

На правах рукописи



ГУСЬКОВ ВЛАДИМИР ЮРЬЕВИЧ

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

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
доктора химических наук

Уфа – 2021

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»

**Официальные оппоненты:****Яшин Яков Иванович**

доктор химических наук, профессор, научный консультант отдела исследований и разработок общества с ограниченной ответственностью «Интерлаб»

**Нестеренко Павел Николаевич**

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет»

**Буланова Анджела Владимировна**

доктор химических наук, профессор, профессор 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 учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук», г. Москва

Защита состоится 27 октября 2021 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 (Д 002.198.02) на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, г. Уфа, проспект Октября, 69 (УФИХ УФИЦ РАН, конференц-зал). Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissovetioh@gmail.com.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу:

[http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2021/05/2021\\_4\\_guskovvyu\\_disser.pdf](http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2021/05/2021_4_guskovvyu_disser.pdf)

Автореферат разослан 13 июля 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук



Цыпышева И. П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Известно, что вероятность возникновения *хиральных структур на двухмерной поверхности* как минимум на порядок выше, чем в трёхмерном пространстве. Методом сканирующей туннельной микроскопии было обнаружено, что слои супрамолекулярных структур многих гетероциклических соединений обладают хиральной плоской кристаллографической группой. Также хиральной является поверхность энантиоморфных кристаллов. В этих случаях отсутствует центр хиральности, и хиральность наблюдается на супрамолекулярном уровне. Однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии супрамолекулярной хиральности на способность поверхности к хиральному распознаванию. В этой связи, разработка способов разделения энантиомеров с использованием адсорбентов на основе хиральных надмолекулярных структур представляется актуальной задачей.

**Степень разработанности темы.** На сегодняшний день для всех используемых в диссертационной работе гетероциклических соединений имеется достаточно данных сканирующей туннельной микроскопии,

рентгеноструктурного анализа и ряда других методов, описывающих их надмолекулярное строение. Имеются сведения о влиянии концентрации гетероциклического соединения на строение конечной супрамолекулярной структуры. Установлено, что двумерные структуры ряда гетероциклических соединений (меламин, урацил, циануровая кислота) имеют гомохиральные домены. Однако отсутствуют данные о способности таких супрамолекулярных ансамблей к формированию не локальной, а макроскопически хиральной структуры. Также отсутствуют сведения об особенностях адсорбции органических молекул на поверхности таких супраструктур.

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

**Цель работы.** Установление методом обращённой газовой хроматографии взаимосвязи между закономерностями изменения термодинамических характеристик адсорбции на модифицированных рядом гетероциклических соединений адсорбентах, и свойствами надмолекулярных структур модификаторов, а также определение способности полученных в условиях созревания Виедмы адсорбентов к хиральному распознаванию и хиральному разделению.

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

- 1) определение влияния модифицирования пористых полимерных сорбентов рядом гетероциклических соединений на значения удельных удерживаемых объёмов органических соединений;
- 2) выявление взаимосвязи между закономерностями изменения значений внутренней энергии и энтропии адсорбции в гомологическом ряду n-алканов на модифицированных адсорбентах и надмолекулярной организацией модификаторов;
- 3) оценка влияния модифицирования производными урацила и схожими соединениями на способность поверхности адсорбентов к различным межмолекулярным взаимодействиям, а также на общую полярность поверхности;
- 4) исследование способности поверхности модифицированных в условиях созревания Виедмы адсорбентов к хиральному распознаванию, с использованием методов адсорбции из растворов с поляриметрическим и

хроматографическим контролем, а также обращённой газовой хроматографии. Оценка влияния степени заполнения поверхности на хиральное распознавание.

5) установление возможности применения разработанных адсорбентов для хроматографического разделения энантиомеров галогеналканов, спиртов и терпенов, а также для создания энантиочувствительных вольтамперометрических сенсоров для идентификации лекарственных средств. Выявление тенденций в изменении коэффициентов селективности и критериях разделения энантиомеров при газохроматографическом анализе.

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

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

Установлены закономерности изменения в результате модифицирования вкладов различных межмолекулярных взаимодействий в энергию Гельмгольца адсорбции, а также полярности поверхности. Показано, что взаимодействие между модифицируемой поверхностью и 5-гидрокси-6-метилурацилом приводит к меньшему росту полярности в результате модифицирования. Модифицирование адсорбентов соединениями, образующими по литературным данным 2D-сетчатые структуры, приводит к большему росту полярности адсорбентов, чем при модифицировании 1D-структурами. Показано, что на исходных пористых

полимерных сорбентах на основе стирола и дивинилбензола полярность может меняться в зависимости от степени заполнения поверхности, в то время как для сверхсшитого полистирола степень заполнения не влияет на значение полярности. Обнаружено, что с повышением количества наносимого на пористый полимер урацила и меламина полярность получаемого адсорбента не возрастает монотонно, а проходит через максимум.

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

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

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

**Теоретическая значимость работы.** Для адсорбентов на основе ряда гетероциклических соединений впервые обнаружены два новых физико-

химических явления: взаимосвязи нарушения аддитивности мольных изменений внутренней энергии адсорбции и размера полости супрамолекулярной структуры (размерного эффекта); в случае индуцирования хиральности с использованием методики созревания Виедмы – способности к хиральному распознаванию и хиральному разделению при адсорбции.

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

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

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Экспериментальные данные по значениям удельных удерживаемых объёмов и термодинамических характеристик адсорбции широкого круга органических соединений на 43 адсорбентах различной полярности и пористости, модифицированных урацилом, 6-метилурацилом, 5-фторурацилом, 5-гидрокси-6-метилурацилом, циануровой кислотой, барбитуровой кислотой, меламинам, тиминном, аденином, а также РТСА. Обоснование изменения удельных удерживаемых объёмов в результате модифицирования соединениями, образующими различные типы надмолекулярных структур.
2. Эффект нарушения аддитивности термодинамических характеристик адсорбции в гомологических рядах n-алканов – «размерный эффект», сопровождающийся «провалом» значений  $-ΔU$  и  $-ΔS$  начиная с одного из n-алканов C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>. Зависимость проявления размерного эффекта от строения надмолекулярных структур модификаторов. Взаимосвязь размеров полостей и молекул, для которых наблюдается размерный эффект. Обоснование возникновения размерного эффекта. Экспериментальные наблюдения размерного эффекта, а также инверсии зависимости теплоты адсорбции от числа атомов углерода в гомологических рядах n-спиртов и изо-спиртов.
3. Оценка вклада дисперсионных, электростатических (индукционные и ориентационные взаимодействия) и донорно-акцепторных взаимодействий в мольные изменения энергии Гельмгольца адсорбции. Использование метода линейного разложения энергии адсорбции для расчёта значения

дисперсионной, электростатической и донорно-акцепторной составляющих энергии адсорбции. Формула для оценки полярности поверхности. Закономерности изменений значений относительной условной полярности в зависимости от природы и пористости исходного адсорбента, а также строения и количества модификатора. Экспериментальные данные по значениям реально действующей полярности поверхности при различных степенях заполнения поверхности пористых полимеров. Закономерности изменения полярности поверхности полимерного сорбента при увеличении количества наносимых модификаторов (урацила, меламина, циануровой кислоты).

4. Методика индуцирования хиральности в процессе самосборки конгломератов урацила, циануровой кислоты, меламина и РТСА на поверхности различных адсорбентов. Значения угла вращения плоскости поляризованного света растворами рацематов и чистых энантиомеров ментола и ряда других молекул до и после их адсорбции образцами адсорбентов. Экспериментальное подтверждение индуцирования хиральности в супрамолекулярных 2D-полислоях путём спонтанного нарушения симметрии при интенсивном перемешивании аналогично эффекту созревания Виедмы. Изотермы адсорбции энантиомеров на графитированной термической саже и инертном носителе, модифицированных циануровой кислотой, в сравнении с таковыми на энантиоморфных кристаллах цитозина и других соединений. Обоснование процесса разделения энантиомеров на поверхностях с супрамолекулярной хиральностью.

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

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

моделирования. Разработанные адсорбенты были успешно применены для хирального распознавания в вольтамперометрии.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 40 статей в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов докторских диссертаций, из них 31 статья индексируется системами Web of Science и Scopus; 5 статей относятся к Q1-Q2 WoS, имеется 1 обзор и 1 монография.

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

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

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и

списка литературы из 454 наименований. Диссертация изложена на 340 страницах и содержит 56 таблиц и 91 рисунок.

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

Обзор литературы содержит два основных раздела. Первый посвящён адсорбции, моделям адсорбции и применению обращённой газовой хроматографии для изучения адсорбционных процессов. Показаны возможности применения метода обращённой газовой хроматографии при конечной концентрации для построения изотерм адсорбции. Описаны способы оценки селективности по отношению к метиленовой и полярным функциональным группам. Отдельное внимание уделено отечественным работам в области адсорбции и обращённой газовой хроматографии: классической классификации адсорбентов А.В. Киселёва, теории объёмного заполнения микропор М.М. Дубинина, а также основам обращённой газовой хроматографии, сформулированным А.В. Киселёвым и Я.И. Яшиным.

Во втором разделе проведён критический анализ литературных источников, посвящённых свойствам и способам исследования надмолекулярных структур, в том числе, кристаллов, ряда гетероциклических соединений (урацила и его производных, меламина, тимина и схожих соединений). Их строение изучено в литературе методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), рентгенструктурного анализа (РСА) и DFT-расчётов. Показаны возможности самосборки 1,2-супрамолекулярных ансамблей и трёхмерных кристаллов. Приведены литературные данные по получению двумерных сетчатых структур с различным размером полости. Анализ имеющейся литературы показал возможность индуцирования хиральности в надмолекулярных структурах ахиральных соединений путём внешнего воздействия. Отдельное внимание уделено способам получения энантиоморфных кристаллов из ахиральных соединений по методике созревания Виедмы. Однако в литературе отсутствуют данные об адсорбционной селективности поверхности подобных самособирающихся структур. Данное обстоятельство определило цель и задачи диссертационного исследования.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных адсорбентов для модифицирования были взяты инертный носитель, кремнезём, углеродные и пористые полимерные сорбенты различной природы, полярности и пористости.

Модификаторами, способными при кристаллизации образовывать надмолекулярные структуры с заданными свойствами, служили урацил, 6-метилурацил (Авилон, Россия), 5-фторурацил (Sigma-Aldrich, США), 5-гидрокси-6-метилурацил (далее – ГМУ, синтезирован в Институте органической химии УНЦ РАН, Россия), меламина (Агропромсервис, Россия), циануровая (далее – ЦК, Вектон, Россия) и барбитуровая кислоты (далее – БК, Вектон, Россия), а также тимин (Вектон, Россия), аденин (Sigma-Aldrich, США), цитозин (abcg, Германия) и РТСА (Sigma-Aldrich, США). Модифицирование поверхности адсорбентов проводилось из водного или водно-спиртового раствора при 60 °С. Для индуцирования хиральности использовали методику созревания Виедмы с размешиванием раствора со скоростью не ниже 500 оборотов в минуту. Нанесение РТСА проводили из 1М раствора гидроксида натрия путём нейтрализации 1М соляной кислотой. Полученные адсорбенты были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и порошковой рентгеновской дифракции. Пористость модифицированных адсорбентов изучалась методом БЭТ из изотерм десорбции азота при 77 К.

Значения удельных удерживаемых объёмов и термодинамические характеристики адсорбции получены методом обращённой газовой хроматографии в режиме бесконечного разбавления. В условиях конечной концентрации пробы были определены значения парциального давления сорбата в газовой фазе и равновесной адсорбции, что позволило построить изотермы адсорбции. Вклады различных межмолекулярных взаимодействий в энергию Гельмгольца адсорбции, а также полярность поверхности были рассчитаны методом линейного разложения энергии адсорбции. В качестве стандартного набора тест-сорбатов использовали: гексан, гептан, октан, циклогексан, бензол, толуол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол и этилацетат.

