

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский университет науки и технологий»

На правах рукописи



Шарафутдинова Юлия Фанилевна

**Энантоселективность хиральных кристаллов по отношению к ряду
монотерпенов в процессах адсорбции**

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент

Гуськов Владимир Юрьевич

Уфа – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Виды изотерм адсорбции	12
1.1.1 Однопараметрическая модель изотермы.....	14
1.1.2 Двухпараметрические модели изотермы.....	15
1.1.3 Трехпараметрические модели изотермы	18
1.2 Изостерическая теплота адсорбции	19
1.3 Хиральность и виды хиральной иерархии	24
1.3.1 Энантиоморфизм и супрамолекулярная хиральность.....	25
1.4 Хиральные пространственные группы симметрии	28
1.4.1 Основы кристаллизации энантиомеров.....	30
1.4.2 Энантиоморфные кристаллы гиппуровой кислоты	32
1.4.3 Энантиоморфные кристаллы бромтрифенилметана	32
1.4.4 Энантиоморфные кристаллы флороглуцина.....	33
1.4.5 Энантиоморфные кристаллы γ -глицина	34
1.4.6 Энантиоморфные кристаллы CsCuCl_3	34
1.5 Хиральная кристаллизация из ахиральных молекул.....	35
1.5.1 Адсорбция энантиомеров на хиральных кристаллах.....	42
1.6 Пористые хиральные структуры	43
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	52
2.1 Методика получения неподвижных фаз.....	52
2.1.1 Получение кристаллов гиппуровой кислоты	52
2.1.2 Получение кристаллов флороглуцина в условиях созревания Виедмы .	53

2.1.3	Получение кристаллов бромтрифенилметана	53
2.1.4	Получение кристаллов γ -глицина в условиях созревания Виедмы.....	54
2.1.5	Получение кристаллов CsCuCl_3 в условиях созревания Виедмы.....	54
2.1.6	Получение $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4 \text{Cl} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]_n$	55
2.1.7	Получение SU-MB	55
2.2	Нанесение кристаллов на поверхность твердого носителя	56
2.2.1	Нанесение гиппуровой кислоты на поверхность пористого полимерного сорбента Dowex V 503	56
2.2.2	Нанесение флороглуцина на поверхность пористого полимерного сорбента Dowex V 503	57
2.2.3	Нанесение бромтрифенилметана на поверхность пористого полимерного сорбента Dowex V 503	57
2.2.4	Нанесение кристаллов γ -глицина на поверхность силикагеля	57
2.2.5	Нанесение кристаллов CsCuCl_3 на поверхность силикагеля.....	57
2.3	Анализ состава и свойств полученных образцов.....	58
2.3.1	Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	58
2.3.2	Порошковая рентгеновская дифракция	58
2.3.3	РСА анализ кристаллов	58
2.3.4	Характеристика пористости кристаллов	59
2.3.5	Спектры кругового дихроизма кристаллов	59
2.4	Исследование адсорбции энантиомеров методом обращенной газовой хроматографии	60
2.5	Исследование адсорбции ментолов из растворов.....	61
2.6	Расчетные формулы	61
2.6.1	Аппроксимация изотерм адсорбции	62

2.6.3 Расчет изостерических теплот адсорбции	63
2.6.4 t-критерий Стьюдента.....	64
2.6.5 Способы оценки полярности поверхности кристаллов	64
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	66
3.1 Состав, пористость и спектры кругового дихроизма полученных образцов	66
3.1.1 Анализ образцов методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD) и рентгеноструктурного анализа (РСА)	66
3.1.2 Характеристика пористости кристаллов	71
3.1.3 Сканирующая электронная микроскопия	71
3.1.4 Спектры кругового дихроизма (CD) для образцов кристаллов из серий экспериментов по кристаллизации	76
3.2 Исследование влияния сродства к специфическим межмолекулярным взаимодействиям поверхности и типа хиральности кристалла на энантиоселективность.....	78
3.2.1 Анализ изотерм адсорбции энантиомеров ментола из растворов на кристаллах, нанесенных на пористые носители.....	79
3.2.2 Оценка полярности образцов с помощью метода линейного разложения параметров удерживания	86
3.2.3 Изотермы адсорбции паров энантиомеров лимонена и α -пинена	89
3.2.4 Термодинамические характеристики при различных величинах адсорбции.....	118
3.3 Хиральное распознавание при адсорбции на пористых MOF.....	123
3.3.1 Хиральное распознавание на $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4 \text{Cl} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]_n$	124
3.3.2. Исследование кинетики адсорбции и десорбции энантиомеров α -пинена на поверхности $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4 \text{Cl} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]_n$	131
3.3.3 Хиральное распознавание на SU-MB	133

3.4 Влияние условий получения хиральных кристаллов гиппуровой кислоты на хиральное распознавание	145
3.5 Полупрепаративное разделение на кристаллах γ -глицина	148
3.6 Закономерности изменения параметров энантиоселективности	149
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	154
ВЫВОДЫ	154
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	156
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Энантиоморфными (хиральными) называют кристаллы, атомная структура которых не может быть совмещена со своим зеркальным отражением путем вращения или поступательного перемещения. Они характеризуются одной из 65 пространственных групп симметрии Зонке. Такие кристаллы могут быть получены как при кристаллизации изначально хиральных молекул, так и ахиральных соединений. В случае последних кристаллизуется рацемическая смесь, содержащая равное количество право- и левовращающих кристаллов. Для получения гомохиральных кристаллов из ахиральных соединений в 2005 году Виедма предложил механизм спонтанного нарушения хирального равновесия при кристаллизации, сопровождающейся интенсивным размешиванием. Процесс, известный как «созревание Виедмы», основан на полном нарушении хирального равновесия за счет сочетания процессов вторичной нуклеации, автокаталитического механизма Франка и Оствальдского созревания.

Полученные в условиях созревания Виедмы кристаллы проявляют хиральность на супрамолекулярном уровне: элемент асимметрии в этом случае имеет размер, существенно превышающий размер исходных молекул. Несмотря на наличие в литературе данных о протекании созревания Виедмы для любых энантиоморфных кристаллов ахиральных веществ, остаётся неясной способность поверхности таких кристаллов к хиральному распознаванию в процессах адсорбции. Остаётся неизученным, как строение, свойства (полярность и пористость) и условия получения хиральных кристаллов влияют на энантиоселективность. В связи с этим представляет интерес установление закономерностей между свойствами и условиями получения хиральных кристаллов и параметрами энантиоселективности.

Степень разработанности темы.

На сегодняшний день в десятках работ описано получение гомохиральных кристаллов по механизму созревания Виедмы. Также имеются примеры применения хиральных кристаллов, полученных из ахиральных веществ, для

индуцирования молекулярной хиральности. Так, супрамолекулярная хиральность кристалла вызывает энантиомерный избыток в реакциях с образованием хирального продукта. Поверхность гомохиральных кристаллов оказалась способна катализировать реакцию Соаи. В предыдущих работах нашей научной группы была установлена принципиальная способность таких кристаллов к хиральному распознаванию в процессах адсорбции [1]. Был предложен механизм проявления энантиоселективности кристаллами с супрамолекулярной хиральностью. Однако неизвестно, является ли энантиоселективность поверхности таких кристаллов универсальным явлением, и если нет, то какие факторы определяют способность поверхности к хиральному распознаванию.

Цель работы. Установление закономерностей изменения энантиоселективности при адсорбции ряда монотерпенов на хиральных кристаллах, полученных из ахиральных соединений.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи диссертации:

- 1) синтез хиральных кристаллов гиппуровой кислоты, флороглюцина, бромтрифенилметана, γ -глицина, CsCuCl_3 в условиях созревания Виедмы, металлорганических структур (MOF) $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ и $[(\text{H}_2\text{MPMD})_{5,5}(\text{H}_2\text{O})_x][(\text{Ge}_{10}\text{O}_{21}(\text{OH})_2)_2 \cdot (\text{Ge}_7\text{O}_{14}\text{F}_3)]$ (SU-MB) в условиях гидротермального синтеза. Подтверждение структуры методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (XRD), установление морфологии методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Определение хиральности полученных кристаллов методом кругового дихроизма. Построение изотерм адсорбции энантиомеров лимонена, α -пинена и ментола на данных кристаллах;
- 2) оценка влияния типа хирального кристалла, условий созревания Виедмы, наличия спиралевидных пор и способности поверхности кристаллов к специфическим межмолекулярным взаимодействиям на параметры энантиоселективности;

- 3) установление взаимосвязи между сигналом кругового дихроизма и преимущественной адсорбцией энантиомеров лимонена на различных партиях кристаллов гиппуровой кислоты;
- 4) определение влияния закономерностей изменения изостерических теплот адсорбции энантиомеров лимонена на энантиоселективность.

Научная новизна исследования. В работе впервые изучены физико-химические закономерности адсорбции энантиомеров лимонена, α -пинена и ментола на хиральных кристаллах, синтезированных из не имеющих асимметрического атома углерода гиппуровой кислоты, флороглюцина, бромтрифенилметана, γ -глицина, CsCuCl_3 , а также металлоорганических структурах $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ и SU-MB. Показано, что способность поверхности хиральных кристаллов, синтезированных из ахиральных веществ, к распознаванию энантиомеров в процессах адсорбции не является универсальной. Различная адсорбция энантиомеров ментола наблюдается на кристаллах гиппуровой кислоты, γ -глицина и CsCuCl_3 . Адсорбция энантиомеров лимонена различалась на большинстве исследуемых адсорбентов, за исключением CsCuCl_3 и бромтрифенилметана. В то же время, хиральное распознавание α -пинена выявлено исключительно для кристаллов CsCuCl_3 и SU-MB. Установлено, что на изучаемых кристаллах поверхность с супрамолекулярным элементом асимметрии распознаёт не отдельную молекулу энантиомера, а группы стабилизированных латеральными взаимодействиями молекул. Это подтверждается различием в адсорбции энантиомеров на непористых кристаллах только в области нелинейной изотермы адсорбции.

Установлено, что энантиоселективность на металлоорганических структурах по величине близка к таковой на непористых кристаллах. Однако, в отличие от последних, хиральное распознавание наблюдается во всем диапазоне парциальных давлений изотермы адсорбции, а также в более широком температурном интервале. На примере гиппуровой кислоты установлена взаимосвязь между сигналом кругового дихроизма и преимущественной адсорбцией энантиомеров: на кристаллах с $[\text{CD}(-)]$ сигналом преимущественно адсорбируется S-(-)-лимонен, с

[CD(+)] сигналом – R-(+)-лимонен. Кристаллы с нулевым сигналом на спектрах кругового дихроизма не проявляют энантиоселективность.

Определена взаимосвязь между закономерностями изменения изостерических теплот адсорбции (Q_{st} , кДж/моль) и величиной энантиоселективности. Установлено, что для достижения высоких значений коэффициента энантиоселективности необходимо сочетание трёх факторов: минимальное различие в Q_{st} между энантиомерами составляет 1.5 кДж/моль, с повышением адсорбции Q_{st} стремится к теплоте конденсации L , степень заполнения поверхности в условиях эксперимента соответствует области нелинейной изотермы адсорбции.

Методология и методы исследования. Основными методами для получения изотерм адсорбции в диссертационной работе служили обращённая газовая хроматография и адсорбция из растворов. Хиральность кристаллов подтверждалась методом спектроскопии кругового дихроизма. В качестве вспомогательных методов использовались: низкотемпературная адсорбция азота – для определения удельной поверхности и пористости кристаллов; сканирующая электронная микроскопия – для визуализации морфологии поверхности и оценки формы и размеров кристаллов; порошковая рентгеновская дифракция – для подтверждения правильности синтеза.

Теоретическая значимость работы. Впервые установлена фундаментальная взаимосвязь между энантиоселективностью изученных кристаллов с супрамолекулярной хиральностью при адсорбции ряда монотерпенов и закономерностями изменения изостерических теплот адсорбции энантиомеров. Показано, что для достижения высокой энантиоселективности недостаточно различия в теплотах адсорбции энантиомеров, но также необходим рост Q_{st} к теплоте конденсации, а также достаточная для реализации латеральных взаимодействий степень заполнения поверхности. Полученные результаты развивают представления о хиральных кристаллах как перспективных энантиоселективных адсорбентах и могут быть использованы для достижения оптимальной энантиоселективности.

Практическая значимость работы. Предложенные новые хиральные неподвижные фазы и адсорбенты могут найти применение в хиральной хроматографии для получения оптически чистых веществ и контроля чистоты энантиомеров.

Положения, выносимые на защиту:

1. Подход к кристаллизации гиппуровой кислоты, флороглуцина, бромтрифенилметана, γ -глицина и CsCuCl_3 , полученных в условиях созревания Виедмы, позволяющий получить энантиоселективные адсорбенты на основе гомохиральных кристаллов.
2. Условия адсорбционного эксперимента: температура, величина парциального давления паров, концентрация в растворе, вид хирального кристалла; условия синтеза хиральных кристаллов, позволяющие достичь хирального распознавания энантиомеров лимонена, α -пинена и ментола на изучаемых адсорбентах. Влияние наличия пор и полярности поверхности на условия хирального распознавания.
3. Взаимосвязь между сигналом кругового дихроизма изучаемых кристаллов и энантиоселективностью при адсорбции: на кристаллах с положительным сигналом кругового дихроизма преимущественно адсорбируется R-(+)-лимонен, а на кристаллах с отрицательным сигналом – S(-)-лимонен. На кристаллах с нулевым сигналом энантиоселективность отсутствует.
4. Закономерность, связывающая энантиоселективность при адсорбции лимоненов на хиральных кристаллах с изменением изостерических теплот адсорбции (Q_{st}). Высокая селективность реализуется при сочетании трех факторов: Q_{st} энантиомеров различаются, наблюдается рост Q_{st} к теплоте конденсации и степень заполнения поверхности достаточна для латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами.

Степень достоверности. Степень хиральности кристаллов подтверждена спектрами кругового дихроизма, структура и морфология – методами СЭМ, XRD. Статистическую значимость различия величин равновесной адсорбции для пары энантиомеров проводили с помощью t-теста Стьюдента.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствуют пункту 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов кандидатских диссертаций, индексируемых системами Web of Science и Scopus и входящими в Q1-Q2.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на VI Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар 2021), на I, II, III Всероссийском симпозиуме и школе-конференции молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь 2021, 2023, 2025), на Всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах» (Москва 2023).

Работа была выполнена при поддержке грантов Российского научного фонда № 19-73-10079 (2019-2022 гг./2022-2024 гг.), Фонда Содействия инновациям в рамках конкурса «Студенческий стартап» (договор № 689ГССС15-L/81175), Гранта Главы Республики Башкортостан (Соглашение № 1 от 14.08.2023).

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка литературы из 112 наименований. Диссертация изложена на 169 страницах и содержит 78 таблиц и 100 рисунков.

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

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Виды изотерм адсорбции

Адсорбция – процесс концентрирования вещества на поверхности твердых тел путем образования различных межмолекулярных взаимодействий: дисперсионных, индукционных, ориентационных и донорно-акцепторных или за счет образования ковалентных связей в результате химической реакции между твердой фазой и жидкостью или газом [2]. Отражением физико-химических процессов, протекающих при адсорбции органических молекул на поверхности твердых тел из газа, является изотерма адсорбции. Изотерма адсорбции – это зависимость величины адсорбции от парциального давления или концентрации вещества.

Вместо величины адсорбции по оси ординат в изотермах адсорбции часто используют степень заполнения поверхности θ :

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

где a_m – ёмкость монослоя. θ выражает процент покрытия поверхности слоем адсорбента.

Принимая во внимание данные о равновесии и об адсорбционных свойствах как адсорбента, так и адсорбата, модели изотерм адсорбции позволяют описывать механизмы взаимодействия адсорбируемых веществ с поверхностью адсорбента.

Согласно классификации, принятой на основе работ Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), выделяют шесть основных типов изотерм адсорбции (Рисунок 1) [3-7]:

I тип соответствует изотерме Ленгмюра. Для I типа изотерм взаимодействие адсорбат-адсорбент сильнее, чем взаимодействие адсорбат-адсорбат. В этом случае характерен выход на постоянное значение величины адсорбции при заполнении монослоя.

II тип представляет собой «S-образную изотерму», которая свидетельствует о полимолекулярной адсорбции. Второй тип изотерм традиционно аппроксимируют уравнением БЭТ.

III тип изотерм характерен при сравнительно слабых взаимодействиях адсорбат-адсорбент, за счет чего наблюдается незначительная адсорбция на начальном участке. По мере заполнения поверхности адсорбированными молекулами адсорбция возрастает, из-за преобладания взаимодействий адсорбат-адсорбат. Этот тип изотерм чаще всего аппроксимируется моделью Френдлиха.

IV тип схож со II типом на начальном участке, а затем появляется участок, характерный для протекания капиллярной конденсации.

V тип «вогнутый» на начальном участке, подобно III типу, за которым следует участок, свидетельствующий о протекании капиллярной конденсации.

VI тип представляет собой ступенчатую изотерму, данный тип встречается редко и характерен для полимолекулярной адсорбции, где каждая ступень соответствует заполнению слоя [8].

Для достоверного описания экспериментальных данных, любое уравнение изотермы адсорбции должно характеризовать физико-химические особенности процессов адсорбции. Поскольку взаимодействия между адсорбируемыми молекулами и поверхностью адсорбента реализуются различными путями, будут существовать различные модели изотерм, состоящие из различных параметров модели. В настоящей работе представлен обзор изотерм адсорбции, в которых адсорбция и давление (концентрация) связаны через один, два или три параметра.

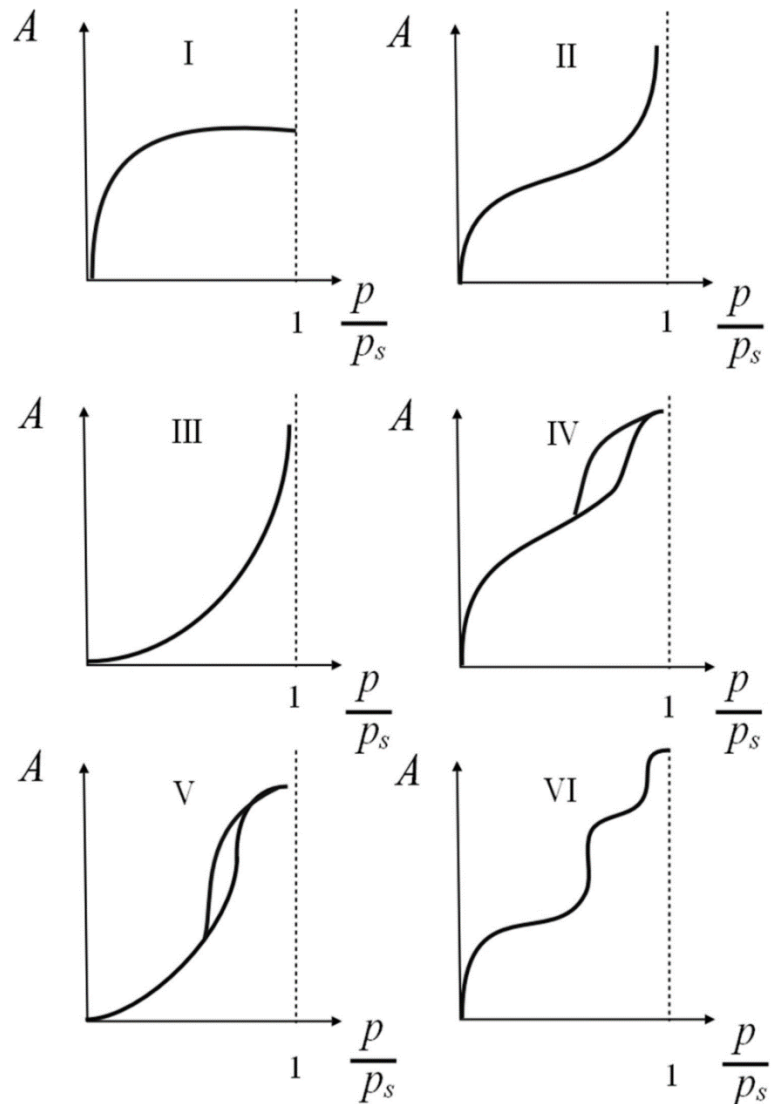


Рисунок 1 – Типы изотерм адсорбции по классификации БЭТ

1.1.1 Однопараметрическая модель изотермы

Изотерма Генри представляет собой простейшую изотерму адсорбции, в которой количество адсорбированного вещества пропорционально к парциальному давлению паров в газовой фазе. Модель описывает взаимодействие адсорбат-адсорбент при относительно низких концентрациях, когда все молекулы адсорбата изолированы от ближайших соседей. Уравнение Генри описывается следующим линейным выражением:

$$a = K_0 p \quad (2)$$

где a – величина адсорбции, p – парциальное давление паров в газовой фазе K_0 – константа Генри. Как правило, большинство изотерм сходятся к уравнению Генри при низких концентрациях.

1.1.2 Двухпараметрические модели изотермы

Изотерма Ленгмюра в первую очередь предназначена для описания адсорбции газа на твердой фазе. Предполагается, что молекулы адсорбируются на свободных адсорбционных центрах, при этом адсорбция является мономолекулярной и локализованной, т.е. адсорбированные молекулы не перемещаются по поверхности твердого тела. Также в рамках модели предполагается отсутствие латеральных взаимодействий адсорбат-адсорбат на поверхности адсорбента. Изотерма Ленгмюра объясняет покрытие поверхности за счет баланса относительных скоростей адсорбции и десорбции (динамическое равновесие). Величина адсорбции пропорциональна открытой поверхности адсорбента, а десорбции – пропорциональна доле покрытой поверхности адсорбента.

Уравнение Ленгмюра [9] в стандартной форме записывается как:

$$a = a_m \frac{K_L p}{1 + K_L p} \quad (3)$$

где a – величина адсорбции, a_m – ёмкость монослоя, p – парциальное давление паров в газовой фазе, K_L – константа Ленгмюра. При низких значениях p уравнение Ленгмюра сводится к уравнению Генри, а при более высоких значениях p адсорбция достигает насыщения и перестает расти.

Уравнение Ленгмюра линеаризируется следующим образом:

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

Константа адсорбции характеризует адсорбционную активность. Последнюю можно соотнести с изменением подходящей площади и пористости адсорбента: большая площадь поверхности и объем пор приведут к более высокой адсорбционной активности.

Изотерма Фрейндлиха [7, 10] являлась первой попыткой математического описания экспериментальной изотермы адсорбции. Она представляет собой эмпирическое уравнение, в отличие от теоретически обоснованной модели изотермы Ленгмюра. Изотерма Фрейндлиха выглядит следующим образом:

$$a = K_F p^n \quad (5)$$

где K_F и n – константы. В отличие от модели изотермы Ленгмюра, в модели Фрейндлиха невозможно определить величину адсорбции, соответствующую образованию монослоя. Коэффициент n не имеет явного физического смысла.

Фаулер и Гуггенхейм предложили уравнение изотермы, которое принимает во внимание латеральное взаимодействие адсорбированных молекул. В уравнении Фаулера-Гуггенхейма константа учитывает не только энергию взаимодействия адсорбат-адсорбент, но и энергию взаимодействия между молекулами адсорбата.:

$$K = e^{\frac{-E}{kT} - \frac{c_n \omega \theta}{kT}} \quad (6)$$

где c_n – координационный номер адсорбционного центра, θ – степень заполнения, ω – энергия латеральных взаимодействий. Это уравнение хорошо описывает область изотермы до образования монослоя (до $\theta=1$).

Изотерма Дубинина-Радушкевича представляет эмпирическую модель в рамках теории объемного заполнения микропор [11]. Предполагается, что распределение степени заполнения микропор по дифференциальной свободной энергии адсорбции описывается распределением гаусса. Модель описывается с помощью следующего выражения:

$$\ln a = C_{DR} - B \left(kT \ln \left(\frac{p}{p_s} \right) \right)^2 \quad (7)$$

где C_{DR} и B – константы, который зависит от свойств системы.

Позже Канагером было замечено, что параметр C_{DR} совпадает с $\ln a_m$. Тогда:

$$\theta = \exp \left(\frac{RT}{\beta E} \ln \left(\frac{p}{p_s} \right) \right)^2 \quad (8)$$

где E – характеристическая энергия, кДж/моль, β – коэффициент афинности, который зависит от выбора молекулы и не зависит от природы поверхности [12, 13]. За стандарт был принят бензол – его коэффициент афинности равен 1 [14].

Уравнение (8) можно привести к линейной форме в соответствующих координатах $\ln a$ vs. $\ln^2(p/p_s)$:

$$\ln a = \ln a_m - \frac{R^2 T^2}{E^2} * \left(\ln \frac{p}{p_s} \right)^2 \quad (9)$$

По тангенсу угла наклона прямой рассчитывается характеристическая энергия, а по отсечению на оси ординат – емкость микропор адсорбента [15, 16].

Из приведенного уравнения:

$$W_0 = a_m V_m^a \quad (10)$$

рассчитывается объём микропор адсорбента (V_m^a – молярный объём адсорбата) [14].

Однако для некоторых адсорбентов нередко наблюдается отклонения от линейности. Для их описания Дубининым и Астаховым было предложено более общее уравнение:

$$\theta = \exp \left(\frac{RT}{\beta E} \ln^2(p/p_s) \right)^n \quad (11)$$

где n – коэффициент, подбираемый эмпирически. Метод, предложенный М.М. Дубининым, по сей день остаётся основным для анализа микропористых поверхностей, особенно активированных углей.

Изотерма Темкина применима к неоднородным поверхностям с равномерным распределением адсорбционных центров по энергиям адсорбции. Также предполагается, что теплота адсорбции всех молекул в слое уменьшается линейно в результате увеличения покрытия поверхности. Модель изотермы Темкина имеет следующую нелинейную форму:

$$a = \frac{RT}{b_T} \ln K_T p \quad (12)$$

где b_T – постоянная Темкина, связанная с теплотой сорбции, K_T – изотермическая константа Темкина.

Изотерма БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) [3, 4] представляет собой уравнение полимолекулярной локализованной адсорбции. В этой модели принимаются те же допущения, что и в модели Ленгмюра, за исключением того,

что адсорбция не ограничивается монослоем. Уравнение БЭТ имеет следующий общий вид:

$$a = a_m \frac{Cp/p_0}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right)\left(1 + \frac{(C-1)p}{p_0}\right)} \quad (13)$$

где C – константа БЭТ. Уравнение БЭТ не учитывают латеральные взаимодействия адсорбат-адсорбат. Данное уравнение адекватно описывает экспериментальные данные в диапазоне заполнений $1 < \theta < 2$.

Ёмкость монослоя и константа БЭТ рассчитываются путем линеаризации следующим образом:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} p/p_0 \quad (14)$$

1.1.3 Трёхпараметрические модели изотермы

Трёхпараметрические изотермы получили меньше распространения для описания экспериментальных изотерм, так как их применение требует предварительного определения хотя бы одного из неизвестных параметров. Зачастую это ёмкость монослоя, которая рассчитывается из более простых уравнений, или оценивается исходя из удельно поверхности адсорбента и посадочной площадки молекулы адсорбата.

Уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха. Эта модель является наиболее применимой трёхпараметрической моделью для монослойной адсорбции и определяется следующим образом:

$$\theta = \frac{(K_{LF}p)^m}{1+(K_{LF}p)^m} \quad (15)$$

где K_{LF} – константа Ленгмюра-Фрейндлиха, m – параметр, используемый для описания комбинированного эффекта энергетической неоднородности поверхности и взаимодействий между адсорбированными молекулами [7].

Изотерма Тофа представляет собой версию уравнения Ленгмюра, созданную с целью уменьшения ошибки между экспериментальными данными и

предсказанными значениями равновесных данных. Уравнение применимо для описания адсорбционных явлений до достижения монослоя. Уравнение изотермы Тофа имеет следующий вид [5, 7]:

$$\theta = \frac{K_t p}{(1 + K_t p)^{\frac{1}{n}}} \quad (16)$$

где K_t – константа Тофа, которая зависит от температуры, n – параметр, характеризующий неоднородность системы.

Таким образом, сопоставление экспериментальных данных с типом изотермы адсорбции по классификации БЭТ позволяет сделать предположение о механизме адсорбции. Модели изотерм адсорбции позволяют изучить процесс адсорбционного взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, а также определить характер взаимодействия поверхности адсорбента с молекулами адсорбата, оценить адсорбционные способности адсорбента и некоторые характеристики, такие как удельная поверхность, объем пор.

1.2 Изостерическая теплота адсорбции

Теплота адсорбции является показателем силы взаимодействия между адсорбатом и твердым адсорбентом. Этот параметр можно определить по теплу, выделяемому в калориметрических экспериментах, или из анализа изотерм адсорбции при различных температурах. Последние, называемые изостерическими теплотами адсорбции, обычно используются при характеристике материалов для адсорбции в газовой и жидкой фазах [17].

При разделении двух веществ должно наблюдаться различие энергий взаимодействия молекул разделяемых веществ с поверхностью адсорбента, так чтобы одно из них преимущественно адсорбировалось по сравнению с другим. Фактическое количество адсорбированного вещества при данной массе адсорбента зависит от относительного давления и температуры, а также от энергии взаимодействия адсорбат-адсорбент. Для описания этой энергии взаимодействия используются термины «изостерическая теплота адсорбции», обозначаемая как Q_{st}

и «изостерическая энтальпия адсорбции», обозначаемая как ΔH_{ads} [18]. При адсорбции Q_{st} – положительная величина, следовательно, энтальпия адсорбции ΔH_{ads} должна быть отрицательной. Изостерическая энтальпия адсорбции ΔH_{ads} определяется как теплота, которая выделяется при взаимодействии адсорбата с поверхностью. Чем больше абсолютная величина энтальпии адсорбции для пары адсорбат-адсорбент, тем больше будет количество адсорбированных молекул при заданном давлении и температуре.

Подходы к определению ΔH_{ads} изначально можно разделить на два типа: экспериментальные расчеты и молекулярное моделирование. Смоделированные энтальпии адсорбции в последнее время чаще всего основаны на изотермах, полученных каноническим моделированием Монте-Карло (GCMS) и рассчитанным с помощью ансамблевого флуктуационного подхода. Экспериментальные процедуры можно разделить на прямой и косвенный подход. При прямом подходе с использованием калориметрически-объемной системы можно напрямую измерить выделяемое тепло во время адсорбции с помощью калориметра. Поскольку эти системы очень сложные и дорогостоящие, только в немногих исследованиях используется прямой метод определения ΔH_{ads} . Наиболее часто для определения изостерической энтальпии косвенным методом используют изотермы адсорбции. Обычно энергия взаимодействия адсорбат-адсорбент оценивается косвенно с использованием как минимум трех изотерм адсорбции, полученных при близких температурах. Если возможно, для повышения статистической значимости рекомендуется использовать пять изотерм адсорбции с $\Delta T = 10$ К. Поскольку изостерическая теплота адсорбции зависит от температуры, при применении большего диапазона температур ($\Delta T > 20$ К) вычисляемое значение будет обладать большой погрешностью. Поэтому рекомендуется использовать максимальный шаг в 20 К [19].

Расчет изостерической теплоты Q_{st} или энтальпии ΔH_{ads} адсорбции можно произвести с помощью уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Для этого две изотермы адсорбции должны быть обработаны одним и тем же одно- или двухпараметрическим уравнением изотермы адсорбции. После аппроксимации

изотерм оцениваются значения двух пар величин адсорбции a при давлении p . Этот метод известен как изостерический метод, основанный на использовании уравнения Клаузиуса-Клапейрона в интегральной или дифференциальной форме:

$$\Delta H_{ads}(a) = -R \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \quad (17)$$

$$\left(\frac{d \ln p}{dt}\right)_a = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (18)$$

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона связывает тепловые эффекты адсорбции с температурной зависимостью изотермы адсорбции. При выводе уравнения Клаузиуса-Клапейрона используются два приближения:

- 1) бесконечное разбавление адсорбированного вещества;
- 2) идеальное газовое поведение газовой фазы.

Таким образом, значения ΔH_{ads} при таком подходе могут отличаться от прямых экспериментальных данных, особенно при более высоких величинах адсорбции.

Для вириального анализа изотермы аппроксимируются в соответствии с уравнением вириального типа (11), которое выражает давление p как функцию величины адсорбции a . Вириальный анализ используется для расчета энтальпий адсорбции для сильно поляризованных газов, таких как CO_2 и SO_2 .

$$p = a * \exp\left(\sum_{i=0}^m C_i a^i\right) \quad (19)$$

где C_0 – константа взаимодействия адсорбат-адсорбент, C_1, C_2, C_3 и т.д. – константы двойного, тройного и т.д. взаимодействий в поле адсорбента. Константы C_i зависят от температуры, а теплота адсорбции Q_{st} (не путать с энтальпией адсорбции, поскольку $\Delta H_{ads} = -Q_{st}$) определяется как по уравнению (20):

$$Q_{st}(a) = \left(\sum_{i=0}^m \frac{dC_i}{dT} RT^2 n_i\right) \quad (20)$$

В статье [19] авторы дают подробное описание различных методов определения изостерической теплоты адсорбции, включая слабые и сильные стороны, процедуры подгонки изотерм с использованием разных методов, например, с помощью изотермы Ленгмюра-Фрейндлиха. Кроме того,

предоставлены пригодные для использования таблицы данных Excel, которые можно использовать для расчёта изостерических теплот адсорбции. Предложены следующие подходы для расчёта изостер адсорбции:

Расчет через прямолинейную аппроксимацию изотерм $\ln p$ от a . (Расчет через построение прямой по точкам $\ln p$ от a).

Зависимость a от p в измеренных изотермах адсорбции можно преобразовать в зависимость $\ln p$ от a . Эти изотермы адсорбции должны быть аппроксимированы линейной функцией. Данный вид аппроксимации математически проще, чем подход Ленгмюра-Фрейндлиха, однако чаще всего изотермы аппроксимируются прямолинейно только в ограниченных областях значений величин адсорбции. Только для веществ с низким сродством к адсорбенту зависимость $\ln p$ от a становится достаточно линейной в более широкой области поглощения. Однако для большинства веществ такое прямолинейное приближение зависимости $\ln p$ от a нецелесообразно из-за более сильного взаимодействия абсорбат-адсорбент, следовательно, изотерма должна соответствовать модели Ленгмюра-Фрейндлиха, как описано выше.

Расчет ΔH_{ads} через $\ln p$ от $1/T$. ΔH_{ads} можно рассчитать по полученным значениям давления (p_1, p_2 или $\ln p_1, \ln p_2$) при равных величинах адсорбции, используя тройки данных $a | p_1 | p_2$ или $a | \ln p_1 | \ln p_2$ либо из расчета Ленгмюра-Фрейндлиха, либо из прямолинейной аппроксимации, соответственно, затем изостерическая энтальпия адсорбции рассчитывается путем построения графика зависимости $\ln p$ от $1/T$ при равных a при трех-пяти температурах. Угол наклона прямой линии с двумя точками данных при $\ln p_1 | 1/T_1$ и $\ln p_2 | 1/T_2$ при одинаковой величине адсорбции даст ΔH_{ads} .

Вириальный анализ. Для вириальной подгонки изотермы, измеренные при разных температурах, приводятся в форму $\ln p$ от a . Затем используется уравнение (18) для одновременной аппроксимации обеих изотерм, то есть с одинаковыми параметрами аппроксимации b_i и c_i . Крайне важно использовать одни и те же параметры для обеих изотерм, следовательно, идти на компромисс в оптимизации

одновременной аппроксимации обеих изотерм. При этом важно использовать как можно меньше параметров b_i и c_i .

$$\ln p = \ln a + \frac{1}{T} \sum_{i=0}^m b_i c^i + \sum_{i=0}^m c_i a b^i \quad (21)$$

где b_i и c_i — вириальные коэффициенты, а m — количество коэффициентов, которое требуется для адекватного соответствия изотерм. Не существует общего правила, сколько вириальных коэффициентов следует использовать. На практике пять коэффициентов b и два коэффициента c являются хорошими начальными значениями для подгонки. Дополнительные параметры следует добавлять до тех пор, пока окончательная аппроксимация не станет улучшаться. Качество аппроксимации можно оценить путем оценки коэффициента корреляции, а также путем визуального осмотра.

В некоторых случаях разумная аппроксимация с помощью вириального анализа невозможна. Например, в случае, когда за областью низких величин адсорбции в начальных точках изотермы адсорбции следует ступенчатое поведение адсорбции с несколькими точками перегиба в области микропор.

Затем из вириальной аппроксимации ΔH_{ads} рассчитывается по формуле (22):

$$\Delta H_{ads} = R \cdot \sum_{i=0}^m b_i \cdot a^i \quad (22)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Энтальпия адсорбции при нулевом (довольно малом) покрытии ΔH_{ads}^0 вычисляется по формуле (23):

$$\Delta H_{ads}^0 = R \cdot b_0 \quad (23)$$

Таким образом, качественное измерение изотерм адсорбции является удобным способом получения изостерической энтальпии адсорбции. Чтобы иметь возможность получить точные значения энтальпии при нулевом покрытии, ΔH_{ads}^0 , необходимо снимать изотермы адсорбции при низких давлениях для регистрации точек данных с низким поглощением. Подгонка кривых экспериментальных изотерм сорбции не должна экстраполироваться ниже или выше измеренных точек данных. Процедура подгонки изотерм имеет большое значение для ΔH_{ads} .

Вириальный анализ может быть лучше, чем аппроксимация уравнением Ленгмюра-Фрейндлиха с использованием подхода Клаузиуса-Клапейрона, чтобы получить точные значения ΔH_{ads}^0 , поскольку подгонка Ленгмюра-Фрейндлиха может давать ошибки при низких степенях заполнения.

1.3.1 Хиральность и виды хиральной иерархии

Хиральным в n -мерном пространстве называется объект, несовместимый со своим зеркальным отображением относительно $(n-1)$ -мерного пространства (через комбинацию трансляций и поворотов в n -мерном пространстве). Хиральной может быть не только отдельная молекула, но и система элементов (как хиральных, так и ахиральных), связанных между собой [20].

Энантиомерная пара – это две молекулы, идентичные по своему химическому строению и физическим свойствам, но имеющие прямо противоположную ориентацию (абсолютно противоположную конфигурацию). Пары энантиомеров часто обозначают как правые и левые. Основное различие между членами энантиомерной пары проявляется в их способности вращать плоскость поляризованного света [21]. Если свет вращается по часовой стрелке, то этот энантиомер помечен (+), а его зеркальное отражение помечено (-).

Хиральность может наблюдаться на различных иерархических уровнях: от субатомного и молекулярного до супрамолекулярного, наноскопического, макроскопического и галактического масштабов [22]. Хиральностью обладают как химические, так и физические, биологические и даже математические объекты, например, широко известная лента Мёбиуса. Экспериментальное обнаружение только левовинтовых нейтрино является проявлением хиральности на субатомном уровне, которое связано с нарушением четности [22]. Нарушение чётности — хорошо изученное явление, впервые предсказанное и подтверждённое ещё в 1956 году. Было показано, что закон сохранения чётности не выполняется в некоторых слабых взаимодействиях, например, в процессах β -распада [23].

В химии хиральность проявляется в наличии у молекулы хирального центра, оси или плоскости. Наиболее распространённый случай — молекулы, содержащие асимметричный атом углерода.

Другие формы хиральности включают аксиальную хиральность [24], также называемую спиральностью. В этом случае молекулы имеют не асимметрический центр, а ось, вокруг которой молекулярные группы удерживаются в пространственном расположении (спиральная, пропеллерная или винтовая геометрия), которое не может быть наложено на его зеркальное отображение. Для описания аксиальной хиральности используются дескрипторы Р (от англ. plus, по часовой стрелке) и М (от англ. minus, против часовой стрелки), которые определяются на основе правил приоритета. Хотя хиральные молекулы не плоские, они могут проявлять плоскостную хиральность [25, 26], которая является другой ее формой, существующей в молекулах, которые не имеют асимметричных атомов углерода, но имеют два некомпланарных кольца, каждое из которых диссимметрично и, таким образом, не может вращаться вокруг связывающей их химической связи.

1.3.2 Энантиоморфизм и супрамолекулярная хиральность

Хиральность на молекулярном уровне представлена энантиомерами. Однако хиральность на молекулярном уровне не является необходимым условием для наблюдения хиральности на макроскопическом уровне. На самом деле существуют иерархические уровни хиральности, в которых строительные блоки не обязательно должны быть хиральными сами по себе. Между хиральными молекулами и РНК-миром находится супрамолекулярная хиральность. Супрамолекулярная хиральность также является результатом особого пространственного расположения молекул [19]. Все полипептиды, ДНК и РНК представляют собой супрамолекулярно хиральные структуры, за счёт образования закрученные вправо α -спирали [25, 26]. По сути, любой живой организм есть сложная супрамолекулярно хиральная система, состоящая из множества «строительных

блоков». Считается, что эффект супрамолекулярной хиральности является ключевым в возникновении жизни [27]. Примеров супрамолекулярной хиральности также много, как и примеров молекулярной хиральности: различные 2D-кристаллы [28, 29], поверхность хиральных 3D кристаллов [30, 31], 2D-супрамолекулярные структуры [32-34], спирали [35-37], и энантиотопные поверхности ахиральных кристаллов [38, 39].

Супрамолекулярная хиральность инициируется свойствами участвующих компонентов [27]. Супермолекула может быть хиральной, если один или несколько ее компонентов асимметричны или если существует ассоциация между ахиральными компонентами, так что их сборка не имеет элементов симметрии. В этом случае хиральная супермолекула не накладывается на свое зеркальное отражение [28]. Например, хлорат натрия (NaClO_3) является ахиральным веществом, однако кристаллизуется в хиральной кристаллической пространственной группе симметрии $P2_13$ [29]. Кристалл определенной формы и его зеркальное отображение называются энантиоморфами. Термин энантиоморф обычно применяется для всех макроскопических объектов, обладающих хиральностью [30]. На двумерном уровне конденсированного вещества супрамолекулярные хиральные поверхности мономолекулярной толщины могут быть собраны в ограниченном двумерном процессе кристаллизации.

Молекулы также могут самособираются за счет нековалентных взаимодействий с образованием спиральных супрамолекул. Показано, что существует правдоподобная взаимосвязь между торсионным углом между донорной и акцепторной группами водородных связей в этих молекулах и хиральностью супрамолекулярных спиралей, связанных водородными связями, образующихся в твердом состоянии. Предполагается, что эта корреляция заключается в переводе определенной конформации (торсионных углов OCCN) элементарных молекул в О-Н. Спиральные сети с водородными связями N со специфической хиральностью [31]. Другие хиральные трехмерные супрамолекулярные ансамбли представляют собой четко определенные комплексы

молекул в виде сфер, стержней и пластин с размерами от нано- до микрометрового диапазона [32].

