

На правах рукописи



Шарафутдинова Юлия Фанилевна

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

1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Уфа – 2026

Работа выполнена на кафедре аналитической химии института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

**Научный
Руководитель:** **Гуськов Владимир Юрьевич**
доктор химических наук, доцент

**Официальные
оппоненты:** **Нестеренко Павел Николаевич**, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник НИЛ адсорбции и катализа Химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Кураева Юлия Геннадьевна
кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и хроматографии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва»

**Ведущая
Организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Защита диссертационной работы состоится «17» июня 2026 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 69 (УФИХ УФИЦ РАН, зал заседаний). Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissovetioh@xmail.ru.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141.

С текстом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ufaras.ru) по адресу: http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2026/03/SharafutdinovaYuF_Dissertaciya.pdf

Автореферат разослан «__» _____ 2026 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02,
доктор химических наук, доцент



Травкина О.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 адсорбции¹. Был предложен механизм проявления энантиоселективности кристаллами с супрамолекулярной хиральностью. Однако неизвестно, является ли

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.

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 гипсуровой кислоты, флороглуцина, бромтрифенилметана, γ -глицина, CsCuCl_3 в условиях созревания Виедмы, металлорганических структур (MOF) $[\{\text{Cu}_{12}(\text{trz})_8\} \cdot 4\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ 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 энантимеров 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 энантимеров лимонена на различных партиях кристаллов гипсуровой кислоты;

4) определение влияния закономерностей изменения изостерических теплот адсорбции энантимеров лимонена на энантиоселективность;

Научная новизна исследования В работе впервые изучены физико-химические закономерности адсорбции энантимеров лимонена, α -пинена и ментола на хиральных кристаллах, синтезированных из не имеющих асимметрического атома углерода гипсуровой кислоты, флороглуцина, бромтрифенилметана, γ -глицина, CsCuCl_3 , а также металлорганических структурах $[\{\text{Cu}_{12}(\text{trz})_8\} \cdot 4\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ и SU-MB. Показано, что способность поверхности хиральных кристаллов, синтезированных из ахиральных веществ, к распознаванию энантимеров в процессах адсорбции не является универсальной. Различная адсорбция энантимеров ментола наблюдается на кристаллах гипсуровой кислоты, γ -глицина и CsCuCl_3 . Адсорбция энантимеров 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 [CD(-)] сигналом преимущественно адсорбируется S(-)-лимонен, с [CD(+)] сигналом – R(+)-лимонен. Кристаллы с нулевым сигналом на спектрах кругового дихроизма не проявляют энантиоселективности.

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, флороглюцина, 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, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

Обзор литературы состоит из шести разделов. Описаны различные модели изотерм адсорбции и способы расчета изостерической теплоты адсорбции. Приведены виды хиральной иерархии. Особое внимание уделено супрамолекулярной хиральности и энантиоморфным кристаллам. Выполнен обзор методов хиральной кристаллизации, в том числе из ахиральных молекул. Описаны способы получения энантиоморфных кристаллов из ахиральных соединений по методике созревания Виедмы. Показаны возможности энантиоселективной адсорбции энантиомеров на хиральных кристаллах. Установлено, что в литературе практически отсутствует информации о том, все ли хиральные кристаллы способны к хиральному распознаванию и как меняется энантиоселективность в зависимости от структуры и типа кристаллов. Данное обстоятельство определило цель и

задачи диссертационного исследования.

Экспериментальная часть

В работе изучены энантиоморфные кристаллы гиппуровой кислоты, флороглюцина, бромтрифенилметана, γ -глицина, CsCuCl_3 , металлоорганических структур $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ 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). Непористые хиральные кристаллы были получены по методике созревания Виедмы в классических условиях (при интенсивном размешивании). Металлоорганические структуры были получены в условиях гидротермального синтеза. Полученные адсорбенты были охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и порошковой рентгеновской дифракции. Пористость модифицированных адсорбентов изучалась методом БЭТ из изотерм десорбции азота при 77 К. Хиральность кристаллов была подтверждена на основе анализа спектров кругового дихроизма. Полярность поверхности кристаллов была оценена на основе данных обращенной газовой хроматографии методом линейного разложения параметров удерживания (ЛРПУ).

Значения удельных удерживаемых объёмов и величины адсорбции энантиомеров лимонена и α -пинена были получены методом обращенной газовой хроматографии при конечной концентрации. Адсорбция энантиомеров ментола была изучена из растворов в *n*-гептане с газохроматографическим контролем количества адсорбированного вещества. Из полученных результатов были построены изотермы адсорбции. Значимость различий в изотермах адсорбции устанавливалась статистическим методом с помощью *t*-теста Стьюдента.