Была изучена способность к хиральному распознаванию образцов адсорбентов, полученных в условиях индуцирования хиральности, аналогичных созреванию Виедмы. Для этого применялась адсорбция энантиомеров и рацематов ряда терпенов из растворов, с поляриметрическим контролем, а также анализ изотерм адсорбции паров энантиомеров. Последние аппроксимировались уравнениями Ленгмюра, БЭТ и Фрейндлиха. Показавшие наилучшую способность к хиральному распознаванию образцы модифицированных адсорбентов были

использованы в качестве неподвижных фаз для хроматографического разделения ряда рацематов, а также при создании хиральных вольтамперометрических сенсоров. Для установления принадлежности двух пиков на хроматограмме к разделению энантиомеров использовалось полупрепаративное выделение элюата, соответствующего каждому пику, с дальнейшим поляриметрическим и ГХ/МС-анализами.

### **3. СЕЛЕКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АДсорбЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЧЛЕНАМ ОДНОГО ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА**

В таблице 1 приведены значения  $V_g^T$  на образцах пористого полимера Dowex L-285, модифицированных используемыми в работе гетероциклическими соединениями. Как следует из полученных данных, в результате нанесения модификаторов  $V_g^T$  в целом возрастают. Это явление наблюдается для соединений различной полярности, включая n-алканы. Для последних рост  $V_g^T$  наблюдается после нанесения 1% и 5% 6-метилурацила, 1% 5-фторурацила, а также 3% ЦК. Для полярных соединений удерживаемые объёмы растут практически во всех случаях. Это связано с возрастанием полярности поверхности в результате нанесения более полярных, чем исходный пористый полимер, соединений.

Для понимания роста удерживания n-алканов необходимо оценить, насколько корректно использование данных рентгеноструктурного анализа кристаллов изучаемых соединений применительно к изучаемым адсорбентам. Присутствие модификаторов на поверхности подтверждено данными ИК-спектроскопии (пример приведён на рисунке 1). На основании данных порошковой рентгеновской дифракции установлено образование идентичной чистому веществу кристаллической структуры (пример – на рисунке 2). Для изучения наличия порового пространства у модифицированных адсорбентов был измерен общий объём пор на образцах исходной и модифицированной ЦК, меламинам и БК графитированной термической сажи (ГТС). Для модифицированных образцов сажи общий объём пор составил 0.123, 0.102 и 0.081 см<sup>3</sup>/г соответственно. Поскольку исходный адсорбент непористый, обнаруженное поровое пространство относится к модификатору. Таким образом, а) модификатор присутствует на поверхности адсорбента б) строение его кристаллической решётки такое же, как у изученного РСА образца в) в результате модифицирования появляется поровое пространство. Можно сделать вывод о применимости литературных данных о строении кристаллов изучаемых гетероциклических соединений к изучаемым адсорбентам, и здесь и далее интерпретировать полученные экспериментальные результаты на основании данных РСА.

Таблица 1 – Значения  $I_T^*$ , мг/г, при 200 °С на модифицированных образцах сорбента Доухе L-285

	Урацил		6-метилурацил				5-фторурацил			ГМУ			метамин		ЦК		БК		исходный
	5%	10%	1%	5%	10%	1%	5%	10%	1%	5%	10%	1%	10%	3%	3%				
н-Гексан	147	159	218	192	122	232	170	112	138	152	27	132	140	224	181			161	
н-Гептан	337	432	574	498	270	558	415	347	429	415	108	327	485	604	452			427	
н-Октан	848	962	1385	1225	775	1575	986	887	1050	884	279	818	898	1487	1228			994	
Изооктан	502	588	886	723	469	874	661	525	615	461	129	498	567	974	647			588	
Диклогексан	178	181	241	211	141	246	178	89	-	188	53	144	161	258	183			184	
Бензол	140	170	211	190	219	186	172	90	158	178	97	123	140	265	171			181	
Толуол	361	425	586	494	452	625	449	275	409	493	238	318	412	651	466			369	
Этанол	28	44	37	93	25	45	41	30	24	28	20	23	27	59	22			26	
н-Пропанол	80	95	107	96	105	110	89	68	68	90	100	71	85	134	76			79	
н-Бутанол	225	230	282	124	347	323	232	188	208	253	284	176	261	339	230			195	
изо-Пропанол	58	76	79	70	88	95	70	49	46	-	40	40	59	101	57			60	
изо-Бутанол	174	191	203	176	214	242	190	158	162	253	192	148	199	290	157			171	
Этилгекат	135	160	192	171	219	222	157	134	-	175	100	102	119	223	165			162	
Пиридин	384	508	-	-	-	569	454	275	-	494	-	343	349	733	734			340	

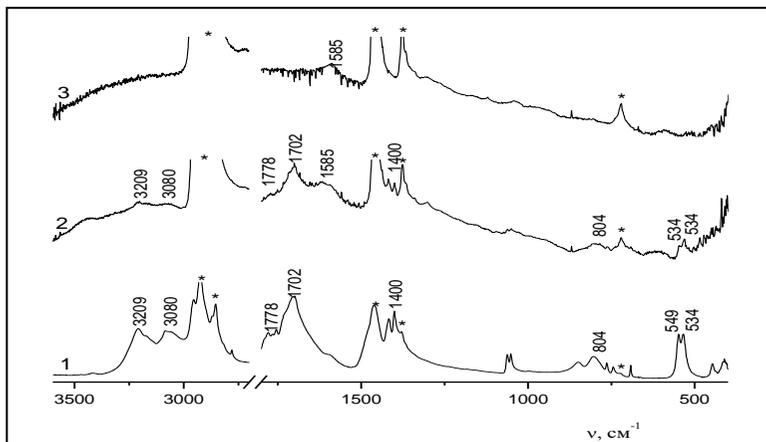


Рисунок 1 – ИК-спектры ГТС, модифицированной ЦК: 1 – ЦК; 2 – ГТС, модифицированная ЦК; 3 – исходная ГТС. \* – полосы вазелинового масла

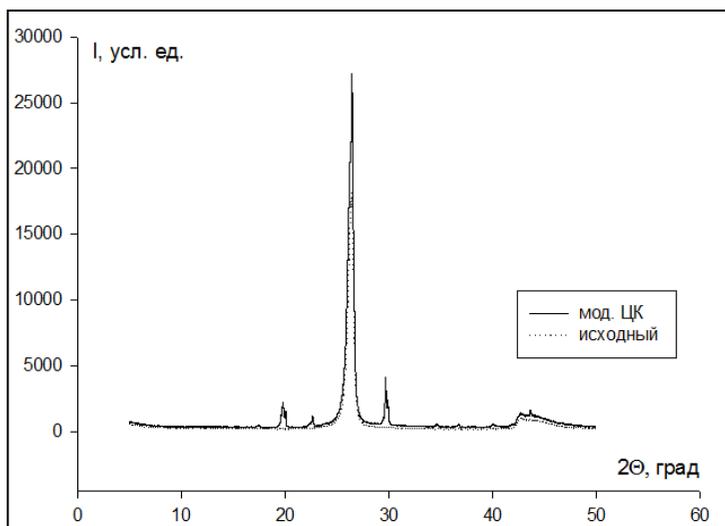


Рисунок 2 – дифрактограмма ГТС, модифицированной ЦК, в сравнении с исходной сажой

Так, объём пор ЦК и БК отличается в 1.5 раза вследствие наличия в слое кристалла ЦК полостей размером 10–11 Å. Рост удерживания н-алканов также связан с дополнительным вкладом адсорбции в полостях кристаллов изучаемых гетероциклических соединений. Влияние полостей на

удерживание наиболее заметно в случае модифицирования графитированной термической сажи ГМУ. В результате покрытия одним слоем модификатора сажа практически полностью теряет свои адсорбционные свойства (таблица 2). Однако при нанесении  $\approx 6$  слоёв ГМУ на поверхность сажи удерживание возрастает в несколько раз. Это связано с тем, что при формировании нескольких слоёв модификатора по данным РСА полости накладываются друг на друга, образуя трёхмерные поры в кристаллической решётке ГМУ. Адсорбция в таких порах обеспечивает рост удельных удерживаемых объёмов.

Таблица 2 – Удельные удерживаемые объёмы  $V_g^T$ , мл/г, при 40 °С на ГТС, модифицированной ГМУ: 0.17% – монослой, 1%  $\approx 6$  слоёв

Адсорбат	$\omega(\text{ГМУ})$		Адсорбат	$\omega(\text{ГМУ})$		Адсорбат	$\omega(\text{ГМУ})$	
	0.17%	1%		0.17%	1%		0.17%	1%
н-Гексан	1	15	Бензол	1	6	н-Бутанол	4	31
н-Гептан	1	44	Толуол	2	35	изо-Пропанол	1	-
н-Октан	2	-	Этанол	1	1	изо-Бутанол	3	19
Изооктан	1	43	н-Пропанол	3	9	Этилацетат	1	8

На всех изучаемых образцах зависимость  $\ln V_g^T$  от  $1/T$  линейна (пример приведён на рисунке 3), что позволило рассчитать мольные изменения внутренней энергии адсорбции, а также величины, пропорциональные мольным изменениям энтропии адсорбции. Полученные данные приведены в таблицах 3-6. Анализ таблицы 3 показывает, что на образцах Dowex L-285, модифицированных урацилом,  $-\Delta U$  н-алканов линейно возрастает в гомологическом ряду. Но на модифицированном 10% урацила сорбенте Полисорб-1 теплота адсорбции н-пентана на 22 кДж/моль выше, чем у н-гексана. Для следующих членов гомологического ряда  $-\Delta U$  адсорбции возрастает. Аналогичная закономерность наблюдается в случае  $-\Delta S$ . Такое нарушение аддитивности  $-\Delta U$  адсорбции в гомологическом ряду н-алканов обнаружено также на образцах Dowex L-285, модифицированных 6-метилурацилом, 5-фторурацилом, ГМУ и ЦК. Так, на модифицированных ГМУ и 6-метилурацилом образцах  $-\Delta U$  н-гексана выше, чем у н-гептана на 7 и 36 кДж/моль соответственно; на модифицированном 5-фторурацилом пористом полимере  $-\Delta U$  н-пентана больше  $-\Delta U$  н-гексана на 48 кДж/моль; а в случае ЦК теплота адсорбции н-гептана выше, чем н-октана на 6 кДж/моль. Нанесение 1 и 5% 6-метилурацила на Dowex L-285 не приводит к нарушению аддитивности в гомологических рядах н-алканов. Также нарушения аддитивности отсутствуют на образцах Dowex L-285, модифицированных меламинам и БК.

