, А. В. Физико-химическое применение газовой хроматографии. / А. В. Киселёв, А. В. Иогансен, К. И. Сакодынский – М.: Химия, 1973. – 256 с.
7. Киселёв, А. В. Основные структурные типы адсорбентов и их влияние на адсорбционные свойства / А. В. Киселёв // Журнал физической химии. – 1949. – Т. 23, № 4. – С. 452-467.
8. Исследование адсорбционных свойств саж газохроматографическим методом / А. В. Киселёв, Е. А. Пасконова, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова // Журнал физической химии. – 1964. – Т. 38, № 1. – С. 161-165.
9. С. Н. Яшкин. Хроматографическое разделение и термодинамика сорбции производных адамантана: автореферат диссертации; Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского. – Саратов, 2014. – 49 с.
10. Adsorption and separation of isomeric methyl- and dimethylaminoadamantanes on graphitized thermal carbon black / S. N. Yashkin, E. A. Yashkina, D. A. Svetlov, Y. N. Klimochkin // Russian Chemical Bulletin. – 2013. – V. 62. – № 5. – P. 1286-1292.
11. Yashkin, S. N. Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorption of polymantane molecules on the basal face of graphite / S. N. Yashkin // Russian Chemical Bulletin. – 2013. – V. 62. – № 5. – P. 1131-1142.

12. Determination of 250 pesticide residues in vegetables using QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry / A. Zhang, Q. Wang, L. Cao [et al.] // Chinese journal of chromatography. – 2016. – V. 34. – № 2. – P. 158-164.
13. Pesticide Residue Rapid Extraction from Ginseng Tea Using a Modified Luke Method for GC–MS / X. Xu, S. Liang, Y. Li, Z. Lu // Food Analytical Methods. – 2016. – V. 9. – № 8. – P. 2231-2240.
14. Determination of aniline and quinoline compounds in textiles / G. Luongo, F. Iadaresta, E. Moccia [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2016. – V. 1471. – P. 11-18.
15. Determination of 18 polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by isotope dilution GC-MS/MS / T. Xu, H. Tang, D.-Z. Chen, L. Li // J. Chin. Mass Spectrom. Soc. – 2015. – V. 36. – № 2. – P. 120-127.
16. The comparison of dispersive solid phase extraction and multi-plug filtration cleanup method based on multi-walled carbon nanotubes for pesticides multi-residue analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry / Y. Qin, P. Zhao, S. Fan [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2015. – V. 1385. – P. 1-11.
17. Determination of Pesticides and Transformation Products in Ginkgo biloba Nutraceutical Products by Chromatographic Techniques Coupled to Mass Spectrometry / A. Páleníková, G. Martínez-Domínguez, F. J. Arrebola [et al.] // Food Analytical Methods. – 2015. – V. 8, № 9. – P. 2194-2201.
18. Determination of 20 perfluorinated compounds in animal liver by HPLC-MS/MS / J.-L. He, T. Peng, J. Xie [et al.] // Chinese Journal of Analytical Chemistry – 2015. – V. 43. – № 1. – P. 40-48.
19. Entropy characteristics of adsorption of benzene derivatives from aqueous-methanol solutions on the graphite-like adsorbent / D. A. Svetlov, E. A. Yashkina, A. S. Popov, S. N. Yashkin // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – V. 64, № 2. – P. 458-463.
20. Kuznetsova, E. S. Experimental and theoretical investigation of amino acids dimers and associates adsorption on carbon surface / E. S. Kuznetsova, A. K. Buryak //

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. – V. 383. – № 1-3. – P. 73-79.

21. Kuznetsova, E. S. Effect of surface chemistry of carbon sorbents on high-performance liquid chromatography and mass-spectrometric analysis of amino acids / E. S. Kuznetsova, A. K. Buryak // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2011. – V. 47. – № 6. – P. 713-720.

22. Characterization of polyolefins by comprehensive high-temperature two-dimensional liquid chromatography (HT 2D-LC) / A. Ginzburg, T. MacKo, V. Dolle, R. Brüll // European Polymer Journal. – 2011. – V. 47. – № 3. – P. 319-329.

23. Separation of poly(propylene) samples according to tacticity using a hypercarb column / T. MacKo, F. Cutillo, V. Busico, R. Brüll // Macromolecular Symposia. – 2010. – V. 298. – № 1. – P. 182-190.

24. Separation of propene/1-alkene and ethylene/1-alkene copolymers by high-temperature adsorption liquid chromatography / T. Macko, R. Brüll, R. G. Alamo [et al.] // Polymer. – 2009. – V. 50. – № 23. – P. 5443-5448.

25. Interaction of amphetamine and its N-alkyl-substituted derivatives with micro- and mesoporous adsorbents in polar liquids / W. Tomaszewski, V. M. Gun'ko, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – V. 282. – № 2. – P. 261-269.

26. Yashkin, S. N. Regularities of the retention of alkyladamantanes on a column packed with hypercarb porous graphitized carbon in high-performance liquid chromatography / S. N. Yashkin, N. V. Solovova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – V. 78. – № 2. – P. 272-275.

27. Structural characteristics of modified activated carbons and adsorption of explosives / W. Tomaszewski, V. M. Gun'ko, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda // Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – V. 266. – № 2. – P. 388-402.

28. Loading capacity and chromatographic behavior of a porous graphitic carbon column for polychlorinated biphenyls / K. R. Echols, R. W. Gale, K. Feltz, [et al.] // Journal of Chromatography A. – 1998. – V. 811. – № 1-2. – P. 135-144.

29. A comparison of the retention of homologous series and other test solutes on an ods column and a hypercarb carbon column / H. J. MöCKEL, A. Braedikow, H. Melzer, G. Aced // *Journal of Liquid Chromatography*. – 1991. – V. 14. – № 13. – P. 2477-2498.
30. Yang, R. T. *Adsorbents : fundamentals and applications*. / R. T. Yang – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. – 410 с.
31. Mattson, J. S. *Activated Carbon*. / J. S. Mattson, H. B. J. Mark – New York, NY: Dekker, 1971. – 237 с.
32. *Carbon Adsorption Handbook*. – Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science, 1980. – 1-53 с.
33. Rouquerol, F. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. / F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing – San Diego, CA: Academic Press, 1999. – 465 с.
34. Термодинамика адсорбции бензола на угле, полученном пиролизом сверхсшитого полистирола / Л. Д. Аснин, В. А. Даванков, А. В. Пастухов, К. Качмарски // *Журнал физической химии*. – 2009. – Т. 83. – № 7. – С. 1356-1359.
35. Сорбционные свойства карбонизатов сверхсшитого полистирола / Н. Н. Алексиенко, А. В. Пастухов, В. А. Даванков [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2004. – Т. 78. – № 12. – С. 1535-1541.
36. Адсорбционные свойства активных углей из карбидов ZrC и Mo₂C и ацетиленовой сажи, модифицированной пироуглеродом / И. А. Бардина, Е. В. Калашникова, Н. В. Ковалёва [и др.] // *Журнал физической химии*. – 1991. – Т. 65. – № 11. – С. 3011-3017.
37. Бардина, И. А. Хроматографическое удерживание и термодинамические характеристики адсорбции ряда органических соединений в области Генри на активном угле / И. А. Бардина, Н. В. Ковалёва, Ю. С. Никитин // *Журнал физической химии*. – 2004. – Т. 78. – № 6. – С. 1119-1123.
38. Дубинин, М. М. Сорбция и структура активных углей / М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич // *Журнал физической химии*. – 1947. – Т. 21. – № 11. – С. 1351-1362.
39. Stoeckli, F. Dubinin's theory and its contribution to adsorption science / F. Stoeckli // *Russian Chemical Bulletin*. – 2001. – V. 50. – № 12. – P. 2265-2272.

40. Модифицированные кремнезёмы в сорбции, катализе и хроматографии. / Г. В. Лисичкин, Г. В. Кудрявцев, А. А. Сердан [и др.]– М: Химия, 1986. – 248 с.
41. Hypercross-linked polystyrene and its potentials for liquid chromatography: a mini-review / V. Davankov, M. Tsyurupa, M. Ilyin, L. Pavlova // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – V. 965. – P. 65-73.
42. Сакодынский, К. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. / К. И. Сакодынский, Л. И. Панина – М: Наука, 1977. – 168 с.
43. Regulating the specificity of porous polymer sorbents used as the stationary phase in gas chromatography / K. I. Sakodynskii, L. I. Panina, L. D. Glazunova [et al.] // *Chromatographia*. – 1978. – V. 11. – № 12. – P. 693-697.
44. Gvosdovich, T. N. Gas chromatography on the porous polymers Chromosorb-101 and Chromosorb-104 and their adsorption properties / T. N. Gvosdovich, A. V. Kiselev, Y. I. Yashin // *Chromatographia*. – 1973. – V. 6. – № 4. – P. 179-182.
45. Sakodynskii, K. I.. Characteristics of separation on porous polymers / K. I. Sakodynskii // *Chromatographia*. – 1968. – V. 1. – № 1. – P. 483-487.
46. Gvosdovich, T. N. Chromatography of gases on porous polymers of Chromosorb and Porapak type / T. N. Gvosdovich, A. V. Kiselev, Y. Yashin // *Chromatographia*. – 1978. – V. 11. – № 10. – P. 596-599.
47. Gvosdovich, T. N. Gas Chromatography on porous polymer Chromosorb-102 and its adsorption properties / T. N. Gvosdovich, A. V. Kiselev, Y. I. Yashin // *Chromatographia*. – 1969. – V. 2. – P. 234-238.
48. Пастухов, А. В. Аномальный десвеллинг пористых сетчатых полимеров / А. В. Пастухов, В. А. Даванков // *Доклады Академии наук*. – 2006. – V. 410. – № 6. – P. 767-771.
49. Sorption of organic compounds from aqueous media by hypercrosslinked polystyrene sorbents ‘Styrosorbrs’ / M. P. Tsyurupa, L. A. Maslova, A. I. Andreeva [et al.] // *Reactive Polymers*. – 1995. – V. 25. – № 1. – P. 69-78.
50. Мишарина, Т. А. Методы концентрирования следовых количеств летучих органических веществ / Т. А. Мишарина, И. Л. Журавлёва, Р. В. Головня // *Журнал аналитической химии*. – 1987. – V. 42. – № 4. – P. 586-602.

51. Thurman, E. M. Solid-phase extraction. Principles and practice. / E. M. Thurman, M. S. Mills – New York: Wiley, 1998.
52. Huck, C. W. Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction / C. W. Huck, G. K. Bonn // *Journal of Chromatography A.* – 2000. – V. 885. – № 1-2. – P. 51-72.
53. Leon-Gonzalez, M. E. Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration / M. E. Leon-Gonzalez, L. V. Perez-Arribas // *Journal of Chromatography A.* – 2000. – V. 902. – № 1. – P. 3-16.
54. Dias, N. C. Mechanistic study of the sorption properties of OASIS@HLB and its use in solid-phase extraction / N. C. Dias, C. F. Poole // *Chromatographia.* – 2002. – V. 56. – № 5-6. – P. 269-275.
55. Bagon, D. A. The determination of atmospheric concentrations of the active ingredients of pesticide formulations by High-Performance Liquid Chromatography / D. A. Bagon, C. J. Warwick // *Chromatographia.* – 1982. – V. 16. – P. 290-293.
56. Castello, G. Effect of solute polarity on the performance of Porapak type porous polymers / G. Castello, G. D'Amato // *Chromatographia.* – 1987. – V. 23. – № 11. – P. 839-843.
57. Другов, Ю. С. Газохроматографический анализ газов. / Ю. С. Другов, Л. А. Конопелько – М: МОИМПЕКС, 1995. – 464 с.
58. Kuwata, K. Determination of traces of low aliphatic amines by gas chromatography / K. Kuwata, Y. Yamazaki, M. Uebori // *Analytical Chemistry.* – 1980. – V. 52. – P. 1980-1982.
59. Determination of volatile amines in sediment and water samples / K. M. Abdul-Rashid, J. P. Riley, M. F. Fitzsimons, G. A. Wolff // *Analitika Chimica Acta.* – 1991. – V. 252. – № 1-2. – P. 223-226.
60. Hoshika, Y. Gas chromatographic separation of lower aliphatic amines / Y. Hoshika // *Analytical Chemistry.* – 1976. – V. 48. – № 12. – P. 1716-1717.
61. Сурков, Ю. А. Анализ атмосферы Венеры методами масс-спектрометрии и газовой хроматографии / Ю. А. Сурков, М. Л. Рывкин // *Журнал аналитической химии.* – 1988. – Т. 43. – № 8. – С. 1371-1382.