Среди множества типов хиральности в качестве интересного примера выделяется двумерная хиральность энантиоморфной поверхности кристалла. В большинстве случаев такие структуры используются для формирования упорядоченных на наноуровне поверхностей, имеющих определенную полярность и пористость. Благодаря большому количеству полярных групп полученные структуры легко модифицировать. Для формирования двумерных супраструктур обязательным является способность к формированию большого количества водородных связей, поскольку если водородных связей недостаточно, формируется ленточная одномерная структура. Такие кристаллы могут быть образованы как хиральными, так и ахиральными молекулами.

В статье [33] автор приводит обзор хиральных двумерных листовых материалов, вводя три стратегии получения хиральных материалов: прямой синтез, хиральный индукционный синтез и постмодификация. Стратегия прямого синтеза использует хиральные строительные блоки для формирования 2D хиральных супрамолекулярных скелетов. Хиральность строительных блоков сохранится в архитектурах следующего уровня без рацемизации. Типичным примером является сборка пептидов, в которой строительные блоки имеют присущую им хиральность основных цепей. Этот подход к построению 2D-самосборки на плоских поверхностях дает дальнейшее представление о построении хиральных материалов с использованием олиго- и полипептидов в качестве крупных многофункциональных биоорганических строительных блоков. В дополнение к методам прямого синтеза, нарушение зеркальной симметрии, упорядочивающей ахиральные строительные блоки, приведет к индукции хиральности при самосборке. Хиральный индукционный синтез дает инновационную возможность манипулировать ахиральным блоком в асимметричном порядке в присутствии хиральных индукторов или хиральных лигандов для построения хиральных 2D-материалов. В качестве внешних источников хиральности могут применяться: поляризованный свет [34-37], оптически чистый растворитель [34, 38-40]. Кроме

того, в ряде случаев применяются нестандартные источники хиральности такие как температура [41, 42] и размешивание [43].

В диссертационной работе [44] создан новый класс адсорбентов на основе ряда таких гетероциклических соединений, как урацил и его производные, меламина, циануровая и барбитуровая кислоты, цитозин, тимин, 3,4,9,10-перилентетракарбоновая кислота, с их самосборкой на различных носителях. Экспериментально было подтверждено, что индуцирование хиральности в супрамолекулярных 2D-полислоях путём спонтанного нарушения симметрии при интенсивном перемешивании аналогично эффекту созревания Виедмы.

1.4 Хиральные пространственные группы симметрии

Пространственная группа представляет собой уникальное трехмерное описание симметрии, присутствующей в конкретном твердом кристаллическом теле, и ее окончательное описание содержится в Международных таблицах по кристаллографии [45]. Однако для хиральной хроматографии интерес представляют только те пространственные группы, которые вмещают хиральные структуры. Комбинации различных операций симметрии дают в общей сложности 230 возможных пространственных групп. Большинство (165) из них ахиральны, а остальные 65 хиральны. Эти группы были перечислены Леонардом Зонке, группы также называются пространственными группами Зонке. Последние включают две подгруппы из 22 (11 пар) и 43 пространственных групп соответственно. 11 пар содержат по крайней мере одну винтовую ось, которая не относится к винтовой оси второго порядка 2_1 . Следовательно, их энантиомеры принимают разные обозначения пространственных групп: $P4_1$ и $P4_3$; $P4_122$ и $P4_322$; $P4_1212$ и $P4_3212$; $P3_1$ и $P3_2$; $P3_112$ и $P3_212$; $P3_121$ и $P3_221$; $P6_1$ и $P6_5$; $P6_2$ и $P6_4$; $P6_122$ и $P6_522$; $P6_222$ и $P6_422$; $P4_132$ и $P4_332$. Оставшаяся подгруппа из 43 пространственных групп содержит только собственные вращения и винтовую ось второго порядка 2_1 . Из-за плоского расположения энантиомерные кристаллы последней подгруппы имеют неизменные обозначения пространственных групп. Так, например, отражение

кристалла $P4_1$ привело бы к его энантиомерному кристаллу $P4_3$: оба содержат винтовую ось четвертого порядка, но с противоположным направлением спиральности. Однако отражение кристалла $P2_12_12_1$ приводит к его энантиомерному кристаллу $P2_12_12_1$, содержащему материал противоположной направленности, но с тем же дескриптором симметрии. Все 65 хиральных пространственных групп приведены в Таблице 1.

Хиральная молекула может кристаллизоваться только в одной из 65 хиральных пространственных групп. Ахиральная молекула или хиральная молекула, представленная в виде смеси энантиомеров 1:1 (рацемическая смесь), обычно кристаллизуется в любой из 165 ахиральных пространственных групп.

Таблица 1 – Хиральные пространственные группы, совместимые с гомохиральными молекулами [20]

Тип сингонии	Класс	Символ решетки Браве	Хиральная пространственная группа
Триклинная	1	P	P1
Моноклинная	2	P C	P2; P2 ₁ C2
Ромбическая	222	P C I F	P222; P222 ₁ ; P2 ₁ 2 ₁ 2; P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ C222; C222 ₁ I222; I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ F222
Тетрагональная	4 422	P I P I	P4; [P4 ₁ ; P4 ₃]; P4 ₂ I4; I4 ₁ P422; P4 ₂ 2; [P4 ₁ 22; P4 ₃ 22]; [P4 ₁ 2 ₁ 2; P4 ₃ 2 ₁ 2]; P4 ₂ 22; P4 ₂ 2 ₁ 2 I422; I4 ₁ 22
Тригональная и ромбоэдрическая	3 32	P P	P3; [P3 ₁ ; P3 ₂]; R3 P3 ₁ 2; P3 ₂ 1; [P3 ₁ 12; P3 ₂ 12]; [P3 ₁ 21; P3 ₂ 21]; R32
Гексагональная	6 622	P P	P6; [P6 ₁ ; P6 ₅]; [P6 ₂ ; P6 ₄]; P6 ₃ P622; [P6 ₁ 22; P6 ₅ 22]; P6 ₃ 22; [P6 ₄ 22; P6 ₂ 22]
Кубическая	23 432	P I F P I F	P23; P2 ₁ 3 I23; I2 ₁ 3 F23 P432; [P4 ₁ 32; P4 ₃ 32]; P4 ₂ 32 I432; I4 ₁ 32 F432; F4 ₁ 32

Однако если любой из этих материалов образует в своих кристаллах общую хиральную самосборку, то пространственная группа симметрии может быть только хиральной. Такая ситуация возникает чаще всего, если молекулы при кристаллизации образуют спирали одного направления. Самым простым примером является ахиральная молекула мочевины. При кристаллизации мочевины могут образованы кристаллы в ахиральной тетрагональной пространственной группе $R\bar{4}2_1m$. Однако при кристаллизации из длинных *n*-алкановых растворителей образуются соединения включения, представляющие собой 1:1 смесь хиральных гексагональных кристаллов пространственных групп симметрии $R6_122$ и $R6_522$, содержащих соответственно закрученные вправо или влево ленточные спирали. Эти хиральные свойства проявляются только в твердом состоянии и исчезают при растворении кристаллов.

1.4.1 Основы кристаллизации энантиомеров

При кристаллизации из растворов зародыш является первой единицей роста кристаллов, когда кристалл становится достаточно большим, чтоб можно было считать макроскопическим. Нуклеация, или зародышеобразование начинается при достижении полного насыщения раствора. Различают два типа нуклеации, которые называются первичной и вторичной нуклеацией. Первичная нуклеация – это начальное образование кристаллов, когда нет других кристаллов. Вторичная нуклеация – образование зародышей из существующего макроскопического кристалла, когда этот кристалл дробится на более мелкие части, например, в результате столкновения кристаллов или механического разрушения мешалкой.

Синтез хиральных молекул обычно приводит к рацемической смеси, в которой без внешнего воздействия оба энантиомера присутствуют в равных количествах. Термин энантиомерного избытка (*enantiomeric excess*, далее по тексту *ee*) используется для определения соотношения между энантиомерами. Рацемическая смесь соответствует 0% *ee*, тогда как энантиоочищенные продукты имеют 100% *ee*.

Когда молекулы имеют большее сродство к противоположному энантиомеру, чем к энантиомеру с той же направленностью, молекулы образуют единую кристаллическую фазу, в которой два энантиомера присутствуют в упорядоченном соотношении 1:1. Кристаллографическая ячейка содержит оба энантиомера, а твердое вещество называется рацемическим соединением или истинным рацематом.

Кристаллы молекул, которые имеют большее сродство к энантиомеру, имеющему ту же направленность, чем к противоположному энантиомеру называются рацемическим конгломератом. Он представляет собой механическую смесь энантиомерно чистых кристаллов одного энантиомера и его противоположного энантиомера. К кристаллизации с образованием хиральных конгломератов примерно 5-10% всех хиральных кристаллических молекул.

Конгломерат представляет собой смесь чистых право- и левовращающих энантиомерных кристаллов, которые могут быть механически разделены. Первым примером хиральных конгломератов было классическое разделение винной кислоты, которое осуществил Луи Пастер в 1848 году [46]. Кристаллизация рацемической смеси дала конгломерат в виде кристаллов тетрагидрата. Разделение стало возможным, поскольку эти кристаллы имели энантиоморфные полуграни, видимые под микроскопом, например, h -границы на Рисунке 2. Наличие таких граней называется гемиедризмом. При отсутствии полуграней энантиоморфизм кристаллов обнаружить невозможно. Французский минералог Гауи еще в 1801 г. заметил существование гемиедризма в кристаллах кварца, а в 1822 г. английский астроном Гершель обнаружил связь между направлением оптического вращения и гранями, наклоненными в одном направлении. Если размер кристалла позволяет измерить направление вращения плоскости поляризованного света, то такие кристаллы можно механически разделить. Однако этот метод трудоемок и не имеет большого практического значения, кроме получения небольших количеств хирально чистого материала для использования в экспериментах в качестве затравки.

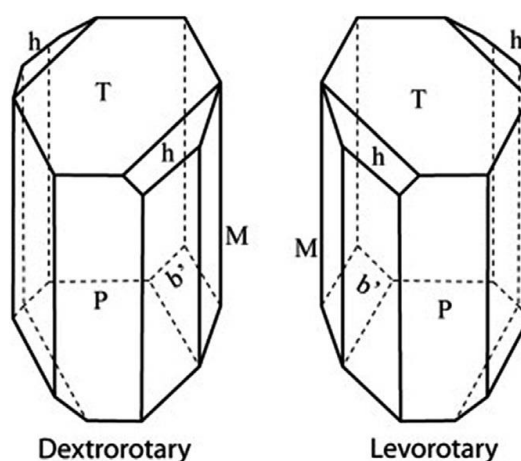


Рисунок 2 – Схематическое изображение кристаллов (+) - и (-) - винных кислот, которые являются зеркальными отражениями друг друга [20]

1.4.2 Энантиоморфные кристаллы гиппуровой кислоты

Гиппуровая кислота (ГК) – (N-бензоилглицин) (Рисунок 3) представляет собой кристаллический порошок белого цвета, который образуется в результате конъюгации бензойной кислоты и глицина. Она имеет температуру плавления 187-191°C. Гиппуровая кислота – это ахиральное соединение, которое кристаллизуется в бесцветных ромбических призмах. ГК образует энантиоморфные кристаллы, которые принадлежат к ромбической хиральной пространственной группе $R2_12_12_1$ [47].

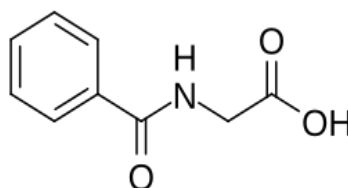


Рисунок 3 - Химическая формула гиппуровой кислоты

1.4.3 Энантиоморфные кристаллы бромтрифенилметана

Триклинной пространственной группой бромтрифенилметана (Рисунок 4) является R_3 , согласно Мацуура [48]. Литературных данных об условиях получения

гомохиральных кристаллов нет, но по данным Мацууры бромтрифенилметан является ахиральным органическим соединением.

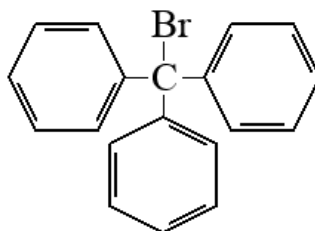


Рисунок 4 – Химическая формула бромтрифенилметана

1.4.4 Энантиоморфные кристаллы флороглюцина

Флороглюцин (1,3,5-тригидроксибензол) – трехатомный фенол (Рисунок 5). Представляет собой бесцветные кристаллы, которые сладкие на вкус. Хорошо растворяется в этиловом спирте, эфире, трихлорметане, пиридине, слабо – в воде. Флороглюцин — это соединение, способное образовывать ахиральные гидратированные кристаллы и хиральные безводные кристаллы.

Ахиральные кристаллы дигидрата флороглюцина были преобразованы в хиральные безводные кристаллы посредством термической дегидратации в печи (т. е. 5 ч при 100 °С). Фазовый переход от ахирального гидратированного кристалла к хиральным безводным кристаллам был подтвержден с помощью рентгеновской порошковой дифракции. Дегидратация привела к образованию физического рацемата хиральных кристаллов, что было подтверждено базовым сигналом в спектре твердотельного кругового дихроизма (CD).

Флороглюцин имеет ромбическую пространственную группу $P2_12_12_1$, одну из 65 пространственных групп Зонке [49].

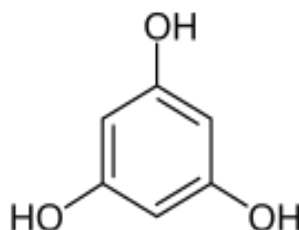


Рисунок 5 – Химическая формула флороглюцина

1.4.5 Энантиоморфные кристаллы γ -глицина

Глицин – это простейшая природная аминокислота (Рисунок 6), которая является строительным блоком различных биоматериалов. Он не имеет заместителей у α -углерода, поэтому является ахиральной аминокислотой. В зависимости от надмолекулярной упаковки молекулы глицина могут кристаллизоваться в трех основных полиморфных модификациях: α , β и γ . Известно, что α -глицин центросимметричен и имеет пространственную группу $P21/n$. А β - и γ -полиморфы глицина нецентросимметричны. β -глицин имеет пространственную группу симметрии $P2_1$, γ -полиморфная модификация кристаллизуется в энантиоморфных пространственных группах $P3_1$ и $P3_2$ [50, 51]. Эти полиморфы проявляют значимые пьезоэлектрические свойства, как это было показано Лемановым в 2000 г. [52]. А в 2012 году Эредиа с сотр. сообщили о сегнетоэлектрических свойствах глицина [53].

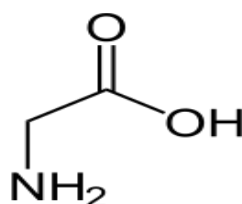


Рисунок 6 – Химическая формула γ -глицина

1.4.6 Энантиоморфные кристаллы $CsCuCl_3$

$CsCuCl_3$ представляет собой кристалл черного цвета, в тонких пластинках — прозрачный, гранатово-красного цвета, достаточно устойчив к воздействиям внешней среды.

$CsCuCl_3$ имеет хиральную кристаллическую структуру с хиральными пространственными группами для правостороннего $P6_122$ и для левостороннего $P6_522$ (Рисунок 7) [54].

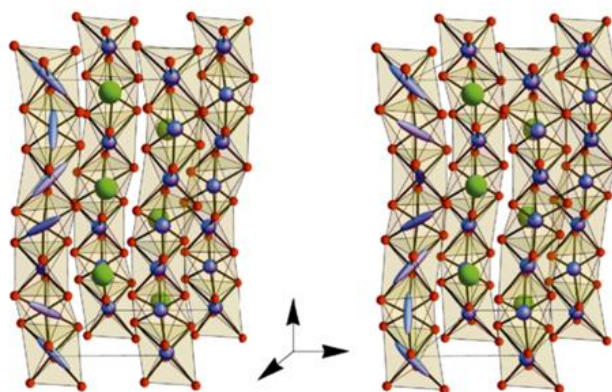


Рисунок 7 – Кристаллические структуры правого и левого кристалла CsCuCl_3 . Большие и маленькие шарики представляют ионы Cs и Cl соответственно. Сфероиды и средние шары представляют собой ионы Cu [55]

1.5 Хиральная кристаллизация из ахиральных молекул

Как упоминалось выше, ахиральные молекулы могут кристаллизоваться в одной из 65 хиральных пространственных групп симметрии Зонке [20]. Примером является хлорат натрия (NaClO_3). Хлорат натрия не имеет асимметрического атома углерода, но он кристаллизуется в виде двух энантиоморфных кристаллов в кубической хиральной пространственной группе симметрии $P2_13$ [56].

В классических экспериментах Киппинга и Поупа в конце XIX века [29] NaClO_3 кристаллизовали выпариванием неперемешиваемого раствора. Многие кристаллиты зародились спонтанно и продолжали расти. Этот эксперимент систематически повторялся, и в большинстве случаев образовывались равные количества левых и правых кристаллов [20].

Заинтересованный этой проблемой Франк [57] в 1953 г. предположил, что асимметричная реакция из ахиральных реагентов возможна, если хиральный продукт действует как асимметричный катализатор для собственного производства (асимметричный автокатализ). Эта концепция самовоспроизведения была продемонстрирована в растворе с помощью реакции Соаи [58], которая представляет собой асимметричную автокаталитическую реакцию пиримидин-5-карбальдегидом и диизопропилцинком. Обычно реакция Соаи дает продукт в

растворе в пользу энантиомера, который в начале присутствует в наибольшем количестве. Начало реакции в ахиральных условиях приводит к увеличению *ee* в диапазоне от 15 до 91%, который может быть дополнительно усилен, если продукт реакции повторно выделяют и подвергают новой реакции Соаи [59]. Необходимость этого повторения связана с тем, что достижение хирального разделения в условиях ахиральной реакции в растворе является серьезной проблемой. Взаимодействие кристалл-раствор можно использовать для достижения достижения больших значений *ee*.

Особый интерес представляют хиральные молекулы, которые кристаллизуются в виде смеси отдельных энантиочистых монокристаллов (т. е. кристаллов рацемического конгломерата), как это было показано в работе Хавинга [60]. Эгберт Хавинга на примере йодида четвертичного аммония, образующего конгломерат, показал, что возможно предотвратить зародышеобразование другого энантиомера. По мере того, как материнский кристалл становится больше, он сохраняет свою хиральность, поглощая только мономеры с соответствующей хиральностью. Поступление этих мономеров поддерживается за счет рацемизации в растворе. Таким образом, энантиочистые кристаллы образуются спонтанно без необходимости разделения.

Он обнаружил, что энантиомерно обогащенное твердое состояние может быть получено путем кристаллизации из раствора, в котором хиральные молекулы могут быстро рацемизироваться посредством обратной реакции. Эксперименты, проведенные Хавинга, не были предназначены для получения высокого значения *ee* с высоким выходом, а вместо этого продемонстрировали, что оптически активные соединения могут образоваться спонтанно.

В 1941 году на голландской конференции по органической химии Эгберт Хавинга сформулировал три требования к рацемической смеси, чтобы иметь высокую вероятность полного спонтанного разделения [60]:

1. Соединение должно образовывать отдельные кристаллы R и S (т. е. кристаллы относятся к классу хиральных конгломератов).

2. Соединение должно быть способно к рацемизации в растворе, возможно, с помощью катализатора, ускоряющего рацемизацию.

3. Скорость зарождения кристаллов низкая, а скорость роста кристаллов высокая. Скорость рацемизации также должна быть высокой.

Сначала Хавинга не подозревал о влиянии своего исследования, которое было опубликовано в *Chemisch Weekblad*. Вскоре после публикации модели спонтанного асимметричного синтеза физиком-теоретиком Чарльзом Франком [57], Хавинга снова опубликовал свои экспериментальные данные, но на этот раз на английском языке в международном журнале [28]. В статье показано что в некоторых экспериментах в результате перемешивания образовалось несколько кристаллов. При объединении смесь кристаллов по-прежнему проявляла оптическую активность. Было предположено, что кристаллы были выращены из зародышей, происходящих из исходного материнского кристалла (вторичное зародышеобразование), и, следовательно, имели одинаковую направленность.

Этот эффект вторичной нуклеации был более подробно изучен в 1990 г. Кондепуди с сотр. [61], которые обнаружили, что кристаллизация из перемешиваемого раствора приводит к образованию множества мелких кристаллов, которые почти все имеют одинаковую направленность. В их экспериментах с фазой раствора в качестве соединения использовался NaClO_3 .

Кондепуди и др. показали, что почти все кристаллы (99,7% всех кристаллов, образовавшихся в эксперименте) имели одинаковую хиральность при перемешивании водного раствора хлората натрия во время кристаллизации. Он заявил, что «для получения общей асимметрии, близкой к 100%, в кристаллах продукта при каждой попытке необходимы автокатализ и конкуренция между L- и D-кристаллами».

В эксперименте Кондепуди также соблюдены все требования к полному спонтанному разрешению, сформулированные Хавинга:

1. NaClO_3 кристаллизуется в виде хиральных кристаллов (таким образом, являясь конгломератом в твердом состоянии);

2. Рацемизация в растворе даже не требуется, поскольку исходные ионы являются ахиральными;

3. Скорость первичного зародышеобразования поддерживалась низкой, в то время как скорость роста кристаллов была высокой.

Последнее условие было возможным, потому что Кондепуди использовал быстрое образование вторичных зародышей, которое уменьшало концентрацию до уровня, при котором скорость первичного зародышеобразования практически равна нулю в условиях перемешивания. Первичное зародышеобразование представляет собой громоздкий процесс с кинетическим барьером для достижения критического зародыша, тогда как вторичные зародыши крупнее критического зародыша и растут сразу же после их образования. Таким образом, левые и правые зародыши, образующиеся в результате вторичного зародышеобразования, конкурируют за растворенное вещество, а быстрый рост кристаллов подавляет первичное зародышеобразование и, следовательно, образование зародышей противоположного направления. Кроме того, Кондепуди заметил, что, когда раствор не перемешивается, нет предпочтения одной хиральной формы другой. Это означает, что все ядра образуются в результате первичной нуклеации, гомогенной или гетерогенной, и их хиральность случайна. В этом случае также истощение растворенного вещества из-за роста кристаллов может в конечном итоге остановить первичное зародышеобразование, но в этих испытаниях не произошло хирального разделения. Такое явление было обнаружено для множества других случаев [62-65].

В 2005 году Кристобалем Виедмой был установлен механизм кристаллизации, он дал теоретическое обоснование образования энантиочистых кристаллов [66], путем многократного воспроизведения эксперимента Кондепуди. Виедма показал, что для получения энантиочистых кристаллов недостаточно вторичной нуклеации. Еще одним ключевым звеном является дальнейшая кристаллизация в соответствии с автокаталитической моделью Франка [57, 63, 67-69].

В своем эксперименте Виедма приготовил насыщенный раствор, уже содержащий кристаллы обеих хиральных форм, которые он затем подверг интенсивному измельчению со стеклянными шариками в замкнутой системе в изотермических условиях. Виедма обнаружил, что исходно рацемическая смесь кристаллов хлората натрия за несколько дней полностью перешла в конечное состояние, в котором все кристаллы имели одну хиральную форму. Этот процесс получил название «созреванием Виедмы». Как и Кондепуди и др., Виедма использовал в своих экспериментах ахиральную молекулу хлората натрия. Им было доказано, что спонтанное нарушение симметрии в процессе размешивания происходит вследствие разбиения маятником магнитной мешалки достигшего критического размера кристалла на более мелкие той же хиральности (вторичная нуклеация), и последующего автокаталитического процесса Франка, в сочетании с Оставальдским созреванием.

В 2008 г. Нордуин и соавт. расширили созревание Виедмы до внутренне хиральных молекул [70]. Они показали, что производные аминокислот также могут подвергаться дерацемизации от твердого к твердому. Эти молекулы также образуют кристаллы конгломерата и подвергаются рацемизации в растворе с использованием сильного основания. Нордуин и др. показали, что созревание этого соединения по методике Виедмы можно легко масштабировать до больших объемов растворителя, до 320 мл, тем самым демонстрируя промышленную жизнеспособность созревания Виедмы.

За последнее десятилетие несколько исследовательских групп изучили механизм спонтанного нарушения симметрии по механизму созревания Виедмы. Хотя «практическое выполнение процесса удивительно просто» [71], лежащий в его основе механизм более сложен. После нарушения симметрии рацемической смеси кристаллов из-за случайных локальных флуктуаций *ee* или локальных флуктуаций разницы в распределении кристаллов по размерам, между энантиомерами система подвергается полной дерацемизации в твердом состоянии по автокаталитическому механизму, при котором начальный *ee* экспоненциально

усиливается до энантиочистого конечного состояния. Большинство исследований описывают процесс созревания Виедмы с помощью четырех факторов [31]:

1. Рацемизация в растворе (не требуется для ахиральных молекул, которые кристаллизуются в виде рацемического конгломерата).

Чтобы преобразовать все энантиомеры в твердой фазе в одну форму, молекула должна непрерывно рацемизироваться в растворе. Кроме того, хиральные кластеры (S)-энантиомера имеют меньшую вероятность встречи с кристаллом той же хиральности и, следовательно, чаще растворяются. В результате раствор обогащается энантиомером, противоположным тому, который обогащен в твердой фазе. Энантиомер, обогащенный в растворе, подвергается рацемизации, что приводит к поступлению большего количества энантиомера, соответствующего энантиомеру, обогащенному в твердой фазе [72].

2. Оствальдское созревание.

Созревание Оствальда, впервые описанное Вильгельмом Оствальдом в 1896 году, представляет собой продолжающееся растворение и рост кристаллов для достижения термодинамически стабильного состояния, при котором отношение площади поверхности к объему твердой системы сведено к минимуму. То есть более крупные кристаллы растут за счет более мелких. Поскольку экстраполированная свободная энергия Гиббса все еще снижается для частиц большего размера, существует тенденция к образованию наибольшего агрегата или кристалла. Если кристалл одного энантиоморфа значительно крупнее другого, даже классическое созревание Оствальда приводит к полной дерацемизации, при которой хиральность конечного продукта соответствует хиральности первоначально более крупного кристалла. Однако это требует большое количество времени из-за низкой скорости растворения крупных кристаллов [70].

3. Энантиоселективное включение кластеров в более крупные кристаллы.

Во время созревания Виедмы кристаллы непрерывно распадаются на более мелкие. Повторное включение этих кластеров в более крупные кристаллиты чаще происходит для энантиомера, избыток которого находится в твердой фазе. Этот процесс вместе с уменьшением количества вещества в растворе, приводит к

эффекту автокаталитического усиления, характерного для созревания по Виедме. Экспериментальное доказательство энантиоселективного включения хиральных кластеров еще предстоит найти, хотя сообщалось о некоторых косвенных доказательствах, относящихся к NaClO_3 , архетипическому соединению для созревания Виедмы [72, 73].

4. Измельчение.

В то время как энантиоочищенные кластеры и молекулы R и S энантиоселективно включаются в объемные кристаллы R и S соответственно, объемные кристаллы измельчаются с образованием хиральных фрагментов, а также мономеров. Постоянное измельчение также поддерживает общий небольшой размер кристаллов, что, в свою очередь, усиливает эффект созревания Оствальда. Более высокая интенсивность измельчения приводит к более короткому времени дерацемизации [70].

После его открытия все большее число работ демонстрируют широкую применимость созревания Виедмы, которое позволило полностью дерацемизировать большое разнообразие кристаллических хиральных соединений [74].

Получение оптически чистых энантиоморфных кристаллов методом созревания Виедмы вызывает интерес к применению этого эффекта для разработки хиральных неподвижных фаз. Кроме того, методика созревания Виедмы позволяет создавать хиральные поверхности из ахиральных соединений. При этом существует множество супрамолекулярных 2D-структур, кристаллы которых обладают ахиральной пространственной группой симметрии в трехмерном пространстве, но проявляют хиральную симметрию в двумерной плоскости.

Способность кристаллов, полученных в режиме созревания по Виедме, к хиральному распознаванию подтверждена множеством примеров в исследованиях Кавасаки и соавторов [75-77]. Установлено, что хиральные кристаллы некоторых ахиральных соединений участвуют в энантиоселективном синтезе и генерируют молекулярную хиральность в химических реакциях. Поскольку такие кристаллы

проявляют хиральное распознавание при формировании ковалентных связей, можно предположить, что аналогичный эффект возможен и при адсорбции за счет слабых межмолекулярных взаимодействий. Учитывая гетерофазный характер асимметричного катализа, поверхность кристаллов, полученных методом созревания Виедмы, обладает хиральными свойствами.

Эффекты, наблюдаемые для 3D-кристаллов, могут переноситься на плоские 2D-структуры, поскольку их строение и механизмы самосборки идентичны. Процессы вторичной нуклеации, необходимые для эффекта Кондепуди, происходят на этапе, когда различия между 3D- и 2D-системами минимальны. Согласно данным работы [78], формирование чистых хиральных кристаллов начинается с дробления кластера из шести ассоциированных молекул до двух, что указывает на аналогичный механизм образования хиральных супрамолекулярных структур и кристаллов.

1.5.1 Адсорбция энантиомеров на хиральных кристаллах

Гомохиральные кристаллы, полученные в условиях идентичных созреванию Виедмы, были успешно применены в качестве хиральных неподвижных фаз. Была показана способность кристаллов аденина, динитрата аденина, циануровой кислоты, ретгерсита, цитозина к хиральному распознаванию и разделению рацемических смесей методами адсорбции из растворов и газовой хроматографии. При адсорбции энантиомеров ментола на пористых полимерах, модифицированных хиральными кристаллами обнаружено различие угла вращения плоскости поляризованного света, анализ изотерм адсорбции энантиомеров лимонена и α -пинена, показал, что адсорбция различается. Это свидетельствует о способности к хиральному распознаванию. Некоторые из кристаллов показали способность к хиральному разделению рацемических смесей в условиях газовой и жидкостной хроматографии [79], [80], [1]. Способность к хиральному распознаванию была обнаружена только в области высоких степеней заполнения. Предложен механизм хирального распознавания на энантиоморфных

кристаллах: хиральное распознавание энантиомеров на их поверхности реализуется только при образовании адсорбированного слоя энантиомера. Энантиоселективное разделение происходит за счет различий в стабильности адсорбционных слоев разных энантиомеров. Для проявления энантиоселективности адсорбированные молекулы должны терять поступательные степени свободы, то есть адсорбция должна быть локализованной. Молекулы адсорбата на поверхности взаимодействуют между собой через латеральные (боковые) межмолекулярные взаимодействия. Чем сильнее межмолекулярные взаимодействия, тем при более низкой степени заполнения поверхности становится возможным хиральное распознавание. Поверхность, обладающая надмолекулярной (супрамолекулярной) хиральностью, способна проявлять хиральное распознавание только по отношению к объектам, находящимся на том же иерархическом уровне — а именно к монослою адсорбированных молекул энантиомера. Вероятность такого распознавания возрастает с увеличением упорядоченности этого слоя и протяженности дальнего порядка в его структуре.

При низких концентрациях аналитов молекулы адсорбируются изолированно, на значительном расстоянии друг от друга, что исключает возможность латеральных (боковых) взаимодействий между ними. В то же время при высоких концентрациях адсорбата хиральное распознавание обусловлено эффектом супрамолекулярной хиральности: поверхность взаимодействует не с отдельными молекулами, а с целым упорядоченным слоем, идентичным ей по иерархическому уровню организации [44].

1.6 Пористые хиральные структуры

В последнее десятилетие все большее внимание уделяется пористым материалам с определенной структурой пор, таким как: цеолиты и металлоорганические каркасы из-за их уникальной структуры и широкой возможности применения.

В 1995 г. Яги и др. [81] обнаружили уникальный класс пористых твердых материалов – металлоорганические каркасы (metal-organic frameworks, MOF). Они представляют собой пористые твердые материалы, построенные путем соединения ионов или кластеров металлов и органических линкеров. MOF – это кристаллический материал со сверхвысокой пористостью и большей площадью поверхности. Размер пор MOF колеблется от нескольких ангстрем до нескольких нанометров. Поэтому они имеют большую область применения, чем традиционно используемые пористые материалы, такие как цеолиты с размером пор от трех до четырнадцати ангстрем [82, 83]. MOF представляет собой гибрид неорганических и органических молекул. Неорганическая составляющая MOF состоит из ионов металлов или кластеров, а органическая представляют собой линкеры или лиганды, состоящие из анионов карбоксилатов, таких как сульфонатные, фосфатные или гетероциклические соединения. Топологическая структура MOF определяется как ионами металлов, так и линкерами, используемыми в процессе синтеза. В последнем случае могут образовываться многочисленные изменения в структуре и функциональности MOF. MOF синтезируется с использованием неорганических ионов и органических линкеров в сольвотермической реакции при определенном времени и температуре. Металлоорганические каркасы представляют собой развивающийся класс микропористых материалов, и их необычные свойства, такие как большая площадь поверхности, хорошая термическая стабильность, однородные структурированные наноразмерные полости, а также доступность функциональности в порах и модификации внешней поверхности, привлекательны для разнообразных аналитических задач, начиная от отбора проб и заканчивая хроматографическим разделением [84].

Одним из наиболее важных свойств MOF, позволяющим применять их в разделении, является точный размер пор, который можно контролировать в широком диапазоне для обеспечения селективности по размеру и форме разделяемых молекул. Еще одним свойством MOF является то, что они допускают введение различных функциональных групп либо на каркасе, либо внутри полостей и каналов, обеспечивая высокую степень контроля над взаимодействиями хозяин-

гость. Открытые участки металлов могут обеспечивать относительно сильное взаимодействие хозяин-гость, сила которого может сильно варьироваться в зависимости от типа ионов металла.

Довольно своеобразной чертой некоторых MOF является гибкость структуры, что приводит к новым явлениям и свойствам, которые можно использовать для достижения эффективного разделения. Возможность изменения структуры MOF обеспечивает хорошее взаимодействие с молекулой-гостем, следовательно, некоторые MOF обладают потенциалом в разделении оптически активных лекарственных препаратов.

MOF нашли широкое применение для решения задач разделения. В обзоре [82] собраны отдельные разделы, чтобы показать, как различные функции MOF были использованы для решения проблем разделения газов: улавливание CO₂, разделение углеводородов, разделение инертных газов, разделение изотопов водорода, удаление токсичных газов. Кроме того, проведен обзор исследований с использованием MOF для разделения различных жидких фаз: ароматических соединений, красителей и фармацевтических соединений.

Хиральные металлорганические структуры могут быть хорошими кандидатами для создания новых хиральных неподвижных фаз, поскольку они сочетают в себе как хиральность, и контролируемый размер пор. Аояма и его коллеги в 1999 году сообщили о первом хиральном MOF [85]. С тех пор сообщалось о многочисленных хиральных MOF и многие из них начали изучаться как адсорбенты для энантиоселективного разделения [82].

В 2012 году Гу и его коллеги опубликовали обзор о гомохиральном катализе MOF и энантиоселективном разделении [86].

Стоддарт использовал CD-MOF в качестве материалов с неподвижной фазой для разделения различных органических соединений с помощью ВЭЖХ. Эта фаза показала энантиоселективность к энантиомерам лимонена и 1-фенилэтанола. Разделение α -, β -пинена и их рацемических аналогов также было достигнуто благодаря сильному взаимодействию между экзоциклической двойной связью и

CD-MOF-1. Кроме того, в этой работе также сообщается о разделении алкил-, винилбензолов [87].

Одним из часто применяемых ионов металла для MOF является цирконий. Он распространен в природе и присутствует во многих биологических системах. Его низкая токсичность и высокое содержание делают его идеальным для синтеза MOF. Особенность MOF на основе циркония в том, что цирконий имеет высокую степень окисления Zr (IV). Из-за разнообразия в структуре, с однородным и регулируемым размером пор, Zr-MOF нашли широкое применение в хиральном разделении [88].

Цзян и др. разработали и синтезировали три хиральных краун-эфир на основе Zr(IV)-MOF $[Zr_6O_4(OH)_8(H_2O)_4(L)_2]$ с использованием энантиоочищенных тетракарбоксилатных линкеров, полученных из 1,10-бифенола. Они имеют сходные топологические структуры, но разные размеры канала. Он продемонстрировал разделение рацемических соединений, содержащих азот, таких как аминокислоты, аминокислоты и некоторые лекарственные препараты, в кислых условиях элюирования. Кроме того, в кислых условиях элюирования колонка для ВЭЖХ, заполненная Zr-MOF, продемонстрировала хорошую степень разделения, высокую селективность и долговечность [84].

Магнитные функционализированные MOF интегрированы магнитными наночастицами. Они также продемонстрировали хорошее энантиоселективное разделение из-за большой площади поверхности, сильного магнитного отклика и легкого выделения из сложных матриц. С помощью смешанной лигандной системы с L-малатом (яблочная кислота) в качестве хирального предшественника были синтезированы четыре хиральных изоструктурных пористых трехмерных каркаса на основе Co(II) и Ni(II). Благодаря различным ионам металлов и органическим линкерам эти MOF приобрели такие свойства, как хиральность, пористость и магнетизм [89].

MOF на основе 2,3-дигидроимидазо[1,2-a]пиридина (DHIP) имеет хиральный 2,3-дигидроимидазо[1,2-a]пиридин (DHIP) в структуре ядра в качестве органического линкера. DHIP, как энантиоселективный катализатор переноса

ацила, осуществляет кинетическое разделение спиртов и несимметричных мезодиолов [90].

Хиральные трёхмерные пористые MOF на основе бифенола изготавливаются с использованием карбоксилатных лигандов 1,1-бифенола. Хиральный 1,10-бифенол действует как прочная органическая основа для асимметричной индукции и иммобилизуется в структурно-пористые каркасы для энантиоселективного разделения. Эти MOF могут использоваться в качестве хиральных неподвижных фаз в ВЭЖХ для энантиомерного разделения рацемических аминов, поскольку они продемонстрировали разделение рацемических ароматических и алифатических аминов. Эффективное распознавание и разделение происходит за счет множественных супрамолекулярных взаимодействий между молекулами хозяина и гостя в хиральном микроокружении. Способность энантиоселективного распознавания MOF основана на хорошо организованной структуре хиральных центров бифенольных звеньев [91].

Смешанные MOF с металлолигандами (M'MOF) включают по крайней мере два разных иона металлов в качестве узлов в их каркасе. Металлолиганды являются мельчайшими строительными блоками, которые позволяют создавать более сложную архитектуру, часто суперструктуру или надмолекулярную структуру [92]. В качестве иммобилизации MOF имеет важное значение для их функциональности, подход металлолиганда позволил иммобилизовать различные функциональные сайты, такие как сайты с открытыми металлами, сайты с фотоактивными металлами, сайты с каталитическими активными металлами, хиральные сайты, поровые среды, поры регулируемых размеров и кривизны M'MOF. Мостиковый линкер может быть синтезирован с различными функциональными группами, что придает изоструктурным каркасам модифицированную селективность.

Сочетание химии MOF с биомолекулами приводит к созданию биологических металлоорганических каркасов (Bio-MOF), которые широко используются в биологических науках. Биомолекулы, такие как азотистые основания, аминокислоты, пептиды, белки, порфирины/металлопорфирины, представляют собой многофункциональные лиганды (биомолекулярные лиганды)

в структуре биологического металлорганического каркаса (Bio-MOF). Нуклеос основания, действующие как лиганды, представляют собой азотистые основания, обладающие способностью к самосборке. Формы жесткой структуры и координационные центры азотистых оснований образуют доступные пустоты в кристаллической структуре, что делает их пригодными для разработки и синтеза bio-MOF. Использование азотистых оснований в качестве биомолекулярного лиганда дает возможность координировать свои действия с металлическими центрами и создавать дополнительные взаимодействия водородных связей. Многофункциональность и различные способы связывания азотистых оснований внутри структуры могут придавать структурную гибкость, аналогичную тенденцию, наблюдаемую в каркасах на основе белков и пептидов. Поскольку пуриновые основания имеют значительное количество гетероатомов среди азотистых оснований, они считаются лучшими мостиками, чем пиримидины. Из-за низкой растворимости гуанина в обычных растворителях количество гуанинсодержащих MOF меньше по сравнению с адениновыми MOF, хотя аденин имеет низкую симметрию и ограниченную длину для формирования 3D MOF. Bio-MOF преодолели эту проблему, введя высокосимметричный вспомогательный лиганд и карбоновые кислоты для построения металл-карбоксилат-нуклеос основания. Металлонуклеос основания представляют собой фундаментальные единицы, связанные друг с другом посредством координационной связи или надмолекулярной сборки среди нуклеос оснований, присоединенных к металлическим центрам. В расширенных системах на основе координационных связей связь между металлическими центрами достигается за счет мостиковых азотистых оснований или использования вспомогательных органических линкеров, таких как анионы карбоксилата и дикарбоксилата. Второй мостиковый режим позволяет азотистым основаниям более активно участвовать в молекулярном распознавании с другими биологическими видами за счет образования нековалентных взаимодействий, таких как водородные связи или π - π -стэкинг-взаимодействие среди ароматических групп [93].

Перечисленные выше MOF получены путем использования хиральных органических строительных блоков в качестве линкеров для соединения соседних металлических центров или металлических кластеров, или использования хиральных агентов в качестве хиральных направляющих агентов для индукции образования хиральных соединений.

Интерес представляет синтез MOF с использованием ахиральных исходных материалов без каких-либо хиральных источников, путем спонтанного разделения, которое приводит к образованию хиральных соединений. Такие структуры в разделии применяются редко, поскольку спонтанное разделение ахиральных исходных материалов происходит редко из-за отсутствия гомохиральных межмолекулярных взаимодействий, и продукты обычно представляют собой рацемическую смесь хиральных кристаллов, хотя каждый кристалл представляет собой единый энантиомер. Хиральность в этих каркасах обеспечивается наличием спиралей внутри нецентральных пространственных групп, а не хирально обогащенным компонентом в реакционной смеси.

В статье [94] сообщают о синтезе и структурных характеристиках нового трехмерного хирального пористого каркаса на основе $\text{In(III) [H}_3\text{O][In(btec)]}\cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ со спиральными цепями In-btec-In. Где btec – 1,2,4,5-бензотетракарбоксилат. Полученное вещество кристаллизуется в гексагональной системе, хиральная пространственная группа $R6_22$. Кристаллы этого соединения представляли собой не рацемическую смесь, а избыток энантиомеров, что было подтверждено измерением оптического вращения объемных образцов с использованием спектров кругового дихроизма (CD). На Рисунке 8 представлены спектры кругового дихроизма для двух партий кристаллов, синтезированных при одних и тех же условиях, А и В являются зеркальными отражениями друг друга и демонстрируют различные эффекты Коттона в диапазоне длин волн 190-400 нм, демонстрируя образование либо левосторонних, либо правосторонних энантиомеров, что подтверждает спонтанное разрешение в процессе кристаллизации.