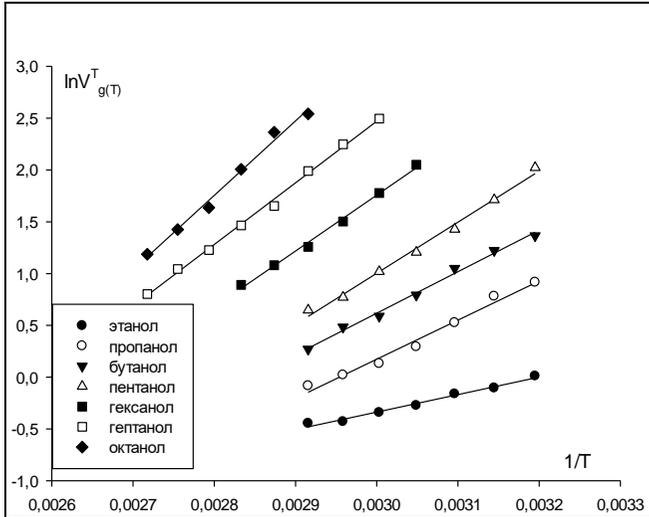


Рисунок 3 – Зависимость логарифма удельного удерживаемого объёма от  $1/T$  для  $n$ -спиртов на ГТС, модифицированной монослоем ГМУ

Таблица 3 – Значения мольных изменений внутренней энергии ( $-\Delta U$ , кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ( $-\Delta S$ , Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на модифицированных урацилом образцах пористых полимерных сорбентов

Полимер	Dowex L-285						Полисорб-1		
	5%			10%			10%		
$\omega$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$
Адсорбат	-	-	-	43	54	0.9913	55	98	0.9898
н-Пентан	-	-	-	43	54	0.9913	55	98	0.9898
н-Гексан	50	65	0.9911	77	120	0.9958	33	44	0.9927
н-Гептан	62	82	0.9984	86	129	0.9972	42	60	0.9943
н-Октан	72	95	0.9987	92	136	0.9917	58	91	0.9958
Изооктан	56	67	0.9962	83	122	0.9940	-	-	-
Циклогексан	36	33	0.9809	72	109	0.9985	71	124	0.9955
Бензол	51	76	0.9951	68	117	0.9977	70	122	0.9986
Толуол	61	89	0.9947	80	138	0.9944	77	133	0.9939
Этанол	58	93	0.9982	45	64	0.9923	70	131	0.9982
н-Пропанол	48	66	0.9904	77	124	0.9996	65	117	0.9981
н-Бутанол	34	28	0.9987	91	148	0.9963	54	89	0.9964
изо-Пропанол	53	79	0.9920	65	102	0.9988	31	41	0.9914
изо-Бутанол	35	29	0.9985	88	142	0.9988	50	82	0.9989
Этилацетат	58	82	0.9920	79	126	0.9985	50	79	0.9958
Пиридин	57	72	0.9999	98	155	0.9984	74	126	0.9923

Таблица 4 – Значения мольных изменений внутренней энергии ( $-\Delta U$ , кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ( $-\Delta S$ , Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на модифицированных производными урацила образцах пористого полимера Dowex L-285

Модификатор	6-метилурацил			5-фторурацил			ГМУ		
	10%			1%			5%		
$\omega$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$
Адсорбат	-	-	-	98	197	0.9942	-	-	-
н-Пентан	89	149	0.9980	50	61	0.9980	69	106	0.9845
н-Гексан	53	66	0.9931	64	82	0.9986	62	82	0.9985
н-Гептан	64	80	0.9898	68	83	0.9897	130	221	0.9838
Изооктан	34	20	0.9996	59	73	0.9990	85	124	0.9951
Циклогексан	63	92	0.9832	61	92	0.9945	80	128	0.9979
Бензол	63	91	0.9897	70	103	0.9938	80	112	0.9977
Толуол	55	58	0.9610	60	74	0.9925	81	112	0.9917
Этанол	57	94	0.9981	80	175	0.9860	75	132	0.9756
н-Пропанол	65	100	0.9999	50	66	0.9866	59	89	0.9665
н-Бутанол	61	85	0.9959	60	79	0.9914	89	143	0.9973
изо-Пропанол	44	57	0.9810	55	79	0.9933	-	-	-
изо-Бутанол	59	79	0.9996	70	102	0.9989	82	152	0.9867
Этилацетат	41	43	0.9703	53	68	0.9983	47	60	0.9963
Пиридин	59	75	0.9927	87	132	0.9990	79	117	0.9975

Аналогичным образом меняются и значения  $-\Delta S$ . При этом относительное уменьшение энтропии при нарушении аддитивности выше, чем внутренней энергии адсорбции, что приводит к большему снижению  $T\Delta S$  в сравнении с  $\Delta U$ . В результате  $-\Delta F$  второго из пары н-алканов оказывается больше, чем первого, и в гомологических рядах удерживаемые объёмы растут.

Нарушения аддитивности наблюдаются также и у представителей других гомологических рядов. Так, теплота адсорбции бензола на модифицированном 6-метилурацилом и 5-фторурацилом полимере выше, чем толуола, а на модифицированном ГМУ сорбенте их теплоты адсорбции равны. На закономерности изменения термодинамических характеристик адсорбции оказывает влияние способность модифицируемого адсорбента к донорно-акцепторным взаимодействиям. Так, при модифицировании 1% ГМУ поверхности силикагеля КСК (таблица 6) нарушений аддитивности теплоты адсорбции для пары гексан-гептан не наблюдается. Это связано со способностью поверхности КСК к образованию водородных связей: молекулы ГМУ на ней формируют Н-связь не между собой, а с поверхностью КСК, в результате чего процесс самосборки нарушается.

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

Модификатор	циануровая кислота			меламин			барбитуровая кислота		
	3%			1%			3%		
Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$
н-Гексан	58	77	0.9914	63	96	0.9912	58	80	0.9950
н-Гептан	69	93	0.9995	66	86	0.9921	64	84	0.9962
н-Октан	63	52	0.9997	71	102	0.9923	74	98	0.9993
Изооктан	53	56	0.9974	79	116	0.9948	67	87	0.9983
Циклогексан	58	75	0.9998	65	97	0.9943	57	76	0.9964
Бензол	43	45	0.9952	62	90	0.9898	53	70	0.9933
Толуол	54	60	0.9972	71	102	0.9909	65	85	0.9976
Этанол	39	50	0.9975	63	91	0.9976	43	63	0.9999
н-Пропанол	54	74	0.9917	67	108	0.9932	65	102	0.9967
н-Бутанол	74	107	0.9962	78	121	0.9934	67	97	0.9951
изо-Пропанол	55	87	0.9951	54	114	0.9976	61	96	0.9980
изо-Бутанол	51	61	0.9920	63	91	0.9921	63	91	0.9968
Этилацетат	59	80	0.9936	86	143	0.9912	57	77	0.9862
Пиридин	44	37	0.9946	67	98	0.9861	44	39	0.9872

Таблица 6 – Значения мольных изменений внутренней энергии ( $-\Delta U$ , кДж/моль) и величины, пропорциональной энтропии ( $-\Delta S$ , Дж/моль·К) адсорбции органических молекул на модифицированных 1% ГМУ адсорбентах различной природы

Матрица	Dowex L-285			Полисорб-1			Sepabeads SP-207			КСК		
	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$
Адсорбат												
н-Гексан	84	119	0.9908	50	87	0.9959	63	107	0.9987	24	67	0.9670
н-Гептан	52	60	0.9893	51	86	0.9963	59	94	0.9934	40	110	0.9866
н-Октан	73	96	0.9944	59	97	0.9965	57	83	0.9945	46	116	0.9982
Изооктан	65	84	0.9978	49	79	0.9899	55	82	0.9987	41	104	0.9890
Бензол	53	70	0.9828	22	20	0.9889	62	102	0.9936	38	98	0.9898
Толуол	66	91	0.9996	43	61	0.9966	56	86	0.9936	42	108	0.9967
Этанол	89	162	0.9994	32	58	0.9873	68	127	0.9912	51	114	0.9878
н-Пропанол	68	110	0.9923	35	56	0.9934	54	88	0.9922	57	120	0.9945
н-Бутанол	75	114	0.9807	38	58	0.9939	57	91	0.9913	42	70	0.9872

Закономерности изменения  $-\Delta U$  и  $-\Delta S$  н-алканов и аренов на модифицированных 1% ГМУ Полисорбе-1 и Dowex L-285 идентичны, несмотря на различия в удельной поверхности данных пористых полимеров.

При этом в случае менее полярного бромированного стирол-дивинилбензольного пористого полимера Sepabeads SP-207 происходит нарушение аддитивности  $-ΔU$  для аренов (как и в случае нанесения 5% ГМУ на Dowex L-285), а также для алканов  $C_6-C_8$ . Все гетероциклические соединения, при нанесении которых наблюдается нарушение аддитивности термодинамических характеристик адсорбции, в процессе кристаллизации образуют слои, имеющие полости. В случае адсорбентов, модифицированных иными гетероциклическими соединениями (барбитуровой кислотой и меламином, урацилом и 6-метилурацилом при низкой концентрации на поверхности) адсорбция *n*-алканов не характеризуется нарушением аддитивности теплот в гомологическом ряду. Можно предположить, что наблюдаемые нарушения аддитивности связаны с различием в механизмах адсорбции отличающихся по размеру молекул в полостях кристаллов. Поэтому важно установить, существует ли корреляция между размерами молекул *n*-алканов, для которых характерно нарушение аддитивности, и соответствующими размерами полостей.

В таблице 7 приведено сравнение размеров полостей, формируемых при самосборке гетероциклических соединений (по литературным данным), и пар *n*-алканов, для которых характерно нарушение аддитивности. Наблюдается закономерность: чем больше размер полости, тем больше атомов углерода в соответствующих нарушении аддитивности *n*-алканах. При построении графика зависимости между размерами полостей и числом атомов углерода *n*-алкана, у которого происходит провал в значениях  $-ΔU$  и  $-ΔS$  (рисунок 4), обнаружена линейная зависимость с коэффициентом корреляции 0.9726. Можно сделать вывод, что размер молекул *n*-алканов, соответствующих нарушению аддитивности, определяется размером полости в слое кристалла. Данное явление было названо *размерным эффектом*. Адсорбция молекулы в полости определяется действием двух противоположных термодинамических факторов: уменьшением  $ΔF$  вследствие выделения теплоты (энтальпийный фактор) и увеличением  $ΔF$  по причине уменьшения энтропии (энтропийный фактор). Вероятно, для молекул размером меньше размера полости энтальпийный фактор делает адсорбцию в полости более выгодной. Для молекул большего размера преобладающее действие энтропийного фактора делает адсорбцию в полости термодинамически менее выгодным процессом, чем адсорбция вовне.

Таким образом, если при самосборке модификатора образуются супрамолекулярные слои с полостями, наблюдается нарушение аддитивности теплоты адсорбции в гомологических рядах, обусловленное различиями в механизмах адсорбции молекул различного размера. Данное явление может быть использовано для установления наличия полостей и

оценки их размера при исследовании кристаллов соединений, схожих с используемыми в настоящей работе.

Таблица 7 – Взаимосвязь размеров полостей и размерных эффектов, проявляющихся в гомологическом ряду n-алканов

Модификатор	Размер полости Å	Исходный адсорбент	ω, %	Размерный эффект		
Урацил	7	Dowex L-285	5 10	нет		
		Полисорб-1	10	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>		
6-Метилурацил	9	Dowex L-285	1 10	нет C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>		
			5-Фторурацил	7-8	Dowex L-285	1 10
ГМУ	9 и 14	Dowex L-285	1 5 10	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>		
			Полисорб-1	1 3 10	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	
				Sepabeads SP-207	1	C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>
		Carboblack C		1	C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	
		Carboblack C	0.17	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> , C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>		
		КСК	1	нет		
		Porapak N	10	C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>		
		Porapak R	10	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>		
		Dowex SD-2	10	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>		
		Inerton N	10	C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub>		
		ЦК	10-11.5	Dowex L-285	3	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>
				Полисорб-1	10	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>
БК	нет	Dowex L-285	3	нет		
Меламин-ЦК 1:1	нет	Полисорб-1	1	нет		

Помимо размерного эффекта, анализ таблиц 3-6 позволил обнаружить явление инверсии теплоты адсорбции для начальных членов гомологического ряда n-спиртов. Так, для образца 5% урацила на Dowex L-285  $-\Delta U(\text{этанол}) > -\Delta U(\text{n-пропанола}) > -\Delta U(\text{n-бутанола})$ . Аналогичная закономерность характерна и для Полисорба-1, модифицированного 10% урацила. Высокие значения теплоты адсорбции и величины, пропорциональной энтропии адсорбции, наблюдаются у этанола на некоторых образцах сорбентов, модифицированных 5-фторурацилом и ГМУ, у этанола и n-пропанола – на модифицированных 6-метилурацилом адсорбентах. В случае модифицированных другими супрамолекулярными

структурами образцов инверсия теплот адсорбции *n*-спиртов не обнаружена, однако сама зависимость имеет нелинейную форму:  $-\Delta U$  и  $-\Delta S$  этанола и *n*-пропанола имеют относительно высокие значения. Причиной подобной инверсии является способность поверхности модифицированных адсорбентов к донорно-акцепторным взаимодействиям.

