

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С. П. Королева»

*На правах рукописи*

**Быков Егор Сергеевич**

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

1.4.4. Физическая химия

**Диссертация**  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., профессор Онучак Л. А.

Самара – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	10
1.1. Моно- и полислои на межфазных поверхностях: получение, структура, свойства .....	10
1.2. Комплексообразование с участием макроциклических соединений в объемных фазах и на границах раздела фаз .....	26
1.3. Адсорбция паров органических соединений на углеродных адсорбентах, модифицированных монослоями жидких кристаллов и циклодекстринов .....	38
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА .....	49
2.1. Объекты исследования .....	49
2.2. Приготовление модифицированных адсорбентов и исследование их структуры .....	53
2.3. Методика определения термодинамических характеристик адсорбции из газохроматографических данных .....	59
2.4. Статистическая обработка экспериментальных данных .....	63
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОСЛОЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ .....	65
3.1. Кристаллохимические данные об упаковках циклодекстринов в твердом состоянии .....	65
3.2. Моделирование монослоев циклодекстринов на углеродной поверхности ....	72
ГЛАВА 4. АДСОРБЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНОСЛОЯМИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ .....	81
4.1. Исследование адсорбционного слоя нематического мезогена с разветвленными концевыми фрагментами на поверхности углеродного адсорбента .....	82
4.2. Адсорбционные и селективные свойства углеродного адсорбента Carborack Y, модифицированного монослоем супрамолекулярного жидкого кристалла 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензола .....	93
4.3. Сорбционные свойства и структурная организация монослоя полярного супрамолекулярного жидкого кристалла 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола, нанесенного на углеродный адсорбент Carborack Y .....	101
4.4. Адсорбция паров органических соединений на углеродном адсорбенте Carborack Y, модифицированном мономолекулярным слоем жидкого кристалла 4,4'- октилоксицианобифенила .....	109

ГЛАВА 5. АДсорбЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО БИСЛОЯМИ «ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ – $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИН» .....	119
5.1. Адсорбция паров органических соединений на углеродном адсорбенте, модифицированном смешанным бинарным слоем «4-(2-гидроксиэтилокси)-4'- цианоазоксибензол – $\beta$ -циклодекстрин» .....	120
5.2. Адсорбция паров органических соединений на углеродном адсорбенте Carborask Y, модифицированном бислоем «4-(3-гидроксипропилокси)-4'- формилазобензол – $\beta$ -циклодекстрин» .....	133
5.3. Адсорбция паров органических соединений на углеродном адсорбенте Carborask Y, модифицированном бислоем «4,4'-октилоксицианобифенил – $\beta$ - циклодекстрин» .....	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	164
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	167
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	190

## ВВЕДЕНИЕ

**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 газоадсорбционной 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 по-

верхностные 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 –  $\beta$ -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  $\beta$ -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 –  $\beta$ -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  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -ЦД) на поверхности графитированного углеродного носителя. Установлено, что наиболее вероятной является ориентация молекул  $\beta$ -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 (СрУ), модифицированном монослоями ЖК: бис[2,2'-ди-(*n*-гексилосикарбонил)этинил]фенилового эфира 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты (БКГФ), 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ), 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензола (ГЭОЦАБ), 4,4'-октил-оксицианобифенила (8ОЦБ). Показано, что только в случае монослоя СрУ/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  $\beta$ -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 СрУ, модифицированном бислоями «ГЭОЦАБ –  $\beta$ -ЦД», «ГПОФАБ –  $\beta$ -ЦД» и «8ОЦБ –  $\beta$ -ЦД». Найдена связь электронного строения, геометрического строения и оптической активности молекул адсорбатов с ТХА. Установлено, что среди использованных бислоев система «8ОЦБ –  $\beta$ -ЦД», нанесенная на адсорбент СрУ, 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 технологии 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  $\beta$ -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  $\beta$ -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 –  $\beta$ -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.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В работе применяли общепринятый метод обращенной газо-адсорбционной хроматографии для определения термодинамических характеристик адсорбции на модифицированных адсорбентах, а также современные методы исследования геометрической структуры и свойств адсорбентов (низкотемпературная адсорбция азота, дифференциальная сканирующая калориметрия/термогравиметрия). Моделирование монослоев циклодекстринов на углеродной поверхности проводили с использованием квантово-химического полуэмпирического метода PM3.

**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.); 8<sup>th</sup> 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.

*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.*

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Моно- и полислои на межфазных поверхностях: получение, структура, свойства

Методы получения упорядоченных поверхностных структур путем управляемой самосборки молекул на поверхности приобрели практическую значимость за счет возможности формирования устойчивых на поверхности супрамолекулярных комплексов. Функциональные наноматериалы на основе таких поверхностных архитектур выявили новые полезные свойства и стали широко использоваться в качестве элементов современной оптоэлектроники и сенсорной техники [1]. С использованием различных методов формирования самоорганизованных структур, таких как метод нанесения на вращающуюся подложку, эпитаксиальные технологии, молекулярное наслаивание, осаждение и выпаривание коллоидных растворов, упорядочение посредством бифункциональных ориентирующих методик (например, технологии Ленгмюра-Блоджетт), послойная сборка (LbL – Layer-by-Layer), были получены различные композитные 3D-структуры на основе монокомпонентных 2D-слоев. Кроме того, известны способы получения мультислойных архитектур, в которых послойный процесс самосборки обусловлен формированием химических связей между функциональными группами отдельных слоев посредством ковалентной или координационной связи. В последнем случае свойства мультислойных структур в значительной степени зависят от свойств металлического иона, выполняющего роль мостикового звена [2].

Однако в настоящее время не существует метода получения пленок, который мог использоваться повсеместно. В зависимости от метода получения пленки отличаются по строению, свойствам и функциональности. Каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки. Например, метод нанесения на вращающуюся подложку (рис. 1) часто применяется в производстве, однако его недостатком является то, что при его использовании не удается точно соблюдать толщину получаемой пленки, а также ориентацию молекул в слое [3].



Рисунок 1 – Метод нанесения на вращающуюся подложку [3]

С другой стороны, например, методы Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шефера позволяют получать пленки с точно заданной толщиной слоя и ориентацией молекул в нем, высокой электропроводностью, но такой подход редко используется в производственной практике, так как он достаточно трудоемкий, длительный, не позволяет отделить пленки от подложек и применим лишь для плоских поверхностей малой площади [4, 5].

Одним из распространенных методов является молекулярно-паровая эпитаксия (МВЕ) [1]. В данном варианте метода в вакуумную камеру помещаются источники всех требуемых для осаждаемого материала элементов. Конечный продукт осаждается на субстрате в результате нагревания подходящих реагентов в сверхвысоком вакууме. Получается тонкая пленка, толщина которой пропорциональна времени воздействия. В ходе процесса получается очень гомогенный кристаллический материал. Тем не менее, очень важно обеспечить эпитаксиальное осаждение материала на кристаллическую подложку с близкими параметрами решетки во избежание возникновения механических напряжений на межфазной границе.

В последнее время для конструирования слоистых пленочных покрытий и материалов используют группу методов, относящихся к методике послойной сборки (LbL). LbL представляет собой метод создания полислоистых тонких пленок за счет последовательной адсорбции из растворов монослоев полимеров, наночастиц, белков и других соединений на подложку. Формирование пленок в данном случае происходит за счет электростатического взаимодействия в растворе или за счет водородных связей и гидрофобных взаимодействий [6-8].

В общем случае процесс послойной сборки представлен на рис. 2.

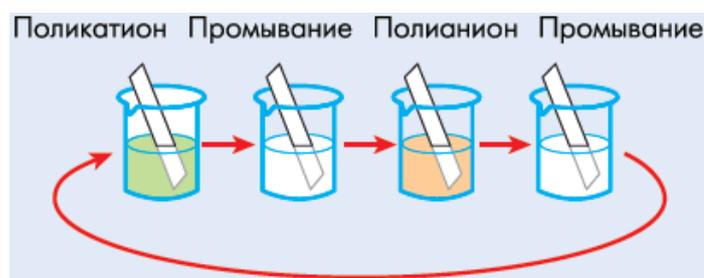


Рисунок 2 – Схема получения тонких пленок методом LbL

Подготовленный твердый носитель погружается в разбавленный раствор на время, необходимое для адсорбции одного монослоя, после чего тщательно промывается и сушится. На следующей стадии носитель с одним адсорбированным монослоем погружается в следующий раствор, где в течение определенного времени происходит адсорбция второго монослоя, после чего носитель с бислойным покрытием промывается и сушится [3].

Необходимо отметить, что при таком подходе адсорбция каждого монослоя происходит на стадии погружения подложки в раствор, тогда как десорбция частиц, которые образуют последующие слои, происходит при промывке образцов. По этой причине промывка и сушка являются важными стадиями процесса нанесения бислойных и/или мультислойных пленок, так как они определяют однородность и контролируемость формирования пленочной структуры. Так как на каждом этапе из раствора адсорбируется одинаковое количество целевого компонента, то рост пленки идет в соответствии с линейной зависимостью от количества слоев модификатора. С другой стороны, например, в случае полимеров (полиэлектролитов) может происходить экспоненциальный рост толщины пленки. По-видимому, это связано с тем, что характер роста обусловлен шероховатостью пленки, которая растет с увеличением числа нанесенных слоев. Полимерные молекулы в первом монослое сильно взаимодействуют с поверхностью носителя, из-за чего происходит изменение их конфигурации. С увеличением количества нанесенных монослоев адсорбционный потенциал подложки уменьшается, что приводит к ослаблению взаимодействия «макромолекула – подложка» [9]. В результате макромолекулы образуют на поверхности «петли» и «клубки», увеличивая тем

самым площадь поверхности формируемой пленки. По этой причине на каждом следующем шаге может происходить адсорбция бóльшего количества вещества. Еще одной причиной экспоненциального роста может быть диффузия отдельных макромолекул в глубину мультислойной пленки.

Метод послойной сборки позволяет получать организованные функциональные композиты с контролируемой толщиной (5 – 500 нм) и поверхностью, и обладающие интересными прикладными свойствами. Такие мультислои нашли широкое применение в получении мембран, катализаторов нового типа, в создании и стабилизации наночастиц, электронных и оптических материалов, биосенсоров, микроэлектромеханических систем, а также в приготовлении наноразмерных капсул для контролируемой доставки биологически активных веществ, диагностике, тканевой инженерии.

Помимо получения тонких пленок за счет электростатического взаимодействия в растворе [10-18], метод LbL позволяет создавать многослойные композиции на основе органорастворимых полимеров. При этом данные пленки оказываются организованными за счет водородных связей и гидрофобных взаимодействий. В работе [19] пленки были получены из поливинилового спирта (ПВС) на золотой подложке с помощью повторяющегося процесса на основе физической адсорбции из водного раствора в присутствии NaCl с последующей сушкой с гидрофобными полимерами – полиметилметакрилатом (ПММА), полистиролом (ПСт), поли-D,L-лактидом (ПЛА) и полидиметилсилоксаном (ПДМС). ПВС нерастворим в органике, а остальные полимеры – нерастворимы в воде. По мнению авторов, в процессе сборки важным фактором является промежуточная сушка пленки: ПВС, адсорбированный на поверхности пластинки, становится нерастворим в водном растворе ПВС на следующем шаге сборки вследствие образования водородных связей между гидроксильными группами и, возможно, молекулами воды.

Метод послойной мультисборки может быть использован и в случае низкомолекулярных веществ. Известны работы, в которых такими низкомолекуляр-

ными агентами выступали красители, например, на основе фталоцианинов [20, 21].

Позднее было выяснено, что движущей силой при получении пленочных структур за счет методов LbL [22, 23] являются межмолекулярные силы различной природы – координационные связи, а также молекулярное распознавание, взаимодействия типа «гость – хозяин» и т.д. Необходимо отметить, что послойная сборка осуществляется за счет нескольких типов невалентных взаимодействий, при этом определенный тип взаимодействия является основным и вносит наибольший вклад.

Тиеке (Tieke) и соавторы [24] показали, что полиэлектролитные мультислои могут служить в качестве многофункциональных мембран и могут быть использованы для смягчения и дистилляции морской воды. В работе были получены ультратонкие мембраны методом LbL нанесения различных полимерных соединений, таких как: полиэлектролиты, каликсарены и гексацианоферратные соли металлов (берлинская лазурь). Было показано, что полиэлектролитные мультислои можно использовать в качестве нанофильтров, молекулярных и ионных сит для размер-селективного разделения нейтральных и заряженных ароматических соединений. Также было описано специфическое взаимодействие по механизму «гость – хозяин» пропускающихся ионов с гибридными мембранами из р-сульфонатокаликсаренов и катионных полиэлектролитов. Мембраны обладают высокой селективностью к различным ионам металлов. Авторы также показали возможность получения чисто неорганических мембран из берлинской лазури и аналогичных солей металлов путем последовательной адсорбции катионов переходных металлов и гексацианоферрат-аниона. Благодаря пористой структуре берлинской лазури, мембраны могут быть использованы в качестве ионного фильтра, способного отделить, например, ионы цезия от ионов натрия.

В работе [25] в качестве движущей силы для формирования мультислойных пленок методом LbL использовали  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Был синтезирован трифункциональный мономер 1,1',1''-(бензол-1,3,5-триилтрис(метилен))-трис(3-нафталин-2-метил)-1*H*-имидазол бромид (БНТИ), который может связываться с

кукурбит[8]урилом (КБ[8]) в водном растворе за счет  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий, формируя при этом разветвленную полимерную супрамолекулярную структуру. Можно построить многослойные пленки, чередуя нанесение КБ[8] и БНТИ на границе раздела «жидкость – твердое тело». Это супрамолекулярная полимеризация на границе раздела, и, кроме того, степень полимеризации можно контролировать путем регулирования количества пар слоев КБ[8] и БНТИ (рис. 3).

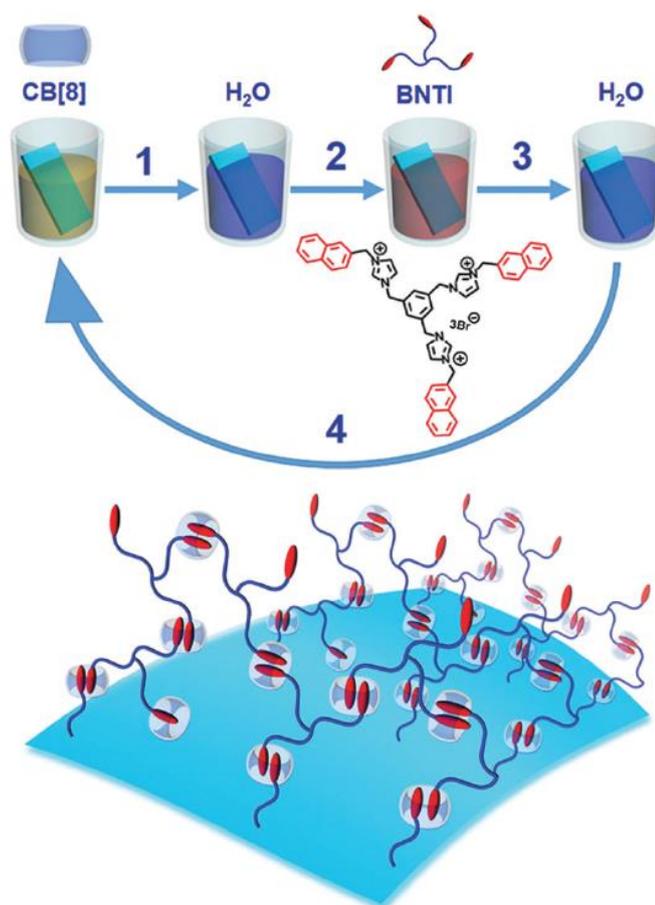


Рисунок 3 – Супрамолекулярная полимеризация БНТИ и КБ[8]

В отличие от других методов организации и построения пленочных структур LbL-метод обладает рядом преимуществ, а именно: не требует сложной дорогостоящей аппаратуры, может вестись на воздухе и при комнатной температуре, позволяет включать различные компоненты в слоистую надмолекулярную структуру, а также управлять свойствами и строением образующейся пленки. В качестве преимущества необходимо также указать на возможность использования подложек различной формы.

Методика послойной организации возникла как группа многоцелевых и удобных методов для конструирования слоистых пленочных веществ. Изначально метод разрабатывался для получения пленок на основе чередующихся слоев поликатионов и полианионов, а также разноименно заряженных наночастиц. В настоящее время с помощью метода послойной сборки получают как полиэлектролитные мультислойные структуры, так и нанокompозитные покрытия, в структуру которых могут быть введены наноразмерные компоненты различной природы [26, 27], кроме того, в состав мультислоев могут входить различные биополимеры, например, белки [28]. Такие наноструктурированные двумерные объекты представляют собой гетерогенную систему из матрицы и других компонентов различного состава и формы. Свойства используемых нанообъектов часто сильно отличаются от свойств, наблюдаемых в соответствующих объемных материалах.

В общем случае LbL-методы можно разделить на два вида [29]: согласованные и несогласованные методы послойной организации. Такое деление проводится в зависимости от того, присутствует или нет стадия, предшествующая послойной организации, а также присутствует или нет стадия последующей обработки после нее.

Согласованные методы относятся к методам, которые применяются при воздействии различных движущих сил, под действием которых компоненты организуются в мультислойные пленки без предварительного воздействия или последующей обработки. Подобные методы успешно применяются при получении полимолекулярных пленок из многих типов строительных блоков, однако, существуют другие структуры, которые нельзя получить согласованными методами. Так, например, согласованные LbL-методы не позволяют получать мультислои с однозарядными, электронейтральными или водонерастворимыми фрагментами. Для создания таких структур разрабатываются несогласованные методы.

Отличием несогласованных методов от согласованных является наличие в процессе организации больше, чем одной стадии. Первый вариант связан с тем, что надмолекулярные структуры образуются посредством одного типа организации и затем используются в качестве строительных фрагментов при послой-

ной самосборке. Второй вариант предполагает осуществление определенных воздействий после LbL-организации.

Метод мультислойной сборки, являясь одним из наиболее простых и дешевых, позволяет получать из большого количества разнообразных систем тонкие пленки, которые обладают уникальными свойствами.

Закономерности изучения структуры и строения тонких пленок на межфазных поверхностях можно продемонстрировать на примере широко используемых на практике жидких кристаллов (ЖК). Ориентация молекул ЖК и их аналогов при образовании тонких пленок изучается уже многие годы, поскольку она имеет большое значение для разработки жидкокристаллических дисплеев, обладающих высокой разрешающей способностью, оптических систем хранения информации, химических и фотоэлектрических сенсоров и т.д. Ориентация молекул ЖК на твердых поверхностях характеризуется средним значением угла  $\theta$  между направлением длинных осей молекул и поверхности границы, также зависящей от этого угла энергией сцепления с поверхностью подложки, и энергией взаимодействия между молекулами ЖК друг с другом. В зависимости от угла  $\theta$  различают гомеотропную ( $\theta = 0$ ), планарную ( $\theta = \pi/2$ ) и наклонную ориентацию ( $0 < \theta < \pi/2$ ) [30].

Строению тонких пленок ЖК полученных физической адсорбцией хорошо иллюстрирует метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), в котором анализируют плотность состояний атомов поверхности с помощью измерения туннельного тока. Метод предназначен для исследования поверхности веществ и материалов на атомном уровне и для формирования трехмерного изображения поверхности. Так же хорошо морфологию пленок иллюстрирует метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), в основе которого лежит силовое взаимодействие атомов. В отличие от СТМ, с помощью АСМ можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности. Кроме того, АСМ способен измерять рельеф образца, погружённого в жидкость, что позволяет работать с органическими молекулами, включая ДНК. Следует отметить, что строение мономолекулярных слоев, образованных посредством физической адсорбции ЖК на поверхности, изучается также

с применением методов спектроскопии, рентгеновской дифракции, электро- и магнитооптики, а также физико-химических методов калориметрии и адсорбции.

В работе [31] для определения ориентации монослоев гомологического ряда ЖК *n*-алкилоксицианобифенила (*n*ОЦБ, где  $n = 7 - 10$ ) на подложках из дисульфида молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) и высокоориентированного пиритического графита (ВОПГ) использовали метод СТМ. В результате было выявлено, что для нечетного числа атомов углерода в алкильных цепях исследованных ЖК (7ОЦБ и 9ОЦБ) молекулярная ориентация на обоих субстратах ( $\text{MoS}_2$  и ВОПГ) в основном обусловлена взаимодействием между алкильными цепями и субстратами (взаимодействия типа «А – А»). Для четного числа *n* (8ОЦБ и 10ОЦБ), с другой стороны, ориентация в основном обусловлена диполь-дипольным взаимодействием цианогрупп между молекулами ЖК на подложках (взаимодействия типа «Д – Д»). Эти различия происходят из-за положения конечного углерода в алкильной цепи. Тем не менее, для 10ОЦБ на ВОПГ наблюдается исключительная ориентация в результате эффекта длины алкильной цепи с преобладающими взаимодействиями типа «А – А». Исключая этот случай, все остальные семь комбинаций ясно указывают на эффект «четного – нечетного» количества атомов углерода в алкильных цепях ЖК. На рис. 4 представлено схематическое изображение ориентаций молекул ЖК в монослое на поверхности  $\text{MoS}_2$  и ВОПГ.