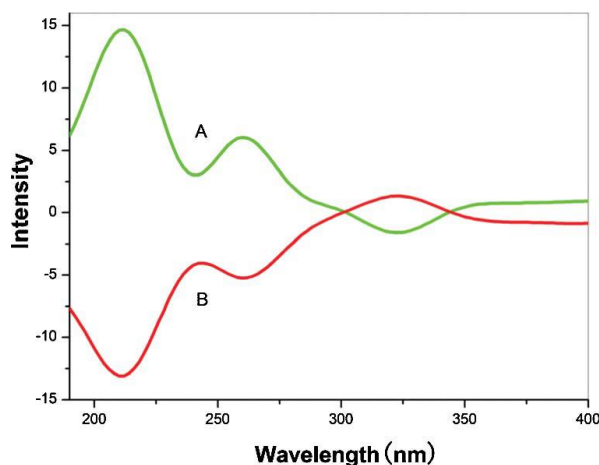


Рисунок 8 – Спектры кругового дихроизма $\text{In(III) [H}_3\text{O][In(btec)]}\cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$

Авторы статьи [95] описывают мезопористый оксид германия SU-M с гироидальными каналами, разделенными кристаллическими стенками, которые лежат вокруг минимальной поверхности G (гироида). Он имеет самую большую примитивную ячейку и самую низкую плотность каркаса из всех неорганических материалов и каналов, которые определяются 30-кольцами. Одна из двух систем гироидальных каналов SU-M может быть заполнена дополнительным оксидом, в результате чего получается мезопористый кристалл (SU-MB) с хиральными каналами. SU-MB является хиральным производным SU-M, полученным в присутствии плавиковой кислоты. В структуре SU-MB одна половина больших полостей заполнена дополнительными (Ge, O, F) кластерами. Однако наиболее примечательным аспектом SU-MB является тот факт, что заполнена только половина полостей в частности, все полости одной стороны, и симметрия снижена до $I4_132$. Объем элементарной ячейки SU-MB 50.8 \AA .

Хуан и др. синтезировали нетривиальный гомохиральный пористый MOF, построенный из ахиральных исходных молекул [96]. Данный MOF отличается тем, что закрученные вправо спиралевидные нанотрубки имеют внутренний диаметр 14 \AA . Закрученные влево нанотрубки имеют размер 4.9 \AA (Рисунок 9). Рентгеновская кристаллография монокристалла показала, что вещество кристаллизуется в хиральной тетрагональной пространственной группе симметрии $I4_122$.

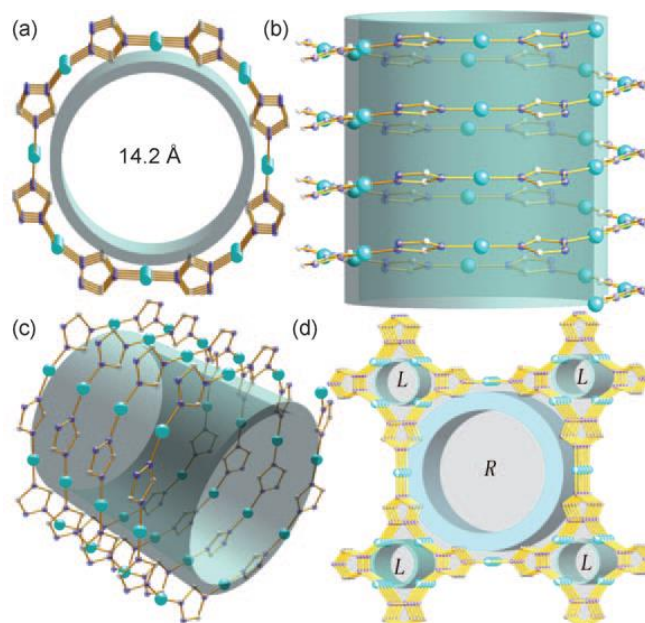


Рисунок 9 – а) вид сверху на маленькую одноцепочечную спиральную нанотрубку с левой спиралью в соединении; б) Вид сбоку спиральной нанотрубки, показывающий р·r-взаимодействия

Таким образом, особый интерес представляют новые хиральные пористые структуры, построенные из ахиральных источников, которые способны образовывать супрамолекулярно хиральные поверхности.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика получения неподвижных фаз

В качестве исследуемых кристаллов были выбраны энантиоморфные кристаллы гиппуровой кислоты, флороглуцина, бромтрифенилметана, γ -глицина, CsCuCl_3 , а также две металлоорганические структуры $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ и $[(\text{H}_2\text{MPMD})_{5,5} (\text{H}_2\text{O})_x][(\text{Ge}_{10}\text{O}_{21}(\text{OH})_2)_2 \cdot (\text{Ge}_7\text{O}_{14}\text{F}_3)]$ (SU-MB).

2.1.1 Получение кристаллов гиппуровой кислоты

Для кристаллов гиппуровой кислоты были получены 3 вида кристаллов: первый предположительно хиральный (2 партии) и получен по литературной методике (здесь и далее – С-кристаллы); второй кристаллизовался из воды в аналогичных условиях (W-кристаллы), а третий представлял собой осадок, полученный при кристаллизации без перемешивания (N-кристаллы). Третий и четвертый образцы считались ахиральными.

Гиппуровая кислота имеет пространственную группу симметрии $P2_12_12_1$. Хиральные С-кристаллы получали согласно методике описанной в работе [47]: готовился насыщенный раствор из 9 г гиппуровой кислоты (бензоиламиноуксусная кислота, 98%, Sigma – Aldrich, CAS № 495-69-2) в 200 мл 95% этилового спирта, далее в раствор вносились стеклянные шарики массой 3 г. Затем раствор упаривался при комнатной температуре на магнитной мешалке с интенсивным размешиванием со скоростью 1300 об/мин. Интенсивное размешивание поддерживалось не менее 20 часов. После испарения растворителя, полученные кристаллы высушивались на воздухе, а затем в сушильном шкафу доводились до постоянной массы при температуре 100 °С.

В качестве образца для сравнения использовали рацемические N-кристаллы, полученные кристаллизацией без перемешивания, а также образцы, кристаллизованные из воды (W-кристаллы).

2.1.2 Получение кристаллов флороглюцина в условиях созревания Виедмы

Флороглюцин кристаллизуется в той же хиральной пространственной группе, что и гипсуровая кислота. Однако если кристаллизацию проводить из водных растворов, то кристаллизуется дигидрат флороглюцина, который принадлежит к ахиральной пространственной группе симметрии $Pnma$. Для получения хиральных кристаллов, использовалась следующая методика: 10 грамм флороглюцина (>99%, Sigma-Aldrich, США, CAS 108-73-6) растворяли в 45 мл ацетонитрила, далее в раствор вносились стеклянные шарики массой 3 г. Затем раствор упаривался при комнатной температуре на магнитной мешалке с интенсивным размешиванием со скоростью 1300 об/мин. Во избежание быстрого испарения ацетонитрила, после испарения 30% ацетонитрила, раствор закрывали крышкой на 2 часа, не прекращая размешивание. Потом снова открывали крышку и проводили упаривание до полного испарения растворителя. Затем кристаллы высушивались при комнатной температуре.

2.1.3 Получение кристаллов бромтрифенилметана

Пространственная группа симметрии бромтрифенилметана равна P_3 , согласно Мацуура [48]. В литературе нет данных об условиях созревания этого соединения в Виедме, но Мацуура сообщил, что бромтрифенилметан является ахиральным органическим соединением, дающим хиральные кристаллы. Поэтому был предложен оригинальный метод кристаллизации: 3,95 г бромтрифенилметана (>98%, Sigma-Aldrich, США, CAS 596-43-0) растворяли в 141 мл толуола. Раствор размешивался при 1500 об/мин со стеклянными шариками массой 10 г при комнатной температуре. Медленное испарение толуола в течение недели привело к выпадению осадков. Когда выпаривалось более 50% толуола, перемешивание прекращалось, колба закрывалась, и суспензия созревала в течение недели.

2.1.4 Получение кристаллов γ -глицина в условиях созревания Виедмы

В коническую колбу вносились глицин ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich, США, CAS № 56–40–6) массой 38.18 г, водный раствор аммиака объемом 110 мл, стеклянные шарики массой 10 г. Для создания центра симметрии в раствор вносился ранее синтезированный кристалл γ -глицина. Содержимое колбы перемешивалось со скоростью 500 об/мин при температуре 33°C, после полного растворения, раствор охлаждали до $T=20$ °C, затем снова нагревали. Процедуру повторяли трижды. После повторного растворения постепенно начинали понижать температуру на 1°C/15 мин. Далее раствор оставляли на 2 суток. По истечении данного времени осадок отфильтровывался и сорбент сушился в сушильном шкафу.

2.1.5 Получение кристаллов $CsCuCl_3$ в условиях созревания Виедмы

Насыщенный раствор 57.2 г CsCl (Реахим, Крезол, Россия, ХЧ, ТУ 6-09-4066-84) в подкисленной воде постепенно при непрерывном перемешивании приливался к раствору 110.8 г $CuCl_2$ ($>99\%$, Крезол, Россия, CAS № 7447-39-4) при 32°C (pH=1.39) [97]. Полученный раствор интенсивно размешивался со стеклянными шариками массой 8 г со скоростью 1300 об/мин. Затем температуру понижали до комнатной и продолжали размешивание в течение 2 дней. Далее раствор оставлялся на 7 дней в открытой колбе. Потом раствор отфильтровывался, и полученный осадок высушивался в эксикаторе над свежепрокаленным $CaCl_2$ в течение суток. После этого адсорбент дополнительно сушился в потоке азота в течение часа. В результате были получены кристаллы гранатово-чёрной окраски (Рисунок 10).



Рисунок 10 – Фотография выращенных кристаллов CsCuCl₃

2.1.6 Получение $\{[Cu_{12}^I(trz)_8] \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O\}_n$

Хиральные кристаллы данного MOF были получены в гидротермальных условиях по методике, описанной в статье [96]. 0.5472 г CsCl₂ (>99%, Крезол, Россия, CAS № 7447-39-4) растворяли в 75 мл воды, после растворения добавляли 0.4224 г гидрата 3-амино-1H-1,2,4-триазол-5-карбоновой кислоты (98%, Acros organics, Бельгия, CAS № 1266615-637), затем полученный раствор закрывали в тефлоновой посуде автоклава ТОРТ-НР100 (Toption Instrument, Китай). Смесь термостатировалась в муфельной печи при 160°C в течение 5 дней. Полученные кристаллы фильтровались, промывались водой и высушивались на воздухе.

2.1.7 Получение SU-MB

Смесь, состоящую из 1 г GeO₂, 12.9 мл МРМД (2-метил-1,5-диаминопентан), 6.88 мл дистиллированной воды, 0.24 мл плавиковой кислоты [95] загружали в тефлоновой посуде автоклава ТОРТ-НР100 (Toption Instrument, Китай). Далее

термостатировали в муфельной печи при температуре 165 °С 11 дней. Кристаллы соединения отмывали холодной дистиллированной водой и сушили на воздухе.

2.2 Нанесение кристаллов на поверхность твердого носителя

Метод обращённой газовой хроматографии обладает достаточной чувствительностью для надёжного определения адсорбции паров на непористых кристаллах с низкой адсорбционной активностью. Вместе с тем, для исследования адсорбции из растворов необходима значительно большая удельная поверхность материала. Поэтому для исследования адсорбции ментолов из растворов кристаллы наносились на поверхность твердых носителей. В работе в качестве твердых носителей были использованы пористый полимерный сорбент Dowex V 503 (Dow Chemicals, США) и силикагель АСКГ (Россия).

2.2.1 Нанесение гиппуровой кислоты на поверхность пористого полимерного сорбента Dowex V 503

В случае модификации пористого полимера гиппуровой кислотой к 100 мл этанола добавляли 4.75 г гиппуровой кислоты. Для создания «эффекта мельницы» использовались стеклянные шарики. Размешивание осуществлялось в открытом стакане при 1300 об/мин в течение 20 ч. После внесения навески 50 г пористого полимера и 200 мл этанола, стакан закрывали и размешивали при комнатной температуре со скоростью 200 об/мин еще 2 часа. По истечении 2 часов, раствор медленно нагревали до тех пор, пока он не становился прозрачным. Далее температура понижалась до комнатной температуры со скоростью 1 °С/10 мин при открытом стакане. Суспензию перемешивали до тех пор, пока перемешивание не становилось затруднительным. Осадок сушили в печи до постоянной массы.

2.2.2 Нанесение флороглуцина на поверхность пористого полимерного сорбента Dowex V 503

В случае модификации флороглуцинолом к 25 г модификатора добавляли 80 мл ацетонитрила и стеклянные шарики. Скорость перемешивания и время были такими же, как и в случае гипсуровой кислоты. Добавляли 30 г пористого полимера и 30 мл ацетонитрила, после чего раствор перемешивали в открытом стакане при 200 об/мин до тех пор, пока перемешивание не становилось затруднительным.

2.2.3 Нанесение бромтрифенилметана на поверхность пористого полимерного сорбента Dowex V 503

В случае бромтрифенилметана после созревания кристаллов и фильтрации к осадку добавляли 132 мл толуола и 39.8 г пористого полимера. Суспензию перемешивали в течение 2 часов при комнатной температуре при 400 об/мин и фильтровали.

2.2.4 Нанесение кристаллов γ -глицина на поверхность силикагеля

В насыщенный раствор глицина добавлялось 4.7 грамм γ -глицина, затем раствор перемешивался на протяжении двух часов при комнатной температуре при скорости 1500 об/мин. Добавлялся силикагель с размером фракции 0.25 – 0.3 мм массой 47 грамм и перемешивание продолжалось при скорости 200-300 об/мин в течение нескольких часов. Далее сорбент отфильтровывался и высушивался при температуре 100 °С.

2.2.5 Нанесение кристаллов $CsCuCl_3$ на поверхность силикагеля

К раствору $CuCl_2$ с рН 1,39 при непрерывном перемешивании постепенно приливали насыщенный раствор $CsCl$ в подкисленной воде. Затем в полученную

смесь добавляли 5 г ранее синтезированных кристаллов CsCuCl_3 и выдерживали при перемешивании в течение 30 минут. После этого вводили 50 г силикагеля и продолжали перемешивание. Раствор оставляли испаряться при комнатной температуре до тех пор, пока вязкость системы не делала дальнейшее перемешивание невозможным.

2.3 Анализ состава и свойств полученных образцов

2.3.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Для изучения морфологии поверхности кристаллов использовали микроскоп Hitachi Regulus SU8220 (Hitachi, Япония) при напряжении 1–2 кВ и рабочем расстоянии 8 мм. Образцы наклеивались на проводящую углеродную клейкую ленту, прикрепленную к алюминиевому держателю образцов СЭМ.

2.3.2 Порошковая рентгеновская дифракция

Рентгенофазовое исследование образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (Shimadzu corporation, Япония). Условия регистрации: углы сканирования: 50–400, шаг сканирования: 0,010, скорость сканирования: 20 мин⁻¹, напряжение: 30 кВ, ток: 30 А, скорость вращения образца: 30 об/мин.

2.3.3 PCA анализ кристаллов

Кристаллы γ -глицина и CsCuCl_3 были анализированы на дифрактометре Xcalibur Eos (Agilent Technologies, Польша). Во время сбора данных кристалл поддерживался при температуре 293 К. Используя Olex2 [98], структура была решена с помощью программы расчета структуры SHELXT с использованием

внутренней фазы и уточнена с помощью пакета уточнения SHELXL [99] с использованием минимизации методом наименьших квадратов.

2.3.4 Характеристика пористости кристаллов

Пористость образцов изучена методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на автоматическом анализаторе удельной поверхности и размера пор Quantachrome Nova 1200e (Quantachrome Instruments, США). Перед измерениями образцы вакуумировали при 200°C в течение 6 ч. Площадь поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$, м²/г) рассчитывали по В.Е.Т. при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.3$. Общий объем пор (V_p , см³/г) и радиус пор (R_p , Å) определяли методом ВЖН при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$. Объем микропор вычислен t-методом де Бура и Липпенса [1].

2.3.5 Спектры кругового дихроизма кристаллов

Спектры кругового дихроизма (CD-спектры) для твёрдых образцов измеряли с использованием самодельного держателя. Проба твёрдых кристаллов изучалась либо в виде таблетки в KBr, либо в вазелиновом масле, прозрачном в УФ-области. Пробы в вазелиновом масле готовили путем измельчения кристаллов в ступке пестиком в масле до получения гомогенной смеси. Концентрацию кристаллов подбирали таким образом, чтобы обеспечить светопоглощение не более 2. Для устранения светорассеяния. Навеску суспензии массой ≈ 20 мг помещали между двумя кварцевыми пластинами (кварцевые окна: диаметр 1.3 см, толщина 0.3 см). Таблетки KBr получали путем измельчения 0.4 мг кристаллов в ступке пестиком с 300 мг бромида калия. Затем эту смесь подвергали вакуумному прессованию при давлении силой 5 тонн в течение 1 мин.

Спектры кругового дихроизма (CD) записывали на спектрометре кругового дихроизма J-1500 (Jasco, Япония). Спектры регистрировали в кювете диаметром 1

см, каждый регистрационный спектр представляет собой среднее значение трех сканирований.

2.4 Исследование адсорбции энантимеров методом обращенной газовой хроматографии

Стальные колонки длиной 300-1000 мм и с внутренним диаметром 3 мм заполнялись фракциями сорбента размером 0.1-0.2 мм. Все колонки кондиционировались при максимальной рабочей температуре для каждого кристалла в течение 10 часов.

Для изучения адсорбции энантимеров D-лимонена (97%, Sigma-Aldrich, Milwaukee, USA, CAS 5969-27-5), L-лимонена (96%, Sigma-Aldrich, Milwaukee, USA, CAS 5989-54-8), (+)- α -пинена (>99%, Sigma-Aldrich, Milwaukee, USA, CAS 7785-70-8) и (-)- α -пинена (97%, Sigma-Aldrich, Milwaukee, USA, CAS 7785-26-4) использовали обращенную газовую хроматографию при конечной концентрации. Исследование проводилось на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 (Химаналитсервис, Дзержинск, Россия), оснащенный пламенно-ионизационным детектором, а также газовом хроматографе Кристалл 5000.2 (Хроматек, Ижевск, Россия) с детектором по теплопроводности. Измерение проводилось в диапазоне температур 50°C до 160°C. Температура инжектора и детектора 200°C. Скорость газа-носителя варьировалась от 2 до 5 мл/мин.

Энантимеры вводили в виде жидкостей объемом 1-7 мкл. Для каждого исследуемого образца пики, полученные при разных объемах аналитов, накладывались друг на друга. Десорбционные ветви пиков во всех случаях накладывались друг на друга, а удельные удерживаемые объемы (V_g , мл/г) не зависели от скорости газа-носителя. Данный факт свидетельствует о том, что условия эксперимента являются квази-равновесными.

2.5 Исследование адсорбции ментолов из растворов

Эксперимент по адсорбции энантиомеров ментола был аналогичен для всех изучаемых непористых кристаллов: в растворы D- и L-ментола в н-гептане вводили навеску кристаллов, нанесенных на поверхность носителя массой 0,5 г. Объем раствора составлял 30 мл, концентрация ментола варьировалась от 25 до 1000 мг/л. Силикагель, модифицированный γ -глицином, агломерируется в н-гептане, поэтому в качестве растворителя был применён хлороформ. Концентрации энантиомеров ментола менялись от 100 до 1200 мг/мл. В остальных условиях эксперимента были идентичны. Растворы с адсорбентом размешивали на шейкере в течение 1 часа. Количество адсорбированного вещества контролировалось с последующим газахроматографическим контролем на газовом хроматографе Кристалл 5000.2 (Хроматек, Ижевск, Россия) с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке SBP-5. Из полученных данных строились изотермы адсорбции.

2.6 Расчетные формулы

Значения удельных удерживаемых объемов адсорбируемых веществ были рассчитаны аналогично [79] по формуле:

$$V_{g(T)}^0 = j \frac{(t_R - t_m)w}{m} \quad (24)$$

где j – коэффициент Джеймса-Мартина, t_R – время удерживания, мин, t_m – время удерживания несорбирующегося компонента, мин, w – скорость газа-носителя, мл/мин, m – масса неподвижной фазы, г.

Коэффициент энантиоселективности α рассчитывался как отношение удельных удерживаемых объемов энантиомеров:

$$\alpha = \frac{V_g^2}{V_g^1} \quad (25)$$

где V_g^2 – энантиомер с большим удерживанием, V_g^1 – энантиомер с меньшим удерживанием.

Величину адсорбции энантиомеров анализируемых веществ и парциальное давление их паров вычисляли по Кисилеву и Яшину: [100]:

$$a = \frac{nS_{ads}}{mS} \quad (26)$$

$$p = \frac{nh}{S\omega} RT \quad (27)$$

где n – количество вещества, $\mu\text{моль}$; S_{ads} – площадь адсорбции, $\text{mV}\cdot\text{с}$; S – площадь пика, $\text{mV}\cdot\text{с}$; m – масса сорбента в хроматографической колонке, г ; h – высота пика, mV ; ω – скорость потока газа-носителя, мл/с .

2.6.1 Аппроксимация изотерм адсорбции

По полученным данным строились изотермы адсорбции. Экспериментальные изотермы адсорбции, в зависимости от типа изотермы, аппроксимировались классическими уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ. Для оценки энергии латеральных взаимодействий изотермы адсорбции на непористых кристаллах дополнительно аппроксимировались уравнением (28) Фаулера–Гуггенхайма [7]:

$$\ln \left[\frac{p(1-\theta)}{\theta} \right] = -\ln K_{FG} + \frac{2b_f\theta}{RT} \quad (28)$$

где K_{FG} – константа Фаулера-Гуггенхайма, b_f – энергия латеральных взаимодействий.

Изотермы адсорбции на кристаллах гиппуровой кислоты и флороглуцина аппроксимировались следующими уравнениями: [5, 7]:

Уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха (29):

$$\theta = \frac{(K_{LF}p)^m}{1+(K_{LF}p)^m} \quad (29)$$

где θ – степень заполнения, p – парциальное давление, K_{LF} – константа Ленгмюра-Фрейндлиха, m – параметр, используемый для описания совместного действия энергетической неоднородности поверхности и взаимодействий между адсорбированными молекулами [7].

Уравнение Тофа [5, 7]:

$$\theta = \frac{K_T p}{[1+(K_T p)^n]^{1/n}} \quad (30)$$

где K_T – константа Тофа, n – параметр, характеризующий неоднородность поверхности.

Экспериментальные изотермы адсорбции на микропористом MOF аппроксимировали уравнением Дубинина-Радускевича [11]:

$$\ln a = \ln W_0 - \frac{R^2 T^2}{E^2} * \left(\ln \frac{p}{p_s} \right)^2 \quad (31)$$

где $\frac{p}{p_s}$ – относительное давление паров адсорбата, R – универсальная газовая постоянная, л·атм/моль·К, W_0 – объем микропор, мл/г, E – характеристическая свободная энергия, кДж/моль.

2.6.3 Расчет изостерических теплот адсорбции

Изостерические теплоты адсорбции q_{st} , кДж/моль, были рассчитаны согласно [3]:

$$\left(\frac{d \ln p}{dt} \right)_a = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (32)$$

по тангенсу угла наклона зависимости $\ln p$ от $1/T$.

Дифференциальные энтропии адсорбции $d\Delta S/da$ были получены из:

$$\frac{d\Delta S}{da} = \frac{1}{T} \left(\frac{d\Delta U}{da} - \frac{d\Delta F}{da} \right) = -\frac{1}{T} (q_{st} - L - A_a) \quad (33)$$

где L – теплота конденсации адсорбата (справочные данные), ΔF – дифференциальная свободная энергия адсорбции, A_a – функция дифференциальной работы:

$$A_a = -\Delta F \quad (34)$$

$$\Delta F = -RT \ln V_g$$

и ΔU — дифференциальная внутренняя энергия адсорбции, обычно называемая «чистой» теплотой адсорбции:

$$-\frac{d\Delta U}{da} = q_{st} - L \quad (35)$$

2.6.4 t-критерий Стьюдента

Для оценки различий в адсорбции энантиомеров за пределами погрешности применялся t-критерий Стьюдента. Этот статистический тест включал проверку нулевой гипотезы о равенстве двух выборок данных путём расчёта р-значения и его сравнения с заданными уровнями значимости α . Уровень значимости может быть 0.05 (5%), 0.01 (1%) или 0.001, в зависимости от области исследования и требуемой строгости [101]. Если р-значение было меньше уровня значимости, два набора данных отличаются друг от друга.

Применительно к данным по адсорбции энантиомеров, если р-значение меньше уровня значимости α (0.05), то адсорбция различается за пределами погрешности. Применение t-критерия обусловлено высокой прецизионностью измерения (<2%), что позволяет выявлять минимальные различия в адсорбции энантиомеров, неразличимые визуально на графиках изотерм.

2.6.5 Способы оценки полярности поверхности кристаллов

Полярность поверхности кристаллов оценивалась методом линейного разложения параметров удерживания (ЛРПУ), где в качестве характеристики удерживания использовалась величина свободной энергии адсорбции ΔF . Эта величина раскладывалась на дисперсионную, электростатическую и донорно-акцепторную составляющие по соответствующим уравнениям [102]:

$$-\Delta F = \Delta F_{disp} + \Delta F_{io} + \Delta F_{da} \quad (36)$$

$$-\Delta F = K_1 \alpha_B + K_2 \left(\frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) + K_3 W_B^\alpha + K_4 W_B^d + K_5 \quad (37)$$

$$-\Delta F_{disp} = K_1 \alpha_B + K_5 \quad (38)$$

$$-\Delta F_{io} = K_2 \left(\frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) \quad (39)$$

$$-\Delta F_{da} = K_3 W_B^\alpha + K_4 W_B^d \quad (40)$$

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, которые характеризуют, дисперсионные, индукционные и ориентационные, электронодонорные и электроноакцепторные свойства поверхности сорбента соответственно. Коэффициент K_5 также характеризует дисперсионные взаимодействия. $\alpha_B, \mu_B, W_B^a, W_B^d$ – соответственно, поляризуемость, дипольный момент, электроноакцепторная и электронодонорная постоянные сорбата; k – константа Больцмана, T – температура, К. В качестве серии тест-сорбатов использовались: гексан, гептан, октан, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, бензол, толуол и этилацетат. Для каждого тест-сорбата с помощью набора молекулярных дескрипторов составлялось уравнение (37).

Из системы уравнений методом линейного многофакторного регрессионного анализа были определены коэффициенты K_1-K_5 . Подстановка этих коэффициентов в уравнение (37) позволила рассчитать значения ΔF_{disp} , ΔF_{io} и ΔF_{da} сорбции, на основании которых рассчитывалась условная полярность поверхности P . Она представляла собой средний вклад ΔF_{io} и ΔF_{da} в энергию сорбции для выбранного набора тестовых сорбатов:

$$P = \frac{\sum \left(\frac{\Delta F_n^{io} + \Delta F_n^{da}}{\Delta F_n} \right)}{n_{\text{сорбатов}}} \cdot 100\% \quad (41)$$

Где $n_{\text{сорбатов}}$ – количество сорбатов, используемых для расчёта.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Состав, пористость и спектры кругового дихроизма полученных образцов

3.1.1 Анализ образцов методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD) и рентгеноструктурного анализа (РСА)

Результаты исследований кристаллов методом XRD, приведенные на рисунках 12-17 показывают, что дифракционные пики для кристаллов гиппуровой кислоты, полученных из этанола (Рисунок 11), соответствуют литературным данным [103]. Данные XRD для гиппуровой кислоты, кристаллизованной из воды, заметно отличаются (Рисунок 12).

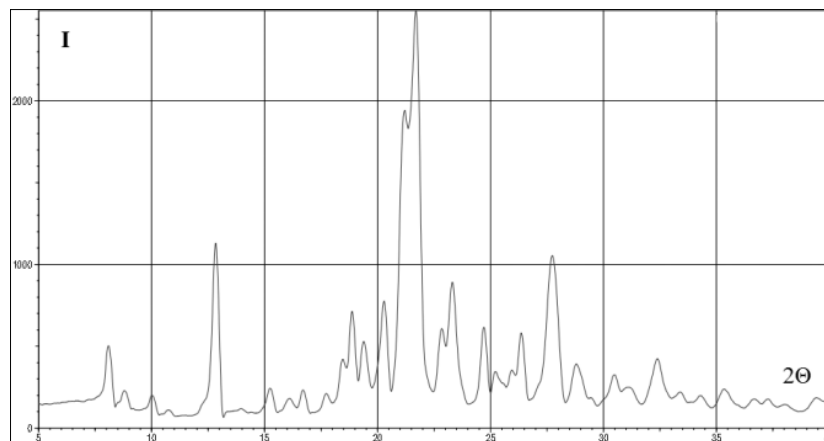


Рисунок 11 – Порошковая рентгенограмма кристаллов гиппуровой кислоты, полученной из этанола

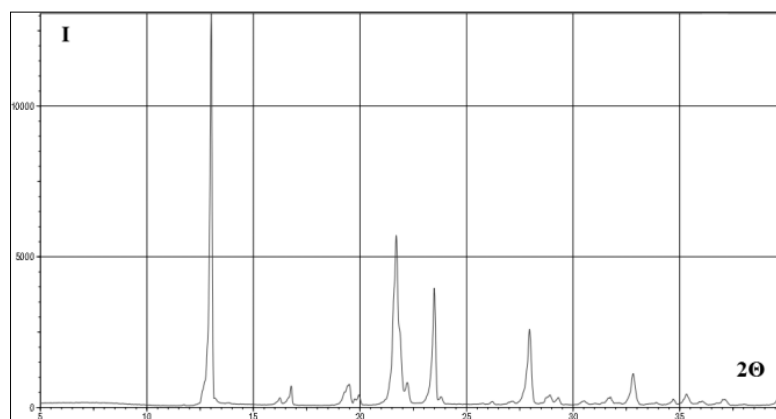


Рисунок 12 – Порошковая рентгенограмма кристаллов гипсуровой кислоты, полученной из воды

В то же время XRD кристаллов флороглюцина, полученных из ацетонитрила по методу, описанному в литературе [104] соответствует флороглюцину (Рисунок 13). Образцы флороглюцина, полученные из воды (Рисунок 14), соответствовали гидрату флороглюцина.

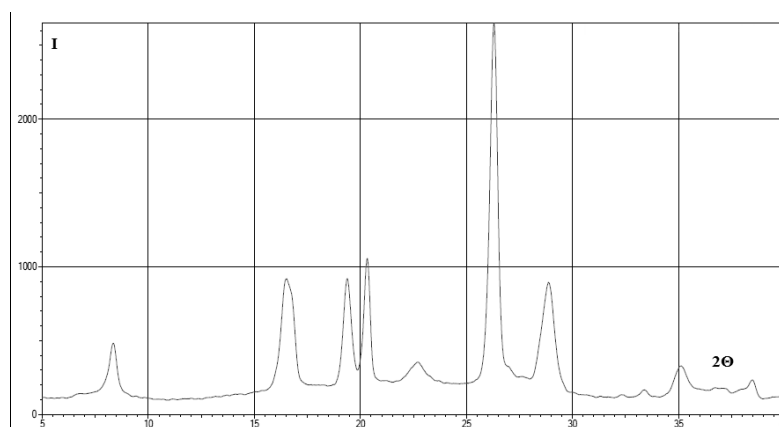


Рисунок 13 – Порошковая рентгенограмма кристаллов флороглюцина, полученной из ацетонитрила

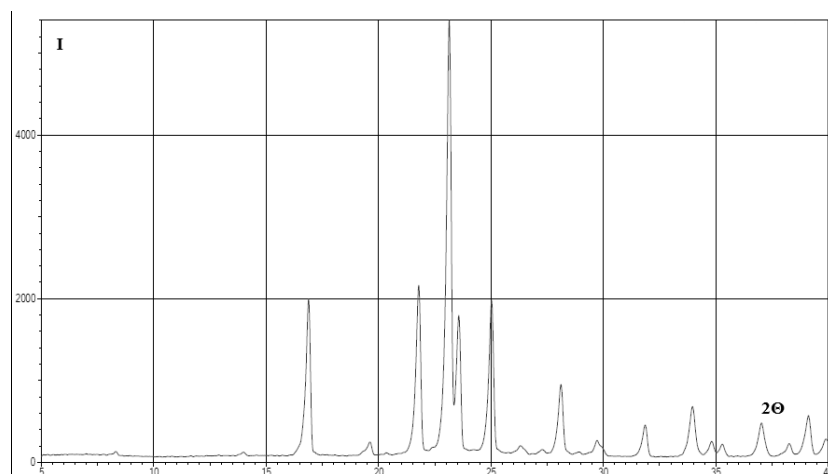


Рисунок 14 – Порошковая рентгенограмма кристаллов флороглуцина, полученной из воды

Дифрактограммы полученного порошка MOF $[\{Cu_{12}^I(trz)_8\} \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O]_n$ приведены на Рисунке 15. Как видно из полученных данных, на дифрактограмме наблюдаются следующие идентичные дифрактограмме из статьи [96] пики: 6.1 и 28.2 °. При этом, также наблюдаются пики 11.6 (вместо 12.04 в [96]), 14.1, 15.7, 17.6, 18.8 (вместо 19.1 в [96]), а также 24.7 °. Таким образом, при идентичной методике синтеза дифрактограммы несколько отличались.

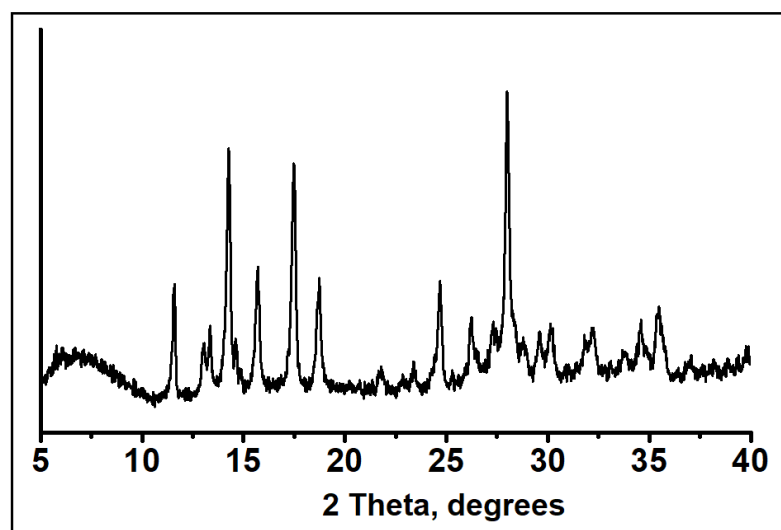


Рисунок 15 – Порошковая рентгенограмма $[\{Cu_{12}^I(trz)_8\} \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O]_n$

Правильность синтеза SU-MB подтверждается данными порошковой рентгеновской дифракции (Рисунок 16). Данные XRD показали четкие, хорошо различимые пики, указывающие на высокую кристалличность образца.

Моделирование проводилось на основе эталонных данных рентгенографии для SU-MB из [95]. Было получено хорошее соответствие между экспериментальными и моделируемыми данными.

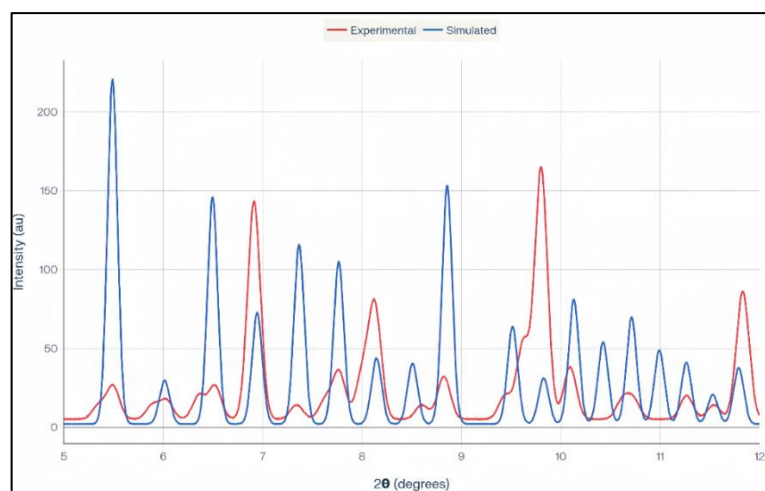


Рисунок 16 – Порошковая рентгенограмма SU-MB (красным – экспериментальные данные, синим – смоделированные данные)

Структуру и пространственную группу симметрии полученных кристаллов γ -глицина и CsCuCl_3 подтверждали методом рентгеноструктурного анализа. Данные по структуре кристалла приведены в Таблице 2. Как следует из полученных данных, параметры кристаллической решётки полученных кристаллов, соответствуют γ -глицину [105] и CsCuCl_3 [54].

Таблица 2 – Кристаллографические данные исследованных кристаллов

	γ -глицин	CsCuCl_3
Эмпирическая формула	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	Cl_3CsCu
Молекулярная масса	75.07	302.80
Сингония	Тригональная	Гексагональная
Пространственная группа	P3_2	P6_122
a, Å	7.0390(2)	7.1979(5)
b, Å	7.0390(2)	7.1979(5)
c, Å	5.4794(2)	18.1525(13)
α , °	90	90
β , °	90	90
γ , °	120	120
Объем, Å ³	235.118(16)	814.48(13)

Z	3	6
ρ_{calc} , g/cm ³	1.591	3.704
μ , mm ⁻¹	0.141	11.930
F(000)	120.0	810
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ range, °	6.684 to 57.902	6.536 to 64.216
Интервалы индексов отражений	$-8 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 8, -6 \leq l \leq 6$	$-9 \leq h \leq 9, -8 \leq k \leq 8, -25 \leq l \leq 15$
Измерено отражений	3336	3046
Независимых отражений	765 [$R_{\text{int}} = 0.0277, R_{\text{sigma}} = 0.0161$]	872 [$R_{\text{int}} = 0.0831$]
GOOF	1.120	1.044
Отражения с $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0224, wR_2 = 0.0581$	$R_1 = 0.0566, wR_2 = 0.1219$
Все отражения	$R_1 = 0.0227, wR_2 = 0.0585$	$R_1 = 0.0724, wR_2 = 0.1343$
Остаточная электронная плотность (max/min) e Å ⁻³	0.20/-0.12	1.19/-2.94
Параметр Флэка	-0.6(4)	-0.02(8)

Поскольку в случае обоих изучаемых кристаллов их энантиоморфы имеют разную пространственную группу симметрии, то данные PCA являются подтверждением того, что продукты кристаллизации представляют собой γ -глицин и CsCuCl₃ и относятся только к одному виду энантиоморфов (Рисунок 17).

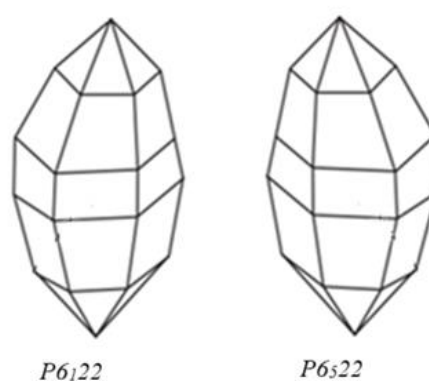


Рисунок 17 – Энантиоморфные кристаллы CsCuCl₃

3.1.2 Характеристика пористости кристаллов

Данные по удельной поверхности и другим характеристикам поверхности и пористости изучаемых образцов приведены в Таблице 3.

Таблица 3 – Общая удельная площадь поверхности S (м²/г), удельная площадь поверхности микропор S_m (м²/г), общий объем пор V (мл/г), объем микропор V_m (мл/г), и средний диаметр пор D_p (Å) образцов силикагеля, модифицированных γ -глицином и CsCuCl₃

силикагель	+ γ -глицин	+ CsCuCl ₃
S	690	166
S_m	220	0
V	1.02	0.42
V_m	0.12	0
D_p	15	41

Образцы силикагеля, модифицированные разными кристаллами, значительно различаются по характеристикам пористости. Так, удельная поверхность в результате модифицирования отличается более чем в 3 раза, а модифицированный CsCuCl₃ силикагель не имеет микропор. Средний размер пор также различается почти в 3 раза. Полученные результаты свидетельствуют о различиях в кристаллизации γ -глицина и CsCuCl₃ на поверхности силикагеля. Вероятно, последний способен к кристаллизации в порах силикагеля, в то время как глицин предпочтительнее кристаллизуется на поверхности частицы силикагеля, практически не заполняя микропор.

3.1.3 Сканирующая электронная микроскопия

На СЭМ-изображениях кристаллов гипсуровой кислоты, показанных на Рисунке 18, была заметна разница между кристаллами. Было отмечено, что W-кристаллы не имеют отчетливой формы. В то же время С-кристаллы имеют трапециевидную форму размером в несколько десятков микрометров, как и другие СЭМ-изображения гипсуровой кислоты [106]. Для гипсуровой кислоты в

литературе нет данных об образовании гидратов, поэтому, можно только утверждать, что кристаллы гиппуровой кислоты из воды и этанола не идентичны.