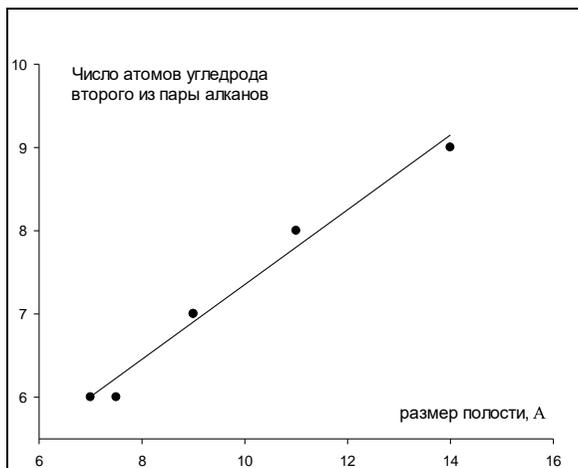


Рисунок 4 – Зависимость числа атомов углерода у пар алканов, для которых характерен размерный эффект, от размера предполагаемой полости в кристаллах гетероциклических соединений

#### 4. ПОЛЯРНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ИЗУЧАЕМЫХ ОБРАЗЦОВ. ВКЛАД РАЗЛИЧНЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЭНЕРГИЮ ГЕЛЬМГОЛЬЦА АДСОРБЦИИ

В таблице 8 приведены примеры вклада различных межмолекулярных взаимодействий в энергию Гельмгольца адсорбции на поверхности модифицированных урацилом пористых полимеров. Как видно из полученных данных, после модифицирования вклад дисперсионных взаимодействий убывает, а специфических – возрастает. С повышением концентрации урацила на поверхности значение специфических взаимодействий растёт. Вклады электростатических (индукционные и ориентационные взаимодействия) и донорно-акцепторных взаимодействий меняются разнонаправленно. Так, после нанесения 1% урацила на Dowex L-285 способность поверхности к донорно-акцепторным взаимодействиям несколько возрастает, при этом, вклады электростатических взаимодействий не меняются. Однако при замене исходного адсорбента с Dowex L-285 на

Полисорб-1 вклад донорно-акцепторных взаимодействий снижается, в то время как электростатических – растёт. Это соотносится с проявлением размерного эффекта для урацила при его нанесении на Полисорб-1 в количестве 10%. Вероятно, способность слоя урацила к донорно-акцепторным взаимодействиям в случае его самосборки в 1D-структуры выше, чем в случае 2D, за счёт меньшего количества сформированных Н-связей в 1D структуре. Таким образом, эффекты самоорганизации гетероциклических соединений влияют и на полярность поверхности.

Таблица 8 – Вклады, %, межмолекулярных взаимодействий в  $-\Delta F$  адсорбции на модифицированных урацилом и исходных пористых полимерах

Матрица	Dowex L-285						Полисорб-1			Исходный		
	1%			10%			10%					
Масс. доля урацила	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА
Адсорбат	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА
Бензол	83	6	11	82	7	11	68	15	18	83	6	11
Толуол	81	8	11	80	9	11	63	19	17	82	8	10
Этанол	41	20	39	40	21	39	33	34	33	42	21	37
н-Пропанол	48	18	34	47	19	34	36	33	31	49	19	32
н-Бутанол	53	17	30	53	17	30	39	32	29	55	17	28
изо-Пропанол	48	19	33	47	20	33	36	34	30	49	20	31
изо-Бутанол	53	17	30	52	18	30	39	32	29	55	17	28
Этилацетат	54	20	26	53	20	27	34	33	32	54	19	27

Примечание: здесь и далее Д – дисперсионные, ИО – индукционные и ориентационные, ДА – донорно-акцепторные

Таблица 9 – Вклады (%) межмолекулярных взаимодействий в значение  $-\Delta F$  адсорбции на модифицированном 1, 5 и 10% 5-фторурацила пористом полимере Dowex L-285

Адсорбат	Массовая доля 5-фторурацила								
	1%			5%			10%		
	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА
Бензол	83	5	12	85	6	9	84	5	11
Толуол	82	6	12	84	8	8	83	6	10
Этанол	45	16	39	48	21	31	48	16	35
н-Пропанол	51	15	34	54	19	27	54	15	31
н-Бутанол	56	14	30	59	17	24	59	14	27
изо-Пропанол	51	15	33	54	20	26	54	16	30
изо-Бутанол	56	14	30	59	17	24	59	14	27
Этилацетат	55	15	30	59	20	22	58	15	27

Рост вкладов специфических взаимодействий в случае модифицирования урацилами связан с нанесением более полярного

модификатора на менее полярную поверхность. Однако модифицирование 5-фторурацилом стирол-дивинилбензольной поверхности приводит к снижению вкладов специфических взаимодействий (таблица 9). С повышением концентрации 5-фторурацила вклад дисперсионных взаимодействий также усиливается. Это может быть связано со строением кристаллической решётки 5-фторурацила: её полость содержит 4 атома фтора, которые могут экранировать атомы азота и кислорода. В результате полость проявляет себя как неполярная. При сравнении двух близких по строению и полярности модификаторов (ЦК и БК), нанесённых в одинаковом количестве (3%) на один и тот же пористый полимер (Dowex L-285, см. таблицу 10) заметно, что специфические взаимодействия вносят больший вклад в энергию адсорбции в случае модифицированного ЦК образца. Это связано с различной структурой слоя в кристалле: ЦК по литературным данным образует 2D-сетчатые структуры, а БК – 1D.

Таблица 10 – Вклады межмолекулярных взаимодействий в значение  $-\Delta F$  адсорбции (%) на пористых полимерах, модифицированных ЦК, БК и РТСА

Адсорбат	ЦК			БК			РТСА		
	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА
Бензол	78	9	13	83	6	11	88	4	8
Толуол	76	12	12	81	8	11	87	5	8
Этанол	35	25	40	44	21	35	55	12	33
н-Пропанол	41	23	36	51	18	31	60	11	29
н-Бутанол	46	22	32	55	17	28	64	11	26
изо-Пропанол	41	25	34	50	20	30	60	12	28
изо-Бутанол	46	22	32	56	17	27	64	11	26
Этилацетат	46	25	29	55	19	26	65	13	22

При нанесении одинакового количества ГМУ на различные по полярности и пористости поверхности (таблица 11) видно, что уменьшение удельной поверхности исходного полимера приводит к увеличению вкладов специфических взаимодействий на модифицированном образце. В случае нанесения ГМУ на Rogarak R вклады индукционных и ориентационных взаимодействий такие же, как на модифицированном Dowex L-285 образце, а вклады донорно-акцепторных взаимодействий оказались ниже, несмотря на большую полярность исходной поверхности Rogarak R. Данный факт объясняется способностью Rogarak R к образованию водородных связей за счёт гетероатомов винилпирролидона. Как и в случае КСК, образование водородной связи между поверхностью и модификатором затрудняет процессы самосборки. Можно сделать вывод, что на полярность модифицированных образцов оказывает влияние полярность поверхности исходного адсорбента. Наиболее сильное влияние адсорбента проявляется в случае формирования на поверхности одного слоя супрамолекулярной

структуры. Так, для образца графитированой термической сажи, модифицированного монослоем ГМУ, вклад дисперсионных взаимодействий превалирует, а вклады электростатических – не превышают 14%. Вероятно, наличие полостей в слое ГМУ делает возможным адсорбцию непосредственно на неполярной поверхности ГТС.

Таблица 11 – Вклады межмолекулярных взаимодействий в  $-\Delta F$  адсорбции (%) на пористых полимерах различной природы, модифицированных 10% ГМУ, в сравнении с ГТС, модифицированной монослоем ГМУ

Адсорбент	Dowex L-285			Полисорб-1			Porapak R			Carboblack C		
Состав адсорбента	стирол-дивинилбензол			стирол-дивинилбензол			стирол-дивинилбензол с добавкой винилпирролидона			углерод		
Средний размер пор, Å	25			120			76			-		
Бензол	75	10	15	65	15	20	77	10	13	89	4	7
Толуол	72	13	15	62	19	19	74	13	13	87	6	7
Этанол	36	24	40	26	32	42	39	25	36	54	12	34
n-Пропанол	40	23	37	27	30	43	44	23	33	58	11	31
n-Бутанол	43	22	34	31	30	49	47	23	30	60	11	29
изо-Пропанол	40	24	36	27	32	41	44	24	32	58	12	30
изо-Бутанол	44	23	34	31	30	39	47	23	30	60	11	29
Этилацетат	43	26	32	31	33	36	46	26	28	67	14	19

В таблице 12 приведены значения полярности  $P'$ . В предлагаемой шкале полярности за ноль принята полярность графитированой термической сажи. Полярность пористых полимеров на основе стирола и дивинилбензола составляет около 15, полярность силикагелей – около 30. Анализ таблицы 12 показывает, что в результате модифицирования в большинстве случаев полярность поверхности возрастает. Также полярность растёт и при увеличении количества наносимого модификатора. Снижение полярности наблюдается только у образцов, модифицированных 5-фторурацилом и РТСА. Полярность ЦК выше, чем БК вследствие различного строения слоя в кристалле. С уменьшением удельной поверхности исходного адсорбента полярность возрастает. При нанесении ГМУ на способные к образованию водородных связей адсорбенты наблюдается меньший рост полярности, чем при нанесении ГМУ на другие типы адсорбентов, что обусловлено затруднениями при самосборке вследствие образования водородных связей между молекулами ГМУ и поверхностью адсорбента.

Полярность образцов ГТС, модифицированной ГМУ, меньше, чем полярность модифицированных пористых полимеров, что говорит о сохраняющейся возможности контакта между молекулами адсорбата и

поверхностью исходного адсорбента. Возможно, это связано с наличием в кристаллической структуре ГМУ полостей. Наибольшие значения полярности показали образцы на основе смешанных модификаторов, наименьшие – на основе РТСА. Таким образом, использование предлагаемых в работе модификаторов позволило получить набор адсорбентов с различающейся полярностью.

Таблица 12 – Значения относительной условной полярности  $P'$ , %

Модификатор	Тип супраструктуры	Природа исходной поверхности	Размер пор, Å	$\omega$ , %	$P'$
				исх.	
Урацил	1D 2D-сетчатая 2D-сплошная*	стирол- дивинилбензол (СТ-ДВБ)	25	исх.	15.8±0.3
				5	17.2±0.3
			10	18.2±0.3	
120	10		29.6±0.5		
	25		1	20.5±0.4	
10			30.5±0.5		
1		14.1±0.3			
5		12.7±0.2			
10		12.3±0.2			
6-Метилурацил	1D 2D-сетчатая*	СТ-ДВБ	120	3	19.7±0.3
5-Фторурацил	2D-сетчатая			3	15.4±0.3
ЦК	2D-сетчатая			1	16.2±0.2
БК	1D			1	16.5±0.3
Тимин	1D			10	17.2±0.3
Меламин	2D-сплошная с возможностью перехода в 2D- сетчатую	СТ-ДВБ	25	исх.	14.9±0.2
				1	22.5±0.4
		бромированный СТ-ДВБ	105	10	23.4±0.4
				СТ-ДВБ	25
5	18.9±0.3				
10	23.5±0.5				
120	1	24.4±0.5			
	10	35.9±0.7			
ГМУ	2D-сетчатая	СТ-ДВБ + винилпирролидон	76	исх.	22.7±0.4
				10	24.6±0.5
		СТ-ДВБ + винилпирролидон	75	исх.	21.4±0.3
				10	27.8±0.4
		графитированная термическая сажа	1	исх.	0
				0.17	9.6±0.3
				1	7.3±0.3
РТСА	2D-сплошная	СТ-ДВБ	34	1	8.5±0.4
урацил-меламин	2D-сплошная			120	1
урацил-ЦК	2D-сетчатая		1		31.3±0.2
меламин-ЦК	2D-сплошная		1	31.5±0.3	

\*в зависимости от концентрации

## 5. ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ СОЗРЕВАНИЯ ВИЕДМЫ

Все известные энантиоселективные адсорбенты и неподвижные фазы обладают молекулярной хиральностью. Однако отсутствие элементов симметрии II типа возможно и в случае надмолекулярных структур, таких как двумерные супрамолекулярные слои и трёхмерные кристаллы. Для таких надмолекулярных структур, обладающих хиральной пространственной группой симметрии (для 3D-структур) или хиральной группой орнамента (для 2D-структур) возможно индуцирование хиральности по механизму созревания Виедмы.