Ранее той же группой авторов в работах [32, 33] были исследованы гомологи *n*-алкилцианобифенилов от 6ЦБ до 12 ЦБ на подложках  $\text{MoS}_2$  и ВОПГ, где наблюдался тот же эффект ориентации в зависимости от числа алкильных атомов углерода. Однако фактическая ориентация молекул ЖК в монослое включает различные типы взаимодействий, такие как взаимодействия «ЖК – ЖК» и «ЖК – подложка». Для более подробного объяснения молекулярной ориентации ЖК на межфазной поверхности необходимо учитывать данные взаимодействия, в частности, способность к димеризации молекул ЖК.

Образование в твердых и жидкокристаллических фазах димерных структур является одной из характерных особенностей длинноцепочечных алкил- и алкоксицианобифенилов.

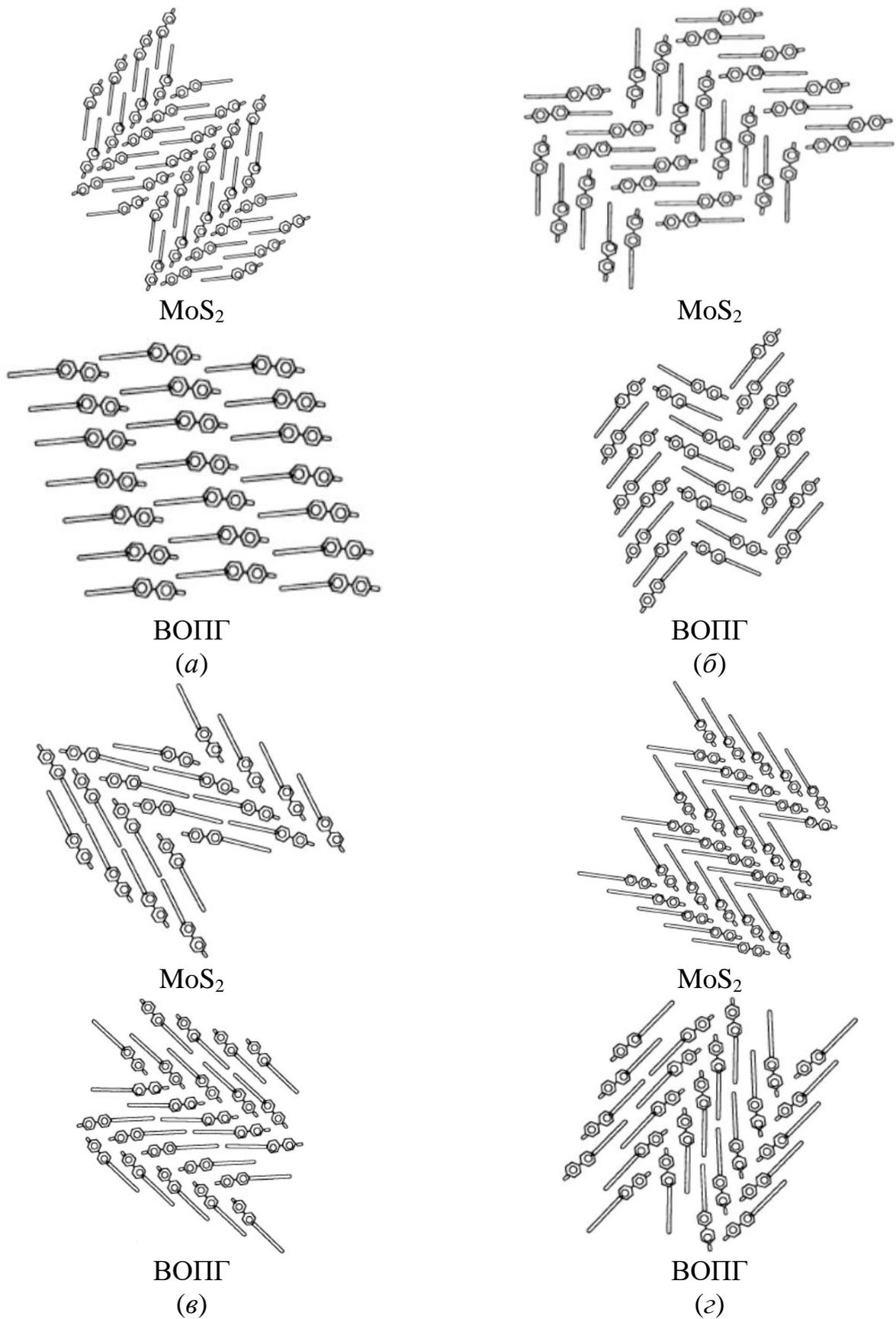


Рисунок 4 – Схематическое изображение ориентаций ЖК в монослое на подложках MoS<sub>2</sub> и VOIG с использованием метода СТМ: (a) – 70°; (б) – 80°; (в) – 90°; (г) – 100°

По мнению авторов [34] образование димера 5ЦБ обусловлено тем, что молекулы образуют  $\pi$ -комплекс. Обнаружено, что максимальные значения теплот ассоциации наблюдаются для алкил- и алкоксицианобифенилов (5ЦБ, 8ЦБ, 8ОЦБ). Для 4-*n*-пентил-4'-цианофенилциклогексана (5ЦГ), имеющего одно гидрированное бензольное кольцо в структуре молекулы, наблюдали самое низкое значение теплоты ассоциации. Показано, что алкоксицианобифенил 8ОЦБ образует наиболее стабильные ассоциаты по сравнению с алкилцианобифенилами 5ЦБ и 8ЦБ, благодаря усилению межмолекулярных взаимодействий при введении атома кислорода. Таким образом, при переходе от алкилцианобифенилов к алкоксипроизводным увеличиваются константы и энтальпии ассоциации, что характеризует последние как полярные ассоциированные жидкие кристаллы.

Материалы на основе композитов графена и хиральных ЖК являются перспективными в различных областях науки и техники. В обзоре [35] был сделан вывод, что хиральность жидкокристаллических материалов в данных структурах обеспечивает более высокую оптическую анизотропию и более быстрое время отклика, что значительно улучшает оптические свойства материалов этого вида. Кроме того, композиты графен/хиральные ЖК являются перспективным для создания органических и неорганических контролируемых гибких оптических материалов. В работе [36] показано применение данных композитов для производства суперконденсаторных материалов с высокой емкостью.

Среди материалов, где используется технология LbL для создания послойных пленок, широкое применение нашли микрокапсулы, содержащие циклодекстрины (ЦД). Синтез подобных материалов можно осуществлять двумя способами: посредством электростатических взаимодействий между заряженными ЦД и полиэлектролитами и через образование комплексов «гость – хозяин» [37].

Свансоном (Swanson) [38] описан пример получения пленок LbL попеременным осаждением, где в качестве компонентов использовали  $\alpha$ -ЦД, замещенный сульфонатными группами во 2 и 6 положении (*s*- $\alpha$ -ЦД) и поли(диаллилдиметиламмонийхлоридом) (ПДДА). Пленки *s*- $\alpha$ -ЦД/ПДДА были испытаны в качестве чувствительного слоя в датчиках поверхностных акустических

волн для измерения летучих органических соединений.

Карбоксиметилированный  $\beta$ -ЦД (КМ- $\beta$ -ЦД) также использовался для создания пленок LbL [39]. Отрицательно заряженный КМ- $\beta$ -ЦД и положительно заряженный полимерный диазорезин поочередно осаждали для образования пленок LbL на кварцевом предметном стекле с последующим фотохимическим сшиванием КМ- $\beta$ -ЦД и диазорезина в пленке. Этот процесс позволил получить ковалентно сшитые пленки LbL, содержащие фрагменты  $\beta$ -ЦД. Данные пленки показали сильное связывание с катионным красителем метиленовым синим через комплексы «гость – хозяин».

Другой путь создания ЦД-содержащих LbL-композиов основан на формировании комплексов включения «гость – хозяин» в качестве движущей силы. В работе [40] представлены LbL-пленки, полученные путем комплексообразования «гость – хозяин» с использованием ферроценсодержащего полициклического ароматического углеводорода (Фц-ПАУ) и дисульфид-связанного димера  $\beta$ -ЦД. Предполагалось, что цепи Фц-ПАУ могут быть сшиты с димером  $\beta$ -ЦД с образованием пленок LbL. Фактически, исследование кварцевого микробаланса показало, что попеременное осаждение Фц-ПАУ и димера  $\beta$ -ЦД дало пленку (Фц-ПАУ/димер  $\beta$ -ЦД)<sub>3</sub>. Критическая роль комплексообразования «гость – хозяин» между ферроценовым фрагментом Фц-ПАУ и димером  $\beta$ -ЦД в формировании пленки была подтверждена тем фактом, что пленка LbL не образовывалась, когда осаждение проводили с немодифицированным ПАУ вместо Фц-ПАУ или с мономерным  $\beta$ -ЦД вместо димера. Кроме того, пленка LbL не была получена, когда осаждение проводили в присутствии конкурентных связующих с димером  $\beta$ -ЦД, таких как ферроценкарбоновая кислота и циклогексанол.

Полимерные ЦД также могут быть использованы для создания пленок LbL. Например, производные хитозана, модифицированные  $\beta$ -ЦД ( $\beta$ -ЦД-Хит) или адмантаном (Ад-Хит), были использованы в качестве полимеров «хозяина» и «гостя» соответственно [41]. Альтернативное осаждение этих производных хитозана давало многослойные пленки путем образования комплексов «гость – хозяин», преодолевая электростатическое отталкивание между положительными зарядами в производных хитозана. Сила связывания между  $\beta$ -ЦД-Хит и Ад-Хит оценива-

лась путем прямых измерений силы с помощью атомно-силового микроскопа [42]. Более толстые пленки LbL, содержащие заряженные полимеры, были довольно нестабильны из-за электростатического отталкивания между полимерами. Более стабильные пленки LbL были получены, где в качестве компонентов использовались производные полиакриламида (ПАА), модифицированные ферроценом и  $\beta$ -ЦД, которые не несут электрического заряда [43]. В пленках на основе ПАА, содержащих до 30-ти слоев, электростатическое отталкивание отсутствовало. Пленки LbL, содержащие упорядоченные хромофоры, были получены посредством взаимодействий «гость – хозяин» с использованием производных периленидиимида, содержащих  $\beta$ -ЦД ( $\beta$ -ЦД-ПДИ) или адамантан (Ад-ПДИ) [44].

Технология LbL-осаждения отличается широким выбором компонентов при построении пленочных структур, включая углеродные наноматериалы и наночастицы металлов. В работе [45] методом LbL получен наноструктурированный электродный материал (биосенсор) графен/ $\beta$ -ЦД с тирозиназой в полимерной пленке полиэтиленimina, сочетающий повышенную чувствительность, обусловленную особыми свойствами графена и ЦД, а также специфичности фермента тирозиназы для обнаружения дофамина (рис. 5).

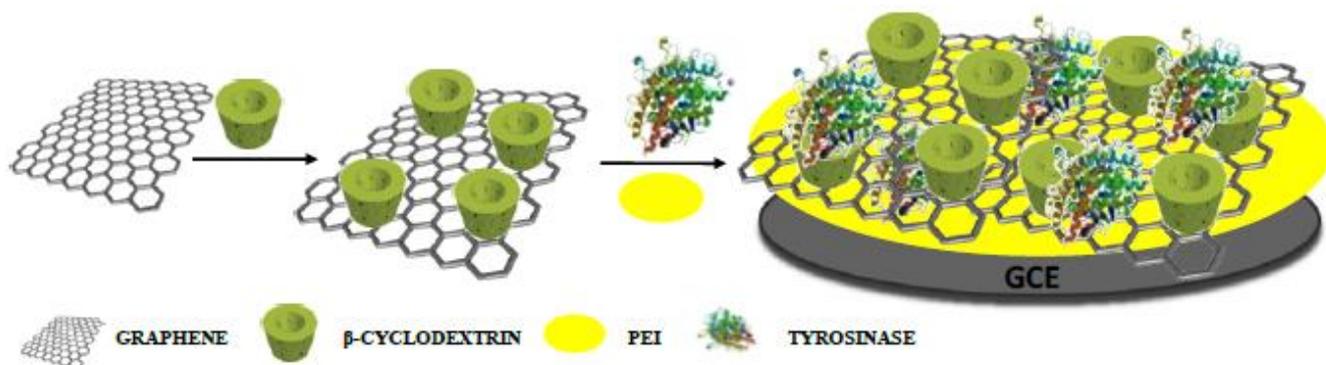


Рисунок 5 – Схематическое изображение получения биосенсора графен/ $\beta$ -ЦД/тирозиназа/полиэтиленимин

Наночастицы золота, покрытые ЦД, были получены методом послойной сборки LbL посредством комплексообразования «гость – хозяин» [46, 47]. LbL-осаждение наночастиц Au, покрытых ЦД и адамантан-модифицированного поли-

амидаминового (Ад-ПАМАМ) дендримера, позволило получить хорошо определенные многослойные пленки (рис. 6).

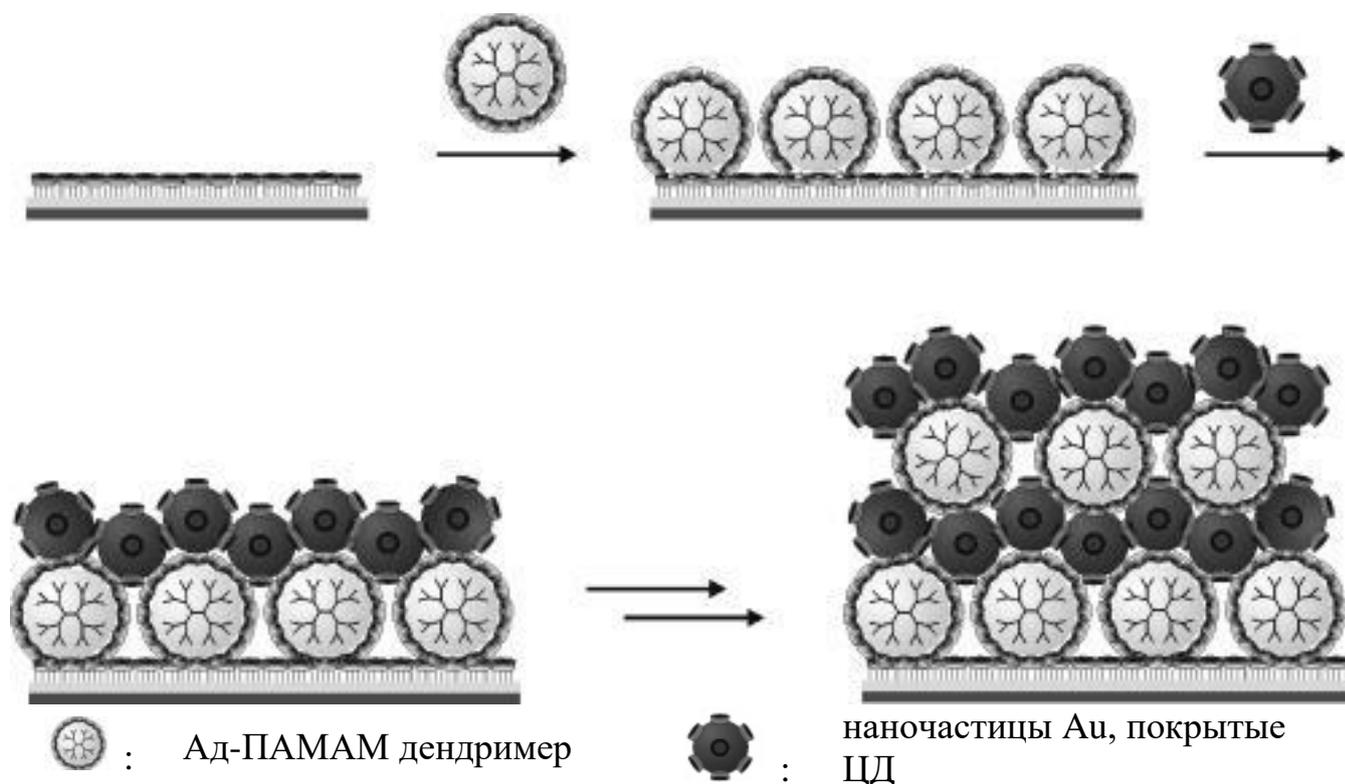


Рисунок 6 – LbL-осаждение адамантан-модифицированного полиамидаминового дендримера (Ад-ПАМАМ) и наночастиц золота, покрытых ЦД

Наночастицы полистирола, покрытые ЦД, были использованы для конструирования микрокапсул LbL путем сочетания с ферроцен-модифицированным полиэтиленмином [48]. Эти микрокапсулы были разложены конкурентным связующим адамантаном, что позволяет предположить, что они могут быть использованы в качестве микроконтейнера для контролируемого высвобождения.

Практическое применение LbL-пленок и микрокапсул с использованием ЦД, способных к молекулярному распознаванию, нашли применение в качестве покрытий для оптических, гравиметрических и электрохимических биосенсоров, а также в качестве каркасов для построения систем доставки лекарств, в которых гидрофобные плохо растворимые лекарства погружаются в микрокапсулы через комплексы «гость – хозяин» [49-52].

В работе [53] кварцевое стекло было покрыто пленкой s-β-ЦД/ПАУ методом LbL для разработки флуоресцентных датчиков для литохоловой кислоты (ЛК).

Пленка состояла из 10 бислоев ( $s\text{-}\beta\text{-ЦД/ПАУ}$ ) и допирована органическим красителем нейтрального красного (НК) путем комплексообразования «гость – хозяин». Флуоресценция НК была значительно увеличена за счет включения в полость  $s\text{-}\beta\text{-ЦД}$  в пленке. Напротив, интенсивность флуоресценции снижалась в результате конкурентного связывания ЛК с  $s\text{-}\beta\text{-ЦД}$ , которая выталкивала НК из полости  $s\text{-}\beta\text{-ЦД}$ . Датчик с пленочным покрытием  $(s\text{-}\beta\text{-ЦД/ПАУ})_{10}$  может обнаруживать ЛК в диапазоне концентраций от 1 до 60 мМ.

Химически модифицированные  $\beta\text{-ЦД}$  и полимеры на их основе были скомбинированы с восстановленным оксидом графена и углеродными нанотрубками для получения проводящих пленок LbL на электродах [54, 55]. Изменения электрического сопротивления пленок LbL измеряли как функцию различных летучих органических соединений (ЛОС), включая метанол, этанол, пропанол, изопропанол, формальдегид, ацетон, бензол, толуол и *n*-ксилол. Датчики, полученные из amino- и диамино-модифицированных  $\beta\text{-ЦД}$  показали высокую селективность по отношению к полярным соединениям, тогда как датчики на основе бензилзамещенных  $\beta\text{-ЦД}$  оказались селективными для неполярных ЛОС. Было предложено потенциальное использование данных пленок в электронных системах для носа с целью диагностики рака легких. Некоторые ЛОС являются биомаркерами рака легких, поэтому анализ профилей ЛОС при выдохе может позволить диагностировать рак легких с помощью алгоритмов распознавания образцов.

Полые микрокапсулы могут быть получены путем осаждения LbL на поверхности микрочастиц с последующим растворением ядра частиц. ЦД-содержащие микрокапсулы являются удовлетворительно стабильными во время растворения ядра, вероятно, из-за многоточечного связывания между ЦД и модифицированными гостями полимерами. Эти микрокапсулы могут вмещать лекарства в полость или оболочку. Микрокапсулы на основе пленок LbL могут быть получены из широкого спектра материалов оболочки. Таким образом, микрокапсулы, содержащие ЦД, являются эффективными носителями лекарств за счет образования комплексов «гость – хозяин».