Анализ структуры и свойств кристаллов

Для подтверждения хиральности кристаллов были сняты спектры кругового дихроизма (CD). В качестве примера на Рисунке 1 представлены CD-спектры гиппуровой кислоты и флороглюцина. Заметно, что для разных партий кристаллов, полученных в условиях созревания Виедмы, наблюдались сигналы противоположных знаков ($[\text{CD}(-)260]$ и $[\text{CD}(+)260]$ для гиппуровой кислоты и $[\text{CD}(-)310]$ и $[\text{CD}(+)310]$ для флороглюцина). Это подтверждает хиральность полученных кристаллов. Спектры кругового дихроизма согласуются с литературными данными для чистых кристаллов.

XRD полученных кристаллов во всех случаях соответствовала литературным данным (например, Рисунок 2 а), что подтверждало правильность синтеза. Анализ данных СЭМ дополнительно подтверждал соответствие полученных кристаллов литературным данным. Так, СЭМ изображение кристаллов SU-MB (Рисунок 2 б) показывает наличие частиц треугольной формы размером от 40 до 100 мкм, что также коррелирует с литературными данными.

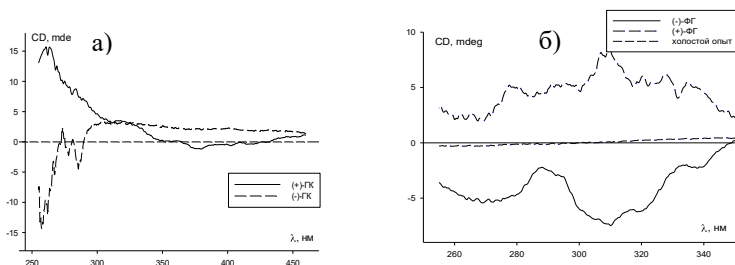


Рисунок 1 – CD-спектры а) гипсуровой кислоты, б) флороглуцина

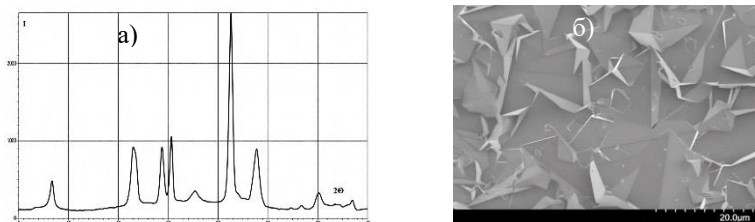


Рисунок 2 – а) XRD флороглуцина, б) СЭМ изображение SU-MB

Энантиоселективность непористых хиральных кристаллов в процессах адсорбции

На Рисунке 3 показаны изотермы адсорбции энантиомеров ментола на кристаллах гипсуровой кислоты, флороглуцина бромтрифенилметана, γ -глицина и CsCuCl_3 . Как видно из рисунка, заметное различие в изотермах наблюдается в случае кристаллов гипсуровой кислоты ($\alpha=1.08$), на флороглуцине разница в адсорбции ментолов меньше ($\alpha=1.03$), а изотермы на бромтрифенилметане совпадают. В целом, энантиоселективная адсорбция ментолов наблюдается на более полярных образцах хиральных кристаллов, имеющих карбоксильную группу.

Кристаллы гипсуровой кислоты ($P_{21}2_12_1$), флороглуцина ($P_{21}2_12_1$), 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. Поэтому изучена адсорбция энантиомеров на двух хиральных кристаллах первого типа, энантиоморфы которых имеют различную пространственную группу симметрии – CsCuCl_3 ($P_{61}22$ и $P_{65}22$) и γ -глицин (P_{31} и P_{32}). Различия в проявлении энантиоселективности более заметны в случае адсорбции ментолов из растворов на кристаллах CsCuCl_3 , коэффициент энантиоселективности достигал 1.35, на γ -глицине $\alpha=1.1$ (Рисунок 3 г, д).

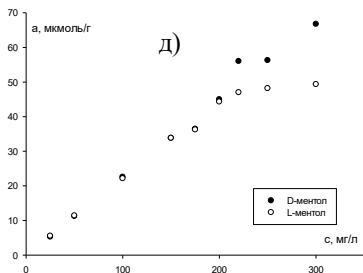
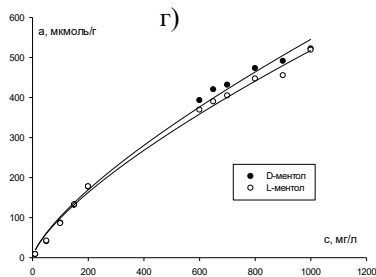
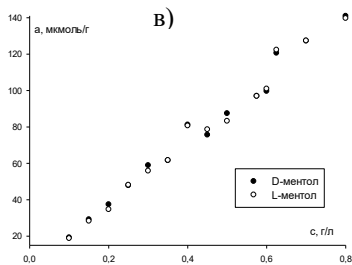
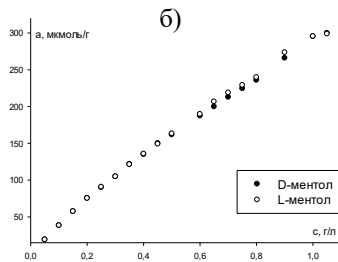
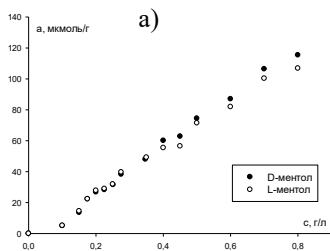