Образование энантиоцистых кристаллов из ахиральных молекул и способность таких систем к асимметричному катализу даёт основания исследовать способность предложенных в работе адсорбентов к хиральному распознаванию. Для этого использовался метод адсорбции энантиомеров и рацематов из растворов с поляриметрическим контролем угла вращения плоскости поляризованного света  $\alpha_p$ . Адсорбция проводилась из 0.03 М растворов в н-гексане. Результаты приведены в табл. 13-14. Количество параллельных измерений составляло не менее 20. В качестве величины, характеризующей степень адсорбции энантиомеров образцом адсорбента, использовалась степень извлечения  $R_\alpha$ :

$$R_\alpha = \frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $\alpha_0$  – угол вращения плоскости поляризованного света раствора энантиомера до адсорбции,  $\alpha_1$  – после адсорбции. Величина  $R_\alpha$  прямо пропорциональна величине равновесной адсорбции.

Как видно из полученных результатов, при адсорбции D- и L-ментолов на модифицированных в условиях созревания Виедмы образцах пористого полимера, угол вращения плоскости поляризованного света  $\alpha_p$  различается. В большинстве случаев относительное уменьшение  $\alpha_p$  в результате адсорбции D-ментола выше, чем L-ментола. В то же время для 5-фторурацила наблюдалась обратная картина. При адсорбции ряда рацематов на образцах ГТС, модифицированной ЦК и меламином, в обоих случаях происходит дерацемизация раствора, с преимущественной адсорбцией D-энантиомера (для изучения адсорбции всех рацематов использовали модифицированный образец из одной партии). Различие в  $R_\alpha$  между энантиомерами и дерацемизация растворов рацематов говорят о преимущественной адсорбции одного из энантиомеров. Данный факт позволяет констатировать способность полученных в условиях созревания Виедмы образцов адсорбентов к хиральному распознаванию.

Таблица 13 – Изменения  $\alpha_p$  в результате адсорбции D- и L-ментолов на образцах пористого полимера Dowex L-285, модифицированного в условиях, аналогичных созреванию Виедмы

Модификатор	модифицированный						исходный полимер
	6-метилурацил	5-фторурацил	ЦК	аденин	цитозин	ПТСА	
D-ментол	$\alpha_0$	+0.18	+0.19	+0.20	+0.20	+0.20	+0.20
	$\alpha_1$	+0.04	+0.10	+0.03	+0.04	+0.05	+0.04
	$R_{\alpha_1}$ , %	78	47	84	80	75	80
L-ментол	$\alpha_0$	-0.16	-0.20	-0.21	-0.20	-0.20	-0.20
	$\alpha_1$	-0.07	-0.04	-0.08	-0.07	-0.10	-0.07
	$R_{\alpha_1}$ , %	56	80	64	65	50	65

Таблица 14 – Изменения  $\alpha_p$  в результате адсорбции камфена, камфоры, лимонена, ментола и тирозина на модифицированной ЦК и меламинам и исходной ГТС

Рацемат	$\alpha_p$			
	$\alpha_0$	$\alpha_1$		
		ГТС+ЦК	ГТС+меламин	ГТС
DL-камфен	0.00±0.01	-0.03±0.01°	-0.05±0.01°	0.00±0.01 °
DL-камфора		-0.05±0.01°	-0.11±0.01°	
DL-лимонен		-0.06±0.01°	-0.09±0.01°	
DL-ментол		-0.05±0.01°	-0.10±0.01°	
DL-тирозин		-0.03±0.01°	-0.04±0.01°	

Способность поверхности к хиральному распознаванию отражается на изотермах адсорбции энантиомеров. Если они различаются, то поверхность хиральна. На Рисунке 5 приведены примеры изотерм адсорбции лимоненов на кристаллах цитозина, полученных как в условиях созревания Виедмы, так и вне этих условий. Как видно, в одинаковых условиях изотермы лимоненов на кристаллах, полученных вне условий созревания Виедмы, совпадают, а на кристаллах, полученных в условиях созревания Виедмы – различаются. При этом меняется и форма изотерм: в случае первых кристаллов изотермы аппроксимируются уравнением Ленгмюра, в случае вторых – уравнением Фрейндлиха. Константы Фрейндлиха различаются (таблица 15), в то время как константы Генри, рассчитанные в начальной области изотермы, совпадают. Аналогичная картина наблюдается и на других энантиоморфных кристаллах – ионола, динитрата аденина и шестиводного сульфата никеля (Рисунок 6). Так, на кристаллах динитрата аденина ёмкость монослоя составляет  $34 \pm 5$  мкмоль/г в случае S-(-)-лимонена и  $32 \pm 5$  мкмоль/г в случае R-(+)-лимонена. Полученный результат закономерен, так как ёмкость монослоя энантиомеров даже на хиральной поверхности не может различаться. Однако различаются константы Ленгмюра:  $0.56 \pm 0.08$  л/ммоль для R-(+)-

лимонена и  $0.38 \pm 0.06$  л/ммоль для S(-)-лимонена. При этом способность к хиральному распознаванию наблюдается только при заполнениях поверхности выше  $\theta \approx 0.2$ .

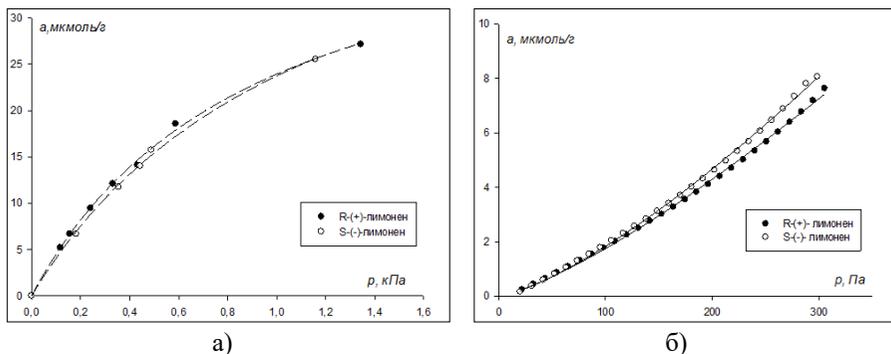


Рисунок 5 – Изотермы адсорбции энантимеров лимонена на кристаллах цитозина, полученных: а) вне условий созревания Виедмы; б) в условиях созревания Виедмы

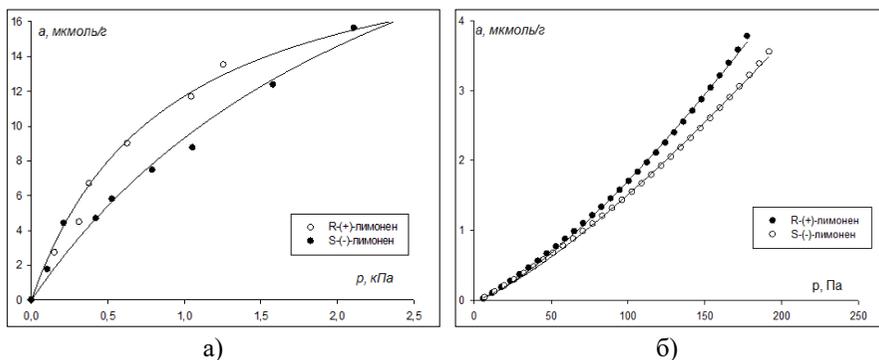
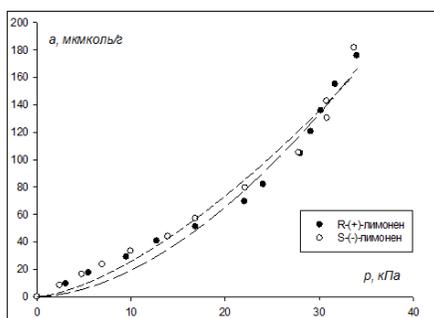


Рисунок 6 – Изотермы адсорбции энантимеров лимонена на полученных в условиях созревания Виедмы кристаллах ( $T=50$  °C): а) динитрата аденина; б) шестиводного сульфата никеля

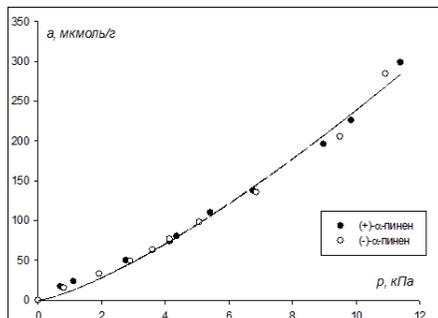
Таким образом, нижняя граница энантиоселективности близка к границе линейности изотермы адсорбции. Отсутствие хирального распознавания при низких степенях заполнения поверхности вероятно связано с отсутствием в кристаллах полостей, способных обеспечить трёхточечный контакт между энантиомерами и адсорбентом, в результате чего распознавание отдельных молекул становится невозможным. Наблюдаемое при больших концентрациях адсорбата хиральное

распознавание обусловлено действием эффекта супрамолекулярной хиральности, при котором поверхность влияет на адсорбцию не отдельной молекулы, а идентичного ей по уровню иерархии объекта – слоя адсорбированного вещества.

Для адсорбентов, модифицированных ЦК, наблюдается та же закономерность, что и в случае цитозина: изотермы совпадают на образцах, полученных вне условий созревания Виедмы, (Рисунок 7), и различаются в тех случаях, когда модифицирование протекало с соблюдением условий созревания Виедмы (Рисунок 8). Это подтверждает полученные в 2020 году группой К. Авендано выводы о том, что созревание Виедмы способно приводить к получению энантиоцистых 2D-структур, аналогичных кристаллам.



а)



б)

Рисунок 7 – Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена и  $\alpha$ -пинена на носителях, модифицированных ЦК в исключаяющих созревание Виедмы условиях: а) инертный носитель,  $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б) ГТС,  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$

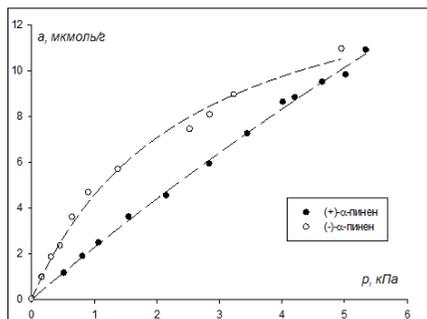
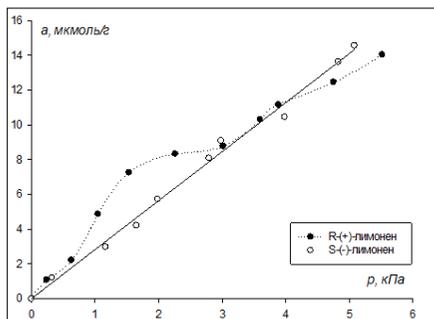


Рисунок 8 – Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена и  $\alpha$ -пинена на инертном носителе, модифицированном ЦК в условиях созревания Виедмы ( $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Таблица 15 – Результаты аппроксимации изотерм адсорбции энантиомеров лимонена и  $\alpha$ -пинена уравнениями Генри, БЭТ, Ленгмюра и Фрейндлиха