Гидрофобные препараты с плохой растворимостью могут растворяться в воде через образование комплексов «гость – хозяин» с ЦД [56-58]. Таким образом, капсулирование гидрофобных лекарств в микрокапсулы LbL с ЦД может быть перспективным для высвобождения гидрофобных препаратов. Комплексы  $\beta$ -ЦД с кумарином и нильским красным инкапсулировали в качестве модельных препаратов в микрокапсулы LbL [59]. Для создания микрокапсул, комплексы  $\beta$ -ЦД с кумарином или нильским красным загружали на микрочастицы  $\text{CaCO}_3$ , а затем микрочастицы покрывали слоями полистиролсульфоната и ПАУ. Полые микрокапсулы были получены растворением ядра  $\text{CaCO}_3$ , оставляя в полости комплексы  $\beta$ -ЦД с кумарином или нильским красным. Скорость высвобождения модельных лекарств из микрокапсул зависела от pH среды.

Биоразлагаемые наночастицы, например, наночастицы полимолочной кислоты (ПМК), являются универсальными носителями для систем доставки лекарств [60, 61]. Наночастицы ПМК были покрыты пленками LbL, состоящими из катионных и анионных полимеров  $\beta$ -ЦД [62]. Липофильный модельный препарат бензофенон был загружен на покрытия LbL посредством комплексообразования «гость – хозяин» для контроля скорости высвобождения, которая контролировалась на основе равновесного распределения между свободным бензофеноном и бензофеноном, включенным в полость  $\beta$ -ЦД.

Таким образом, молекулярная самоорганизация в моно- и полислойных пленках на твердых поверхностях определяется тонкими взаимодействиями «молекула – молекула» и «молекула – подложка», баланс которых можно регулировать, варьируя как структуру молекул модификатора, так и подбирая химию и структуру подложки. Использование различных вариаций метода послойной сборки позволяет получать новые композиционные материалы, которые обладают широким спектром перспективных практических применений. Использование различных макроциклических соединений с возможностью молекулярного распознавания и селективного комплексообразования в качестве модификаторов твердых поверхностей имеет важное значение для получения новых адсорбентов в хиральной газо-адсорбционной хроматографии.

## 1.2. Комплексообразование с участием макроциклических соединений в объемных фазах и на границах раздела фаз

Изучение и синтез новых макроциклических соединений являются актуальными задачами для получения супрамолекулярных систем и материалов на их основе. Наиболее распространенными и изученными являются циклодекстрины, краун-эфиры, каликс[n]арены. Впоследствии кукурбит[n]урилы также были классифицированы как важнейшие макроциклы в супрамолекулярной химии. Один из новых классов макроциклических соединений, пиллар[n]арены, которые впервые появились в литературе в 2008 году и стали доминирующими в области макроциклической химии наряду с другими четырьмя ключевыми соединениями.

Комплексообразование по типу «гость – хозяин» с использованием макроциклических соединений в качестве хозяев полностью соответствует концепции супрамолекулярной химии, так как они представляют собой организованные образования, построенные из двух или более химических соединений посредством межмолекулярных взаимодействий. Далее будут рассмотрены основные макроциклические соединения, их структура и комплексообразующие свойства.

**Циклодекстрины (ЦД)** – макроциклические олигомеры глюкозы, которые состоят из остатков D-глюкозы, связанных друг с другом  $\alpha$ -(1,4)-гликозидными связями (рис. 7) [63]. Наиболее распространенные и коммерчески доступные ЦД состоят из шести, семи или восьми единиц глюкопиранозы получили название  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -ЦД соответственно. Как показано на рис. 7в, ЦД геометрически образуют торроидальную структуру (усеченного конуса). ЦД содержат разные по природе и изолированные в пространстве гидроксильные группы: вторичные гидроксильные группы, которые расположены на широкой стороне тора, и первичные гидроксильные группы, расположенные на противоположной, более узкой стороне и направлены из полости, за исключением случая, когда образуется водородная связь с гостевыми молекулами в комплексах включения.

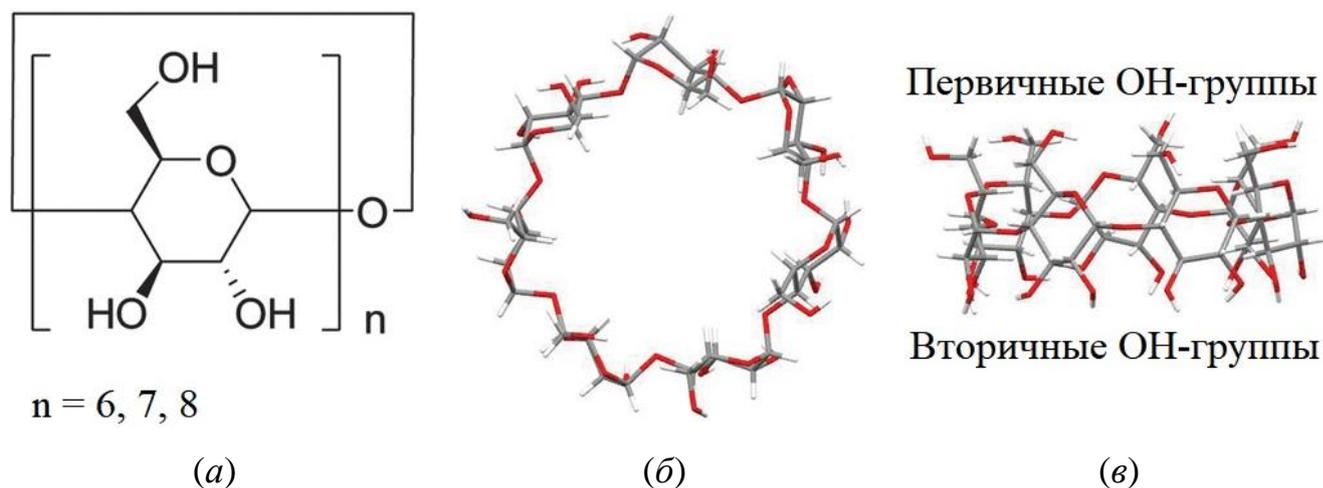


Рисунок 7 – Структурная формула циклодекстринов (а) и 3D-структуры  $\beta$ -циклодекстрина: вид сверху (б) и вид сбоку (в)

За счет наличия гидроксильных групп ЦД являются водорастворимыми соединениями, тогда как внутренняя часть полости представляет собой гидрофобное микроокружение. Таким образом, ЦД могут захватывать подходящих гидрофобных гостей в полости в водной среде. Размер полости ЦД увеличивается с увеличением количества повторяющихся единиц глюкопиранозы. Диаметр полости ЦД составляет около 4,9 – 8,0 Å ( $\alpha$ -ЦД: 4,9 Å;  $\beta$ -ЦД: 6,2 Å;  $\gamma$ -ЦД: 8,0 Å) [63]. Размер полости  $\alpha$ -ЦД подходит для размещения *n*-алканов и простых ароматических соединений. Размер полости  $\beta$ -ЦД (около 6,2 Å) больше, чем у  $\alpha$ -ЦД и способен вмещать различные объемные углеводороды, такие как производные адамантана и циклогексана, а также полиароматические соединения (нафталин и антрацен). Поскольку размер полости  $\gamma$ -ЦД больше, чем у  $\alpha$ - и  $\beta$ -ЦД,  $\gamma$ -ЦД может включать в себя даже более крупные молекулы гостей. Две молекулы  $\gamma$ -ЦД могут образовать сэндвич-структуру с фуллереном. ЦД также обладают множеством хиральных центров, поэтому их можно использовать в качестве хирального каркаса, чтобы обеспечить умеренный или высокий диастереомерный избыток для некоторых диастереодифференцирующих фотореакций [64]. Посредством комплексообразования «гость – хозяин» были сконструированы различные механически связанные молекулы (МСМ), включая ротаксаны, катенаны и полиротаксаны [65-67].

ЦД растворимы в полярных растворителях, таких как диметилфторид и диметилсульфоксид, но не растворимы в неполярных растворителях. Низкая растворимость ЦД в неполярных растворителях исключает их использование для различных органических реакций. Для преодоления данного недостатка были синтезированы органорастворимые ЦД путем введения защитных фрагментов, таких как метильная и бензильная группы [68-70]. Солюбилизация ЦД дает возможность для комплексообразования по типу «гость – хозяин» в органических растворителях, что широко изучалось Кида (Kida) и соавторами в работах [71, 72]. Органорастворимые ЦД с защитными группами у первичных ОН-групп могут образовывать хиральную нанокапсулу за счет межмолекулярных водородных связей в неполярных растворителях, которая обеспечивает распознавание энантимеров ароматических аминов (рис. 8) [73].

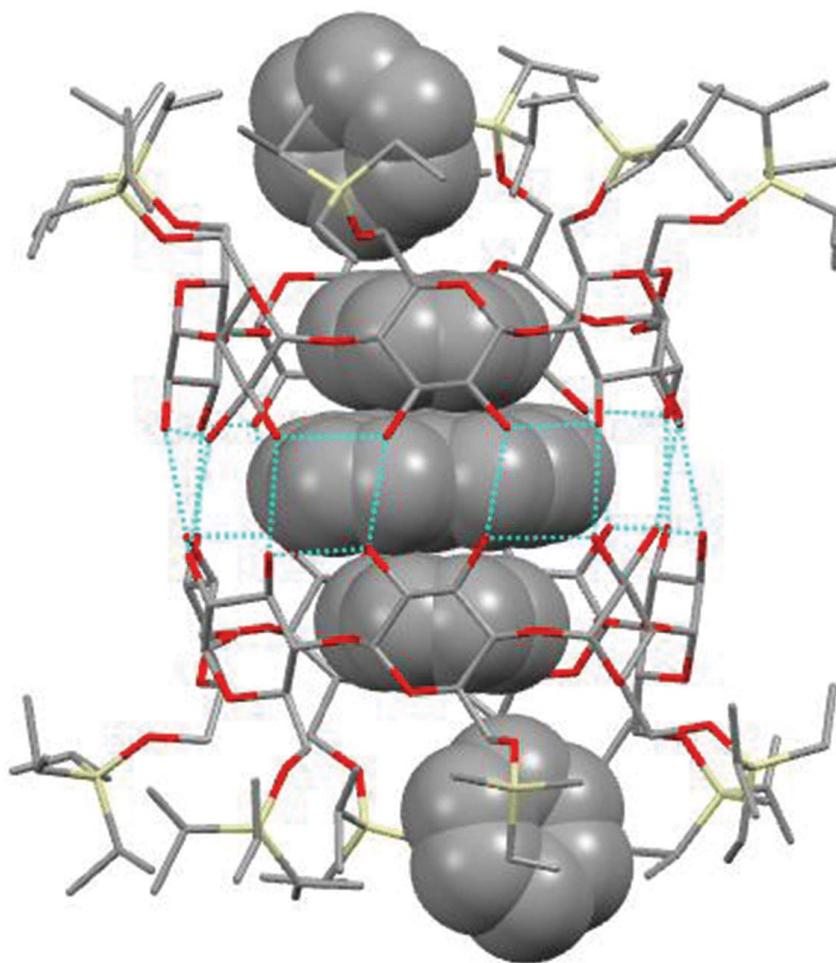


Рисунок 8 – 3D-структура капсулы на основе 6-*O*-триизопропилсилил- $\beta$ -ЦД, образованной межмолекулярными водородными связями в неполярном растворителе

Термодинамические аспекты и многочисленные примеры комплексообразования в растворах как водных, так и органических по типу «гость – хозяин» различных молекул с ЦД широко исследовалось в обзоре [74].

Изучению комплексообразования на межфазной границе «газ – твердое тело» с участием ЦД посвящено ограниченное число работ. При этом в литературе есть примеры углеродных наноматериалов, модифицированных ЦД для применения в качестве сенсоров паров летучих органических соединений (ЛОС) [75].

**Простые краун-эфиры** представляют собой циклические соединения, состоящие из повторяющихся звеньев этиленоксида (рис. 9).

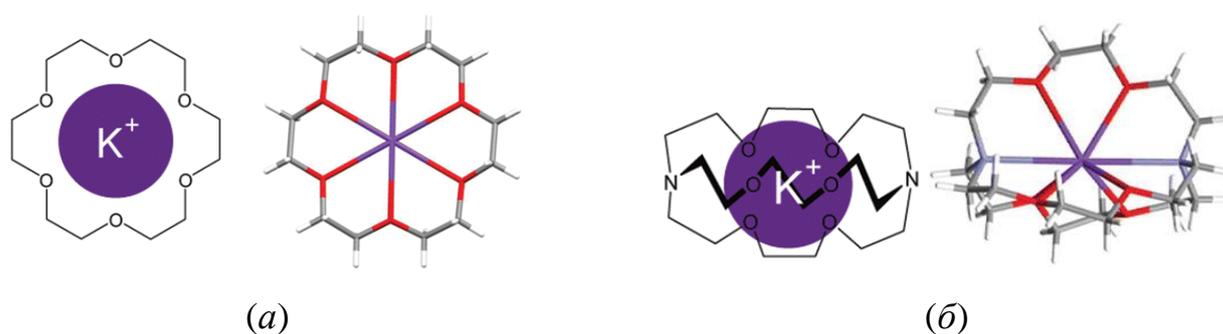


Рисунок 9 – Структурные формулы и 3D-структуры простого комплекса 18-краун-6 эфира с калием (а) и комплекса криптанда с калием (б)

Краун-эфиры могут селективно поглощать катионы щелочных металлов натрия и калия. Движущей силой комплексообразования являются координационные взаимодействия между катионами металлов и атомами кислорода в краун-эфирах.

Повторяющиеся звенья краун-эфиров представляют собой водорастворимые и органорастворимые амфифильные части этиленоксида, поэтому их можно использовать как в водных, так и в органических средах. Ионно-координационная способность краун-эфиров в неполярных растворителях выше, чем в полярных, потому что неспаренная пара электронов в атомах кислорода координируется с катионами металлов, которые располагаются во внутренней полости в неполярных растворителях [76].

Функционализация краун-эфиров, в отличие от ЦД, может быть достигнута только в органической среде из-за их высокой растворимости в воде. Также одной из характерных особенностей краун-эфиров является конформационная гибкость. Структурные изменения реагирующих на раздражители фрагментов, которые

включены в структуру краун-эфира, являются инструментами, способствующими конформационным изменениям краун-эфиров. Способность распознавания катионов металлов может быть увеличена за счет реагирующих на раздражители конформационных изменений краун-эфиров. Криптанды имеют структуру двойного циклического краун-эфира, благодаря которой происходит селективное и прочное комплексообразование ионов калия (рис. 9б).

**Каликс[n]арены** представляют собой фенольные макроциклы, которые связаны метиленовыми мостиками во 2-ом и 6-ом *мета*-положениях. Они образуют уникальные структуры в форме чаши благодаря внутримолекулярным водородным связям между фенольными фрагментами (рис. 10).

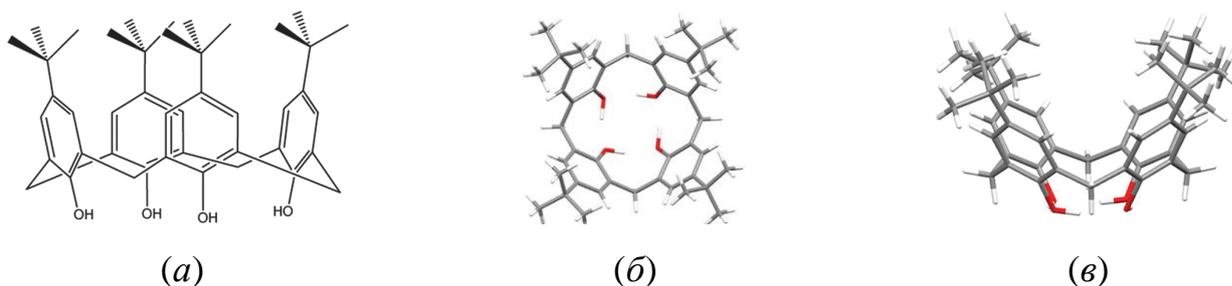


Рисунок 10 – Структурная формула (а) и 3D-структуры каликс[4]арена: вид сверху (б) и вид сбоку (в)

Фенольные звенья являются электронодонорными группами, поэтому каликс[n]арены могут образовывать комплексы «гость – хозяин» с катионными фрагментами. Авторы [77] сообщили о селективном комплексообразовании фуллерена  $C_{60}$  с полостью *трет*-бутилкаликс[8]арена для выделения  $C_{60}$  из смеси фуллеренов. В работах [78, 79] синтезировали каликс[n]арены путем введения водорастворимых сульфонатных фрагментов. Сульфонатные каликс[n]арены могут образовывать комплексы «гость – хозяин» не только с катионными, но и с нейтральными молекулами, поскольку гидрофильно-гидрофобные взаимодействия наблюдаются наряду с катион/ $\pi$ -взаимодействиями в водных средах. В статье [80] приведен обзор биологического применения сульфонатных каликс[n]аренов не только в водных, но и органических средах.

Одной из характерных особенностей каликс[*n*]аренов является наличие различных конформеров за счет вращательных колебаний фенольных единиц [81]. Например, для каликс[4]арена существует четыре конформации: конус, частичный конус, 1,2-альтернат и 1,3-альтернат (рис. 11). Подобные конформационные изменения находят применение каликс[*n*]аренового каркаса в сенсорах [82, 83].

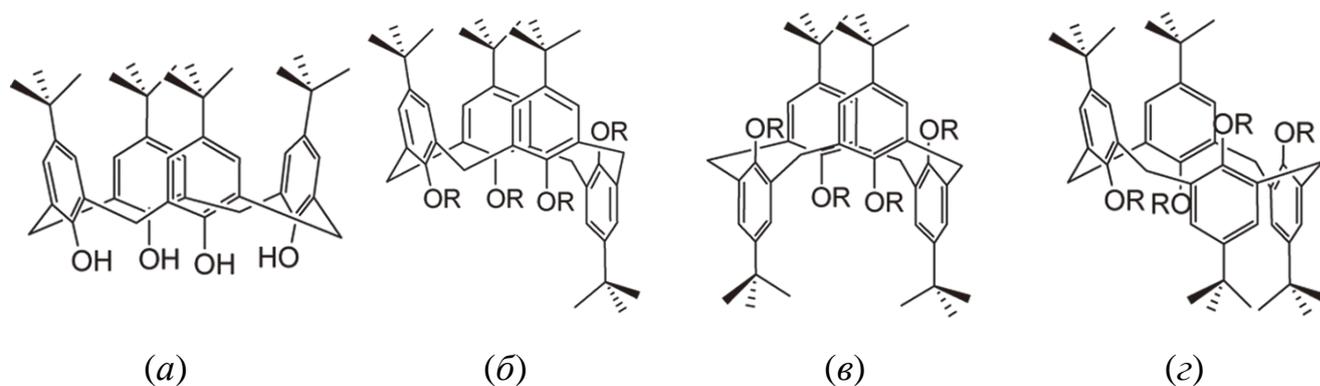


Рисунок 11 – Конформеры каликс[4]арена: (а) – конус, (б) – частичный конус, (в) – 1,3-альтернат, (г) – 1,2-альтернат

Производные каликс[*n*]аренов, такие как резорцин[*n*]арены [84] и каликс[*n*]пирролы [85], где в качестве исходных соединений при синтезе использованы резорцин и пирогаллол или пиррол, соответственно, образуют супрамолекулярные структуры за счет самоорганизации. Каликс[4]резорцинарен также имеет форму чаши, у которого верхний обод содержит восемь фенольных фрагментов, что позволяет его использовать как рецептор для молекулярного распознавания, как показано в работе [83]. В органических растворителях он образует комплексы «гость – хозяин» с небольшими молекулами спиртов, сахаров и даже стероидов. Межмолекулярная водородная связь между восемью фенольными фрагментами и молекулами гостей является движущей силой, удерживающей гостя в полости хозяина каликс[4]резорцинарена.

**Кукурбит[*n*]урилы** (КБ[*n*], где  $n = 5 \div 11$ ) представляют собой макроциклические соединения в форме тыквы [86-88]. Наличие гидрофобной полости и карбонильной группы у каждого входа в полость позволяют молекулам кукурбитурилов образовывать стабильные комплексы включения с водорастворимыми молекулами гостей, например, с катионными и нейтральными диаминами. По

сравнению с ЦД и каликсаренами, КБ[n] имеет симметричный вход в полость, следовательно, гостевые молекулы могут получить доступ к обеим сторонам макроциклической молекулы (рис. 12).