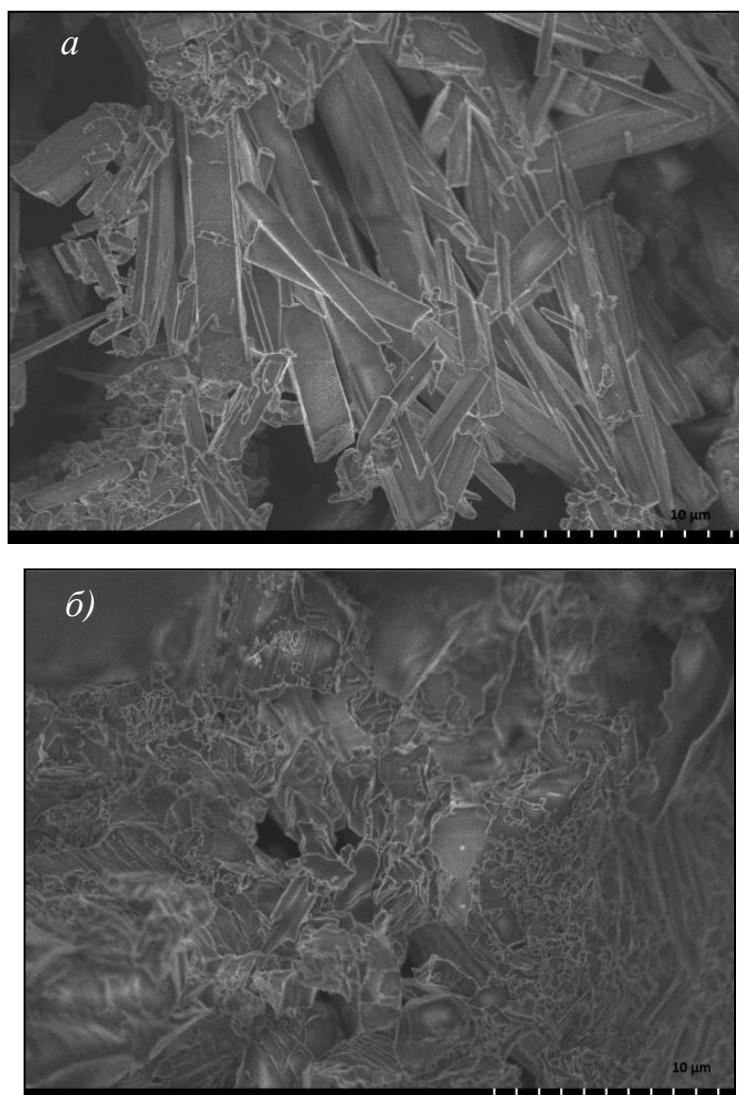


Рисунок 18 – СЭМ-изображения кристаллов гиппуровой кислоты, полученных из а) этанола; б) воды

На Рисунке 19 представлены СЭМ изображения кристаллов флороглюцина, полученных из ацетонитрила и из воды. Как видно из рисунков, кристаллы, полученные из ацетонитрила, имеют более четкую форму.

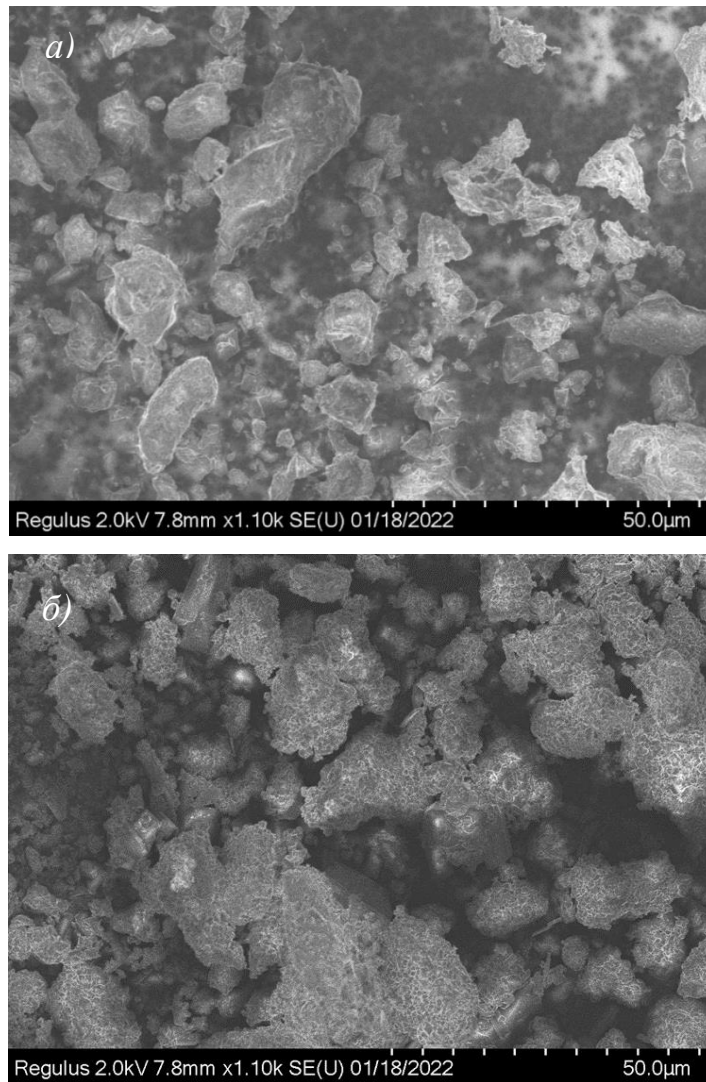


Рисунок 19 – СЭМ-изображения кристаллов флороглуцина, полученных из а) ацетонитрила; б) воды

На Рисунке 20 приведены СЭМ-изображения образцов силикагеля, модифицированного γ -глицином и CsCuCl_3 .

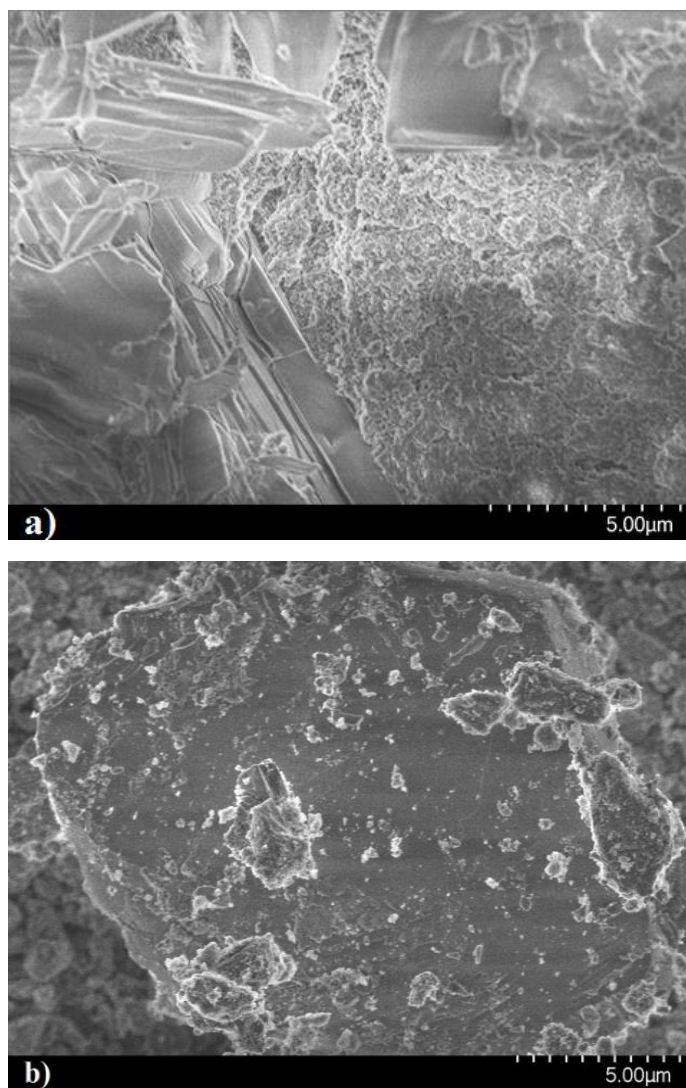


Рисунок 20 – СЭМ-изображения силикагеля, модифицированного: а) γ -глицином; б) CsCuCl_3

Как видно из рисунка, в обоих случаях на поверхности силикагеля видны импрегнированные кристаллы модификатора. Полного покрытия поверхности нет, так как кристаллы представляют из себя твёрдые вещества, однако полного покрытия не требуется. Силикагель является только носителем мелких кристаллов, и позволяет повысить удельную поверхность кристаллов. Последнее критично для изучения процессов адсорбции, так как обычно низкая удельная поверхность затрудняет надёжные измерения величины адсорбции на непористых твёрдых телах.

На Рисунке 21 показаны СЭМ-изображения MOF на основе меди. Можно отметить, что кристаллы образца MOF представляют собой сростки кубических кристаллов размером от 1 до 10 мкм.

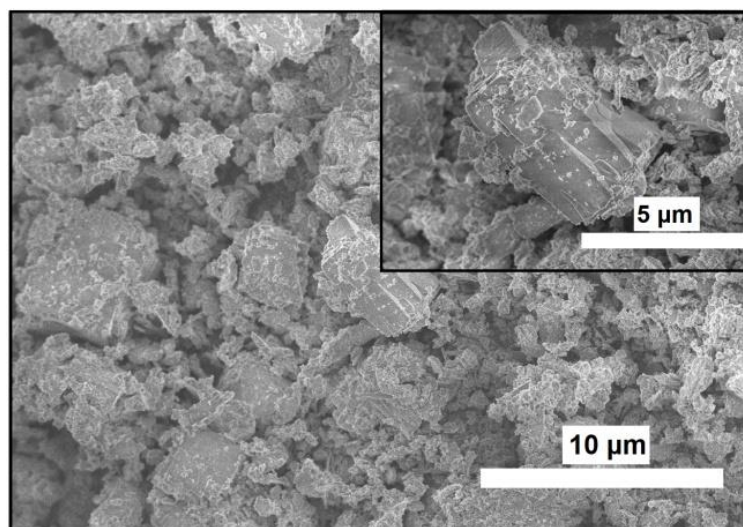


Рисунок 21 – СЭМ изображение MOF $[\{Cu_{12}^I(trz)_8\} \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O]_n$

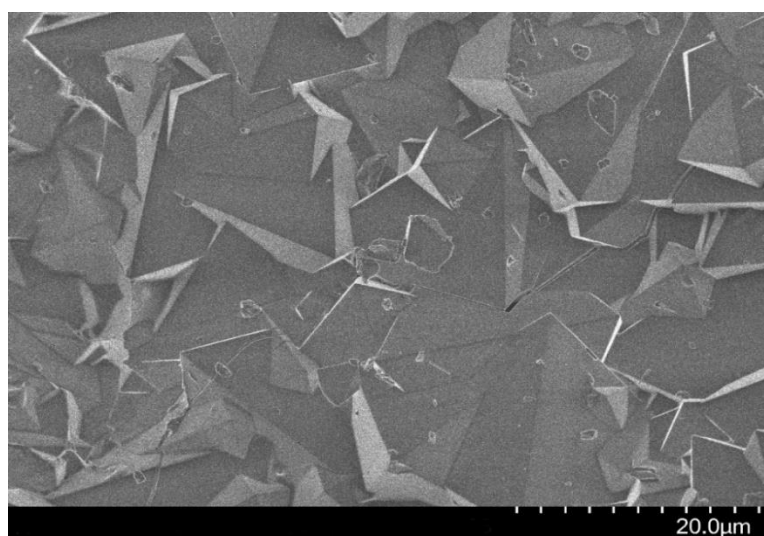


Рисунок 22 – СЭМ изображение SU-MB

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии SU-MB показывает наличие частиц размером от 40 до 100 мкм, представляющих собой треугольники (Рисунок 22). Это коррелирует с литературными данными и подтверждает правильность синтеза.

3.1.4 Спектры кругового дихроизма (CD) для образцов кристаллов из серий экспериментов по кристаллизации

Для образцов С-кристаллов из серий экспериментов по кристаллизации гиппуровой кислоты были записаны спектры кругового дихроизма (CD) (Рисунок 23). Можно отметить, что для гиппуровой кислоты наблюдались сигналы [CD(-)260] и [CD(+)-260] для разных партий кристаллов. Это соответствует принципам созревания Виедмы [66]: вероятность получения левых и правых кристаллов была 50:50. Для кристаллов флороглюцина так же были получены два образца кристаллов с положительным [CD(+)-310] и отрицательным [CD(-)-310] сигналом CD. Для подтверждения достоверности спектров CD был записан спектр чистого минерального масла нийола в тех же условиях. (Рисунок 24). Заметной разницы от нуля не обнаружено. образом, наблюдаемый эффект Коттона был достоверным, а исследованные С-кристаллы были хиральными.

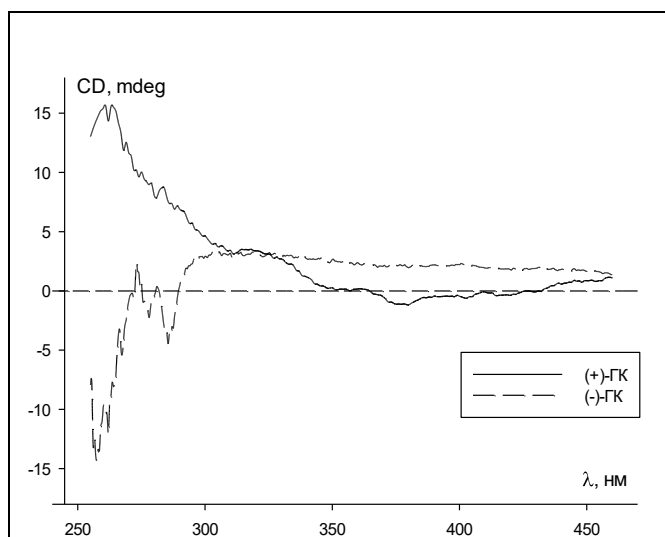


Рисунок 23 – Спектры CD кристаллов гиппуровой кислоты в таблетках КВг

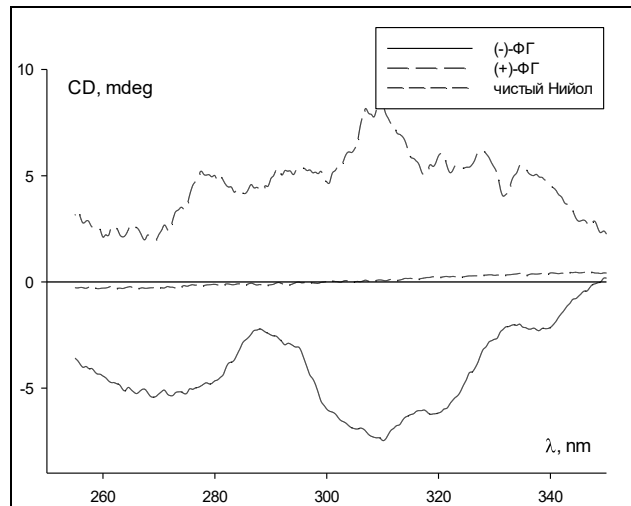


Рисунок 24 – Спектры CD кристаллов флороглуцина и чистого Нийола в таблетках KBr

Также были получены спектры CD кристаллов γ -глицина и SU-MB. Результаты представлены на Рисунках 25-26.

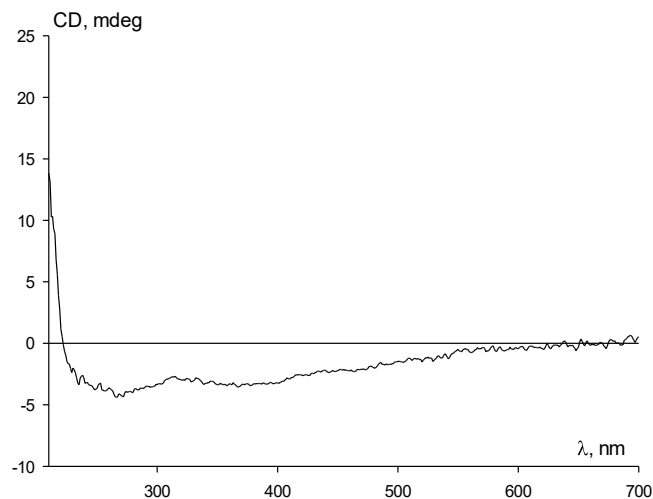


Рисунок 25 – Спектры CD кристаллов γ - глицина в таблетках KBr

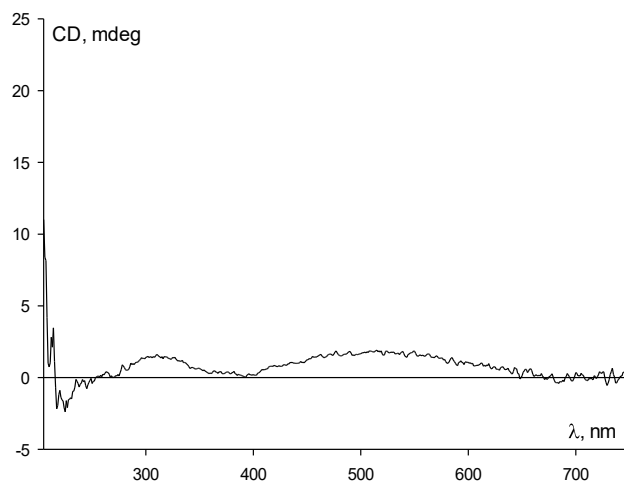


Рисунок 26. Спектры CD кристаллов SU-MB в таблетках KBr

3.2 Исследование влияния сродства к специфическим межмолекулярным взаимодействиям поверхности и типа хиральности кристалла на энантиоселективность

Ранее было установлено, что адсорбция ряда энантиомеров на полученных с помощью созревания Виедмы кристаллах цитозина [107, 108] и шестиводного сульфата никеля [1] значительно отличается только в определённом диапазоне заполнений поверхности, при которых концентрация адсорбированных молекул достаточно велика для обеспечения латеральных взаимодействий энантиомер-энантиомер на поверхности кристалла. Однако оба изученных кристалла должны показывать себя как адсорбенты с высокой полярностью. Поверхность ретгерсита имеет положительные и отрицательные заряды ионов Ni^{2+} и SO_4^{2-} , которые обеспечивают специфические межмолекулярные взаимодействия с адсорбируемыми молекулами. Также, молекулы воды на поверхности ретгерсита дают дополнительный вклад в адсорбционную активность за счёт способности к образованию водородных связей. Поверхность цитозина содержит функциональные группы, способные как к диполь-дипольным (ориентационным) взаимодействиям, так и к образованию водородных связей. Поэтому адсорбционная активность таких кристаллов по отношению к большинству молекул (даже имеющих только двойную связь и никаких функциональных групп, как лимонены и α -пинены) достаточно высока, чтобы обеспечить формирование слоя адсорбата на поверхности кристалла. Возникает вопрос, как хиральное распознавание проявляется в случае кристаллов с меньшим количеством полярных функциональных групп? Будет ли наблюдаться энантиоселективность в случае, если межмолекулярные взаимодействия энантиомер-кристалл слабы?

Для этого в работе в условиях созревания Виедмы получены кристаллы CsCuCl_3 , γ -глицина и гиппуровой кислоты, имеющие высокое сродство к специфическим межмолекулярным взаимодействиям за счёт положительных и отрицательных зарядов, флороглуцина со средним сродством к специфическим межмолекулярным взаимодействиям за счёт карбоксильной группы и водородных

связей, формируемых гидроксильными группами соответственно и бромотрифенилметана с низким сродством к специфическим межмолекулярным взаимодействиям за счёт π -электронной плотности бензольных колец и неподелённых электронных пар брома.

Кроме того, все изученные ранее кристаллы относились ко второму типу хиральных кристаллов: кристаллизуется в ахиральной пространственной группе, но подвергается только операции первого рода (повороты вокруг осей и поступательные перемещения, а также их комбинации).

Элемент асимметрии в этом случае находится внутри хирального кристалла и состоит из нескольких взаимно упорядоченных молекул, а оба энантиоморфа имеют одинаковую пространственную группу симметрии. Также, остаётся невыясненным универсальность/селективность эффекта распознавания энантиомеров супрамолекулярно хиральной поверхностью. В этой связи в работе произведена оценка способности хиральных кристаллов $CsCuCl_3$ и γ -глицина, энантиоморфы которых имеют различную пространственную группу симметрии, к распознаванию и разделению энантиомеров при адсорбции.

На полученных кристаллах исследовали адсорбцию энантиомеров ментола из растворов, а также паров энантиомеров лимонена α -пинена.

3.2.1 Анализ изотерм адсорбции энантиомеров ментола из растворов на кристаллах, нанесенных на пористые носители

Изотермы адсорбции обеспечивают точное выявление хирального распознавания и установление степени заполнения поверхности, необходимой для его проявления. На Рисунках 27-29 приведены изотермы адсорбции энантиомеров ментола на кристаллах гипсуровой кислоты, флороглуцина и бромотрифенилметана, соответственно. Из полученных данных можно отметить, что заметное отличие изотерм в широком диапазоне концентраций наблюдалось в случае кристаллов гипсуровой кислоты (Рисунок 27). На флороглуцине разница в

адсорбции ментолов была меньше (Рисунок 28), а изотермы энантиомеров на бромтрифенилметане совпадали (Рисунок 29).

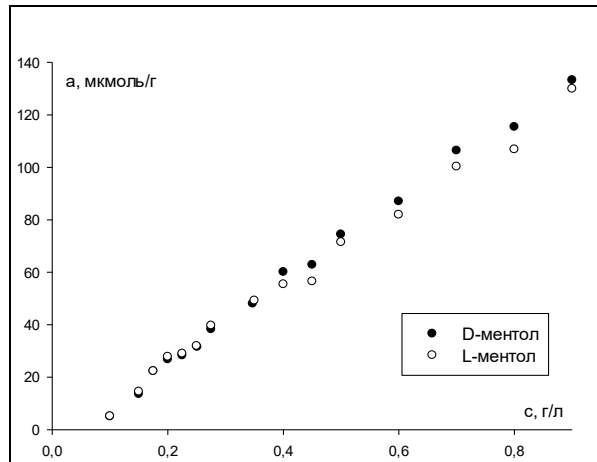


Рисунок 27 – Изотермы адсорбции энантиомеров ментола из раствора на кристаллах гипсуровой кислоты

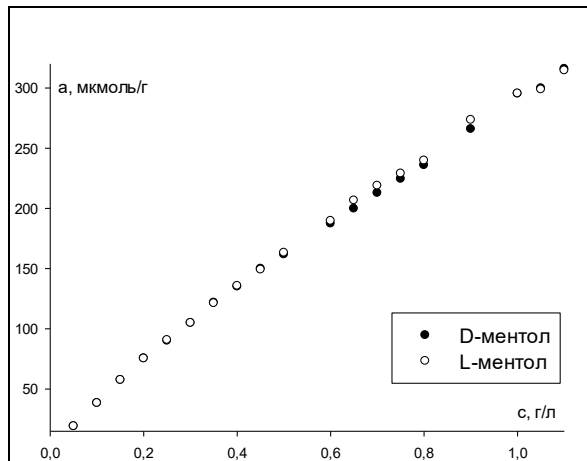


Рисунок 28 – Изотермы адсорбции энантиомеров ментола из раствора на кристаллах флороглюцина

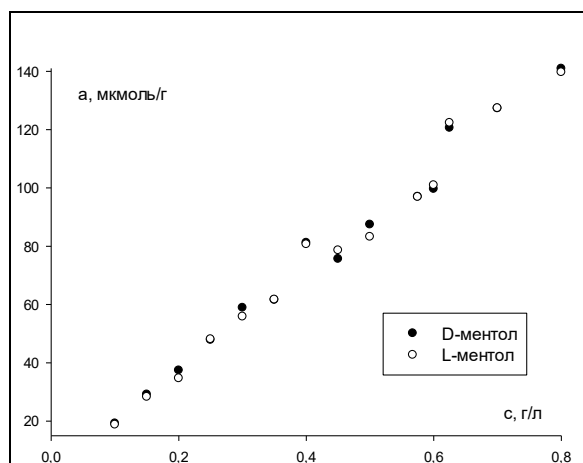


Рисунок 29 – Изотермы адсорбции энантиомеров ментола из раствора на кристаллах бромтрифенилметана

Кристаллы гиппуровой кислоты ($P2_12_12_1$), флороглуцина ($P2_12_12_1$), бромтрифенилметана (P_3) относятся ко второму типу хиральных кристаллов с элементом асимметрии, находящимся внутри кристалла и состоящим из нескольких взаимно упорядоченных молекул. При этом оба энантиоморфа имеют одинаковую пространственную группу симметрии. В этой связи была изучена адсорбция энантиомеров на двух хиральных кристаллах, энантиоморфы которых обладают различной хиральной пространственной группой симметрии – $CsCuCl_3$ и γ -глицине.

Различия в проявлении энантиоселективности более заметны в случае адсорбции ментолов из растворов на силикагели, модифицированном кристаллами $CsCuCl_3$ (Рисунок 30). Коэффициент энантиоселективности составил 1.45. На кристаллах γ -глицина различие в адсорбции энантиомеров ментола была меньше и составила 1.08 (Рисунок 31).

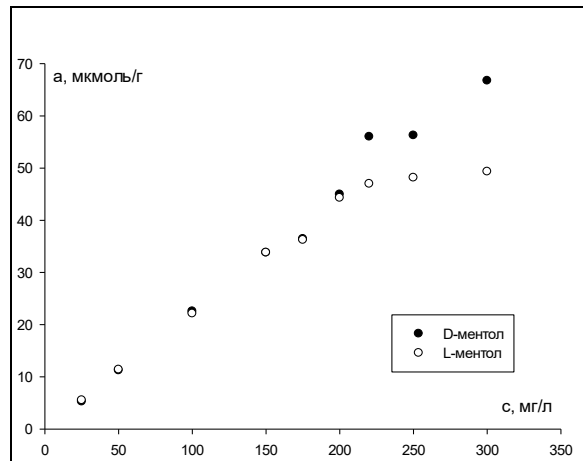


Рисунок 30 – Изотерма адсорбции ментолов на кристаллах $CsCuCl_3$

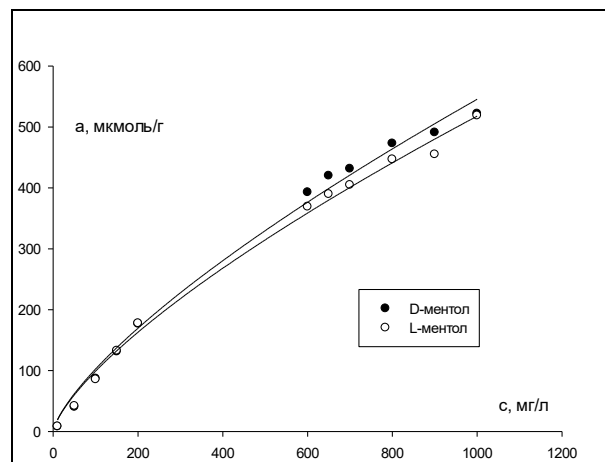


Рисунок 31 – Изотерма адсорбции ментолов на кристаллах γ -глицина

С целью определения различий данных по адсорбции энантиомеров ментола за пределами погрешности, или их совпадения, применялся t-критерий Стьюдента. Этот статистический метод состоял из проверки гипотезы о совпадении двух наборов данных путем вычисления р-значений и сравнения последнего значения с заранее выбранными уровнями значимости α [101]. Если р-значение было меньше установленного уровня значимости, два набора данных отличаются друг от друга.

Применительно к данным по адсорбции энантиомеров, если р-значение меньше уровня значимости α , то адсорбция ментолов различается за пределами погрешности. Использование t-критерия вызвано высокой прецизионностью, измерения концентрации ментола в растворе методом газовой хроматографии. Это позволяет обнаружить даже едва видимые различия в адсорбции энантиомеров, незаметные человеческому глазу при наблюдении графика изотермы адсорбции.

Результаты обработки экспериментальных точек t-критерием приведены в Таблицах 4-8. В случае адсорбции ментола на модифицированном гиппуровой кислотой образце, значения адсорбции отличаются, начиная с концентрации 0.25 г/л (Таблица 4).

Таблица 4 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции ментола на кристаллах гиппуровой кислоты ($\alpha = 0.05$)

с, г/л	р-значения	с, г/л	р-значения	с, г/л	р-значения
0.90	$1 \cdot 10^{-4}$	0.45	$2.2 \cdot 10^{-7}$	0.23	0.027
0.80	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.40	$1.4 \cdot 10^{-6}$	0.20	0.011
0.70	$1.3 \cdot 10^{-4}$	0.35	$6.4 \cdot 10^{-3}$	0.17	0.097
0.60	$1.2 \cdot 10^{-7}$	0.27	$1.6 \cdot 10^{-3}$	0.15	0.011
0.50	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0.25	$1.9 \cdot 10^{-6}$	0.10	0.058

Для флороглуцина статистически значимая разница в адсорбции наблюдается только в диапазоне от 0.50 до 0.9 г/л (Таблица 5). Сокращение диапазона энантиоселективности сопровождается и уменьшением различий в адсорбции энантиомеров ментола.

Таблица 5 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции ментола на кристаллах флороглуцина ($\alpha = 0.05$)

с, г/л	р-значения	с, г/л	р-значения	с, г/л	р-значения
1.10	0.019	0.70	$3.7 \cdot 10^{-7}$	0.35	0.047
1.05	0.021	0.65	$5.3 \cdot 10^{-6}$	0.30	0.62
1.00	0.066	0.60	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.25	0.017
0.90	$5.9 \cdot 10^{-5}$	0.50	$4.9 \cdot 10^{-4}$	0.20	0.21
0.80	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.45	0.049	0.15	1
0.75	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.40	0.031	0.10	1

В случае образца, модифицированного бромотрифенилметаном, согласно t-критерию, величина адсорбции энантиомеров ментола одинакова при всех изученных концентрациях (Таблица 6). Следовательно, пористый полимер с бромотрифенилметаном не обладают свойствами энантиоселективности.

Таблица 6 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции ментола на кристаллах бромтрифенилметана ($\alpha = 0.05$)

с, г/л	р-значения	с, г/л	р-значения	с, г/л	р-значения
1.00	0.06	0.60	0.64	0.30	0.08
0.90	0.01	0.50	0.10	0.25	0.74
0.80	0.80	0.45	0.18	0.20	0.09
0.70	0.48	0.40	0.59	0.15	0.11
0.63	0.13	0.35	0.98	0.10	0.19

На кристаллах CsCuCl_3 различие наблюдается во всем диапазоне, кроме концентраций 150 и 175 мг/л.

Таблица 7 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции ментола на кристаллах CsCuCl_3 ($\alpha = 0.05$)

с, мг/л	р-значения	с, мг/л	р-значения	с, мг/л	р-значения
300	0.018	225	$3 \cdot 10^{-6}$	100	$2 \cdot 10^{-5}$
250	$2 \cdot 10^{-11}$	200	$5 \cdot 10^{-6}$	50	$5 \cdot 10^{-5}$
243.75	$3 \cdot 10^{-6}$	175	0.113	25	$3 \cdot 10^{-8}$
243.75	$3 \cdot 10^{-6}$	150	0.818		

В случае кристаллов γ -глицина, различие наблюдается только в области высоких концентраций (выше 600 мг/л) (Таблица 8).

Таблица 8 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции ментола на кристаллах γ -глицина ($\alpha = 0.05$)

с, мг/л	р-значения	с, мг/л	р-значения
1000	0.0004	600	0.05
900	0.001	200	0.11
800	0.002	150	0.09
700	0.02	100	0.26
650	0.01	150	0.15

В целом, энантиоселективность пористых полимеров, модифицированных бромтрифенилметаном и флороглюцином, ниже, чем у ранее изученных образцов, шестиводного сульфата никеля (ретгерсита) [1] и цитозина [107]. А коэффициенты

энантиоселективности при адсорбции ментолов на CsCuCl_3 ($\alpha=1.35$) оказались наиболее высокими среди всех изученных энантиоморфных кристаллов.

Изотермы адсорбции энантиомеров ментола также различаются по своей форме. Если в случае гиппуровой кислоты наблюдается область монослоя (при $c=0.4$ г/л, большей, чем для цитозина и шестиводного сульфата никеля), то для флороглуцина изотерма близка к I типу по БЭТ. На кристаллах CsCuCl_3 (Рисунок 30) также наблюдается различие в изотермах адсорбции. Изотерма адсорбции L-ментола относится к I типу по БЭТ, а для D-ментола преимущественно линейна. Изотермы адсорбции на кристаллах γ -глицина относятся ко I типу по классификации БЭТ.

Заметно, что на всех изученных кристаллах различие в адсорбции энантиомеров наблюдается только в области высоких концентраций ментола. Это коррелирует с ранее предложенным механизмом хирального распознавания на супрамолекулярно хиральной поверхности, согласно которому распознаваемым объектом является слой адсорбированного вещества. Без его формирования энантиоселективность при адсорбции невозможна. Различие формы изотерм связано с тем, что один из энантиомеров формирует группу молекул, стабилизированных латеральными взаимодействиями на поверхности, в то время как для второго энантиомера это затруднительно, что приводит к высокой энантиоселективности.

Изотермы адсорбции были успешно аппроксимированы уравнениями Ленгмюра-Фрейндлиха и Тофа. Результаты представлены в Таблицах 9-10.

Результаты аппроксимации показывают, что все кристаллы характеризуются как умеренно неоднородные, наибольшее сродство к поверхности показывают кристаллы наименьшее сродство к поверхности у кристаллов флороглуцина и бромтрифенилметана. Наибольшую емкость имеют кристаллы флороглуцина, наименьшую – CsCuCl_3 . Обе изотермы описывают кривые с высокой корреляцией.

Таблица 9 – Результаты аппроксимации изотерм адсорбции ментолов уравнением Ленгмюра-Фрейндлиха

кристалл		q_m (мг/г)	K_{LF} (л/г)	M	R^2
ГК	D	24.3±0.81	0.00752±0.00058	0.745±0.021	0.9992
	L	22.8±0.77	0.00738±0.00056	0.758±0.020	0.9990
ФГ	D	50.5±0.82	0.00678±0.00052	0.772±0.018	0.9994
	L	51.2±0.84	0.00671±0.00051	0.781±0.017	0.9993
БТФМ	D	23.5±0.72	0.00624±0.00048	0.768±0.020	0.9993
	L	23.1±0.70	0.00618±0.00047	0.775±0.019	0.9991
CsCuCl ₃	D	11.2±0.42	0.0254±0.0018	0.772±0.025	0.9993
	L	8.15±0.31	0.0258±0.0019	0.785±0.024	0.9989

Таблица 10 – Результаты аппроксимации изотерм адсорбции ментолов уравнением Тофа

кристалл		q_m (мг/г)	K_T (л/г)	N	R^2
ГК	D	21.42±0.32	0.0218±0.0011	1.025±0.021	0.9988
	L	20.85±0.35	0.0231±0.0012	1.019±0.023	0.9986
ФГ	D	50.21±0.32	0.00982±0.00015	1.018±0.012	0.9994
	L	49.87±0.35	0.01012±0.00016	1.015±0.013	0.9993
БТФМ	D	22.78±0.28	0.01365±0.00022	1.022±0.015	0.9992
	L	22.35±0.30	0.01410±0.00023	1.018±0.016	0.9990
CsCuCl ₃	D	11.2±0.42	0.0254±0.0018	1.08±0.04	0.9993
	L	8.15±0.31	0.0258±0.0019	1.12±0.04	0.9989

3.2.2 Оценка полярности образцов с помощью метода линейного разложения параметров удерживания

С целью изучения зависимости энантиоселективности от средства к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, методом обращенной газовой хроматографии была определена полярность поверхности кристаллов гипсуровой кислоты и флороглуцина, γ -глицина и CsCuCl₃, а также энергии различных межмолекулярных взаимодействий. Вклады (%) межмолекулярных взаимодействий в значение $-\Delta F$ указаны в Таблицах 11-12.

Полярность поверхности для кристаллов CsCuCl₃ составила 43.3, гипсуровой кислоты – 39.2, γ -глицина – 34.5, а для флороглуцина – 29.5.

В Таблице 13 представлены значения полярностей и энантиоселективность по отношению к энантиомером ментола на изученных кристаллах.

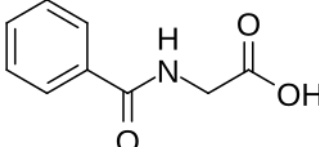
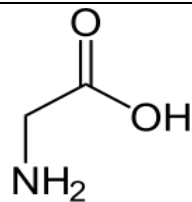
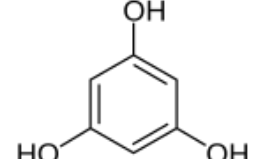
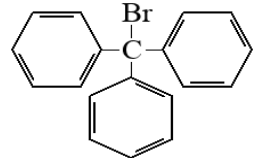
Таблица 11 – Вклады (%)–межмолекулярных взаимодействий в значение ΔF по расчетам ЛРПУ на кристаллах гипсуровой кислоты и флороглуцина

Адсорбат	гипсуровая кислота				флороглуцин			
	$-\Delta F$ дисп	$-\Delta F$ инд	$-\Delta F$ эд	$-\Delta F$ эа	$-\Delta F$ дисп	$-\Delta F$ инд	$-\Delta F$ эд	$-\Delta F$ эа
гексан	84.0	16.0	0.0	0.0	88.6	11.4	0.0	0.0
гептан	84.0	16.0	0.0	0.0	88.6	11.4	0.0	0.0
октан	84.0	16.0	0.0	0.0	88.6	11.4	0.0	0.0
этанол	35.2	44.1	20.7	0.0	48.9	41.6	9.5	0.0
н-пропанол	42.2	39.7	18.1	0.0	56.2	35.9	7.9	0.0
изо-пропанол	41.3	41.4	17.3	0.0	55.1	37.4	7.6	0.0
н-бутанол	47.1	36.8	16.0	0.0	61.0	32.2	6.8	0.0
изо-бутанол	47.1	37.1	15.8	0.0	60.9	32.4	6.7	0.0
бензол	80.0	15.2	0.0	4.8	86.2	11.0	0.0	2.8
толуол	76.4	19.2	0.0	4.4	83.3	14.1	0.0	2.6
этилацетат	47.5	42.1	0.0	10.4	58.2	34.9	0.0	6.9

Таблица 12 – Вклады (%) межмолекулярных взаимодействий в значение $-\Delta F$ по расчетам ЛРПУ на кристаллах γ -глицина и CsCuCl_3

адсорбат	γ -глицин				CsCuCl_3			
	$-\Delta F$ дисп	$-\Delta F$ инд	$-\Delta F$ эд	$-\Delta F$ Эа				
гексан	85.8	14.2	0.0	0.0	80.7	19.3	0.0	0.0
гептан	85.8	14.2	0.0	0.0	80.7	19.3	0.0	0.0
октан	85.8	14.2	0.0	0.0	80.6	19.4	0.0	0.0
этанол	41.8	45.6	12.6	0.0	30.9	48.7	20.5	0.0
н-пропанол	49.1	40.2	10.7	0.0	37.5	44.4	18.1	0.0
изо-пропанол	47.9	41.8	10.3	0.0	36.6	46.1	17.3	0.0
н-бутанол	54.0	36.6	9.3	0.0	42.2	41.6	16.2	0.0
изо-бутанол	53.9	36.9	9.2	0.0	42.2	41.9	15.9	0.0
бензол	83.5	13.8	0.0	2.7	76.8	18.4	0.0	4.9
толуол	80.0	17.4	0.0	2.5	72.6	23.0	0.0	4.4
этилацетат	52.9	40.7	0.0	6.4	42.6	47.6	0.0	9.9

Таблица 13 – Значения полярности и энантиоселективности по отношению к энантиомерам ментола на изучаемых кристаллах

Кристалл	Структурная формула	полярность	A
CsCuCl ₃	CsCuCl ₃	43.3	1.35
гипсуровая кислота		39.2	1.08
γ-глицин		34.5	1.1
флороглюцин		29.4	1.03
бромтрифенилметан		-	1

Как видно из Таблицы 13, прямой зависимости между полярностью и энантиоселективностью не наблюдается. Наилучшую энантиоселективность по отношению к энантиомерам ментола показали кристаллы CsCuCl₃, имеющие наибольшую полярность.

Вещества, имеющие наименьшее сродство к межмолекулярным взаимодействиям, не показали способность распознавать энантиомеры ментола. Следовательно, не все энантиоморфные кристаллы способны к хиральному распознаванию.

Таким образом, можно заключить, что наилучшую энантиоселективность показывают кристаллы, обладающие большей полярностью, однако прямой зависимости между сродством к межмолекулярным взаимодействиям и энантиоселективностью нет.

3.2.3 Изотермы адсорбции паров энантиомеров лимонена и α -пинена

В настоящем разделе приведены результаты исследования изотерм адсорбции энантиомеров лимонена на кристаллах CsCuCl_3 , γ -глицина, гиппуровой кислоты и флороглуцина. На кристаллах бромотрифенилметана расчёт изотерм оказался невозможен по причине крайне низкой величины адсорбции.

В случае лимоненов на гиппуровой кислоте изотермы были получены в диапазоне температур 50-100 °С с шагом 10 °, на γ -глицине при температурах 90-160 °С, для флороглуцина диапазон температур составлял 70-120 °С, а для CsCuCl_3 – 80-150 °С.

Наилучшее хиральное распознавание на кристаллах гиппуровой кислоты было достигнуто при 60 °С (Рисунок 32), коэффициент энантиоселективности, рассчитанный как отношение большей величины адсорбции к меньшей составил $\alpha=1.28$.

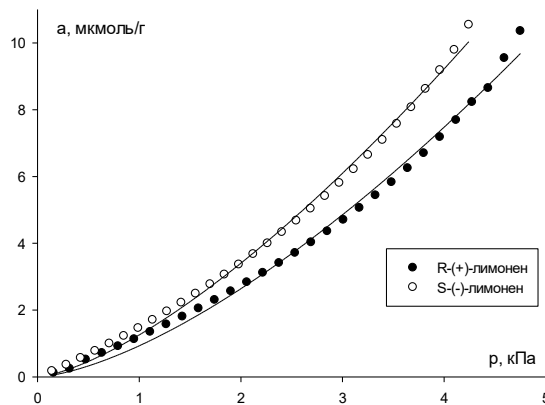


Рисунок 32 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 60 °С на кристаллах гиппуровой кислоты

Значимость различия изотерм адсорбции была подтверждена с помощью t -критерия (Таблица 14). Как видно из таблицы, значимое различие в изотермах адсорбции наблюдается с давления 1.89 кПа.

Таблица 14 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимонена на кристаллах гиппуровой кислоты при 60 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения
0.38	0.815	3.40	0.003	6.42	$7.51 \cdot 10^{-4}$	9.07	$7.29 \cdot 10^{-4}$
0.76	0.303	3.78	0.002	6.80	$8.19 \cdot 10^{-4}$	9.45	$4.50 \cdot 10^{-4}$
1.13	0.039	4.16	0.004	7.18	$1.55 \cdot 10^{-3}$	9.83	$6.76 \cdot 10^{-4}$
1.51	0.355	4.54	0.003	7.56	$6.68 \cdot 10^{-4}$	10.20	$6.14 \cdot 10^{-4}$
1.89	0.007	4.91	$1.34 \cdot 10^{-3}$	7.94	$2.80 \cdot 10^{-4}$	10.58	$7.38 \cdot 10^{-4}$
2.27	0.003	5.29	$1.33 \cdot 10^{-3}$	8.31	$7.82 \cdot 10^{-4}$	10.96	$7.17 \cdot 10^{-4}$
2.65	0.012	5.67	$1.24 \cdot 10^{-3}$	8.69	$3.15 \cdot 10^{-4}$	11.34	$7.48 \cdot 10^{-4}$
3.02	0.006	6.05	$4.67 \cdot 10^{-4}$				

На Рисунке 33 представлена изотерма адсорбции лимоненов на кристаллах флороглюцина при 70 °С. Коэффициент энантиоселективности достигал $\alpha=1.1$.

