

Быков Егор Сергеевич

**АДСОРБЦИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА
УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ БИСЛОЯМИ
«ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ – β -ЦИКЛОДЕКСТРИН»**

1.4.4. Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Самара – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» на кафедре физической химии и хроматографии

Научный руководитель: **Онучак Людмила Артемовна**
доктор химических наук, профессор
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

Официальные оппоненты: **Ланин Сергей Николаевич**
доктор химических наук, профессор
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Канатьева Анастасия Юрьевна
кандидат химических наук
федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук», г. Москва

Защита состоится «14» сентября 2021 г. в 14 ч 00 мин на заседании диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05) при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05); тел./факс (846) 332-21-22; e-mail: ivleva.ea@samgtu.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации, должность, шифр и наименование научной специальности.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05) <http://d21221705.samgtu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05),
кандидат химических наук, доцент

_____ Ивлева Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Отличительной особенностью макроциклических соединений является способность к образованию комплексов с ионами и нейтральными молекулами типа «гость – хозяин». К числу макроциклических соединений относятся и циклодекстрины (ЦД), которые способны к селективному связыванию молекул оптически активных соединений как за счет хиральных гликозидных остатков в молекуле «хозяина» (ЦД), так и за счет взаимодействий с оптически неактивными заместителями, которые образуют жесткую предорганизованную структуру. Изучение и развитие представлений о механизмах образования комплексов с молекулами ЦД, в основном, базируются на исследованиях, относящихся к изучению нековалентных взаимодействий в растворах – как водных, так и органических. В подобных системах большое влияние на термодинамику комплексообразования оказывает присутствие самой объемной фазы, что приводит к трудностям и неоднозначной интерпретации экспериментальных данных. Исключить влияние растворителя возможно в случае образования комплексов на границе раздела фаз «газ – твердое тело». Модифицирование молекулами ЦД неполярных адсорбентов с однородной плоской поверхностью, например графитированных термических саж, позволяет изучить комплексообразование «адсорбат – макроцикл» в монослое на твердой поверхности методом газо-адсорбционной хроматографии. Однако эффективность решения поставленной задачи зависит от способа ориентации центральной оси молекулы ЦД на поверхности адсорбента-носителя. Наибольшая доступность полости макроцикла, очевидно, может иметь место в том случае, когда ось молекулы ЦД перпендикулярна поверхности углеродного адсорбента. В связи с этим актуальной является проблема достижения такой ориентации макроциклических молекул на поверхности углеродного адсорбента-носителя, которая обеспечивала бы наибольшую доступность полости ЦД для молекул гостей. Управлять ориентацией макроциклических молекул можно при предварительном модифицировании поверхности углеродного адсорбента ассоциированными жидкими кристаллами (ЖК) с полярными концевыми фрагментами. Они образуют самоорганизующиеся упорядоченные поверхностные структуры на плоской углеродной поверхности, обеспечивающие высокую структурную селективность на межфазной поверхности «газ – твердое тело». Таким образом, актуальной задачей является поиск способов построения бислойных структур на основе ЖК и ЦД и влияние этих двумерных функциональных слоев на термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) органических соединений и селективность в условиях газо-адсорбционной хроматографии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-01197, Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственных заданий по грантам № 4.110.2014/к, № 4.5883.2017/8.9 и № FSSS-2020-0016.

Целью работы является исследование термодинамических характеристик адсорбции органических соединений из газовой фазы на углеродном адсорбенте, модифицированном бислоями «жидкий кристалл – β -циклодекстрин» и определение влияния природы и структуры предмонослоя жидких кристаллов на возможность комплексообразования с макроциклом в адсорбционном слое.

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

1. Определить особенности строения монослоя β -циклодекстрина на плоской графитоподобной поверхности углеродного адсорбента;
2. Установить закономерности изменения термодинамических характеристик адсорбции органических соединений разных классов при модифицировании углеродного адсорбента Carborack Y монослоями жидких кристаллов;

3. Определить термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на адсорбенте Carborack Y, модифицированном бислоями «жидкий кристалл – β -циклодекстрин»;

4. Проанализировать влияние природы и структуры предмонослоя жидких кристаллов на термодинамические характеристики адсорбции и возможность комплексообразования органических соединений с макроциклическим компонентом в бислое на углеродной поверхности;

5. Изучить и сопоставить селективные свойства полученных модифицированных углеродных адсорбентов по отношению к оптическим и структурным изомерам различной полярности в условиях газо-адсорбционной хроматографии.

Научная новизна.

– С использованием кристаллохимических данных о комплексах циклодекстринов в твердом состоянии и квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ впервые определена ориентация β -циклодекстрина (β -ЦД) на поверхности графитированного углеродного носителя. Установлено, что наиболее вероятной является ориентация молекул β -ЦД в монослое, при которой молекулы макроцикла ассоциированы между собой и обращены «бокком» к углеродной поверхности.

– Впервые определены ТХА органических соединений различных классов на углеродном адсорбенте Carborack Y (CrY), модифицированном монослоями ЖК: бис[2,2'-ди-(*n*-гексилоксикарбонил)этинил]фенилового эфира 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты (БКГФ), 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ), 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензола (ГЭОЦАБ), 4,4'-октилоксицианобифенила (8ОЦБ). Показано, что только в случае монослоя CrY/8ОЦБ на углеродной поверхности образуется плотный двумерный слой, образованный димерами молекул мезогена, для которого практически отсутствуют немодифицированные пустоты адсорбента-носителя.

– Предложен способ формирования двумерных функциональных слоев с использованием ассоциированных ЖК и β -ЦД на поверхности углеродного адсорбента-носителя, основанный на технологии послойной сборки Layer-by-Layer (LbL).

– Впервые определены ТХА летучих органических соединений различных классов, в том числе оптически активных, на адсорбенте CrY, модифицированном бислоями «ГЭОЦАБ – β -ЦД», «ГПОФАБ – β -ЦД» и «8ОЦБ – β -ЦД». Найдена связь электронного строения, геометрического строения и оптической активности молекул адсорбатов с ТХА. Установлено, что среди использованных бислоев система «8ОЦБ – β -ЦД», нанесенная на адсорбент CrY, обладает наиболее высокой способностью к инклюзионному и внешнесферному комплексообразованию с молекулами органических соединений и повышенной энантиоселективностью в условиях газо-адсорбционной хроматографии.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты работы вносят существенный вклад в развитие физической химии поверхностных и сорбционных явлений, а также супрамолекулярной химии, развивая представления об инклюзионных и внешнесферных взаимодействиях с циклодекстринами на межфазной поверхности. Полученные в работе представления о супрамолекулярной архитектуре тонких (моно- и полимолекулярных) пленок мезогенов, макроциклических соединений и их композитов на твердых носителях позволяют прогнозировать свойства новых наноструктурированных материалов на их основе. Материалы с использованием подобных систем могут обеспечить прорыв в таких областях, как оптика и оптоэлектроника, материаловедение, электроника, биотехнология, информационные техноло-

гии и медицина. Результаты работы также могут быть использованы для получения универсальных адсорбентов для разделения сложных смесей изомеров органических соединений, в том числе энантиомеров.

Личный вклад автора. В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором. Автором проведен обзор литературы, планирование, организация и экспериментальное исследование на базе Самарского университета, обработка и систематизация полученного материала. Обсуждение и подготовка публикаций полученных результатов выполнялись совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Основными новыми научными результатами и положениями, которые автор выносит на защиту, являются:

1. Результаты определения строения и супрамолекулярной архитектуры молекул β -циклодекстрина в монослое на плоской графитоподобной углеродной поверхности;
2. Данные о термодинамических характеристиках адсорбции летучих органических соединений разных классов на адсорбенте Carborack Y, модифицированном монослоями жидких кристаллов и их связь со структурой монослоя;
3. Способ получения углеродного адсорбента, модифицированного последовательно чередующимися монослоями ассоциированного жидкого кристалла и β -циклодекстрина;
4. Впервые получены экспериментальные данные о термодинамических характеристиках адсорбции органических соединений разных классов, в том числе оптически активных, на адсорбенте Carborack Y, модифицированном бислоями «жидкий кристалл – β -циклодекстрин» и их связь со структурой бислоя;
5. Экспериментальные данные о селективных свойствах модифицированных адсорбентов по отношению к различным оптическим и структурным изомерам в условиях газо-адсорбционной хроматографии.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса обоснованных и широко используемых физико-химических методов (низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, дифференциальной сканирующей калориметрии/термогравиметрии, газовой хроматографии) на сертифицированном оборудовании, статистической обработкой и высокой воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, согласованностью экспериментальных и расчетных результатов, сопоставлением с литературными источниками, а также применением современного программного обеспечения и прецизионной вычислительной аппаратуры при выполнении квантово-химических расчетов.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы, ее выводы и положения доложены на Втором всероссийском симпозиуме «Кинетика и динамика обменных процессов (г. Краснодар, 2013 г.); Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные процессы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции (г. Санкт-Петербург, 2014 г.); XL Самарской областной студенческой конференции (г. Самара, 2014 г.); XLI Самарской областной студенческой научной конференции и Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии» с международным участием, посвященной памяти проф. М.С. Вигдергауза (г. Самара, 2015 г.); III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы адсорбции (к 115-летию академика М.М. Дубинина) (г. Москва, 2016 г.); Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии (г. Курск, 2016 г.); V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (г.

Пермь, 2016 г.); XIX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (г. Нижний-Новгород, 2016 г.); III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (г. Краснодар, 2017 г.); 8th International Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» (г. Сочи, 2017 г.); II Международной научно-практической конференции «Новые научные исследования» (г. Пенза, 2021 г.).

Опубликование результатов работы. Материалы диссертации опубликованы в 19 научных трудах, в том числе 5 статьях, входящих в перечень ВАК и библиографические базы данных Web of Science и Scopus, а также в 14 тезисах докладов на конференциях различного уровня.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и приложения. Работа изложена на 197 стр., включает 72 рисунка, 24 таблицы. Список литературы содержит 197 наименования.

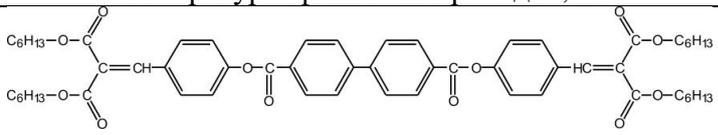
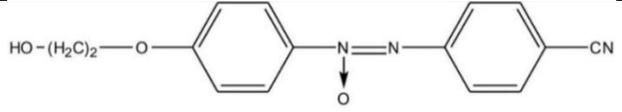
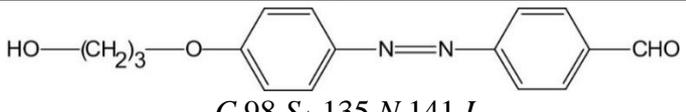
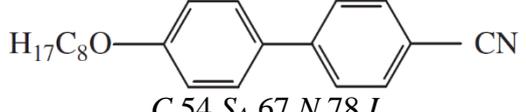
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, изложены цели и задачи диссертационного исследования, описана научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, перечислены основные результаты и положения, выносимые на защиту.

Первая глава (обзор литературы) состоит из трех параграфов и посвящена методам получения и изучения структуры тонких пленок (моно- и полислоев) мезогенов и циклодекстринов на твердых межфазных поверхностях, а также применению данных пленок в различных областях науки и техники. Проанализированы современные работы по изучению комплексообразования различных макроциклических соединений в объемных фазах и на границах раздела фаз. Представлены примеры использования жидких кристаллов и циклодекстринов в качестве модификаторов углеродных адсорбентов в условиях газо-адсорбционной хроматографии. Рассмотренный обзор научной литературы подтверждает обоснованность и актуальность настоящего исследования.