62. Bolliet, D. Influence of solvent effects on retention for a porous polymer sorbent in reversed phase liquid chromatography / D. Bolliet, C. F. Poole // *Chromatographia*. – 1997. – V. 46. – № 7/8. – P. 381-398.
63. Determination of the specific interaction of disubstituted aromatic compounds on hydrous zirconium oxide-loaded porous polymer resin / Y. Inoue, Y. Katsumata, K. Tani, Y. Suzuki // *Chromatographia*. – 1996. – V. 42. – № 7/8. – P. 396-400.
64. Айвазов, Б. В. Основы газовой хроматографии. / Б. В. Айвазов – М.: Высшая школа, 1977. – 183 с.
65. Conder, J. R. Physicochemical Measurement by Gas Chromatography. / J. R. Conder, C. L. Young – Chichester: Wiley, 1979.
66. Гольберт, К. А. Введение в газовую хроматографию. / К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз – М: Химия, 1990. – 352 с.
67. Miller, J. M. Chromatography: concepts and contrasts. / J. M. Miller – New York: A Wiley-Interscience Publication, 2004. – 293 p.
68. Charmas, B. Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces. Application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents / B. Charmas, R. Leboda // *Journal of Chromatography A*. – 2000. – V. 886. – P. 133-152.
69. Ho, R. A review of inverse gas chromatography and its development as a tool to characterize anisotropic surface properties of pharmaceutical solids / R. Ho, J. Y. Y. Heng // *KONA powder and particle journal*. – 2013.10.14356/kona.2013016 № 30. – P. 164-180.
70. Adamson, A. W. Physical chemistry of surfaces. / A. W. Adamson, A. P. Gast – New York: A Wiley-Interscience Publications, 1997. – 784 p.
71. Герасимов, Я. И. Курс физической химии. / Я. И. Герасимов – М.: Химия, 1970. – 592 с.
72. Toth, J. Adsorption. Theory, Modeling and Analysis. / J. Toth – New York: Marcel Dekker, 2002. – 878 p.
73. Rudzinski, W. Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces. / W. Rudzinski, D. Everett – London: Academic press, 1992.

74. Cerefolini, G. F. Theoretical principles of single- and mixed-gas adsorption equilibria on heterogeneous solid surfaces // *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces* / Rudzinski W., G. F. Cerefolini [et al.]– Amsterdam: Elsevier, 1997. – P. 1-104.
75. Keller, J. U. Gas adsorption equilibria. Experimental methods and adsorptive isotherms. / J. U. Keller, R. Staudt – Boston: Springer, 2005. – 421 p.
76. Яшкин, С. Н. Энтропийные характеристики адсорбции молекул н-пентана, бензола и ацетонитрила на поверхности непористых углеродных адсорбентов / С. Н. Яшкин // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2014. – Т. 64. – № 3. – С. 582-590.
77. Ягодовский, В. Д. Статистическая термодинамика в физической химии. / В. Д. Ягодовский – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2005.
78. Лопаткин, А. А. Энтропия адсорбции / А. А. Лопаткин // *Российский химический журнал.* – 1996. – Т. 40. – С. 5-19.
79. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // *Journal of American Chemical Society.* – 1918. – V. 40.
80. Kondor, A. Surface characterization of standard cotton fibres and determination of adsorption isotherms of fragrances by IGC / A. Kondor, C. Quellet, A. Dallos // *Surface and Interface Analysis* –2015. – V. 47. – P. 1040–1050.
81. Energetic surface heterogeneity of illites and kaolinites / H. Balard, A. Saada, E. Papirer, B. Siffert // *Langmuir.* – 1997. – V. 13. – P. 1256-1259.
82. Stanley, B. J. Calculation of adsorption energy distributions of silica samples using nonlinear chromatography / B. J. Stanley, G. Guiochon // *Langmuir.* – 1995. – V. 11. – P. 1735-1743.
83. Marczewski, A. W. A new isotherm equation for single-solute adsorption from dilute solutions on energetically heterogeneous solids / A. W. Marczewski, M. Jaroniec // *Monatsh. Chemistry.* – 1983. – V. 114. – P. 711–715.
84. Evaluation of the SBA-15 materials ability to accumulation of 4-chlorophenol on carbon paste electrode / A. Deryło-Marczewska, M. Zienkiewicz-Strzałka, K. Skrzypczyn'ska [et al.] // *Adsorption.* – 2016. – V. 22. – P. 801–812.

85. A modified Sips distribution for use in adsorption isotherms and in fractal kinetic studies / J. Debord, M. Harel, B. Cheknane [et al.] // RSC Advances. – 2016.10.1039/C6RA10197F.
86. Fowler, R. H. Statistical Thermodynamics. / R. H. Fowler, E. A. Guggenheim – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1938.
87. Frenkel, J. Kinetic Theory of Liquids. / J. Frenkel – Oxford: Clarendon Press, 1946.
88. Influence of coalification on the pore characteristics of middle-high rank coal / F. Wang, Y. P. Cheng, S. Q. Lu [et al.] // Energy Fuels. – 2014. – V. 28. – P. 5729-5736.
89. Fractal characterization and methane adsorption features of coal particles taken from shallow and deep coalmine layers / W. J. Sun, Y. Y. Feng, C. F. Jiang, W. Chu // Fuel. – 2015. – V. 155. – P. 7-13.
90. Fractal characteristics of Upper Cretaceous lacustrine shale from the Songliao Basin / M. Wang, H. T. Xue, S. S. Tian, Z. W. Wang // NE China. Mar Petrol Geol. – 2015. – V. 67. – P. 144-153.
91. Yang, F. Fractal characteristics of shales from a shale gas reservoir in the Sichuan Basin / F. Yang, Z. F. Ning, H. Q. Liu // China. Fuel. – 2014. – V. 115. – P. 378-384.
92. Xianfeng, L. Fractal characteristics of coal samples utilizing image analysis and gas adsorption / L. Xianfeng, N. Baisheng // Fuel. – 2016. – V. 182. – P. 314-322.
93. Steele, W. A. The interaction of gas molecules with capillary and crystal lattice surfaces / W. A. Steele, G. D. Halsey // Journal of Physical Chemistry. – 1955. – V. 59. – P. 57-65.
94. Hanlan, J. F. A gas chromatographic study of the adsorptive properties of a series of activated charcoals / J. F. Hanlan, M. P. Freeman // Canadian Journal of Chemistry. – 1959. – V. 37. – P. 843-855.
95. Rudzinski, W. Study on the possibility of determining the third gas-solid virial coefficient in physical adsorption by gas chromatography / W. Rudzinski, Z. Suprynowicz, J. Rayss // Journal of Chromatography A. – 1972. – V. 66. – P. 1-8.
96. Grajek, H. Comparison of the differential isosteric sorption enthalpies and entropies calculated from chromatographic data / H. Grajek // Journal of Chromatography A. – 2003. – V. 986. – P. 89-99.

97. Valenzuela, D. P. Adsorption Equilibrium Data. Handbook. / D. P. Valenzuela, A. L. Myers – NJ: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1989. – 387 p.
98. Toth, J. Adsorption and Its Application in Industry and Environmental Protection. / J. Toth – Amsterdam: Elsevier, 1999. – 485 p.
99. Yang, R. T. Gas Separation by Adsorption Processes. / R. T. Yang – London: Imperial College Press, 1997.
100. Dubinin, M. B. Adsorption and structure in microporous carbons / M. B. Dubinin // Carbon. – 1988. – V. 26. – № 3. – P. 267-274.
101. Stoeckli, F. Specific and non-specific interactions between ammonia and activated carbons / F. Stoeckli, A. Guillot, A. M. Slassi // Carbon. – 2004. – V. 42. – P. 1619-1624.
102. Nguyen, C. The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description / C. Nguyen, D. D. Do // Carbon. – 2001. – V. 39. – P. 1327-1336.
103. Dollimore, D. The analysis of gas adsorption data to determine pore structure / D. Dollimore, G. R. Heal // Surface Technology. – 1978. – V. 6. – P. 231-258.
104. Stoeckli, H. F. The adsorption of water by active carbons, in relation to the enthalpy of immersion / H. F. Stoeckli // Carbon. – 1998. – V. 36. – P. 363-368.
105. Bradley, R. H. Recent developments in the physical adsorption of toxic organic vapours by activated carbons / R. H. Bradley // Adsorption Science & Technology. – 2011. – V. 29. – № 1. – P. 1-28.
106. Jaroniec, M. Physical adsorption on Heterogeneous solids. / M. Jaroniec, R. Madey – Amsterdam: Elsevier, 1988. – 352 p.
107. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism / C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth [et al.] // Nature. – 1992. – V. 359. – P. 710-712.
108. Avnir, D. The fractal approach to heterogeneous chemistry. / D. Avnir – New York: Wiley, Chichester, 1989.
109. Grajek, H. Rediscovering the problem of interpretation of chromatographically determined enthalpy and entropy of adsorption of different adsorbates on carbon

materials. Critical appraisal of literature data. / H. Grajek // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – V. 1145. – P. 1-50.

110. Яшкин, С. Н. Исследование энергетической неоднородности поверхности сажа при адсорбции хроматографически малых концентраций н-пентана / С. Н. Яшкин, Р. Х. Шустер // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2003. – V. 52. – № 11. – P. 2233-2240.

111. Thielmann, F. Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography / F. Thielmann // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – V. 1037. – P. 115-123.

112. Roginsky, S. The mechanism of adsorption catalysis / S. Roginsky // *Acta Physicochimica URSS*. – 1936. – V. 1. – № 3-4. – P. 651-684.

113. Pace, E. L. Heat of adsorption of argon adsorbed on titanium dioxide between 60 and 90 °K. / E. L. Pace, S. A. Greene // *Journal of American Chemical Society*. – 1954. – V. 76. – № 12. – P. 3286-3289.

114. Rudzifiski, W. Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: Evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption / W. Rudzifiski, J. Jagietto, Y. Grillet // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1982. – V. 87. – P. 478-491.

115. Jagietto, J. Characterization of silicas by inverse gas chromatography at finite concentration: Determination of the adsorption energy distribution function / J. Jagietto, G. Ligner, E. Papirer // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1989. – V. 137. – P. 128-136.

116. House, W. A. A numerical algorithm for the determination of the adsorptive energy distribution function from isotherm data / W. A. House, M. J. Jaycock // *Colloids Polymer Science*. – 1978. – V. 256. – № 1. – P. 52-61.

117. Brauer, P. A new numerical method for calculating the energy distribution from adsorption isotherm data / P. Brauer, M. Fassler, M. Jaroniec // *Chemical Physical Letters*. – 1986. – V. 125. – № 3. – P. 241-245.

118. Koopal, L. K. Calculation of the adsorption energy distribution from the adsorption isotherm by singular value decomposition / L. K. Koopal, K. Vos // *Colloid Surfaces*. – 1985. – V. 14. – № 1. – P. 87-95.
119. Цвет, М. С. Хроматографический адсорбционный анализ. Избр. работы. Под ред. Рихтер А. А., Красносельская Т. А. – Л: Изд-во АН СССР, 1946.
120. Tswett, M. Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls / M. Tswett // *Ber. Dtsch. bot. Ges.* – 1906. – V. 24. – P. 384-393.
121. Martin, A. J. P. A new form of chromatogram employing two liquid phases / A. J. P. Martin, R. L. M. Synge // *Biochemistry Journal*. – 1941. – V. 35. – P. 1358-1368.
122. James, A. T. Gas-liquid partition chromatography. The separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid / A. T. James, A. J. P. Martin // *Biochemistry Journal*. – 1952. – V. 50. – P. 679.
123. Что такое хроматография? / В. Г. Берёзкин – М.: Наука, 2005. – 76 с.
124. Roubani-Kalantzopoulou, F. Determination of isotherms by gas-solid chromatography. Applications / F. Roubani-Kalantzopoulou // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – V. 1037. – P. 191-221.
125. Sen, A. K. Inverse gas chromatography. / A. K. Sen – New Delhi: Defence Research & Development Organization, 2005. – 223 p.
126. Авгуль, Н. Н. Адсорбция газов и паров. / Н. Н. Авгуль, А. В. Киселёв, Д. П. Пошкус – М.: Химия, 1975. – 384 с.
127. Katsanos, N. A. Time-Resolved Inverse Gas Chromatography and Its Applications. / N. A. Katsanos, G. Karaiskakis – New York: HNB Publishing, 2004. – 180 p.
128. Bogillo, V. I. Determination of surface free energy components for heterogeneous solids by means of inverse gas chromatography at finite concentrations / V. I. Bogillo, V. P. Shkilev, A. Voelkel // *Journal of Material Chemistry*. – 1998. – V. 8(9). – P. 1953-1961.
129. King, J. W. A solution thermodynamic study of soybean oil/solvent systems by inverse gas chromatography / J. W. King, G. R. List // *JAOCS*. – 1990. – V. 67. – № 7. – P. 424-430.