Рисунок 3 – Изотермы адсорбции энантиомеров ментола из раствора на кристаллах а) гипсуровой кислоты, б) флороглуцина, в) бромтрифенилметана г) γ -глицина, д) CsCuCl_3

Вероятно, энантиоселективность по отношению к энантиомерам ментола обусловлена сильной адсорбцией последнего за счёт донорно-акцепторных взаимодействий ОН-группы ментола с карбоксильными группами и атомом Cu^{2+} .

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 группа адсорбированных молекул, стабилизированных латеральными взаимодействиями. Различие

формы изотерм связано с тем, что для одного энантиомера реализуются латеральные взаимодействия (возможно, за счёт ОН-групп), в то время как для другого пространственное расположение на поверхности препятствует латеральным взаимодействиям, что приводит к хиральному распознаванию.

На всех изучаемых кристаллах кроме бромтрифенилметана были получены изотермы адсорбции энантиомеров лимонена. На кристаллах бромтрифенилметана расчёт изотерм оказался невозможен по причине слишком низкой адсорбции. Наилучшее хиральное распознавание на кристаллах гиппуровой кислоты было достигнуто при 60 °С (Рисунок 4 а), коэффициент энантиоселективности, составил $\alpha=1.28$. Изотермы вогнуты относительно оси x . Наилучший коэффициент энантиоселективности в случае флороглуцина и γ -глицина составил 1.1 (Рисунок 4 б, в).

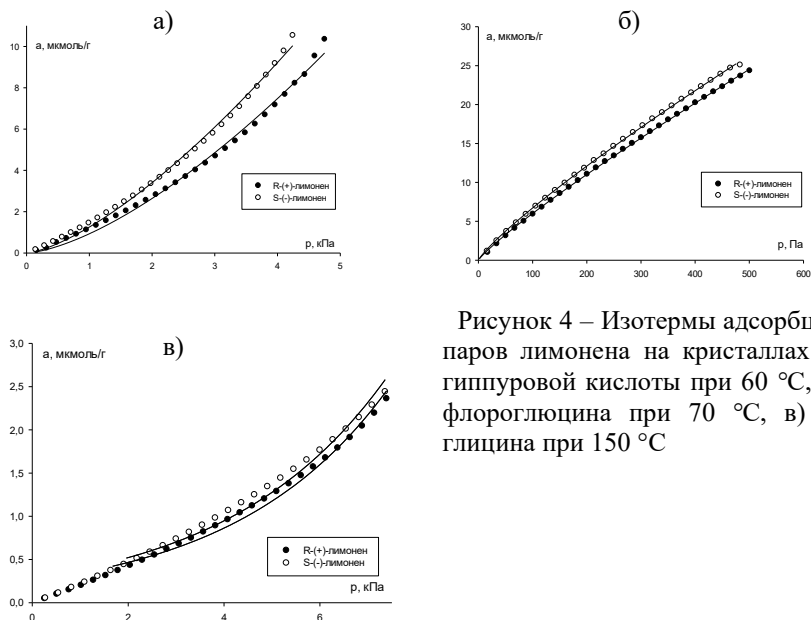


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции паров лимонена на кристаллах а) гиппуровой кислоты при 60 °С, б) флороглуцина при 70 °С, в) γ -глицина при 150 °С

Форма изотерм различалась: при низких температурах изотерма вогнута, а при высоких температурах – выпукла. Смена формы изотермы при повышении температуры обусловлена изменением соотношения между взаимодействиями адсорбат-адсорбат и адсорбат-адсорбент. При низких температурах взаимодействие между молекулами адсорбата на непористой поверхности являются более сильными, чем взаимодействие адсорбата с поверхностью. Это связано с тем, что неполярные молекулы лимонена

взаимодействуют с поверхностью за счет слабых дисперсионных взаимодействий. При повышении температуры сила межмолекулярных взаимодействия адсорбат-адсорбат ослабевает быстрее, чем адсорбат-адсорбент, что приводит к смене формы изотермы.

В случае адсорбции лимоненов на кристаллах CsCuCl_3 ни при одной изученной температуре не были обнаружены значимые различия изотерм адсорбции (Рисунок 5 а). Но в то же время поверхность CsCuCl_3 оказалась способна к распознаванию энантиомеров α -пинена в широком интервале температур (Рисунок 5 б). Максимальный коэффициент энантиоселективности достигал 1.14.