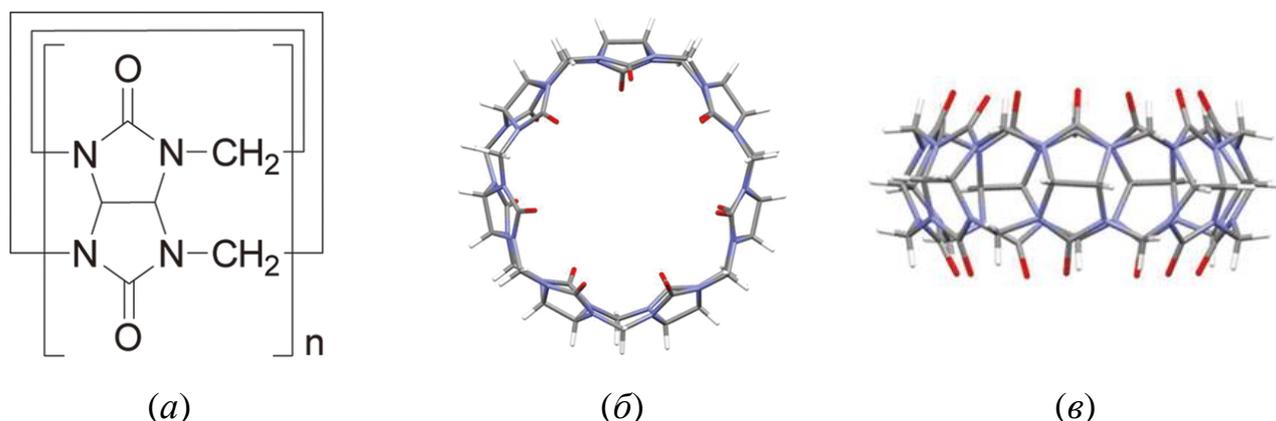


Рисунок 12 – Структурная формула кукурбит[n]урилов (а) и 3D-структуры кукурбит[7]урила: (б) – вид сверху, (в) – вид сбоку

Более того, гликольурильные звенья связаны двумя метиленовыми мостиками, которые увеличивают жесткость структуры КБ[n]. Такая жесткая структура не обладает конформационной гибкостью, поэтому макроциклические кукурбитурилы могут образовывать комплексы «гость – хозяин» с высоким сродством и селективностью. По размеру полости КБ[6] ( $\sim 5,8 \text{ \AA}$ ) почти аналогичен  $\alpha$ -ЦД ( $\sim 4,7 \text{ \AA}$ ). Как и в случае с  $\alpha$ -ЦД, размер полости КБ[6] вмещает только *n*-алканы и простые ароматические соединения. Размер полости КБ[7] ( $\sim 7,3 \text{ \AA}$ ) почти равен размеру полости  $\beta$ -ЦД ( $\sim 6,5 \text{ \AA}$ ). Как и  $\beta$ -ЦД, КБ[7] связывает множество полиароматических соединений и объемных углеводородов, таких как адамантаны и бициклооктаны. КБ[8] ( $\sim 8,8 \text{ \AA}$ ), который имеет полость, сравнимую с полостью  $\gamma$ -ЦД ( $\sim 8,3 \text{ \AA}$ ), может инкапсулировать сразу два гостевых соединения [89], например, два нафталина с катионными фрагментами могут быть включены в полость КБ[8]. Также в полость КБ[8] могут быть включены две разные молекулы, одна из которых – электронодонорная, а другая – электроноакцепторная, образуя стабильный комплекс 1: 1: 1. Электронодоноры не образуют комплексов с КБ[8] при отсутствии акцептора электронов, следовательно, основной движущей силой тройного комплекса 1: 1: 1 является сильное взаимодействие с переносом заряда между электронодонорными

и электроноакцепторными молекулами внутри полости КБ[8]. Использование тройного комплексообразования КБ[8] с различными молекулами и супрамолекулярными полимерами приведено в работе [90].

Большинство гомологов КБ[n] практически нерастворимы в обычных растворителях, что ограничивает их использование. В работе [91] синтезированы новые растворимые производные КБ[5] и КБ[6] путем введения объемных циклогексильных групп. При этом оба замещенных макроцикла более растворимы в воде, чем в метаноле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде, даже несмотря на то, что циклогексильные заместители являются гидрофобными.

В настоящее время синтезированы различные производные КБ[n] (рис. 13). Гемикукурбит[n]урилы получают путем конденсации этиленмочевины и параформальдегида в присутствии кислотного катализатора [92]. Реакция при 25 °С в кислой среде 4 н НСl приводит к получению гексамера гемикукурбит[6]урилы с высоким выходом 94%, а при повышенной температуре (55 °С) основным продуктом реакции в 1 н НСl с выходом 93% является гемикукурбит[12]урил (рис. 13а).

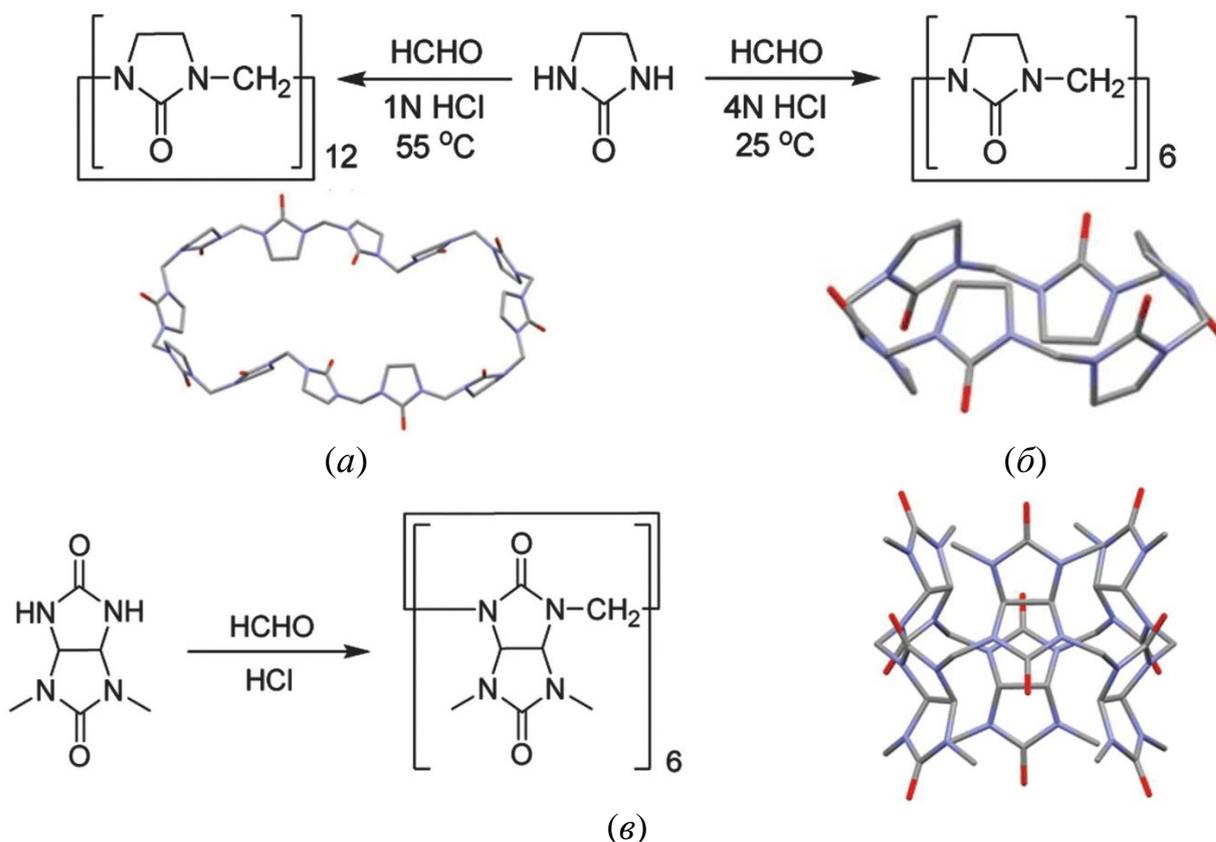


Рисунок 13 – Схемы получения производных КБ[n]: (а) – гемикукурбит[12]урил, (б) – гемикукурбит[6]урил, (в) – бамбус[6]урил

Получение другого производного бамбус[6]урилы, который сочетает в себе структурные особенности как КБ[n], так и гемикукурбит[n]урилов, было рассмотрено в работе [93]. Ключевым мономером при получении бамбусурилы является 2,4-диметилгликольурил, в котором заместители защищают два атома азота. Конденсация 2,4-диметилгликольурилы и формальдегида в кислой среде HCl приводит к получению бамбус[6]урилы, в котором звенья гликольурилы соединены простыми метиленовыми мостиками (выход около 30%) (рис. 13б).

**Пиллар[n]арены** ( $n = 5 \div 10$ ) – относительно новый класс макроциклических соединений, молекулы которых состоят из гидрохиноновых единиц, связанных метиленовыми мостиками в *para*-положениях [94]. В отличие от корзинообразных структур каликсаренов, где фенольные звенья связаны в *meta*-положениях, пилларарены имеют уникальную симметричную архитектуру [95]. На основе рентгеноструктурного анализа установлено, что кристаллическая структура 1,4-дипропилоксипиллар[5]арена представляет собой столбчатую структуру с пятиугольным основанием (рис. 14) [96].

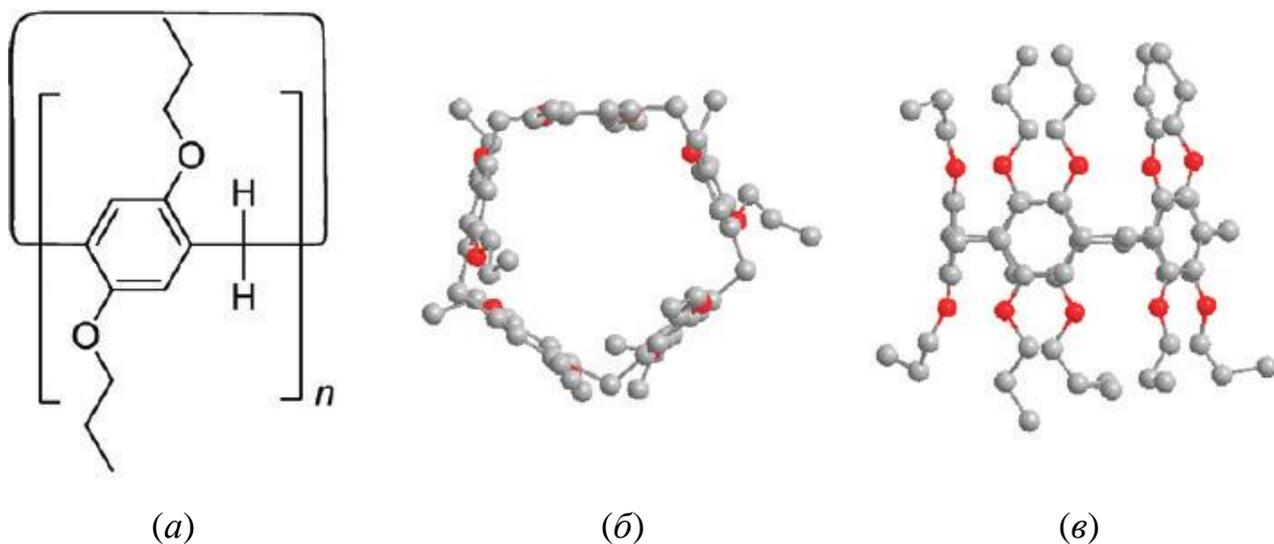


Рисунок 14 – Структурная формула пиллар[n]аренов (а) и 3D-структуры 1,4-дипропилоксипиллар[5]арена: (б) – вид сверху, (в) – вид сбоку; для наглядности атомы водорода удалены

Внутренний диаметр полости 1,4-дипропилоксипиллар[5]арена составляет  $\sim 4,7 \text{ \AA}$ , что сопоставимо с размерами полости кукурбит[6]урилы ( $\sim 5,8 \text{ \AA}$ ) [97] и

$\alpha$ -ЦД ( $\sim 4,7 \text{ \AA}$ ) [100]. Кристаллическая структура 1,4-дипропилоксипиллар[6]арена [96] имеет гексагоноподобную циклическую структуру с внутренним диаметром полости  $\sim 6,7 \text{ \AA}$ , размер которой практически совпадает с кукурбит[7]урилом ( $\sim 7,3 \text{ \AA}$ ) [97] и  $\beta$ -ЦД ( $\sim 6,0 \text{ \AA}$ ) [98]. 1,4-дипропилоксипиллар[6]арен [98] имеет семиугольную столбиковую структуру, а внутренний диаметр его полости составляет  $\sim 8,7 \text{ \AA}$ , что сопоставимо с кукурбит[8]урилом ( $\sim 8,8 \text{ \AA}$ ) [97] и  $\gamma$ -ЦД ( $\sim 7,5 \text{ \AA}$ ) [98]. Кукурбитурилы и ЦД обычно нерастворимы в органических растворителях, в отличие от пилларенов, что позволяет использовать последние в качестве добавок к соответствующим кукурбитурилам и ЦД с аналогичными размерами полостей.

Пилларарены имеют некоторые преимущества по сравнению с традиционными макроциклическими молекулами. Во-первых, они высокосимметричны и жестки по сравнению с краун-эфирами и каликсаренами, что обеспечивает их избирательное связывание с гостями. Во-вторых, их легче функционализировать с помощью различных заместителей в бензольных кольцах, чем кукурбитурилы, что позволяет настраивать их свойства при комплексообразовании «гость – хозяин». Жесткая структура и богатая электронами полость пиллараренов позволяют использовать их в качестве молекул хозяев для различных электронодефицитных гостей или других нейтральных молекул, имидазолиевых катионов, *n*-гексана, алкандиаминов, *n*-октилтриметиламмония и нейтральных производных бис(имидазола). Пилларены, наряду с возможностью комплексообразования «гость – хозяин», могут быть подвержены самосборке и применяться в производстве (псевдо) ротаксанов или поли (псевдо) ротаксанов, супрамолекулярных димеров или полимеров, искусственных трансмембранных протонных каналов, флуоресцентных сенсоров или других функциональных материалов [99].

В мини-обзоре [100] представлены способы получения и примеры применения функциональных композиционных материалов на основе графена, модифицированного производными макроциклических каликс[*n*]аренов и пиллар[*n*]аренов. При этом движущими силами при модифицировании могут быть как ковалентные, так и нековалентные ( $\pi$ - $\pi$  стэкинг, водородные связи) взаимодействия между графеном и каликс/пиллар[*n*]аренами [101, 102].

**Другие макроциклические соединения.** Кроме представленных выше пространственных макроциклов, в настоящее время известны также следующие группы соединений.

*Циклофаны* – мостиковые макроциклические соединения, включающие ароматические и/или гетероароматические кольца, соединенные между собой алифатическими цепочками. Стоддартом (Stoddart) с сотрудниками [103-105] получен целый ряд циклофановых макроциклов на основе *циклобис*(паракват-*n*-фенилена) (рис. 15а), который авторы работы [103] назвали «синим ящиком» («blue box»). Полученный бициклический гексакатионный циклофан (рис. 15б) путем включения в структуру «синего ящика» 1,3,5-тризамещенного бензольного кольца между пиридиновыми кольцами, позволяет образовывать комплексы «гость – хозяин» с полициклическими ароматическими углеводородами.

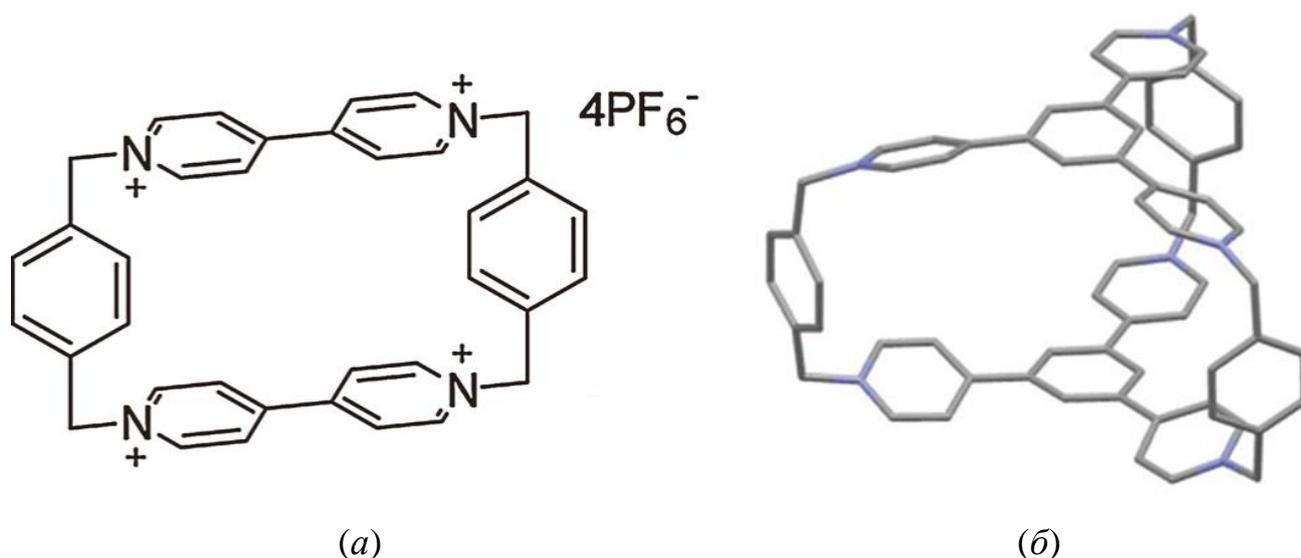


Рисунок 15 – Структура циклофанов, полученных в работах [105-107]

Авторы [106] синтезировали тетракаатионный макроцикл (рис. 16а), который является гибким и имеет три конформации подобно молекуле циклогексана: «лодка», «полукресло» и «кресло». Также в литературе известно соединение «цианозвезда» [107], представляющее собой макроцикл в форме пятиугольной звезды (рис. 16б).

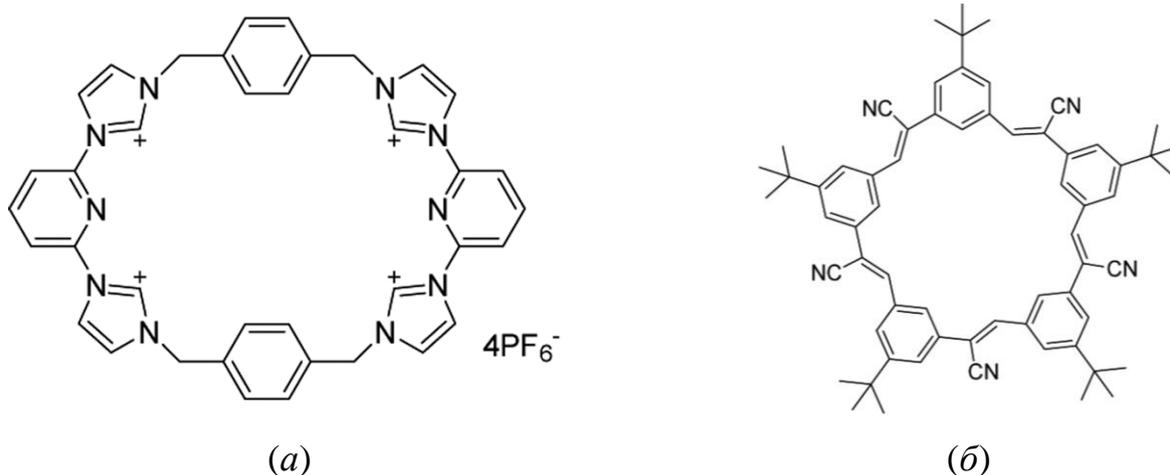


Рисунок 16 – Структура тетракациона (а) и «цианозвезды» (б), полученных в работах [108, 109]

В отдельный класс макроциклов следует выделить  $\pi$ -сопряженные циклические фенилы, где в качестве строительных блоков использованы *орто*-, *мета*- и *пара*-фенилены соответственно. В работе [108] получены циклические *орто*-тетра- и гексафенилены, которые находят применение в качестве супрамолекулярных каркасов, источников хиральности и жидких кристаллов. Циклопарафенилены (рис. 17) представляют собой самые короткие из возможных «срезов» кресельных однослойных углеродных нанотрубок, которые сохраняют ароматические кольца [109-111].