130. Rousset, P. Effect of emulsifiers on surface properties of sucrose by inverse gas chromatography / P. Rousset, P. Sellappan, P. Daoud // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – V. 969. – P. 97-101.
131. Белякова, Л. Д. Физико-химические принципы подбора адсорбентов для концентрирования и хроматографического разделения полярных и неполярных веществ; Ин-т физической химии РАН. – Москва, 1997. – 231 с.
132. Яшкин, С. Н. Адсорбция молекул тетраметилсилана на поверхности базисной грани графита / С. Н. Яшкин // *Журнал физической химии*. – 2008. – Т. 82. – № 6. – С. 1145-1150.
133. Газохроматографическое исследование свойств поверхности фторированного углерода / Т. М. Рощина, Н. К. Шония, С. В. Глазкова, А. Д. Хрычёва // *Вестник Московского университета. Серия 2 химия*. – 2005. – Т. 46. – № 1. – С. 29-33.
134. Газохроматографическое исследование адсорбции паров кислородсодержащих соединений на фторированном углероде / Т. М. Рощина, С. В. Глазкова, Н. А. Зубарева, А. Д. Хрычева // *Журнал физической химии*. – 2007. – Т. 81. – № 2. – С. 340-346.
135. Ковалёва, Н. В. Исследование адсорбционных и поверхностных свойств силикагеля КСКГ газохроматографическим методом / Н. В. Ковалёва, С. Н. Ланин, Н. С. Лангеруди // *Журнал физической химии*. – 2006. – Т. 80. – № 6. – С. 1078-1082.
136. Price, G. J. Applications of inverse gas chromatography in the study of liquid crystalline stationary phases / G. J. Price, S. J. Hickling, I. M. Shillcock // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – V. 969. – P. 193-205.
137. Mutelet, F. Characterization of crude oils by inverse gas chromatography / F. Mutelet, G. Ekulu, M. Rogalski // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – V. 969. – P. 207-213.
138. Characterisation of cement pastes by inverse gas chromatography / V. Oliva, B. Mrabet, M. I. B. Neves [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – V. 969. – P. 261-272.

139. Inverse gas chromatographic observation of thermodynamic interaction between poly (vinilidene fluoride) and organic solvents / M. Tazaki, R. Wada, M. Okabe, T. Homma // *Polymer Bulletin*. – 2000. – V. 44. – P. 93-100.
140. Rayss, J. Application of DTA to the determination of the properties of mixed monolayers on solid surfaces / J. Rayss // *Journal of thermal analysis*. – 1983. – V. 27. – P. 293-300.
141. Application of inverse gas chromatography for diffusion measurements and evaluation of fluid catalytic cracking catalysts / D. Wallenstein, C. Fougret, S. Brandt, U. Hartmann // *Indian Engineering Chemical Research*. – 2016. – V. 55. – P. 5526-5535.
142. Surface thermodynamics of Efavirenz and a blend of Efavirenz with cellulose acetate propionate by inverse gas chromatography / B. P. Kumar, S. Ramanaiah, T. M. Reddy, K. S. Reddy // *Surface and Interface Analysis*. – 2016. – V. 48. – P. 4-9.
143. Polyakova, Y. L. Retention of some five-membered heterocyclic compounds on a porous graphitized carbon, Hypercarb / Y. L. Polyakova, K. H. Row // *Chromatographia*. – 2007. – V. 65. – № 1-2. – P. 59-63.
144. Адсорбционные свойства γ -Al₂O₃, измеренные методом газовой хроматографии / И. А. Бардина, О. С. Жукова, Н. В. Ковалёва [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2007. – V. 81. – № 3. – P. 563-567.
145. Sakodynskii, K. A study of some properties of Tenax, a porous polymer sorbent / K. Sakodynskii, L. Panina, N. Klinskaya // *Chromatographia*. – 1974. – V. 7. – № 7. – P. 339-344.
146. Castro, C. Monitoring and characterization of ink vehicle autoxidation by inverse gas chromatography / C. Castro, G. M. Dorris, C. Daneault // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – V. 969. – P. 313-322.
147. Abraham, M. H. Hydrogen-bonding. Part 22. Characterization of soybean oil and prediction of activity coefficients in soybean oil from inverse gas chromatographic data / M. H. Abraham, G. S. Whiting // *JAOCS*. – 1992. – V. 69. – № 12. – P. 1236-1238.
148. Cakar, F. Determinations of secondary transitions and thermodynamic interaction parameters of poly (ether imide) by inverse gas chromatography / F. Cakar, O. Cankurtaran // *Polymer bulletin*. – 2005. – V. 55. – P. 95-104.

149. Polymer-solvent interaction parameter for poly(4-hydroxystyrene) by IGC / E. G. Lezcano, C. Salom, R. M. Masegosa, M. G. Prolongo // *Polymer bulletin*. – 1995. – V. 34. – P. 677-684.
150. Liu, Y. Determination of Flory interaction parameters between polyimide and organic solvents by HSP theory and IGC / Y. Liu, B. Shi // *Polymer bulletin*. – 2008. – V. 61. – P. 501-509.
151. Chromatographic determination of polymer solubility parameters / J. I. Eguiazabal, M. J. Fernandez-Berridi, J. J. Iruin, J. M. Elorza // *Polymer bulletin*. – 1985. – V. 13. – P. 463-467.
152. Inverse gas chromatography analysis of spruce fibers with different lignin content / S. Peterlin, O. Planinsek, I. Moutinho [et al.] // *Cellulose*. – 2010. – V. 17. – P. 1095-1102.
153. Bhagat, S. D. Inverse gas-chromatographic method for the estimation of the vapour pressure of less volatile compounds / S. D. Bhagat // *Fresenius J Anal. Chem.* – 1993. – V. 347. – P. 365-367.
154. Kimura, M. A study on the surface free energy of modified silica fillers and poly(ethylene terephthalate) fibers by inverse gas chromatography / M. Kimura, S. Kataoka, K. Tsutsumi // *Colloids Polymer Science*. – 2000. – V. 278. – P. 848-854.
155. Tsutsumi, K. Surface characterization of modified glass fibers by inverse gas chromatography / K. Tsutsumi, T. Ohsuga // *Colloids Polymer Science*. – 1990. – V. 268.
156. Voelkel, A. Polarity of broad and narrow distributed ethoxylates of fatty alcohols / A. Voelkel, J. Szymanowski, W. Hreczuch // *JAOCS*. – 1993. – V. 70. – № 7. – P. 711-716.
157. Tian, M. Intermolecular contact interactions and their temperature dependence / M. Tian, P. Munk // *Journal of Solution Chemistry*. – 1995. – V. 24. – № 3. – P. 267-284.
158. Physicochemical characterization of a diatomaceous upon an acid treatment: a focus on surface properties by inverse gas chromatography / T. Benkacema, B. Hamdi, A. Chamayoud [et al.] // *Powder Technology*. – 2016. – V. 294. – P. 498–507.

159. Effect of temperature on the surface free energy and acid–base properties of Gabapentin and Pregabalin drugs - a comparative study / S. Ramanaiah, V. Karde, P. Venkateswarlu, C. Ghoroi // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – P. 48712-48719.
160. Yazici, O. Surface characteristics and physicochemical properties of polystyrene-b-poly(acrylic acid) determined by inverse gas chromatography / O. Yazici // Chromatographia. – 2016. – V. 79. – № 5-6. – P. 355-362.
161. Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces / B. Zsirka, E. Horváth, Z. Járvas [et al.] // Applied Clay Science. – 2016. – V. 124-125. – P. 54-61.
162. Копытин, К. А. Адсорбция паров органических соединений на углеродном адсорбенте, модифицированном β -циклодекстринами / К. А. Копытин, С. Ю. Кудряшов, Л. А. Онучак // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 1. – С. 155-158.
163. Газохроматографическое изучение термодинамики адсорбции паров органических соединений на углеродном адсорбенте, модифицированном производными β -циклодекстрина / К. А. Копытин, С. Ю. Кудряшов, А. Р. Хафитятова [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47. – № 6. – С. 580-585
164. Особенности адсорбции паров органических соединений на углеродном адсорбенте Carborack Y, модифицированном гептакис-(2,3,6-три-о-метил)- β -циклодекстрином / С. Ю. Кудряшов, К. А. Копытин, М. Ю. Павлов [и др.] // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 3. – С. 570-577.
165. Кураева, Ю. Г. Адсорбционные и селективные свойства адсорбентов CARBORACK В и Силохрома С-120, модифицированных холестерическим жидким кристаллом / Ю. Г. Кураева, Л. А. Онучак, С. Ю. Кудряшов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7. – № 1. – С. 140-147.
166. Кураева, Ю. Г. Адсорбция паров органических соединений на углеродном адсорбенте Carborack Y, модифицированном хиральным нематическим жидким кристаллом / Ю. Г. Кураева, С. Ю. Кудряшов, Л. А. Онучак // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50. – № 6. – С. 93-97.

167. Grajek, H. Use of the Toth and Unilan equations for chromatographic testing of the adsorption properties of active carbon / H. Grajek // *Chromatographia*. – 2005. – V. 62. – P. 295-304.
168. Кудашева, Н. В. Исследование термодинамики сорбции производных адамантана на полимерных неподвижных фазах различной полярности в условиях газожидкостной хроматографии / Н. В. Кудашева, С. Н. Яшкин, А. А. Светлов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2010. – V. 10. – № 5. – P. 685-694.
169. Яшкин, С. Н. Адсорбционные свойства поверхности углеродных материалов в области предельно малых заполнений / С. Н. Яшкин, А. А. Светлов // *Журнал прикладной химии*. – 2012. – V. 85. – № 2. – P. 213-228.
170. Gluckauf, E. Adsorption isotherms from chromatographic measurements / E. Gluckauf // *Nature*. – 1945. – V. 156. – № 3973. – P. 748-749
171. Kondor, A. Adsorption isotherms of some alkyl aromatic hydrocarbons and surface energies on partially dealuminated Y faujasite zeolite by inverse gas chromatography / A. Kondor, A. Dallos // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – V. 1362. – P. 250-261.
172. Peng, Y. Surface energy of cellulosic materials: The effect of particle morphology, particle size, and hydroxyl number / Y. Peng, D. J. Gardner // *Tappi Journal*. – 2015. – V. 14. – № 9. – P. 565-576.
173. Influence of drying method on the surface energy of cellulose nanofibrils determined by inverse gas chromatography / Y. Peng, D. J. Gardner, Y. Han [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2013. – V. 405. – P. 85-95.
174. Huang, J.-C. Linear solvation energy relationship and evaluation of mutual miscibility of polymers using inverse gas chromatography data / J.-C. Huang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – V. 124. – № 2. – P. 1295-1301.
175. Mohammadi-Jam, S. Inverse gas chromatography applications: A review / S. Mohammadi-Jam, K. E. Waters // *Advances in Colloids and Interface Science*. – 2014. – V. 212. – P. 21-44.

176. Hydrocarbons adsorption on metal trimesate MOFs: Inverse gas chromatography and immersion calorimetry studies / I. A. Gutiérrez, E. Díaz, A. Vega [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2015. – V. 602. – P. 36-42.
177. Surface energy analysis (SEA) and rheology of powder milk dairy products / L. Lapčík, B. Lapčíková, E. Otyepková [et al.] // *Food Chemistry*. – 2014. – V. 174. – P. 25-30.
178. Shi, B. Comparison of Dorris–Gray and Schultz methods for the calculation of surface dispersive free energy by inverse gas chromatography / B. Shi, Y. Wang, L. Jia // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – V. 1218. – P. 860-862.
179. Karakehya, N. Inverse gas chromatographic determination of the surface energy of PMMA and PMMA/organophilic montmorillonite nanocomposites / N. Karakehya, C. Bilgiç // *Surface and Interface Analysis*. – 2016. – V. 48. – № 7. – P. 519-521.
180. Dorris, G. M. Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers / G. M. Dorris, D. G. Gray // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1980. – V. 77. – № 2. – P. 353-362.
181. Mohammad, M. A. An equation to calculate the actual Methylene middle parameter as a function of temperature / M. A. Mohammad // *Journal of Chromatography A*. – 2015. – V. 1408. – P. 267-271.
182. Fowkes, F. M. Attractive Forces at Interfaces / F. M. Fowkes // *Indian Engineering Chemistry*. – 1964. – V. 56. – P. 40-52.
183. McReynolds, W. O. Gas Chromatographic Retention Data. / W. O. McReynolds – Evanston, IL: Preston Technical Abstracts, 1966. – 335 p.
184. Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования. / А. М. Долгоносков, О. Б. Рудаков, И. С. Суровцев, А. Г. Прудковский – Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2013. – 400 с.
185. Vitha, M. The chemical interpretation and practice of linear solvation energy relationships in chromatography / M. Vitha, P. W. Carr // *Journal of Chromatography A*. – 2006. – V. 1126. – P. 143-194.