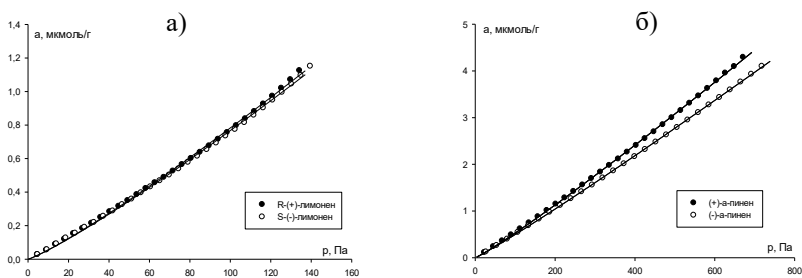


Рисунок 5 – Изотермы адсорбции на кристаллах CsCuCl_3 а) лимоненов при 80 °С, б) α -пиненов при 100 °С.

В случае других хиральных кристаллов энантиоселективность по отношению к α -пиненам отсутствовала. Таким образом, способность хиральных кристаллов распознавать энантиомеры в процессах адсорбции не является универсальной.

Влияние условий получения кристаллов гиппуровой кислоты на энантиоселективную адсорбцию

Были получены 3 вида кристаллов гиппуровой кислоты: первые два вида представляли из себя 2 партии, полученные в условиях созревания Виедмы (здесь и далее – С-кристаллы); третья была получена путём кристаллизации вне условий созревания Виедмы (N-кристаллы). На обоих С-кристаллах наблюдался эффект Коттона (Рисунок 1 а), при этом, на кристаллах с сигналом $[\text{CD}(-)260]$ преимущественно адсорбируется S-(-)-лимонен (Рисунок 6 а); а на С-кристаллах с сигналом $[\text{CD}(+)260]$ – R-(+)-лимонен (Рисунок 6 б). Таким образом, наблюдается корреляция между сигналом спектров CD и энантиоселективностью. На N-кристаллах гиппуровой кислоты различие в изотермах адсорбции не наблюдается (Рисунок 6 в).

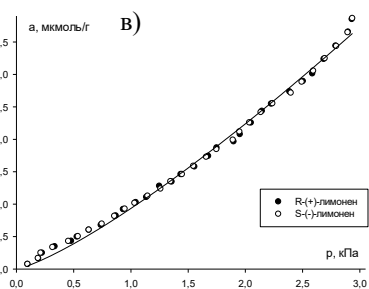
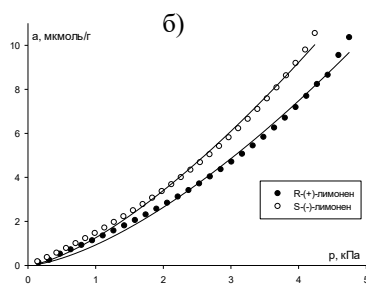
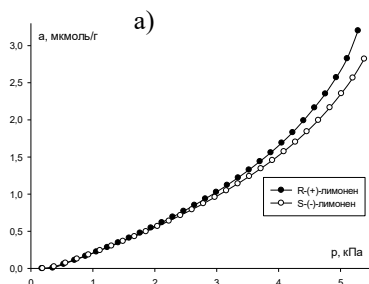


Рисунок 6 – Изотермы адсорбции паров лимонена при 60 °С на кристаллах гипсуровой кислоты: а) С-кристаллы с сигналом [CD(+)]260 б) С-кристаллы с сигналом [CD(-)]260], в) N-кристаллы

Хиральное распознавание на пористых MOF

Для выяснения влияния наличия пор на параметры энантиоселективности были синтезированы две металлоорганические структуры, не имеющие в своем составе асимметрического атома углерода. Кристаллы $[\{Cu_{12}(trz)_8\} \cdot 4Cl \cdot 8H_2O]_n$ представляют собой хиральный рацемат с право- и левовращающими порами. Размер первой составляет 14 Å, второй – 4.9 Å. Если размер энантиомеров будет больше 4.9 Å, но меньше 14 Å, то возможна селективная адсорбция только в одном типе полостей.

Первой температурой, при которой исследовалась адсорбция энантиомеров лимонена, была 150 °С (Рисунок 7 а). Коэффициент энантиоселективности составил 1.43. В отличие от непористых кристаллов, значения адсорбции различались во всем диапазоне парциальных давлений. При последующем снятии изотерм при более низких температурах было зафиксировано снижение энантиоселективности. При 140 °С $\alpha=1.07$. Статистически значимая разница в адсорбции энантиомеров наблюдалась при 110-130 °С. При 90 °С изотермы совпадали. Далее были воспроизведены изотермы адсорбции лимоненов при 150 и 110 °С. Изотермы адсорбции энантиомеров совпадали (Рисунок 7 б). Причиной снижения селективности являлась необратимая в условиях газовой хроматографии адсорбция молекул лимонена в порах MOF. Это было доказано наличием лимонена в элюате при