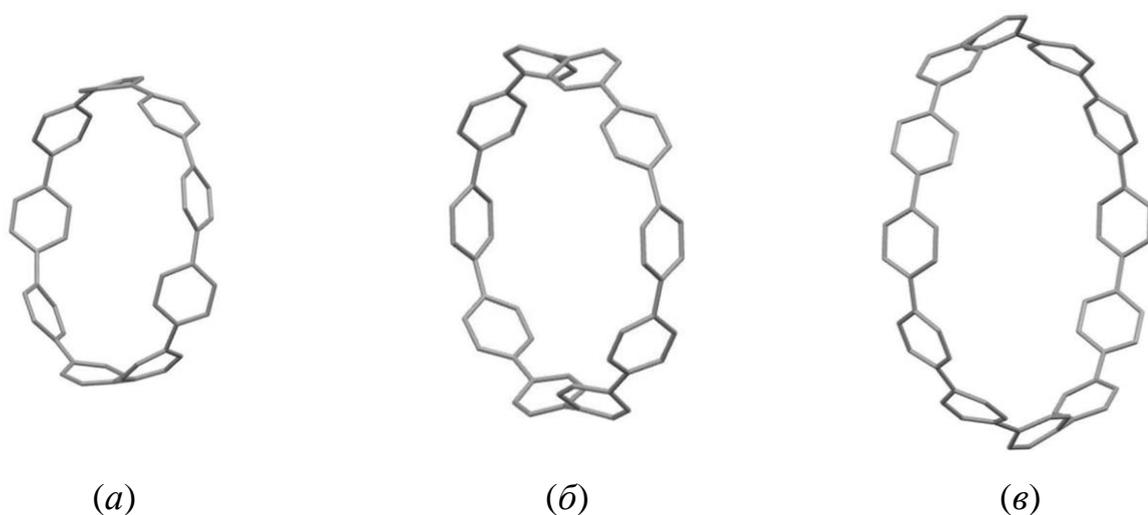


Рисунок 17 – 3D-структура (а) – [9]-, (б) – [10]- и (в) – [12]-циклопарафенилена

Таким образом, в настоящее время существует большое количество различных классов макроциклических соединений, которые находят применение в различных областях науки и техники. Среди разнообразия макроциклов можно выделить циклодекстрины, которые по сравнению с другими макроциклическими соединениями имеют следующие преимущества:

1. Нативные ЦД являются нетоксичными коммерчески доступными и простыми в выделении реагентами с высокими выходами.

2. Универсальная и синтетически простая функционализация за счет наличия большого числа высокореакционноспособных гидроксильных групп на обеих сторонах тора макроциклической молекулы для варьирования диаметра и полярности полости.

3. Жесткая предорганизованная структура за счет внутримолекулярных водородных связей между вторичными гидроксильными группами.

4. Хиральность.

5. Возможность образования комплексов «гость – хозяин» в объемных жидких (как водных, так и органических), твердых и газовых фазах, а также на межфазных поверхностях с различными гидрофобных молекулами, что находит применение в системах доставки лекарств, пищевых продуктах, косметических средствах, производстве сенсоров и других областях.

Стоит отметить, что использование ЦД для комплексообразования на межфазной границе «газ – твердое тело» представлено в литературе ограниченным числом работ. Использование метода газо-адсорбционной хроматографии, где в качестве модификатора поверхности адсорбента-носителя применяются макроциклические ЦД, позволяет изучить процесс комплексообразования непосредственно между молекулами макроцикла и адсорбатом на межфазной поверхности.

### **1.3. Адсорбция паров органических соединений на углеродных адсорбентах, модифицированных монослоями жидких кристаллов и циклодекстринов**

Изучение комплексообразования и невалентных межмолекулярных взаимо-

действий в системах, содержащих соединения с анизометричными и макроциклическими молекулами на границе раздела фаз «газ – твердое тело», является актуальной задачей для фундаментальной науки и представляет большой практический интерес. Одним из вариантов получения моно- или мультислоев подобных систем на межфазной границе является адсорбционное или химическое модифицирование поверхности твердых тел. При этом представляется возможным их изучение с помощью метода газо-адсорбционной хроматографии, что позволяет рассматривать процессы, происходящие в таких сложных системах, в динамическом режиме.

Жидкие кристаллы (ЖК) представляют собой системы анизометричных молекул, самоорганизующиеся в пространстве в виде упорядоченных структур [112]. Жидкокристаллическое (мезоморфное) состояние вещества – это агрегатное состояние, где вещество имеет анизотропию физических свойств, характерную для твердых кристаллов, и текучесть, свойственную жидкостям. Главным свойством ЖК является способность, агрегироваться с другими молекулами, создавая частично упорядоченные структуры. Такая способность носит название мезогенность, а изучение связи между мезогенностью и строением молекул формирует основу химии жидкокристаллических соединений [113]. Геометрическая анизотропия молекул (удлиненное или плоское строение) является необходимым условием проявления мезоморфизма. Перед переходом в изотропную жидкость система может проходить через одну или несколько мезофаз, исходя из тонкостей геометрии молекул. Такие переходы, могут быть вызваны влиянием растворителей или чисто термическими процессами. Поэтому принято делить ЖК на два типа: лиотропные и термотропные соответственно [114].

Интерес к ЖК в газовой хроматографии определяется возможностью их применения для решения разнообразных аналитических задач и, прежде всего, разделения пространственных изомеров с помощью жидкокристаллических сорбентов. В настоящее время существует большое количество работ, где жидкие кристаллы используются в качестве стационарных фаз в газо-жидкостном варианте хроматографии [115]. При этом ограниченное число работ посвящено изучению адсорбции органических соединений из газовой фазы на однородных и не-

специфических углеродных адсорбентах, модифицированных моно- и полислоями различных ЖК.

В работе [116], были изучены хроматографические свойства графитированной термической сажи (ГТС), модифицированной монослоем жидкокристаллического бис(гексилоксибензилиден)фенилендиамина. С помощью метода газовой хроматографии показано, что адсорбированный монослой ЖК, нанесенный на поверхность ГТС, имеет молекулярный ориентационный порядок, аналогичный мезоморфному состоянию вещества. Для модифицированного адсорбента обнаружены снижение адсорбционного потенциала и увеличение общей структурной селективности при разделении полядерных ароматических и частично гидрированных соединений. Это объяснено, с одной стороны влиянием ГТС на монослой, с другой стороны, влиянием монослоя ЖК на адсорбцию исследуемых веществ. Обнаружено совпадение порядка элюирования изомерных полядерных углеводов на модифицированной и исходной ГТС, что облегчает идентификацию исследуемых соединений. Похожие результаты были получены в работе [117].

В статье [118] было изучено влияние количества, адсорбированного на поверхности ГТС ЖК бис(гексилоксибензилиден)фенилендиамина, на хроматографические свойства адсорбента. Показано, что объемная трехслойная пленка ЖК на поверхности ГТС отчасти сохраняет свойства монослоя, это подтверждается отсутствием фазовых переходов в широком диапазоне температур. Обнаружено снижение адсорбционного потенциала в ряду ГТС > ГТС + монослой ЖК > ГТС + три слоя ЖК. Установлено, что общая структурная селективность и порядок выхода изомеров при разделении полядерных ароматических и частично гидрированных соединений сохраняется, вклад теплот адсорбции уменьшается при незначительном увеличении абсолютных удерживаемых объемов. Это указывает на увеличение влияния объемной фазы и энтропийной составляющей процесса.

В работе [119] приведено сопоставление сорбционных свойств двух адсорбентов на основе ГТС, модифицированных монослоями дискотических ЖК – производных трифенилена. Показано влияние химической природы периферийных радикалов дискогенов, а также плотности упаковки молекул модификатора в

монослое на величины констант Генри адсорбции и термодинамических характеристик адсорбции предельных и ароматических углеводородов. Таким образом, характер адсорбции исследованных углеводородов на ГТС марки ЕСІ МТ N990, модифицированной мономолекулярным слоем дискотических ЖК на основе трифенилена, в значительной степени определяется не только толщиной монослоя модификатора, но и его химической природой и упорядоченностью слоя на поверхности подложки. Поведение адсорбированных молекул в поле модифицированного адсорбента зависит от химической природы периферийных радикалов молекулы дискотического ЖК, их способности, корреляции и возможности взаимопроникновения боковых радикалов соседних молекул.

Методом газо-адсорбционной хроматографии изучена адсорбция малополярных органических соединений различных классов, в том числе ксилола на ГТС марки ЕСІ МТ N990 и ГТС той же марки, модифицированной монослоем холестерического жидкого кристалла холестерил-4-*n*-пентилоксибензолом. Экспериментально определены константы Генри адсорбции при различных температурах, рассчитаны теплоты адсорбции исследованных соединений. Показано, что на модифицированной ГТС изменяется порядок элюирования адсорбатов за счет сравнительно слабых специфических взаимодействий их молекул с молекулами модификатора. Обсуждается корреляция теплот адсорбции с величиной площади, приходящейся на молекулу адсорбата в его плотном монослое [120].

В работе [121] была изучена адсорбция *n*-алканов и ароматических соединений на немодифицированных и модифицированных холестерическим жидким кристаллом ГТС различных марок. Обсуждались причины варьирования удерживания адсорбатов на колонках с различными образцами ГТС, а также влияния неоднородности поверхности ГТС на термодинамические характеристики адсорбции при модифицировании поверхности монослоем мезогена. В работе было показано, что различие в константах адсорбции для немодифицированных саж обусловлено, в основном, влиянием энтропийного фактора, связанного с изменением подвижности адсорбированных молекул при переходе от плоской к микрошероховатой поверхности. Нанесение монослоя мезогенного модификатора снижает

теплоты адсорбции и приводит к изменению энтропий, зависящему как от природы адсорбатов, так и от строения монослоя модификатора.

Методом газо-адсорбционной хроматографии изучена адсорбция изомеров ксилола на ГТС, модифицированной монослоями нематического и холестерического жидких кристаллов. Исследована селективность полученных адсорбентов к разделению изомеров ксилола в широком интервале температур. Обсуждались строение нанесенных монослоев жидких кристаллов и механизм взаимодействия молекул ксилолов с поверхностью полученных адсорбентов. Было показано, что адсорбционное модифицирование поверхности ГТС повышает селективность адсорбента к разделению изомеров ксилола [122].

В работе [123] были изучены и сопоставлены термодинамические характеристики адсорбции из газовой фазы органических соединений различных классов на адсорбентах Carborack В и Силохром С-120, модифицированных холестерическим ЖК – холестерилловым эфиром *n*-пентилоксибензойной кислоты. На основании полученных данных сделан вывод о том, что сильное снижение адсорбционного потенциала при модифицировании Carborack В обусловлено образованием плотного мономолекулярного слоя ЖК модификатора на его поверхности. Напротив, неравномерное распределение молекул модификатора в неоднородной пористой структуре Силохрома С-120 способствует сохранению остаточных силонольных групп, что обуславливает меньшее снижение адсорбционного потенциала и повышает вклад специфических взаимодействий в теплоту адсорбции полярных соединений. Модифицированный Carborack В можно использовать в качестве адсорбента для газовой хроматографии вследствие его высокой структурной селективности и возможности проведения анализа высококипящих соединений на коротких наполненных колонках.

Газохроматографическим методом в работе [124] были определены термодинамические характеристики адсорбции ряда органических соединений на углеродном адсорбенте Carborack В, модифицированном хиральным нематическим жидким кристаллом. Было показано, что изменение природы поверхности адсорбента при модифицировании приводит к возникновению индукционных, диполь-

дипольных и специфических взаимодействий «адсорбат – адсорбент». Хиральная природа использованного в работе жидкокристаллического модификатора позволила реализовать на практике адсорбционную энантиоселективность модифицированного адсорбента по отношению к полярным оптически активным адсорбентам.

Из работы [125] видно, что с ростом температуры селективность по отношению к *n*- и *m*-ксилолам уменьшается, тогда как селективность по отношению ко второй паре изомеров практически не зависит от температуры в отличие от аналогичного адсорбента на основе ГТС марки ЕСІ МТ N990. При этом *para*-/*meta*-селективность модифицированного адсорбента Carborack В практически такая же, что и в случае ГТС, модифицированной холестерил-*n*-пентилоксибензоатом [122]. Следует отметить, что с увеличением полярности ЖК модификатора при низких температурах *m*-ксилол может адсорбироваться сильнее, а при высоких температурах слабее, чем *n*-ксилол, при этом с ростом температуры *para*-/*meta*-селективность увеличивается, а *ortho*-/*para*-селективность падает, как, например, в случае ГТС, модифицированной 4-октилоксифенил-4'-пентилоксибензоатом [122].

В работе [126] показано, что нанесение на углеродную подложку монослой *тетраakis*(додеканоилоксигидрохинона) (ТДГХ) приводит к возникновению специфических межмолекулярных взаимодействий «полярный адсорбат – адсорбент». На основе данных по адсорбции измерных ксилолов показано, что на поверхности углеродного адсорбента Carborack Y (СрУ) образуется упорядоченный монослой ТДГХ. Модифицированный адсорбент СрУ/ТДГХ селективно адсорбирует изомеры ксилола в ряду *m*- → *n*- → *o*- в соответствии с ростом значений константы Генри адсорбции. Такие закономерности характерны для адсорбентов, модифицированных слабополярными каламитными ЖК. Было сделано предположение, что на поверхности адсорбента-носителя молекулы ТДГХ ориентированы друг относительно друга вытянутыми боковыми заместителями, образуя упорядоченную структуру. При этом в объемной фазе ТДГХ не было обнаружено мезоморфных свойств. Также увеличению степени упорядоченности монослоя на углеродной подложке способствуют межмолекулярные взаимодействия «модификатор – модификатор» вследствие образования водородных связей между молекулами ТДГХ.

Использование жидкокристаллического краун-эфира позволяет наблюдать кроме супрамолекулярных эффектов, связанных с организацией ЖК в монослое на поверхности ГТС, комплексообразование по типу «гость – хозяин» [127]. В исследовании показано, что в большинстве случаев при переходе к модифицированной ГТС наблюдается снижение теплот адсорбции. Исключение составляют нитрометан и спирты с небольшими по размерам молекулами, для которых теплоты адсорбции возрастают (метанол, пропанол, изопропанол) или практически не изменяются (бутанол, изобутанол). Такие особенности адсорбции короткоцепочечных спиртов авторы связывают с образованием комплексов включения по типу «гость – хозяин» вследствие того, что размеры их молекул не превышают диаметр центрального макроциклического фрагмента молекулы краун-эфира, при этом возникновение водородной связи между атомом водорода гидроксильной группы молекулы спирта и атомом кислорода макроцикла в максимальной степени облегчается.

Возможность изучения образования комплексов включения по типу «гость – хозяин» в двумерном адсорбционном слое можно рассматривать также на примере классических макроциклических циклодекстринов (ЦД).

Для молекул ЦД предполагается стереоселективность процесса образования комплексов по типу «гость – хозяин», что обусловлено их строением – молекулы ЦД построены из остатков D-глюкозы. Из-за особого расположения функциональных групп в молекуле ЦД его внутренняя полость является гидрофобной, а внешняя поверхность – гидрофильной. По этой причине внутреннюю полость могут легко занимать углеводородные фрагменты органических соединений, образуя характерные для ЦД соединения включения типа «гость – хозяин», в которых гидрофобная часть молекулы «гостя» притягивается к внутренней поверхности полости за счет дисперсионных взаимодействий. Устойчивость комплексов включения зависит от гидрофобности и стерического соответствия «гостя» и «хозяина». При диаметре молекулы большем, чем полость ЦД, комплекс включения не возникает. ЦД способны образовывать водородные связи с сорбируемыми молекулами, а также участвовать и в полярных взаимодействиях.

Возможность разделения оптически активных изомеров на фазах, содержа-

щих ЦД, заключается в их способности образовывать с оптически изомерами двух диастереомерных пар, отличающихся друг от друга термодинамической стабильностью. Соответственно, тот энантиомер, который образует более прочный диастереомерный комплекс с хиральной макроциклической молекулой ЦД, будет сорбироваться сильнее, за счет чего и будет происходить разделение оптически активных соединений. Этот эффект основан на том, что молекулы ЦД содержат многочисленные хиральные центры – пять в каждой единице глюкозы. Причем, каждый хиральный центр в единице глюкозы имеет различную ориентацию и находится на различных расстояниях от соседних атомов. Кроме того, форма единиц глюкозы не повторяется от единицы к единице, например, молекула  $\beta$ -ЦД имеет тридцать пять различных хиральных местоположений [127]. Подобная искривленная форма молекул объясняет, почему ЦД проявляют энантиоселективность по отношению к более широкому кругу органических соединений по сравнению с линейными олигоглюкозидами, в молекулах которых все единицы глюкозы имеют идентичную форму. Разница между образованными комплексами энантиомеров и макроцикла больше, если хиральный центр находится в кольце и связан с двумя или тремя  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода. Отмечается, что наилучшая ситуация наблюдается, когда хиральный центр оптически активной молекулы заключён в своеобразный «сэндвич» из двух  $\pi$ -систем, одна из которых – ароматическое кольцо, а вторая является либо карбонильной группой, либо другим ароматическим кольцом [128]. Необходимо заметить, что вполне достаточно, если только некоторая часть молекулы «гостя» взаимодействует с макроциклической полостью, так как в этом случае подобное взаимодействие также сопровождается комплексообразованием. Но в таком случае молекула «гостя» может находиться в контакте не только с внутренней поверхностью полости одной макроциклической молекулы, а также со смежными молекулярными полостями, что приводит к взаимодействиям и с ними.

Как правило, для разделения оптически активных соединений на практике используют  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -ЦД, но наиболее подходящим является  $\beta$ -ЦД, так как размер внутренней полости (около  $6,2 \text{ \AA}$ ) является оптимальным для большинства «гос-

тей» [129]. Использование немодифицированных ЦД ограничено в газовой хроматографии низкой эффективностью и селективностью. Кроме того, незамещенные ЦД плохо растворимы и разлагаются вместо плавления [130]. Необходимо заметить, что замещение гидроксильной группы ЦД во втором положении происходит в первую очередь, при этом селективность включения того или иного «гостя» будет определяться размерами и природой заместителей во взаимодействующих молекулах. Напротив, замещение гидроксильной группы в третьем положении приводит к тому, что селективность комплексообразования ЦД и молекулы «гостя», обусловленная соответствием размеров макроциклической полости и включаемой молекулы, практически будет отсутствовать. Замена первичных гидроксильных групп (положение б) не оказывает каких-либо воздействий на хиральную селективность ЦД и служит лишь для их иммобилизации на какой-либо поверхности [131].

Использование монослоев ЦД, нанесенных на твердый носитель, представляет интерес как для рассмотрения термодинамики процесса комплексообразования «гость – хозяин» на границе раздела фаз, так и для получения изомерселективных адсорбентов для разделения оптических и структурных соединений. Образование комплексов «гость – хозяин», в основном, изучается в растворах – как водных [132], так и органических [133]. В подобной ситуации на комплексообразование оказывает влияние растворитель (матрица), и учет этого влияния представляет сложную задачу. Другой возможностью изучить процессы комплексообразования на границе раздела фаз является нанесение плотных или разреженных мономолекулярных слоев макроциклических молекул на поверхность твердого тела, контактирующего с газовой фазой, содержащей молекулы «гостя». В качестве адсорбентов-носителей могут быть использованы углеродные адсорбенты с однородной плоской поверхностью, на которой физическая адсорбция модификатора осуществляется за счет дисперсионных сил, поэтому возникновение дополнительных (к дисперсионному) специфических взаимодействий «адсорбат – модифицированный адсорбент» может быть обусловлено непосредственно взаимодействиями между модификатором и адсорбатом.

В настоящее время большое количество работ посвящено применению ЦД и их производных в качестве стационарных фаз [134], а также в качестве добавок к неподвижным жидким фазам [135, 136] в газо-жидкостной хроматографии. При этом ограниченным числом работ представлено изучение адсорбции паров органических соединений на углеродных адсорбентах, модифицированных монослоями производных ЦД.

Авторами [137] газохроматографическим методом была исследована адсорбция паров органических соединений на углеродном адсорбенте Carborack Y, модифицированном мономолекулярным слоем гептакис(2,3,6-три-О-метил)- $\beta$ -циклодекстрина. Было показано, что нанесение макроциклического модификатора на углеродную подложку существенно усиливает межмолекулярные взаимодействия «адсорбат – адсорбент» и приводит к локализации адсорбции вследствие включения молекул адсорбатов независимо от их полярности в макроциклические полости молекул модификатора, вследствие чего на термодинамические характеристики адсорбции существенное влияние оказывают размеры и пространственное строение молекул адсорбатов. В следующих работах те же авторы исследовали влияние размеров и природы заместителей на комплексообразующие свойства  $\beta$ -ЦД.

В [138] было проведено сравнение термодинамических характеристик адсорбции на исходном углеродном адсорбенте CrY и адсорбентах CrY, модифицированных монослоями перметилированного (CrY/Me- $\beta$ -ЦД) и пербензилированного  $\beta$ -ЦД (CrY/Bn- $\beta$ -ЦД). Было рассмотрено влияние строения молекул исследуемых сорбатов и заместителей в циклодекстриновых молекулах на процесс адсорбции. По-видимому, неспособность образовывать комплексы включения с молекулами исследуемых веществ в случае CrY/Bn- $\beta$ -ЦД связана с тем, что бензильный заместитель в молекуле Bn- $\beta$ -ЦД достаточно велик по размерам и перекрывает макроциклические полости ЦД, что препятствует взаимодействию молекул адсорбатов с этими полостями. В случае же Me- $\beta$ -ЦД заместитель имеет небольшие размеры и лишь не на много уменьшает эффективный диаметр полости ЦД, что позволяет молекулам адсорбатов проникать в макроциклическую полость.