186. Abraham, M. H. Determination of sets of solute descriptors from chromatographic measurements / M. H. Abraham, A. Ibrahim, A. M. Zissimos // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – V. 1037. – P. 29-47.
187. Park, J. H. A study of solid surface polarity using inverse gas chromatographic retention data / J. H. Park, Y. K. Lee, J.-B. Donnet // *Chromatographia*. – 1992. – V. 33. – № 3/4. – P. 154-158.
188. Li, J. Empirical scheme for the classification of gas chromatographic stationary phases based on solvatochromic linear solvation energy relationships / J. Li, A. J. Dallas, P. W. Carr // *Journal of Chromatography*. – 1990. – V. 517. – P. 103-121.
189. Abraham, M. H. Hydrogen bonding XVI. A new solute solvation parameter, from gas chromatographic data / M. H. Abraham, G. S. Whiting, R. M. Doherty // *Journal of Chromatography*. – 1991. – V. 587. – P. 213-228.
190. Park, J. H. Interpretation of normal-phase solvent strength scales based on linear solvation energy relationships using the solvatochromic parameters / J. H. Park, R. W. Carr // *Journal of Chromatography*. – 1989. – V. 465. – P. 123-136.
191. Исследование химии поверхности полимерных сорбентов методом обращённой газовой хроматографии / О. Г. Ларионов, В. В. Петренко, Н. П. Платонова [и др.] // *Журнал физической химии*. – 1991. – Т. 65. – С. 1671-1675.
192. Ларионов, О. Г. Описание межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент в газоадсорбционной хроматографии на пористых полимерных сорбентах методом линейного разложения параметров удерживания / О. Г. Ларионов, В. В. Петренко, Н. П. Платонова // *Журнал физической химии*. – 1989. – Т. 63. – № 9. – С. 2533-2556.
193. Газохроматографическое исследование пористых аминоксодержащих метакрилатных полимеров / О. В. Афанасьева, Н. П. Платонова, А. В. Шарапов, И. Градил // *Журнал физической химии*. – 1999. – Т. 73. – № 11. – С. 2048-2052.
194. Larionov, O. G. Determination of contributions of different types of solute-sorbent interactions in gas-adsorption chromatography by linear regression of adsorption energies / O. G. Larionov, V. V. Petrenko, N. P. Platonova // *Journal of Chromatography A*. – 1991. – V. 537. – P. 295-303.

195. Король, А. Н. Возможности предсказания величин удерживания в газожидкостной хроматографии / А. Н. Король // Успехи химии. – 1982. – № 7. – С. 1225-1255.
196. Адсорбция и разделение изомерных метили диметиламиноадамантианов на графитированной термической саже / С. Н. Яшкин, Е. А. Яшкина, Д. А. Светлов, Ю. Н. Климочкин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. – Т. 62. – № 5. – С. 1287-1293.
197. Яшкин, С. Н. Молекулярно-статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции молекул полимантанов на базисной грани графита / С. Н. Яшкин // Изв. АН Сер. хим. – 2013. – Т. 62. – № 5. – Р. 1131-1142.
198. Яшкин, С. Н. Термодинамические характеристики адсорбции изомерных молекул фторадамантианов на поверхности базисной грани графита / С. Н. Яшкин, Д. А. Светлов, Ю. Н. Климочкин // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 10. – С. 1912-1920.
199. Яшкин, С. Н. Экспериментальное и молекулярно-статистическое исследование адсорбции молекул иодбензола, 2-иодтиофена и изомерных иодадамантианов на поверхности базисной грани графита / С. Н. Яшкин, Б. А. Мурашов, Ю. Н. Климочкин // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 4. – С. 758-765.
200. Яшкин, С. Н. Адсорбция изомерных молекул арил- и диадамантианов на поверхности графитированной термической сажи / С. Н. Яшкин, Д. А. Светлов, В. С. Саркисова // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – Т. 60. – № 9. – С. 1784-1789.
201. Яшкин, С. Н. Молекулярно-статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции о-, s- и se-содержащих гетероадамантианов на графитированной термической саже / С. Н. Яшкин, Д. А. Светлов, Б. А. Мурашов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2010. – Т. 59. – № 8. – С. 1478-1488.
202. Яшкин, С. Н. Термодинамические характеристики адсорбции и закономерности удерживания производных адамантана на графитированной

термической саже в условиях газодсорбционной хроматографии / С. Н. Яшкин, О. В. Новоселова, Д. А. Светлов // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 5. – С. 968-974.

203. Адсорбция изомерных адамантанолов на графитированной термической саже / С. Н. Яшкин, С. В. Курбатова, Е. И. Петрова, А. К. Буряк // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2001. – Т. 49. – № 5. – С. 787-791.

204. Smolkova-Keulemansova, E. Cyclodextrins as stationary phases in chromatography / E. Smolkova-Keulemansova // Journal of Chromatography. – 1982. – V. 251. – P. 17-34.

205. Sybilska, D. β -cyclodextrin as a selective agent for the separation of o-, m- and p-xylene and ethylbenzene mixtures in gas-liquid chromatography / D. Sybilska, T. Koscielski // Journal of Chromatography. – 1983. – V. 261. – P. 357-362.

206. Preparative separation of conjugated linoleic acids (CLAs) from fermented *Camellia oleifera* Abel cake by β -cyclodextrin (β -CD) encapsulation using pH-zone-refining countercurrent chromatography / G. Song, X. Li, J. Du, J. Wang // Food Chemistry. – 2014. – V. 146. – P. 437-442.

207. Яшкин, С. Н. Термодинамические характеристики сорбции производных адамантана в глицерине с добавками β -циклодекстрина в условиях равновесной газожидкостной хроматографии / С. Н. Яшкин, А. В. Базилин, Е. А. Яшкина // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – № 6. – С. 593-603.

208. Базилин, А. В. Хроматографическое изучение комплексообразования производных адамантана с β -циклодекстрином / А. В. Базилин, Е. А. Яшкина, С. Н. Яшкин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2016. – № 1. – С. 103-109.

209. Cyclodextrin- and solvent-modified micellar electrokinetic chromatography for the determination of captopril, hydrochlorothiazide and their impurities: A Quality by Design approach / B. Pasquini, S. Orlandini, C. Caprini [et al.] // Talanta. – 2016. – V. 160. – P. 332-339.

210. Ghanem, E. Separation of isomers on nematic liquid crystal stationary phases in gas chromatography: a review / E. Ghanem, S. Al-Hariri // *Chromatographia*. – 2014. – V. 77. – P. 653-662.
211. Жосан, А. И. Сорбционные и хроматографические свойства открытой капиллярной колонки с аэросилом, модифицированным смектико-нематическим 4-ноктилокси-4'-цианобифенилом / А. И. Жосан, Л. А. Онучак, Ю. И. Арутюнов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2008. – Т. 8. – № 3. – С. 492-500.
212. Correlation between hydrophobic and molecular shape descriptors and retention data of polycyclic aromatic hydrocarbons in reversed-phase chromatography on non-liquid-crystalline, nematic, and smectic stationary phases / F. Gritti, S. Sourigues, G. Félix [et al.] // *Chromatographia*. – 2002. – V. 55. – № 3-4. – P. 149-156.
213. Witkiewicz, Z. Liquid crystalline stationary phases for high-performance liquid chromatography / Z. Witkiewicz, J. Oszczudłowski, M. Repelewicz // *Chemia Analityczna*. – 2003. – V. 48. – № 3. – P. 397-412.
214. Kelker, H. *Advances in chromatography*. / H. Kelker, E. von Schivizhoffen – New York: Marcel Dekker, 1968.
215. Comparison of analytical properties of two liquid crystalline stationary phases by capillary GC / M. Dahmane, F. Athman, S. Sebih [et al.] // *Chromatographia*. – 2009. – V. 70. – № 3-4. – P. 489-495.
216. Janini, G. M. *Advances in chromatography*. / G. M. Janini – New York: Marcel Dekker, 1982.
217. Betts, T. J. Capability of a carbon support to improve the gas chromatographic performance of a liquid crystal phase in a packed column for some volatile oil constituents / T. J. Betts // *Journal of Chromatography*. – 1993. – V. 641. – P. 189-193.
218. Poole, C. F. *The essence of chromatography*. / C. F. Poole – Amsterdam: Elsevier Science, 2003. – 839 p.
219. Graphene-ZIF8 composite material as stationary phase for high-resolution gas chromatographic separations of aliphatic and aromatic isomers / X. Yang, C. Li, M. Qi, L. Qu // *Journal of Chromatography A*. – 2016. – V. 1460. – P. 173-180.

220. Stereoselective separation of spiroindoline phytoalexins on R-naphthylethyl cyclofructan 6-based chiral stationary phase / T. Gondová, J. Petrovaj, P. Kutschy, D. W. Armstrong // *Journal of Chromatography A*. – 2013. – V. 1272. – P. 100-105.
221. Lee, Y. R. Isomer separation of trans-astaxanthin, 9-cis-astaxanthin and 13-cis-astaxanthin by ligand exchange chromatography / Y. R. Lee, X. Li, K. H. Row // *Asian Journal of Chemistry*. – 2016. – V. 28. – № 6. – P. 1185-1190.
222. Shibamoto, S. Separation behavior of octadecadienoic acid isomers and identification of cis- and trans-isomers using gas chromatography / S. Shibamoto, A. Gooley, K. Yamamoto // *Lipids*. – 2014. – V. 50. – № 1. – P. 85-100.
223. Melatonin, melatonin isomers and stilbenes in Italian traditional grape products and their antiradical capacity / S. Vitalini, C. Gardana, P. Simonetti [et al.] // *Journal of Pineal Research*. – 2013. – V. 54. – № 3. – P. 322-333.
224. Separation, interconversion, and insecticidal activity of the cis- and trans-isomers of novel hydrazone derivatives / J. Wu, C. Huang, J. Wang [et al.] // *Journal of Separation Science*. – 2013. – V. 36. – № 3. – P. 602-608.
225. Berger, T. A. Two minute separation of the cis- and trans-isomers of vitamin K 1 without heptane, chlorinated solvents, or acetonitrile / T. A. Berger, B. K. Berger // *Chromatographia*. – 2013. – V. 76. – № 3-4. – P. 109-115.
226. Илиэл, Э. Основы стереохимии. / Э. Илиэл – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 119 с.
227. Davankov, V. A. Ligand chromatography as a novel method for the investigation of mixed complexes: stereoselective effects in α -amino acid copper (II) complexes / V. A. Davankov, S. V. Rogozhin // *Journal of Chromatography A*. – 1971. – V. 60. – № 2. – P. 280-283.
228. Rogozhin, S. V. Ligand chromatography on asymmetric complex-forming sorbents as a new method for resolution of racemates / S. V. Rogozhin, V. A. Davankov // *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*. – 1971. № 10. – P. 490-494.

229. Gil-Av, E. Resolution of enantiomers by gas liquid chromatography with optically active stationary phases. Separation on packed columns. / E. Gil-Av, B. Feibush // *Tetrahedron Letters*. – 1967. – V. 8. – № 35. – P. 3345-3347.
230. Gil-Av, E. Separation of enantiomers by gas liquid chromatography with an optically active stationary phase / E. Gil-Av, B. Feibush, R. Charles-Sigler // *Tetrahedron Letters*. – 1966. – V. 7. – № 10. – P. 1009-1015.
231. Enantioselective gas chromatography in search of the origin of biomolecular asymmetry in outer space / I. Myrgorodska, T. Javelle, C. Meinert, U. J. Meierhenrich // *Israel Journal of Chemistry*. – 2016. – V. 56. – № 11-12. – P. 1016-1026.
232. Schurig, V. Separation of enantiomers by gas chromatography / V. Schurig // *Journal of Chromatography A*. – 2001. – V. 906. – P. 275–299.
233. Определение энантиомерной чистоты пеметрексида на сорбентах с иммобилизованными макроциклическими антибиотиками / Е. Н. Шаповалова, И. А. Фёдорова, А. А. Припорова [и др.] // *Аналитика и контроль*. – 2016. – Т. 20. – № 2. – С. 168-174.
234. Clarithromycin as a chiral selector for enantioseparation of basic compounds in nonaqueous capillary electrophoresis / M. V. Lebedeva, A. F. Prokhorova, E. N. Shapovalova, O. A. Shpigun // *Electrophoresis*. – 2014. – V. 35. – № 19. – P. 2759-2764.
235. Azithromycin for enantioseparation of tetrahydrozoline in nace / M. V. Lebedeva, G. A. Bulgakova, A. F. Prokhorova [et al.] // *Chromatographia*. – 2013. – V. 76. – № 7-8. – P. 375-379.
236. Hrobonova, K. HPLC enantioseparation of phenylcarbamic acid derivatives by using macrocyclic chiral stationary phases / K. Hrobonova, J. Lehotay, J. Cizmarik // *Nova Biotechnologica et Chimica*. – 2016. – V. 15. – № 1. – P. 12-22.
237. Электрофоретическое энантиоразделение профенов в воднометанольных растворах с использованием эремомицина в качестве хирального селектора / М. В. Лебедева, А. Ф. Прохорова, Е. Н. Шаповалова, О. А. Шпигун // *Вестник Московского университета. Серия 2 химия*. – 2013. – Т. 54. – № 5. – С. 247-251.