Вторая глава включает описание объектов и методов исследования. В работе использовали углеродный адсорбент-носитель Carborack Y (CpY, Supelco Inc.), который модифицировали плотными монослоями жидких кристаллов (ЖК) и бислоями «ЖК – незамещенный β-циклодекстрин» (β-ЦД, Acros Organics). В качестве мезогенных модификаторов поверхности адсорбента-носителя были использованы неассоциированный ЖК бис[2,2'-ди-(*n*-гексилоксикарбонил)этинил]фениловый эфир 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты (БКГФ) и ассоциированные (супрамолекулярные) ЖК 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензол (ГЭОЦАБ), 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол (ГПОФАБ), 4,4'-октилоксицианобифенил (8ОЦБ) (Sigma-Aldrich Inc.) (табл. 1). В этой же таблице приведены структурные формулы используемых в работе ЖК, температуры фазовых переходов, значения дипольного момента μ , посадочной площадки s_1 , а также величины анизотропии l/d как отношение максимальной длины молекулы к ее диаметру. Расчет молекулярных параметров проводили в программном пакете Gaussian 09 методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора 6-311G. Для молекулы БКГФ, имеющей сложную геометрию и большое количество атомов, был использован полуэмпирический методом AM1. Значения посадочной площадки s_1 рассчитывали с использованием программы HyperChem 8.0.8 (Hypercube Inc.) для оптимизированных молекул ЖК.

Таблица 1 – Структурные формулы и молекулярные параметры ЖК

Структурная формула, температуры фазовых переходов, °C	Наименование ЖК	μ, D	l/d	$s_1, \text{Å}^2$
 $C 81 N 126 I$	БКФ ¹	2,38	5,3	485
 $C 113 (C+M) 135 N 175 I$	ГЭОЦАБ ²	8,69	3,5	96
 $C 98 S_A 135 N 141 I$	ГПОФАБ ²	5,82	3,6	90
 $C 54 S_A 67 N 78 I$	8ОЦБ	6,85	4,4	107

Для приготовления адсорбентов, модифицированных монослоями ЖК и бислоями «ЖК – β -ЦД», использовали данные об удельной поверхности адсорбента-носителя и характеристики пространственного строения молекул ЖК и β -ЦД. Количество модификатора рассчитывали из значения посадочной площадки s_1 , которая представляет собой площадь проекции молекулы, обеспечивающей максимальное покрытие плоской поверхности твердой подложки. Массу модификатора β -ЦД рассчитывали с учетом значения s_1 для молекулы β -ЦД, равного 255 Å^2 . Монослои ЖК наносили на SrY из их растворов в хлороформе. Нанесение последующего слоя модификатора осуществляли из раствора β -ЦД в водно-аммиачном растворе.

Для подтверждения наличия модификаторов на поверхности SrY и их термостабильности полученные адсорбенты использовали метод термогравиметрического анализа на синхронном термоанализаторе Shimadzu модели DTG-60 в диапазоне температур $35 - 350 \text{ °C}$. Установлено, что потеря массы начинается в среднем при температуре 200 °C и к окончанию эксперимента (350 °C) общая потеря массы заметно меньше, чем количество нанесенных моно- и бислоев модификаторов. Геометрические характеристики модифицированных адсорбентов – удельная площадь поверхности ($S_{y\partial}$), средний диаметр пор (\bar{d}_p) определяли методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на анализаторе удельной поверхности Quantachrome модели NOVAtouch NT 4LX-1. При обработке данных использовали уравнение Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и метод Баррета, Джойнера и Халенды (ВЖН).

В качестве немезогенных адсорбатов использовали летучие органические соединения различных классов: *n*-алканы ($\text{C}_6 - \text{C}_{12}$), арены ($\text{C}_6 - \text{C}_8$), алканолаы нормального и разветвленного строения ($\text{C}_3 - \text{C}_5$), предельные и непредельные циклические соединения, в том числе содержащие гетероатомы, а также оптически активные соединения: (+)- и (-)-камфены ([$(1R,4S)$ -2,2-диметил-3-метиленбицикло[2.2.1]гептан] и [$(1S,4R)$ -2,2-диметил-3-метиленбицикло[2.2.1]гептан]), (+)- и (-)-лимонены ([$(4R)$ -1-метил-4-

¹ Синтезирован в университете им. Мартина Лютера (г. Галле, Германия) и предоставлен для исследования д.х.н., профессором ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» Соколовой Е. П.

² Синтезирован на кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» и предоставлен для исследования д.х.н., профессором Кувшиновой С. А.

(пропен-1-ил-2)циклогексен] и [(4S)-1-метил-4-(пропен-1-ил-2)циклогексен]), (+)- и (-)- α -пинены ([(1R,5R)-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептен-2] и [(1S,5S)-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептен-2]), (+)- и (-)-борнеолы ([(1R,2S,4R)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептанол-2] и [(1S,2R,4S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептанол-2]), (+)- и (-)-ментолы ([(1S,2R,5S)-2-изопропил-5-метилциклогексанол-1] и [(1R,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексанол-1]), (+)- и (-)-бутандиолы-1,3 ([(2S)-(+)-бутандиол-1,3] и [(2R)-(-)-бутандиол-1,3]), (+)- и (-)-бутандиолы-2,3 ([(2S,3S)-(+)-бутандиол-2,3] и [(2R,3R)-(-)-бутандиол-2,3]) (все перечисленные классы веществ марки не ниже ХЧ).

Газохроматографический эксперимент проводили с использованием хроматографа «Цвет-100» и пламенно-ионизационного детектора в изотермическом режиме (газ-носитель – азот). Использовали ввод малых проб (0,2 – 0,5 мкл), отобранных из паровой фазы адсорбатов. Основной экспериментально определяемой характеристикой являлся объем удерживания адсорбата, рассчитанный на единицу поверхности адсорбента (V_S^T), который в рамках модели равновесной хроматографии представляет константу Генри адсорбции $K_{1,c}$ [1].

Из линейных температурных зависимостей $\ln K_{1,c} - 1/T$ определяли стандартные изменения внутренней энергии ($\Delta \bar{U}_1^0$) и энтропии ($\Delta \bar{S}_{1,c}^0$) при адсорбции, используя известное соотношение:

$$\ln K_{1,c} = \frac{B}{T} + A = -\frac{\Delta \bar{U}_1^0}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,c}^0}{R} + 1, \quad (1)$$

Величины $\Delta \bar{U}_1^0$ и $\Delta \bar{S}_{1,c}^0$ показывают средние (для исследованного температурного интервала) значения изменений внутренней энергии и энтропии при переходе 1 моль адсорбата со стандартной концентрацией в газовой фазе $C_G = 1 \text{ мкмоль/см}^3$ в адсорбированное состояние со стандартной величиной адсорбции Гиббса $\Gamma = 1 \text{ мкмоль/м}^2$, причем $\Delta \bar{U}_1^0$ представляет собой дифференциальную молярную теплоту адсорбции с обратным знаком ($\bar{q}_{dif,1} = -\Delta \bar{U}_1^0$) [2].

Для определения влияния модифицирования на термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) рассматривали отношение констант Генри адсорбции, а также величины $\Delta(\Delta \bar{U}_1^0)$ и $\Delta(\Delta \bar{S}_{1,c}^0)$, которые представляют собой разности изменений внутренней энергии и энтропии при адсорбции на модифицированном и исходном адсорбенте. В случае углеродных адсорбентов, модифицированных монослоями ЖК (СрУ/ЖК), сопоставление ТХА проводили по отношению к СрУ [3], а в случае бислоев «ЖК – β -ЦД» – по отношению к адсорбенту СрУ/ЖК. Отрицательные значения величин $\Delta(\Delta \bar{U}_1^0)$ и $\Delta(\Delta \bar{S}_{1,c}^0)$ свидетельствуют о большей экзотермичности процесса адсорбции и увеличении локализации при адсорбции на модифицированных адсорбентах. Для адсорбентов, модифицированных монослоем мезогенов, использовали индекс «М», бислоем «ЖК – β -ЦД» – «В» в обозначениях величин констант Генри.

Факторы разделения изомеров $\alpha_{I/II}$ рассчитывали как отношение их констант Генри, причем изомер I элюируется из колонки после изомера II:

$$\alpha_{I/II} = \frac{K_{1,c(I)}}{K_{1,c(II)}}, \quad (2)$$

Третья глава посвящена моделированию структуры монослоев α - и β -циклодекстринов на углеродной (графитоподобной) поверхности. Для определения структуры монослоя α - и β -циклодекстринов на плоской углеродной поверхности СрУ использовали литературные данные о типах упаковок комплексов включения цикло-

декстринов (ЦД) в твердом состоянии. Каждый тип упаковки был найден в Кембриджской базе данных. С помощью программы ToposPro были выделены конечные фрагменты из каждой упаковки и удалены молекулы «гостей» и гидратного окружения комплексов. Из каждого фрагмента был выделен один или несколько слоев ЦД, которые помещали на плоский углеродный графитоподобный слой (аналог графена). Далее слои ЦД ориентировали относительно плоскости графена тремя способами: вторичными гидроксильными группами к углеродной поверхности, расположенными у широкого обода молекулы ЦД («головой»), первичными ОН-группами узкого обода («хвостом») и «боком». Для оптимизации геометрии таких систем использовали квантово-химический полуэмпирический метод PM3, реализуемый в программном пакете Gaussian 09*. Оценку энергии адсорбции ΔE_{ads} одной молекулы ЦД на графене при различных типах самоорганизации монослоя осуществляли по следующей формуле:

$$\Delta E_{ads} = \frac{(E - (E_{CD} + E_{gr}))}{n}, \quad (3)$$

где E – полная энергия системы «графен – ЦД», кДж/моль; E_{CD} – полная энергия циклодекстринового слоя, кДж/моль; E_{gr} – полная энергия углеродного слоя графена, кДж/моль; n – число молекул ЦД в слое (4 или 6).

Из набора различных ориентаций молекул β -ЦД в монослое на углеродной поверхности, найдены две наиболее энергетически выгодные (рис. 1), соответствующие ориентации молекул β -ЦД «боком» к углеродной поверхности.

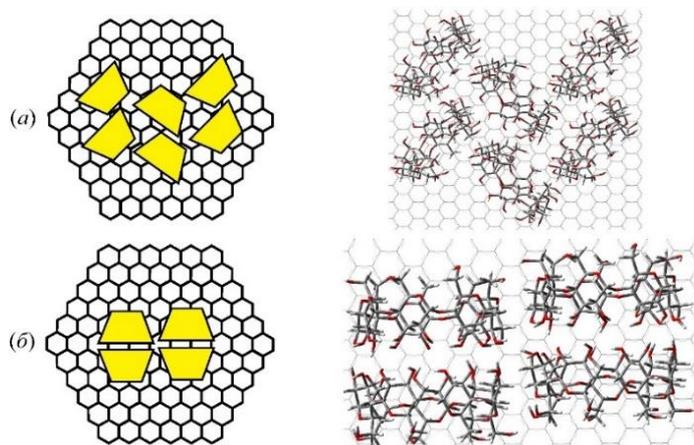


Рисунок 1 – Изображение монослоев β -ЦД на углеродной поверхности клеточного типа (а) и слоистого типа, состоящего из димеров β -ЦД (б)

Различие в значениях энергий адсорбции клеточного (1,5 кДж/моль) и слоистого слоя из димеров (-0,1 кДж/моль) невелико, поэтому можно считать, что реальный монослой β -ЦД на углеродной поверхности имеет промежуточную ассоциированную структуру. Аналогичные расчеты выполнены для структур α -ЦД. Проведенные расчеты согласуются с литературными данными [4], где представлены СТМ-изображения ориентации молекул α -ЦД в монослое «боком» к

поверхности высокоориентированного пиролитического графита.