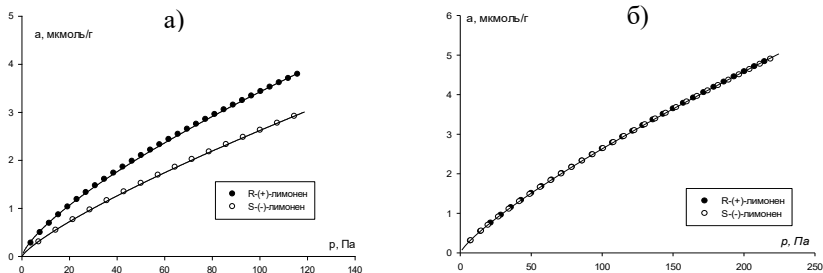


Рисунок 7 – Изотерма адсорбции паров лимонена при 150 °С а) первое измерение, б) после снижения энантиоселективности.

элюирования сорбента из колонки *n*-гептаном.

Кристаллы SU-MB с пространственной группой симметрии $I4_132$ не имеют центра хиральности, однако в их структуре имеется два типа спиралевидных пор размером 25.1 Å. При синтезе с добавлением HF один тип пор заполняется дополнительными кластерами GeO_2 . На SU-MB различие в адсорбции энантиомеров лимонена наблюдалось в диапазоне температур 110-160 °С (Рисунок 8). Значения α варьировались от 1.06 до 1.13. Хиральное распознавание наблюдается во всем диапазоне парциальных давлений, как и в случае $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4 \text{Cl} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]_n$. При температуре 160 °С энантиоселективность наблюдается только в области наибольших давлений (Рисунок 8 б). Ухудшение хирального распознавания обусловлено приближением к температуре кипения лимонена. Поверхность с супрамолекулярной хиральностью не способна распознавать вещества, адсорбированные в виде двумерного вандерваальсова газа.

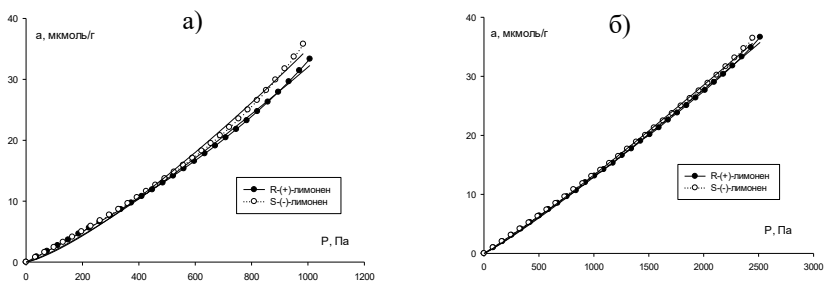


Рисунок 8 – Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на кристаллах SU-MB при а) 130 °С, б) 160 °С.

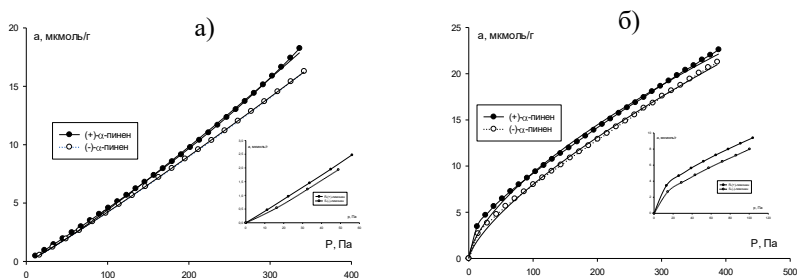


Рисунок 9 – Изотермы адсорбции энантимеров α -пинена на кристаллах SU-MB при а) 90 °С, б) 120 °С

Для α -пиненов разница в адсорбции энантимеров выше, чем для лимоненов (Рисунок 9). Значимое различие в адсорбции наблюдается во всём диапазоне парциальных давлений. При температурах выше 110 °С форма изотермы становится выпуклой. Это обусловлено ослаблением латеральных взаимодействий между молекулами адсорбата на поверхности SU-MB с повышением температуры, в результате чего взаимодействий адсорбат-адсорбент начинают превалировать.

Изостерические теплоты адсорбции

Для выявления закономерностей проявления энантиоселективности изученными хиральными кристаллами были рассчитаны изостерические теплоты адсорбции. Дополнительно были рассчитаны изостерические теплоты адсорбции для ранее изученных кристаллов цитозина (Рисунок 10). На кристаллах гиппуровой кислоты, проявляющей наибольшую энантиоселективность, наблюдается рост значений изостерических теплот с увеличением адсорбции (Рисунок 10 а). При этом кривые стремятся к теплоте конденсации (L , кДж/моль). На кристаллах γ -глицина и цитозина, обладающих меньшей энантиоселективностью, наблюдается рост изостерических теплот адсорбции для одного из энантимеров, при этом кривые лежат намного ниже L (Рисунок 10 в, д). На кристаллах флороглюцина и CsCuCl_3 значения теплоты адсорбции практически не меняются при увеличении адсорбции (Рисунок 10 б, г). На пористых кристаллах $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ и SU-MB Q_{st} для обоих энантимеров лимонена лежат ниже теплоты конденсации, но с ростом адсорбции увеличиваются и стремятся к L (Рисунок 10 е, ж).