238. Enantiorecognition of profens by capillary electrophoresis using a novel chiral selector eremomycin / A. F. Prokhorova, E. N. Shapovalova, A. V. Shpak [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – V. 1216. – № 17. – P. 3674-3677.
239. Reshetova, E. Chromatographic retention and thermodynamics of the adsorption of α -phenylcarboxylic acid enantiomers on a chiral stationary phase with a grafted antibiotic eremomycin: Effect of eluent pH / E. Reshetova // *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*. – 2016. – V. 39. – № 3. – P. 145-153.
240. Разделение энантиомеров tv-производных аминокислот методом капиллярного электрофореза с использованием макроциклических антибиотиков / А. Ф. Прохорова, М. А. Кузнецов, Е. Н. Шаповалова [и др.]// *Вестник Московского университета. Серия 2 химия*. – 2010. – Т. 51. – № 5. – С. 359-363.
241. Bocian, S. Amino acids, peptides, and proteins as chemically bonded stationary phases – A review / S. Bocian, M. Skoczylas, B. Buszewski // *Journal of Separation Science*. – 2016. – V. 39. – P. 83–92.
242. Schurig, V. Resolution of a Chiral Olefin by Complexation Chromatography on an Optically Active Rhodium(I) Complex / V. Schurig // *Angewandte Chemie*. – 1977. – V. 16. – № 2. – P. 110-110.
243. Schurig, V. Extending the scope of enantiomer resolution by complexation gas chromatography / V. Schurig, W. Bürkle // *Journal of American Chemical Society*. – 1982. – V. 104. – № 26. – P. 7573-7580.
244. Evaluation of nickel(II) bis[α -(heptafluorobutanoyl)-terpeneketonates] as chiral stationary phases for the enantiomer separation of alkyl-substituted cyclic ethers by complexation gas chromatography / V. Schurig, W. Bürkle, K. Hintzer, R. Weber // *Journal of Chromatography A*. – 1989. – V. 475. – № 1. – P. 23-44.
245. Schurig, V. Metal-mediated enantioselective access to unfunctionalized aliphatic oxiranes: Prochiral and chiral recognition / V. Schurig, F. Betschinger // *Chemical Reviews*. – 1992. – V. 92. – № 5. – P. 873-888.
246. Koscielski, T. Separation of α -and β -pinene into enantiomers in gas-liquid chromatography systems via α -cyclodextrin inclusion complexes / T. Koscielski, D. Sybilska, J. Jurczak // *Journal of Chromatography*. – 1983. – V. 280. – P. 131-134.

247. Schurig, V. Enantiomer analysis by complexation gas chromatography. Scope, merits and limitations / V. Schurig // *Journal of Chromatography*. – 1988. – V. 44. – P. 135-153.
248. Venema, A. The enantioselectivity of modified cyclodextrins: Studies on interaction mechanisms / A. Venema, H. Henderiks, R. V. Geest // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 1991. – V. 14. – P. 676-680.
249. Schurig, V. // *Chiral Separations: Methods and Protocols* / Scriba E. G. K. – Totowa, NJ: Humana Press, 2013. – C. 45-67.
250. Gas chromatographic enantiomer separation on polysiloxane-anchored permethyl- β -cyclodextrin (Chirasil-Dex) / V. Schurig, D. Schmalzing, U. Mühleck [et al.] // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 1990. – V. 13. – № 10. – P. 713-717.
251. Schurig, V. Enantiomer separation on immobilized Chirasil-Metal and Chirasil-Dex by gas chromatography and supercritical fluid chromatography / V. Schurig, D. Schmalzing, M. Schleimer // *Angewandte Chemie*. – 1991. – V. 30. – № 8. – P. 987-989.
252. Alexander, G. Cyclodextrins and their derivatives as stationary phases in GC capillary columns / G. Alexander, Z. Juvancz, J. Szejtli // *Journal of High Resolution Chromatography, Chromatographic Communications*. – 1987. – V. 10. – № 1. – P. 110-113.
253. Alexander, G. Cyclodextrins and their derivatives as stationary phases in GC capillary columns / G. Alexander, Z. Juvancz, J. Szejtli // *Journal of High Resolution Chromatography, Chromatographic Communications*. – 1988. – V. 11. – № 1. – P. 110-113.
254. Venema, A. Enantiomer separation with capillary gas chromatography columns coated with cyclodextrins. Part I: Separation of enantiomeric 2-substituted propionic acid esters and some lower alcohols with permethylated β -cyclodextrin / A. Venema, P. J. A. Tolsma // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 1989. – V. 12. – № 1. – P. 32-34.

255. Berthod, A. Multiple enantioselective retention mechanisms on derivatized cyclodextrin gas chromatographic chiral stationary phases / A. Berthod, W. Li, D. W. Armstrong // *Analytical Chemistry*. – 1992. – V. 64. – № 8. – P. 873-879.
256. Cyclodextrin derivatives as chiral selectors— investigation of the interaction with (R,S)-methyl-2-chloropropionate by enantioselective gas chromatography, NMR spectroscopy, and molecular dynamics simulation / J. E. H. Köhler, M. Hohla, M. Richters, W. A. König // *Angewandte Chemie*. – 1992. – V. 31. – № 3. – P. 319-320.
257. Adly, F. G. Cyclodextrin-functionalized monolithic capillary columns: preparation and chiral applications / F. G. Adly, N. Y. Antwi, A. Ghanem // *Chirality*. – 2016. – V. 28. – № 2. – P. 97-109.
258. Yuan, R. Enantiomeric separation by capillary electrochromatography on a sulfated poly β -cyclodextrin modified silicabased monolith / R. Yuan, Y. Wang, G. Ding // *Analytical Science*. – 2009. – V. 26. – P. 943-947.
259. Chen, Z. Cyclodextrin-modified monolithic columns for resolving dansyl amino acid enantiomers and positional isomers by capillary electrochromatography / Z. Chen, O. H., K. Uchiyama, T. Hobo // *Electrophoresis*. – 2003. – V. 24. – P. 2550-2558.
260. Wistuba, D. Enantiomer separation by capillary electrochromatography on a cyclodextrin-modified monolith / D. Wistuba, V. Schurig // *Electrophoresis*. – 2000. – V. 21. – P. 3152-3159.
261. Zhang, J.-H. Novel inorganic mesoporous material with chiral nematic structure derived from nanocrystalline cellulose for high-resolution gas chromatographic separations / J.-H. Zhang, S.-M. Xie, M. Zhang // *Analytical Chemistry*. – 2014. – V. 86. – P. 9595-9602.
262. Kapnissi-Christodoulou, C. P. Chiral ionic liquids in chromatographic and electrophoretic separations / C. P. Kapnissi-Christodoulou, I. J. Stavrou, M. C. Mavroudi // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – V. 1363. – P. 2-10.
263. Kulsing, C. Molecular imprinted polymeric porous layers in open tubular capillaries for chiral separations / C. Kulsing, R. Knob, M. Macka // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – V. 1354. – P. 85-91.

264. Лен, Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. / Ж.-М. Лен – Новосибирск: Наука, 1998. – 236 с.
265. Иванов, С. П. Изучение кето-енольного равновесия некоторых производных урацила в водных растворах / Институт органической химии УНЦ РАН. – УА, 2003. – 100 с.
266. Issacs, L. Self-Assembling Systems on Scales from Nanometers to Millimeters: Design and Discovery // *Supramolecular Materials and Technologies Perspectives in Supramolecular Chemistry* / Reinhoudt D. N. – Baffins Lane, Chichester: John Wiley & Sons, 1999. – P. 1-47.
267. Huck, W. T. S. Controlled assembly of nanosized metallodendrimers / W. T. S. Huck, F. C. J. M. Van Veggel, D. N. Reinhoudt // *Angewandte Chemie*. – 1996. – V. 35. – № 11. – P. 1213-1215.
268. Characterization of hydrogen-bonded aggregates in chloroform by electrospray ionization mass spectrometry / X. Cheng, Q. Gao, R. D. Smith [et al.] // *Journal of Organic Chemistry*. – 1996. – V. 61. – № 6. – P. 2204-2206.
269. Mathias, J. P. Self-assembly through hydrogen Bonding: Peripheral crowding - A new strategy for the preparation of stable supramolecular aggregates based on parallel, connected CA₃•M₃ rosettes / J. P. Mathias, E. E. Simanek, G. M. Whitesides // *Journal of American Chemical Society*. – 1994. – V. 116. – № 10. – P. 4326-4340.
270. Seto, C. T. Molecular self-assembly through hydrogen bonding: Aggregation of five molecules to form a discrete supramolecular structure / C. T. Seto, J. P. Mathias, G. M. Whitesides // *Journal of American Chemical Society*. – 1993. – V. 115. – № 4. – P. 1321-1329.
271. Seto, C. T. Synthesis, characterization, and thermodynamic analysis of a 1 + 1 self-assembling structure based on the cyanuric acid•melamine lattice / C. T. Seto, G. M. Whitesides // *Journal of American Chemical Society*. – 1993. – V. 115. – № 4. – P. 1330-1340.
272. Self-assembly through hydrogen bonding: Preparation and characterization of three new types of supramolecular aggregates based on parallel cyclic CA₃•M₃" / J. P.

Mathias, C. T. Seto, E. E. Simanek, G. M. Whitesides // *Journal of American Chemical Society*. – 1994. – V. 116. – № 5. – P. 1725-1736.

273. Structural preferences of hydrogen-bonded networks in organic solution - The cyclic CA₃•M₃ "Rosette" / J. P. Mathias, E. E. Simanek, J. A. Zerkowski [et al.] // *Journal of American Chemical Society*. – 1994. – V. 116. – № 10. – P. 4316-4325.

274. Scarso, A. Chiral Spaces in Supramolecular Assemblies // *Supramolecular Chirality* / M. Crego-Calama D. N. R. – Berlin: Springer-Verlag. – P. 1-47.

275. Zimmerman, N. Polymer chemistry comes full circle / N. Zimmerman, J. S. Moore, S. C. Zimmerman // *Chemical Industry*. – 1998. – № 15. – P. 604.

276. Design of new organic gelators stabilized by a host-guest interaction / K. Inoue, Y. Ono, Y. Kanekiyo [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1999. – V. 64. – № 8. – P. 2933-2937.

277. New gelators based on 2-amino-2-phenylethanol: Close gelator-chiral structure relationship / K. Hanabusa, Y. Maesaka, M. Kimura, H. Shirai // *Tetrahedron Letters*. – 1999. – V. 40. – № 12. – P. 2385-2388.

278. X-ray and quasi-elastic light-scattering studies of sodium deoxycholate / A. A. D'Archivio, L. Galantini, E. Giglio, A. Jover // *Langmuir*. – 1998. – V. 14. – № 17. – P. 4776-4781.

279. Piguet, C. Helicates as versatile supramolecular complexes / C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner // *Chemical Reviews*. – 1997. – V. 97. – № 6. – P. 2005-2062.

280. Fujita, M. Metal-directed self-assembly of two- and three-dimensional synthetic receptors / M. Fujita // *Chemical Society Reviews*. – 1998. – V. 27. – № 6. – P. 417-425.

281. Lackinger, M. Carboxylic acids: Versatile building blocks and mediators for two-dimensional supramolecular self-assembly / M. Lackinger, W. M. Heckl // *Langmuir*. – 2009. – V. 25. – № 19. – P. 11307-11321.

282. Ya, H. Two-dimensional (2D) functional molecular networks / Blunt M.; University College London. – London, 2016. – 256 p.

283. Voorhees, P. W. The theory of Ostwald ripening / P. W. Voorhees // *Journal of Statistical Physics*. – 1985. – V. 38. – № 1-2. – P. 231-252.

284. Solvent-Dependent Stabilization of Metastable Monolayer Polymorphs at the Liquid–Solid Interface / T. Sirtl, W. Song, G. Eder [et al.] // *ACS Nano*. – 2013. – V. 7. – № 8. – P. 6711-6718.
285. Reversible phase transitions in self-assembled monolayers at the liquid– solid Interface: temperature-controlled opening and closing of nanopores / R. Gutzler, T. Sirtl, J. r. F. Dienstmaier [et al.] // *Journal of American Chemical Society*. – 2010. – V. 132. – № 14. – P. 5084-5090.
286. Tuning the packing density of 2D supramolecular self-assemblies at the solid–liquid interface using variable temperature / C. Marie, F. Silly, L. Torteche [et al.] // *ACS nano*. – 2010. – V. 4. – № 3. – P. 1288-1292.
287. POSIT: a method for structure determination of small partially known molecules from powder diffraction data. Structure of 6-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-2,4-dione (6-methyluracil) / G. Reck, R. G. Kretschmer, L. Kutschabsky, W. Pritzkow // *Acta Crystallography., Section A: Found Crystallography*. – 1988. – V. A44. – № 4. – P. 417-421.
288. An in situ STM investigation of uracil on Ag(111) / M. Cavallini, G. Aloisi, M. Bracali, R. Guidelli // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1998. – V. 444. – P. 75-81.
289. Dretschkow, T. In-situ scanning tunneling microscopy study of uracil on Au(111) and Au(100) / T. Dretschkow, A. S. Dakkouri, T. Wandlowski // *Langmuir*. – 1997. – V. 13. – P. 2843-2856.
290. In-situ infrared spectroscopic and scanning tunneling microscopy investigations of the chemisorption phases of uracil, thymine, and 3-methyl uracil on Au(111) electrodes / W.-H. Li, W. Haiss, S. Floate, R. J. Nichols // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – P. 4875-4883.
291. Intricate hydrogen-bonded networks: binary and ternary combinations of uracil, PTCDI, and melamine / J. A. Gardener, O. Y. Shvarova, G. A. D. Briggs, M. R. Castell // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – P. 5859-5866.