Таким образом, из набора различным образом ориентированных структур плотных монослоев α - и β -циклодекстринов выявлено, что наиболее энергетически выгодными являются монослои с ориентацией молекул ЦД «боком» к углеродной поверхности. Такая ориентация является наиболее выгодной, так как гидроксильные группы молекул ЦД практически не контактируют с неполярной поверхностью графита. Ориентация «боком» ассоциированных за счет водородных связей молекул ЦД не является «благоприятной» для инклюзионного и внешнесферного комплексообразования с органическими соединениями в условиях адсорбции из газовой фазы, что являлось причиной не очень высокой энантиоселективности адсорбента CrY/β -ЦД как по отношению к неполярным, так и полярным энантиомерам. Поэтому для уменьшения гидрофобного харак-

* Расчеты были выполнены на кластере «Цеолит» в Межвузовском научно-исследовательском центре по теоретическому материаловедению (г. Самара).

тера твердого адсорбента-носителя с целью изменения ориентации осей молекул β -ЦД относительно этой поверхности и уменьшения степени их ассоциации использовали последовательное модифицирование SrY монослоями полярных ЖК и β -ЦД.

Четвертая глава посвящена изучению адсорбционных и селективных свойств углеродного адсорбента SrY, модифицированного монослоями мезогенов БКГФ, ГЭОЦАБ, ГПОФАБ и 8ОЦБ. В отличие от БКГФ исследованные ГЭОЦАБ, ГПОФАБ и 8ОЦБ относятся к супрамолекулярным (ассоциированным) ЖК, структурными единицами которых в объемных фазах являются не индивидуальные молекулы, а их димеры (8ОЦБ) и/или полимолекулярные ассоциаты (ГЭОЦАБ и ГПОФАБ). Установлено, что для всех изученных модифицированных монослоями ЖК адсорбентов наблюдается уменьшение констант Генри адсорбции органических соединений различных классов ($K_{1,cM} / K_{1,c} < 1$), менее выраженное в случае полярных соединений.

SrY/БКГФ. БКГФ относится к ЖК типа «ласточкин хвост» и имеет конформационно-подвижные концевые *n*-гексилоксикарбонильные группы и центральную жесткую часть, образованную бифенильной группой, сопряженной по краям с 4-этилфениловым эфиром. Изучена адсорбция из газовой фазы 29 органических соединений на адсорбенте SrY/БКГФ и определены ТХА, которые сопоставлены с полученными на SrY. Установлено, что практически для всех изученных соединений имеет место более сильное падение энтропии на модифицированном адсорбенте по сравнению с исходным, то есть $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$, что свидетельствует об увеличении локализованности адсорбции. При этом для *n*-алканов и аренов наблюдается уменьшение теплоты адсорбции для модифицированного адсорбента ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) > 0$), тогда как для алканолов (C₄) и большинства исследованных циклических соединений (циклогексан, циклогексен, циклогексанол, тетрагидрофуран), а также тетрахлорметана адсорбция сопровождается небольшим увеличением экзотермичности ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) < 0$). Сопоставление ТХА для адсорбентов SrY/БКГФ и SrY позволило предположить, что молекулы БКГФ в монослое самоорганизуются в виде регулярной структуры таким образом, что между их жесткими центральными фрагментами, а также между разветвленными концевыми

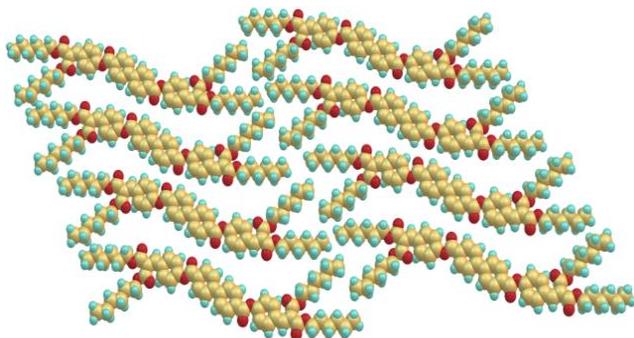


Рисунок 2 – Предполагаемая структура монослоя БКГФ на плоской поверхности SrY

группами могут возникать немодифицированные промежутки углеродного адсорбента (рис. 2). О наличии молекулярного рельефа монослоя БКГФ, содержащего дефекты, свидетельствует локализация адсорбции для всех исследованных соединений, увеличение теплоты адсорбции для соединений, молекулы которых способны к внедрению в эти дефекты, а также наличие повышенной *n*-/*m*-селективности для адсорбента ($\alpha_{n/m} = 1,11$; 180 °С) вследствие более сильного взаимодействия анизометричного *n*-ксилола с дефектами структуры монослоя по сравнению с *m*-ксилолом.

SrY/ГЭОЦАБ. При нанесении на SrY монослоя наиболее полярного среди исследованных ЖК ГЭОЦАБ ($\mu = 8,69 D$) наблюдается очень сильное уменьшение констант Генри адсорбции для *n*-алканов и аренов, тогда как для алканолов C₃ – C₄ это падение существенно меньше. Установлено, что для *n*-алканов и аренов (за исключением бензола) наблюдаются сильно положительные величины изменений внутренней энергии при модифицировании ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) > 10$ кДж/моль) вследствие экранирования углеродной

поверхности молекулами полярного модификатора. Для алканолов $C_3 - C_4$ наблюдается рост экзотермичности адсорбции ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) < 0$) и она сопровождается значительным усилением локализации при адсорбции ($\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) = -30,9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$; бутанол-1). Увеличение локализации наблюдается и для циклогексана и бензола, что согласуется с низкими значениями падения теплот после модифицирования углеродной поверхности монослоем ГЭОЦАБ для данной пары соединений и указывает на наличие в структуре монослоя ГЭОЦАБ дефектов небольшого размера. Невысокие значения n -/ m -селективности ($\alpha_{n/m} = 1,04$; 80°C) связаны с высокой полярностью модифицированного адсорбента и малой доступностью небольших дефектов структуры монослоя для молекул n -ксилола.

СрУ/ГПОФАБ. На углеродном адсорбенте СрУ, модифицированном монослоем ГПОФАБ, изучена адсорбция паров 23 органических соединений и установлено, что для n -алканов $C_7 - C_{11}$, камфена и ароматических соединений теплота адсорбции уменьшается ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) > 0$), а для всех исследованных полярных кислородсодержащих соединений, в том числе с циклическим строением молекул, напротив, наблюдается увеличение экзотермичности адсорбции ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) = -4,1 \div -7,5 \text{ кДж/моль}$), что свидетельствует об увеличении полярности модифицированной поверхности. Локализация адсорбции и уменьшение конформационной подвижности ($\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$) наблюдается для большинства исследованных соединений (за исключением n -гексана, бензола и толуола). О наличии дефектов структуры монослоя ГПОФАБ свидетельствует тот факт, что в отличие от прямолинейной зависимости теплот адсорбции n -алканов от поляризуемости для исходного адсорбента СрУ, для модифицированного адсорбента СрУ/ГПОФАБ имеет место криволинейная зависимость (рис. 3). Такая криволинейная

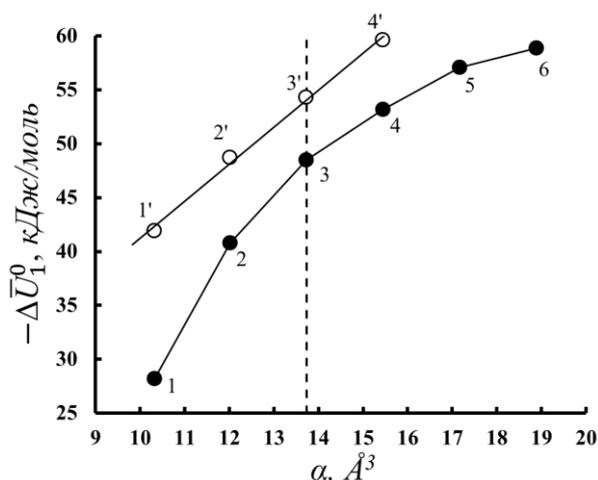


Рисунок 3 – Зависимости теплот адсорбции n -алканов от поляризуемости α их молекул на адсорбенте СрУ (1' – 4') и модифицированном адсорбенте СрУ/ГПОФАБ (1 – 6): 1 – n -гексан, 2 – n -гептан, 3 – n -октан, 4 – n -нонан, 5 – n -декан, 6 – n -ундекан

адсорбента СрУ/ГПОФАБ ($\alpha_{n/m} = 1,09$; 100°C) выше, чем полученное на адсорбенте СрУ/ГЭОЦАБ, что, очевидно, связано с меньшей полярностью ГПОФАБ по сравнению с ГЭОЦАБ, а также большей доступностью дефектов структуры монослоя ГПОФАБ для внедрения анизометричных молекул n -ксилола.

СрУ/8ОЦБ. Выбор 8ОЦБ в качестве полярного модификатора поверхности СрУ обусловлен тем, что этот ЖК образует ассоциированную структуру из димеров не только в объемной фазе, но и в монослое на твердой поверхности, в частности на угле-

ная зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости и, соответственно, длины молекулы n -алкана, связана с формированием супрамолекулярного микрорельефа на углеродной поверхности. ГПОФАБ образует супермолекулы-ассоциаты за счет водородных связей и оставляет часть поверхности СрУ доступной для молекул адсорбатов. Наименьшее падение теплоты адсорбции после модифицирования среди n -алканов наблюдается для n -октана ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) = 5,8 \text{ кДж/моль}$). Это свидетельствует о наличии на поверхности СрУ, покрытого монослоем ГПОФАБ, промежутков между молекулами модификатора, по размерам приблизительно соответствующим молекулам n -октана ($l = 10,79 \text{ Å}$). Значение структурной селективности для ад-

родной поверхности высокоориентированного пиролитического графита [5]. При изучении адсорбции паров органических соединений различных классов установлено, что для большинства адсорбатов, как полярных, так и неполярных, наблюдается уменьшение величин изменений внутренней энергии и энтропии при адсорбции ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) > 0$, $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) > 0$) (табл. 2).