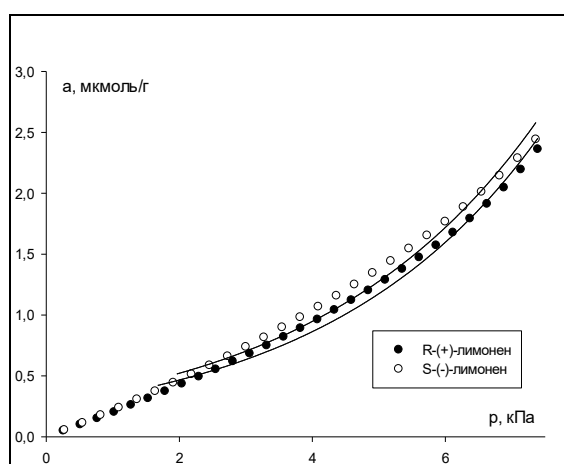


Рисунок 33 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 70 °С на кристаллах флороглюцина

В случае γ -глицина наилучшая энантиоселективность была получена при 150 °С и достигала $\alpha=1.1$ (Рисунок 34).

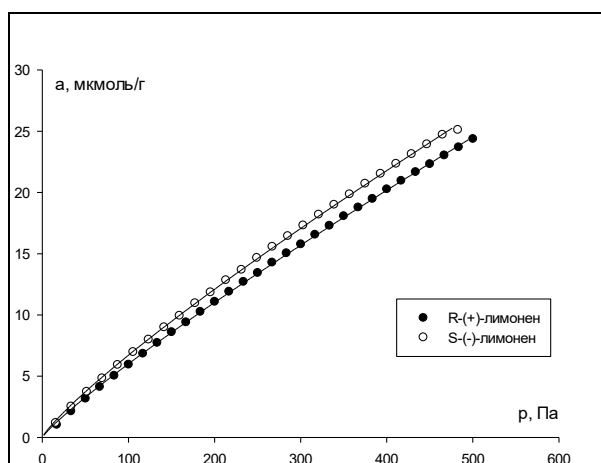


Рисунок 34 – Изотермы адсорбции паров лимоненов на кристаллах γ -глицина при 150 °С

Статистический анализ показал значимое различие величин адсорбции при давлении 1.37 кПа (Таблица 15). При всех больших давлениях значимое различие сохранялось. Следовательно, при температуре 150 °С адсорбции энантиомеров лимонена различна при большинстве заполнений.

Таблица 15 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов на кристаллах γ -глицина 150 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения
1.03	0.4259	2.39	0.0032	3.41	0.0039
1.19	0.0589	2.56	0.0072	3.59	0.0039
1.37	0.014	2.73	0.0224	3.76	0.0044
1.54	0.0177	2.90	0.0345	3.93	0.0002
1.71	0.0301	3.07	0.0009	4.10	0.0002
2.22	0.0012	3.24	0.0012	4.27	0.0002

Отсутствие отличий на начальном участке изотермы (в области Генри) связано с отсутствием латеральных взаимодействий между молекулами адсорбированного вещества. Такое же явление было обнаружено на всех ранее изученных кристаллах, и подробно объяснено в [1].

В случае адсорбции лимоненов на кристаллах CsCuCl_3 наблюдается иная закономерность. Ни при одной из изученных температур значимые различия изотермах адсорбции не были обнаружены. На Рисунке 35 представлена изотерма

адсорбции при 150 °С. Отсутствие различий подтверждалось с помощью статистического метода (Таблица 16).

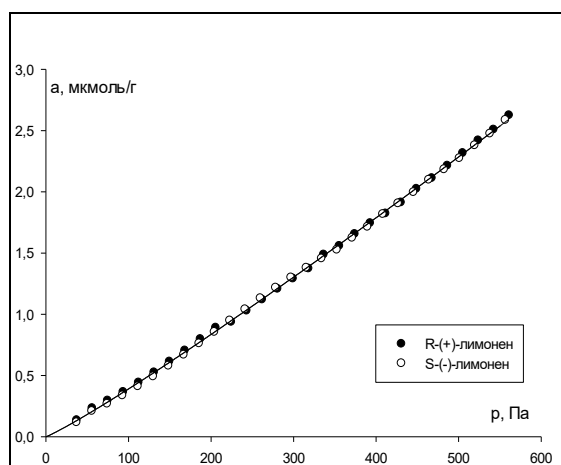


Рисунок 35 – Изотермы адсорбции паров лимонена на кристаллах CsCuCl_3 при 150 °С.

Таблица 16 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов на кристаллах CsCuCl_3 150 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
38.08	0.0407	412.23	0.3721	754.98	0.5766
76.17	0.0341	450.31	0.3482	793.06	0.8155
114.25	0.3084	488.40	0.3184	831.15	0.8369
152.33	0.1029	526.48	0.4599	869.28	0.8130
190.42	0.2172	564.56	0.4291	907.31	0.6697
228.50	0.1441	564.56	0.4291	945.40	0.7015
266.58	0.3857	602.65	0.5328	983.48	0.7492
304.67	0.3409	640.59	0.8279	1021.56	0.7617
336.06	0.2073	678.82	0.6384	1059.65	0.8180
374.15	0.2846	716.90	0.6623	1097.73	0.8597

Изотермы адсорбции на кристаллах гипсуровой кислоты (Рисунок 36-40), флороглуцина (Рисунок 41-45), CsCuCl_3 (Рисунок 46-49) относятся к III типу по БЭТ. В Таблицах 17-25 представлены Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимонена. Нелинейный участок изотерм адсорбции энантиомеров лимонена хорошо аппроксимируется уравнением Фрейндлиха (Таблицы 26-28).

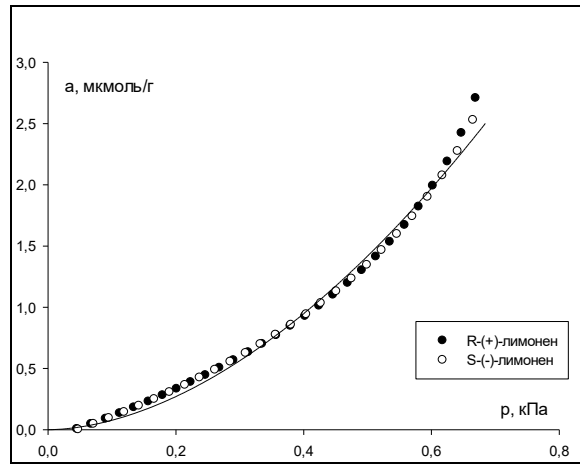


Рисунок 36 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 50 °С на кристаллах гипсуровой кислоты

Таблица 17 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимонена на кристаллах гипсуровой кислоты при 50 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения
0.14	0.048	1.29	0.392	2.44	0.553	3.59	0.898
0.29	0.169	1.44	0.404	2.59	0.760	3.74	0.882
0.43	0.113	1.58	0.534	2.73	0.779	3.88	0.918
0.57	0.320	1.72	0.453	2.87	0.350	4.02	0.857
0.72	0.187	1.87	0.512	3.02	0.799	4.17	0.943
0.86	0.119	2.01	0.669	3.16	0.908	4.31	0.916
1.01	0.242	2.16	0.544	3.30	0.818		
1.15	0.128	2.30	0.618	3.45	0.888		

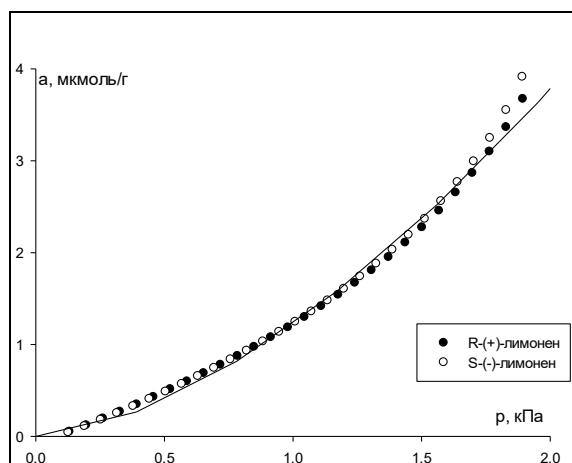


Рисунок 37 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 70 °С на кристаллах гипсуровой кислоты

Таблица 18 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимонена на кристаллах гипсуровой кислоты при 70 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения
0.24	0.595	2.13	0.644	4.01	0.856	5.90	0.594
0.47	0.318	2.36	0.747	4.25	0.872	6.14	0.624
0.71	0.608	2.60	0.758	4.49	0.617	6.38	0.639
0.94	0.239	2.83	0.875	4.72	0.622	6.61	0.601
1.18	0.483	3.07	0.699	4.96	0.797	6.85	0.595
1.42	0.619	3.31	0.442	5.19	0.707	7.08	0.646
1.65	0.438	3.54	0.442	5.43	0.652		
1.89	0.562	3.78	0.817	5.67	0.625		

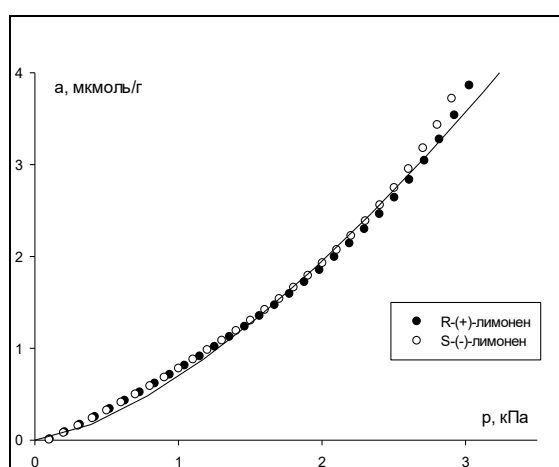


Рисунок 38 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 80 °С на кристаллах гипсуровой кислоты

Таблица 19 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимонена на кристаллах гипсуровой кислоты при 80 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения
0.62	0.032	5.56	0.192	10.51	0.803	15.46	0.753
1.23	0.052	6.18	0.281	11.13	0.878	16.08	0.765
1.85	0.186	6.80	0.569	11.75	0.889	16.69	0.719
2.47	0.146	7.42	0.985	12.37	0.833	17.31	0.714
3.09	0.763	8.04	0.903	12.98	0.869	17.93	0.705
3.71	0.705	8.65	0.854	13.60	0.863	18.55	0.715
4.33	0.383	9.27	0.614	14.22	0.756		
4.94	0.598	9.89	0.751	14.84	0.770		

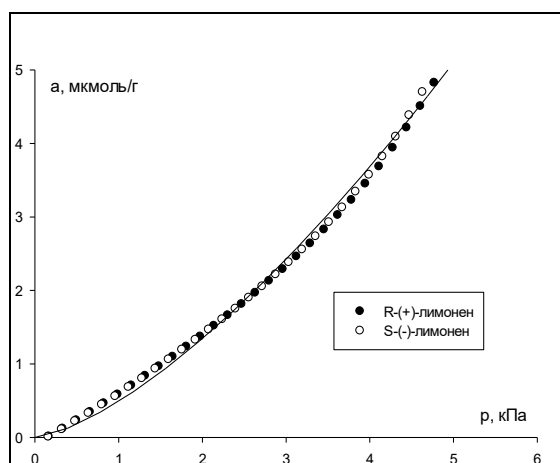


Рисунок 39 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 90 °С на кристаллах гипсуровой кислоты

Таблица 20 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимонена на кристаллах гипсуровой кислоты при 90 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения
0.86	0.058	7.78	0.628	14.69	0.851	21.60	0.145
1.73	0.188	8.64	0.959	15.55	0.378	22.47	0.084
2.59	0.231	9.50	0.629	16.42	0.215	23.33	0.121
3.46	0.563	10.37	0.763	17.28	0.600	24.19	0.102
4.32	0.242	11.23	0.899	18.15	0.490	25.06	0.119
5.18	0.970	12.10	0.773	19.01	0.249	25.92	0.103
6.05	0.348	12.96	0.780	19.87	0.074		
6.91	0.682	13.83	0.857	20.74	0.195		

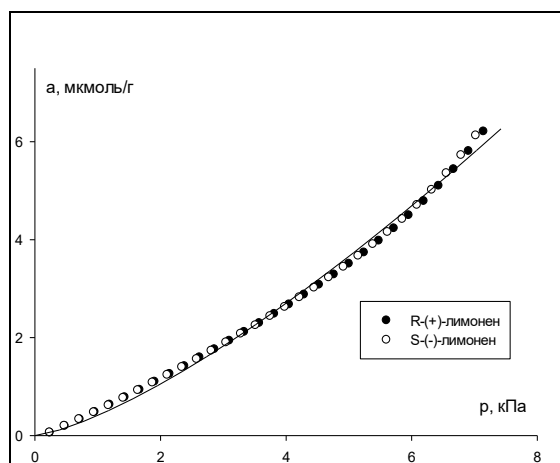


Рисунок 40 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 100 °С на кристаллах гипсуровой кислоты

Таблица 21 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимонена на кристаллах гипсуровой кислоты при 100 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения
1.26	0.214	11.33	0.456	21.40	0.956	31.47	0.094
2.52	0.382	12.59	0.361	22.66	0.496	32.73	0.160
3.78	0.310	13.85	0.516	23.92	0.022	33.98	0.103
5.03	0.213	15.10	0.717	25.17	0.285	35.24	0.125
6.29	0.634	16.36	0.229	26.43	0.343	36.50	0.112
7.55	0.910	17.62	0.417	27.69	0.322	37.76	0.156
8.81	0.940	18.88	0.086	28.95	0.207		
10.07	0.939	20.14	0.945	30.21	0.204		

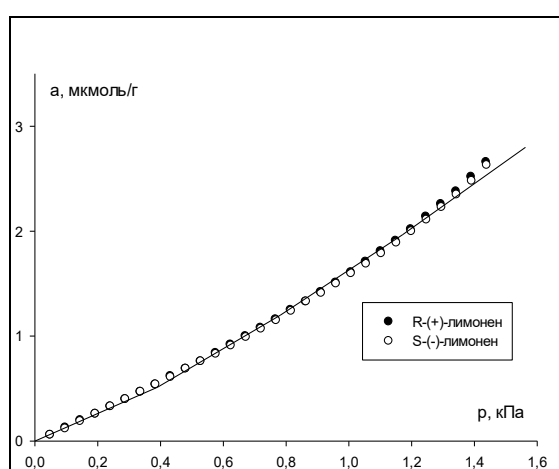


Рисунок 41 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 80 °С на кристаллах флороглуцина

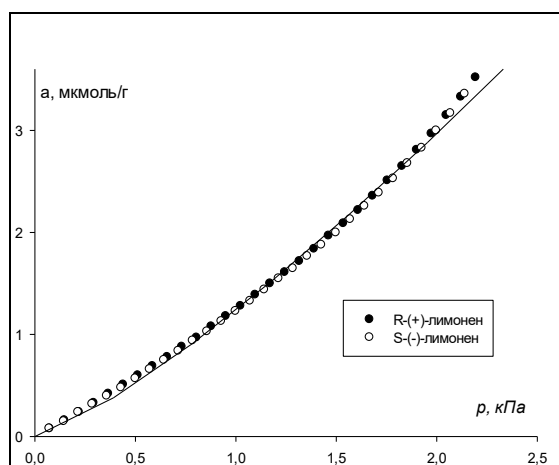


Рисунок 42 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 90 °С на кристаллах флороглуцина

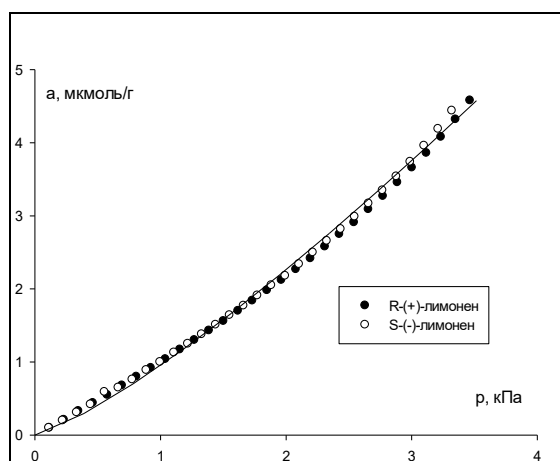


Рисунок 43 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 100 °С на кристаллах флороглуцина

Таблица 22 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимонена на кристаллах флороглуцина при 100 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения
0.11	0.055	0.99	0.061	1.88	0.072	2.76	0.060
0.22	0.230	1.10	0.069	1.99	0.062	2.97	0.051
0.33	0.013	1.21	0.075	2.10	0.066	2.98	0.053
0.44	0.092	1.32	0.050	2.21	0.068	3.10	0.049
0.55	0.596	1.43	0.054	2.32	0.071	3.22	0.047
0.66	0.017	1.55	0.066	2.43	0.072	3.32	0.031
0.77	0.026	1.66	0.089	2.54	0.063		
0.88	0.206	1.77	0.096	2.65	0.057		

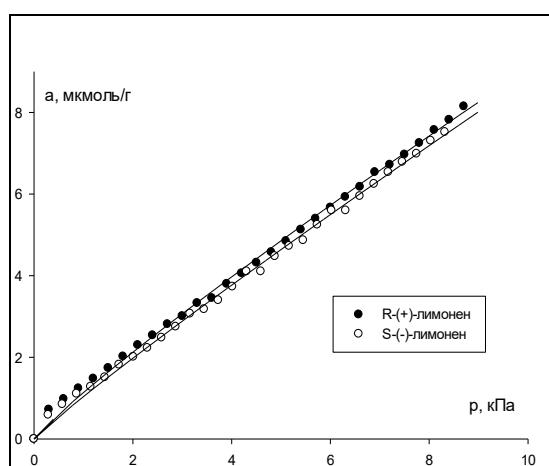


Рисунок 44 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 110 °С на кристаллах флороглуцина

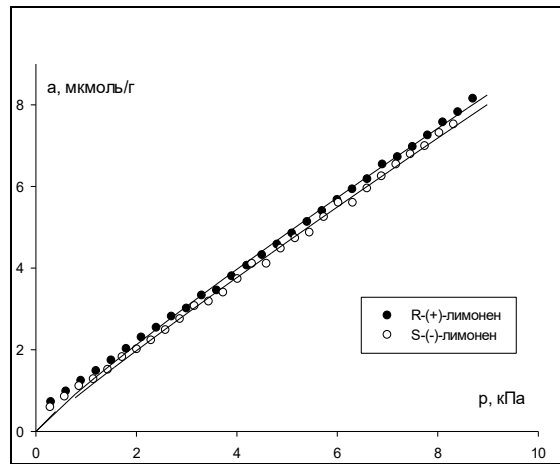


Рисунок 45 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 120 °С на кристаллах флороглюцина

Таблица 23 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимонена на кристаллах флороглюцина при 120 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения
0.28	0.268	2.58	0.085	4.87	0.117	7.17	0.199
0.57	0.251	2.87	0.133	5.16	0.238	7.74	0.174
0.86	0.331	3.15	0.142	5.45	0.063	8.03	0.086
1.14	0.164	3.44	0.357	5.73	0.117	8.10	0.129
1.43	0.139	3.72	0.073	6.02	0.280	8.32	0.083
1.72	0.154	4.02	0.124	6.31	0.060	8.60	0.086
2.00	0.103	4.30	0.424	6.60	0.063		
2.29	0.094	4.59	0.066	6.88	0.108		

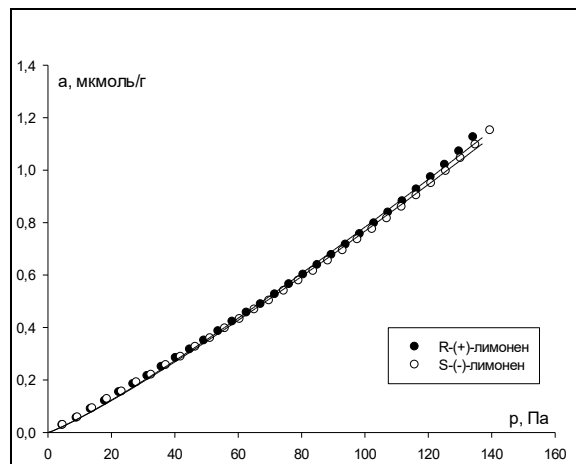


Рисунок 46 – Изотермы адсорбции паров лимоненов при 80 °С на кристаллах CsCuCl₃

Таблица 24 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов на кристаллах CsCuCl_3 80 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
4.50	0.7985	41.05	0.5322	102.57	0.1012
9.12	0.2500	45.60	0.1047	107.13	0.1104
13.70	0.4207	50.17	0.2872	111.69	0.1280
18.27	0.0244	59.28	0.1205	116.25	0.1090
22.82	0.4887	70.64	0.0305	120.81	0.1425
27.37	0.1419	75.20	0.0225	125.37	0.1329
31.92	0.3215	84.33	0.0664	129.93	0.1262
36.48	0.2518	93.44	0.0998	134.49	0.1102

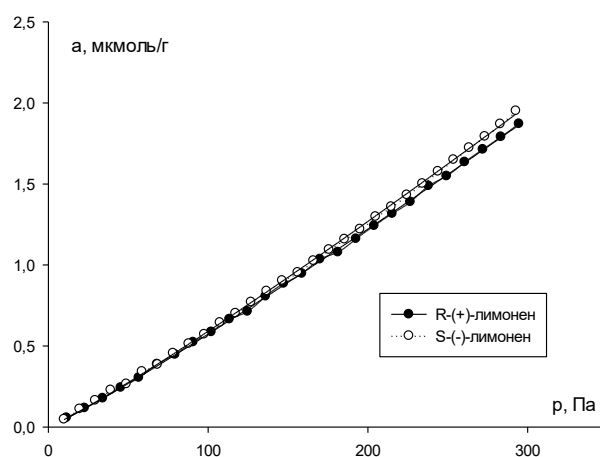


Рисунок 47 – Изотермы адсорбции паров лимоненов при 100 °С на кристаллах CsCuCl_3

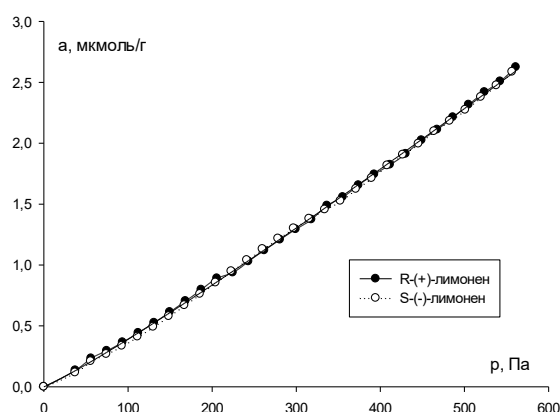


Рисунок 48 – Изотермы адсорбции паров лимоненов при 120 °С на кристаллах CsCuCl_3

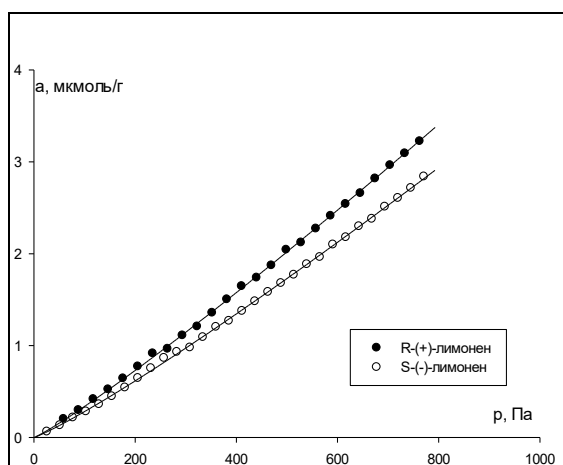


Рисунок 49 – Изотермы адсорбции паров лимоненов при 130 °С на кристаллах CsCuCl_3

Таблица 25 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов на кристаллах CsCuCl_3 130 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
29.52	0.1127	328.35	0.4012	566.7	0.1856
55.03	0.0303	355.86	0.3210	611.32	0.2733
82.54	0.0959	383.38	0.2389	638.84	0.3001
110.06	0.0632	410.89	0.2105	666.35	0.2345
177.93	0.2600	460.91	0.2875	693.87	0.2536
205.46	0.2115	488.42	0.2084	721.38	0.2205
232.96	0.1656	515.94	0.2401	748.90	0.2108
305.63	0.2072	543.45	0.1920	776.41	0.2114

Таблица 26 – Параметры аппроксимации изотерм адсорбций уравнением Фрейндлиха для энантиомеров лимонена на кристаллах гипсуровой кислоты (K_F и n – константы)

Т колонки, °С	$K_F \cdot 10^p$		N	
	R-(+)	S-(-)	R-(+)	S-(-)
50	5.3±0.2	5.0±0.01	1.90±0.06	1.81±0.04
60	1.26±0.04	0.93±0.04	1.44±0.03	1.50±0.03
70	1.22±0.02	1.23±0.03	1.63±0.04	1.71±0.04
80	0.69±0.02	0.69±0.02	1.55±0.04	1.49±0.03
90	0.49±0.02	0.51±0.02	1.45±0.03	1.41±0.02
100	0.41±0.02	0.41±0.02	1.36±0.03	1.36±0.02

Таблица 27 – Параметры аппроксимации изотерм адсорбций уравнением Фрейндлиха для энантиомеров лимонена на кристаллах флороглуцина (K_F и n – константы)

Т колонки, °С	$K_F \cdot 10^3$		N	
	R-(+)	S(-)	R-(+)	S(-)
70	0.145±0.003	0.173±0.006	1.37±0.01	1.30±0.02
80	1.62±0.01	1.64±0.01	1.22±0.02	1.23±0.02
90	1.24±0.01	1.25±0.01	1.26±0.02	1.27±0.02
100	0.95±0.01	0.94±0.01	1.25±0.02	1.24±0.02
120	1.04±0.01	1.14±0.01	0.93±0.01	0.90±0.01

Таблица 28 – Параметры аппроксимации изотерм адсорбций уравнением Фрейндлиха для энантиомеров лимонена на кристаллах CsCuCl₃ (K_F и n – константы)

Т колонки, °С	$K_F \cdot 10^3$		N	
	R-(+)	S(-)	R-(+)	S(-)
80	3.9±0.2	4.0±0.2	0.87±0.1	0.87±0.1
100	3.6±0.1	3.7±0.1	0.91±0.1	0.91±0.1
120	2.5±0.1	2.3±0.1	0.91±0.1	0.90±0.1
130	2.0±0.1	1.6±0.1	0.90±0.1	0.89±0.1

При этом при большинстве температур, различие параметров уравнения Фрейндлиха изотерм адсорбции лимоненов за пределами погрешности не наблюдаются.

В случае γ -глицина в диапазоне температур 90-120 (Рисунок 50-53) °С способность к хиральному распознаванию не наблюдалась. В Таблицах 29-32 представлены R-значения для пар точек изотерм адсорбции энантиомеров лимонена на γ -глицине в интервале температур 90-120 °С. Форма изотерм адсорбции в данном диапазоне температур соответствовала III типу по классификации БЭТ. Следовательно, в «ахиральной области» взаимодействия между энантиомерами лимонена были сильнее, чем взаимодействия лимонен-

глицин. В этой области изотермы были аппроксимированы уравнением Фрейндлиха (Таблица 33).

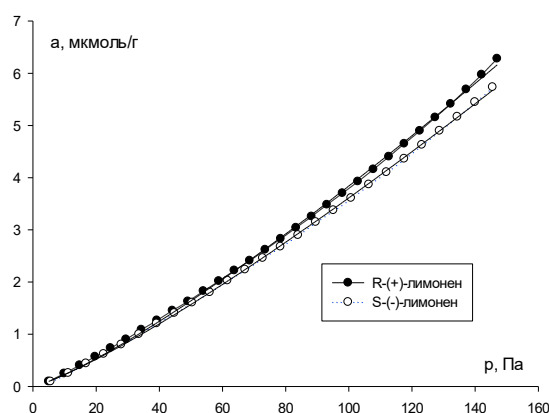


Рисунок 50 – Изотермы адсорбции паров лимоненов при 90 °С на кристаллах γ -глицина

Таблица 29 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов на кристаллах γ -глицина 90 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
0.7	0.2501	10.8	0.3659	16.6	0.0756
1.4	0.0199	11.5	0.4172	17.4	0.3346
7.3	0.1103	12.3	0.2163	18.1	0.4641
8.0	0.2362	13.0	0.1752	18.8	0.5849
8.8	0.8444	13.9	0.1013	19.5	0.6044
9.5	0.8052	14.5	0.0839	20.3	0.7399
10.1	0.5798	15.4	0.0820	21.0	0.7459
0.7	0.2501	10.8	0.3659	16.6	0.0756

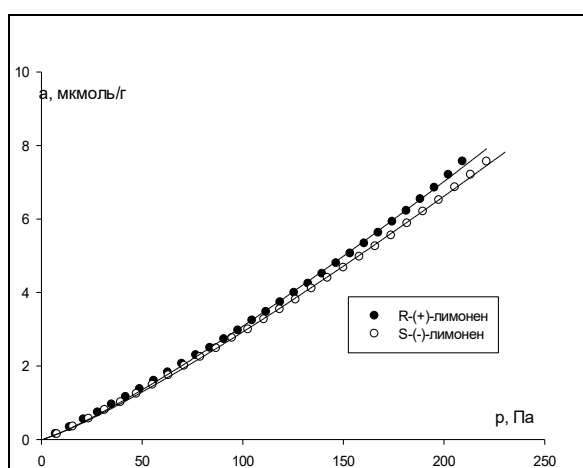


Рисунок 51 – Изотермы адсорбции паров лимоненов при 100 °С на кристаллах γ -глицина

Таблица 30 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов на кристаллах γ -глицина 100 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
1.0	0.7426	11.1	0.6732	20.2	0.4082
2.0	0.1882	12.1	0.9237	21.2	0.4850
3.0	0.2289	13.1	0.8214	22.2	0.5699
4.0	0.0847	14.1	0.6605	23.2	0.6278
5.0	0.0720	15.1	0.7472	24.3	0.7269
6.0	0.0579	16.2	0.4020	25.3	0.8540
9.1	0.1302	17.2	0.4983	29.3	0.2097
10.1	0.2603	19.2	0.2938	30.3	0.2288

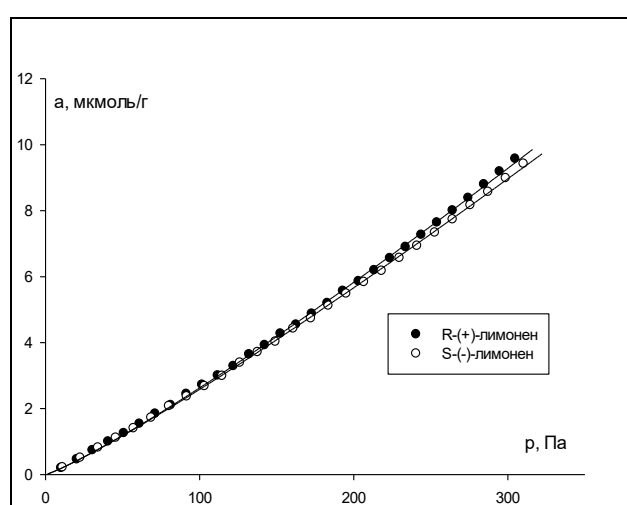


Рисунок 52 – Изотермы адсорбции паров лимоненов при 110 °С на кристаллах γ -глицина

Таблица 31 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов на кристаллах γ -глицина 110 °С ($\alpha = 0.05$)

р, Па	Р	р, Па	Р	р, Па	Р
1.6	0.9437	18.0	0.6124	34.4	0.6010
3.2	0.5587	19.6	0.4483	36.1	0.8243
4.9	0.5589	21.3	0.5018	37.7	0.5999
6.5	0.5604	22.9	0.5850	39.3	0.7415
8.1	0.7526	24.6	0.5959	41.0	0.6745
9.8	0.7815	26.2	0.7793	42.6	0.7424
11.4	0.0007	27.8	0.7390	44.3	0.7449
13.1	0.5286	29.5	0.6854	45.9	0.7370
14.7	0.6622	31.1	0.5285	47.6	0.7757
16.4	0.6041	32.8	0.6866	49.2	0.6580

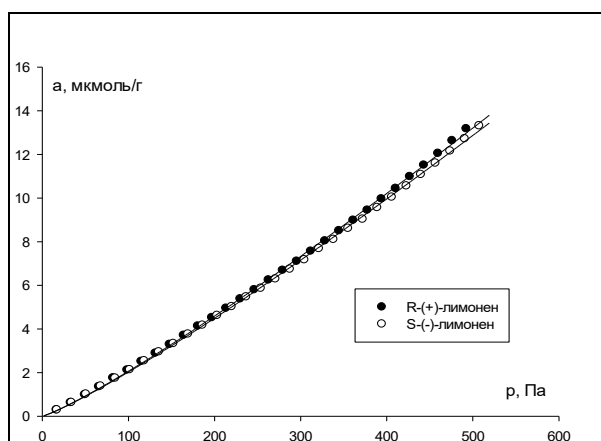


Рисунок 53 – Изотермы адсорбции паров лимоненов при 120 °С на кристаллах γ -глицина

Таблица 32 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов на кристаллах γ -глицина 120 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
2.0	0.0866	22.2	0.2707	2.0	0.0866
4.0	0.9593	28.3	0.0970	4.0	0.9593
6.2	0.8974	30.4	0.1215	6.2	0.8974
8.0	0.5366	32.4	0.1301	8.0	0.5366
10.1	0.7136	34.4	0.0940	10.1	0.7136
12.1	0.5221	36.4	0.3126	12.1	0.5221
14.1	0.9439	38.5	0.2122	14.1	0.9439
16.2	0.5032	54.7	0.0655	16.2	0.5032
18.2	0.4469	56.7	0.0789	18.2	0.4469
20.2	0.5248	58.8	0.0800	20.2	0.5248

Таблица 33 – Параметры аппроксимации изотерм адсорбций уравнением Фрейндлиха для энантиомеров лимонена на кристаллах γ -глицина в диапазоне температур 90-120 °С (K_F и n – константы)

Т колонки, °С	$K_F \cdot 10^{-2}$		N	
	R-(+)	S(-)	R-(+)	S(-)
90	1.35±0.05	1.34±0.05	1.23±0.01	1.21±0.01
100	1.30±0.06	1.27±0.04	1.19±0.01	1.18±0.01
110	1.33±0.5	1.40±0.04	1.15±0.01	1.13±0.01
120	1.02±0.04	1.02±0.04	1.15±0.01	1.15±0.01

При температурах 130-160 °С форма изотерм адсорбции паров лимонена на γ -глицине отличается от формы изотерм при температурах 90-120 °С. Значимое

различие изотерм адсорбции лимоненов на γ -глицине наблюдалось в диапазоне температур 130-150 °С (Рисунок 54-56). Р-значения пар точек изотерм адсорбции представлены в Таблицах 34-36. Во всех случаях S-(-)-лимонен адсорбируется сильнее R-(+)-лимонена. При температуре 160 °С различий не было обнаружено. Так, изотерма при 130 °С близка к линейной, а изотермы при 140-150 °С могут быть отнесены к I типу по классификации БЭТ. Следовательно, когда наблюдается хиральность взаимодействия адсорбат-адсорбат близки к взаимодействию адсорбат-адсорбент при 130 °С, а при 140 и 150 °С взаимодействия адсорбат-адсорбат слабее, чем взаимодействие адсорбат-адсорбент.

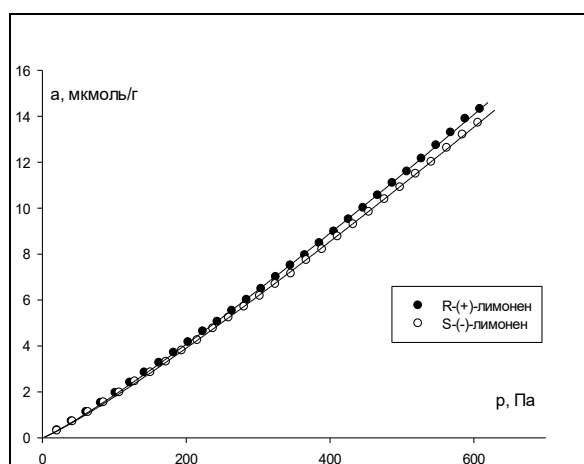


Рисунок 54 – Изотермы адсорбции паров лимоненов при 130 °С на кристаллах γ -глицина

Таблица 34 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов на кристаллах γ -глицина 130 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
1.8	0.6567	14.7	0.0066	27.5	0.0050
3.6	0.1291	16.5	0.0025	29.4	0.0091
5.5	0.0299	18.3	0.0061	31.2	0.0089
7.3	0.00881	20.2	0.0053	33.0	0.0101
9.2	0.0058	22.0	0.0059	34.9	0.0095
11.0	0.0060	23.9	0.0058	36.7	0.0088
12.8	0.0017	25.7	0.0058	38.6	0.0083

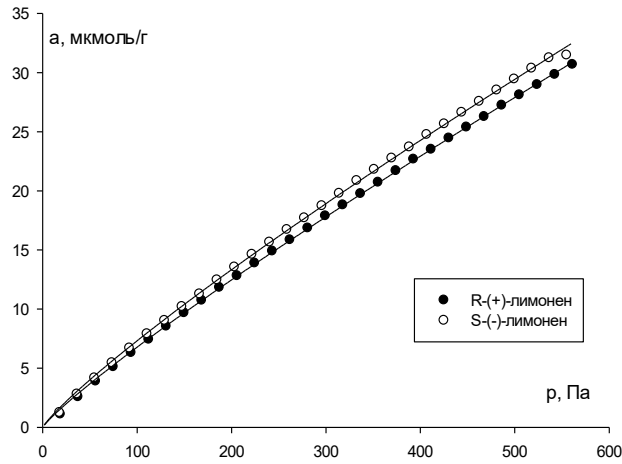


Рисунок 55 – Изотермы адсорбции паров лимоненов при 140 °С на кристаллах γ -глицина

Таблица 35 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов на кристаллах γ -глицина 140 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
1.6	0.5940	11.6	0.0039	23.3	0.0086
3.3	0.0722	13.3	0.0025	25.0	0.0081
5.0	0.0225	15.0	0.0011	26.6	0.0060
6.6	0.0122	16.6	0.0012	28.3	0.0045
8.3	0.0079	20.0	0.0266	30.0	0.0056
10.0	0.0047	21.6	0.0192	33.3	0.0042

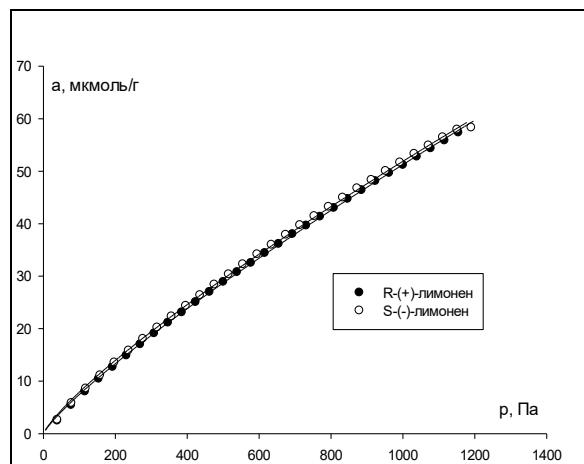


Рисунок 56 – Изотермы адсорбции паров лимоненов при 160 °С на кристаллах γ -глицина

Таблица 36 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов на кристаллах γ -глицина 160 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
102.5	0.4259	239.1	0.0032	341.6	0.0039
119.5	0.0589	256.2	0.0072	358.6	0.0039
136.6	0.014	273.2	0.0224	375.7	0.0044
153.7	0.0177	290.3	0.0345	392.8	0.0002
170.8	0.0301	307.4	0.0009	409.9	0.0002
222.0	0.0012	324.5	0.0012	427.0	0.0002

Изотермы адсорбции в интервале температур 140-160 °С были аппроксимированы уравнениями Ленгмюра и Фаулера-Гуггенхейма (Таблица 37). Так, константы Ленгмюра K_L при 140 и 150 °С для S-(-)-лимонена на γ -глицине выше, чем для R-(+)-лимонена. Аналогичным образом изменяются и константы Фаулера-Гуггенхейма. Энергия латеральных взаимодействий b_f существенно различается при одинаковых температурах. Поскольку при схожей упорядоченности адсорбционного слоя b_f для энантиомеров совпадает, различие обусловлено особенностями строения слоя каждого энантиомера на поверхности, возникшими в результате хирального распознавания кристаллической поверхностью.

Таблица 37 – Параметры аппроксимации изотерм адсорбций энантиомеров лимонена на кристаллах γ -глицина уравнениями Ленгмюра и Фаулера-Гуггенхейма (K_L – константа Ленгмюра, K_{FG} – константа Фаулера-Гуггенхейма, a_m – емкость монослоя, мкмоль/г, b_f – энергия латерального взаимодействия, кДж/моль)

Т колонки, °С	$K_L * 10^3$		a_m		$K_{FG} * 10^3$		b_f	
	R-(+)	S-(-)	R-(+)	S-(-)	R-(+)	S-(-)	R-(+)	S-(-)
140	5.0	6.0	149	129	4.6	5.8	0	0.08
150	6.0	9.0	104	79	5.9	8.8	0.09	0.28
160	4.0	4.0	193	177	3.5	4.0	0.09	0.11

Помимо адсорбции лимоненов, исследована адсорбция энантиомеров α -пинена. Они неполярны и имеют более объёмное строение цикла. Из-за этого труднее образовать стабильный адсорбированный слой α -пиненов на плоской

поверхности. Кроме того, меньшее число атомов углерода способно взаимодействовать с поверхностью в адсорбированном состоянии.

В случае кристаллов гиппуровой кислоты, и γ -глицина энантиоселективность по отношению к α -пиненам была хуже, чем по отношению к лимоненам – значения адсорбции не различались во всем диапазоне изученных температур. На рисунках 57-60 и 61-65 показаны изотермы адсорбции α -пиненов на кристаллах гиппуровой кислоты и γ -глицина соответственно. Значимых различий в адсорбции энантиомеров α -пинена на кристаллах гиппуровой кислоты и γ -глицина также не наблюдается (Таблицы 38-46). Вероятно, меньшая энантиоселективность поверхности энантиоморфных кристаллов по отношению к α -пиненам вызвана строением молекулы, которое препятствует сильным латеральным взаимодействиям и образованию плотного слоя энантиомера.