292. Chemical transformations drive complex self-assembly of uracil on close-packed coinage metal surfaces / A. C. Papageorgiou, S. Fischer, J. Reichert [et al.] // *ACS Nano*. – 2012. – V. 6. – № 3. – P. 2477-2486.
293. Venkatasubramanian, K. Crystal and molecular structure of 6-oxodihydrouracil / K. Venkatasubramanian, R. J. Mojeste, Z. M. Trefonas // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1975. – V. 12. – № 4. – P. 699-701.
294. Леонидов, Н. Б. Строение и бионезквивалентность полиморфных форм метилурацила / Н. Б. Леонидов, П. М. Зоркий, А. Э. Масунов // *Журнал физической химии*. – 1993. – Т. 67. – № 12. – С. 2464-2468.
295. Fallon, L. Crystal and molecular structure of 5-fluorouracil / L. Fallon // *Acta Crystallography, Section B* – 1973. – V. 29. – № 11. – P. 2549-2556.
296. Структура и сорбционные свойства 5-гидрокси-6-метилурацила / С. П. Иванов, К. А. Лысенко, О. А. Колядина [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2005. – Т. 79. – № 2. – С. 278-284.
297. Weak C–H... π and C–H...F interactions form higher-order supramolecular structures in cytosine and uracil (Z)-4'-benzamido-2'-butenyl derivatives / M. Cetina, K. Benci, K. Wittine, M. Mintas // *Crystal Growth and Design*. – 2012. – V. 12. – P. 5262-5270.
298. Polymorphic and hydrate supramolecular solid state structures of a uracil derived nitronyl nitroxide / R. Feher, K. Wurst, D. B. Amabilino, J. Veciana // *Inorganica Chimica Acta*. – 2008. – V. 361. – P. 4094-4099.
299. Borowiak, T. Supramolecular motifs in 1-(2-cyanoethyl)thymine and 1-(3-cyanopropyl)-thymine / T. Borowiak, G. Dutkiewicz, J. Spychała // *Acta Crystallography*. – 2007. – V. C63. – P. 201-203.
300. Contrasting Solid-State Structures of Trithiocyanuric Acid and Cyanuric Acid / F. Guo, E. Y. Cheung, K. D. M. Harris, V. R. Pedireddi // *Crystal Growth and Design*. – 2006. – V. 6. – № 4. – P. 846-848.
301. An experimental and theoretical study of the formation of nanostructures of self-assembled cyanuric acid through hydrogen bond networks on graphite / K. Kannappan,

T. L. Werblowsky, K. T. Rim [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2007. – V. 111. – P. 6634-6642.

302. One-step preparation of large-scale self-assembled monolayers of cyanuric acid and melamine supramolecular species on Au(111) surfaces / H.-M. Zhang, Z.-X. Xie, L.-S. Long [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2008. – V. 112. – P. 4209-4218.

303. Self-Assembled Melamine Monolayer on Cu(111) / Y.-P. Lin, O. Ourdjini, L. Giovanelli [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2013. – V. 117. – P. 9895-9902.

304. Roy, B. Supramolecular assembly of melamine and its derivatives: nanostructures to functional materials / B.Roy, P. Bairia, A. K. Nandi // *RSC Advances.* – 2014. – V. 4. – P. 1708-1734.

305. Supramolecular ordering of PTCDA molecules: the key role of dispersion forces in an unusual transition from physisorbed into chemisorbed state / S. Godlewski, A. Tekiel, W. Piskorz [et al.] // *ACS Nano.* – 2012. – V. 6. – № 10. – P. 8536-8545.

306. Godlewski, S. STM studies of PTCDA supramolecular self-assembling on anisotropic surfaces of reconstructed InSb / S. Godlewski, M. Szymonski // *Applied Surface Science.* – 2011. – V. 258. – P. 1300-1305.

307. Bimolecular porous supramolecular networks deposited from solution on layered materials: graphite, boron nitride and molybdenum disulphide / V. V. Korolkov, S. A. Svatek, S. Allen [et al.] // *Chemical Communications.* – 2014. – V. 50. – P. 8882-8885.

308. A chiral pinwheel supramolecular network driven by the assembly of PTCDI and melamine / F. Silly, A. Q. Shaw, M. R. Castell, G. A. D. Briggs // *Chemical Communications.* – 2008. DOI: 10.1039/b715658h № 16. – P. 1907-1909.

309. Sun, X. Tailoring two-dimensional PTCDA–melamine self-assembled architectures at room temperature by tuning molecular ratio / X. Sun, H. T. Jonkman, F. Silly // *Nanotechnology.* – 2010. – V. 21. – № 16. – No 165602.

310. Hydrogen-Bonded PTCDA-Melamine Networks and Mixed Phases / J. C. Swarbrick, B. L. Rogers, N. R. Champness, P. H. Beton // *Journal of physical Chemistry B.* – 2006. – V. 110. – P. 6110-6114.

311. Rational construction of perylene bisimide columnar superstructures with a biased helical sense / T. Seki, A. Asano, S. Seki [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2011. – V. 17. – № 13. – P. 3598-3608.
312. Insight into the supramolecular organization of columnar assemblies with phototunable chirality / F. Vera, J. L. Serrano, M. P. D. Santo [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – P. 18025-18032.
313. Hydrogen-bonded supercoil self-assembly from achiral molecular components with light-driven supramolecular chirality / Y. Wang, D. Zhou, H. Li [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2014. – V. 2. – № 6402-6409.
314. Elaboration of hydrogen-bonded 2D supramolecular assemblies on Au(111) from solutions: toward naphthalene tetracarboxylic diimide–melamine nanoporous networks / J. Teyssandier, N. Battaglini, M. Seydou [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 8737-8745.
315. Investigating the Co-Adsorption Behavior of Nucleic-Acid Base (Thymine and Cytosine) and Melamine at Liquid/Solid Interface / H. Zhao, Y. Li, D. Chen, B. Liu // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – V. 11. – P. 552-559.
316. A thermo-sensitive supramolecular hydrogel derived from an onium salt with the property of solution-gel-crystal transition / X. Jia, J. Wang, D. Zhong [et al.] // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 111. – P. 109425-109433.
317. Manna, S. A two component thermoreversible hydrogel of riboflavin and melamine: Enhancement of photoluminescence in the gel form / S. Manna, A. Saha, A. K. Nandi // *Chemical Communications*. – 2006.10.1039/b608234c № 41. – P. 4285-4287.
318. Shen, Z. Tuning the gelation ability of racemic mixture by melamine: enhanced mechanical rigidity and tunable nanoscale chirality / Z. Shen, T. Wang, M. Liu // *Langmuir*. – 2014. – V. 30. – P. 10772-10778.
319. Silly, F. Two-dimensional self-assembly of 2,4,6-tris(4',4'',4'''-trimethylphenyl)-1,3,5-triazine star-shaped molecules: nanoarchitecture structure and domain boundaries / F. Silly // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 11975-11979.

320. Meijer, E. W. Amplification of chirality in dynamic supramolecular aggregates / E. W. Meijer, A. R. A. Palmans // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – V. 46. – P. 8948-8968.
321. Fujiki, M. Supramolecular chirality: solvent chirality transfer in molecular chemistry and polymer chemistry / M. Fujiki // *Symmetry* –2014. – V. 6. – P. 677-703.
322. de Bruin, A. G. Macromolecular and supramolecular chirality: a twist in the polymer tales / A. G. de Bruin, M. E. Barbour, W. H. Briscoe // *Polymer International* –2014. – V. 63. – P. 165-171.
323. Aggregation and supramolecular chirality of 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin on an achiral poly(2-(dimethylamino)ethyl methylacrylate)-grafted ethylene-vinyl alcohol membrane / L. Zhao, M. Liu, S. Li [et al.] // *Material Chemistry C*. – 2015. – V. 3. – P. 3650-3658.
324. Supramolecular chirality in self-assembled soft materials: regulation of chiral nanostructures and chiral functions / L. Zhang, L. Qin, X. Wang [et al.] // *Advanced Materials* –2014. – V. 26. – P. 6959-6964.
325. Synthesis and predetermined supramolecular chirality of carbohydrate-functionalized perylene bisimide derivatives / K.-R. Wang, D. Han, G.-J. Cao, X.-L. Li // *Chemical Asian Journal* –2015. – V. 10. – P. 1204-1214.
326. Shen, Z. Macroscopic chirality of supramolecular gels formed from achiral tris(ethyl cinnamate) benzene-1,3,5-tricarboxamides / Z. Shen, T. Wang, M. Liu // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – V. 53. – P. 13424-13428.
327. Supramolecular architectures from bent-core dendritic molecules / M. Cano, A. Sanchez-Ferrer, J. L. Serrano [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – V. 53. – P. 13449-13453.
328. Characterization of supramolecular hidden chirality of hydrogen-bonded networks by advanced graph set analysis / T. Sasaki, Y. Ida, I. Hisaki [et al.] // *Chemical European Journal* –2014. – V. 20. – P. 2478-2487.
329. Dryzun, C. On the abundance of chiral crystals / C. Dryzun, D. Avnir // *Chemical Communications*. – 2012. – V. 48. – P. 5874-5876.

330. Supramolecular chirality induced by a weak thermal force / P. Mineo, V. Villari, E. Scamporrino, N. Micalib // *Soft Matter* –2014. – V. 10. – P. 44-47.
331. Homochiral and heterochiral assembly preferences at different length scales – conglomerates and racemates in the same assemblies / J. Lin, Z. Guo, J. Plas [et al.] // *Chemical Communications* –2013. – V. 49. – P. 9320-9322.
332. Left or right? The direction of compression-generated vortex-like flow selects the macroscopic chirality of interfacial molecular assemblies / P. Chen, X. Ma, K. Hu [et al.] // *Chemical European Journal* –2011. – V. 17. – P. 12108-12114.
333. Mirror symmetry breaking and chiral amplification in foldamer-based supramolecular helical aggregates / S. Azeroual, J. Surprenant, T. D. Lazzara [et al.] // *Chemical Communications* –2012. – V. 48. – № 2292-2294.
334. Chiral pinwheel clusters lacking local point chirality / K. Sun, T.-N. Shao, J.-L. Xie [et al.] // *Small*. – 2012. – V. 8. – P. 2078-2082.
335. Emerging solvent-induced homochirality by the confinement of achiral molecules against a solid surface / N. Katsonis, H. Xu, R. M. Haak [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition* –2008. – V. 47. – P. 4997-5001.
336. Supramolecular chirality measured by diffuse reflectance circular dichroism spectroscopy / N. Asano, T. Harada, T. Sato [et al.] // *Chemical Communications* – 2009. – V. 45. – P. 899-901.
337. Photoinduced chiral nematic organization in an achiral glassy nematic azopolymer / R. M. Tejedor, L. Oriol, J. L. Serrano [et al.] // *Advanced Functional Materials* –2007. – V. 17. – P. 3486-3492.
338. Zhang, Y. General method for constructing optically active supramolecular assemblies from intrinsically achiral water-insoluble free-base porphyrins / Y. Zhang, P. Chen, M. Liu // *Chemical European Journal* –2008. – V. 14. – P. 1793-1803.
339. Iqbal, S. A. Transfer and control of molecular chirality in the 1 : 2 host–guest supramolecular complex consisting of Mg(II)bisporphyrin and chiral diols: the effect of H-bonding on the rationalization of chirality / S. A. Iqbal, S. Brahma, S. P. Rath // *Chemical Communications* –2014. – V. 50. – P. 14037-14040.

340. A 2D layered chiral supramolecular organic fluorophore composed of 1-amino-2-indanol and carboxylic acid derivatives / Y. Imai, N. Shiota, T. Kinuta [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry* –2010. – P. 1353-1357.
341. Supramolecular structure of extrinsically chiral porphyrin hetero-assemblies and achiral analogues / R. Matassa, M. Carbone, R. Lauceri [et al.] // *Advanced Materials* –2007. – V. 19. – P. 3961-3967.
342. Plass, K. E. Molecular packing and symmetry of two-dimensional crystals / K. E. Plass, A. L. Grzesiak, A. J. Matzger // *Accounts of Chemical Research*. – 2007. – V. 40. – P. 287-293.
343. Dutta, S. Enantiomer surface chemistry: conglomerate versus racemate formation on surfaces / S. Dutta, A. J. Gellman // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – V. 46. – P. 7787-7839.
344. Matsuura, T. Introduction to chiral crystallization of achiral organic compounds. Spontaneous generation of chirality / T. Matsuura, H. Koshima // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2005. – V. 6. – P. 7-24.
345. Homochiral crystal generation: Via sequential dehydration and Viedma ripening / R. Sivakumar, M. S. Askari, S. Woo [et al.] // *CrystEngComm*. – 2016. – V. 18. – № 23. – P. 4277-4280.
346. Viedma ripening: a reliable crystallisation method to reach single chirality / L.-C. Sogutoglu, R. R. E. Steendam, H. Meekes [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – V. 44. – P. 6723-6732.
347. Supramolecular chiral structures: smart polymer organization guided by 2D polarization light patterns / U. Ruiz, P. Pagliusi, C. Provenzano [et al.] // *Advanced Functional Materials* –2012. – V. 22. – P. 2964-2970.
348. Redox-responsive molecular helices with highly condensed π -clouds / E. Ohta, H. Sato, S. Ando [et al.] // *Nature Chemistry*. – 2010. – V. 3. – P. 68-73.
349. Spectroscopic visualization of sound-induced liquid vibrations using a supramolecular nanofibre / A. Tsuda, Y. Nagamine, R. Watanabe [et al.] // *Nature Chemistry*. – 2010. – V. 2. – P. 977-983.