Таблица 2 – Термодинамические характеристики адсорбции исследованных соединений на адсорбенте СрУ/8ОЦБ

№	Адсорбат	$K_{1,c,M}$ 100 °С, см ³ /м ²	$-\Delta\bar{U}_1^0$, кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^0$, Дж/(моль·К)	$\frac{K_{1,c,M}}{K_{1,c}}$	$\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)$, кДж/моль	$\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0)$, Дж/(моль·К)
1	n-Гексан	0,230	25,6±0,7	89,2±2,0	0,065	16,3	20,8
2	n-Гептан	0,541	31,0±0,8	96,6±2,0	0,036	17,7	19,6
3	n-Октан	1,327	36,5±1,0	103,9±2,6	0,023	17,8	16,3
4	n-Нонан	3,461	42,5±0,8	111,9±1,9	0,014	17,1	10,3
5	Циклогексан	0,189	21,7±1,1	80,4±2,9	0,205	11,0	16,3
6	Циклогексен	0,197	22,2±1,9	81,2±4,9	0,146	14,6	23,4
7	Бензол	0,162	32,5±0,9	110,5±2,2	0,069	7,4	-2,5
8	Толуол	0,531	28,3±1,6	89,4±4,1	0,040	18,9	24,0
9	Этилбензол	1,036	29,6±1,4	87,3±3,4	0,032	21,9	30,1
10	o-Ксилол	1,761	36,2±0,9	100,5±2,3	0,021	19,1	19,0
11	m-Ксилол	1,531	35,9±1,0	100,9±2,7	0,021	18,5	17,6
12	p-Ксилол	1,612	35,7±0,9	100,1±2,4	0,018	20,5	21,5
13	Бутанол-1	0,265	37,0±1,9	118,4±5,0	0,357	-1,1	-11,5
14	2-Метилпропанол-1	0,175	33,5±3,4	112,5±9,1	0,349	0,8	-6,6
15	2-Метилпропанол-2	0,121	26,9±3,7	98,1±9,8	0,427	5,1	6,5
16	Циклогексанол	1,130	34,0±1,1	98,4±2,7	0,314	6,5	7,9
17	Циклогексанон	1,140	32,5±0,4	94,4±1,1	0,351	7,3	10,9
19	1,3-Диоксан	0,269	25,7±0,8	88,2±2,2	0,404	9,3	17,3
20	1,4-Диоксан	0,251	26,9±0,7	91,9±1,8	0,402	7,9	13,6
21	Тetraгидрофуран	0,146	22,1±1,0	83,6±2,8	0,482	10,3	21,6
22	Пиридин	0,430	29,0±1,6	93,0±4,4	0,145	16,1	27,1
23	Хлорбензол	0,740	26,1±0,9	80,8±2,3	0,040	21,2	30,2
24	Тетрахлорметан	0,193	20,7±1,2	77,6±3,2	0,431	9,5	18,3

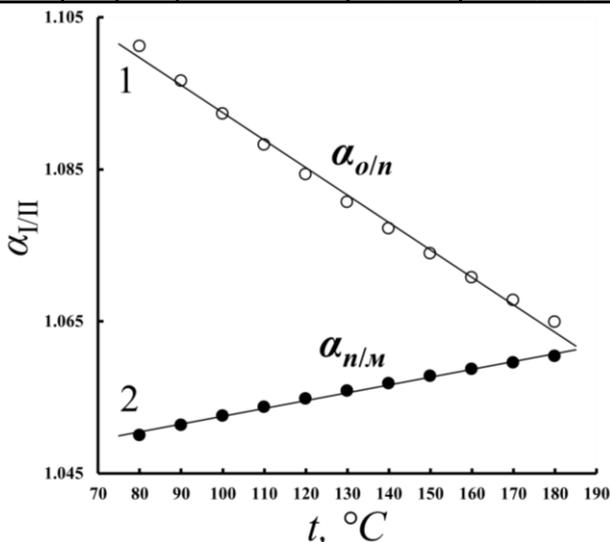


Рисунок 4 – Зависимости факторов разделения изомеров ксилола от температуры на колонке с адсорбентом СрУ, модифицированным монослоем 8ОЦБ: 1 – $\alpha_{o/n}$; 2 – $\alpha_{n/m}$

увеличивается (рис. 4). Это связано с тем, что при увеличении температуры степень димери-

И только для бутанола-1 и 2-метилпропанола-1 величина $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) \approx 0$ и адсорбция сопровождается небольшим увеличением локализованности ($\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$). Это свидетельствует о высокой степени димеризации 8ОЦБ в монослое на углеродной поверхности и возможности проявления только слабых диполь-дипольных взаимодействий адсорбатов с молекулами модификатора. Подтверждением плотной ассоциированной структуры молекул 8ОЦБ в монослое на углеродной поверхности является «аномальная» температурная зависимость факторов разделения изомерных п- и м-ксилолов. В отличие от объемной фазы 8ОЦБ величина $\alpha_{n/m}$ на адсорбенте СрУ/8ОЦБ с ростом температуры увеличивается

зации и полярность поверхности уменьшаются вследствие увеличения подвижности длинноцепочечных концевых *n*-октилоксильных групп. При этом возникают открытые участки углеродного адсорбента-носителя, что приводит к увеличению удерживания *n*-ксилола.

Все исследованные модифицированные с помощью ЖК адсорбенты ахиральны и обладают лишь структурной селективностью, увеличивающейся в ряду модификаторов ГЭОЦАБ → 8ОЦБ → ГПОФАБ → БКГФ. Эти адсорбенты типа СрУ/ЖК (кроме СрУ/БКГФ) были использованы для последующего формирования на поверхности СрУ бислоев «ЖК – β-ЦД». Использование в качестве полярных ориентантов монослоев мезогенов при построении бислоевых систем с β-ЦД может организовать молекулы макроцикла таким образом, когда его гидроксильные группы, расположенные на одной стороне тора, обращены к поверхности адсорбента, а другие – к газовой фазе. Достижение такой «благоприятной ориентации» увеличивает возможность комплексообразования «адсорбат – макроцикл» в двумерном пространстве адсорбционного слоя.

В пятой главе представлены результаты изучения адсорбционных и селективных свойств бислоевых систем «ЖК – β-ЦД», полученные технологией послойной сборки на поверхности углеродного адсорбента СрУ.

СрУ/ГЭОЦАБ/β-ЦД. В процессе модифицирования СрУ с применением технологии послойной сборки было обнаружено, что предмонослой наиболее полярного ЖК ГЭОЦАБ в ходе нанесения последующего слоя β-ЦД из водно-аммиачного раствора десорбируется с поверхности СрУ и переходит в раствор. Поэтому есть основание полагать, что при удалении растворителя образуется смешанный адсорбционный слой из двух сильно полярных модификаторов. Массовая доля смешанного модификатора составила менее 5 % от общей массы адсорбента, а мольное соотношение ЖК : ЦД = 2,5 : 1. Ориентировочная расчетная толщина слоя модификатора составила $13 \div 20 \text{ \AA}$ в зависимости от структуры и взаимной ориентации молекул ЖК и β-ЦД.

Изучена адсорбция паров 34 летучих органических соединений на адсорбенте СрУ/ГЭОЦАБ/β-ЦД и установлено, что для всех неполярных соединений имеет место уменьшение констант адсорбции на адсорбенте с бислоем по сравнению с монослоем ($K_{1,cB} / K_{1,cM} = 0,8 \div 0,9$). Уменьшение константы Генри адсорбции для неполярных адсорбатов происходит в условиях уменьшения теплот адсорбции ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) > 0$) и увеличения конформационной подвижности в адсорбционном слое ($\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) > 0$), что является как следствием повышения степени экранирования поверхности адсорбента СрУ, так и отсутствием инклюзионных взаимодействий данных соединений с макроциклической полостью молекулы β-ЦД. Причина этого может заключаться в том, что при самоорганизации двумерного адсорбционного слоя на углеродной поверхности происходит связывание (сольватация) молекул ГЭОЦАБ с гидроксильными группами молекул β-ЦД. При этом макроциклические полости становятся малодоступными для молекул адсорбатов. Это подтверждается отсутствием энантиоселективности по отношению к бициклическим терпеновым углеводородам (камфены) и слабо выраженной энантиоселективностью по отношению к моноциклическим лимоненам ($\alpha_{+/-} = 1,04$; 100 °С).

Для исследованных алканолов C₃ – C₅ нанесение второго слоя модификатора (β-ЦД) не приводит к заметному уменьшению констант Генри адсорбции и отношение констант на адсорбентах с бислоем и монослоем близко к единице или даже немного больше единицы, например, для пропанола-1. В целом теплоты адсорбции алканолов и других полярных соединений заметно выше, чем *n*-алканов и углеводов других классов с близкими значениями полярности молекул α , как это показано на рис. 5, что указывает как на возможность направленных специфических взаимодействий их мо-

лекулу со свободными гидроксильными группами, так и их связывания с предорганизованной структурой у входа в полость, образованной гидроксильными группами.

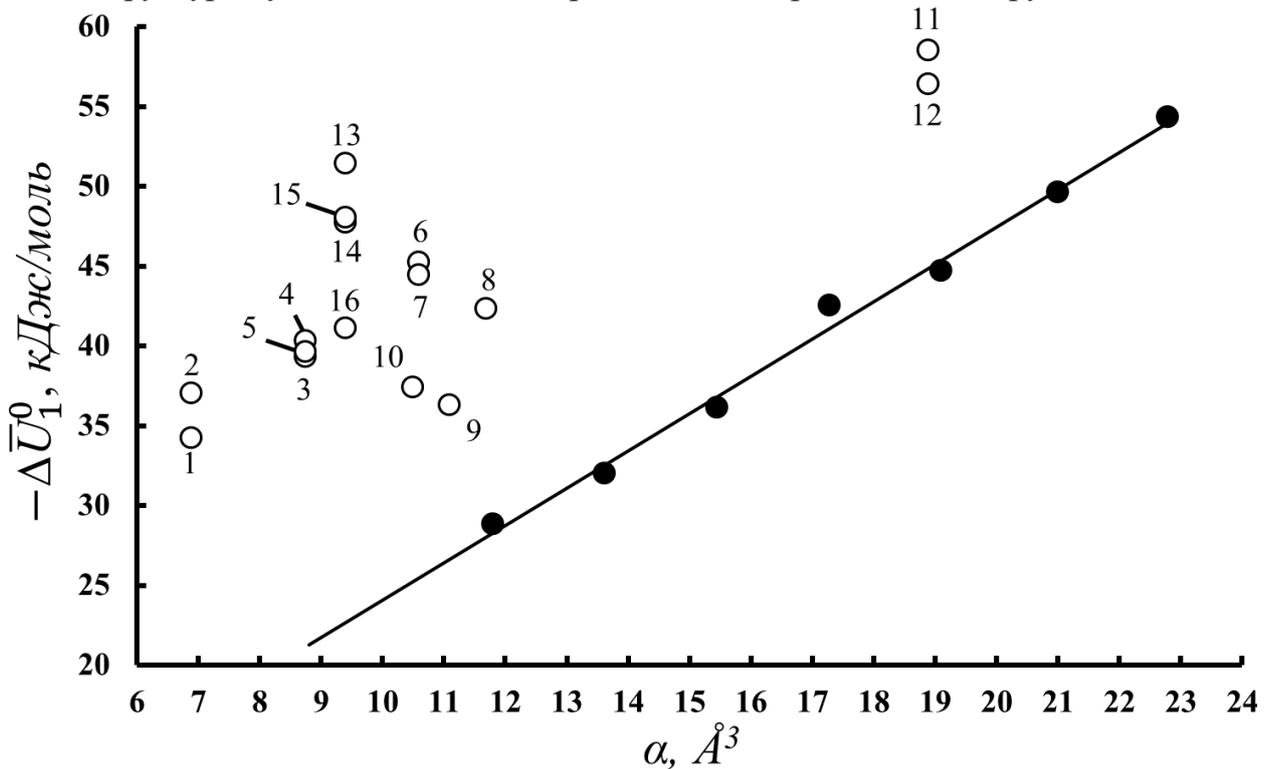


Рисунок 5 – Изменение внутренней энергии при адсорбции полярных соединений на адсорбенте $\text{SrY}/\text{ГЭОЦАБ}/\beta\text{-ЦД}$ в зависимости от поляризуемости α их молекул; линии проведены по точкам для *n*-алканов; 1 – пропанол-1, 2 – пропанол-2, 3 – бутанол-1, 4 – 2-метилпропанол-1, 5 – 2-метилпропанол-2, 6 – пентанол-1, 7 – 3-метилбутанол-2, 8 – циклогексанол, 9 – циклогексанон, 10 – пиридин, 11 – (-)-ментол, 12 – (+)-ментол, 13 – (-)-бутандиол-1,3, 14 – (+)-бутандиол-1,3, 15 – (-)-бутандиол-2,3, 16 – (+)-бутандиол-2,3

Из анализа представленных на рис. 5 данных видно, что для исследованных энантиомеров полярных соединений значения теплот адсорбции $|\Delta\bar{U}_1^0|$ заметно различаются. Так, например, для (-)-бутандиола-1,3 $\Delta\bar{U}_1^0 = -51,4$ кДж/моль, а для (+)-бутандиола-1,3 $\Delta\bar{U}_1^0 = -47,7$ кДж/моль, что обеспечивает высокую энантиоселективность адсорбента с повышенным удерживанием (-)-изомера ($\alpha_{-/+} = 1,15$; 100 °C). Существенно более высокие значения энантиоселективности в широком интервале температур получены для пары изомерных бутандиолов-2,3 ($\alpha_{+/-} = 1,25$; 150 °C). Повышенная адсорбция (+)-бутандиола-2,3 по сравнению с (-)-бутандиолом-2,3 обусловлена не энергетическим, а энтропийным вкладом в константу Генри адсорбции, поэтому энантиоселективность у данной пары изомеров возрастает с ростом температуры (рис. 6).