Различные закономерности изменения Q_{st} с a обусловлены механизмом адсорбции энантимеров лимонена на поверхности хиральных кристаллов. Стремление теплоты адсорбции к L свидетельствует о наличии латеральных

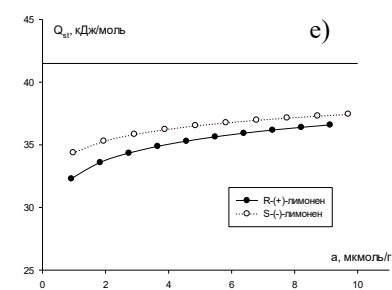
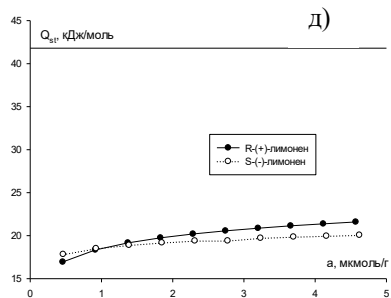
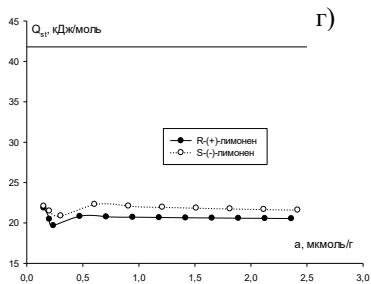
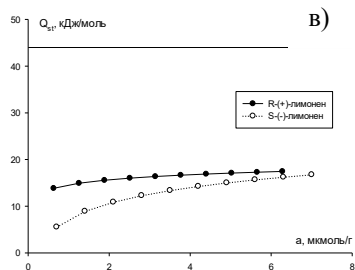
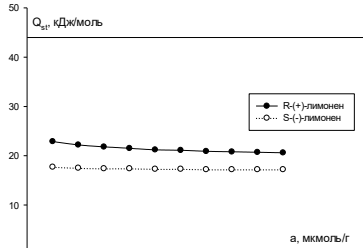
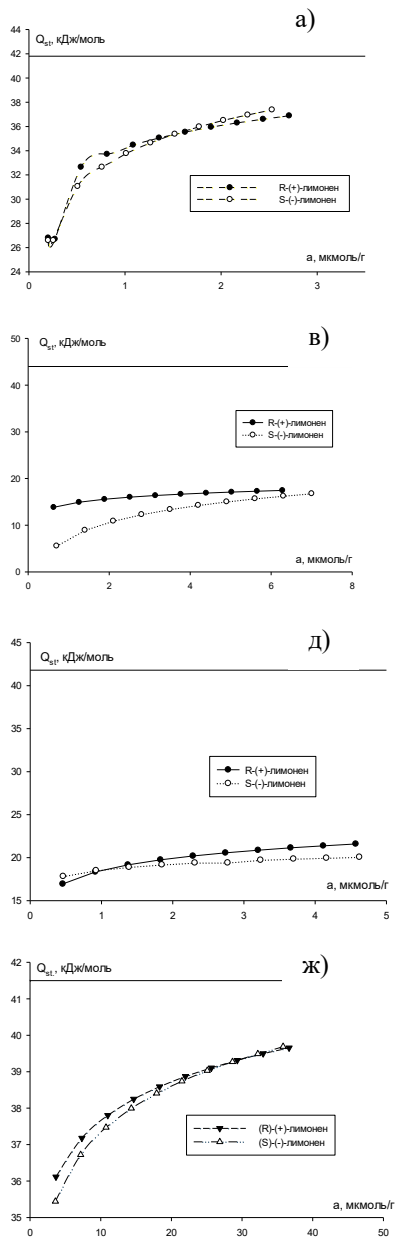


Рисунок 10 – Зависимости изостерических теплот от равновесной адсорбции лимоненов на кристаллах а) гипсуровой кислоты, б) CsCuCl₃, в) γ -глицина, г) флороглуцина, д) цитозина, е) [Cu₁₂(trz)₈•4Cl•8H₂O]_n, ж) SU-MB

взаимодействий между молекулами энантиомера на поверхности и возможности при дальнейшем увеличении количества адсорбированного энантиомера к формированию упорядоченного адсорбционного слоя на поверхности кристаллов гиппуровой кислоты, $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ и SU-MB. Низкие значения теплот адсорбции лимоненов на флороглюцине и CsCuCl_3 в сочетании с отсутствием роста Q_{st} с повышением a обусловлены слишком слабой адсорбционной активностью кристаллов, приводящей к невозможности латеральных взаимодействий на поверхности, и, следовательно, хирального распознавания супрамолекулярным селектором. Умеренный рост Q_{st} с адсорбцией свидетельствует о слабых латеральных взаимодействиях между молекулами на поверхности цитозина и γ -глицина и полном покрытии поверхности только при высокой поверхностной концентрации лимонена.