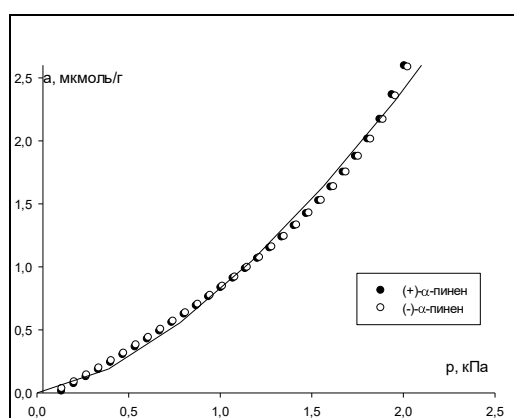


Рисунок 57 – Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах гиппуровой кислоты при 50 °С

Таблица 38 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах гиппуровой кислоты при 50 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения
0.35	0.190	3.16	0.502	5.97	0.060	8.78	0.543
0.70	0.265	3.51	0.127	6.32	0.736	9.13	0.246
1.05	0.070	3.86	0.346	6.67	0.571	9.48	0.482
1.40	0.360	4.21	0.437	7.02	0.472	9.83	0.345
1.76	0.151	4.56	0.795	7.37	0.634	10.18	0.242
2.11	0.464	4.91	0.367	7.72	0.423	10.53	0.146
2.46	0.407	5.27	0.628	8.07	0.673		
2.81	0.488	5.62	0.070	8.43	0.675		

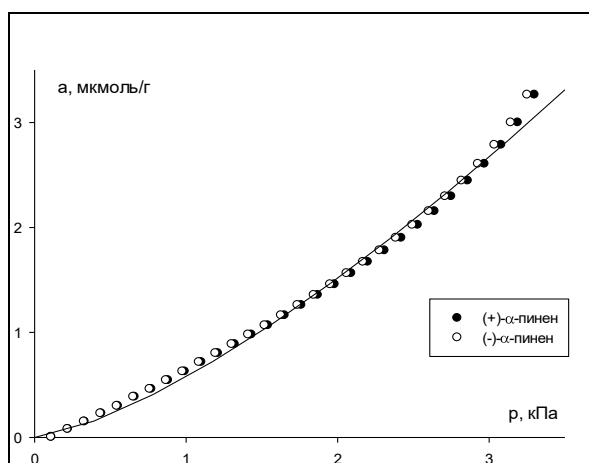


Рисунок 58 – Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах гипсуровой кислоты при 60 °С

Таблица 39 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах гипсуровой кислоты при 60 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения
0.56	0.050	5.03	0.420	9.49	0.259	13.96	0.034
1.12	0.404	5.58	0.932	10.05	0.024	14.52	0.097
1.68	0.225	6.14	0.113	10.61	0.007	15.08	0.061
2.23	0.159	6.70	0.117	11.17	0.042	15,64	0.042
2.79	0.606	7.26	0.782	11.73	0.033	16.19	0.057
3.35	0.921	7.82	0.460	12.29	0.018	16.75	0.034
3.91	0.867	8.38	0.840	12.84	0.141		
4.47	0.633	8.93	0.203	13.40	0.066		

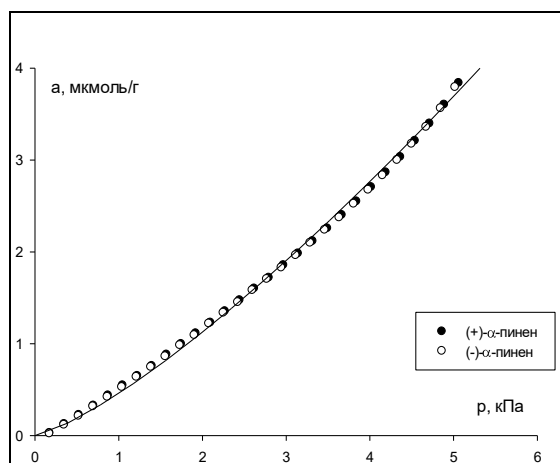


Рисунок 59 – Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах гипсуровой кислоты при 70 °С.

Таблица 40 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах гиппуровой кислоты при 70 °С ($\alpha = 0.05$).

Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения
0.85	0.992	7.61	0.032	14.36	0.088	21.12	0.012
1.69	0.833	8.45	0.021	15.21	0.052	21.97	0.042
2.54	0.213	9.30	0.023	16.05	0.042	22.81	0.012
3.38	0.235	10.14	0.044	16.90	0.012	23.66	0.041
4.23	0.094	10.99	0.044	17.74	0.031	24.50	0.031
5.07	0.222	11.83	0.019	18.59	0.012	25.35	0.042
5.92	0.730	12.67	0.057	19.43	0.024		
6.76	0.003	13.52	0.066	20.28	0.034		

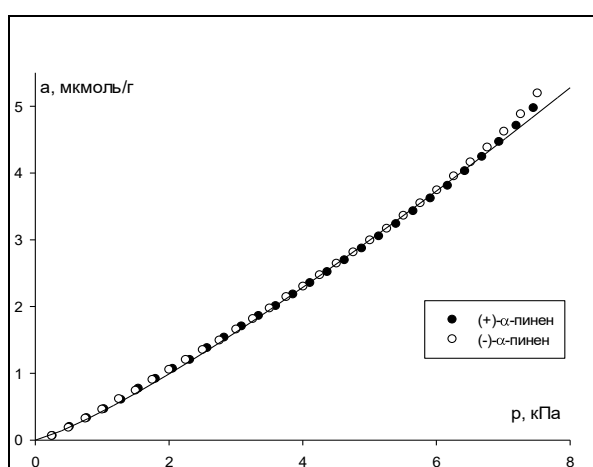


Рисунок 60 – Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах гиппуровой кислоты при 80 °С

Таблица 41 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах гиппуровой кислоты при 80 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения
1.24	0.488	11.20	0.162	21.16	0.979	31.12	0.324
2.49	0.055	12.45	0.318	22.40	0.012	32.36	0.238
3.73	0.074	13.69	0.070	23.65	0.581	33.61	0.438
4.98	0.026	14.94	0.874	24.89	0.032	34.85	0.214
6.22	0.578	16.18	0.472	26.14	0.632	36.10	0.215
7.47	0.630	17.43	0.218	27.38	0.254	37.34	0.143
8.71	0.386	18.67	0.559	28.63	0.411		
9.96	0.514	19.92	0.587	29.87	0.125		

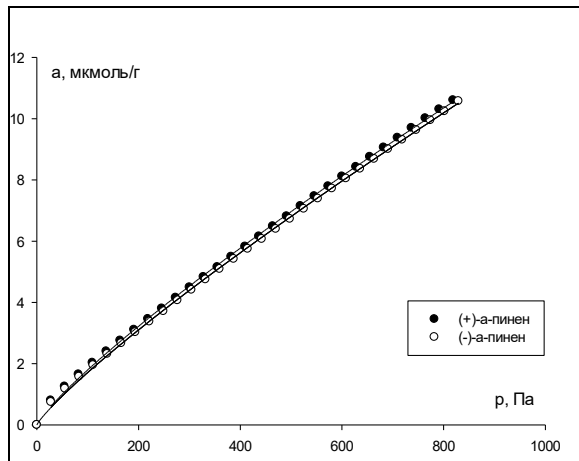


Рисунок 61 – Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах γ -глицина при 90 °С

Таблица 42 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах γ -глицина при 90 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
18.85	0.0455	131.94	0.0203	420.79	0.6273
37.70	0.0317	279.49	0.3303	458.48	0.5282
56.54	0.0254	298.34	0.3500	477.33	0.6441
113.09	0.0237	401.94	0.6293	496.18	0.6781

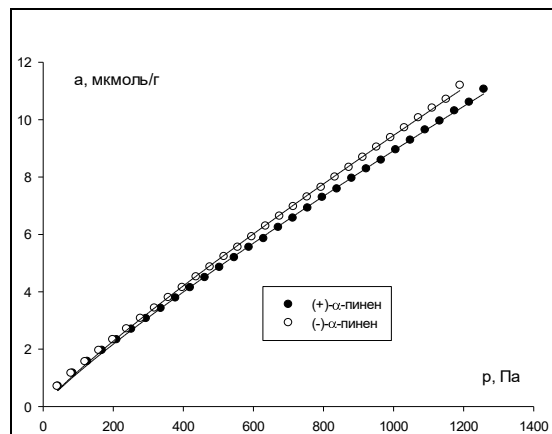


Рисунок 62 – Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах γ -глицина при 100 °С

Таблица 43 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах γ -глицина при 100 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
40.80	0.9541	597.88	0.1234	1059.70	0.0884
81.60	0.9486	747.43	0.1846	1100.50	0.0742
509.41	0.0435	978.14	0.0759	1141.30	0.0827
550.21	0.0471	1018.9	0.0899	1182.10	0.0702

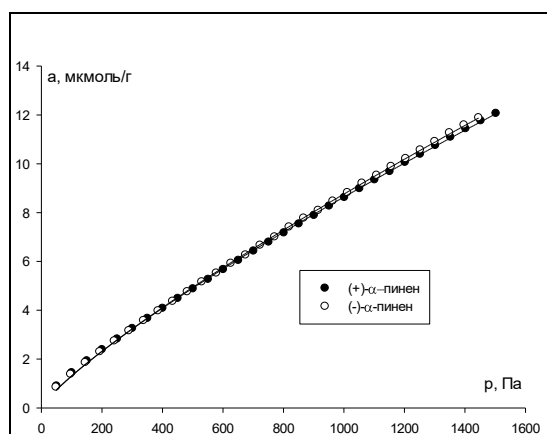


Рисунок 63 – Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах γ -глицина при 110 °С

Таблица 44 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах γ -глицина при 110 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
49.25	0.3296	246.25	0.1966	1099.60	0.3934
98.50	0.2588	951.79	0.4092	1148.80	0.3751
147.75	0.2143	1001.00	0.3430	1198.10	0.4221
197.01	0.2031	1050.30	0.3450	1395.10	0.4244

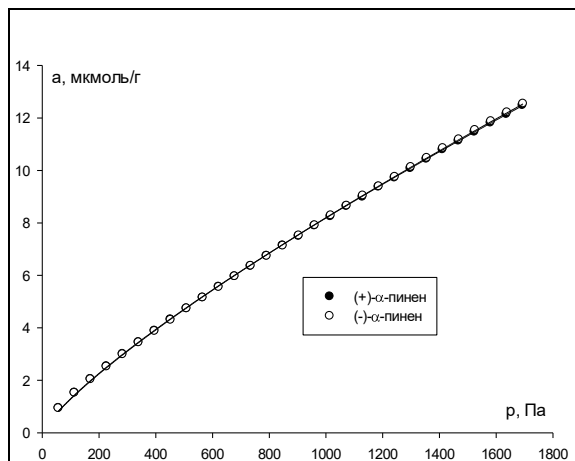


Рисунок 64 – Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах γ -глицина при 120 °С

Таблица 45 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах γ -глицина при 120 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
56.45	0.6543	282.22	0.5995	507.99	0.9156
112.89	0.6263	338.66	0.7684	564.44	0.9828
169.33	0.6154	395.11	0.5965	620.88	0.6387
225.78	0.5682	451.55	0.5104	677.32	0.9980

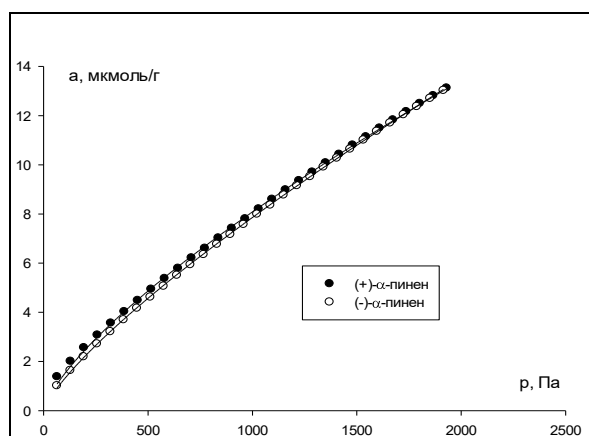


Рисунок 65 – Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах γ -глицина при 130 °С

Таблица 46 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах γ -глицина при 130 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
64.19	0.2131	320.94	0.1351	577.70	0.0907
128.38	0.1898	385.13	0.1177	641.88	0.0593
192.57	0.1686	449.32	0.1034	834.45	0.0365
258.42	0.1509	513.50	0.0978	898.63	0.0187

В случае кристаллов CsCuCl_3 энантиоселективность в отношении α -пиненов оказалась выше, чем в отношении лимоненов. Так, адсорбция (+)- α -пинена была значительно больше адсорбции (-)- α -пинена при всех температурах ниже 150 °С. При этом, как и в случае лимоненов, изотермы α -пиненов близки к линейным. На Рисунках 66-71 представлены изотерма адсорбции в диапазоне температур 80-150. Значимость различий подтверждалась с помощью t-критерия (Таблицы 47-52).

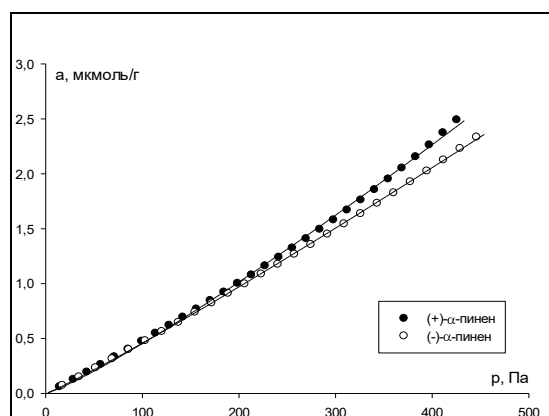


Рисунок 66 – Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах CsCuCl_3 при 80 °С

Таблица 47 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах CsCuCl_3 при 80 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
102.5	0.4259	239.1	0.0032	341.6	0.0039
119.5	0.0589	256.2	0.0072	358.6	0.0039
136.6	0.014	273.2	0.0224	375.7	0.0044
153.7	0.0177	290.3	0.0345	392.8	0.0002
170.8	0.0301	307.4	0.0009	409.9	0.0002
222.0	0.0012	324.5	0.0012	427.0	0.0002

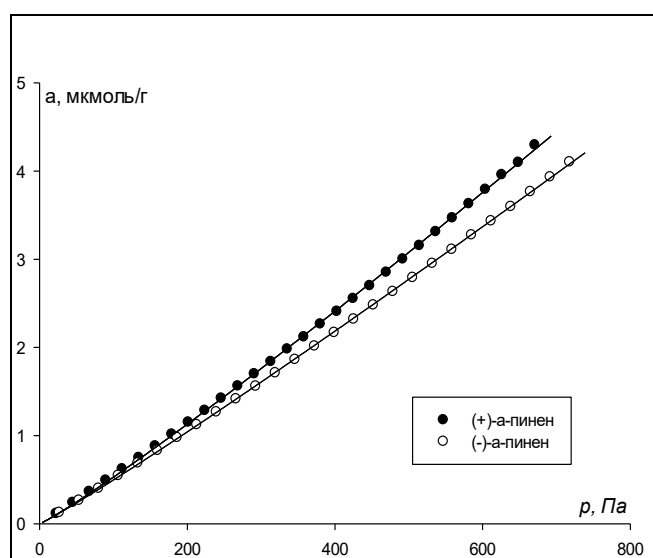


Рисунок 67 – Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах CsCuCl_3 при 100 °С

Таблица 48 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах CsCuCl_3 при 100 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
138.9	0.0009	312.4	0.0046	490.9	0.0010
156.2	0.0105	334.7	0.0103	513.2	0.0011
178.5	0.0592	357.0	0.0227	535.5	0.0010
200.8	0.0849	379.3	0.0047	557.8	0.0010
223.1	0.0377	401.6	0.0063	580.1	0.0103
245.4	0.0013	423.9	0.0012	602.4	0.0002
267.8	0.0010	446.3	0.0022	624.8	0.0002
290.1	0.0016	468.6	0.0006	647.1	0.0001

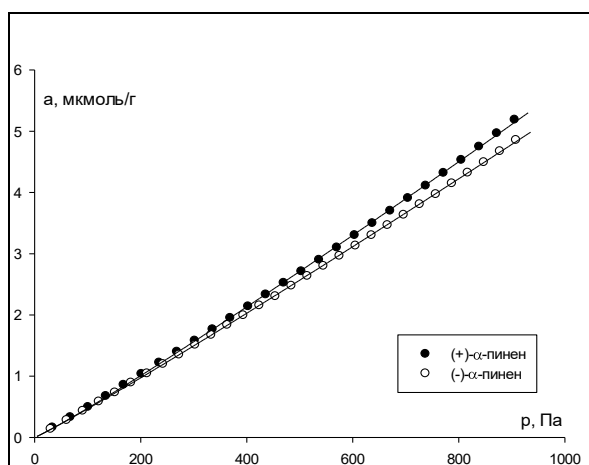


Рисунок 68 – Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах CsCuCl_3 при 110 °С

Таблица 49 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах CsCuCl_3 при 110 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
30.6	0.0042	367.5	0.0526	643.1	0.0479
61.2	0.0054	398.1	0.0305	673.7	0.0052
91.9	0.0008	428.7	0.0225	704.3	0.0025
122.5	0.0047	459.3	0.0149	734.9	0.0181
153.1	0.0039	490.0	0.0039	765.6	0.0015
183.7	0.0023	520.6	0.0031	796.2	0.0009
214.4	0.0020	551.2	0.0008	826.8	0.0006
306.2	0.0811	581.8	0.0012	857.4	0.0005
336.9	0.0471	612.5	0.0005	888.1	0.0004

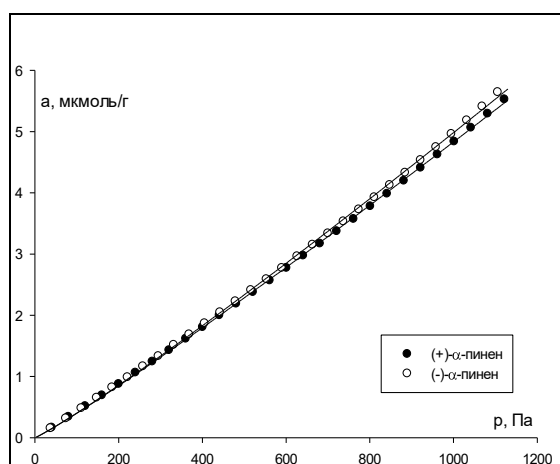


Рисунок 69 – Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах CsCuCl_3 при 130 °С

Таблица 50 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах CsCuCl_3 при 130 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
221.2	0.0037	516.0	0.2685	810.9	0.0059
258.0	0.0054	552.9	0.3698	847.8	0.0078
294.9	0.0050	589.7	0.9241	884.6	0.0106
331.7	0.0143	626.6	0.6958	921.5	0.0139
368.6	0.0143	663.5	0.5585	958.3	0.0174
405.5	0.0161	700.3	0.2247	995.2	0.0132
442.3	0.0687	737.2	0.0037	1032.1	0.0203
479.2	0.0740	774.0	0.0030	1068.9	0.0221

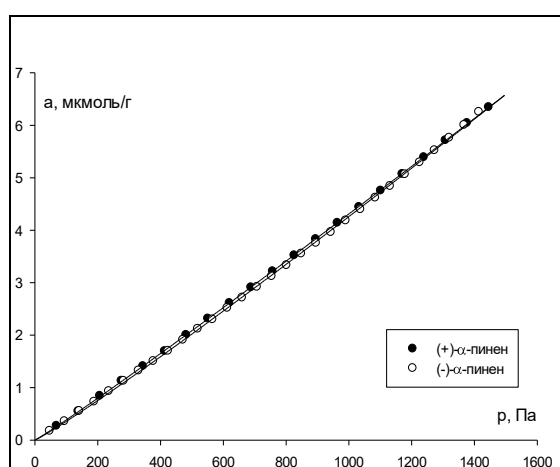


Рисунок 70 – Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах CsCuCl_3 при 140 °С

Таблица 51 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах CsCuCl_3 при 140 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
205.2	0.0048	615.6	0.4229	957.6	0.1477
273.6	0.9885	684.0	0.0144	1026.0	0.2079
342.0	0.5083	752.4	0.5109	1094.4	0.0012
410.4	0.1908	820.8	0.0624	1162.8	0.5193
478.8	0.5229	889.2	0.0649	1231.2	0.0163

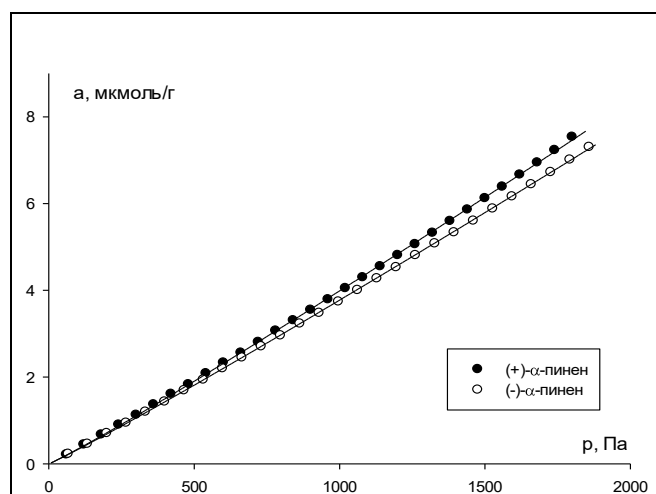


Рисунок 71. Изотермы адсорбции паров α -пиненов на кристаллах CsCuCl_3 при $150\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 52 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции α -пиненов на кристаллах CsCuCl_3 при $150\text{ }^\circ\text{C}$ ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
66.4	0.0051	797.2	0.1138	1262.3	0.0461
132.9	0.2723	863.7	0.0429	1328.7	0.0043
465.1	0.0163	930.1	0.0068	1395.2	0.0033
531.5	0.019	996.6	0.0083	1461.6	0.0037
597.9	0.0251	1063.0	0.0068	1594.5	0.0007
664.4	0.0226	1129.4	0.0061	1660.9	0.0007
730.8	0.0876	1195.9	0.0079	1727.4	0.0007
66.4	0.0051	797.2	0.1138	1262.3	0.0461

Наблюдаемые закономерности в изотермах адсорбции лимоненов могут быть объяснены формой наблюдаемых изотерм адсорбции. Так, в случае кристаллов CsCuCl_3 наблюдаются практически линейные изотермы адсорбции. Вероятно, из-за ионизированной природы поверхности кристаллов неполярные лимонены не могут адсорбироваться достаточно плотно для формирования слоя. Способность энантиомера образовать упорядоченный слой на супрамолекулярно хиральной поверхности определяет успех супрамолекулярного хирального распознавания. Хиральность как геометрическое свойство требует соответствия уровней иерархии: ахиральный объект не способен распознать хиральный. Если уровни хиральной иерархии не совпадают, то объекты друг для друга будут казаться ахиральными. Поэтому молекулы не могут распознать различие в хиральности субатомных

частиц. Поэтому и объекты с супрамолекулярной хиральностью не могут распознать структуры, где уровень иерархии хиральности – молекулярный. Для того, чтобы супрамолекулярно хиральная поверхность «отреагировала» на адсорбируемые вещества, размер элемента хиральности последнего должен быть сопоставим с размером элемента хиральности поверхности. Это становится возможным, когда молекулы формируют адсорбционный слой на поверхности. Если такой слой не способен сформироваться, хирального разделения не будет наблюдаться.

Появление энантиоселективности при повышении температуры в случае адсорбции лимоненов на γ -глицине также объяснимо формой изотермы адсорбции. В диапазоне температур 90-120 °С преобладающие латеральные взаимодействия молекул лимоненов на поверхности глицина могут приводить к формированию второго адсорбционного слоя до завершения формирования первого. При формировании второго слоя теплота адсорбции равна теплоте конденсации, одинаковой для энантиомеров. Вследствие этого энантиоселективность исчезает [107]. Поэтому в случае изотерм III типа найти энантиоселективность всегда сложнее, чем в случае других типов изотерм. Изменение формы изотермы адсорбции при температуре выше 120 °С, вероятно связано с более существенным уменьшением энергии латеральных взаимодействий в сравнении с взаимодействиями адсорбированное вещество – адсорбент при повышении температуры.

3.2.4 Термодинамические характеристики при различных величинах адсорбции

С целью выяснить, почему некоторые кристаллы проявляют большую энантиоселективность, были изучены закономерности изменения изостерических теплот при адсорбции на кристаллах гипсуровой кислоты, флороглюцина, γ -глицина и CsCuCl_3 .

Для III типа изотерм адсорбции невозможно рассчитать ёмкость монослоя и, следовательно, оценку степени заполнения. Поэтому зависимости изостерической теплоты адсорбции строились относительно количества адсорбированного вещества. Результаты приведены на Рисунках 72-76. Заметно, что закономерности изменения изостерической теплоты адсорбции лимоненов на гиппуровой кислоте и флороглюцине существенно отличаются. Так, если на гиппуровой кислоте Q_{st} с повышением количества адсорбированного лимонена возрастает (Рисунок 72), то на флороглюцине Q_{st} практически не меняется (Рисунок 73). При этом в обоих случаях теплота адсорбции лежит ниже теплоты конденсации лимонена при средней температуре исследования. Можно сделать вывод, что взаимодействия между молекулами лимонена сильнее, чем лимонен-поверхность кристаллов. Это подтверждается и формой изотерм адсорбции. Рост значений Q_{st} на гиппуровой кислоте говорит о возможности образования слоя лимонена на поверхности кристалла в момент достижения L_1 . При этом тангенс угла наклона линейной части кривых различается. Следовательно, потребуется разное количество адсорбированных энантиомеров, чтобы вся поверхность гиппуровой кислоты была покрыта. Так, продолжение линейной части зависимости Q_{st} vs. a для R-(+)-лимонена пересекает L_1 при $a=5.6$ мкмоль/г, а для S-(-)-лимонена – при 4.3 мкмоль/г. Следовательно, формирование слоя энантиомеров лимонена отличается.

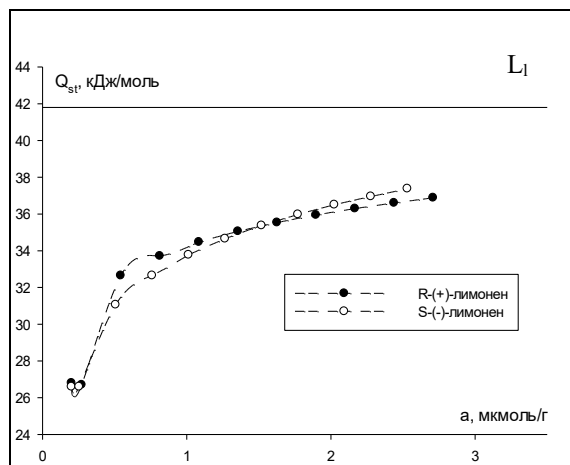


Рисунок 72 – Изостерические теплоты адсорбции при различных величинах адсорбции лимоненов на кристаллах гиппуровой кислоты. L_1 - теплота конденсации лимонена при температуре эксперимента

Полученный результат согласуется с данными анализа изотерм адсорбции цитозина [107] и шестиводного сульфата никеля [1]: происходит распознавание не отдельных молекул энантиомеров, а групп молекул, стабилизированных на поверхности кристаллов латеральными взаимодействиями. Поскольку взаимодействия лимонен-лимонен сильнее, чем лимонен-поверхность кристалла, то образование второго слоя может начинаться раньше, чем поверхность кристалла покроется первым слоем.

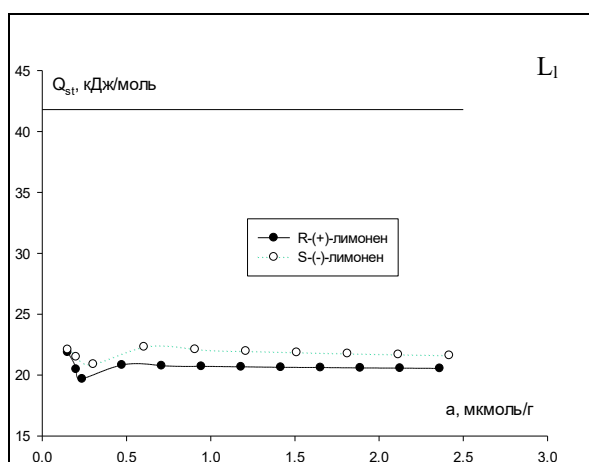


Рисунок 73 – Изостерические теплоты адсорбции при различных величинах адсорбции лимоненов на кристаллах флороглуцина. L_1 – теплота конденсации лимонена при температуре эксперимента

На рисунках 74 и 75 приведены зависимости q_{st} vs. a для лимоненов на γ -глицине и CsCuCl_3 . На кристаллах γ -глицина и CsCuCl_3 различие в изостерических теплотах адсорбции наблюдается при малых величинах адсорбции. В случае γ -глицина различие на начальном участке составляет 8.3, наблюдается рост теплоты адсорбции. При достижении величины адсорбции 7 $\mu\text{mol/g}$ кривые пересекаются. Значение теплоты адсорбции при этом составляет 17.5 кДж/моль и выходит на постоянное значение, не достигая теплоты конденсации.

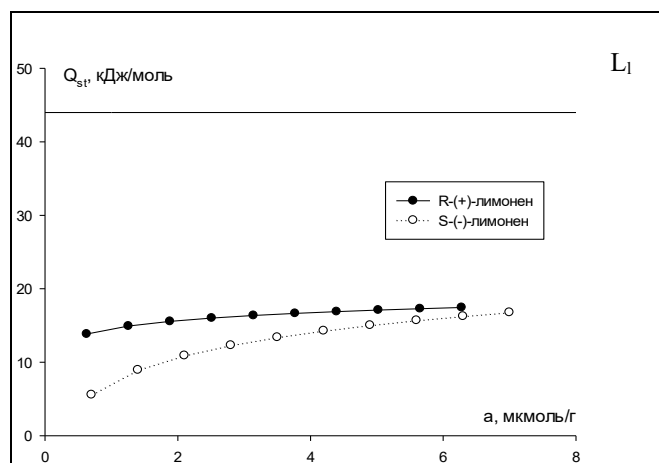


Рисунок 74 – Изостерические теплоты адсорбции при различных величинах адсорбции лимоненов на кристаллах γ -глицина. L_1 - теплота конденсации лимонена при температуре эксперимента

Различие в теплотах адсорбции лимоненов на кристаллах CsCuCl_3 (Рисунок 75) убывает от 5.2 до 3.4 кДж/моль во всем диапазоне величин адсорбции. С увеличением заполнения теплота адсорбции убывает и выходит на постоянное значение.

На кристаллах цитозина, наблюдается рост изостерических теплот адсорбции для одного из энантиомеров, при этом кривые лежат намного ниже L (Рисунок 76).

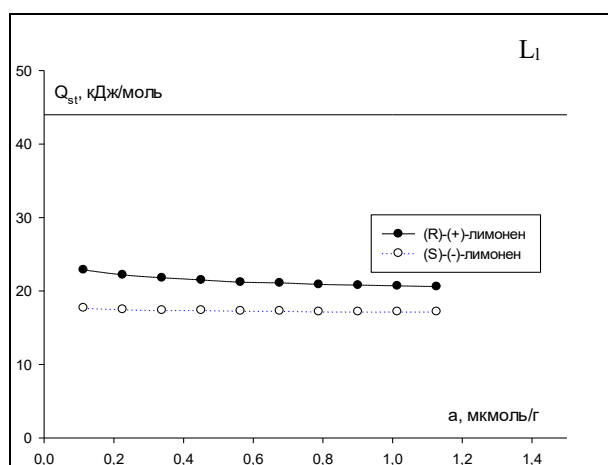


Рисунок 75 – Изостерические теплоты адсорбции при различных величинах адсорбции лимоненов на кристаллах CsCuCl_3 . L_1 - теплота конденсации лимонена при температуре эксперимента

На кристаллах CsCuCl_3 и флороглюцина различие в Q_{st} между энантиомерами выше, чем на гиппуровой кислоте. Следовательно, можно ожидать большей

энантиоселективности этих кристаллов в сравнении с гиппуровой кислотой. Однако в эксперименте наблюдается обратное. Причина этого заключена в закономерности изменения Q_{st} с ростом a . Отсутствие роста Q_{st} к линии конденсации свидетельствует о том, что второй слой энантиомера на кристаллах $CsCuCl_3$ и флороглуцина даже не начинает формироваться. Взаимодействия молекул лимонена с поверхностью $CsCuCl_3$ и флороглуцина настолько слабые, что последние не в состоянии даже удержать один слой молекул энантиомера. Это заметно, если сравнить численные значения изостерических теплот адсорбции: для $CsCuCl_3$ и флороглуцина Q_{st} энантиомеров лимонена почти в 2 раза ниже линии L_1 .

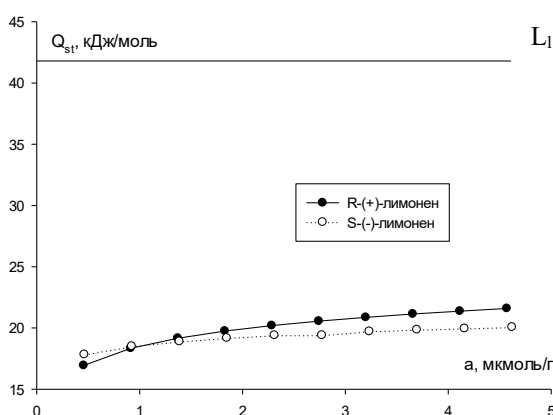


Рисунок 76 – Изостерические теплоты адсорбции при различных величинах адсорбции лимоненов на кристаллах цитозина. L_1 – теплота конденсации лимонена при температуре эксперимента

На основании полученных данных можно сделать следующий вывод: даже наличие различия в теплотах адсорбции между энантиомерами не гарантирует хорошего хирального распознавания на энантиоморфных кристаллах. Для его достижения взаимодействие поверхность–энантиомер должно быть достаточно сильным, чтобы обеспечить образование стабильного слоя энантиомера на поверхности.

Глубокий анализ термодинамики адсорбции на кристаллах гиппуровой кислоты и флороглуцина показал различный механизм адсорбции энантиомеров на кристаллах с той же пространственной группой, но разной полярностью. При

адсорбции лимонена на гипсуровой кислоте молекулы адсорбировались достаточно близко друг к другу даже при малых покрытиях. При дальнейшем увеличении концентрации молекул на поверхности сила взаимодействия между поверхностью и энантиомером становится достаточной для образования энантиомерного слоя. Последнее привело к хиральному распознаванию. В случае флороглюцина энергия адсорбции энантиомеров лимонена была слишком низкой, чтобы обеспечить образование упорядоченного слоя, достаточного для удовлетворительного хирального распознавания (Рисунок 77).

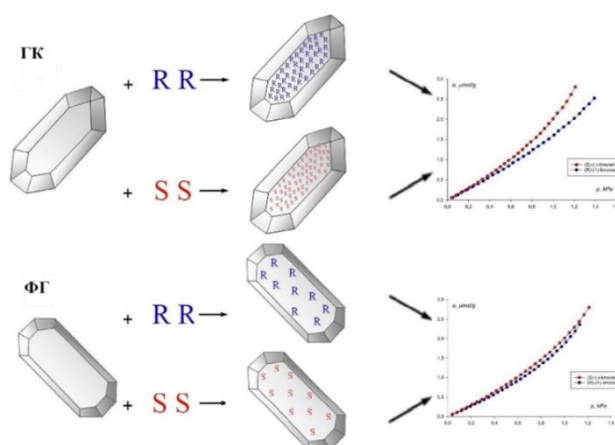


Рисунок 77 – Визуализация различий в изотермах адсорбции энантиомеров лимонена на кристаллах гипсуровой кислоты и флороглюцина

3.3 Хиральное распознавание при адсорбции на пористых MOF

Изученные в предыдущих разделах непористые кристаллы обладают малой удельной поверхностью. Вследствие этого их адсорбционная активность недостаточна. Например, неизвестно, как наличие пор влияет на энантиоселективность в случае систем с супрамолекулярной хиральностью. Поэтому представляет интерес исследовать хиральные пористые кристаллы. Для оценки эффекта супрамолекулярной хиральности важно, чтобы объект исследования не обладал хиральностью на молекулярном уровне. Такие объекты исследования могут быть найдены среди структур с упорядоченным поровым пространством: цеолитов и металлоорганических каркасов.

3.3.1 Хиральное распознавание на $[\{Cu_{12}^I(trz)_8\} \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O]_n$

Кристаллы $[\{Cu_{12}^I(trz)_8\} \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O]_n$ не имеют центра хиральности, однако имеют разного размера поры, которые закручены вправо и влево [95]. Можно использовать различие в размерах пор для хирального распознавания при адсорбции. Для этого адсорбируемые энантиомеры должны иметь размер больше 4.9 А, но меньше 14 А (Рисунок 9 в разделе 1.6). Тогда будет происходить адсорбция только в порах, закрученных вправо. В результате, изотермы адсорбции энантиомеров должны различаться. Эта идея была положена в основу раздела.

Анализ изотермы адсорбции энантиомеров лимонена при 150 °С показал (Рисунок 78), что удельный удерживаемый объем R-(+)-лимонена составил 7.32 мл/г, а для S-(-)-лимонена – 5.13 мл/г. Коэффициент энантиоселективности $\alpha = 1.43$. Это позволяет установить наличие хирального распознавания энантиомеров лимонена полученным образцом MOFa. Также, по полученным хроматограммам была построена изотерма адсорбции лимоненов. Изотерма показана на Рисунке 78. Как видно, наблюдается заметное различие в изотермах адсорбции – максимальный коэффициент энантиоселективности составил 1.30. Форма изотерм адсорбции соответствует I типу по классификации БЭТ.

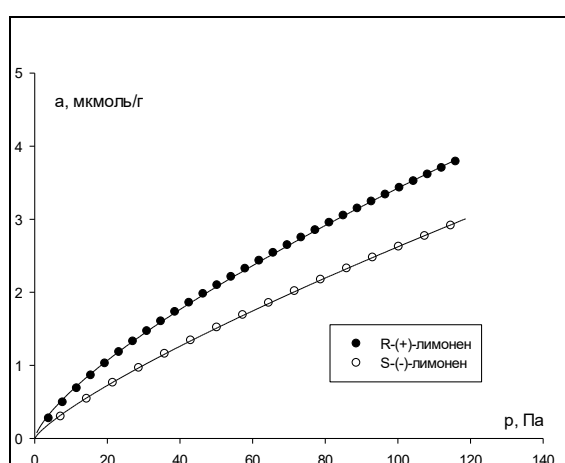


Рисунок 78 – Изотерма адсорбции паров лимонена при 150 °С

Различие в изотермах адсорбции также подтверждалось статистическим анализом значений адсорбции методом t-теста (Таблица 53). Из анализа таблицы

можно отметить, что в отличие от непористых кристаллов, значения адсорбции значительно различаются даже в области низких парциальных давлений. На непористых кристаллах изотермы различались только в области нелинейной изотермы адсорбции [1, 107, 108, 112]. За счет того, что на поверхности непористых кристаллов распознаванию подвергается не отдельная молекула, а группа молекул, стабилизированная латеральными взаимодействиями. В случае пористого хирального кристалла, адсорбция происходит не на поверхности, а в порах. Диаметр поры MOFа позволяет адсорбироваться в ней молекулам лимонена только в виде одномерной цепочки. Поэтому количество необходимого адсорбированного вещества для формирования такой одномерной цепи заметно меньше, чем в случае двумерного слоя. Это приводит к хиральному распознаванию при низких заполнениях.

Таблица 53 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов при 150 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
7.45	0.0008	57.63	0.0005	85.48	0.0003
35.30	0.0001	65.08	0.0008	92.93	0.0002
42.74	0.0002	71.23	0.0001	107.17	0.0001
50.19	0.0003	79.32	0.0008	114.62	0.0006

Исходя из соотношения размеров закрепленной вправо поры MOFа (14Å) и лимонена (7-8 Å), должен выполняться механизм объёмного заполнения микропор. Поэтому изотерма Ленгмюра не может быть применена, в этой связи изотермы были аппроксимированы уравнением Дубинина-Радушкевича [11]. Параметры аппроксимации приведены в Таблице 54. Как видно из таблицы, характеристическая энергия R-(+)- лимонена выше энергии S-(-)-лимонена. Также примерно на 10% различается объём микропор. Учитывая структуру пор MOFа, возможно это связано с различной степенью диффузии молекул лимоненов.

Таблица 54 – Параметры аппроксимации изотермы адсорбции лимоненов при 150 °С уравнением Дубинина-Радушкевича: W_0 – объем микропор, мл/г, E – характеристическая энергия, полученная из уравнения Дубинина-Радушкевича, кДж/моль

E , кДж/моль		W_0 , мл/г		R	
R-(+)- лимонен	S-(-)- лимонен	R-(+)- лимонен	S-(-)- лимонен	R-(+)- лимонен	S-(-)- лимонен
14.1	13.2	0.031	0.034	0.9996	0.9989

Однако при дальнейшей эксплуатации колонки было зафиксировано существенное снижение энантиоселективности. При 140 °С коэффициент энантиоселективности составлял 1.07, а различие в изотермах адсорбции меньше (Рисунок 79).

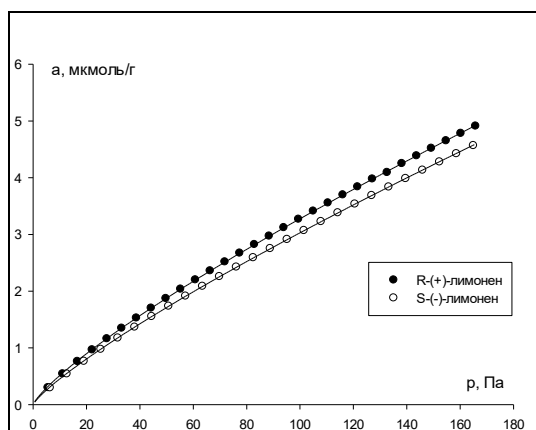


Рисунок 79 – Изотермы адсорбции паров лимоненов при 140 °С

Наилучший коэффициент энантиоселективности, рассчитанный из значений адсорбции, составил 1.10. Это также ниже, чем при 150 °С, однако хиральное распознавание остаётся значимым согласно t-тесту (Таблица 55).

Таблица 55 – P-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов при 140 °С ($\alpha = 0.05$)

P , Па	P-значения	P , Па	P-значения	P , Па	P-значения
31.73	0.0002	76.15	0.0098	114.22	0.0073
38.07	0.0003	82.50	0.0116	120.57	0.0078
44.42	0.0097	88.84	0.0010	126.92	0.0086
50.77	0.0103	95.19	0.0011	133.26	0.0128
57.11	0.0112	101.53	0.0010	156.50	0.0111
63.46	0.0121	107.88	0.0067	162.85	0.0122

При температурах ниже 150 °С энантиоселективность сохранялась как для значений адсорбции, так и для удельных удерживаемых объёмов (Таблица 56). При всех температурах R-(+)-лимонен адсорбировался сильнее, чем S-(-)-лимонен. Значимая разница была заметна при температурах 110 и 120 °С.