По-видимому, молекулы бутандиолов-2,3, имеющие менее анизометричное строение по сравнению с бутандиолами-1,3 и содержащие два хиральных атома углерода, имеют большую возможность для осуществления контактов с предорганизованной структурой из свободных ОН-групп у входа в полость, что обеспечивает высокую энантиоселективность при адсорбции. Адсорбент $\text{SrY}/\text{ГЭОЦАБ}/\beta\text{-ЦД}$ со смешанным слоем модификаторов обладает высокой структурной селективностью по отношению к изомерам положения полярной функциональной группы ($\alpha_{1,3/2,3} = 2,77$; (-)-бутандиолы) и более слабой – по отношению к *пара*- и *мета*-изомерам ксилола ($\alpha_{n/m} = 1,06$; 90 °C).

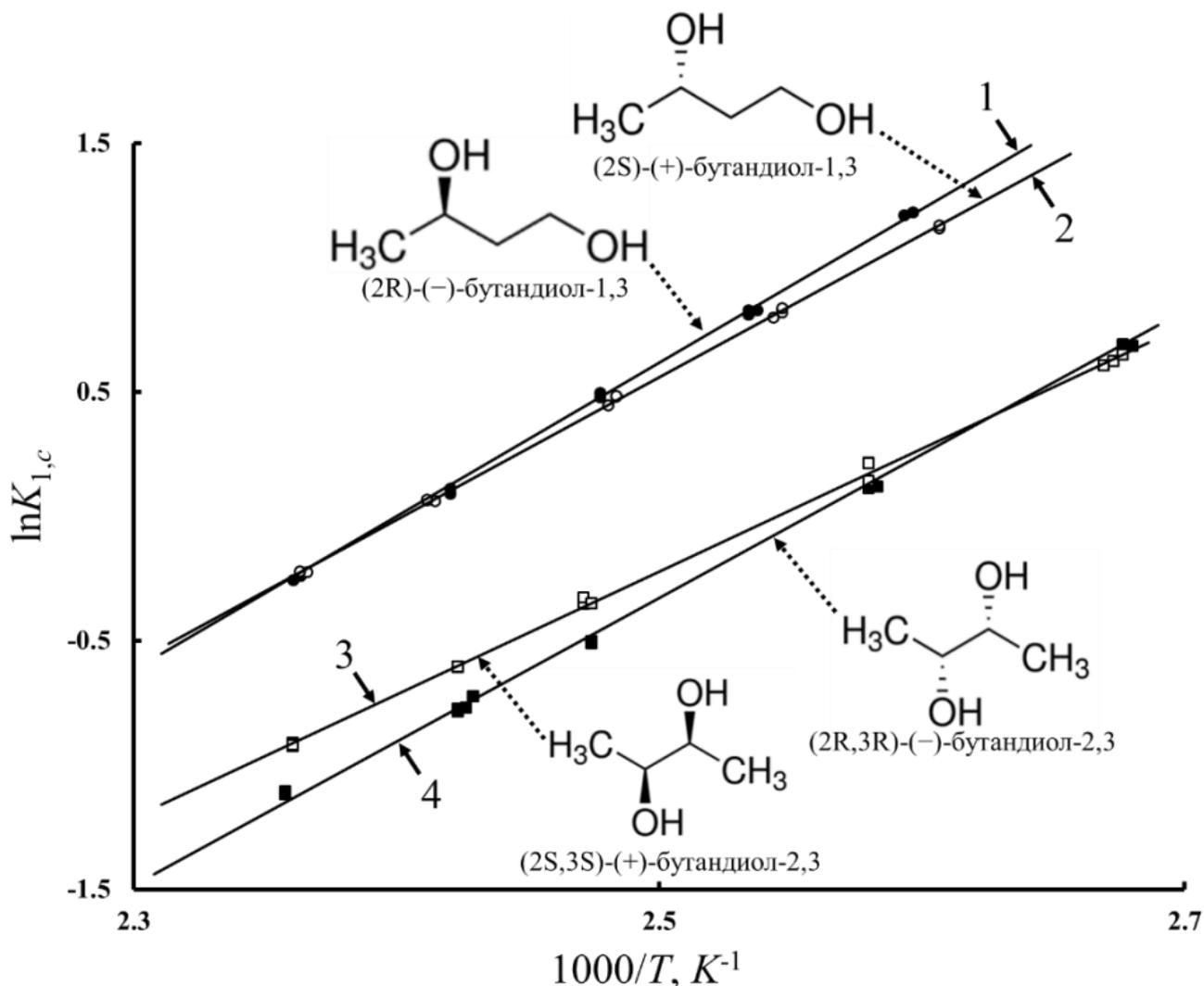


Рисунок 6 – Температурные зависимости констант Генри адсорбции (–)-бутандиола-1,3 (1), (+)-бутандиола-1,3 (2), (+)-бутандиола-2,3 (3), (–)-бутандиола-2,3 (4) на адсорбенте $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}/\beta\text{-ЦД}$

Таким образом, анализ ТХА указывает на сольватацию типа «ЖК – макроцикл» в смешанном бинарном адсорбционном слое модификаторов, которая препятствует образованию комплексов включения «гость – хозяин», но при этом сохраняется возможность взаимодействия полярных молекул адсорбатов с внешними гидроксильными группами молекулы $\beta\text{-ЦД}$.

$\text{CrY}/\text{ГПОФАБ}/\beta\text{-ЦД}$. Использование в качестве ориентанта молекул макроцикла жидкого кристалла ГПОФАБ – менее полярного, чем ГЭОЦАБ, позволило применить метод послойной сборки для получения адсорбента с последовательно нанесенными монослоями ГПОФАБ и $\beta\text{-ЦД}$. Установлено, что для всех исследованных соединений с линейным и циклическим строением молекул (кроме алканолов) уменьшение константы Генри адсорбции ($K_{1,cB} / K_{1,cM} = 0,4 \div 0,8$) сопровождается снижением теплоты адсорбции ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) > 0$) и увеличением конформационной подвижности адсорбированных молекул при адсорбции на бислое по сравнению с монослоем ($\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) > 0$). Это связано как с экранированием поверхности углеродного адсорбента-носителя бислоем, так и с недостаточной доступностью полости молекул $\beta\text{-ЦД}$ для включения молекул адсорбатов. Однако, в отличие от адсорбента со смешанным (сольватированным) бислоем «ГЭОЦАБ – $\beta\text{-ЦД}$ », для спиртов, в частности для бутанолов, увеличение

констант адсорбции ($K_{1,cB} / K_{1,cM} > 1$) происходит с повышением теплового эффекта адсорбции ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) < 0$) и усилением локализации адсорбции ($\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$). Следует также отметить, что константа Генри адсорбции, также, как и теплота $|\Delta\bar{U}_1^0|$, увеличиваются в ряду 2-метилпропанол-2 \rightarrow 2-метилпропанол-1 \rightarrow бутанол-1, что коррелирует с уменьшением степени разветвленности углеводородного скелета молекул спиртов. Это свидетельствует о наличии свободных гидроксильных групп β -ЦД, доступных для осуществления специфических взаимодействий с молекулами спиртов. В отличие от адсорбента с бислоем на основе ГЭОЦАБ, адсорбент СрУ/ГПОФАБ/ β -ЦД обладает умеренно выраженным эффектом хиральной дискриминации при адсорбции энантиомеров терпеновых углеводородов. Так, например, для изомерных лимоненов $\alpha_{-/+} = 1,05$ (100 °С) и большее удерживание (-)-лимонена обусловлено его большей теплотой адсорбции $|\Delta\bar{U}_1^0|$ по сравнению с (+)-изомером. Аналогичная закономерность имеет место и для α -пинена. Для энантиомеров камфена теплоты адсорбции практически совпадают ($-38,5 \pm 0,5$ кДж/моль), однако в широком интервале температур величина $K_{1,c}$ для (+)-изомера больше, чем для (-)-изомера. Следовательно, различие в константах адсорбции связано с действием энтропийного фактора. Значение энантиоселективности для камфенов $\alpha_{+/-} = 1,07$ сохраняется в диапазоне температур 120 – 150 °С и превышает аналогичную величину для адсорбента СрУ, модифицированного монослоем β -ЦД ($\alpha_{+/-} = 1,05$; 140 °С), что свидетельствует о более «благоприятной» ориентации молекул макроцикла относительно межфазной поверхности «адсорбент – газовая фаза» для взаимодействия с бициклическими молекулами камфена.

Энантиоселективность по отношению к изомерам терпеноидов (спиртов) мала и зависит от пространственного строения их молекул. Для моноциклического ментола во всем исследованном температурном интервале получены низкие значения энантиоселективности ($\alpha_{-/+} = 1,01$; 100 °С). Небольшие значения энантиоселективности при пониженных температурах колонки с повышенным удерживанием (-)-изомера получены также и для борнеола с каркасным строением молекул ($\alpha_{-/+} = 1,02$; 100 °С). Однако при повышении температуры происходит инверсия порядка выхода изомеров борнеола и энантиоселективность увеличивается ($\alpha_{+/-} = 1,04$; 150 °С).

Таким образом, анализ ТХА и энантиоселективности на колонке с бислоемным адсорбентом СрУ/ГПОФАБ/ β -ЦД свидетельствует о том, что полярный предмонослой ГПОФАБ сориентировал макроциклические молекулы так, что их ориентация относительно углеродной поверхности стала наклонной. Подобная структура слоя допускает частичное включение молекул адсорбатов в полость макроцикла, а также нарушает межмолекулярную ассоциацию молекул β -ЦД, о чем свидетельствует увеличение теплоты адсорбции для спиртов.

СрУ/8ОЦБ/ β -ЦД. Вытянутое строение молекул 8ОЦБ за счет длинных концевых n -октилоксильных заместителей с одной стороны и полярной цианогруппы с другой, объясняет упорядоченную димеризованную структуру монослоя 8ОЦБ на углеродной поверхности. Сильная адгезия димеров к плоской графитированной поверхности СрУ препятствует взаимодействию молекул 8ОЦБ и β -ЦД в двумерном пространственном адсорбционном слое. На рис. 7 представлены зависимости $\ln K_{1,c} - 1/T$ для n -гептана, n -ксилола, тетрахлорметана и бутанола-1 с использованием трех адсорбентов – исходного СрУ (линия 1), модифицированного монослоем 8ОЦБ (линия 2) и модифицированного бислоем «8ОЦБ – β -ЦД» (линия 3).