В работе [139] были определены термодинамические характеристики адсорбции паров углеводов и полярных соединений различного строения на углеродном адсорбенте, модифицированном мономолекулярным слоем *гентакис*(2,3,6-три-*O*-бензоил)- $\beta$ -циклодекстрина. Было рассмотрено влияние строения и полярности органических соединений на процесс адсорбции на адсорбенте-носителе, модифицированном хиральным макроциклическим модификатором. Авторы показали, что адсорбент  $\text{CrY/Vz-}\beta$ -ЦД отличается от исследованного ранее  $\text{CrY/Me-}\beta$ -ЦД тем, что для него включение молекул адсорбатов происходит в основном для небольших полярных молекул, так как объемные бензоильные заместители молекулы  $\text{Vz-}\beta$ -ЦД препятствуют включению в полость. Похожие результаты были получены при использовании в качестве модификатора *гентакис*(2,3,6-три-*O*-ацетил)- $\beta$ -циклодекстрина [140].

### **Заключение по обзору литературы**

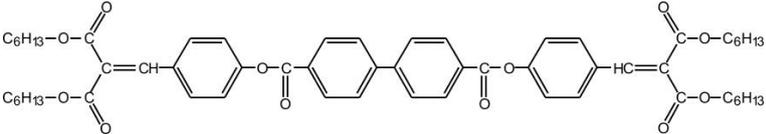
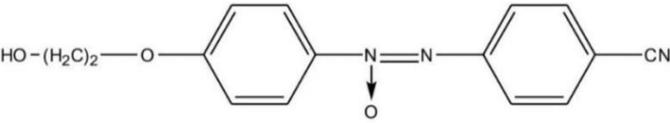
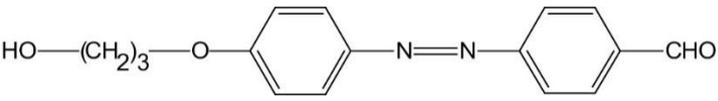
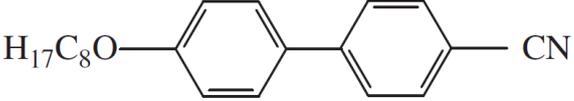
На основании приведенного обзора литературы можно сделать вывод, что в настоящее время проводятся исследования по изучению монослойных покрытий отдельно на основе ЦД и ЖК, но в тоже время отсутствуют публикации, где обсуждается возможность создания и свойства двумерных надмолекулярных систем, в состав которых в качестве компонентов входят и ЖК, и ЦД. Построение подобных бислойных и/или мультислойных структур за счет структурной организации (послойной сборки LbL) позволит включать различные строительные блоки в мультислой различными способами, что дает возможность получать на поверхности твердого носителя слоистые структуры желаемого строения и с определенными заданными свойствами. Подобный подход позволит получить самоорганизованные пленки, которые могут использоваться как катализаторы в хиральном синтезе, в сенсорных технологиях в качестве хемо- и биоанализаторов, в наноразмерных электронных и оптоэлектронных устройствах.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Объекты 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 и их температуры фазовых переходов.

Таблица 1 – Структурные формулы и температуры фазовых переходов ЖК\*

Структурная формула	Наименование ЖК	Температуры фазовых переходов, °C
	БКГФ**	<i>C</i> 81 <i>N</i> 126 <i>I</i>
	ГЭОЦАБ***	<i>C</i> 113 ( <i>C+N</i> ) 135 <i>N</i> 175 <i>I</i>
	ГПОФАБ***	<i>C</i> 98 <i>S<sub>A</sub></i> 135 <i>N</i> 141 <i>I</i>
	8ОЦБ	<i>C</i> 54 <i>S<sub>A</sub></i> 67 <i>N</i> 78 <i>I</i>

\* Обозначения: *C* – кристаллическая фаза, *N* – нематическая мезофаза, *Sm<sub>A</sub>* – смектическая фаза А, *S<sub>A</sub>* – смектическая фаза *S<sub>A</sub>*, (*C+N*) – фаза, состоящая из смешанной нематки и твердых частиц, *I* – изотропная фаза.

\*\* 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.

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

Молекулярные параметры изученных в работе мезогенов: молекулярная масса  $M$ , поляризуемость молекул  $\alpha$ , дипольный момент  $\mu$ , длина молекул в вытянутой конформации  $l$ , максимальный диаметр молекул  $d$ , который определяли по значению объема молекулы, аппроксимируя ее цилиндром, а также величина анизотропии  $l/d$ , характеризующее асимметрию молекул ЖК, представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Молекулярные параметры мезогенов

Жидкий кристалл	$M$ , г/моль	$\alpha$ , $\text{Å}^3$	$\mu$ , D	$l$ , $\text{Å}$	$d$ , $\text{Å}$	$l/d$	$s_1$ , $\text{Å}^2$
БКГФ	959,2	90,110	2,38	42,1	8,0	5,3	485
ГЭОЦАБ	283,3	35,437	8,69	16,9	4,7	3,8	96
ГПОФАБ	284,3	38,442	5,82	18,1	5,2	3,5	90
8ОЦБ	307,4	38,337	6,85	21,8	5,0	4,4	107

Расчет молекулярных параметров проводили в программном пакете Gaussian 09 [141] 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 метод AM1. Способ расчета посадочной площадки молекулы  $s_1$  описан в пункте 2.2.

В качестве немезогенных адсорбатов использовали летучие органические соединения различных классов: *n*-алканы ( $C_6 - C_{12}$ ), арены ( $C_6 - C_8$ ), алканолаы нормального и разветвленного строения ( $C_3 - C_5$ ), предельные и непредельные циклические соединения, в том числе содержащие гетероатомы, а также оптически активные соединения (все перечисленные классы веществ марки не ниже ХЧ). Основные физико-химические свойства адсорбатов представлены в табл. 3. Величины дипольного момента  $\mu$  и поляризуемости  $\alpha$  были рассчитаны аналогично, как и для молекул ЖК с использованием программного пакета Gaussian 09. Молекулярный объем всех исследованных молекул  $V_m$  рассчитывали по методу молекулярных полиэдров Вороного с использованием программы ToposPro [142]. Аналогично был рассчитан объем полости незамещенного  $\beta$ -ЦД ( $244 \text{ Å}^3$ ).

Таблица 3 – Физико-химические характеристики адсорбатов

№	Адсорбат	$M, \text{г/моль}$	$V_m, \text{Å}^3$	$\alpha, \text{Å}^3$	$\mu, D$	$T_b, \text{°C [143]}$
1	<i>n</i> -Гексан	86,2	158	10,321	0,00	69,0
2	<i>n</i> -Гептан	100,2	185	12,022	0,06	98,4
3	<i>n</i> -Октан	114,2	211	13,729	0,00	125,7
4	<i>n</i> -Нонан	128,3	223	15,444	0,06	150,8
5	<i>n</i> -Декан	142,3	286	17,164	0,00	174,1
6	<i>n</i> -Ундекан	156,3	308	18,889	0,06	196,0
7	<i>n</i> -Додекан	170,3	347	20,615	0,00	216,2
8	Циклогексан	84,2	162	9,626	0,00	80,7
9	Циклогексен	82,1	155	9,297	0,26	83,0
10	Бензол	78,1	128	9,842	0,00	80,1
11	Толуол	92,1	155	10,370	0,37	110,6
12	Этилбензол	106,2	179	12,150	0,33	170,5
13	<i>o</i> -Ксилол		182	12,157	0,64	144,4
14	<i>m</i> -Ксилол		181	12,179	0,39	139,1
15	<i>p</i> -Ксилол		184	12,329	0,01	138,4
16	Пропанол-1	60,1	114	6,485	1,84	97,4
17	Пропанол-2		115	5,796	1,93	82,6
18	Бутанол-1	74,1	143	8,309	1,86	117,7
19	2-Метилпропанол-1		136	8,294	1,78	108,0
20	2-Метилпропанол-2		138	8,359	1,88	82,2
21	Пентанол-1	88,2	164	9,100	1,87	138,0
22	3-Метилбутанол-1			9,069	1,89	130,0
23	Гексанол-1	102,2	172	10,807	1,86	157,0
24	Циклогексанол	100,2	167	10,134	1,87	161,1
25	Циклогексанон	98,1	163	9,346	3,39	155,6
26	1,3-Диоксан	88,1	108	7,290	2,60	105,0
27	1,4-Диоксан		132	7,224	0,00	101,5
28	Тетрагидрофуран	72,1	123	6,200	2,30	66,0
29	Пиридин	79,1	132	7,822	2,49	115,3
30	Хлорбензол	112,6	291	10,058	2,53	131,7
31	Тетрахлорметан	153,8	110	7,572	0,00	76,5
32	(+)-Камфен	136,2	233	15,334	0,58	160,0 – 162,0
33	(-)-Камфен					
34	(+)-Лимонен	136,2	238	16,011	0,58	175,5 – 176,5
35	(-)-Лимонен					
36	(+)- $\alpha$ -Пинен	136,2	217	15,396	0,18	156,2
37	(-)- $\alpha$ -Пинен					
38	(+)-Борнеол	154,3	207	15,908	1,71	212,0
39	(-)-Борнеол					
40	(+)-Ментол	156,3	258	16,879	2,10	121,0
41	(-)-Ментол					
42	(+)-Бутандиол-1,3	90,1	149	7,926	2,42	207,5
43	(-)-Бутандиол-1,3					
44	(+)-Бутандиол-2,3		123	7,921	0,01	182,5
45	(-)-Бутандиол-2,3					

Строение молекул оптически активных соединений представлено на рис. 18.

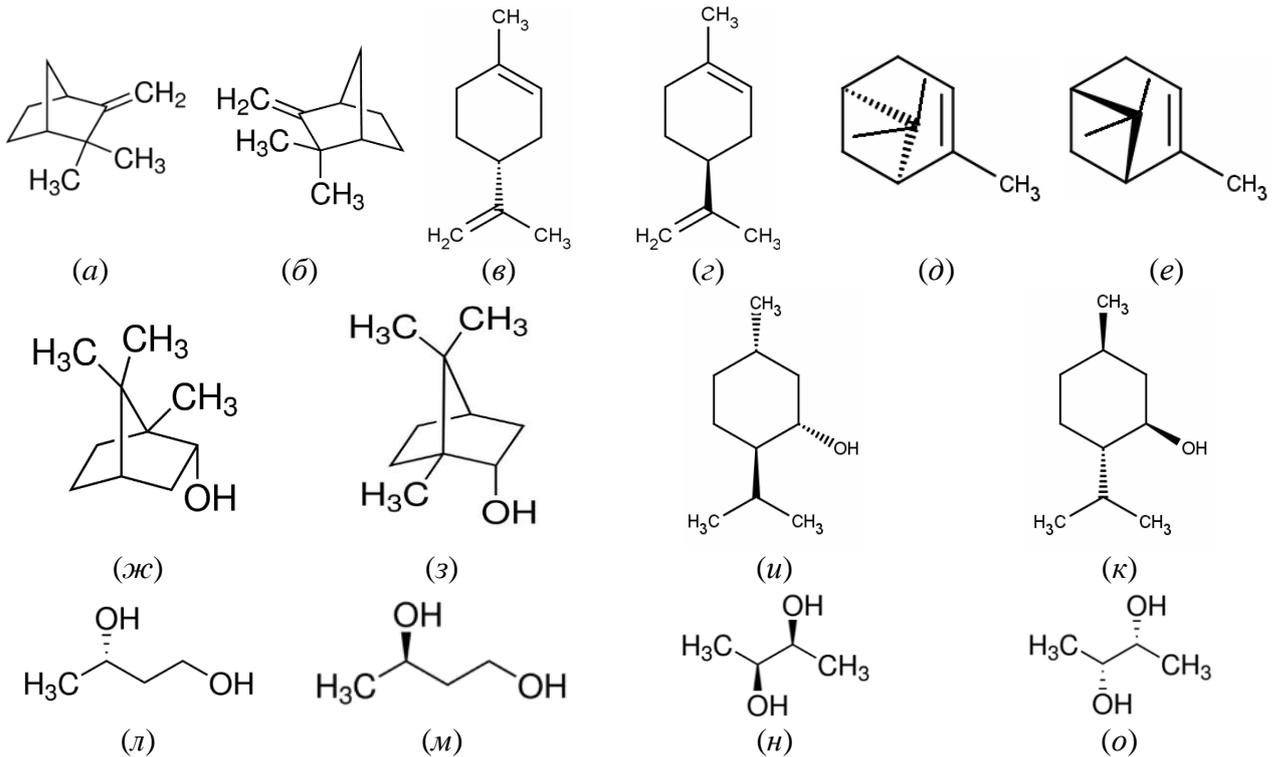


Рисунок 18 – Структура и строение оптически активных соединений: (+)-камфен [(1R,4S)-2,2-диметил-3-метиленбицикло[2.2.1]гептан] (а), (-)-камфен [(1S,4R)-2,2-диметил-3-метиленбицикло[2.2.1]гептан] (б), (+)-лимонен [(4R)-1-метил-4-(пропен-1-ил-2)циклогексен] (в), (-)-лимонен [(4S)-1-метил-4-(пропен-1-ил-2)циклогексен] (г), (+)- $\alpha$ -пинен [(1R,5R)-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептен-2] (д), (-)- $\alpha$ -пинен [(1S,5S)-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептен-2] (е), (+)-борнеол [(1R,2S,4R)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептанол-2] (ж), (-)-борнеол [(1S,2R,4S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептанол-2] (з), (+)-ментол [(1S,2R,5S)-2-изопропил-5-метилциклогексанол-1] (и), (-)-ментол [(1R,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексанол-1] (к), (+)-бутандиол-1,3 [(2S)-бутандиол-1,3] (л), (-)-бутандиол-1,3 [(2R)-бутандиол-1,3] (м), (+)-бутандиол-2,3 [(2S,3S)-бутандиол-2,3] (н), (-)-бутандиол-2,3 [(2R,3R)-бутандиол-2,3] (о).

## 2.2. Приготовление модифицированных адсорбентов и исследование их структуры

Для приготовления адсорбентов, модифицированных мономолекулярными слоями ЖК, использовали данные об удельной поверхности исходного адсорбента-носителя  $\text{SrY}$  и характеристики пространственного строения молекул ЖК ( $s_1$ ).

Брали навеску исходного адсорбента, исходя из параметров колонки ( $d$  – диаметр,  $l$  – длина). Рассчитывали количество ЖК модификатора, необходимого для нанесения в виде плотного монослоя на исходный адсорбент. Для этого молекулу модификатора моделировали с использованием программного комплекса HyperChem 8.0.8 (Hypercube Inc.). Геометрию молекулы оптимизировали полуэмпирическим методом AM1. Рассматривая молекулу модификатора в проекции, обеспечивающей максимальное покрытие плоской поверхности твердой подложки (с учетом ван-дер-ваальсовых радиусов атомов), получали значение эффективной площади поверхности  $s_1$ , занимаемой молекулой модификатора на плоской поверхности адсорбента, аппроксимируя  $s_1$  простыми геометрическими фигурами. Массу навески модификатора рассчитывали по формуле:

$$m_{\text{мод}} = \frac{M \cdot S_{\text{уд}} \cdot m_{\text{ад}}}{N_A \cdot s_1}, \quad (1)$$

где  $m_{\text{мод}}$  – масса модификатора, г;

$M$  – молярная масса модификатора, г/моль;

$S_{\text{уд}}$  – удельная площадь поверхности адсорбента,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;

$m_{\text{ад}}$  – масса адсорбента, г;

$N_A$  – число Авогадро, равное  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ;

$s_1$  – эффективная площадь поверхности,  $\text{м}^2$ .

Необходимое для образования мономолекулярного слоя ЖК на поверхности адсорбента  $\text{SrY}$  количество модификатора растворяли в хлороформе и добавляли полученный раствор к адсорбенту. Полученную смесь выдерживали в закрытом сосуде в течение суток. Далее растворитель испаряли на песчаной бане при периодическом перемешивании путем вращения колбы, следя за тем, чтобы не происходи-

ло вскипание смеси. Заполнение колонки приготовленным модифицированным адсорбентом производили, добиваясь его равномерного распределения по всей длине. Массу модифицированного адсорбента  $\text{CrY/ЖК}$  в колонке определяли по разности масс заполненной и пустой колонки.

Для формирования бислоя «ЖК –  $\beta$ -ЦД» на плоской поверхности адсорбента-носителя  $\text{CrY}$  использовали известный метод послойного нанесения модификаторов Layer-by-Layer (LbL), заключающийся в том, что второй слой наносят из растворителя, в котором не растворяется вещество первого слоя. Для этого  $\beta$ -ЦД наносили на модифицированный монослоем ЖК адсорбент из водно-аммиачного раствора. Массу модификатора  $\beta$ -ЦД рассчитывали по уравнению (1) с учетом значения  $s_1$  для молекулы  $\beta$ -ЦД равного  $255 \text{ \AA}^2$ . Смесь упаривали в сушильном шкафу для удаления воды, не допуская кипения раствора при  $70 \div 80 \text{ }^\circ\text{C}$  при периодическом перемешивании содержимого колбы в течение нескольких суток.

Полученные модифицированные адсорбенты исследованы методом термogrавиметрического анализа (ТГА) на синхронном термоанализаторе Shimadzu модели DTG-60 в диапазоне температур  $35 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$  (скорость подъема температуры  $5 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ , образец сравнения –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Газохроматографический эксперимент проводился в интервале температур  $65 \div 205 \text{ }^\circ\text{C}$ . Из полученных данных следует, что для адсорбентов с монослоями ЖК ( $\text{CrY/БКГФ}$ ,  $\text{CrY/ГЭОЦАБ}$ ,  $\text{CrY/ГПОФАБ}$ ,  $\text{CrY/8ОЦБ}$ ) потеря массы начинается в среднем с температур  $\sim 190 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

К окончанию эксперимента ( $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) общая потеря массы в среднем составляет  $0,5 \div 0,7 \%$ , что меньше, чем количество нанесенных монослоев ЖК модификаторов ( $0,9 \div 1,9 \%$ ). Это связано с тем, что не все продукты деструкции за время эксперимента удаляются с поверхности адсорбента. Полученные результаты указывают на отсутствие «островков» жидкой фазы на поверхности адсорбента-носителя и свидетельствуют об образовании адсорбционного слоя ЖК (монослоя).

Исследования методом ТГА адсорбентов с бислоями ( $\text{CrY/ГЭОЦАБ/}\beta\text{-ЦД}$ ,  $\text{CrY/ГПОФАБ/}\beta\text{-ЦД}$ ,  $\text{CrY/8ОЦБ/}\beta\text{-ЦД}$ ) показали, что заметное снижение массы начинается с температуры  $\sim 210 \text{ }^\circ\text{C}$ . К окончанию эксперимента потери массы со-

ставили, в среднем,  $1,6 \div 1,8 \%$ , что также меньше массы нанесенных бислойных модификаторов ( $3,4 \div 4,7 \%$ ).

Геометрические характеристики 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).

На рис. 19 приведены изотермы адсорбции/десорбции азота для исходного адсорбента СрУ (партия №1).