Таблица 56 – Коэффициент энантиоселективности α , рассчитанный как отношение величин адсорбции

Т, С	а, мкмоль/г		А	V _g , мл/г		α
	R-(+)	S-(-)		R-(+)	S-(-)	
90	8.92	8.99	1.01	27.11	25.16	1.05
100	9.12	8.83	1.03	20.86	19.15	1.06
110	9.59	8.76	1.09	14.51	13.04	1.09
120	9.83	9.69	1.01	9.63	9.08	1.03
130	10.26	9.92	1.03	6.81	6.35	1.05
140	4.91	4.57	1.07	7.38	6.88	1.10

На Рисунке 80 показана изотерма при 110 °С.

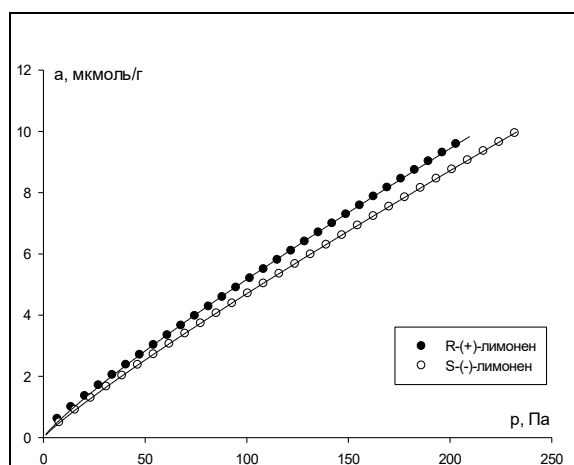


Рисунок 80 – Изотермы адсорбции паров лимоненов при 110 °С

При температуре 90 °С изотермы совпадают. В этой связи далее были воспроизведены изотермы адсорбции лимоненов при 150 и 110 градусах. Обнаружено, что изотермы адсорбции энантиомеров совпадают (Рисунок 81). Отсутствие значимых различий подтверждалось t-критерием (Таблица 57), а также совпадением удельных удерживаемых объёмов. Для R-(+)-limonene $V_g=3.67$ мл/г (при значении 7.32 мл/г во время первого измерения). Для S-(-)-limonene $V_g=3.53$

(5.13 при первом измерении). При аппроксимации изотерм адсорбции уравнением Дубинина-Радушкевича полученные значения характеристической энергии и объёма микропор между энантиомерами не различаются. Причиной снижения селективности и удерживания может быть либо нестабильность пор, либо необратимая в условиях газовой хроматографии адсорбция молекул лимонена в порах MOF.

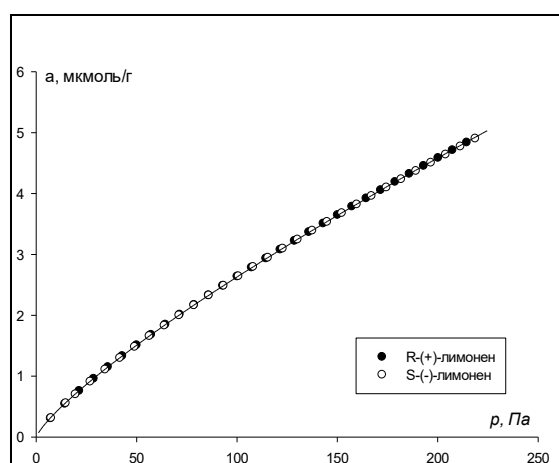


Рисунок 81 – Изотермы адсорбции паров лимоненов при 150 °С

Таблица 57 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов при 150 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения	Р, Па	Р-значения
27.3	0.8597	46.0	0.9992	78.3	0.9414
31.0	0.9025	49.7	0.9714	83.2	0.9929
34.8	0.9919	67.1	0.9820	86.9	0.9867
38.5	0.9941	70.8	0.9845	90.6	0.9735
42.2	0.9965	74.5	0.9892	94.4	0.9528

С целью выяснения причины потери энантиоселективности в процессе измерения изотерм адсорбции, был выполнен эксперимент по элюированию растворителем порошка MOFа после получения изотерм. Для этого, после завершения всех измерений порошок MOFа был удалён из колонки. Далее MOF заполнялись в стеклянную колонку. Колонка подключалась к перильстатическому насосу SP-MiniPump 01 (Китай). Через стеклянную колонку пропускали гептан (>99,5%, Экос-1, Москва, Россия, CAS 142-82-5), диапазон частоты вращения

насоса составлял 90 об/мин. Фракции гептана, пропущенного через колонку, по 10 мл отбирались в вials. Затем эти растворы анализировались на том же хроматографе с 2 м насадочной колонкой, запакованной инертным носителем с 10% полифенилового эфира. Образцы вводились в объеме 5 μL . Температура колонки составляла 110 °С, скорость газа-носителя 50 мл/мин.

При десорбции энантиомеров лимонена с поверхности сорбента, были обнаружены пики лимонена. Результаты показаны в Таблице 58.

Таблица 58 – Параметры десорбции энантиомеров лимонена с поверхности MOF

$V_{\text{гептана, мл}}$	$S_{\text{лимонена}}$
10	19128
20	2245
30	151
40	125
50	42
60	0

Наличие адсорбированного лимонена подтверждает предположение, что снижение энантиоселективности вызвано необратимой в условиях газовой хроматографии адсорбцией лимонена в порах. Это объяснимо и с теоретической точки зрения. В близких по диаметру к размеру молекулы порах обычно наблюдается замедленная диффузия. В MOFax каналы и поры обычно проходят через весь кристалл. В результате, диффузия молекул из глубины поры к поверхности существенно затруднена.

Изостерические теплоты адсорбции для диапазона температур 90-130 °С приведены на Рисунке 82. Заметно, что Q_{st} для обоих энантиомеров лимонена лежит ниже теплоты конденсации лимоненов. Это не характерно для микропористых сорбентов. Энергия адсорбции в микропорах обычно выше теплоты конденсации по причине контакта адсорбируемой молекулы со всеми стенками поры.

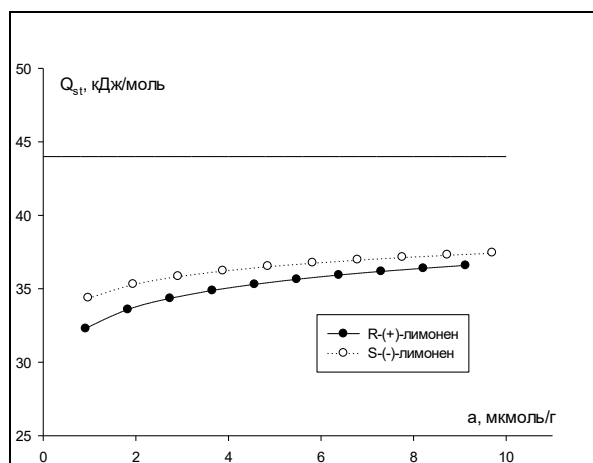


Рисунок 82. Изостерические теплоты адсорбции при различных величинах адсорбции лимоненов. L_1 – теплота конденсации лимонена при температуре эксперимента

Однако нужно иметь в виду, что Q_{st} были измерены в условиях установленной частичной необратимой адсорбции лимонена в объёме микропор. Это может вызвать заниженные значения изостерической теплоты адсорбции.

С повышением покрытия поверхности изостерические теплоты адсорбции незначительно возрастают. Однако, в отличие от большинства случаев, Q_{st} не стремится к L_i . Что является необычным явлением. Когда на адсорбенте происходит формирование второго слоя адсорбированного вещества, то теплота адсорбции второго слоя равна теплоте конденсации. Если Q_{st} не стремится к L_i , это означает, что формирование второго слоя. Значения Q_{st} лимоненов на изучаемом MOFe были сравнены с теплотами адсорбции на ранее изученных непористых кристаллах [108]. Заметно, что значения Q_{st} на $[\{Cu_{12}^I(trz)_8\} \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O]_n$ и гипсуровой кислоте близки. Однако кристаллы гипсуровой кислоты не имеют пор. Следовательно, десорбируемые в условиях газовой хроматографии молекулы лимоненов не проникают глубоко в поры изучаемого образца. Это отражается на низких значениях Q_{st} .

3.3.2. Исследование кинетики адсорбции и десорбции энантиомеров α -пинена на поверхности $[\{Cu_{12}(trz)_8\} \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O]_n$

Исследование кинетики адсорбции энантиомеров α -пинена на поверхности MOF проводилось методом статической адсорбции. Для этого в колбах объемом 50 мл готовились растворы энантиомеров α -пинена в гептане с концентрацией 500 мкг/мл. Колбы с готовыми растворами перемешивались в течение 15 минут на шейкере. Из полученных растворов отбирались пробы для проведения анализа на содержание α -пинена до адсорбции. В пустую колбу помещалось 0.5 г MOFa и добавлялось 15 мл раствора энантиомеров α -пинена. Далее раствор с сорбентом перемешивался на шейкере в течение 120 мин. С интервалом в: 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 минут отбирались отдельные фракции для изучения кинетики адсорбции. Анализ содержания α -пиненов в пробах до и после адсорбции на поверхности MOFa проводился на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» (Химаналитсервис, Дзержинск, Россия), оснащенный пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя применялся азот, его скорость составляла 50 мл/мин. Исследование проводилось на насадочной колонке, заполненной силанизированным ДМЦС, пропитанным 5 % SE-30, длиной 3 м. Температура колонки составляла 110°C. В испаритель вводилась проба объемом 5 мкл.

На Рисунке 83 приведены кинетические кривые адсорбции пиненов из растворов на MOFe. Как видно из рисунка, форма кривых различается. Так, для (+)- α -пинена наблюдается резкий рост адсорбции в начальный момент, далее адсорбция растет плавно. Наблюдается плато при временах адсорбции 40-90 минут. В то же время наблюдается резкий рост адсорбции (-)- α -пинена. Наличие плато говорит о том, что наблюдается энергетический барьер для адсорбции (+)- α -пинена. Вероятно, данный барьер относится к адсорбции в порах изучаемого MOFa, в то время как резкий рост адсорбции на начальном этапе обусловлен адсорбцией на поверхности частицы.

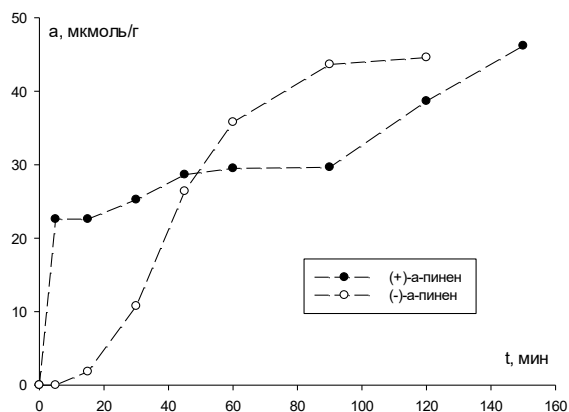


Рисунок 83 – Кинетические кривые адсорбции энантимеров пинена из растворов на MOFе

После изучения кинетики адсорбции была проведена десорбция энантиомера пинена с поверхности MOF. Эксперимент был идентичен эксперименту элюирования растворителем порошка MOF. Как видно, из Рисунка 84, кривые десорбции также резко различаются. При этом, (-)-α-пинен вымывается быстрее, чем (+)-α-пинен: на 7 мл (-)-α-пинен десорбировался полностью, а (+)-α-пинен еще остается на поверхности MOFа. Различие в скоростях десорбции свидетельствует о хиральной селективности поверхности MOF, проявляющейся в более сильном удержании (+)-α-пинена. Это открывает перспективу разделения энантимеров путем оптимизации условий десорбции с целью получения оптически чистого (+)-α-пинена.

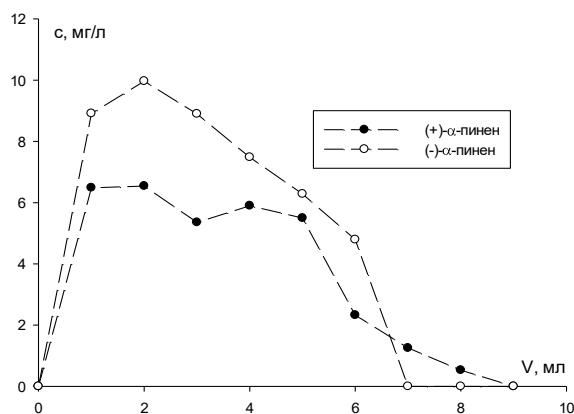


Рисунок 84 – Кривые десорбции энантимеров пинена с поверхности MOF

Таким образом, изучаемый образец показал энантиоселективность по отношению к энантиомерам лимонена и α -пинена. Основная идея была реализована: выбранные энантиомеры, размером 7-8 Å взаимодействовали только с одной закрученной вправо порой, размером 14 Å, отсутствие адсорбции в левозакрученных порах размером 4.9 Å обеспечило хиральное распознавание. Можно сформулировать следующий механизм адсорбции энантиомеров лимонена на изучаемом образце MOFа. При изучаемых температурах 90-150 °С часть молекул энантиомеров необратимо адсорбировалась в поровом пространстве. Наличие адсорбированных в порах молекул привело к снижению энантиоселективности в процессе измерения изотерм. После необратимой адсорбции в порах, хиральное распознавание происходило либо на поверхности кристаллов MOFа, неглубоко в порах. Это отразилось на значениях теплот адсорбции. После измерения изотерм установлено наличие необратимо адсорбированных в порах молекул лимоненов.

На основании результатов исследования можно заключить, что наличие пор у хиральных кристаллов не увеличивает максимальную энантиоселективность, но увеличивает диапазон концентраций, при которой наблюдается энантиоселективность.

3.3.3 Хиральное распознавание на SU-MB

Кристаллы SU-MB с пространственной группой симметрии $I4_132$ не имеют центра хиральности, однако их кристаллическая решётка обладает хиральными каналами, обусловленными асимметричным заполнением полостей: дополнительные кластеры, содержащие Ge, O и F, располагаются лишь с одной стороны каждого канала, создавая таким образом хиральную архитектуру на уровне порового пространства [95]. Взаимодействие хиральных полостей с энантиомерами лимонена и α -пинена были изучены методом обращенной газовой хроматографии.

Адсорбция энантиомеров лимонена на изучаемом MOF была изучена в диапазоне температур 110-160 °С. Полученные изотермы адсорбции представлена на Рисунках 85-89. Как видно из рисунков, при всех температурах наблюдается небольшая разница в адсорбции энантиомеров лимонена. Наибольшая разница наблюдалась при температурах 130 и 150 °С. Как и в случае с любыми другими образцами с супрамолекулярной хиральностью энантиоселективность увеличивалась с увеличением значений адсорбции [1, 107, 108]. Значимость различий подтверждалась с помощью t-критерия Стьюдента. Результаты t-теста для энантиомеров лимонена приведены в Таблицах 59-63. При температуре 110 °С различие не наблюдается до 400 Па (Таблица 59).

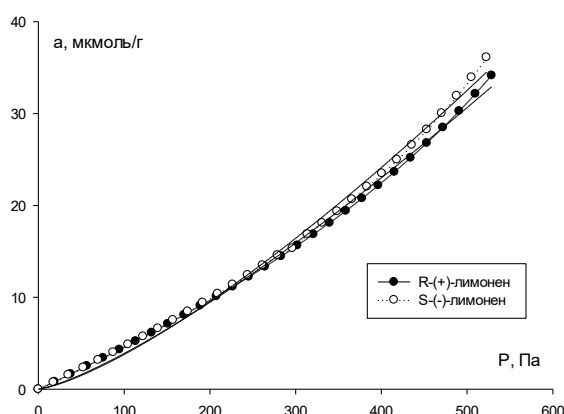


Рисунок 85 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 110 °С

Таблица 59 – P-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов при 110 °С ($\alpha = 0.05$)

P, Па	p-значения	P, Па	p-значения	P, Па	p-значения
226.5	0.0906	244.7	0.1699	262.8	0.2861
335.4	0.9337	398.6	0.004	416.7	0.0045
434.9	0.0049	453.0	0.005	471.2	0.005
489.3	0.0046	507.5	0.0043	525.6	0.0035

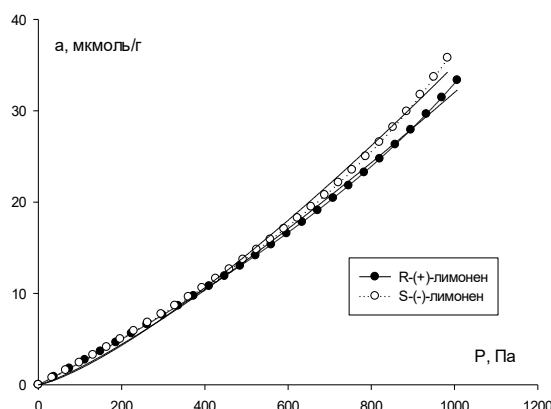


Рисунок 86 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 130 °С

Таблица 60 – P-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов при 130 °С ($\alpha = 0.05$)

P, Па	p-значения	P, Па	p-значения	P, Па	p-значения
35	0.0006	261.6	0.0321	523.3	0.0061
558.3	0.011	784.9	0.0008	819.9	0.0009
854.9	0.0009	890.0	0.0008	925.0	0.0008

При 130 °С во всём диапазоне парциальных давлений значение доверительной вероятности ниже заданной степени значимости 0.05 (Таблица 60). Несмотря на то, что визуально изотермы не различаются (Рисунок 86), статистический анализ показывает, что различие в изотермах присутствует. Энантиселективность в широком диапазоне наблюдается только у пористых хиральных кристаллов [109, 110]. В порах для формирования слоя энантиомера требуется заметно меньшее количество вещества. Это приводит к тому, что способность адсорбентов с супрамолекулярной хиральностью к хиральному распознаванию проявляется даже при низких концентрациях вещества.

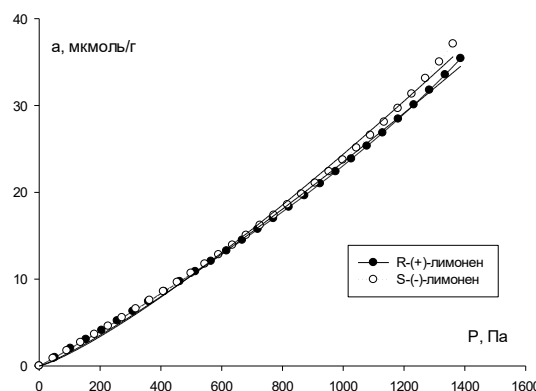


Рисунок 87 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 140 °С

Таблица 61 – P-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов при 140 °С ($\alpha = 0,05$)

P, Па	p-значения	P, Па	p-значения	P, Па	p-значения
361.3	0.0336	409.6	0.8245	722.6	0.0048
770.9	0.016	819.3	0.0306	1132.2	0.0006
1180.6	0.0008	1228.9	0.0007	1277.3	0.0006

При 140 °С (Рисунок 87) наблюдается аналогичная картина, характерная для температуры 130 °С. За исключением одной точки при давлении 409.6 Па при всех парциальных давлениях наблюдается доверительная вероятность ниже степени значимости (Таблица 61). Можно сделать вывод, что при 140 °С, аналогично 130 °С, наблюдается энантиоселективность во всём диапазоне парциальных давлений.

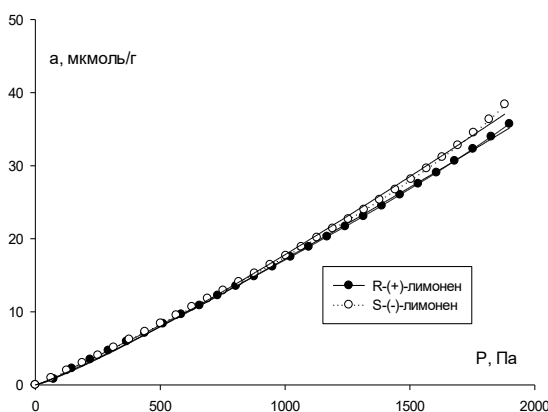


Рисунок 88 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 150 °С

Таблица 62 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов при 150 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	р-значения	Р, Па	р-значения	Р, Па	р-значения
438.5	0.021	876.9	0.0022	944.8	0.0229
1315.4	0.0003	1384.2	0.0001	1686.0	0.00001
1753.9	0.00001	1821.7	0.00001	1889.6	0.00001

Такая же картина наблюдается при увеличении температуры до 150 °С (Рисунок 88). Согласно статистическому анализу, изотермы различаются во всём диапазоне парциальных давлений (Таблица 62).

Для лимоненов не наблюдалось зависимости коэффициента энантиоселективности α от температуры. Значения α варьировались от 1.06 до 1.13. Это необычно, поскольку энантиоселективность, как правило, уменьшается с температурой [111]. Достигнутая энантиоселективность была аналогична таковой на образце MOF [$\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]_n [110]. Таким образом, изученный образец MOF проявляет энантиоселективность по отношению к энантиомерам лимонена.

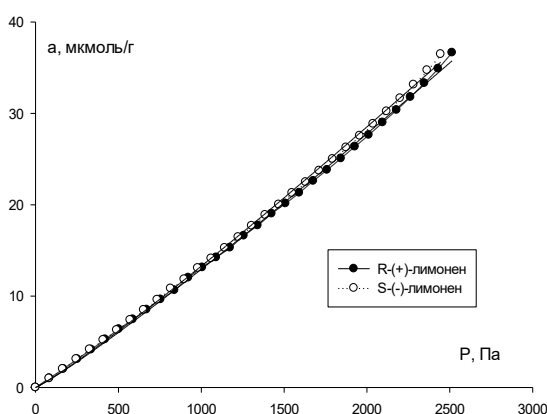


Рисунок 89 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 160 °С

Таблица 63 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимоненов при 160 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	р-значения	Р, Па	р-значения	Р, Па	р-значения
82.6	0.4798	165.3	0.9696	1074.4	0.6756
1157	0.8918	2024.2	0.0338	2189.5	0.0366
2272.2	0.0352	2354.8	0.0355	2437.5	0.0282

При температуре 160 °С (Рисунок 89) в большинстве случаев не наблюдается хирального распознавания. Только при нескольких давлениях хиральное распознавание было значимым (Таблица 63). Ухудшение хирального распознавания при увеличении температуры обусловлено приближением к температуре кипения вещества. Поверхность с супрамолекулярной хиральностью не способна распознавать вещества, находящиеся в газообразном состоянии, так как в адсорбированном виде они представляют собой двумерный вандерваальсовый газ. Такой газ не имеет ни ближнего, ни дальнего порядка, в результате чего не способен распознаваться как объект, обладающий хиральностью.

Как видно из Рисунков 85-89, все изотермы можно отнести к III типу по классификации БЭТ. Такие изотермы аппроксимируются уравнением Фрейндлиха. Результаты аппроксимации изотерм адсорбции лимоненов приведены в Таблице 64. Все изотермы были аппроксимированы с высокими коэффициентами линейной корреляции (0.99 и больше). Как видно из полученных данных, константы Фрейндлиха различаются за пределами погрешности при температурах 130, 140 и 150 °С. Это соответствует изотермам с самой высокой энантиоселективностью. В целом, константы изотерм адсорбции, рассчитываемые из экспериментальных данных, обычно менее «чувствительны» к наличию энантиоселективности, и при небольшой степени хирального распознавания зачастую не различаются.

Таблица 64. Аппроксимация изотерм лимонена по уравнению Фрейндлиха для различных температур.

Т колонки, °С	$K_F \cdot 10^{-3}$		N	
	R-(+)	S-(-)	R-(+)	S-(-)
110	10±1	8.0±1	1.28±0.01	1.34±0.02
130	6.5±0.7	4.3±0.6	1.23±0.01	1.30±0.02
140	6.9±0.6	5.1±0.6	1.18±0.02	1.23±0.02
150	7.9±0.4	5.9±0.5	1.11±0.01	1.16±0.01
160	6.8±0.4	6.5±0.5	1.09±0.01	1.10±0.01

Для α -пинена разница в адсорбции паров энантиомеров выше, чем для лимоненов. На Рисунке 90 приведена изотерма адсорбции энантиомеров α -пинена на изучаемой металлоорганической структуре при 90 °С. Различия же наблюдаются при всех парциальных давлениях (Таблица 65).

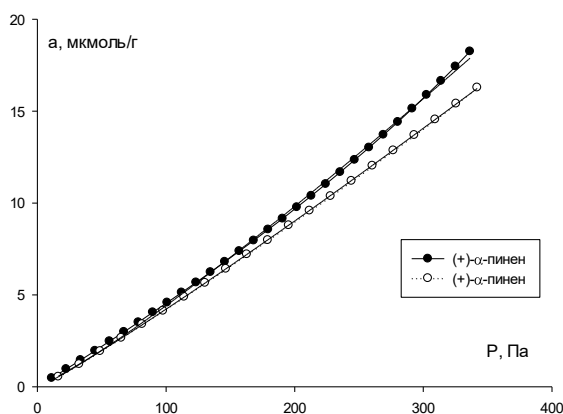


Рисунок 90 – Изотермы адсорбции паров пинена при 90 °С

Таблица 65 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции пиненов при 90 °С ($\alpha = 0,05$)

Р, Па	p-значения	Р, Па	p-значения	Р, Па	p-значения
33.1	0.2746	113	0.329	146.1	0.1632
179.2	0.0651	226.1	0.0529	245.4	0.0092
292.3	0.0041	325.4	0.0015	339.1	0.0015

При температуре 100 °С (Рисунок 91) также наблюдалось отличие изотерм адсорбции. t-тест (Таблица 66) показывает отличие значений равновесной адсорбции начиная с парциального давления 197 Па.

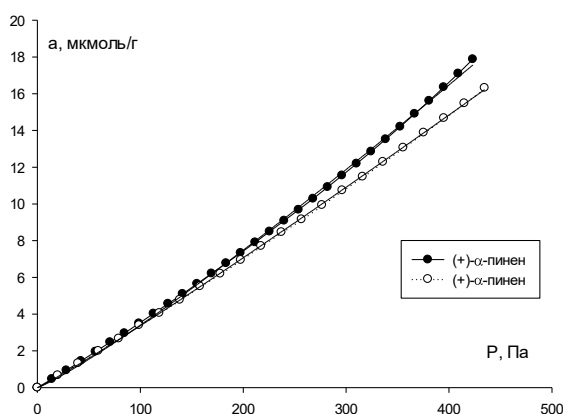


Рисунок 91 – Изотермы адсорбции паров пинена при 100 °С

Таблица 66 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции пиненов при 100 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	р-значения	Р, Па	р-значения	Р, Па	р-значения
40.9	0.0295	98.8	0.2768	156.6	0.1038
197.5	0.0105	255.3	0.0041	296.3	0.002
337.2	0.0003	354.1	0.0005	395.0	0.0002

При 110 °С (Рисунок 92) наблюдается аналогичная вышеупомянутой картина. Закономерности в результатах t-теста также аналогичны таковым при 90 °С (Таблица 67).

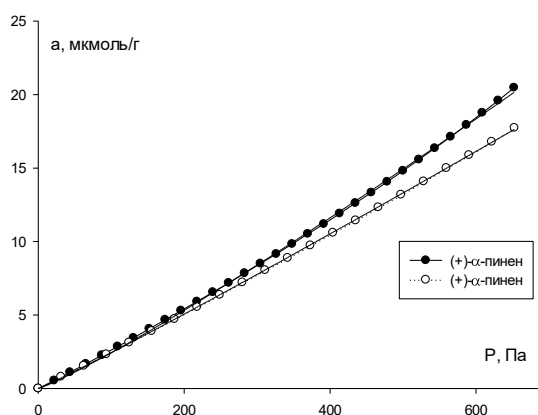


Рисунок 92 – Изотермы адсорбции паров пинена при 110 °С

Таблица 67 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции пиненов при 110 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	р-значения	Р, Па	р-значения	Р, Па	р-значения
1.1	0.00001	3.2	0.00001	3.9	0.00004
4.3	0.0001	5.0	0.0001	5.3	0.0001
5.7	0.0003	5.9	0.0003	6.1	0.0005

Изотермы адсорбции энантиомеров пинена при 90-110 °С имеют форму III типа по классификации БЭТ. При 120 и 130 °С изотермы имеют форму I типа по БЭТ. (Рисунок 93-94). При температуре 120 °С различие так же наблюдается во всем диапазоне парциальных давлений (Таблица 68). При 130 °С значимого различия в изотермах адсорбции не наблюдается (Таблица 69)

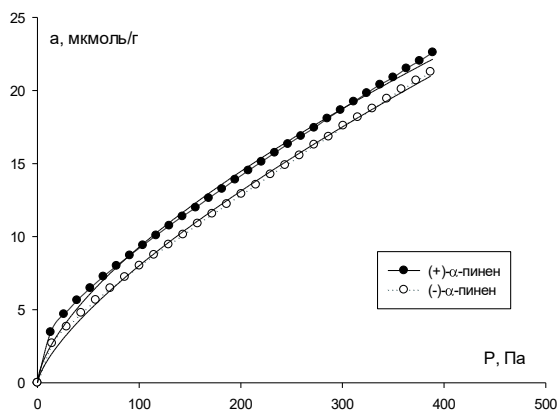


Рисунок 93 – Изотермы адсорбции паров пинена при 120 °С

Таблица 68 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции пиненов при 120 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	р-значения	Р, Па	р-значения	Р, Па	р-значения
13.7	0.0011	102	0.0006	142.9	0.001
170.2	0.0014	258.6	0.0002	285.8	0.0001
299.5	0.0001	374.2	0.00004	387.8	0.00001

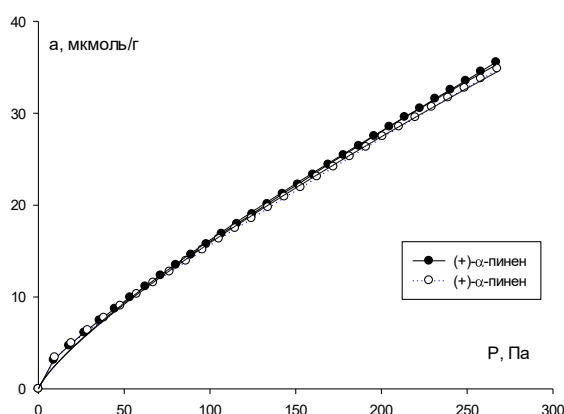


Рисунок 94 – Изотермы адсорбции паров пинена при 130 °С

Таблица 69 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции пиненов при 130 °С ($\alpha = 0.05$)

Р, Па	р-значения	Р, Па	р-значения	Р, Па	р-значения
18.5	0.0329	96.7	0.0455	115.2	0.1429
133.6	0.2777	152.1	0.3806	239.5	0.1548
248.8	0.2044	258	0.2291	267.2	0.2956

Таким образом, при достижении 120 °С форма изотермы меняется с вогнутой на выпуклую. Это связано с неравномерностью ослабления взаимодействия адсорбат-адсорбат и адсорбат-адсорбент при повышении температуры.

Взаимодействия адсорбат-адсорбат ослабевают быстрее с температурой, нежели взаимодействия адсорбат-адсорбент. Поэтому при достижении некоторой температуры взаимодействия адсорбат-адсорбент становятся сильнее. Это приводит к смене формы изотермы. Данное ранее наблюдалось на кристаллах γ -глицина. Важно отметить, что если при 120 °С изотермы адсорбции энантиомеров различаются при всех парциальных давлениях, то при 130 °С значения адсорбции совпадают. Исчезновение энантиоселективности для α -пиненов при достижении определённой температуры возникает вследствие аналогичных для лимоненов причин: вблизи температуры кипения адсорбционный слой теряет свою супрамолекулярную хиральность и не может быть распознан как объект. Интересно, что для лимоненов даже при 160 °С (на 17 °С ниже их температуры кипения) наблюдается хиральное распознавание при больших парциальных давлениях. Для α -пиненов при 130 °С (на 25 °С ниже температуры кипения) хирального распознавания нет совсем. Это свидетельствует о том, что адсорбционный слой более «объёмной» молекулы α -пинена менее устойчив, чем для лимонена.

В Таблице 70 приведены результаты аппроксимации экспериментальных изотерм уравнением Фрейндлиха.

Таблица 70 – Аппроксимация изотерм α -пиненов по уравнению Френдлиха для различных температур

Т колонки, °С	K _F *10 ⁻³		N	
	R-(+)	S-(-)	R-(+)	S-(-)
90	21.8±0.1	27.2±0.3	1.15±0.01	1.10±0.01
100	18.9±0.04	24.3±0.05	1.14±0.01	1.07±0.01
110	13.6±0.06	18.9±0.04	1.13±0.01	1.06±0.01

Из результатов аппроксимации видно, что константы Фрейндлиха различаются за пределами погрешности. Аналогично различаются и константы Ленгмюра, только при 130 °С становясь равными друг другу (Таблица 71). При этом значения ёмкости монослоя, в основном, совпадают. Совпадение ёмкостей

монослоя закономерно, так как молекулы энантиомеров – одинакового размера и занимают на поверхности одну и ту же площадь.

Таблица 71 – Аппроксимация изотерм пинена по уравнению Ленгмюра для различных температур

Т колонки, °С	$K_L * 10^{-2}$		a_m	
	R-(+)	S(-)	R-(+)	S(-)
120	2.3±0.5	1.9±0.2	18.6±0.5	18.4±0.6
130	1.7±0.2	1.1±0.2	33.6±0.9	32.1±0.8

В Таблице 72 приведены коэффициенты энантиоселективности для лимоненов и α -пинена на изучаемом образце.

Таблица 72 – Коэффициенты энантиоселективности для лимонена и α -пинена при различных температурах

Т, °С		90	100	110	120	130	140	150	160
А	лимонены	-	-	1.06	-	1.13	1.05	1.07	1.05
	α -пинены	1.12	1.15	1.15	1.07	1.00	-	-	-

При сравнении энантиоселективности лимоненов и α -пиненов заметно, что для α -пиненов коэффициенты энантиоселективности достигают 1.15, в то время как для лимоненов максимальный коэффициент энантиоселективности 1.13. Данные при температуре 130 °С нельзя сравнивать, так как при этой температуре энантиоселективность пиненов исчезает вследствие достижения близости к температуре кипения. Большая энантиоселективность к α -пиненам возникает по причине существенного различия в теплотах адсорбции энантиомеров α -пинена (Рисунок 95).

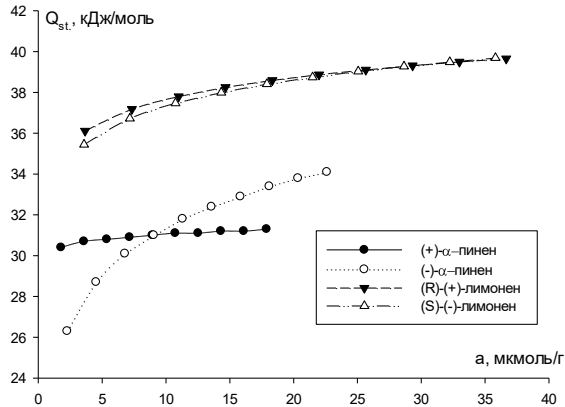


Рисунок 95 – Изостерические теплоты адсорбции энантиомеров лимонена и α -пинена

Как видно из зависимости изостерической теплоты адсорбции на величины равновесной адсорбции, для лимоненов значения Q_{st} возрастают с повышением адсорбции, однако различие в теплотах заметно только при самых низких заполнениях. В случае же α -пиненов теплота адсорбции одного энантиомера практически не меняется с адсорбцией, в то время как для другого наблюдается резкий рост Q_{st} . Это свидетельствует о том, что механизм адсорбции энантиомеров α -пинена различается. Для энантиомеров лимонена изостерические теплоты, наблюдаемые при высоких покрытиях, были близки к теплоте конденсации (L_i). Это обычное явление в процессах адсорбции. При покрытиях >1 образуются второй и последующие адсорбционные слои. Для них $Q_{st}=L_i$, следовательно, если образуется второй слой, то в любом случае Q_{st} стремится к L_i . То же самое было и для (-)- α -пинена. Для (+)- α -пинена не было стремления Q_{st} к L_i . Это означает, что молекулы (+)- α -пинена по какой-то причине не образовали монослой. Разница в образовании монослоя привела к разнице в энантиоселективности.

3.4 Влияние условий получения хиральных кристаллов гиппуровой кислоты на хиральное распознавание

В работе изучены кристаллы гиппуровой кислоты, полученные при разных условиях.

Для проверки наличия хирального распознавания в процессе адсорбции изотермы на хиральных С-кристаллах с разными CD-сигналами (Рисунок 23 в разделе 3.1.4) сравнивали с изотермами адсорбции на заведомо ахиральных W-кристаллах и N-кристаллах (Рисунок 96-99). Р-значения пар точек изотерм адсорбции представлены в Таблицах 73-76. Как видно из данных, изотермы адсорбции энантиомеров лимонена различаются на предположительно хиральных и совпадают на предположительно ахиральных кристаллах. Доказана надежность распознавания хиральности на образцах, полученных в условиях созревания Виедмы. Из Рисунка 96 видно, что на С-кристаллах гиппуровой кислоты с сигналом [CD(-)260] преимущественно адсорбируется S-(-)-лимонен; а на С-кристаллах с сигналом [CD(+)-260] наблюдалась преимущественная адсорбция R-(+)-лимонена (Рисунок 97).

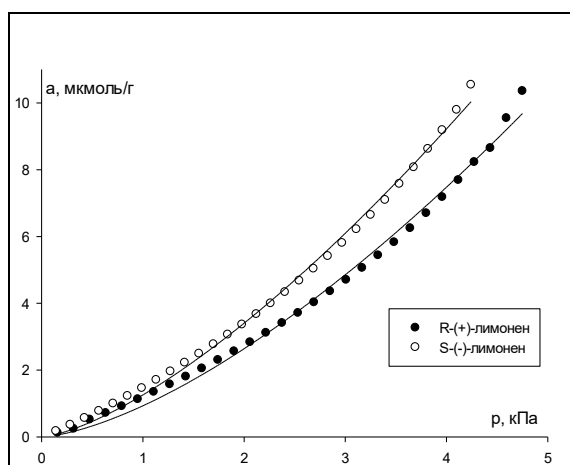


Рисунок 96 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 60 °С на С-кристаллах гиппуровой кислоты с сигналом [CD(-)260]

Таблица 73 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимонена при 60 °С на С-кристаллах гиппуровой кислоты с сигналом [CD(-)260] ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения
0.38	0.815	3.40	0.003	6.42	$7.51 \cdot 10^{-4}$	9.07	$7.29 \cdot 10^{-4}$
0.76	0.303	3.78	0.002	6.80	$8.19 \cdot 10^{-4}$	9.45	$4.50 \cdot 10^{-4}$
1.13	0.039	4.16	0.004	7.18	$1.55 \cdot 10^{-3}$	9.83	$6.76 \cdot 10^{-4}$
1.51	0.355	4.54	0.003	7.56	$6.68 \cdot 10^{-4}$	10.20	$6.14 \cdot 10^{-4}$
1.89	0.007	4.91	$1.34 \cdot 10^{-3}$	7.94	$2.80 \cdot 10^{-4}$	10.58	$7.38 \cdot 10^{-4}$
2.27	0.003	5.29	$1.33 \cdot 10^{-3}$	8.31	$7.82 \cdot 10^{-4}$	10.96	$7.17 \cdot 10^{-4}$
2.65	0.012	5.67	$1.24 \cdot 10^{-3}$	8.69	$3.15 \cdot 10^{-4}$	11.34	$7.48 \cdot 10^{-4}$
3.02	0.006	6.05	$4.67 \cdot 10^{-4}$				

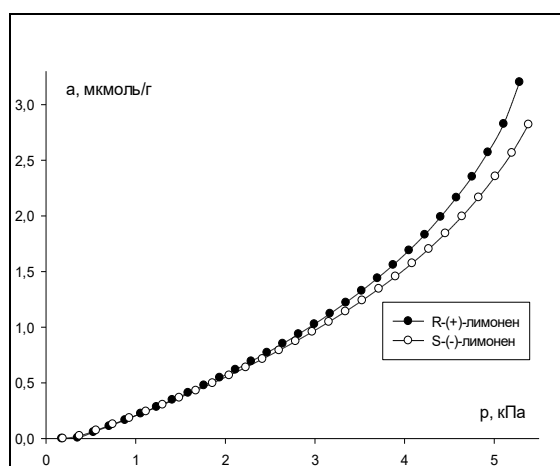


Рисунок 97 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 60 °С на кристаллах гиппуровой кислоты С-кристаллы с сигналом [CD(+)-260]

Таблица 74 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимонена при 60 °С на С-кристаллах гиппуровой кислоты с сигналом [CD(+)-260] ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения	Р, кПа	р-значения
0.18	0.050	1.50	0.867	2.80	0.840	4.08	0.008
0.37	0.404	1.67	0.633	3.00	0.203	4.27	0.016
0.56	0.225	1.85	0.420	3.15	0.259	4.45	0.010
0.74	0.159	2.05	0.932	3.35	0.024	4.64	0.009
0.90	0.606	2.22	0.113	3.50	0.007	4.82	0.008
1.11	0.921	2.40	0.117	3.70	0.002	5.01	0.005
1.30	0.782	2.60	0.460	3.90	0.003	5.20	0.001

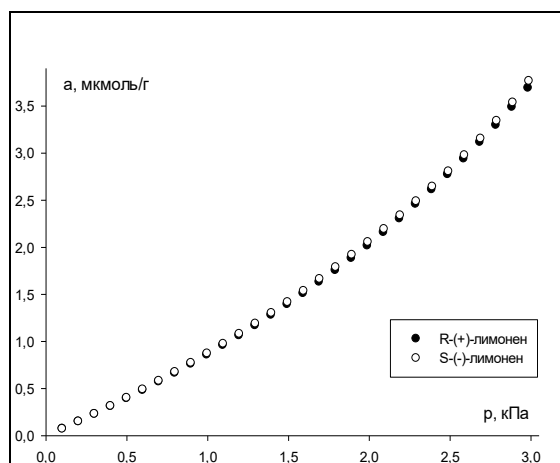


Рисунок 98 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 60 °С на кристаллах гипсуровой кислоты W-кристаллы

Таблица 75 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимонена при 60 °С на W-кристаллах гипсуровой кислоты] ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения
0.10	0.049	0.80	0.798	1.50	0.226	2.20	0.117
0.20	0.726	0.90	0.955	1.60	0.330	2.30	0.071
0.30	0.159	1.00	0.059	1.70	0.024	2.40	0.030
0.40	0.368	1.10	0.015	1.80	0.006	2.50	0.082
0.50	0.215	1.20	0.493	1.90	0.148	2.70	0.051
0.60	0.278	1.30	0.561	2.00	0.027	2.90	0.132
0.70	0.404	1.40	0.287	2.10	0.010	3.00	0.078

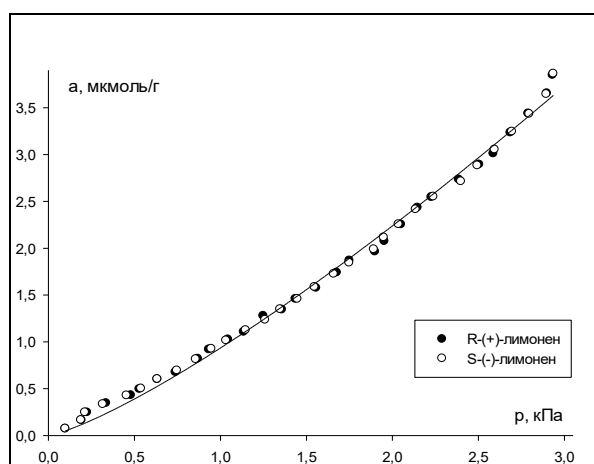


Рисунок 99 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 60 °С на кристаллах гипсуровой кислоты N-кристаллы

Таблица 76 – Р-значения для пар точек изотерм адсорбции лимонена при 60 °С на N-кристаллах гипсуровой кислоты] ($\alpha = 0.05$)

Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения	Р, кПа	р- значения
0.10	0.149	0.85	0.798	1.65	0.246	2.40	0.187
0.20	0.926	0.95	0.935	1.75	0.330	2.50	0.211
0.30	0.138	1.00	0.079	1.90	0.087	2.60	0.112
0.45	0.368	1.15	0.045	1.95	0.072	2.70	0.104
0.55	0.212	1.25	0.433	2.00	0.187	2.80	0.089
0.65	0.358	1.35	0.461	2.15	0.064	2.90	0.257
0.75	0.447	1.45	0.237	2.25	0.068	2.95	0.094

Как видно из представленных данных, изотермы адсорбции энантиомеров лимонена различаются на хиральных кристаллах (Рисунок 96-97), и совпадают на ахиральных (Рисунок 98-99). То есть хиральное распознавание возможно только на кристаллах, имеющих хиральную пространственную группу симметрии и полученные в условиях созревания Виедмы.