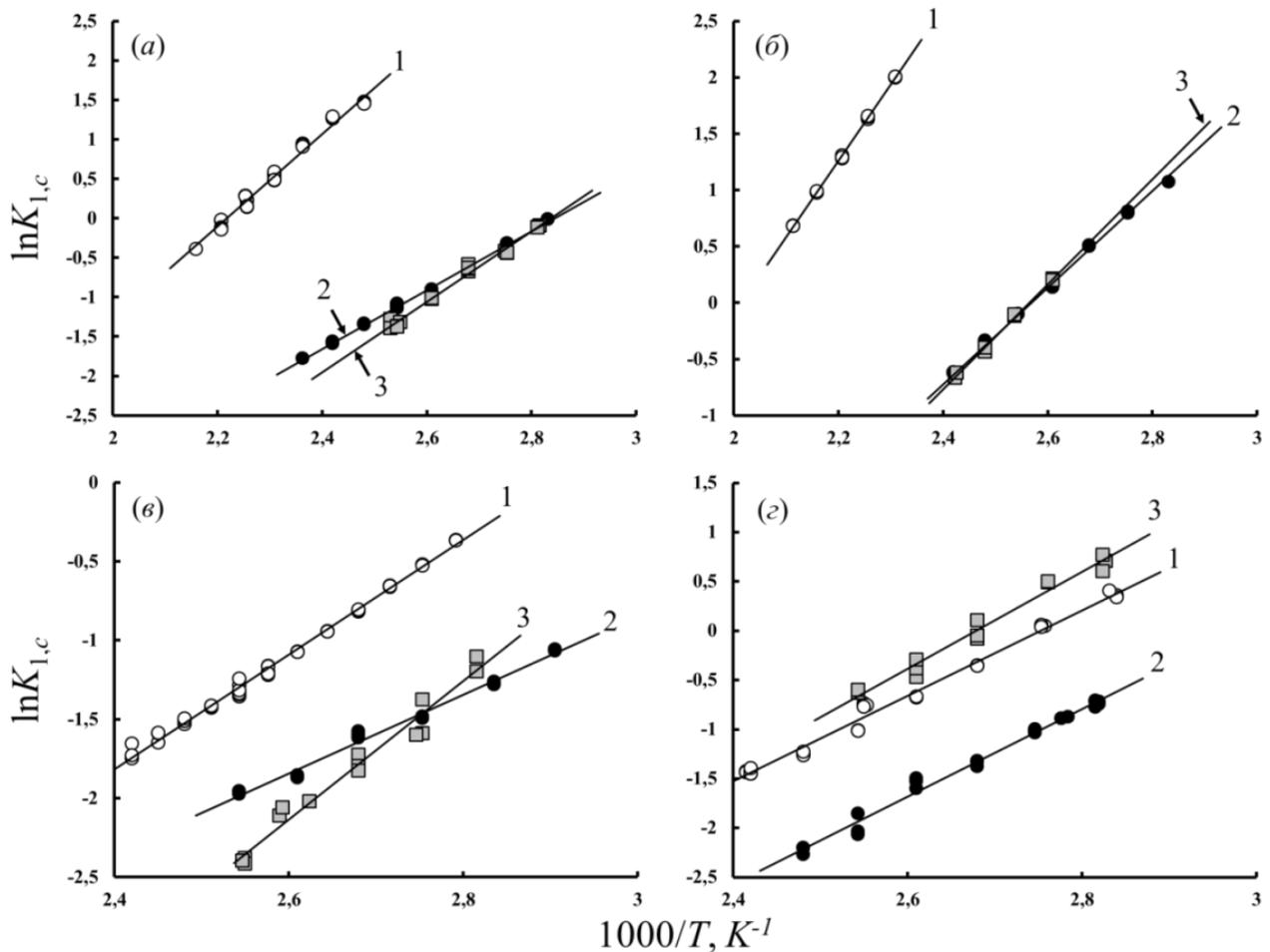


Рисунок 7 – Зависимости констант Генри адсорбции от обратной температуры на адсорбентах CrY (1), $\text{CrY}/8\text{OЦБ}$ (2) и $\text{CrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$ (3): *n*-гептан (а), *n*-ксилол (б), тетрахлорметан (в) и бутанол-1 (г)

Из этого рисунка видно, что константы Генри адсорбции для всех этих соединений сильно уменьшаются при переходе от адсорбента CrY к адсорбенту $\text{CrY}/8\text{OЦБ}$ вследствие экранирования поверхности углеродного адсорбента плотным монослоем мезогена. При нанесении же на CrY бислоя «8OЦБ – β -ЦД», вместо еще большего снижения констант Генри адсорбции, наблюдается либо небольшое изменение этой величины (*n*-гептан, *n*-ксилол), либо даже возрастание (для *n*-бутанола в широкой области температур, а для тетрахлорметана при понижении температуры). Для всех представленных на рис. 7 соединений наблюдается увеличение наклона полученных линейных зависимостей для адсорбента с бислоем по сравнению с адсорбентом с монослоем. Это свидетельствует о возрастании теплоты адсорбции при нанесении второго модифицирующего слоя ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) < 0$). Найденные закономерности могут иметь место только в том случае, если вклад комплексообразования «адсорбат – макроцикл» превышает вклад от уменьшения адсорбционного потенциала углеродного адсорбента за счет экранирования его поверхности бислоем.

Из представленных в табл. 3 данных видно, что теплоты адсорбции увеличились для большинства неполярных и полярных соединений ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) < 0$), за исключением *n*-алканов $\text{C}_8 - \text{C}_{12}$ и бензола, для которых $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) \approx 0$.

Рост теплоты адсорбции сопровождается усилением локализации молекул адсорбатов в бислое, о чем свидетельствуют отрицательные величины разностей энтропий адсорбции на бислое и монослое ($\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$).

Таблица 3 – Термодинамические характеристики адсорбции исследованных соединений на адсорбенте $\text{SrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$ в сравнении с адсорбентом $\text{SrY}/8\text{OЦБ}$

№	Адсорбат	$K_{1,c,B}$ 100 °С, $\text{см}^3/\text{м}^2$	$-\Delta\bar{U}_1^0$, кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^0$, $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$\frac{K_{1,c,B}}{K_{1,c,M}}$	$\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)$, кДж/моль	$\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0)$, $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
1	<i>n</i> -Гексан	0,173	34,3±1,8	114,8±4,6	0,753	-8,7	-25,6
2	<i>n</i> -Гептан	0,495	37,2±2,5	113,7±6,6	0,916	-6,1	-17,1
3	<i>n</i> -Октан	1,072	36,2±2,8	104,7±6,6	0,808	0,4	-0,8
4	<i>n</i> -Нонан	2,707	42,0±2,1	112,6±5,0	0,782	0,5	-0,7
5	<i>n</i> -Декан	6,899	46,2±1,0	116,1±2,2	0,847	-0,8	-3,4
6	<i>n</i> -Ундекан	18,510	51,6±1,1	122,2±2,4	0,854	-0,3	-2,2
7	<i>n</i> -Додекан	50,729	57,3±1,1	129,3±2,6	0,876	0,0	-1,2
8	Циклогексан	0,147	31,5±2,9	108,6±7,7	0,781	-9,8	-28,2
9	Бензол	0,230	30,3±2,1	101,7±5,6	1,417	2,2	8,8
10	Толуол	0,605	31,7±1,8	97,4±4,9	1,140	-3,4	-8,0
11	Этилбензол	1,271	36,6±1,7	104,3±4,3	1,227	-7,0	-17,0
12	<i>o</i> -Ксилол	1,856	38,1±1,6	105,3±4,1	1,054	-1,9	-4,8
13	<i>m</i> -Ксилол	1,540	38,0±1,9	106,5±4,7	1,005	-2,1	-5,6
14	<i>p</i> -Ксилол	1,722	39,3±1,8	109,2±4,5	1,069	-3,6	-9,1
15	Бутанол-1	1,007	40,8±4,3	117,6±11,7	3,797	-3,8	0,8
16	2-Метилпропанол-1	0,607	39,4±4,6	117,9±12,4	3,471	-5,9	-5,5
17	2-Метилпропанол-2	0,267	45,4±5,3	141,1±14,2	2,209	-18,5	-43,0
18	Пентанол-1	1,971	49,3±3,1	134,8±8,4	2,742	-13,2	-26,9
19	3-Метилбутанол-1	1,538	47,1±3,8	131,1±10,3	2,658	-13,8	-28,9
20	Хлорбензол	1,186	36,6±1,8	104,9±4,6	1,602	-10,4	-24,0
21	Тетрахлорметан	0,168	36,4±3,7	120,8±10,0	0,871	-15,7	-43,2

В ряду неполярных соединений наибольшее увеличение теплоты и энтропии адсорбции (по модулю) наблюдается для тетрахлорметана ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) = -15,7 \text{ кДж/моль}$, $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) = -43,2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$) и циклогексана ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) = -9,8 \text{ кДж/моль}$, $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) = -28,2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$), что, очевидно, вызвано включением этих молекул небольшого объема в полость молекулы $\beta\text{-ЦД}$. Так как линейные размеры молекул *n*-гексана ($l = 8,2 \text{ \AA}$) и *n*-гептана ($l = 9,5 \text{ \AA}$) практически совпадают с высотой макроциклической полости ($h = 7,9 \text{ \AA}$), можно заключить, что для них также реализуется включение в циклодекстриновую полость, приводящее к возрастанию теплот адсорбции (-8,7 и -6,1 кДж/моль соответственно). Однако этот рост из-за линейной формы молекул *n*-алканов меньше, чем для циклогексана и тетрахлорметана. С удлинением углеводородной цепи большая часть молекулы *n*-алканов $\text{C}_8 - \text{C}_{12}$ остается за пределами полости, что приводит к уменьшению теплоты и степени локализованности адсорбции.

Для всех исследованных спиртов $\text{C}_3 - \text{C}_5$ также обнаруживается увеличение теплоты адсорбции ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) < 0$) при нанесении на монослой 8OЦБ последующего слоя $\beta\text{-ЦД}$, что свидетельствует о возможности осуществления ориентационных и/или специфических взаимодействий спиртов со свободными гидроксильными группами молекул $\beta\text{-ЦД}$, расположенными на поверхности бислойного адсорбента $\text{SrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$ со стороны газовой фазы. С удлинением цепи и увеличением разветвленности углеродного скелета молекул спиртов отрицательные значения изменений внутренней энергии и энтропии на бислое по сравнению с монослоем сильно возрастают. Наиболее ярко это выражено для 2-метилпропанола-2 ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) = -18,5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) = -43,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$) и 3-метилбутанола-1 ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) = -13,8 \text{ кДж/моль}$; $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) = -28,9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$). Полученные закономерности адсорбции указывают на возможность взаимодействий их молекул с полостью макроцикла и/или предорганизованной структурой из OH-групп у входа в полость.