Образец	Адсорбат	T, °C	Генри		Фрейндлих			
			K <sub>G</sub>	r	K <sub>F</sub>	n	r	
Инертный носитель + ЦК без созревания Виедмы	лимонен	100	+	14±1	0.9955	11±1	1.2	0.9951
			-	16±1	0.9868	14±1	1.2	0.9975
		160	+	3.0±0.1	0.9991	2.3±0.4	1.2	0.9787
			-	3.1±0.1	0.9979	2.7±0.1	1.1	0.9948
ГТС + ЦК без созревания Виедмы	$\alpha$ -пинен	100	+	20±1	0.9936	21±2	1.0	0.9910
			-	20±1	0.9966	17±2	1.1	0.9939
		160	+	4.4±0.1	0.9991	7.7±0.4	0.8	0.9887
			-	4.4±0.1	0.9997	7.1±0.3	0.8	0.9930
Кристаллы ионола + созревание Виедмы	лимонен	50	+	-	-	43±7	1.3	0.9550
			-	-	-	277±42	1.8	0.9932
Кристаллы цитозина + созревание Виедмы	лимонен	50	+	18±1	0.9998	3.7±0.3	1.3	0.9992
			-	18±1	0.9998	4.9±0.3	1.3	0.9990
Кристаллы NiSO <sub>4</sub> *6H <sub>2</sub> O + созревание Виедмы	лимонен	50	+	9.3±0.3	0.9998	3.52±0.07	1.3	0.9970
			-	9.6±0.3	0.9996	4.08±0.06	1.3	0.9968
						<b>БЭТ/Ленгмюр</b>		
						K <sub>L</sub> /K <sub>ВЕТ</sub>	a <sub>m</sub>	r
Инертный носитель + ЦК + созревание Виедмы	$\alpha$ -пинен	100	+	2.0±0.1	0.9984	-	-	-
			-	5.4±0.2	0.9971	<b>41±4</b>	<b>13±3</b>	<b>0.9929</b>
	лимонен	100	+	4.8±0.3	0.9935	<b>34±3</b>	<b>8±1</b>	<b>0.9756</b>
			-	2.9±0.2	0.9947	-	-	-
Кристаллы динитрата аденина + созревание Виедмы	лимонен	50	+	-	-	0.56±0.08	34±5	0.9927
			-	-	-	0.38±0.06	32±5	0.9956
		160	+	16±1	0.9986	-	-	-
			-	47±3	0.9929	-	-	-
Кристаллы цитозина без созревания Виедмы	лимонен	100	+	-	-	1.1±0.1	46±2	0.9984
			-	-	-	0.9±0.1	51±3	0.9987

Рассчитанные по уравнению БЭТ данные выделены полужирным. Проверк означает, что аппроксимация экспериментальных данных данным уравнением оказалась невозможна. K<sub>G</sub>, K<sub>F</sub>, K<sub>ВЕТ</sub> и K<sub>L</sub> – константы Генри, Фрейндлиха, БЭТ и Ленгмюра; n – степенной коэффициент в уравнении Фрейндлиха; a<sub>m</sub> – ёмкость монослоя; r – коэффициент корреляции;

При этом изотермы адсорбции на модифицированных ЦК адсорбентах отличаются от таковых на классических энантиоморфных кристаллах. Так, из Рисунка 8 следует, что изотермы адсорбции различаются уже на начальном участке, что отражается на значениях констант Генри. Отличие констант Генри свидетельствует, что энергия взаимодействия энантиомер – адсорбент на модифицированных ЦК образцах различается, следовательно, поверхность данных образцов способна к хиральному распознаванию отдельных молекул. Более того, форма изотермы адсорбции D- и L-энантиомеров на модифицированных ЦК хиральных образцах также отличается. Для одного из энантиомеров изотерма имеет близкий к I типу по БЭТ вид, в то время как для другого характерна линейная изотерма

адсорбции. Это говорит о различиях в механизме адсорбции энантимеров. Такие различия, равно как и отличия в значениях констант Генри, могут быть обусловлены адсорбцией молекул энантимеров в полостях ЦК. Таким образом, хиральное распознавание отдельных молекул энантимеров возможно только при наличии полостей у полученных в условиях созревания Виедмы поверхностей.

## 6. РАЗДЕЛЕНИЕ РАЦЕМАТОВ В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Способность к хиральному распознаванию позволила применить модифицированные адсорбенты для разделения рацематов на энантимеры методами газовой и жидкостной хроматографии. На рисунках 9-11 приведены примеры разделений рацематов галогеналканов на неподвижных фазах на основе урацила, ЦК и меламина. Количество наносимого модификатора варьировалось от 1 до 10%.

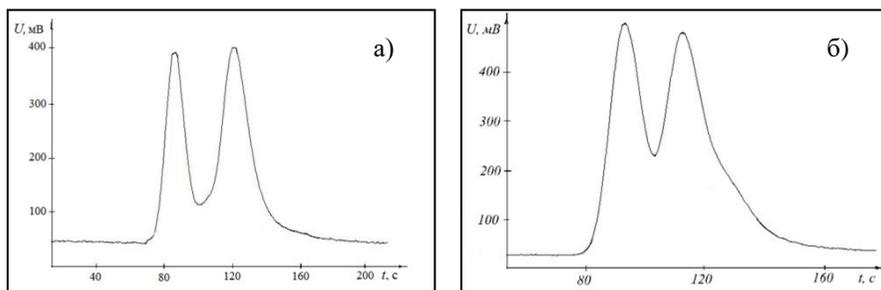


Рисунок 9 – Разделение рацематов галогеналканов на инертном носителе, модифицированном 1% урацила: а) 2-бромбутан,  $T=55^{\circ}\text{C}$ ; б) 2-хлорпентан,  $T=75^{\circ}\text{C}$

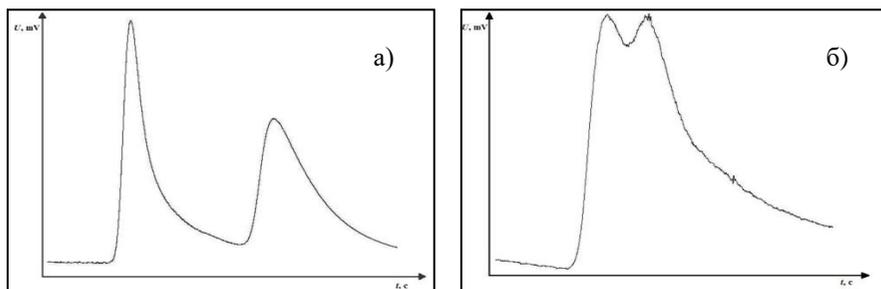


Рисунок 10 – Разделение рацематов галогеналканов на ГТС, модифицированной 10% ЦК при  $T = 90^{\circ}\text{C}$ : а) 2-бромбутан; б) 2-хлорбутан

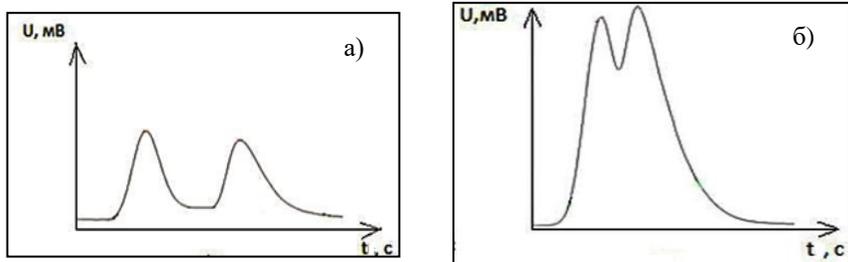


Рисунок 11 – Разделение рацематов на инертном носителе, модифицированном 1% меламина: а) 2-бромбутан,  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б) 2-хлорбутан,  $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$

На исследуемых фазах наблюдается полное разделение 2-бромбутана, для остальных 2-галогеналканов как правило достигается лишь частичное разделение. Параметры разделений приведены в таблицах 16-18. Так, для 2-бромбутана максимальный  $\alpha$  составил 3.44, а для 2-хлорбутана – 2.17. При этом максимальные  $\alpha$ , достигнутые в литературе при разделении указанных энантиомеров – 1.06 и 1.09 соответственно. Максимальная температура, при которой неподвижная фаза проявляла энантиоселективность, во всех случаях составляет  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Вероятно, причиной высокой селективности является частичная адсорбция одного энантиомера внутри полости супрамолекулярной структуры. Так, на модифицированном урацилом инертном носителе удерживание одного из энантиомеров равняется нулю, а другого отлично от нуля. Поскольку поверхность инертного носителя не способна вносить вклад в удерживание, то удерживание одного из энантиомеров может быть обусловлено только адсорбцией в полости. На ГТС, модифицированной ЦК, оба энантиомера имеют отличные от нуля удерживаемые объёмы, однако различаются по термодинамике адсорбции:  $\Delta U$  энантиомеров составляет для 2-хлорбутана 7 и 19 кДж/моль, для 2-бромбутана – 11 и 48 кДж/моль. Различие энтропий ещё больше: для 2-хлорбутана 1 и 29 Дж/моль\*К, а для 2-бромбутана – 1 и 97 Дж/моль\*К. Такое различие возможно только в случае, когда имеющий меньшее  $t_R$  энантиомер адсорбируется вне полости, а удерживающийся сильнее – в полости. Помимо галогеналканов, изучаемые неподвижные фазы оказались способны разделять энантиомеры спиртов.

Таблица 16 – Коэффициенты селективности  $\alpha$  и критерии разделения  $R$  рацематов на ГТС, модифицированной 10% ЦК

Параметр	2-бромбутан				2-хлорбутан					
	80	85	90	100	60	70	80	90	100	
$T, ^{\circ}\text{C}$										
$\alpha$	3.44	3.36	2.73	1.80	2.17	1.76	1.58	1.43	1.36	
$R$	1.71	1.87	1.63	0.99	0.67	0.65	0.53	0.45	0.46	

Таблица 17 – Критерии разделения R на инертном носителе, модифицированном 1% урацила

2-бромбутан		2-хлорбутан		2-хлорпентан	
T, °C	R	T, °C	R	T, °C	R
65	0.61	65	0.50	75	0.61
60	0.76	60	0.52	70	0.69
55	0.78	55	0.65	65	1.05
45	1.33	45	1.01	60	1.09

Таблица 18 – Коэффициенты селективности  $\alpha$  и критерии разделения R на инертном носителе, модифицированном 1% меламина

T, °C	2-бромбутан		2-хлорбутан	
	$\alpha$	R	$\alpha$	R
75	1.38	1.04	1.23	0.48
80	1.25	0.84	1.19	0.60
85	1.26	0.87	1.16	0.48
90	1.19	0.67	1.15	0.39

Разделение сопровождается существенным размыванием пиков вследствие донорно-акцепторных взаимодействий адсорбатов с поверхностью. Более успешные разделения наблюдаются на инертном носителе, с 1% РТСА. На рисунке 12 приведены примеры разделения рацематов бутанола-2, пентанола-2 и 1-метокси-пропанола-2. Наилучшее разделение наблюдается в случае 2-бутанола. Критерии разделения имеют относительно низкие значения. С увеличением температуры удерживаемые объёмы закономерно уменьшаются (таблица 19). На неподвижной фазе на основе РТСА максимальная температура проявления энантиоселективности составила 150 °C. При температурах ниже 100 °C разделение сопровождается сильным размыванием пиков.