350. Morf, P. Supramolecular structures and chirality in dithiocarbamate self-assembled monolayers on Au(111) / P. Morf, N. Ballav, M. Putero // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. – V. 1. – P. 813-816.
351. Böhringer, M. Two-dimensional self-assembly of supramolecular structures / M. Böhringer, W.-D. Schneider, R. Berndt // *Surface Reviews Letters* –2000. – V. 7. – P. 661-666.
352. Tang, L. Complete structural phases for self-assembled methylthiolate monolayers on Au(111) / L. Tang, F. S. Li, Q. Guo // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 21234-21244.
353. Petit-Garrido, N. Chiral selection by interfacial shearing of self-assembled achiral molecules / N. Petit-Garrido, J. Ignés-Mullol, J. Claret // *Physical Reviews Letters*. – 2009. – V. 103. – No 237802.
354. Okano, K. Formation of chiral environments by a mechanical induced vortex flow / K. Okano, T. Yamashita // *Chem. Phys. Chem.* – 2012. – V. 13. – P. 2263-2271.
355. Spada, G. P. Alignment by the convective and vortex flow of achiral self-assembled fibers induces strong circular dichroism effects / G. P. Spada // *Angewandte Chemie*. – 2008. – V. 47. – P. 636-638.
356. Ribo, J. M. Effects of flows in auto-organization, self-assembly, and emergence of chirality / J. M. Ribo, Z. El-Hachemi, J. Crusats // *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*. – 2013. – V. 24. – P. 197-211.
357. Optical chirality of protonated tetraphenylporphyrin J-aggregate formed at the liquid–liquid interface in a centrifugal liquid membrane cell / S. Wada, K. Fujiwara, H. Monjushiro, H. Watarai // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2007. – V. 19. – P. 375105-375116.
358. Ohno, O. Jaggreate formation of a watersoluble porphyrin in acidic aqueous media / O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi // *Journal of Chemical Physics*. – 1993. – V. 99. – № 5. – P. 4128-4139.
359. Vortexes and Nanoscale Chirality / A. D-Urso, R. Randazzo, L. L. Faro, R. Purrello // *Angewandte Chemie*. – 2010. – V. 122. – P. 112-116.

360. Yamamoto, T. Vortex-induced alignment of a water soluble supramolecular nanofiber composed of an amphiphilic dendrimer / T. Yamamoto, A. Tsuda // *Molecules*. – 2013. – V. 18. – P. 7071-7080.
361. Kondepudi, D. K. Chiral symmetry breaking in Sodium Chlorate crystallization / D. K. Kondepudi, R. J. Kaufman, N. Singh // *Science*. – 1990. – V. 250. – P. 975-976.
362. Kondepudi, D. K. Studies in chiral symmetry breaking crystallization I: the effects of stirring and evaporation rates / D. K. Kondepudi, J. Digits, K. Bullock // *Chirality*. – 1995. – V. 7. – P. 62-68.
363. Kondepudi, D. K. Chiral autocatalysis, spontaneous symmetry breaking, and stochastic behavior / D. K. Kondepudi, K. Asakura // *Accounts of Chemical Research*. – 2001. – V. 34. – P. 946-954.
364. Kondepudi, D. K. Spontaneous generation and propagation of chiral asymmetry / D. K. Kondepudi // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2004. – V. 98. – P. 222-227.
365. Achiral nucleobase cytosine acts as an origin of homochirality of biomolecules in conjunction with asymmetric autocatalysis / T. Kawasaki, K. Suzuki, Y. Hakoda, K. Soai // *Angewandte Chemie*. – 2008. – V. 47. – P. 496-499.
366. Viedma, C. Chiral symmetry breaking during crystallization: complete chiral purity induced by nonlinear autocatalysis and recycling / C. Viedma // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 94, № 6. – No 065504.
367. A Viedma ripening route to an enantiopure building block for Levetiracetam and Brivaracetam / I. Baglai, M. Leeman, R. M. Kellogg, W. L. Noorduin // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2019. – V. 17. – P. 35-38.
368. The racemate-to-homochiral approach to crystal engineering via chiral symmetry breaking / G. An, P. Yan, J. Sun [et al.] // *CrystEngComm*. – 2015. – V. 17. – P. 4421-4433.
369. Kondepudi, D. K. Chiral symmetry breaking in nonequilibrium systems / D. K. Kondepudi, G. W. Nelson // *Physical Review Letters*. – 1983. – V. 50. – P. 1023-1026.

370. Blackmond, D. G. Asymmetric autocatalysis and its implications for the origin of homochirality / D. G. Blackmond // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2004. – V. 101. – P. 5732-5736.
371. Saito, Y. Homochirality proliferation in space / Y. Saito, H. Hyuga // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2004. – V. 73. – P. 1685-1688.
372. Frank, F. C. Spontaneous asymmetric synthesis / F. C. Frank // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 1953. – V. 11. – P. 459-463.
373. Saito, Y. Chirality Selection in Crystallization / Y. Saito, H. Hyuga // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2005. – V. 74. – № 2. – P. 535-537.
374. Kondepudi, D. K. Chiral symmetry breaking in nonequilibrium chemical systems: time scales for chiral selection / D. K. Kondepudi, G. W. Nelson // *Physics Letters*. – 1984. – V. 106A. – № 4. – P. 203-206.
375. Saito, Y. Grinding-induced homochirality in crystal growth / Y. Saito, H. Hyuga // *Journal of Crystal Growth*. – 2011. – V. 318. – P. 93-98.
376. Enantiomer-specific oriented attachment of guanidine carbonate crystals / R. Sivakumar, J. Kwiatoszynski, A. Fouret [et al.] // *Crystal Growth and Design*. – 2016. – V. 16. – № 7. – P. 3573-3576.
377. Enantiomer-specific oriented attachment: formation of macroscopic homochiral crystal aggregates from a racemic system / C. Viedma, J. M. I. McBride, B. Kahr, P. Cintas // *Angewandte Chemie*. – 2013. – V. 52. – P. 10545-10548.
378. Lennartson, A. Spontaneous generation of chirality in simple diaryl ethers / A. Lennartson, A. Hedstrom, M. Hakansson // *Chirality*. – 2015. – V. 27. – P. 425-429.
379. Chiral crystallization of ethylenediamine sulfate / L. Koby, J. B. Ningappa, M. Dakessian, L. A. Cuccia // *Journal of Chemical Education*. – 2005. – V. 82. – № 7. – P. 1043-1045.
380. Bjoremark, P. M. Absolute Asymmetric Synthesis: Viedma Ripening of $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and Solvent-Free Oxidation to $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ / P. M. Bjoremark, J. Jonsson, M. Hakansson // *Chemistry: A European Journal*. – 2015. – V. 21. – P. 10630-10633.

381. Asymmetric induction by retgersite, nickel sulfate hexahydrate, in conjunction with asymmetric autocatalysis / A. Matsumoto, H. Ozawa, A. Inumaru, K. Soai // *New Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 39. – P. 6742-6745.
382. Asymmetric autocatalysis induced by chiral crystals of achiral tetraphenylethylenes / T. Kawasaki, M. Nakaoda, N. Kaito [et al.] // *Origins of Life and Evolution of Biospheres*. – 2010. – V. 40. – P. 65-78.
383. Asymmetric autocatalysis initiated by achiral nucleic acid base adenine: Implications on the origin of homochirality of biomolecules / H. Mineki, T. Hanasaki, A. Matsumoto [et al.] // *Chemical Communications*. – 2012. – V. 48. – № 85. – P. 10538-10540.
384. Viedma ripening of conglomerate crystals of achiral molecules monitored using solid-state circular dichroism / D. T. McLaughlin, T. P. T. Nguyen, L. Mengnjo [et al.] // *Crystal Growth and Design*. – 2014. – V. 14. – P. 1067-1076.
385. Enantioselective synthesis mediated by chiral crystal of achiral hippuric acid in conjunction with asymmetric autocatalysis / T. Kawasaki, K. Suzuki, K. Hatase [et al.] // *Chemical Communications*. – 2006. DOI: 10.1039/b602442d № 17. – P. 1869-1871.
386. Enantiopure Isoindolinones through Viedma Ripening / R. R. E. Steendam, M. C. T. Brouwer, E. M. E. Huijs [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2014. – V. 20. – P. 1-5.
387. Absolute Asymmetric Synthesis of a Tetrahedral Silver Complex / P. M. Bjçremark, S. Olsson, T. Kokoli, M.H'kansson // *Chemistry - A European Journal*. – 2015. – V. 21. – P. 8750-8753.
388. Asymmetric amplification using chiral cocrystals formed from achiral organic molecules by asymmetric autocatalysis / T. Kawasaki, K. Jo, H. Igarashi [et al.] // *Angewandte Chemie*. – 2005. – V. 117. – P. 2834-2837.
389. Generation of absolute controlled crystal chirality by the removal of crystal water from achiral crystal of nucleobase cytosine / T. Kawasaki, Y. Hakoda, H. Mineki [et al.] // *Journal of American Chemical Society* – 2010. – V. 132. – P. 2874-2875.

390. Growth of α -NiSO₄·6H₂O crystals at high rates / V. L. Manomenova, E. B. Rudneva, A. É. Voloshin [et al.] // Crystallography Reports – 2005. – V. 50, № 5. – P. 877-882.
391. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твёрдых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии / В. В. Качала, Л. Л. Хемчян, А. С. Кашин [и др.] // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – С. 648-685.
392. Кашин, А. С. Формирования наноразмерных покрытий и наночастиц металлов путём магнетронного распыления и их исследование методом сканирующей электронной микроскопии / А. С. Кашин, В. П. Анаников // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – Т. 60. – № 12. – С. 2551 - 2556
393. Identification of melamine/cyanuric acid-containing nephrolithiasis by infrared spectroscopy / W.-C. Chen, S.-Y. Wu, H.-P. Liu [et al.] // Journal of Clinical Laboratory Analysis. – 2010. – V. 24, № 92-99. – P. 92-98.
394. Short, L. N. Infra-red spectra of derivatives of pyrimidine / L. N. Short, H. W. Thompson // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1952. – P. 168-187.
395. Combinatorial vibration-mode assignment for FTIR spectrum of crystalline melamine: a strategic approach towards theoretical IR vibrational calculations of triazine-based compounds / X. Yuan, K. Luo, K. Zhang [et al.] // Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – V. 120, № 38. – P. 7427-7433.
396. Gunasekaran, S. Fourier transform infrared and laser raman scattering studies on the structure of melamine / S. Gunasekaran // Proceedings of the Indian national Science Academy. – 1993. – V. 59, № 4. – P. 347-352.
397. Gas–solid reactions between the different polymorphic modifications of barbituric acid and amines / D. Braga, M. Cadoni, F. Grepioni [et al.] // Cryst Eng Comm. – 2006. – V. 8. – P. 756-763.

398. Cantor, S. L. Analytical methods for the evaluation of melamine contamination / S. L. Cantor, A. Gupta, M. A. Khan // *Journal of Pharmaceutical Sciences* – 2014. – V. 103. – P. 539-544.
399. Термодинамика адсорбции органических молекул на графитированной термической саже, модифицированной монослоем 5-гидрокси-6-метилурацила / В. Ю. Гуськов, С. П. Иванов, Ю. Ф. Шайхитдинова, Ф. Х. Кудашева // *Журнал физической химии*. – 2016. – Т. 90. – № 10. – С. 1517-1522.
400. Модифицированные урацилом пористые полимерные сорбенты / В. Ю. Гуськов, Ю. Ю. Гайнуллина, С. П. Иванов, Ф. Х. Кудашева // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2014. – Т. 50. – № 1. – С. 59-62.
401. Нанесение супрамолекулярных сеток 6-метилурацила как новый способ модифицирования поверхности пористого полимера / В. Ю. Гуськов, Р. А. Хабибуллина, С. П. Иванов, Кудашева. Ф. Х. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2011. – Т. 11. – № 3. – С. 415-421.
402. Свойства поверхности модифицированного 5-фторурацилом пористого полимера по данным газовой хроматографии / В. Ю. Гуськов, Ю. Ю. Гайнуллина, С. П. Иванов, Ф. Х. Кудашева // *Журнал физической химии*. – 2014. – Т. 88. – № 6. – С. 1058-1062.
403. Гуськов, В. Ю. Свойства модифицированных циануровой кислотой пористых полимеров по данным газовой хроматографии / В. Ю. Гуськов, С. П. Иванов, Ф. Х. Кудашева // *Журнал физической химии*. – 2012. – Т. 86. – № 10. – С. 1735-1738.
404. Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на поверхности кристаллов циануровой кислоты, цитозина, ионола и динитрата аденина / В. Ю. Гуськов, Г. А. Рамазанова, Д. А. Аллаярова [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94. – № 11. – С. 1685–1691.
405. Supramolecular nanopatterns self-assembled by adenine-thymine quartets at the liquid/solid interface / W. Mamdouh, M. Dong, S. Xu [et al.] // *Journal of American Chemical Society* – 2006. – V. 128. – P. 13305-13311.