Закономерности изменения параметров энантиоселективности

В Таблице 1 приведено сравнение характеристик адсорбционной активности и сродства изучаемых кристаллов к специфическим межмолекулярным взаимодействиям с максимальными коэффициентами энантиоселективности. Заметно отсутствие взаимосвязи между величиной удельного удерживаемого объёма и a . При этом наблюдается взаимосвязь между энантиоселективностью и величиной полярности P , рассчитанной методом

ЛРПУ. Последняя отражает суммарное сродство поверхности к специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Отсутствует корреляция с параметрами, характеризующими донорно-акцепторные взаимодействия: $V_g(\text{пропанол})/V_g(\text{гептан})$, $\% \Delta F_{da}$ и ΔF_{pr}^{pr} , однако значения вкладов индукционных и ориентационных взаимодействий коррелируют с a аналогично полярности.

Сравнение закономерностей изменения Q_{st} с энантиоселективностью оказалось более информативным (Таблица 2). Так, в случае, когда Q_{st} с a менялась незначительно ($\Delta Q_{st} < 2$ кДж/моль), энантиоселективность практически отсутствовала. На кристаллах γ -глицина и цитозина наблюдается рост значений Q_{st} , также различаются значения изостерических теплот адсорбции для двух энантиомеров, однако коэффициент энантиоселективности не превышает 1.10. При этом кривые Q_{st} vs. a лежат значительно ниже теплоты конденсации лимонена. Кристаллы гиппуровой кислоты и $[\{\text{Cu}_{12}^{\text{I}}(\text{trz})_8\} \cdot 4\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ 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 и наблюдаются высокие значения условной степени

Таблица 1 – характеристики изучаемых кристаллов и параметры энантиоселективности

кристалл	Характеристики кристаллов			Параметры энантиоселективности					
	V_g^{100} (гексан)	V_g (пропанол)/ V_g (гептан)	P	$\% \Delta F_{dn}$	$\% \Delta F_{10}$	ΔF_{10}^{100}	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 (пропанол)/ V_g (гептан) – отношение удельных удерживаемых объёмов н-пропанола и н-гептана при той же температуре; P – полярность, рассчитанная методом ЛРПУ; $\% \Delta F_{dn}$ – средний вклад (в %) донорно-акцепторных взаимодействий в свободную энергию адсорбции спиртов по данному методу ЛРПУ; $\% \Delta F_{10}$ – вклад индукционных и ориентационных взаимодействий в свободную энергию адсорбции спиртов по данному методу ЛРПУ; ΔF_{10}^{100} – энергия специфических взаимодействий для н-пропанола, рассчитанная методом Донга;

Таблица 2 – характеристики изучаемых кристаллов и параметры энантиоселективности

кристалл	$R-(+)$ / $S(-)$		$ Q^{R(+)}_{st}-Q^{S(-)}_{st} $	макс. Q_{st} L_i	a_m	Θ_{ysel}	d_p	Параметры энантиоселективности				
	$R-(+)$	$S(-)$						α_{enpr}	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										
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										
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										
[Cu ₁₂ (trz) ₈]·4 Cl·8 H ₂ O] _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										
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										

Примечание: ΔQ_{st} – максимальное различие в теплотах адсорбции для пары энантиомеров (кДж/моль), θ_{ysel} – степень заполнения поверхности, d_p – диаметр микропоры (Å), a_m – емкость моноослой (мкмоль/г), α_{max} – максимальная энантиоселективность по выбранному энантиомеру; α_{av} – средняя энантиоселективность при тех температурах, при которых она наблюдалась; R_{min} – минимальное парциальное давление (кПа), при котором наблюдалась энантиоселективность; ΔT – температурный диапазон энантиоселективности (°С), SU-MB= [(H₂MPMD)₅ (H₂O)₈][(Ge₁₀O₂₁(OH)₂)*(Ge·O₁₄F₃)]

заполнения поверхности θ_{ysl} . Последний параметр оценивался следующим образом: 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 θ_{ysl} . 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 $[\{Cu_{12}^I(trz)_8\} \cdot 4Cl \cdot 8H_2O]_n$, что объясняется минимальным различием в Q_{st} между энантиомерами.