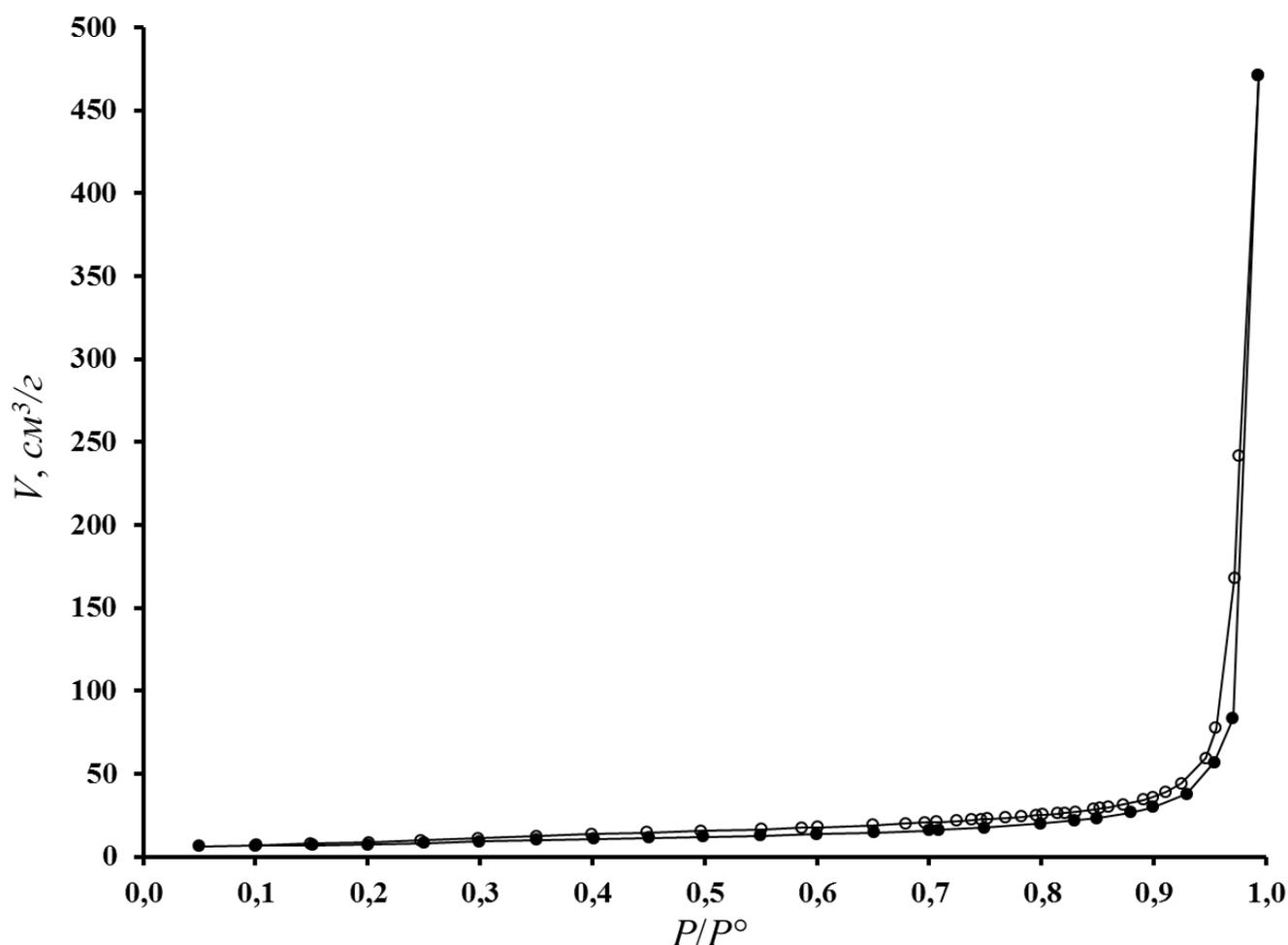


Рисунок 19 – Изотермы адсорбции/десорбции азота для адсорбента СрУ (партия №1):  
● – адсорбционная ветвь, ○ – десорбционная ветвь

Удельная площадь поверхности для СрУ, найденная по модели БЭТ, составила  $S_{y\partial} = 27,2 \text{ м}^2/\text{г}$ , а средний диаметр пор, определенный по методу ВЖН,

$\bar{d}_p = 76,8$  нм. Несмотря на то, что исходные частицы  $\text{SrY}$  являются непористыми, их гранулирование при получении адсорбента сопровождается образованием пор, представляющих собой межгранульное пространство.

На рис. 20 представлены изотермы адсорбции/десорбции азота для адсорбента  $\text{SrY}$ , модифицированного монослоем 8ОЦБ.

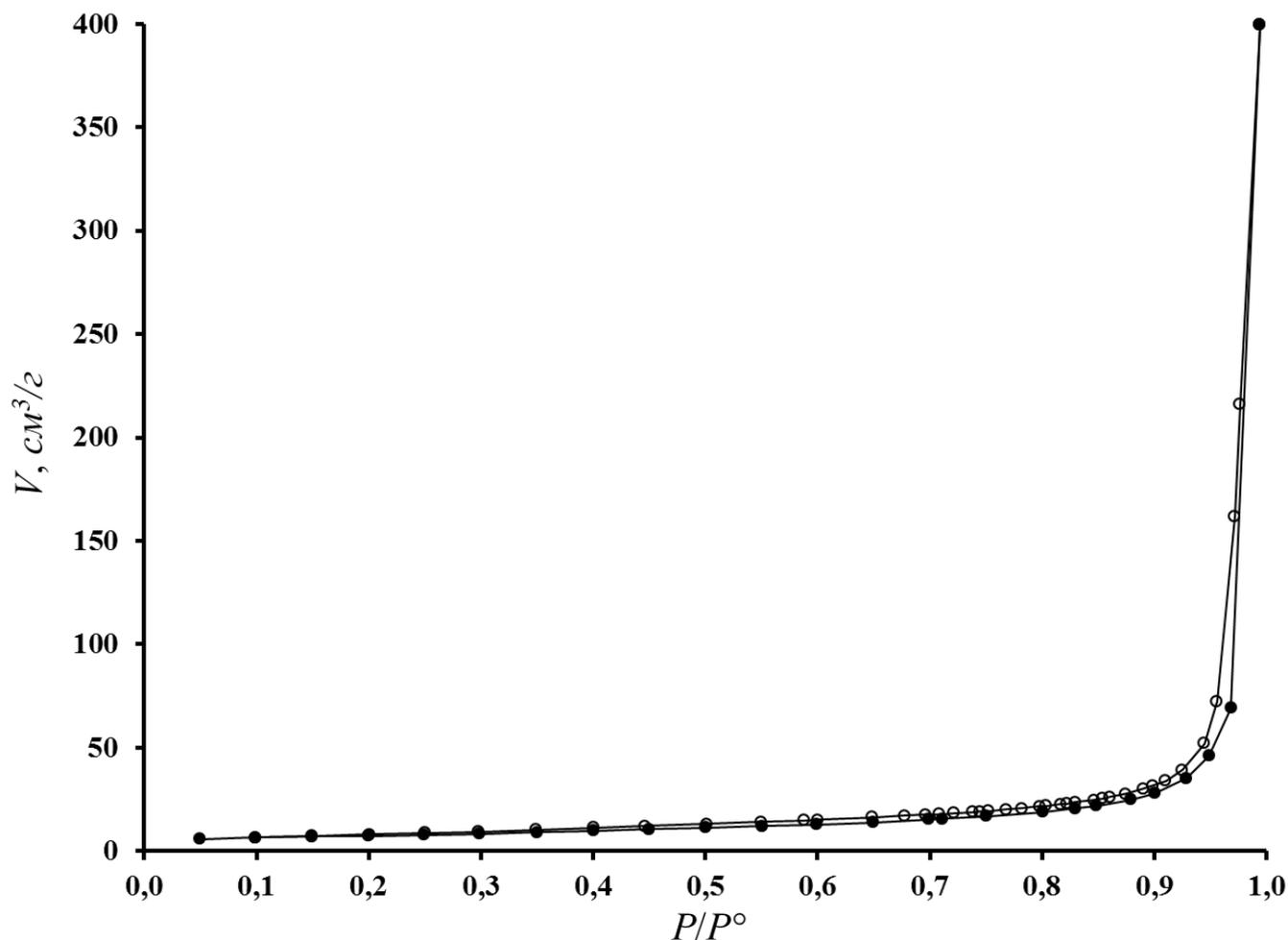


Рисунок 20 – Изотермы адсорбции/десорбции азота и распределение пор по размерам для адсорбента  $\text{SrY}/8\text{ОЦБ}$ : ● – адсорбционная ветвь, ○ – десорбционная ветвь ○

Нанесение монослоя 8ОЦБ привело к слабому уменьшению удельной площади поверхности от  $S_{y\delta} = 27,2$   $\text{m}^2/\text{g}$  для исходного  $\text{SrY}$  до  $S_{y\delta} = 25,9$   $\text{m}^2/\text{g}$  для модифицированного адсорбента  $\text{SrY}/8\text{ОЦБ}$ . Средний диаметр пор также практически не изменяется, а именно: от  $\bar{d}_p = 76,8$  нм для  $\text{SrY}$  до  $\bar{d}_p = 77,0$  нм для  $\text{SrY}/8\text{ОЦБ}$ . Слабое изменение геометрических характеристик при модифициро-

вании  $\text{SrY}$  монослоем ЖК 8ОЦБ связано, очевидно, с малой толщиной слоя модификатора (расчетное значение толщины монослоя при горизонтальном расположении молекул 8ОЦБ на плоской поверхности составляет менее  $10 \text{ \AA}$ ) и достаточно равномерным его строением без «островков» жидкой фазы. Аналогичные закономерности были найдены и для адсорбентов с другими ЖК модификаторами (табл. 1).

На рис. 21 приведены изотермы адсорбции/десорбции азота и распределение пор по размерам для адсорбента  $\text{SrY}$ , последовательно модифицированного монослоями 8ОЦБ и  $\beta$ -ЦД.

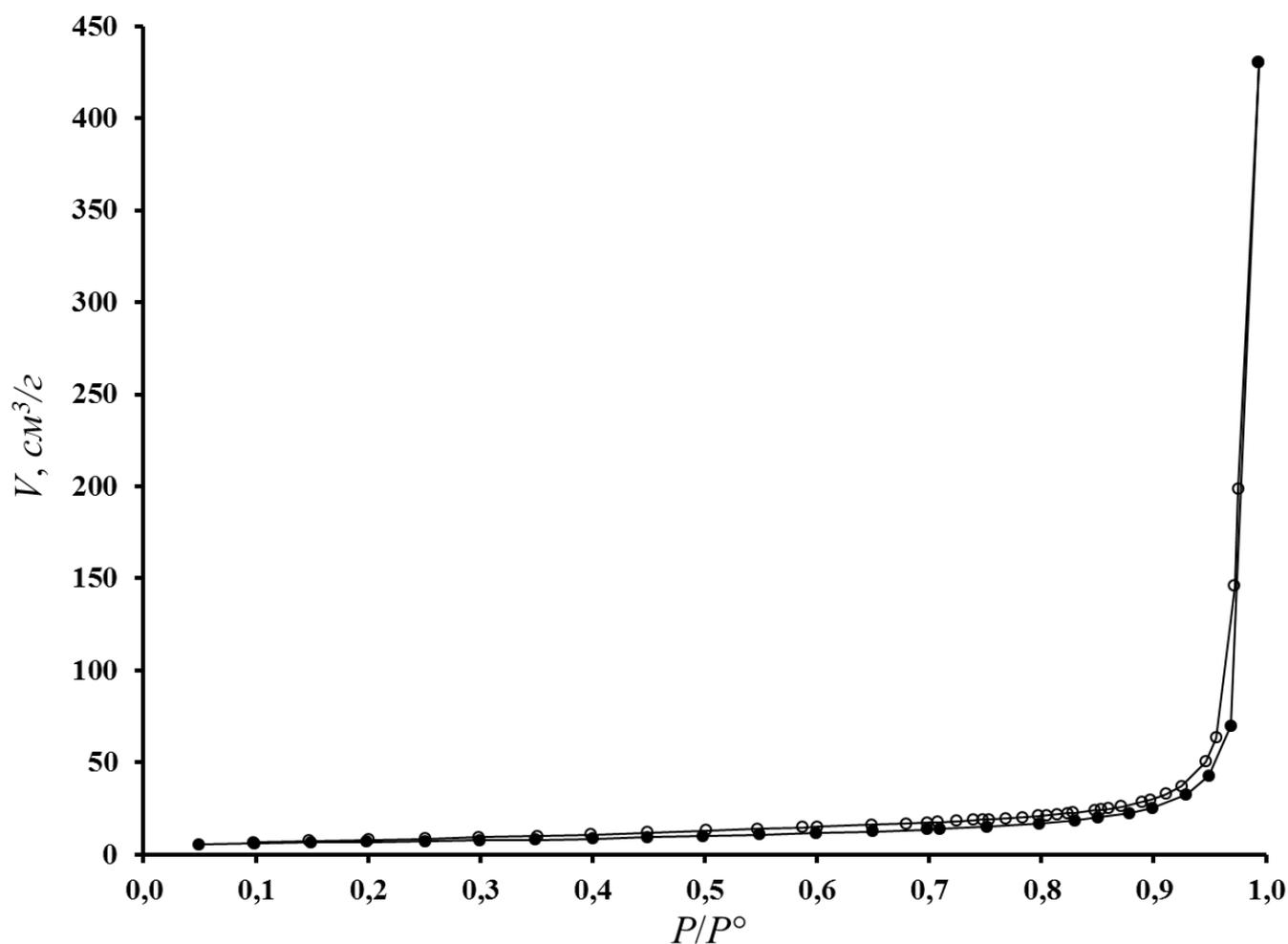


Рисунок 21 – Изотермы адсорбции/десорбции азота для адсорбента  $\text{SrY}/8\text{ОЦБ}/\beta\text{-ЦД}$ :  
 ● – адсорбционная ветвь, ○ – десорбционная ветвь

Величина удельной площади поверхности для адсорбента с бислоем ( $\text{SrY}/8\text{ОЦБ}/\beta\text{-ЦД}$ ) составила  $S_{y\delta} = 23,1 \text{ m}^2/\text{g}$ , что на 15 % меньше, чем в случае ис-

ходного углеродного адсорбента-носителя CrY ( $S_{y\delta} = 27,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ). То есть нанесение бислоя с большей толщиной ( $\sim 13 \div 20 \text{ \AA}$ ) привело к более заметному уменьшению величины  $S_{y\delta}$ . Соответственно средний диаметр пор для адсорбента с бислоем ( $\bar{d}_p = 75,8 \text{ нм}$ ) также меньше, чем для исходного CrY ( $\bar{d}_p = 76,8 \text{ нм}$ ).

Следует отметить, что в ходе проведения диссертационного исследования нами использовались разные партии исходного адсорбента CrY (Supelco Inc.). Приведенные выше данные относились к первой партии с исходным значением  $S_{y\delta} = 27,2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Величина  $S_{y\delta}$  для второй партии составила  $29,1 \text{ м}^2/\text{г}$ , а закономерности изменения этой величины и среднего диаметра пор при нанесении монослоев ГЭОЦАБ, ГПОФАБ и бислоев «ЖК –  $\beta$ -ЦД» на их основе мало отличались от таковых для рассмотренных выше систем, полученных на основе первой партии CrY. В табл. 4 приведены величины  $S_{y\delta}$  для всех исследованных адсорбентов.

Таблица 4 – Значения удельной площади поверхности исследованных адсорбентов

ЖК модификаторы	$S_{y\delta}, \text{ м}^2/\text{г}$		
	CrY (исходный)	CrY/ЖК (монослой)	CrY/ЖК/ $\beta$ -ЦД (бислой)
БКГФ	27,2	25,0	–
8ОЦБ	27,2	25,9	23,1
ГЭОЦАБ	29,1	27,6	27,1
ГПОФАБ	29,1	27,3	27,0

Полученные значения удельной площади поверхности  $S_{y\delta}$  исследованных модифицированных адсорбентов были использованы для расчета констант Генри адсорбции  $K_{1,c}$  (п. 2.3).

Таким образом, проведенные исследования структуры полученных модифицированных углеродных адсорбентов показывают, что удельная площадь поверхности незначительно уменьшается при переходе от исходного адсорбента-носителя к модифицированным бислоями. Это указывает на формирование достаточно равномерных двумерных слоев модификаторов на поверхности адсорбента-носителя без «островков» жидкой фазы выше температуры плавления ЖК. Методом ТГА также доказано образование моно- и бислоев модификаторов на

углеродной поверхности. Полученные экспериментальные данные о температурах снижения массы свидетельствуют о термостабильности модифицированных адсорбентов. При выполнении газохроматографического эксперимента максимальные температуры колонки не превышали указанных выше температурных интервалов потерь массы адсорбентов.

### 2.3. Методика определения термодинамических характеристик адсорбции из газохроматографических данных

Эксперимент проводили на газовом хроматографе «Цвет-100» (ОКБА НПО «Химавтоматика») с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) в изотермическом режиме. Характеристики использованных в работе хроматографических колонок (табл. 5).

Таблица 5 – Характеристики хроматографических колонок

№	Материал и геометрические размеры колонки	Адсорбент	Масса адсорбента в колонке, г	Масса модификатора, г
1	Стекло ( $L = 1 \text{ м}, d = 2 \text{ мм}$ )	СрУ/БКГФ	1,2726	0,0117
2	Стекло ( $L = 1 \text{ м}, d = 2 \text{ мм}$ )	СрУ/ГПОФАБ	1,3067	0,0358
3	Стекло ( $L = 1 \text{ м}, d = 2 \text{ мм}$ )	СрУ/ГПОФАБ/ЦД	1,5620	0,0764
4	Стекло ( $L = 1 \text{ м}, d = 2 \text{ мм}$ )	СрУ/ГЭОЦАБ	1,5023	0,0293
5	Стекло ( $L = 1 \text{ м}, d = 2 \text{ мм}$ )	СрУ/ГЭОЦАБ/ЦД	1,2858	0,0741
6	Стекло ( $L = 1 \text{ м}, d = 2 \text{ мм}$ )	СрУ/8ОЦБ	1,3579	0,0182
7	Стекло ( $L = 1 \text{ м}, d = 2 \text{ мм}$ )	СрУ/8ОЦБ/ЦД	1,2860	0,0437

После заполнения колонок их кондиционировали в токе азота при температуре  $130 \div 150 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов.

В качестве газа-носителя использовали азот газообразный особой чистоты 1 сорта по ГОСТ 9293-74 с объемной долей азота 99,999 %. Температуру колонки изменяли в пределах от 65 до 205  $^\circ\text{C}$ . Температуру испарителя варьировали в пределах от 175 до 230  $^\circ\text{C}$ . Избыточное давление газа-носителя на входе в колонку ( $\Delta p$ ) определяли с помощью манометра деформационного с условной шкалой образцового типа МО, класс точности 0,15 с верхним пределом измерений  $1 \text{ кгс/см}^2$

(ООО «Манометр»). Давление на выходе из колонки, равное атмосферному давлению ( $p_a$ ,  $кПа$ ), определяли с помощью барометра-анероида метеорологического БАММ-1 с диапазоном измерений от 80 до 106,5  $кПа$  и пределами допускаемой погрешности основной шкалы  $\pm 0,2$   $кПа$  и дополнительной  $\pm 0,5$   $кПа$  (ОАО «Сафоновский завод Гидрометприбор»). Температуру окружающей среды ( $T_a$ ) и температуру термостата колонок ( $T_c$ ) измеряли термометрами ртутными стеклянными лабораторными типа ТЛ-4, исполнение 2, 1 класса с погрешностью  $\pm 0,2$   $^{\circ}C$  и пределами измерений, соответствующим измеряемым величинам температур (ОАО «Термоприбор»).

Ввод пробы (при определении термодинамических характеристик адсорбции – насыщенный пар исследуемых соединений) осуществляли микрошприцем Hamilton объемом 1  $мл$  в испаритель хроматографа. Объем газообразной пробы составлял от 0,2 до 0,5  $мл$ .

На основании данных газохроматографического эксперимента в линейной области изотермы адсорбции с учетом определения удельного объема удерживания, предложенного Литлвудом и соавторами [144], величину константы Генри адсорбции  $K_{1,c}$  можно вычислить в условиях равновесной газо-адсорбционной хроматографии по уравнению:

$$K_{1,c} = \lim_{C_G \rightarrow 0} \left( \frac{\Gamma}{C_G} \right) \equiv \frac{V_g^T}{S_{y\partial}} = V_s^T = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_{p_a, T_c} \cdot j_3^2}{W_s \cdot S_{y\partial}} = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_{\bar{p}, T_c}}{W_s \cdot S_{y\partial}}, \quad (2)$$

где  $K_{1,c}$  – константа Генри адсорбции (подстрочные индексы в обозначении константы Генри указывают на начальную область (1) изотермы адсорбции (область Генри) и на то, что концентрация адсорбата в газовой фазе  $C_G$  выражается как молярная в  $мкмоль/см^3$ ),  $см^3/м^2$ ;

$\Gamma$  – гиббсовская адсорбция,  $мкмоль/м^2$ ;

$V_g^T$  – удельный объем удерживания,  $см^3/г$ ;

$S_{y\partial}$  – удельная площадь поверхности адсорбента,  $м^2/г$ ;

$V_s^T$  – удельный объем удерживания на единицу площади поверхности адсорбента,  $см^3/м^2$ ;

$t_R$  – время удерживания адсорбата,  $с$ ;

$t_M$  – время удерживания несорбирующегося вещества (пропан), с;

$F_{p_a, T_c}$  – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки при температуре колонки,  $см^3/с$ ;

$F_{\bar{p}, T_c}$  – объемная скорость газа-носителя, приведенная к температуре колонки и усредненному по длине колонки давлению,  $см^3/с$ ;

$W_s$  – масса адсорбента в колонке, г;

$j_3^2$  – коэффициент Джеймса – Мартина – поправочный коэффициент сжимаемости для идеальной газовой подвижной фазы, вычисляемый по формуле:

$$j_3^2 = \frac{3 (p_i / p_a)^2 - 1}{2 (p_i / p_a)^3 - 1}, \quad (3)$$

где  $p_i = p_a + \Delta p$  – давление на входе в колонку,  $кПа$ .