3.5 Полупрепаративное разделение на кристаллах γ -глицина

На кристаллах γ -глицина был создан способ полупрепаративного разделения рацемической смеси энантиомеров ментола. Стеклянную колонку длиной 50 см заполняли силикагелем с модифицированным γ -глицином фракции 0.25–0.5 мм. Вводили пробу рацемата ментола (350 мг/л), через колонку пропускали хлороформ перистальтическим насосом. Пробы элюата (4 мл) отбирали на выходе и анализировали поляриметром Atago AP-300 (Atago, Japan). Угол вращения плоскости поляризованного света для фракций 8–24 мл оказался отрицательным, а для 44–60 мл — положительным, что свидетельствует о полупрепаративном разделении энантиомеров ментола (Рисунок 100).

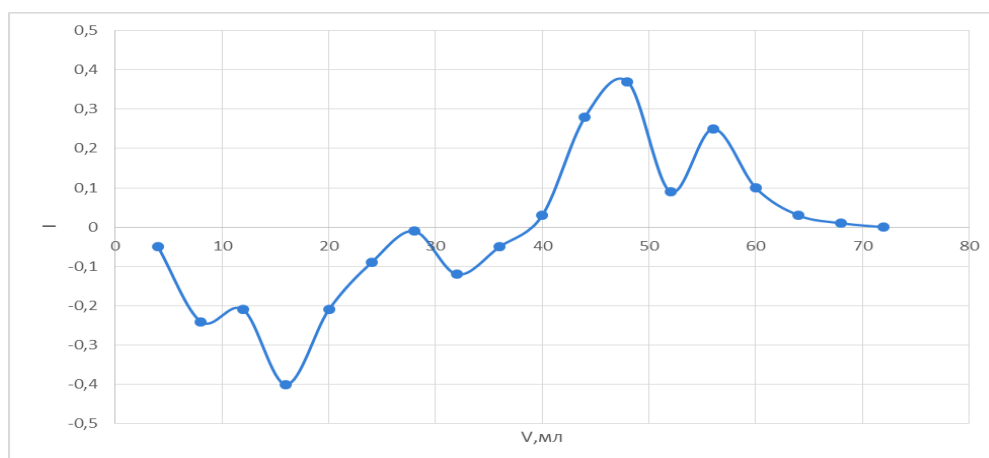


Рисунок 100 – Зависимость угла вращения плоскости поляризованного света от объема элюата

Таким образом, реализовано полупрепаративное разделение энантиомеров ментола на хиральной неподвижной фазе на основе γ -глицина.

3.6 Закономерности изменения параметров энантиоселективности

В Таблице 77 приведено сравнение характеристик адсорбционной активности и сродства изучаемых кристаллов к специфическим межмолекулярным взаимодействиям с максимальными коэффициентами энантиоселективности. Заметно отсутствие взаимосвязи между величиной удельного удерживаемого объема и α . При этом наблюдается взаимосвязь между энантиоселективностью и величиной полярности P , рассчитанной методом ЛРПУ. Последняя отражает суммарное сродство поверхности к специфическим межмолекулярным взаимодействиям. При этом отсутствует корреляция с параметрами, характеризующими донорно-акцепторные взаимодействия: $V_g(\text{пропанол})/V_g(\text{гептан})$, $\% \Delta F_{da}$ и ΔF_{spec}^{pr} . Однако вклады индукционных и ориентационных взаимодействий коррелируют с α аналогично полярности.

Сравнение закономерностей изменения Q_{st} с энантиоселективностью оказалось более информативным (Таблица 78). Так, в случае, когда Q_{st} с α практически не менялся ($\Delta Q_{st} < 2$ кДж/моль), энантиоселективность практически отсутствовала. На кристаллах γ -глицина и цитозина наблюдается рост значений Q_{st} ,

а также различаются значения изостерических теплот адсорбции для двух энантиомеров, однако коэффициент энантиоселективности не превышает значения 1.10. При этом кривые Q_{st} vs. a лежат значительно ниже теплоты конденсации лимонена. Кристаллы гиппуровой кислоты и $[\{Cu_{12}^I(trz)_8\} \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O]_n$, проявляют наилучшую энантиоселективность к лимоненам среди всех изученных кристаллов. Можно заметить, что на таких кристаллах наблюдается сочетание трёх факторов: Q_{st} стремится к L , разница в теплотах адсорбции энантиомеров больше 1.5 кДж/моль и наблюдаются высокие значения параметра $\theta_{усл}$. При экстраполяции кривой Q_{st} vs. a до пересечения с L точка пересечения соответствует значению равновесной адсорбции, при которой вся поверхность покрыта слоем адсорбированного вещества, и последующие молекулы взаимодействуют только с другими молекулами адсорбата. Полученное значение величины равновесной адсорбции в первом приближении можно принять за условную ёмкость монослоя a_m , из которой может быть рассчитана условная степень заполнения поверхности $\theta_{усл}$. Она имеет наибольшие значения для гиппуровой кислоты, а также двух МОФов. На последних энантиоселективность проявляется не только в области высоких парциальных давлений, но и в области Генри. На металлоорганических структурах различие наблюдается при парциальном давлении 0.035 и 0.008 кПа, в то время как на непористых кристаллах, минимальное давление при котором наблюдается энантиоселективность составляет 0.2 кПа. Также температурный диапазон проявления энантиоселективности в случае пористых кристаллов заметно шире, чем для непористых. Это связано с более высокой адсорбционной активностью МОФов. Кристаллы SU-MB обладают меньшей энантиоселективностью к энантиомерам лимонена, чем $[\{Cu_{12}^I(trz)_8\} \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O]_n$. Это связано с минимальным различием в Q_{st} между энантиомерами.

На основании анализа Таблицы 78 можно сделать вывод, что наличие хирального распознавания при адсорбции и величина энантиоселективности напрямую зависят от закономерностей изменения изостерических теплот адсорбции. Для достижения высокой энантиоселективности необходимо сочетание трёх факторов: теплоты адсорбции энантиомеров должны различаться, значения Q_{st}

должны стремиться к теплоте конденсации и степень заполнения поверхности должна быть достаточно высока, чтобы соответствовать области, в которой реализуются латеральные взаимодействия.

Таблица 77 – Характеристики изучаемых кристаллов и параметры энантиоселективности к энантиомерам лимонена

Характеристики кристаллов					Параметры энантиоселективности				
кристалл	V_g^{100} (гексан)	$V_g(\text{пропанол})$ / $V_g(\text{гептан})$	P	$\% \Delta F_{da}$	$\% \Delta F_{io}$	ΔF_{spec}^{pr}	Ментол	лимонен	α -пинен
CsCuCl ₃	0.89±0.08	1.26	43.3	8.8	44.5	4.70	1.35	1	1.14
ГК	0.73±0.01	7.80	39.2	8.8	39.8	10.53	1.08	1.28	1
γ -глицин	0.93±0.04	1.10	34.5	5.2	40.2	2.03	1.08	1.1	1
ФГ	0.28±0.01	3.97	29.5	3.8	35.9	7.46	1.03	1.1	1

Примечание: V_g^{100} (гексан) – удельный удерживаемый объём н-гексана при 100 °С; $V_g(\text{пропанол})/V_g(\text{гептан})$ – отношение удельных удерживаемых объёмов н-пропанола и н-гептана при той же температуре; P – полярность, рассчитанная методом ЛРПУ; $\% \Delta F_{da}$ – средний вклад (в %) донорно-акцепторных взаимодействий в свободную энергию адсорбции спиртов по данным метода ЛРПУ; $\% \Delta F_{io}$ – вклад индукционных и ориентационных взаимодействий в свободную энергию адсорбции спиртов по данным метода ЛРПУ; ΔF_{spec}^{pr} – энергия специфических взаимодействий для н-пропанола, рассчитанная методом Донга;

Таблица 78 – Характеристики изучаемых кристаллов и параметры энантиоселективности

кристалл	R-(+)/ S-(-)	ΔQ_{st}	$ Q_{st}^{R-(+)} - Q_{st}^{S-(-)} $	макс. Q_{st} L_i	a_m	Θ	d_p	Параметры энантиоселективности				
								$\alpha_{Генри}$	α_{max}	α_{av}	p_{min}	ΔT
CsCuCl ₃	R-(+)	-2.3	5.2	0.55	-	-	-	1	1.00	-	-	-
	S-(-)	-0.5										
ГК	R-(+)	+10.1	1.6	0.60	7.2	0.38	-	1	1.28	-	0.76	60
	S-(-)	+10.8			5.0	0.50						
γ -глицин	R-(+)	+3.6	8.3	0.41	95.1	0.07	-	1	1.07	1.05	1.4	130-150
	S-(-)	+11.2			40.3	0.18						
ФГ	R-(+)	-1.3	1.7	0.51	-	-	-	1	1.05	-	1.3	70
	S-(-)	-0.8										
цитозин	R-(+)	+4.7	1.5	0.51	46.8	0.09	-	1	1.09	-	0.20	100
	S-(-)	+2.3			96.2	0.05						
[$\{Cu_{12}^I(trz)_8\} \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O\}_n$]	R-(+)	+4.3	2.1	0.90	31.6	0.29	14Å	1.35	1.43	1.35	0.008	110-150
	S-(-)	+3.1			37.4	0.24						
SU-MB	R-(+)	+3.5	0.7	0.95	79.5	0.43	22Å	1.06	1.07	1.06	0.035	110-160
	S-(-)	+4.3			68.3	0.58						

Примечание: ΔQ_{st} – максимальное различие в теплотах адсорбции для пары энантиомеров (кДж/моль), $\theta_{усл}$ – степень заполнения поверхности, d_p - диаметр микропоры (Å), a_m – емкость монослоя (мкмоль/г), α_{max} – максимальная энантиоселективность по выбранному энантиомеру; α_{av} – средняя энантиоселективность при тех температурах, при которых она наблюдалась; p_{min} – минимальное парциальное давление (кПа), при котором наблюдалась энантиоселективность; ΔT – температурный диапазон энантиоселективности (°C), SU-MB = $[(H_2MPMD)_{5,5}(H_2O)_x][[(Ge_{10}O_{21}(OH)_2)_2*(Ge_7O_{14}F_3)]]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе изучены хиральные адсорбенты на основе энантиоморфных кристаллов гиппуровой кислоты, флороглуцина, бромтрифенилметана, γ -глицина, CsCuCl_3 , $[\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8] \cdot 4\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ и SU-MB. Все изученные кристаллы не имеют асимметрического атома углерода, а их элемент асимметрии является супрамолекулярным. Ряд кристаллов показал способность к хиральному распознаванию энантиомеров лимонена, α -пинена и ментола, при этом наблюдалась корреляция между преимущественно адсорбирующимся энантиомером и сигналом спектра кругового дихроизма. Установлено, что высокая энантиоселективность наблюдается при степенях заполнения поверхности кристалла, достаточных для латеральных взаимодействий между молекулами адсорбата, что отражалось на изменениях теплоты адсорбции.

ВЫВОДЫ

1. Получены хиральные кристаллы ахиральных гиппуровой кислоты, флороглуцина, бромтрифенилметана, γ -глицина, CsCuCl_3 в условиях созревания Виедмы, $[\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8] \cdot 4\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ и SU-MB в условиях гидротермального синтеза. Структура синтезированных образцов была подтверждена методом XRD. Хиральность кристаллов установлена спектрами кругового дихроизма.

2. Было обнаружено, что на кристаллах гиппуровой кислоты, флороглуцина, γ -глицина и CsCuCl_3 наблюдается различие в адсорбции энантиомеров ментола. Максимальная энантиоселективность наблюдалась для кристаллов CsCuCl_3 ($\alpha=1.35$). На кристаллах бромтрифенилметана энантиоселективность к ментолам отсутствовала. В отношении энантиомеров лимонена наибольшую энантиоселективность показали кристаллы гиппуровой кислоты ($\alpha=1.28$) и $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ ($\alpha=1.43$). Различие в адсорбции энантиомеров лимонена также наблюдалось на кристаллах γ -глицина, флороглуцина и SU-MB. Энантиоселективность к α -пиненам была обнаружена только для кристаллов

CsCuCl_3 ($\alpha=1.14$) и SU-MB ($\alpha=1.15$). Таким образом, показано, что способность хиральных кристаллов к энантиоселективной адсорбции энантиомеров ряда монотерпенов не является универсальной.

3. Показано, что энантиоселективность кристаллов по отношению к энантиомерам ментола обусловлена сильными донорно-акцепторными взаимодействиями между гидроксильной группой ментола и поверхностью кристалла. Вогнутый тип изотерм адсорбции энантиомеров лимонена и α -пинена на ряде кристаллов вызван слабыми дисперсионными взаимодействиями между молекулами адсорбата и непористой поверхностью. Тип хирального кристалла и наличие спиралевидных пор не влияют на значения максимального коэффициента энантиоселективности. При этом на металлоорганических структурах энантиоселективность наблюдалась в более широком диапазоне парциальных давлений и температур.

4. Обнаружена взаимосвязь между эффектом Коттона и преимущественной адсорбцией одного из энантиомеров. Так, на кристаллах с $[\text{CD}(+)]$ сигналом преимущественно адсорбировался R-(+)-лимонен, с $[\text{CD}(-)]$ сигналом – S-(-)-лимонен, а нулевой CD-сигнал соответствовал отсутствию энантиоселективности.

5. Показано, что способность хиральных кристаллов к проявлению энантиоселективности определяется закономерностями изменения изостерических теплот адсорбции. Высокая энантиоселективность возникает при наличии трёх факторов: различие теплот адсорбции энантиомеров, рост значений Q_{st} к теплоте конденсации и соответствующая нелинейной изотерме адсорбции степень заполнения поверхности. Данные условия обеспечивают наличие латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами на поверхности, что приводит к энантиоселективной адсорбции.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

MOF – металлоорганические структуры

SU-MB – $[(H_2MPMD)_{5,5} (H_2O)_x][[Ge_{10}O_{21}(OH)_2]_2 \cdot (Ge_7O_{14}F_3)]$

XRD – порошковая рентгеновская дифракция

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

CD – спектры кругового дихроизма

БЭТ – Брунауэра, Эммета и Теллера

ГК – гипсуровая кислота

ФГ – флороглюцин

БТФМ - бромтрифенилметан

Q_{st} – изостерическая теплота адсорбции

L – теплота конденсации

ee – энантиомерный избыток

M'MOF – металлоорганические структуры с металлолигандами

btec - 1,2,4,5-бензентетракарбоксилат

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gus'kov V. Y., Allayarova D. A., Garipova G. Z., Pavlova I. N. Supramolecular chiral surface of nickel sulfate hexahydrate crystals and its ability to chiral recognition by enantiomers adsorption data // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44. – P. 17769–17779. DOI: 10.1039/D0NJ03402B.
2. Al-Ghouti M. A., Da'ana D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – Vol. 393. – P. 122383. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
3. Adamson A. W., Gast A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. – New York : Wiley-Interscience, 1997. – 784 p.
4. Герасимов Я. И. *Курс физической химии*. – М. : Химия, 1970. – 592 с.
5. Tóth J. *Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*. – New York : Marcel Dekker, 2002. – 878 p.
6. Rudziński W., Everett D. H. *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*. – London : Academic Press, 1992.
7. Cerofolini G. F., Rudziński W. Theoretical principles of single- and mixed-gas adsorption equilibria on heterogeneous solid surfaces // *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces* / Ed. by W. Rudziński, W. A. Steele, G. Zgrablich. – Amsterdam : Elsevier, 1997. – P. 1–104.
8. Гаврилова Н. Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных : учеб. пособие. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.
9. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *Journal of the American Chemical Society*. – 1918. – Vol. 40, No. 6. – P. 1361–1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
10. Yang R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. – Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, 2003. – 410 p.
11. Дубинин М. М., Заверина Е. Д., Радушкевич Л. В. Сорбция и структура активных углей // *Журнал физической химии*. – 1947. – Т. 21, № 11. – С. 1351–1362.

12. McEnaney B. Adsorption and structure in microporous carbons // *Carbon*. – 1988. – Vol. 26, No. 3. – P. 267–274. DOI: 10.1016/0008-6223(88)90215-1.
13. Stoeckli F., Guillot A., Slasli A. M. Specific and non-specific interactions between ammonia and activated carbons // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42. – P. 1619–1624. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.02.012.
14. Stoeckli F. Dubinin's theory and its contribution to adsorption science // *Russian Chemical Bulletin*. – 2001. – Vol. 50, No. 12. – P. 2265–2272. DOI: 10.1023/A:1013691328103
15. Nguyen C., Do D. D. The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description // *Carbon*. – 2001. – Vol. 39. – P. 1327–1336. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00265-7.
16. Dollimore D., Heal G. R. The analysis of gas adsorption data to determine pore structure // *Surface Technology*. – 1978. – Vol. 6. – P. 231–258.
17. Builes S., Sandler S. I., Xiong R. Isothermic Heats of Gas and Liquid Adsorption // *Langmuir*. – 2013. – Vol. 29, No. 33. – P. 10416–10422. DOI: 10.1021/la401035p.
18. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 87, No. 9–10. – P. 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
19. Nuhnen A., Janiak C. A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption via adsorption isotherms in metal-organic frameworks, MOFs // *Dalton Transactions*. – 2020. – Vol. 49. – P. 10295–10307. DOI: 10.1039/D0DT01784A.
20. Khalilov L. M. Symmetry, inertness and chirality in theory of chiral systems // *Foundations of Chemistry*. — 2015. — Vol. 17, № 2. — P. 129–135. DOI: 10.1007/s10698-015-9213-5

21. Barker T. V., Marsh J. E. Optical activity and enantiomorphism of molecular and crystal structure // *Journal of the Chemical Society, Transactions.* – 1913. – Vol. 103. – P. 837–847.
22. Liu M., Zhang L., Wang T. Supramolecular chirality in self-assembled systems // *Chemical Reviews.* – 2015. – Vol. 115, No. 15. – P. 7304–7397. DOI: 10.1021/cr500671p.
23. Bonner W. A. Origins of chiral homogeneity in nature // *Topics in Stereochemistry* / Ed. by E. L. Eliel, S. H. Wilen. – New York : John Wiley & Sons, 1988. – 96 p.
24. Carballeira J. D., Bocola M., Vogel A., Reetz M. T., Bäckvall J. E. Directed evolution and axial chirality: Optimization of the enantioselectivity of *Pseudomonas aeruginosa* lipase towards the kinetic resolution of a racemic allene // *Chemical Communications.* – 2007. – No. 19. – P. 1913–1915. DOI: 10.1039/B700849J.
25. Cahn R. S., Ingold C., Prelog V. Specification of Molecular Chirality // *Angewandte Chemie International Edition.* – 1966. – Vol. 5, No. 4. – P. 385–415.
26. Ruble J. C., Lander H. A., Fu G. C. Effective Kinetic Resolution of Secondary Alcohols with a Planar-Chiral Analogue of 4-(Dimethylamino)pyridine. Use of the Fe(C₅Ph₅) Group in Asymmetric Catalysis // *Journal of the American Chemical Society.* – 1997. – Vol. 119. – P. 1492–1493. DOI: 10.1021/ja963859z.
27. Adawy A. Functional Chirality: From Small Molecules to Supramolecular Assemblies // *Symmetry.* – 2022. – Vol. 14. – P. 292. DOI: 10.3390/sym14020292.
28. Havinga E. Spontaneous formation of optically active substances // *Biochimica et Biophysica Acta.* – 1954. – Vol. 13. – P. 171–174.
29. Kipping F. S., Pope W. J. Enantiomorphism // *Journal of the Chemical Society, Transactions.* – 1898. – Vol. 73. – P. 606–617.
30. Eliel E. L., Wilen S. H. *Stereochemistry of Organic Compounds.* – New York : John Wiley & Sons, 1994.
31. Tsang M. Y., Di Salvo F., Teixidor F., Viñas C., Choquesillo-Lazarte D., Giner Planas J., Vanthuyne N. Is molecular chirality connected to supramolecular

chirality? The particular case of chiral 2-pyridyl alcohols // *Crystal Growth & Design*. – 2015. – Vol. 15. – P. 935–945. DOI: 10.1021/CG501748X

32. Green M. M., Cheon K. S., Yang S. Y., Park J. W., Swansburg S., Liu W. Chiral Studies across the Spectrum of Polymer Science // *Accounts of Chemical Research*. – 2001. – Vol. 34, No. 8. – P. 672–680. DOI: 10.1021/ar010009l.

33. Shen B., Yang K., Lee M. Supramolecular Chiral 2D Materials and Emerging Functions // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol. 32. – P. 1905669. DOI: 10.1002/adma.201905669.

34. Fujiki M. Supramolecular chirality: solvent chirality transfer in molecular chemistry and polymer chemistry // *Symmetry*. – 2014. – Vol. 6. – P. 677–703. DOI: 10.3390/sym6030677.

35. Vera F., Serrano J. L., de la Fuente M. P., Barberi R., Ros M. B., Sierra T. Insight into the supramolecular organization of columnar assemblies with phototunable chirality // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – P. 18025–18032. DOI: 10.1039/C2JM33331G.

36. Tejedor R. M., Oriol L., Serrano J. L., Ureña F. P., López González J. J. Photoinduced chiral nematic organization in an achiral glassy nematic azopolymer // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – Vol. 17. – P. 3486–3492. DOI: 10.1002/adfm.200700202.

37. Ruiz U., Pagliusi P., Provenzano C., Shibaev V. P., Cipparrone G. Supramolecular chiral structures: smart polymer organization guided by 2D polarization light patterns // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – Vol. 22. – P. 2964–2970. DOI: 10.1002/adfm.201200389.

38. de Bruin A. G., Barbour M. E., Briscoe W. H. Macromolecular and supramolecular chirality: a twist in the polymer tales // *Polymer International*. – 2014. – Vol. 63. – P. 165–171. DOI: 10.1002/pi.4639.

39. Shen Z., Wang T., Liu M. Macroscopic chirality of supramolecular gels formed from achiral tris(ethyl cinnamate) benzene-1,3,5-tricarboxamides // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – Vol. 53. – P. 13424–13428. DOI: 10.1002/anie.201407809.

40. Katsonis N., Xu H., Haak R. M., Kudernac T., Tomovic Z., George S., van der Auweraer M., Schenning A. P. H. J., Meijer E. W., Feringa B. L., De Feyter S. Emerging solvent-induced homochirality by the confinement of achiral molecules against a solid surface // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Vol. 47. – P. 4997–5001. DOI: 10.1002/anie.200800255.
41. Zhang L., Qin L., Wang X., Cao H., Liu M. Supramolecular chirality in self-assembled soft materials: regulation of chiral nanostructures and chiral functions // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26. – P. 6959–6964. DOI: 10.1002/adma.201402357.
42. Mineo P., Villari V., Scamporrina E., Micali N. Supramolecular chirality induced by a weak thermal force // *Soft Matter*. – 2014. – Vol. 10. – P. 44–47. DOI: 10.1039/C3SM52322E.
43. Ohta E., Sato H., Ando S., Kosaka A., Fukushima T., Hashizume D., Yamasaki M., Hasegawa K., Muraoka A., Ushiyama H., Yamashita K., Aida T. Redox-responsive molecular helices with highly condensed π -clouds // *Nature Chemistry*. – 2011. – Vol. 3. – P. 68–73. DOI: 10.1038/nchem.930.
44. Гуськов В.Ю. Новые адсорбенты на основе ряда гетероциклических соединений: получение, свойства, применение в хиральной хроматографии: дис. ... д-ра хим. наук. – 2021.
45. Bishop R. Aspects of Crystallization and Chirality // *Chirality in Supramolecular Assemblies: Causes and Consequences* / ed. by F. Cozzi, R. Q. Snell. — Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2016. — P. 65–93.
46. Pasteur L. Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire // *Annales de Chimie et de Physique*. – 1848. – Vol. 24. – P. 442–459.
47. McLaughlin D. T., Nguyen T. P. T., Mengnjo L., Bian C., Leung Y. H., Goodfellow E., Ramrup P., Woo S., Cuccia L. A. Viedma ripening of conglomerate crystals of achiral molecules monitored using solid-state circular dichroism // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – Vol. 14. – P. 1067–1076. DOI: 10.1021/cg401577m.
48. Matsuura T., Koshima H. Introduction to chiral crystallization of achiral organic compounds. Spontaneous generation of chirality // *Journal of Photochemistry and*

Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2005. – Vol. 6. – P. 7–24. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2005.02.001.

49. Wallwork S. C., Powell H. M. The crystal structure of phloroglucinol dihydrate // *Acta Crystallographica*. – 1957. – Vol. 10. – P. 48–52.

50. Iitaka Y. The crystal structure of γ -glycine // *Acta Crystallographica*. – 1961. – Vol. 14. – P. 1–10.

51. Iitaka Y. The crystal structure of β -glycine // *Acta Crystallographica*. – 1960. – Vol. 13. – P. 35–45.

52. Lemanov V. V. Piezoelectric and pyroelectric properties of protein amino acids as basic materials of Soft State Physics // *Ferroelectrics*. – 2000. – Vol. 238. – P. 211–218. DOI: 10.1080/00150190008008786.

53. Heredia A., Vieira M., Bdkin I. K., Gracio J., Balke N., Jesse S., et al. Nanoscale ferroelectricity in crystalline γ -glycine // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – Vol. 22. – P. 2996–3003. DOI: 10.1002/adfm.201103011.

54. Schlueter A. W., Jacobson R. A., Rundle R. E. A Redetermination of the Crystal Structure of CsCuCl_3 // *Inorganic Chemistry*. – 1966. – Vol. 5, No. 2. – P. 277–280.

55. Kousaka Y., Ohno H., Komesu T., Arima T., Takata M., Sakai S., Akita M., Inoue K., Yokobori T., Nakao Y., Kaya E., Akimitsu J. Crystallographic Chirality of CsCuCl_3 Probed by Resonant Circularly-Polarized Hard X-ray Diffraction // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2009. – Vol. 78, No. 12. – P. 123601. DOI: 10.1143/JPSJ.78.123601.

56. Abrahams S. C., Bernstein J. L. Remeasurement of Optically Active NaClO_3 and NaBrO_3 // *Acta Crystallographica Section B*. – 1977. – Vol. 33. – P. 3601–3604.

57. Frank F. C. Spontaneous asymmetric synthesis // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 1953. – Vol. 11. – P. 459–463.

58. Soai K., Shibata T., Morioka H., Choji K. Asymmetric autocatalysis and amplification of enantiomeric excess of a chiral molecule // *Nature*. – 1995. – Vol. 378. – P. 767–768. DOI: 10.1038/378767a0.

59. Singleton D. A., Leung V. L. A few molecules can control the enantiomeric outcome. Evidence supporting absolute asymmetric synthesis using the Soai asymmetric autocatalysis // *Organic Letters*. – 2003. – Vol. 5, No. 23. – P. 4337–4339. DOI: 10.1021/ol035510z.
60. Havinga E. Over de mogelijkheid van 'spontane asymmetrische synthese' // *Chemisch Weekblad*. – 1941. – Vol. 38. – P. 642–644.
61. Kondepudi D. K., Kaufman R. J., Singh N. Chiral symmetry breaking in Sodium Chlorate crystallization // *Science*. – 1990. – Vol. 250. – P. 975–976.
62. Kondepudi D. K., Digits J., Bullock K. Studies in chiral symmetry breaking crystallization I: the effects of stirring and evaporation rates // *Chirality*. – 1995. – Vol. 7. – P. 62–68. DOI: 10.1126/science.250.4983.975
63. Kondepudi D. K., Asakura K. Chiral autocatalysis, spontaneous symmetry breaking, and stochastic behavior // *Accounts of Chemical Research*. – 2001. – Vol. 34. – P. 946–954. DOI: 10.1021/ar010089t.
64. Kondepudi D. K. Spontaneous generation and propagation of chiral asymmetry // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2004. – Vol. 98. – P. 222–227. DOI: 10.1002/qua.10874.
65. Kawasaki T., Suzuki K., Hakoda Y., Soai K. Achiral nucleobase cytosine acts as an origin of homochirality of biomolecules in conjunction with asymmetric autocatalysis // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Vol. 47. – P. 496–499. DOI: 10.1002/anie.200703885.
66. Viedma C. Chiral symmetry breaking during crystallization: complete chiral purity induced by nonlinear autocatalysis and recycling // *Physical Review Letters*. – 2005. – Vol. 94. – P. 065504. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.065504.
67. Kondepudi D. K., Nelson G. W. Chiral symmetry breaking in nonequilibrium systems // *Physical Review Letters*. – 1983. – Vol. 50. – P. 1023–1026.
68. Blackmond D. G. Asymmetric autocatalysis and its implications for the origin of homochirality // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2004. – Vol. 101. – P. 5732–5736. DOI: 10.1073/pnas.0400763101.

69. Saito Y., Hyuga H. Homochirality proliferation in space // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2004. – Vol. 73. – P. 1685–1688. DOI: 10.1143/JPSJ.73.1685.
70. Noorduyn W. L., Meekes H., Bode A. A. C., van Enkevort W. J. P., Kaptein B., Kellogg R. M., Vlieg E. Explanation for the emergence of a single chiral solid state during attrition-enhanced Ostwald ripening: Survival of the fittest // *Crystal Growth & Design*. – 2008. – Vol. 8, No. 5. – P. 1675–1681. DOI: 10.1021/cg701191b.
71. Noorduyn W. L., Kaptein B., Meekes H., van Enkevort W. J. P., Kellogg R. M., Vlieg E. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – Vol. 48. – P. 4581–4583. DOI: 10.1002/anie.200900582.
72. Viedma C., McBride J. M., Kahr B., Cintas P. Enantiomer-specific oriented attachment: Formation of macroscopic homochiral crystal aggregates from a racemic system // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – Vol. 52. – P. 10545–10548. DOI: 10.1002/anie.201303915.
73. Ribo J. M., El-Hachemi Z., Crusats J. Effects of flows in auto-organization, self-assembly, and emergence of chirality // *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*. – 2013. – Vol. 24. – P. 197–211. DOI: 10.1007/s12210-013-0243-5.
74. Sogutoglu L.-C., Steendam R. R. E., Meekes H., Vlieg E., Rutjes F. P. J. T. Viedma ripening: a reliable crystallisation method to reach single chirality // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – P. 6723–6732. DOI: 10.1039/C5CS00196J.
75. Kawasaki T., Jo K., Igarashi H., Sato I., Nagano M., Koshima H., Soai K. Asymmetric amplification using chiral cocrystals formed from achiral organic molecules by asymmetric autocatalysis // *Angewandte Chemie*. – 2005. – Vol. 117. – P. 2834–2837. DOI: 10.1002/anie.200500466.
76. Kawasaki T., Nakaoda M., Kaito N., Sasagawa T., Soai K. Asymmetric autocatalysis induced by chiral crystals of achiral tetraphenylethylenes // *Origins of Life and Evolution of Biospheres*. – 2010. – Vol. 40. – P. 65–78. DOI: 10.1007/s11084-009-9166-9.
77. Mineki H., Hanasaki T., Matsumoto A., Kawasaki T., Soai K. Asymmetric autocatalysis initiated by achiral nucleic acid base adenine: Implications on the origin of

homochirality of biomolecules // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48, No. 85. – P. 10538–10540. DOI: 10.1039/C2CC35886A.

78. Saito Y., Hyuga H. Chirality Selection in Crystallization // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2005. – Vol. 74, No. 2. – P. 535–537. DOI: 10.1143/JPSJ.74.535.

79. Гуськов В. Ю., Сухарева Д. А., Арсланова И. В., Мусабилов Д. Э. Газохроматографическое разделение энантиомеров 2-хлорбутана и 2-бромбутана на адсорбенте Carbolack C, модифицированном циануровой кислотой // *Журнал аналитической химии*. – 2017. – Т. 72, № 10. – С. 65–71. DOI: 10.7868/S0044450217100092.

80. Гуськов В. Ю., Гуськова М. В., Зарипова А. И., Рамазанова Г. А. Адсорбционные и хроматографические характеристики графитированной термической сажи, модифицированной аденином, по отношению к ряду органических соединений // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94, № 6. – С. 903–909. DOI: 10.1134/S0023158420060133.

81. Yaghi O. M., Li G., Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework // *Nature*. – 1995. – Vol. 378. – P. 703–706. DOI: 10.1038/378703a0.

82. Zhao X., Wang Y., Li D.-S., Bu X., Feng P. Metal-Organic Frameworks for Separation // *Advanced Materials*. – 2018. – P. 1705189. DOI:10.1002/adma.201705189.

83. Li J. R., Sculley J., Zhou H.-C. Metal–organic frameworks for separations // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112, No. 2. – P. 869–932. DOI: 10.1021/cr200190s.

84. Dhurjad P., Dhage S. C., Ali N., Kumari N., Sonti R. Metal–organic frameworks in chiral separation of pharmaceuticals // *Chirality*. – 2022. – Vol. 34. – P. 1419–1436. DOI: 10.1002/chir.23499.

85. Ezuhara T., Endo K., Aoyama Y. Helical Coordination Polymers from Achiral Components in Crystals. Homochiral Crystallization, Homochiral Helix Winding in the Solid State, and Chirality Control by Seeding // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Vol. 121. – P. 3279–3283. DOI: 10.1021/ja982618p.

86. Gu Z.-Y., Yang C.-X., Chang N., Yan X.-P. Metal Organic Frameworks for Analytical Chemistry: From Sample Collection to Chromatographic Separation // *Accounts of Chemical Research*. – 2012. – Vol. 45, No. 5. – P. 734–745. DOI: 10.1021/ar2002599.
87. Hartlieb K. J., Holcroft J. M., Moghadam P. Z., Vermeulen N. A., Algaradah M. M., Nassar M. S., Botros Y. Y., Snurr R. Q., Stoddart J. F. CD-MOF: A Versatile Separation Medium // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138, No. 7. – P. 2290–2301. DOI: 10.1021/jacs.5b12860.
88. Ma M., Zhang J., Li P., Du Y., Gan J., Yang J., Zhang L. Immobilization of cellulase on monolith supported with Zr(IV)-based metal-organic framework as chiral stationary phase for enantioseparation of five basic drugs in capillary electrochromatography // *Mikrochimica Acta*. – 2021. – Vol. 188, No. 6. – P. 186. DOI: 10.1007/s00604-021-04846-7.
89. Zhao G., Qi N., Pan A., et al. Magnetic nanoparticles@metal-organic framework composites as sustainable environment adsorbents // *Journal of Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 2019. – P. 1–11. DOI: 10.1155/2019/1454358.
90. Birman V. B., Uman E. W., Jiang H., Li X., Kilbane C. J. 2,3-Dihydroimidazo[1,2-a]pyridines: a new class of enantioselective acyl transfer catalysts and their use in kinetic resolution of alcohols // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126, No. 39. – P. 12226–12227. DOI: 10.1021/ja0491477.
91. Peng Y., Gong T., Zhang K., et al. Engineering chiral porous metal-organic frameworks for enantioselective adsorption and separation // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5. – P. 4401. DOI: 10.1038/ncomms4401.
92. Abednatanzi S., Goh P. D., Depauw H., et al. Mixed-metal metal–organic frameworks // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – Vol. 48, No. 9. – P. 2535–2565. DOI: 10.1039/C8CS00337H.
93. Cai H., Huang Y.-L., Li D. Biological metal–organic frameworks: structures, host–guest chemistry and bio-applications // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – Vol. 378. – P. 207–221. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.03.031.

94. Han Z.-B., Li B.-Y., Ji J.-W., Du Y.-E., An H.-Y., Zeng M.-H. A 3D chiral porous In(III) coordination polymer with PtS topological net // Dalton Transactions. – 2011. – Vol. 40. – P. 9154–9156. DOI: 10.1039/C1DT10683J.
95. Zou X., Chen T., Klingstedt M., Dadachov M. S., O'Keeffe M. A mesoporous germanium oxide with crystalline pore walls and its chiral derivative // Nature. – 2005. – Vol. 437. – P. 716–719. DOI: 10.1038/nature04118.
96. Huang Y.-G., MacGillivray L. R., Schoenecker P. M., Carson C. G., Karra J. R., Cai Y., Wong K. S. A Porous Flexible Homochiral SrSi₂ Array of Single-Stranded Helical Nanotubes Exhibiting Single-Crystal-to-Single-Crystal Oxidation Transformation // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – Vol. 50. – P. 436–440. DOI: 10.1002/anie.201005623.
97. Соболева Л. В. Выращивание новых функциональных монокристаллов. – М.: Физматлит, 2009. – 246 с.
98. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program // Journal of Applied Crystallography. – 2009. – Vol. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
99. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallographica Section C. – 2015. – Vol. 71. – P. 3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
100. Kiselev A. V., Yashin Y. I. Gas Adsorption Chromatography. – New York: Plenum Press, 1969.
101. Dodge Y. The Concise Encyclopedia of Statistics. – Berlin: Springer, 2008. – 616 p.
102. Гуськов В. Ю., Кудашева Ф. Х., Мусабилов О. С. Применение метода LSER для изучения межмолекулярных взаимодействий поверхности пористых полимеров с органическими молекулами // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 589–592. DOI: 10.1134/S207020851306013X.
103. Vijayan N., Babu R. R., Gopalakrishnan R., Ramasamy P., Ichimura M., Palanichamy M. Growth of hippuric acid single crystals and their characterisation for

NLO applications // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. – Vol. 273. – P. 564–571. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.028.

104. Sivakumar R., Askari M. S., Woo S., Madwar C., Ottenwaelder X., Bohle D. S., Cuccia L. A. Homochiral crystal generation: Via sequential dehydration and Viedma ripening // *CrystEngComm*. – 2016. – Vol. 18, No. 23. – P. 4277–4280. DOI: 10.1039/C6CE00119J.

105. Ishikawa K., Tanaka M., Suzuki T., Sekine A., Kawasaki T., Soai K., Shiro M., Lahav M., Asahi T. Absolute chirality of the γ -polymorph of glycine: correlation of the absolute structure with the optical rotation // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48. – P. 6031–6033. DOI: 10.1039/C2CC30549F.

106. Ramachandran E., Natarajan S. Growth habits of hippuric acid in gel // *Crystal Research and Technology*. – 2005. – Vol. 40, No. 8. – P. 765–767. DOI: 10.1002/crat.200410485.

107. Gus'kov V. Y., Shayakhmetova R. K., Allayarova D. A., Sharafutdinova Y. F., Gilfanova E. L., Pavlova I. N., Garipova G. Z. Mechanism of chiral recognition by enantiomorphous cytosine crystals during enantiomer adsorption // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – Vol. 23. – P. 11968–11979. DOI: 10.1039/D1CP01265G.

108. Gus'kov V. Y., Gallyamova G. A., Sairanova N. I., Sharafutdinova Y. F., Khalilov L. M., Mukhametzhanov T. A., Zinoviev I. M., Gainullina Y. Y. Possibility of chiral recognition by adsorption on enantiomorphous crystals: the impact of crystal surface polarity // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – Vol. 24. – P. 26785–26794. DOI: 10.1039/D2CP01212J.

109. Uteeva Z. D., Sadykov R. U., Bagdanova D. O., Agliullin M. R., Guskov V. Y. Adsorption isotherms of enantiomers on a chiral open-framework copper borophosphate $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$ // *New Journal of Chemistry*. – 2024. – Vol. 48. – P. 7189–7196. DOI: 10.1039/D4NJ00212A.

110. Sharafutdinova Y. F., Balandina K. S., Pavlova I. N., Agliullin M. R., Guskov V. Y. Chiral recognition during adsorption on MOF $[\{\text{Cu}_{12}\text{I}(\text{trz})_8\}_4\text{Cl}_8\text{H}_2\text{O}]_n$, obtained from achiral building blocks without an external source of chirality // *New Journal of Chemistry*. – 2023. – Vol. 47. – P. 11086–11092. DOI: 10.1039/D3NJ01045B.

111. Schurig V. Separation of enantiomers by gas chromatography // *Journal of Chromatography A*. – 2001. – Vol. 906. – P. 275–299. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00505-7.

112. Zinovyev I., Ermolaeva E., Sharafutdinova Y., Gilfanova E., Khalilov L., Pavlova I., Guskov V. Manifestation of supramolecular chirality during adsorption on CsCuCl_3 and γ -glycine crystals // *Symmetry*. – 2023. – Vol. 15. – P. 498–512. DOI: 10.3390/sym15030498.