На основании анализа Таблицы 2 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе изучены хиральные адсорбенты на основе энантиомерных кристаллов гиппуровой кислоты, флороглуцина, бромтрифенилметана, γ -глицина, $CsCuCl_3$, $[Cu_{12}^I(trz)_8] \cdot 4Cl \cdot 8H_2O$ 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, флороглюцина, 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, флороглюцина, 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, флороглюцина 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.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Гуськову Владимиру Юрьевичу за знания, практический навык и опыт работы в лаборатории, за поддержку и новые идеи в науке; к.х.н. Аглиуллину М.Р., д.х.н. Халилову Л.М., к.х.н. Павловой И.Н., к.х.н. Мухаметзянову Т.А. за помощь в проведении исследования образцов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи в научных журналах

1. Gus'kov V. Yu., Shayakhmetova R. Kh., Allayarova D. A., **Sharafutdinova Yu. F.**, Gilfanova E. L., Pavlova I. N., Garipova G. Z. Mechanism of chiral recognition by enantiomorphous cytosine crystals during enantiomer adsorption // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2021. — Vol. 23. — P. 11968–11979.
2. Gus'kov V. Yu., Gallyamova G. A., Sairanova N. I., **Sharafutdinova Yu. F.**, Khalilov L. M., Mukhametzyanov T. A., Zinoviev I. M., Gainullina Yu. Yu. Possibility of chiral recognition by adsorption on enantiomorphous crystals: the impact of crystal surface polarity // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2022. — Vol. 24. — P. 26785–26794.
3. Zinovyev I. M., Ermolaeva E. K., **Sharafutdinova Yu. F.**, Gilfanova E. L., Khalilov L. M., Pavlova I. N., Guskov V. Yu. Manifestation of Supramolecular Chirality during Adsorption on CsCuCl₃ and γ -Glycine Crystals // Symmetry. — 2023. — Vol. 15. — Art. 498.
4. **Sharafutdinova Yu. F.**, Balandina K. S., Pavlova I. N., Agliullin M. R., Guskov V. Yu. Chiral recognition during adsorption on MOF [$\{Cu_{12}^{1}(trz)_8\} \cdot 4Cl \cdot 8H_2O$]_n, obtained from achiral building blocks without an external source of chirality // New J. Chem. — 2023. — Vol. 47. — P. 11086–11094.
5. **Sharafutdinova Yu. F.**, Sufiyarova K. M., Samarina A. S., Bagdanova D. O., Agliullin M. R., Mukhametzyanov T. A., Guskov V. Yu. Enantioselective adsorption of limonenes and α -pinenes on germanium oxide metal-organic framework // Adsorption. — 2026. — Vol. 32. — Art. 11.

Материалы конференций:

1. Гуськов В. Ю., Аллярова Д. А., Шаяхметова Р. Х., **Шарафутдинова Ю. Ф.** Адсорбенты с супрамолекулярной хиральностью: механизм разделения энантиомеров и применение в аналитической химии // VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием : тез. докл. – Краснодар, 2021. – С. 180.

2. Гуськов В. Ю., Аллаярова Д. А., Шаяхметова Р. Х., **Шарафутдинова Ю. Ф.** Механизм хирального распознавания адсорбентов с супрамолекулярной хиральностью // Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях : Всерос. симп. и шк.-конф. мол. Ученых : сб. тр. – Севастополь, 2021. – С. 71-72.

3. Ермолаева Е. К., **Шарафутдинова Ю. Ф.** Разделение рацемата ментола на неподвижной фазе на основе γ -глицина // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»: тез. докл. – Москва, 2023. – С. 22.

4. **Шарафутдинова Ю. Ф.**, Баландина К. С., Суфиярова К. М., Акушев А. Г., Гуськов В. Ю. Изучение возможности хирального распознавания на микропористом MOF на основе меди и гидрата 3-амино-1Н-1,2,4-триазол-5-карбоновой кислоты // Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях : Всерос. конф. и шк.-конф. мол. ученых. – Севастополь, 2023. – С. 62-63.

5. **Шарафутдинова Ю. Ф.**, Ахатова Г. И., Гуськов В. Ю. Адсорбция энантимеров на кристаллах гиппуровой кислоты, полученных в условиях созревания Виедмы с использованием температурного градиента // Поверхностные явления в дисперсных системах : Всерос. конф.: тез. докл. – Москва, 2023. – С. 47.

6. Баландина К. С., **Шарафутдинова Ю. Ф.**, Гуськов В. Ю. Изучение возможности хирального распознавания на микропористом MOF $[\{Cu_{12}(trz)_8\} \cdot 4Cl \cdot 8H_2O]_n$ // X Международный симпозиум «Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» : тез. докл. – Казань, 2024. – С. 101.

7. **Шарафутдинова Ю. Ф.** Изучение способности MOF-а на основе оксида германия к хиральному распознаванию в процессах адсорбции // XXI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» : сб. тр. – Москва, 2024 – С. 211-212.

8. **Шарафутдинова Ю. Ф.**, Гуськов В. Ю. Закономерности изменения изостерических теплот при адсорбции энантимеров лимонена на энантиоморфных кристаллах // III Всероссийская конференция с международным участием и школа молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» : сб. тез. докл. – Севастополь, 2025. – С. 87–89.