Структурная селективность адсорбента $\text{CrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$ по отношению к изомерам ксилола в исследованном интервале температур ($90 - 160\text{ }^\circ\text{C}$) высока, причем с ростом температуры n -/ m -селективность уменьшается ($\alpha_{n/m} = 1,13 \div 1,05$), тогда как o -/ n -селективность возрастает ($\alpha_{o/n} = 1,07 \div 1,14$). Исследованный адсорбент обладает высокой структурной селективностью к изомерам положения гидроксильной группы исследованных диолов. Так, например, константы $K_{1,c}$ для оптических изомеров бутандиола-1,3 ($\mu = 2,42 D$) почти в три раза больше, чем аналогичная величина для изомеров бутандиола-2,3 ($\mu = 0,01 D$).

Термодинамические характеристики адсорбции и энантиоселективные свойства адсорбента $\text{CrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$ изучали на основе экспериментальных данных для шести пар оптических изомеров, относящихся к монотерпенам моноциклического и бициклического строения, а также изомерным бутандиолам. На колонке с адсорбентом $\text{CrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$ константы Генри адсорбции $K_{1,c}$ ($100\text{ }^\circ\text{C}$) увеличиваются в ряду α -пинены \rightarrow камфены \rightarrow лимонены \rightarrow бутандиолы-2,3 \rightarrow ментолы \rightarrow бутандиолы-1,3. Для исследованных соединений (за исключением ментолов) теплоты адсорбции (+)-изомеров выше, чем (-)-изомеров, то есть $|\Delta\bar{U}_1^0|_{(+)} > |\Delta\bar{U}_1^0|_{(-)}$ (табл. 4).

Таблица 4 – Константы Генри адсорбции, изменения внутренней энергии и энтропии изомеров при адсорбции из газовой фазы соединений на адсорбенте $\text{CrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$

№	Адсорбат	$K_{1,c,B}$ 100 °C, $\text{см}^3/\text{м}^2$	$-\Delta\bar{U}_1^0$, кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^0$, $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
1	(-)-Камфен	2,219	39,5±0,6	107,6±1,6
2	(+)-Камфен	2,175	41,0±3,1	111,7±8,0
3	(-)-Лимонен	6,094	45,4±1,3	114,9±3,1
4	(+)-Лимонен	6,045	45,4±1,4	115,0±3,4
5	(-)- α -Пинен	2,101	40,5±1,1	110,8±2,8
6	(+)- α -Пинен	2,119	41,6±1,3	113,7±3,3
7	(-)-Ментол	32,485	54,9±1,7	126,6±3,9
8	(+)-Ментол	31,634	54,6±1,7	126,0±3,8
9	(-)-Бутандиол-1,3	35,999	69,1±3,5	163,8±7,8
10	(+)-Бутандиол-1,3	39,537	70,7±3,3	167,2±7,4
11	(-)-Бутандиол-2,3	12,898	64,6±1,6	160,3±3,8
12	(+)-Бутандиол-2,3	12,967	66,7±2,7	165,7±6,2

Однако в широком интервале температур ($110 - 180\text{ }^\circ\text{C}$) на колонке с сорбентом $\text{CrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$ сильнее удерживаются (-)-изомеры и $\alpha_{-/+} > 1$ (кроме бутандиолов-1,3, для которых $\alpha_{+/-} > 1$). Следовательно, более высокие значения $K_{1,c}$ для (-)-изомеров связаны с меньшим падением энтропии при адсорбции из газовой фазы ($|\Delta\bar{S}_{1,c}^0|_{(-)} < |\Delta\bar{S}_{1,c}^0|_{(+)}$). Несмотря на то, что последнее неравенство для энтропии выполняется и для бутандиолов-1,3, повышенное (на $1,6\text{ кДж/моль}$) значение изменения внутренней энергии для (+)-изомера этого диола обеспечивает его большее удерживание по сравнению с (-)-изомером. Для тех пар энантиомеров, для которых повышенная адсорбция (-)-изомера обусловлена энтропийным вкладом в его константу адсорбции энантиоселективность $\alpha_{-/+}$ увеличивается с ростом температуры колонки, как это показано на рис. 8 для энантиомеров камфена и бутандиола-2,3.

Максимальные значения энантиоселективности $\alpha_{1/2}$, определенные экспериментально для каждой пары оптических изомеров в исследованных температурных интервалах, увеличиваются в ряду: лимонены ($\alpha_{-/+} = 1,01$; $180\text{ }^\circ\text{C}$) $<$ ментолы ($\alpha_{-/+} = 1,03$; $100\text{ }^\circ\text{C}$) $<$ α -пинены ($\alpha_{-/+} = 1,04$; $160\text{ }^\circ\text{C}$) $<$ камфены ($\alpha_{-/+} = 1,09$; $160\text{ }^\circ\text{C}$) $<$ бутандиолы-1,3 ($\alpha_{+/-} = 1,10$; $100\text{ }^\circ\text{C}$) $<$ бутандиолы-2,3 ($\alpha_{-/+} = 1,12$; $180\text{ }^\circ\text{C}$).

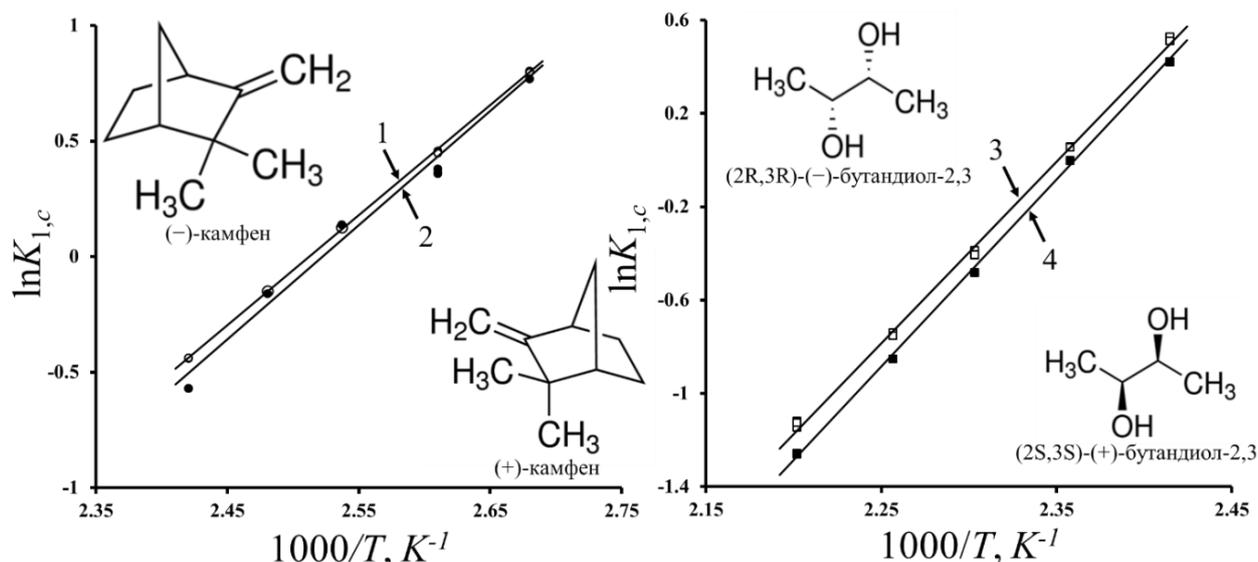


Рисунок 8 – Температурные зависимости констант Генри адсорбции на адсорбенте $\text{SrY}/8\text{OCB}/\beta\text{-CD}$: 1 – (–)-камфен; 2 – (+)-камфен; 3 – (–)-бутандиол-2,3; 4 – (+)-бутандиол-2,3

Таким образом, анализ ТХА и энантиоселективности адсорбента $\text{SrY}/8\text{OCB}/\beta\text{-CD}$ позволяет предположить, что плотный монослой 8OCB, образованный димерами мезогена, существенно изменяет ориентацию осей молекул $\beta\text{-CD}$ от горизонтальной на поверхности SrY к практически вертикальной в бислое, что находит свое отражение в усилении не только внешнесферных, но и внутрисферных взаимодействий «адсорбат – макроцикл» и обеспечивает энантиоселективность как к энантиомерам неполярных и малополярных соединений, так и полярных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе с использованием кристаллохимических данных и квантово-химического метода проведено моделирование монослоев молекул α - и β -циклодекстрина на плоской углеродной графитоподобной поверхности. Установлено, что горизонтальная ориентация осей молекул ЦД по отношению к углеродной поверхности (ориентация «бокком») является наиболее энергетически выгодной. Для $\beta\text{-CD}$ наименьшее значение энергии адсорбции получено для монослоя, образованного димерами молекул макроцикла и обращенных к углеродной поверхности «бокком», что свидетельствует также о преимущественно ассоциированной структуре монослоя.

2. Изучены закономерности изменения термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) органических соединений разных классов при нанесении на углеродный адсорбент SrY монослоев жидких кристаллов БКГФ, ГЭОЦАБ, ГПОФАБ, 8OCB. Установлено, что для всех систем «адсорбат – модификатор – адсорбент» наблюдается уменьшение константы Генри адсорбции при модифицировании ($K_{1,c M} / K_{1,c} < 1$). При использовании модификаторов БКГФ, ГЭОЦАБ, ГПОФАБ уменьшение констант Генри происходит как при увеличении, так и уменьшении теплоты адсорбции ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) > \text{ и } < 0$) в зависимости от полярности, размера и формы молекул и оно обусловлено уменьшением подвижности молекул адсорбатов в двумерном пространстве слоя, имеющего промежутки малых размеров между молекулами ЖК ($\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$). При нанесении 8OCB уменьшение теплоты и энтропии адсорбции по абсолютной величине ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) > 0$, $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) > 0$) для всех исследованных соединений свидетельствует о том, что этот ЖК образует на углеродной поверхности наиболее плотный дву-

мерный слой, образованный димерами молекул, для которого практически отсутствуют дефекты структуры.

3. Установлено, что при последовательном модифицировании SrY сильно полярным ГЭОЦАБ и β -ЦД образуется смешанный адсорбционный слой. Для неполярных и малополярных соединений наблюдается снижение теплот адсорбции на 2 – 10 кДж/моль по сравнению с адсорбентом с монослоем ГЭОЦАБ, обуславливающее уменьшение констант Генри адсорбции и энтропии по абсолютной величине ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) > 0$, $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) > 0$). Отсутствие энантиоселективности к оптическим изомерам бициклического камфена и слабо выраженная энантиоселективность к изомерам моноциклического лимонена указывают на сольватацию «ГЭОЦАБ – β -ЦД» в двумерном пространстве адсорбционного слоя, которая препятствует образованию прочных комплексов включения «гость – хозяин» для неполярных молекул. Для алканолов $\text{C}_3 - \text{C}_5$ константы Генри практически не уменьшаются ($K_{1,cB} / K_{1,cM} \approx 1$), что свидетельствует о возможности их внешнесферного связывания с предорганизованной структурой гидроксильных групп молекул β -ЦД и подтверждается высокой энантиоселективностью по отношению к энантиомерам бутандиолов.