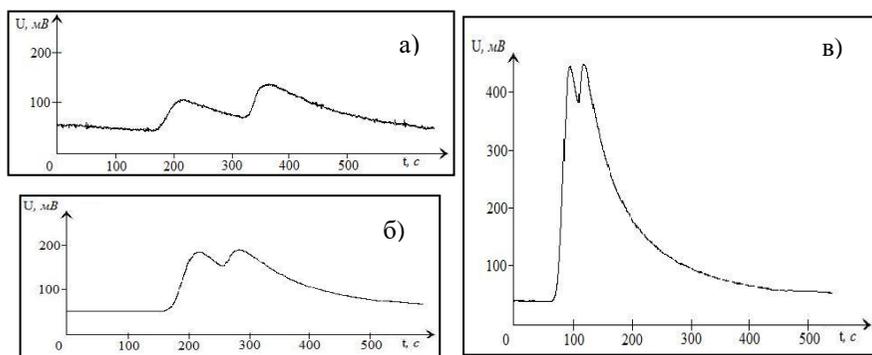


Рисунок 12 – разделение рацематов на инертном носителе, модифицированном РТСА: а) бутанол-2, T=130 °C,  $\alpha$ =2.51, R=0.66 б) пентанол-2, T=150 °C,  $\alpha$ =1.40, R=0.51 в) 1-метокси-пропанол-2 T=150 °C,  $\alpha$ =1.35, R=0.49

Таблица 19 – Параметры ГХ-разделения рацематов бутанола-2, пентанола-2 и 1-метокси-пропанола-2 на инертном носителе, модифицированном РТСА

Т, °С	$V_R$		$\alpha$	R
	первый пик	второй пик		
	пентанол-2			
120	9.6	13.0	1.31	0.47
130	7.9	10.2	1.24	0.68
140	4.5	7.9	1.53	0.59
150	4.2	6.6	1.40	0.51
	1-метокси-пропанол-2			
120	5.1	9.6	1.67	0.50
130	4.8	8.9	1.63	0.54
140	3.9	6.4	1.45	0.52
150	3.7	5.6	1.35	0.49
	бутанол-2			
130	4.3	7.5	2.51	0.66
140	3.3	5.8	1.49	0.59
150	2.0	4.9	1.09	0.48

времен удерживания чистых энантиомеров ментола, камфена и камфоры было установлено, что времена удерживания энантиомеров камфена и камфоры совпадают друг с другом, тогда как времена удерживания ментолов различались. Так, время удерживания D-ментола составило 2.5 мин., а L-ментола – 3.1 мин. Это соответствует времени удерживания соответственно первого и второго пика на хроматограмме разделения рацемата ментола. Данный факт показывает, что два пика на хроматограмме разделения рацемата ментола являются энантиомерами.

Также в условиях нф-ВЭЖХ были получены разделения рацемата пентанола-2 на приготовленной по аналогичной методике неподвижной фазе на основе энантиоморфных кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>\*6H<sub>2</sub>O. Полупрепаративно выделены фракции, соответствующие каждому пику на хроматограмме. Далее они были сконцентрированы и проанализированы с помощью методов поляриметрии и ГХ-МС. Было обнаружено, что в случае вещества, соответствующего 1 пику на хроматограмме,  $\alpha_p$  составил +0.11 °, а в случае вещества, соответствующего 2 пику на хроматограмме -0.11 °. Согласно ГХ-МС, в обоих пробах помимо элюента содержится только одно вещество – пентанол-2. Таким образом, оба пика на хроматограмме разделения рацемата пентанола-2 принадлежат пентанолу-2: первый соответствует (+)-пентанолу, а второй – (-)-пентанолу.

В отличие от других используемых гетероциклических соединений, РТСА растворяется только в сильнощелочных растворах. Это позволяет использовать модифицированные РТСА адсорбенты в нф-ВЭЖХ. На неподвижной фазе на основе модифицированного РТСА силикагеля С18 в нормально-фазовом режиме (элюент – гептан) была предпринята попытка разделения рацематов ментола, камфена и камфоры. Обнаружено, что разделение наблюдается только в случае ментолов (рисунок 13). Коэффициент селективности при разделении ментолов составил 1.2 (таблица 20). При изучении

Таблица 20 – Параметры разделения DL-ментола на силикагеле С18, модифицированном РТСА, в условиях ВЭЖХ (выше концентрации 0.04 мг/мл данные получены на основе хроматограмм чистых энантиомеров)

с, мг/мл	$V_R$		$\alpha$	R
	D	L		
0.01	2.56	3.11	1.21	0.98
0.02	2.53	3.09	1.22	0.95
0.03	2.54	3.09	1.22	0.91
0.04	2.53	3.08	1.22	0.80
0.1	2.96	3.22	1.09	-
0.5	2.95	3.23	1.09	-
1	2.92	3.08	1.05	-

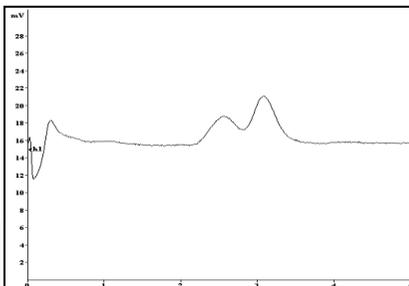


Рисунок 13 – Разделение рацемата ментола методом нф-ВЭЖХ на силикагеле С18, модифицированном РТСА: с=0.04 мг/мл,  $\alpha=1.22$ , R=0.80

Помимо хроматографии, разработанные энантиоселективные адсорбенты на основе супрамолекулярных структур урацила, меламина, ЦК и РТСА нашли применение при создании угольно-пастовых и стеклоглеродных электродов для энантиочувствительных вольтамперометрических сенсоров. С помощью разработанных сенсоров была осуществлена успешная идентификация оптических изомеров пропранолола, тирозина и варфарина как в модельных растворах, так и в различных биологических жидкостях человека.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе создан новый класс адсорбентов на основе ряда гетероциклических соединений (урацил и его производные, меламина, циануровая и барбитуровая кислоты, цитозин, тимин, 3,4,9,10-перилентетракарбонная кислота) с самосборкой последних на различных носителях. При изучении адсорбции различных классов органических соединений на предложенных адсорбентах впервые обнаружено явление нарушения аддитивности мольных изменений внутренней энергии в гомологических рядах – «размерный эффект». Установленная взаимосвязь между размерным эффектом и диаметром полости в описанных в литературе надмолекулярных структурах гетероциклических соединений позволяет определять наличие и размер полости в малоизученных структурах.

Было обнаружено, что при модифицировании адсорбентов в условиях, аналогичных созреванию Виедмы, полученные образцы оказались

способны к хиральному распознаванию и хиральному разделению. В результате, в работе впервые были созданы энантиоселективные неподвижные фазы на основе супрамолекулярной хиральности – все существующие энантиоселективные неподвижные фазы для хроматографии имеют асимметрический атом углерода. Особенностью предложенных адсорбентов является способность к хиральному распознаванию при высоких степенях заполнения поверхности. Разработанные адсорбенты нашли применение при создании вольтамперометрических сенсоров для определения энантиомерной чистоты лекарственных средств; обнаруженные закономерности хирального распознавания позволяют разрабатывать технологии препаративного выделения чистых энантиомеров с повышенной производительностью хроматографической колонки. Созданный в диссертационной работе задел может привести к появлению нового поколения энантиоселективных адсорбентов на основе хиральных на надмолекулярном уровне поверхностей.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что модифицирование адсорбентов гетероциклическими соединениями, способными по литературным данным образовывать сетчатые надмолекулярные структуры, приводит к росту удельных удерживаемых объемов как полярных, так и неполярных органических соединений. Увеличение удерживания последних может быть обусловлено дополнительным вкладом адсорбции в полостях надмолекулярных структур.
2. Обнаружен новый физико-химический эффект, заключающийся в нарушении аддитивности мольных изменений внутренней энергии при адсорбции («размерный эффект»). Данный эффект наблюдается при адсорбции *n*-алканов  $C_5-C_6$  на образцах адсорбентов, модифицированных урацилом и 5-фторурацилом,  $C_6-C_7$  в случае 6-метилурацила, 5-гидрокси-6-метилурацила и аденина,  $C_7-C_8$  для циануровой кислоты, а также  $C_8-C_9$  для 5-гидрокси-6-метилурацила. Обнаружено, что для указанных пар *n*-алканов  $-\Delta U$  адсорбции в гомологическом ряду уменьшается на 4-48 кДж/моль. Установлена корреляция между описанными в литературе размерами полостей в структурах модификаторов и размерами молекул, для которых наблюдается нарушение аддитивности.
3. Показано, что способность модифицированных адсорбентов к различным межмолекулярным взаимодействиям определяется полярностью как молекулы модификатора, так и полости формируемой надмолекулярной структуры. Полярность модифицированных двумерными сетчатыми структурами адсорбентов имеет большие значения, чем у образцов, модифицированных одномерными супраструктурами. Способность поверхности исходного адсорбента к образованию водородной связи

приводит к меньшему росту полярности в результате модифицирования.

4. В работе впервые были созданы хиральные адсорбенты на основе супрамолекулярной хиральности. В качестве способа индуцирования хиральности было использовано созревание Виедмы. Способность модифицированных в условиях созревания Виедмы адсорбентов к хиральному распознаванию зафиксирована методом адсорбции энантиомеров из растворов с поляриметрическим контролем. Показано, что в результате адсорбции энантиомеров ментола пористыми полимерами, модифицированными используемыми гетероциклическими соединениями, снижение угла вращения плоскости поляризованного света различается, что свидетельствует о способности к хиральному распознаванию. Анализ изотерм адсорбции лимоненов и  $\alpha$ -пиненов на модифицированных циануровой кислотой носителях свидетельствует о возможности хирального распознавания как в области Генри, так и при высоких степенях заполнения поверхности. Показано, что энантиоморфные кристаллы цитозина, динитрата аденина и ряда других непористых соединений способны к хиральному распознаванию только при высоких степенях заполнения. Установлено, что для энантиоморфных кристаллов способность к хиральному распознаванию возникает только при возможности формирования упорядоченного слоя локализованных молекул энантиомера на поверхности кристалла.

5. На предложенных хиральных адсорбентах получены разделения энантиомеров в режиме газовой хроматографии. Разделения энантиомеров галогеналканов на неподвижных фазах на основе циануровой кислоты, урацила и меламина характеризуются высокими коэффициентами селективности и критериями разделения  $>1$ . Установлено, что максимальная температура проявления энантиоселективности составляет для неподвижных фаз на основе меламина и урацила - 100 °С, циануровой кислоты – 130 °С, РТСА – 150 °С. Модифицированные РТСА неподвижные фазы позволяют разделять только энантиомеры, содержащие гидроксильную группу. Показана возможность разделения ментолов на модифицированном РТСА силикагеле С18, в режиме нф-ВЭЖХ. Модифицированная ЦК и РТСА графитированная термическая сажа была применена при создании вольтамперометрических сенсоров. Последние показали способность к распознаванию энантиомеров тирозина и варфарина в стандартных растворах и биологических жидкостях человека.

*Автор выражает благодарность и глубокую признательность своему Учителю, безвременно покинувшей нас Флориде Хусаиновне Кудашевой, за безграничную любовь и глубокое понимание науки, тягу к знаниям и новым идеям. Автор выражает искреннюю благодарность заведующему кафедрой аналитической химии Валерию Николаевичу*

*Майстренко за поддержку и консультирование при выполнении научных исследований и подготовке диссертации к защите; Сергею Петровичу Иванову за предоставление образцов модификаторов, многолетнее плодотворное сотрудничество и обмен идеями; Сергею Ивановичу Карпову за предоставленные образцы высокоупорядоченных адсорбентов типа МСМ-41, своим ученикам – Дарье Александровне Аллаяровой, Юлие Юрьевне Гайнуллиной, АLINE Галинуровне Ганиевой, Юлие Фанилевне Шарифутдиновой – за годы совместной плодотворной работы. Отдельная благодарность Наталье Михайловне Рязановой и Эльвире Рафиковне Валинуровой за практические знания и умения, полученные от них в студенчестве в лаборатории хроматографии БашГУ. В заключение, нельзя не выразить благодарность и вспомнить основателя Уфимской школы хроматографии и автора первых учебников по хроматографии Бориса Викторовича Айвазова.*

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. **Гуськов, В. Ю.** Новые хиральные неподвижные фазы: получение, свойства, применение в газовой хроматографии / **В. Ю. Гуськов, В. Н. Майстренко** // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73. – № 10. – С. 937-945.
2. **Gus'kov, V. Yu.** Supramolecular chiral surface of nickel sulfate hexahydrate crystals and its ability to chirally recognize enantiomers by adsorption data / **V. Yu. Gus'kov, D. A. Allayarova, G. Z. Garipova, I. N. Pavlova** // New Journal of Chemistry. – 2020. – V. 44. – P. 17769-17779.
3. Zilberg, R. A. Chiral voltammetric sensor for warfarin enantiomers based on carbon black paste electrode modified by 3,4,9,10-perylenetetra-carboxylic acid / R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko, L. R. Zagitova, **V. Y. Guskov, D. I. Dubrovsky** // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2020. – V. 861. – P. 113986.
4. **Gus'kov, V. Yu.** The emergence of chirality in cyanuric acid conglomerates by Viedma ripening: Surface characterization, chirality assessment and applications in chromatography / **V. Yu. Gus'kov, Yu. Yu. Gainullina, R. I. Musina, A. I. Zaripova, I. N. Pavlova** // Separation Science and Technology. – 2020. – V. 55. – DOI: 10.1080/01496395.2020.1723030
5. **Gus'kov, V. Yu.** Chiral recognition capabilities of melamine and cyanuric acid supramolecular structures / **V. Yu. Gus'kov, D. A. Sukhareva, Yu. Yu. Gainullina, E. M. Hamitov, Y. G. Galkin, V. N. Maistrenko** // Supramolecular Chemistry. – 2018. – V. 30. – No. 11. – P. 940-948.
6. **Gus'kov, V. Yu.** Monolayer capacity estimation by inverse gas chromatography at finite concentrations / **V. Yu. Gus'kov, A. G. Ganieva, F. Kh. Kudasheva** // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – V. 513. – P. 95-101.