406. Furukawa, M. Scanning tunneling microscopy observation of two-dimensional self-assembly formation of adenine molecules on Cu(111) surfaces / M. Furukawa, H. Tanaka, T. Kawai // *Surface Science* – 1997. – V. 392. – P. L33-L39.
407. Гайнуллина, Ю. Ю. Адсорбция органических молекул на поверхности пористого полимера, модифицированного супрамолекулярной структурой меламина–циануровая кислота / Ю. Ю. Гайнуллина, В. Ю. Гуськов // *Журнал физической химии*. – 2017. – Т. 91. – № 10. – С. 1776-1781.
408. Thermodynamics of organic molecules adsorption on modified by 5-hydroxy-6-methyluracil sorbents by inverse gas chromatography / V. Y. Gus'kov, Y. Y. Gainullina, S. P. Ivanov, F. K. Kudasheva // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – V. 1356. – P. 230-235.
409. Газохроматографическое исследование свойств сополимера стирола и дивинилбензола, модифицированного 5-гидрокси-6-метилурацилом / В. Ю. Гуськов, С. П. Иванов, Р. А. Хабибуллина [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2012. – Т. 86. – № 3. – С. 546-550.
410. Термодинамические характеристики адсорбции органических молекул на пиримидинофане / В. Ю. Гуськов, В. Э. Семёнов, Ю. Ю. Гайнуллина [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2015. – № 4. – P. 800-805.
411. Гуськов, В. Ю. Применение метода LSER для изучения межмолекулярных взаимодействий поверхности пористых полимеров с органическими молекулами / В. Ю. Гуськов, Кудашева Ф.Х., Мозговой. О.С. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2013. – Т. 49. – № 6. – С. 589-592.
412. Гуськов, В. Ю. Структура и полярность модифицированных производными урацила пористых полимеров / В. Ю. Гуськов, С. П. Иванов, Ф. Х. Кудашева // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2012. – Т. 12. – № 6. – С. 916-921.
413. Гуськов, В. Ю. Исследование сорбционных свойств пористого полимера Dowex L-285 методом обращённой газовой хроматографии / В. Ю. Гуськов, Ф. Х. Кудашева // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2010. – Т. 10. – № 3. – С. 419-426.

414. Сорбционные свойства низкотемпературного карбонизата пористого полимера Dowex L-285 / В. Ю. Гуськов, Ф. Х. Кудашева, Е. В. Мухачёв, Э. Р. Валинурова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48. – № 1. – С. 97-100.
415. Гайнуллина, Ю. Ю. Полярность модифицированных тиминном и 6-метилурацилом пористых полимеров по данным обращенной газовой хроматографии / Ю. Ю. Гайнуллина, В. Ю. Гуськов, Д. В. Тимофеева // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – № 12. – С. 1846-1850.
416. Гуськов, В. Ю. Термодинамические характеристики адсорбции органических молекул на поверхности бромированного полистирольного сорбента / В. Ю. Гуськов, Ю. Ю. Гайнуллина, Ф. Х. Кудашева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – № 2. – С. 65-69.
417. Combined LEED and STM study of PTCDA growth on reconstructed Au(111) and Au(100) single crystals / S. Mannsfeld, M. Toerker, T. Segmitz-Hubsch [et al.] // Organic Electronics. – 2001. – V. 2. – P. 121-134.
418. Adsorption and ordering of PTCDA on various reconstruction surfaces of In/Si(1 1 1) / D. Shin, Z. Wei, H. Shim, G. Lee // Applied Surface Science. – 2016. – V. 372. – P. 87-92.
419. Zhao, Y. How to obtain high-quality and high-stability interfacial organic layer: insights from the PTCDA self-assembly / Y. Zhao, J. Wang // Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – V. 121. – № 8. – P. 4488-4495.
420. Гуськов, В. Ю. Сорбция органических молекул на поверхности микропористого полимерного сорбента, модифицированного различным количеством урацила / В. Ю. Гуськов, А. Г. Ганиева, Ф. Х. Кудашева // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 11. – С. 1719-1723.
421. Гуськов, В. Ю. Сорбция органических молекул пористым полимером, модифицированным меламинам / В. Ю. Гуськов, Р. В. Билалова, Ф. Х. Кудашева // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – № 5. – С. 857-861.

422. Gus'kov, V. Y. The surface polarity of porous polymers at different coverages / V. Y. Gus'kov, A. G. Ganieva, F. K. Kudasheva // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2016. – V. 133. – № 44. – P. 10563-10569.
423. Кудашева, Ф. Х. Адсорбция. Теория и практика. / Ф. Х. Кудашева, В. Ю. Гуськов, Э. Р. Валинурова – Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. – 208 с.
424. Адсорбция органических молекул высокоупорядоченным сорбентом типа МСМ-41, модифицированным различным количеством меламина / Д. А. Сухарева, В. Ю. Гуськов, С. И. Карпов, Ф. Х. Кудашева // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2017. – № 6. – С. 958-962.
425. Бардина, И. А. Адсорбционные свойства исходного и модифицированных силикагелей / И. А. Бардина, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин // *Журнал физической химии*. – 2000. – Т. 74. – № 3. – С. 497-501.
426. Термодинамические характеристики адсорбции органических молекул на модифицированных адсорбентах МСМ-41 / В. Ю. Гуськов, Д. А. Сухарева, Г. Р. Салихова [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2017. – Т. 91. – № 7. – С. 1218-1222.
427. Полярность поверхности модифицированного метильными и фенильными группами адсорбента МСМ-41 по данным газовой хроматографии / Д. А. Сухарева, В. Ю. Гуськов, С. И. Карпов [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2016. – Т. 90. – № 2. – С. 285-289.
428. Оценка однородности поверхности мезопористого сорбента МСМ-41 и его модифицированных аналогов по данным обращённой газовой хроматографии / Д. А. Сухарева, В. Ю. Гуськов, Ф. Х. Кудашева [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2016. – Т. 16. – № 2. – С. 183-190.
429. Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using ^{29}Si CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA / X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101. – № 33. – P. 6525-6531.
430. Supramolecular chirality in self-assembled soft materials: regulation of chiral nanostructures and chiral functions / L. Zhang, Q. Long, X. Wang [et al.] // *Advanced Materials* – 2014. – V. 26. – P. 6959-6964.

431. Chiral recognition capabilities of melamine and cyanuric acid supramolecular structures / V. Y. Gus'kov, D. A. Sukhareva, Y. Y. Gainullina [et al.] // *Supramolecular Chemistry*. – 2018. – V. 30. – № 11. – P. 940-948
432. Разделение энантиомеров галогеналканов и спиртов на неподвижной фазе на основе супрамолекулярной структуры меламина с индуцированной хиральностью / Ю. Ю. Гайнуллина, Д. В. Тимофеева, С. П. Иванов, В. Ю. Гуськов // *Журнал физической химии*. – 2019. – Т. 93. – № 6. – С. 924-929.
433. Правдин, А. И. Синтез меламина. Основные способы аппаратного оформления производства / А. И. Правдин // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2008. – Т. 22. – № 2. – С. 28-32.
434. The emergence of chirality in cyanuric acid conglomerates by Viedma ripening: Surface characterization, chirality assessment and applications in chromatography / V. Y. Gus'kov, Y. Y. Gainullina, R. I. Musina [et al.] // *Separation Science and Technology*. – 2020. – V. 55. DOI:10.1080/01496395.2020.1723030
435. Gus'kov, V. Y. Monolayer capacity estimation by inverse gas chromatography at finite concentrations / V. Y. Gus'kov, A. G. Ganieva, F. K. Kudasheva // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – V. 513. – P. 95-101.
436. Гуськов, В. Ю. Вторые вириальные коэффициенты изотермы адсорбции органических молекул на пористых полимерах / В. Ю. Гуськов, Ф. Х. Кудашева, Г. Б. Боголюк // *Журнал физической химии*. – 2013. – Т. 87. – № 5. – С. 898-900.
437. Гуськов, В. Ю. Неоднородность поверхности пористых полимерных сорбентов / В. Ю. Гуськов, Ф. Х. Кудашева // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2013. – № 6. – С. 1346-1349.
438. Borys, P. On the fractality of the Freundlich adsorption isotherm in equilibrium and non-equilibrium cases / P. Borys, Z. J. Grzywna // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18, № 30. – P. 20784-20789.
439. Ehrburger-Dolle, F. Some New Correlations between Dubinin-Radushkevich and Freundlich Equations and Fractal Dimension of Microporous Solids / F. Ehrburger-Dolle // *Langmuir*. – 1994. – V. 10. – P. 2052-2055.

440. Bolte, M. Experimental Crystal Structure Determination // Book Experimental Crystal Structure Determination / EditorCCDC, 2001.
441. Davankov, V. A. The nature of chiral recognition: is it a three-point interaction? / V. A. Davankov // Chirality. – 1997. – V. 9. – P. 99-102.
442. Davankov, V. A. The role of the achiral sorbent matrix in chiral recognition of amino acid enantiomers in ligand-exchange chromatography / V. A. Davankov, A. A. Kurganov // Chromatographia. – 1983. – V. 17. – P. 686–690.
443. Нафикова, А. Р. Разделение энантиомеров 2-бромбутана, 2-хлорбутана, 2-хлорпентана и бутанола-2 на неподвижной фазе на основе супрамолекулярной структуры урацила / А. Р. Нафикова, Д. А. Аллаярова, В. Ю. Гуськов // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74. – № 6. – С. 415-420.
444. Гуськов, В. Ю. Новые хиральные неподвижные фазы: получение, свойства, применение в газовой хроматографии / В. Ю. Гуськов, В. Н. Майстренко // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73. – № 10. – С. 727-738.
445. Гуськов, В. Ю. Разделение энантиомеров ментола, камфена и камфоры на 5-гидрокси-6-метилурациле в условиях газовой хроматографии / В. Ю. Гуськов, Ю. Ю. Гайнуллина, Ф. Х. Кудашева // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 2. – С. 178-181.
446. Separation of the menthol enantiomers on the sorbent based on supramolecular network structure / V. Y. Gus'kov, A. V. Sidelnikov, D. A. Sukhareva [et al.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – № 6. – С. 280-285.
447. Газохроматографическое разделение энантиомеров 2-хлорбутана и 2-бромбутана на адсорбенте Carboblack C, модифицированном циануровой кислотой / В. Ю. Гуськов, Д. А. Сухарева, И. В. Арсланова, Д. Э. Мусабилов // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – № 10. – С. 65–71.
448. Chiral surfaces formed by uracil, 5-hydroxy-6-methyluracil and melamine supramolecular structures / V. Y. Gus'kov, Y. Y. Gainullina, D. A. Suhareva [et al.] // International Journal of Applied Chemistry. – 2016. – V. 12. – № 3. – P. 359-373.

449. Применение хиральной неподвижной фазы на основе 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты для разделения энантиомеров в условиях газовой и жидкостной хроматографии / В. Ю. Гуськов, Ю. Ю. Гайнуллина, Ж. Д. Утеева, Д. Э. Мусабилов // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 6. – С. 537-542.
450. Адсорбционные и хроматографические характеристики графитированной термической сажи, модифицированной аденином, по отношению к ряду органических соединений / В. Ю. Гуськов, М. В. Гуськова, А. И. Зарипова, Г. А. Рамазанова // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 6. – С. 903-909.
451. Supramolecular chiral surface of nickel sulfate hexahydrate crystals and its ability to chiral recognition by enantiomers adsorption data / V. Y. Gus'kov, D. A. Allayarova, G. Z. Garipova, I. N. Pavlova // New Journal of Chemistry. – 2020. – V. 44. – № 1. – P. 17769-17779.
452. Chiral voltammetric sensor for warfarin enantiomers based on carbon black paste electrode modified by 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid / R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko, L. R. Zagitova [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2020. – V. 861. – №. 113986.
453. Хиральный вольтамперометрический сенсор на основе модифицированного циануровой кислотой пастового электрода для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Р. А. Зильберг, В. Н. Майстренко, Л. Р. Кабирова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 1. – С. 80-91.
454. Вольтамперометрическое определение энантиомеров пропранолола в модельных растворах лекарственных форм и биологических жидкостях / Р. А. Зильберг, Ю. А. Яркаяева, Ю. Р. Проворова [и др.] // Аналитика и контроль. – 2018. – Т. 22. – № 3. – С. 292-30