4. С использованием метода послойной сборки получен адсорбент с чередующимися монослоями ГПОФАБ и β -ЦД на поверхности SrY . Установлено, что для всех исследованных неполярных и полярных соединений с линейным и циклическим строением молекул (кроме алканолов) наблюдается уменьшение адсорбционного потенциала адсорбента с бислоем по сравнению с монослоем ГПОФАБ ($K_{1,cB} / K_{1,cM} < 1$, $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) > 0$, $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) > 0$). Для алканолов адсорбция на бислое происходит с повышением теплоты и усилением локализации адсорбции ($K_{1,cB} / K_{1,cM} \approx 1$, $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) < 0$, $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$). Определены ТХА оптически активных соединений (лимонены, α -пинены, камфены, ментолы, борнеолы) и показано, что бислоевая структура модифицирующего слоя адсорбента $\text{SrY}/\text{ГПОФАБ}/\beta$ -ЦД допускает частичное включение молекул адсорбатов в полость макроцикла и/или взаимодействие с его гидроксильными группами, что обеспечивает различие в константах Генри адсорбции для оптических изомеров. Энантиоселективность по отношению к изомерам камфена на адсорбенте с бислоем ($\alpha_{+/-} = 1,07$; 120 – 150 °С) превышает аналогичную величину для адсорбента с монослоем β -ЦД на «чистом» SrY ($\alpha_{+/-} = 1,05$; 140 °С), что косвенно свидетельствует о более «благоприятной» ориентации молекул β -ЦД для комплексообразования в бислое по сравнению с монослоем.

5. Установлено, что при нанесении второго модифицирующего слоя (β -ЦД) на плотный димеризованный предмонослой 8ОЦБ константы Генри адсорбции для исследованных соединений изменяются слабо или даже увеличиваются ($K_{1,cB} / K_{1,cM} \geq 1$) и наблюдается рост теплоты адсорбции ($\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) < 0$), сопровождающийся усилением локализации молекул адсорбатов в бислое ($\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$). В ряду неполярных соединений наибольшее увеличение теплоты и энтропии адсорбции (по абсолютной величине) наблюдается для тетрахлорметана, циклогексана, n -гексана и n -гептана, что связано с вхождением этих молекул небольшого объема в полость молекулы β -ЦД и образованием прочных комплексов по типу «гость – хозяин». Для алканолов взаимодействие с молекулами β -ЦД в бислое усиливается с удлинением цепи и увеличением степени разветвленности углеродного скелета молекулы спирта. Анализ ТХА оптически активных соединений подтвердил, что при адсорбции на адсорбенте $\text{SrY}/8\text{ОЦБ}/\beta$ -ЦД могут осуществляться не только специфические, но и внутри-

сферные взаимодействия «адсорбат – макроцикл», обеспечивающие проявление энантиоселективности как к оптическим изомерам полярных, так и неполярных соединений, что связано с изменением ориентации осей молекул макроцикла от горизонтальной на «чистом» SrY к практически вертикальной в бислое.

б. Установлено, что селективность по отношению к структурным и оптическим изомерам различной полярности возрастает в ряду бинарных модификаторов ГЭОЦАБ/ β -ЦД \rightarrow ГПОФАБ/ β -ЦД \rightarrow 8ОЦБ/ β -ЦД, что связано с увеличением возможности инклюзионного и внешнесферного комплексообразования этих изомеров в бислое на межфазной поверхности. Адсорбент $\text{SrY}/8\text{ОЦБ}/\beta\text{-ЦД}$ в условиях газо-адсорбционной хроматографии обладает высокой структурной селективностью по отношению к изомерам ксилола ($\alpha_{n/m} = 1,13 \div 1,05$; $\alpha_{o/n} = 1,07 \div 1,14$; 90 – 160 °С) и энантиоселективностью к оптическим изомерам полярных, малополярных и неполярных соединений: $\alpha_{+/-} = 1,10$ (бутандиолы-1,3; 100 °С), $\alpha_{-/+} = 1,12$ (бутандиолы-2,3; 180 °С), $\alpha_{-/+} = 1,09$ (камфены; 160 °С).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопаткин А. А. Энтропия адсорбции // Росс. хим. журн. – 1996. – Т. 40. – № 2. – С. 5-18.
2. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. – М.: Химия, 1975. – 384 с.
3. Копытин К. А. Адсорбция на углеродном адсорбенте Карбопак Y, модифицированном β -циклодекстрином и его производными: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Самара, 2012. – 221 с.
4. Miyake K., Yasuda S., Harada A., Sumaoka J., Komiyama M., Shigekawa H. Formation process of cyclodextrin necklace—analysis of hydrogen bonding on a molecular level. // J. Am. Chem. – 2003. – Vol. 125. – № 17. – P. 5080-5085.
5. Taki S., Kai S. Molecular Alignment in Monolayer of n-Alkyloxy-Cyanobiphenyl and Clear Evidence of the Odd–Even Effect // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 40. – № 6A. – P. 4187-4192.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Список публикаций в ведущих рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК Минобрнауки России и базы Scopus и Web of Science:

1. Копытин К. А., **Быков Е. С.**, Онучак Л. А., Кудряшов С. Ю., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А. Термодинамика адсорбции органических соединений из газовой фазы на монослое жидкого кристалла, сформированном на поверхности углеродного адсорбента // Журн. физ. химии. – 2015. – Т. 89. – № 4. – С. 688-693.
2. **Быков Е. С.**, Копытин К. А., Онучак Л. А. Селективные свойства углеродного адсорбента, модифицированного смешанным адсорбционным слоем модификатора «жидкий кристалл – β -циклодекстрин» в условиях газо-адсорбционной хроматографии // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2016. – Т. 16. – № 3. – С. 87-92.
3. Копытин К. А., Кудряшов С. Ю., Онучак Л. А., Павлов М. Ю., Николаев Д. П., **Быков Е. С.** Исследование адсорбционного слоя нематического мезогена с разветвленными концевыми фрагментами на поверхности углеродного адсорбента // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2017. – Т. 17. – № 4. – С. 60-66.
4. Копытин К. А., **Быков Е. С.**, Синьков И. Ю., Онучак Л. А. Изомерселективные свойства углеродного адсорбента, модифицированного бислоем «4-*n*-октилокси-4'-цианобифенил – β -циклодекстрин» в условиях газо-адсорбционной хроматографии // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2018. – Т. 18. – № 4. – С. 6-15.
5. **Bykov E. S.**, Kopytin K. A., Onuchak L. A., Blatov V. A. Monolayer self-organization of cyclodextrins on carbon surface // J. Chin. Chem. Soc. – 2020. – V. 67. – I. 10. – P. 1778-1782.

2. Список научных работ, опубликованных в трудах конференций, симпозиумов и других научных мероприятий:

1. Копытин К. А., **Быков Е. С.**, Кудряшов С. Ю., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А. Термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на углеродном адсорбенте с бислойным покрытием «жидкий кристалл – β -циклодекстрин» // Тезисы докладов Второго всероссийского симпозиума «Кинетика и динамика обменных процессов». Краснодарский край, с. Дивноморское, 2 – 9 ноября 2013 г. – С. 140-141.

2. Копытин К. А., **Быков Е. С.**, Кудряшов С. Ю., Онучак Л. А. Сорбционные и селективные свойства монослоя ассоциированного жидкого кристалла на углеродной подложке // Материалы всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции». Санкт-Петербург, 16 – 20 июня 2014 г. – С. 32.

3. **Быков Е. С.**, Сидор В. И., Абрамова Н. Е. Сорбционные свойства монослоя полярного жидкого кристалла и бислоя «жидкий кристалл – β -циклодекстрин», нанесенных на углеродную подложку // Тезисы XL Самарской областной студенческой конференции. Самара, 15 – 25 апреля 2014 г. – С. 263.

4. **Быков Е. С.**, Копытин К. А. Сорбционные и селективные свойства смешанного слоя «ассоциированный жидкий кристалл + незамещенный β -циклодекстрин» на углеродной подложке // Тезисы докладов XLI Самарской областной студенческой научной конференции. Самара, 14 – 24 апреля 2015 г. – С. 245.

5. **Быков Е. С.**, Копытин К. А., Кудряшов С. Ю., Онучак Л. А. Газохроматографическое изучение адсорбента на основе супрамолекулярного жидкого кристалла 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензола и β -циклодекстрина // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии» с международным участием, посвященной памяти проф. М. С. Вигдергауза. Самара, 24 – 30 мая 2015 г. – С. 137.

6. **Быков Е. С.**, Копытин К. А., Синьков И. Ю., Онучак Л. А. Селективные свойства углеродных адсорбентов, модифицированных бислоем «ассоциированный супрамолекулярный жидкий кристалл – β -циклодекстрин» в условиях газо-адсорбционной хроматографии // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы адсорбции» (к 115 – летию академика М. М. Дубинина). Москва, 17 – 21 октября 2016 г. – С. 131-132.

7. Копытин К. А., Копытина Н. А., **Быков Е. С.**, Парийчук М. Ю., Онучак Л. А., Кудряшов С. Ю. Адсорбционные свойства двумерных супрамолекулярных структур на межфазной поверхности «газ – твёрдое тело» // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы адсорбции» (к 115 – летию академика М. М. Дубинина). Москва, 17 – 21 октября 2016 г. – С. 283-284.

8. Синьков И. Ю., **Быков Е. С.**, Копытин К. А. Термодинамика адсорбции органических соединений бислоем «жидкий кристалл – β -циклодекстрин» на межфазной границе «газ – твердое тело» // Тезисы докладов XIX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков. Нижний Новгород, 17 – 19 мая 2016 г. – С. 283.

9. **Быков Е. С.**, Копытин К. А., Онучак Л. А. Моделирование монослоя β -циклодекстрина на углеродной поверхности графена квантово-химическим методом // Материалы Международной научной конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии». Курск, 21 – 23 сентября 2016 г. – С. 95-97.

10. Копытин К. А., Копытина Н. А., **Быков Е. С.**, Парийчук М. Ю., Онучак Л. А., Кудряшов С. Ю. Сорбционные и селективные свойства циклодекстринов в двумерных адсорбционных слоях // Материалы Международной научной конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии». Курск, 21 – 23 сентября 2016 г. – С. 114-116.

11. **Быков Е. С.**, Копытин К. А., Синьков И. Ю., Белякова А. А. Особенности адсорбции изомеров из газовой фазы на бислое «4-*n*-октилокси-4'-цианобифенил – незамещенный β -циклодекстрин» // Сборник тезисов докладов V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике». Пермь, 19 – 23 сентября 2016 г. – С. 147.

12. Копытина Н. А., **Быков Е. С.**, Копытин К. А., Онучак Л. А., Кудряшов С. Ю. Селективные адсорбенты на основе циклических олигосахаридов // Материалы III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар, 21 – 27 мая 2017 г. – С. 220.

13. Onuchak L. A., **Bykov E. S.**, Kopytin K. A., Golov A. A. Enantioselective properties of the carbon adsorbent modified by bilayer of «supramolecular liquid crystal – β -cyclodextrin» // Book of Abstracts 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» (MAM-17). Sochi, 6 – 10 June 2017. – С. 112.

14. **Быков Е. С.**, Копытин К. А., Онучак Л. А. Использование метода послойной сборки Layer-by-Layer для получения изомерселективных углеродных адсорбентов, модифицированных бислоями «ассоциированный жидкий кристалл – β -циклодекстрин» // Сборник статей II Международной научно-практической конференции «Новые научные исследования». Пенза, 25 марта 2021 г. – С. 15-18.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Онучак Людмиле Артемовне за помощь и поддержку в процессе выполнения и написания диссертационной работы, к.х.н., доценту Копытину Кириллу Александровичу за плодотворные дискуссии по поводу полученных данных и ценные советы в проведении экспериментальных работ, д.х.н., профессору Блатову Владиславу Анатольевичу и к.х.н. Голову Андрею Анатольевичу (МНИЦТМ) за помощь в проведении квантово-химических расчетов.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05)

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

(протокол № 4 от 8 июля 2021 г.)

Заказ № 468 Тираж 100 экз.

Формат 60x84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Отдел типографии и оперативной печати

443100 г. Самара ул. Молодогвардейская, 244