7. **Gus'kov, V. Yu.** The surface polarity of porous polymers at different coverages / **V. Yu. Gus'kov**, A. G. Ganieva, F. Kh. Kudasheva // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2016. – V. – 133. – № 44. – P. 10563-10569.
8. **Gus'kov V. Yu.** Thermodynamics of organic molecules adsorption on modified by 5-hydroxy-6-methyluracil sorbents by inverse gas chromatography / **V. Yu. Gus'kov**, Yu. Yu. Gainullina, S. P. Ivanov, F. Kh. Kudasheva // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – V. – 1356. – P. 230-235.
9. **Gus'kov, V. Yu.** Chiral surfaces formed by uracil, 5-hydroxy-6-methyluracil and melamine supramolecular structures / **V. Yu. Gus'kov**, Yu. Yu. Gainullina, D. A. Suhareva, A. V. Sidel'nikov, F. Kh. Kudasheva // *International Journal of Applied Chemistry*. – 2016. – V. 12. – № 3. – P. 359-373.
10. **Гуськов, В. Ю.** Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на поверхности кристаллов циануровой кислоты, цитозина, инола и динитрата аденина / **В. Ю. Гуськов**, Г. А. Рамазанова, Д. А. Аллаярова, А. З. Арсланова, Г. Р. Якшибаева, Г. Х. Хамзина, Е. А. Долбинцева // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94. – № 11. – С. 1685-1691.
11. **Гуськов, В. Ю.** Адсорбционные и хроматографические характеристики графитированной термической сажи, модифицированной аденином, по отношению к ряду органических соединений / **В. Ю. Гуськов**, М. В. Гуськова, А. И. Зарипова, Г. А. Рамазанова // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94. – № 6. – С. 903-909.
12. **Гуськов, В. Ю.** Применение хиральной неподвижной фазы на основе 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты для разделения энантиомеров в условиях газовой и жидкостной хроматографии / **В. Ю. Гуськов**, Ю. Ю. Гайнуллина, Ж. Д. Утеева, Д. Э. Мусабилов // *Журнал аналитической химии*. – 2020. – Т. 75. – № 6. – С. 537-542.
13. Зильберг, Р. А. Хиральный вольтамперометрический сенсор на основе модифицированного циануровой кислотой пастового электрода для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Р. А. Зильберг, В. Н. Майстренко, Л. Р. Кабирова, **В. Ю. Гуськов**, Э. М. Хамитов, Д. И. Дубровский // *Журнал аналитической химии*. – 2020. – Т. 75. – № 1. – С. 80-91.
14. Гайнуллина, Ю. Ю. Полярность модифицированных тиминном и 6-метилурацилом пористых полимеров по данным обращенной газовой хроматографии / Ю. Ю. Гайнуллина, **В. Ю. Гуськов**, Д. В. Тимофеева // *Журнал физической химии*. – 2019. – Т. 93. – № 12. – С. 1846-1850.
15. Нафикова, А. Р. Разделение энантиомеров 2-бромбутана, 2-хлорбутана, 2-хлорпентана и бутанола-2 на неподвижной фазе на основе супрамолекулярной структуры урацила / А. Р. Нафикова, Д. А. Аллаярова, **В. Ю. Гуськов** // *Журнал аналитической химии*. – 2019. – Т. 74. – № 6. – С. 415-420.
16. Гайнуллина, Ю. Ю. Разделение энантиомеров галогеналканов и спиртов

на неподвижной фазе на основе супрамолекулярной структуры меламина с индуцированной хиральностью / Ю. Ю. Гайнуллина, Д. В. Тимофеева, С. П. Иванов, **В. Ю. Гуськов** // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – № 6. – С. 924-929.

17. Зильберг, Р. А. Вольтамперометрическое определение энантиомеров пропранолола в модельных растворах лекарственных форм и биологических жидкостях / Р. А. Зильберг, Ю. А. Яркаева, Ю. Р. Проворова, **В. Ю. Гуськов**, В. Н. Майстренко // Аналитика и контроль. – 2018. – Т. 22. – № 3. – С. 292-302.

18. **Гуськов, В. Ю.** Газохроматографическое разделение энантиомеров 2-хлорбутана и 2-бромбутана на адсорбенте Carboblack C, модифицированном циануровой кислотой / **В. Ю. Гуськов**, Д. А. Сухарева, И. В. Арсланова, Д. Э. Мусабилов // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – № 10. – С. 917-923.

19. Гайнуллина, Ю. Ю. Адсорбция органических молекул на поверхности пористого полимера, модифицированного супрамолекулярной структурой меламина–циануровая кислота / Ю. Ю. Гайнуллина, **В. Ю. Гуськов** // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – № 10. – С. 1776-1781.

20. Сухарева, Д. А. Адсорбция органических молекул высокоупорядоченным сорбентом типа МСМ-41, модифицированным различным количеством меламина / Д. А. Сухарева, **В. Ю. Гуськов**, С. И. Карпов, Ф. Х. Кудашева // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – №6. – С. 958-962.

21. **Гуськов, В. Ю.** Сорбция органических молекул пористым полимером, модифицированным меламином / **В. Ю. Гуськов**, Р. В. Билалова, Ф. Х. Кудашева // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – №5. – С. 857-861.

22. **Гуськов, В. Ю.** Термодинамические характеристики адсорбции органических молекул на модифицированных адсорбентах МСМ-41 / **В. Ю. Гуськов**, Д. А. Сухарева, Г. Р. Салихова, С. И. Карпов, Ф. Х. Кудашева, F. Roessner, E. B. Бородина // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – № 7. – С. 1218-1222.

23. **Gus'kov, V. Yu.** Separation of the menthol enantiomers on the sorbent based on supramolecular network structure / **V. Yu. Gus'kov**, A. V. Sidelnikov, D. A. Sukhareva, Yu. Yu. Gainullina, F. K. Kudasheva, V. N. Maistrenko // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – №6. – С. 280-285.

24. **Гуськов, В. Ю.** Сорбция органических молекул на поверхности микропористого полимерного сорбента, модифицированного различным количеством урацила / **В. Ю. Гуськов**, А. Г. Ганиева, Ф. Х. Кудашева // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – №11. – С. 1719-1723.

25. **Гуськов, В. Ю.** Термодинамика адсорбции органических молекул на

- графитированной термической саже, модифицированной монослоем 5-гидрокси-6-метилурацила / **В. Ю. Гуськов**, С. П. Иванов, Ю. Ф. Шайхитдинова, Ф. Х. Кудашева // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – №10. – С. 1517-1522.
26. Сухарева, Д. А. Оценка однородности поверхности мезопористого сорбента МСМ-41 и его модифицированных аналогов по данным обращённой газовой хроматографии / Д. А. Сухарева, **В. Ю. Гуськов**, Ф. Х. Кудашева, С. И. Карпов, Ф. Рёсснер // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – №2. – С. 183-190.
27. Сухарева, Д. А. Полярность поверхности модифицированного метильными и фенильными группами адсорбента МСМ-41 по данным газовой хроматографии / Д. А. Сухарева, **В. Ю. Гуськов**, С. И. Карпов, Ф. Х. Кудашева, F. Roessner, E. В. Бородин // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 2. – С. 285-289.
28. **Гуськов, В. Ю.** Термодинамические характеристики адсорбции органических молекул на пиримидинофане / **В. Ю. Гуськов**, В. Э. Семёнов, Ю. Ю. Гайнуллина, А. С. Михайлов, Ф. Х. Кудашева // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – №4. – С. 800-805.
29. Кудашева, Ф. Х. Адсорбция. Теория и практика. / Ф. Х. Кудашева, **В. Ю. Гуськов**, Э. Р. Валинурова – Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. – 208 с.
30. **Гуськов, В. Ю.** Разделение энантиомеров ментола, камфена и камфоры на 5-гидрокси-6-метилурациле в условиях газовой хроматографии / **В. Ю. Гуськов**, Ю. Ю. Гайнуллина, Ф. Х. Кудашева // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – №2. – С. 178-181.
31. **Гуськов, В. Ю.** Свойства поверхности модифицированного 5-фторурацилом пористого полимера по данным газовой хроматографии / **В. Ю. Гуськов**, Ю. Ю. Гайнуллина, С. П. Иванов, Ф. Х. Кудашева // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – №6. – С. 1058-1062.
32. **Гуськов, В. Ю.** Термодинамические характеристики адсорбции органических молекул на поверхности бромированного полистирольного сорбента / **В. Ю. Гуськов**, Ю. Ю. Гайнуллина, Ф. Х. Кудашева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – №2. – С. 65-69.
33. **Гуськов, В. Ю.** Модифицированные урацилом пористые полимерные сорбенты / **В. Ю. Гуськов**, Ю. Ю. Гайнуллина, С. П. Иванов, Ф. Х. Кудашева // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т 50. – № 1. – С. 59-62.
34. **Гуськов, В. Ю.** Применение метода LSER для изучения межмолекулярных взаимодействий поверхности пористых полимеров с органическими молекулами / **В. Ю. Гуськов**, Ф. Х. Кудашева, О. С. Мозговой // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49. – № 6. – С. 589-592.

35. **Гуськов, В. Ю.** Неоднородность поверхности пористых полимерных сорбентов / **В. Ю. Гуськов**, Ф. Х. Кудашева // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. – №6. – С. 1346-1349.
36. **Гуськов, В. Ю.** Вторые вириальные коэффициенты изотермы адсорбции органических молекул на пористых полимерах / **В. Ю. Гуськов**, Ф. Х. Кудашева, Г. Б. Боголюк // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 5. – С. 898-900.
37. **Гуськов, В. Ю.** Структура и полярность модифицированных производными урацила пористых полимеров / **В. Ю. Гуськов**, С. П. Иванов, Ф. Х. Кудашева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – №6. – С. 916-921.
38. **Гуськов, В. Ю.** Свойства модифицированных циануровой кислотой пористых полимеров по данным газовой хроматографии / **В. Ю. Гуськов**, С. П. Иванов, Ф. Х. Кудашева // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 10. – С. 1735-1738.
39. **Гуськов, В. Ю.** Газохроматографическое исследование свойств сополимера стирола и дивинилбензола, модифицированного 5-гидрокси-6-метилурацилом / **В. Ю. Гуськов**, С. П. Иванов, Р. А. Хабибуллина, Р. Р. Гарафутдинов, Ф. Х. Кудашева // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 3. – С. 546-550.
40. **Гуськов, В. Ю.** Нанесение супрамолекулярных сеток 6-метилурацила как новый способ модифицирования поверхности пористого полимера / **В. Ю. Гуськов**, Р. А. Хабибуллина, С. П. Иванов, Ф. Х. Кудашева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – №3. – С. 415-421.
41. **Гуськов, В. Ю.** Исследование сорбционных свойств пористого полимера Dowex L-285 методом обращённой газовой хроматографии / **В. Ю. Гуськов**, Ф. Х. Кудашева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т 10. – №3. – С. 419-426.