Экспериментально объемная скорость  $F_{p_a, T_c}$  газа-носителя при  $T_c = T_a$  определялась на выходе из колонки по методу «холодной» градуировки [145]. Согласно этому методу, устанавливая несколько значений  $\Delta p$ , измеряли соответствующие значения объемной скорости газа-носителя с помощью мыльно-пленочного расходомера по следующему уравнению:

$$F_{p_a, T_c} = \frac{V_{бюр}}{\tau}, \quad (4)$$

где  $V_{бюр}$  – объем мерной бюретки, который проходит мыльный пузырь под действием газа-носителя,  $см^3$ ;

$\tau$  – время, за которое мыльный пузырь проходит фиксированный объем бюретки, с.

Рассчитывали величину  $Y$ , которая пропорциональна величине объемной скорости газа-носителя с поправкой на давление  $p_{mes}$  и температуру  $T_{mes}$  при измерении мыльно-пленочным расходомером:

$$Y = F_{p_a, T_c} \cdot \frac{p_{mes}}{T_{mes}} = F_{p_a, T_c} \cdot \frac{p_a - p_w}{T_a}, \quad (5)$$

где  $p_w$  – давление паров воды, которое определяли по коррелиции при температуре  $T_a$  как, например, показано в работе [146], *кПа*.

Затем строили график зависимости величины  $\ln Y$  от  $\ln \Delta p$ . Градуировочные зависимости аппроксимировали функциями вида  $\ln Y = a \cdot \ln \Delta p + b = f(\Delta p)$ .

Используя градуировочную функцию и учитывая, что поток идеального газа является стационарным на любом участке хроматографической системы, величину объемной скорости при усредненном по длине колонки давлении  $F_{\bar{p}, T_c}$  с учетом поправок на термобарические условия и вязкость газа-носителя находили по известной формуле:

$$F_{\bar{p}, T_c} = \exp(f(\Delta p')) \cdot \frac{T'_a}{\bar{p}'} \cdot \frac{\eta'_a}{\eta'_c}, \quad (6)$$

где  $\bar{p}'$  – среднее давление по длине колонки, *кПа*, которое вычисляется по формуле:

$$\bar{p}' = \frac{p'_a}{j_3^2}, \quad (7)$$

Отношение вязкостей газа-носителя при двух температурах вычисляли по уравнению:

$$\frac{\eta'_a}{\eta'_c} = \frac{T'_c + C}{T'_a + C} \cdot \left( \frac{T'_a}{T'_c} \right)^{3/2}, \quad (8)$$

где  $C$  – константа Сатерленда для используемого в эксперименте газа-носителя  $C(N_2) = 114$

В уравнениях (6) – (8) величины со штрихом относятся к моменту газохроматографических измерений.

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 [147, 148]:

$$\ln K_{1,c} = \frac{B}{T} + A = -\frac{\Delta \bar{U}_1^0}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,c}^0}{R} + 1, \quad (9)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ .

Величины  $\Delta\bar{U}_1^0$  и  $\Delta\bar{S}_{1,c}^0$  показывают средние значения (для исследованного температурного интервала) 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  $\Gamma = 1 \text{ мкмоль/м}^2$ , причем  $\Delta\bar{U}_1^0$  представляет собой дифференциальную молярную теплоту адсорбции с обратным знаком ( $\bar{q}_{dif,1} = -\Delta\bar{U}_1^0$ ).

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 [149], а в случае бислоев «ЖК –  $\beta$ -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 –  $\beta$ -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.

$$\alpha_{I/II} = \frac{K_{1,c(I)}}{K_{1,c(II)}}, \quad (10)$$

## 2.4. Статистическая обработка экспериментальных данных

Статистическую обработку полученных термодинамических характеристик адсорбции (теплот адсорбции и изменений энтропии) определяли из уравнений

линейной регрессии вида  $\ln y_i = ax_i + b$  методом наименьших квадратов следующим образом [150]:

1. Рассчитывали дисперсию  $S_y^2$  – величину, характеризующую разброс между экспериментально измеренными значениями  $\ln K_{1,c_i}^{эксн}$  ( $y_i$ ) и рассчитанных по уравнению прямой (9)  $\ln K_{1,c_i}^{расч}$  ( $Y_i$ ) при различных значениях величины  $1000/T_c$  ( $x_i$ ):

$$S_y^2 = \frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{f} = \frac{\sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum x_i \cdot y_i}{n - 2}, \quad (11)$$

где  $f = n - 2$  – число степеней свободы в корреляционном анализе,  $n$  – количество экспериментальных определений величины  $\ln K_{1,c_i}^{эксн}$ .

2. Вычисляли дисперсии коэффициентов  $a$  ( $-\Delta \bar{U}_1^0/R$ )  $S_a^2$  и  $b$  ( $-\Delta \bar{S}_{1,c}^0/R + 1$ )  $S_b^2$ :

$$S_b^2 = \frac{S_y^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{n \sum y_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (12)$$

$$S_a^2 = \frac{S_y^2 \sum x_i^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{S_b^2}{n} \sum x_i^2 \quad (13)$$

3. Вычисляли границы доверительных интервалов коэффициентов по формулам:

$$\Delta b = \pm t(P, f) \cdot \sqrt{S_b^2}, \quad (14)$$

$$\Delta a = \pm t(P, f) \cdot \sqrt{S_a^2}, \quad (15)$$

где  $t(P, f)$  – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности  $P = 0,95$  и числе степеней свободы  $f = n - 2$ .

Значения доверительных интервалов, рассчитанных таким образом, представлены в таблицах с термодинамическими характеристиками адсорбции в виде  $a \pm \Delta a$  ( $b \pm \Delta b$ ) для всех исследованных адсорбатов на всех адсорбентах.

### ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОСЛОЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Отличительной особенностью циклодекстринов (ЦД) является способность к образованию комплексов «гость – хозяин». В литературном обзоре показано, что образование этих комплексов, в основном, изучается в растворах – как водных [132], так и органических [133]. В научной литературе ограниченное число работ посвящено изучению комплексов на межфазной границе «газ – твердое тело» [151-153]. Между тем это имеет важное значение для развития таких технологий на основе ЦД, как гетерогенный катализ и хиральная газо-адсорбционная хроматография. Основной проблемой при этом является достижение благоприятной ориентации для образования комплексов «ЦД – гость» в плотном монослое на межфазной поверхности «твердое тело – газовая фаза». Стоит отметить, что микроскопические методы исследования поверхности не позволяют более детально изучить ориентацию макроциклических молекул ЦД относительно подложки.

Таким образом, в данной главе представлен подход, основанный на моделировании монослоя молекул  $\alpha$ - и  $\beta$ -циклодекстринов на плоской углеродной поверхности с целью оценки его строения и нахождения наиболее энергетически выгодной ориентации макроциклических молекул по отношению к углеродному адсорбенту-носителю. Для применения данного подхода были использованы кристаллохимические данные о комплексах ЦД в твердом состоянии и квантово-химический метод РМЗ.

#### **3.1. Кристаллохимические данные об упаковках циклодекстринов в твердом состоянии**

Анализ литературных и кристаллохимических данных Кембриджской базы данных [154] показывает, что комплексы включения «гостей» с ЦД в твердом состоянии можно разделить на три категории – каналные, клеточные и слоистые. Тип упаковки зависит от ориентации и связей между соседними полостями ЦД в

структуре, а также от геометрических характеристик молекул «гостей». На рис. 22 представлены использованные в работе типы упаковок ЦД: каналный тип «голова к голове» (а), слоистый тип, состоящий из димеров  $\beta$ -ЦД (б), слоистый (в) и клеточный тип (г).

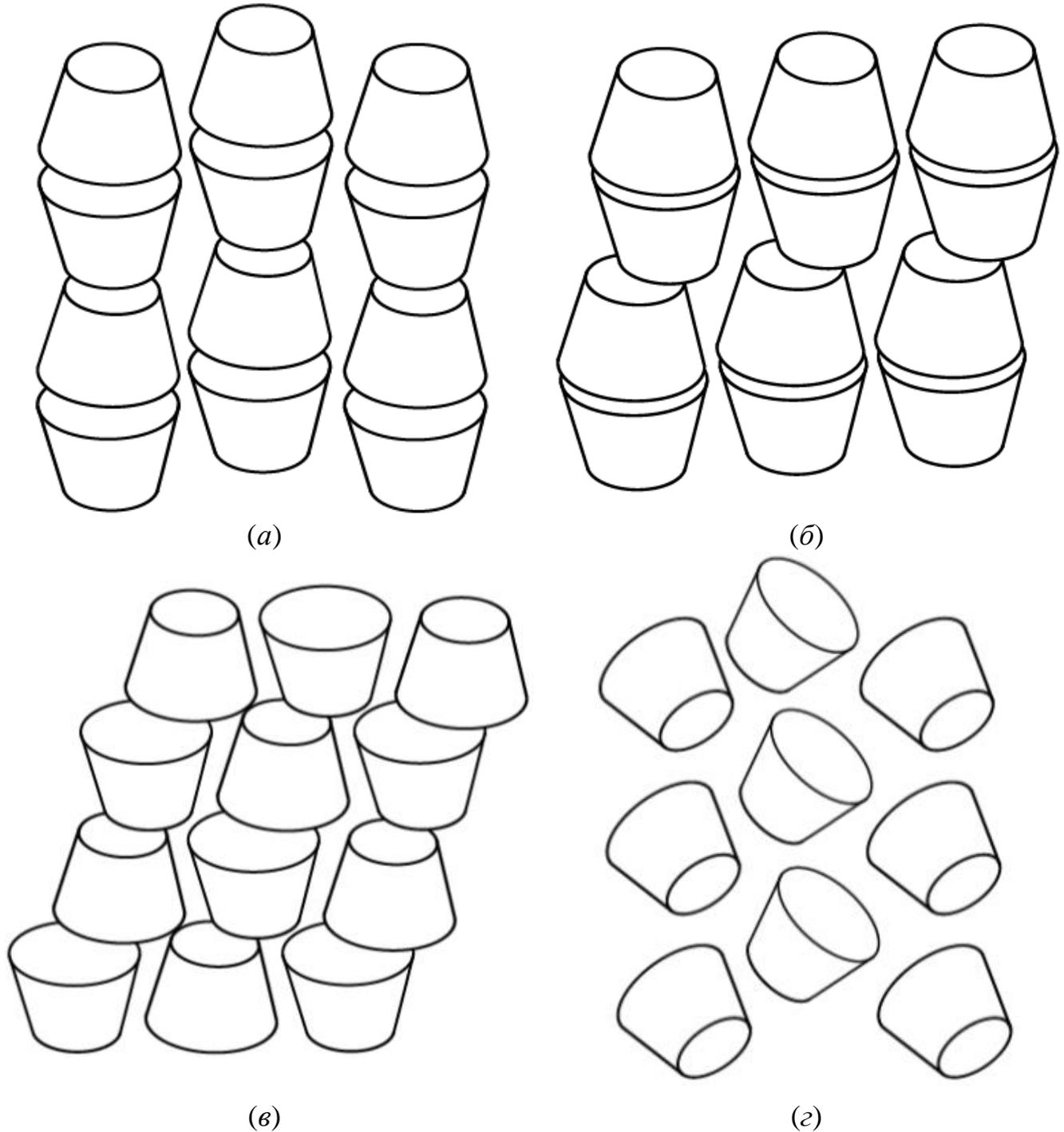


Рисунок 22 – Упаковки комплексов с ЦД в твердом состоянии: (а) – каналный тип «голова к голове»; (б) – слоистый тип, состоящий из димеров  $\beta$ -ЦД; (в) – слоистый тип; (г) – клеточный тип

Канальные структуры (рис. 22а) образуются с молекулами «гостей», имеющих вытянутое строение, длина молекул которых не соответствует размерам полости молекулы ЦД. При этом молекулы ЦД выстраиваются в ряд, образуя одну протяженную гидрофобную полость для образования комплекса с «гостем». В канальном типе упаковки структуры различают по взаимной ориентации первичных и вторичных гидроксильных групп ЦД («голова к хвосту», «голова к голове»). Канальный тип упаковки «голова к хвосту» представлен ограниченным числом структур, поэтому данный способ упаковки в работе не рассматривался. Слоистый тип, состоящий из димеров (рис. 22б), встречается преимущественно для комплексов  $\beta$ -ЦД [155]. Упаковочная структура слоистого типа (рис. 22в) иногда наблюдается, когда молекула гостя настолько велика, что часть молекулы не может быть размещена в полости ЦД. Полости ЦД расположены в плоскости и образуют молекулярный слой, а два соседних слоя смещены относительно друг друга на половину молекулы, что напоминает структуру «кирпичной кладки» [156]. Клеточные структуры (рис. 22г) часто наблюдаются для относительно небольших гостевых молекул, которые могут быть заключены в полость хозяина. Молекулы ЦД в клеточном типе упаковки расположены в форме рисунка «елочки», где оба конца полости хозяина закрыты соседними молекулами ЦД, чтобы создать изолированную «клетку» [157].

В Кембриджской базе данных для представленных на рис. 22 структур были найдены комплексы включения с молекулами  $\alpha$ - и  $\beta$ -цикло-декстринов. В табл. 6 приведены параметры изученных в работе кристаллических структур комплексов включения  $\alpha$ - и  $\beta$ -ЦД.

С помощью программы ToposPro, в которой реализованы геометрические и топологические методы анализа кристаллических структур [142], были выделены конечные фрагменты, где были удалены все молекулы «гостей» и гидратного окружения комплексов.

Таблица 6 – Параметры кристаллических структур комплексов включения  $\alpha$ - и  $\beta$ -циклодекстринов

№	Тип упаковки (рефкод)	Параметры комплексов включения
<b><math>\beta</math>-Циклодекстрин</b>		
1	Канальный тип «голова к голове» (AJUVEG)	Клатратный гидрат « $\beta$ -ЦД – метил-4-гидроксibenзоат» Формула: $C_{50}H_{92,4}O_{45,2}$ Пространственная группа: $C_2$ $a = 18,8632 \text{ \AA}$ , $b = 24,4542 \text{ \AA}$ , $c = 15,5942 \text{ \AA}$
2	Слоистый тип (KUFHOI)	Клатратный тригидрат « $\beta$ -ЦД – октакис(пиридин)» Формула: $C_{82}H_{88}N_8O_{39}$ Пространственная группа: $P 2_1$ $a = 14,7000 \text{ \AA}$ , $b = 14,7420 \text{ \AA}$ , $c = 21,7840 \text{ \AA}$
3	Клеточный тип (DAWMIZ)	Сольватный додекагидрат « $\beta$ -ЦД – пиперазин» Формула: $C_{46}H_{104}N_2O_{47}$ Пространственная группа: $P 2_1 2_1 2_1$ $a = 14,9066 \text{ \AA}$ , $b = 20,4267 \text{ \AA}$ , $c = 21,8526 \text{ \AA}$
4	Слоистый тип, состоящий из димеров $\beta$ -ЦД (AGAZIR)	Клатратный додекагидрат « $\beta$ -ЦД – N-ацетил-L-фенилаланин» Формула: $C_{53}H_{107}N_1O_{50}$ Пространственная группа: $P 1$ $a = 18,0600 \text{ \AA}$ , $b = 15,4400 \text{ \AA}$ , $c = 15,5300 \text{ \AA}$
<b><math>\alpha</math>-Циклодекстрин</b>		
5	Канальный тип «голова к голове» (CIGLAG)	Сольватный дигидрат « $\alpha$ -ЦД – диметилсульфоксид – метанол» Формула: $C_{40}H_{78}O_{35}S_1$ Пространственная группа: $P 2_1$ $a = 9,5050 \text{ \AA}$ , $b = 14,1500 \text{ \AA}$ , $c = 19,7380 \text{ \AA}$
6	Слоистый тип (ACDMSM)	Клатратный октагидрат «бис- $\alpha$ -ЦД – диэтилфумарат» Формула: $C_{80}H_{148}O_{72}$ Пространственная группа: $P 1$ $a = 13,8490 \text{ \AA}$ , $b = 13,8700 \text{ \AA}$ , $c = 15,6040 \text{ \AA}$

Для примера на рис. 23-25 представлены изображения фрагментов комплексов  $\beta$ -ЦД с указанием уникального шестизначного буквенного рефкода (reference code) из Кембриджской базы данных, индексов Миллера соответствующей плоскости и цветового выделения монослоев  $\beta$ -ЦД.

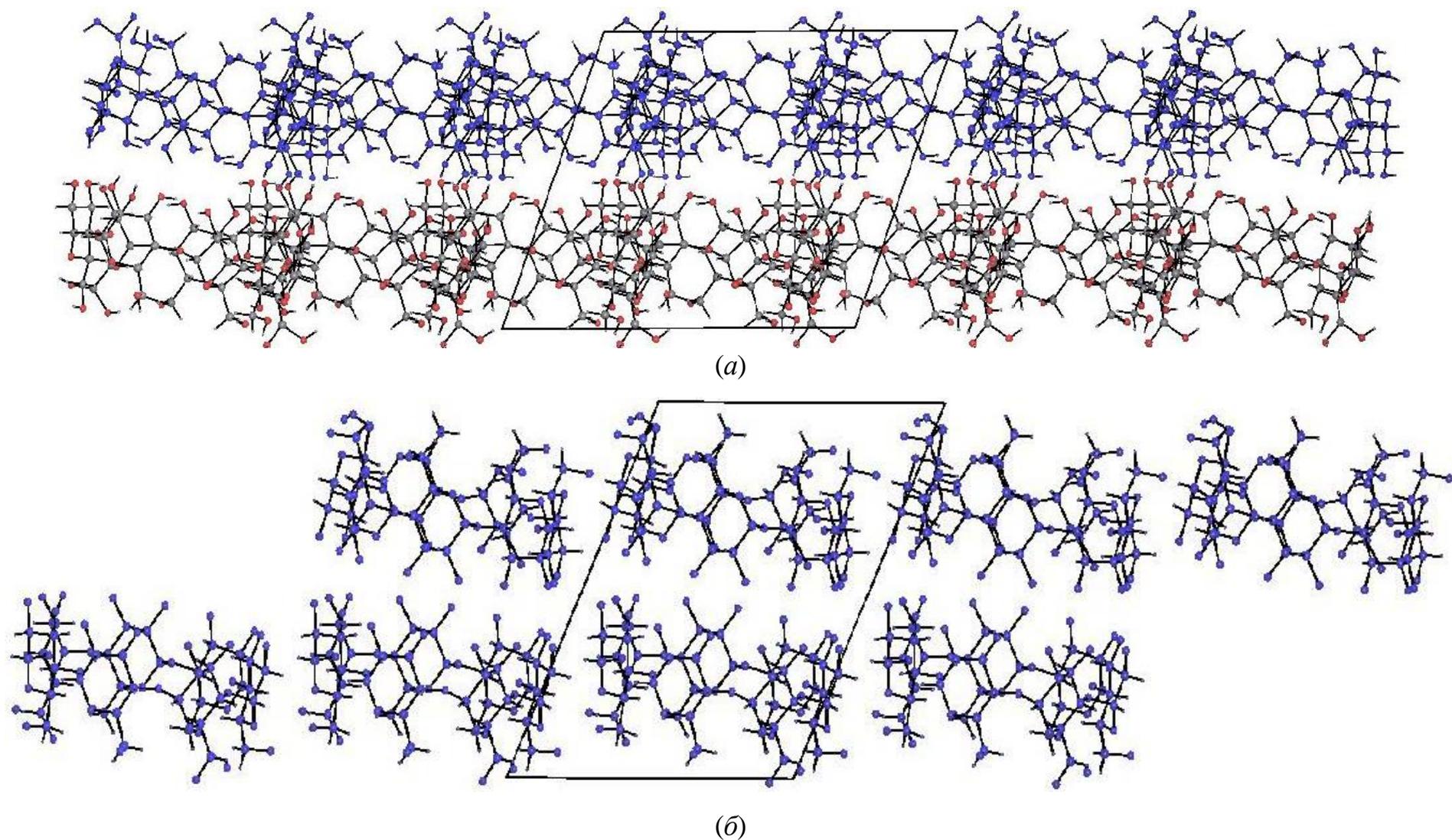


Рисунок 23 – Изображения фрагментов упаковок комплексов с  $\beta$ -ЦД: (а) – каналный тип «голова к голове» (AJUVEG) в плоскости (010), (б) – слоистый тип, состоящий из димеров  $\beta$ -ЦД (AGAZIR) в плоскости (010)

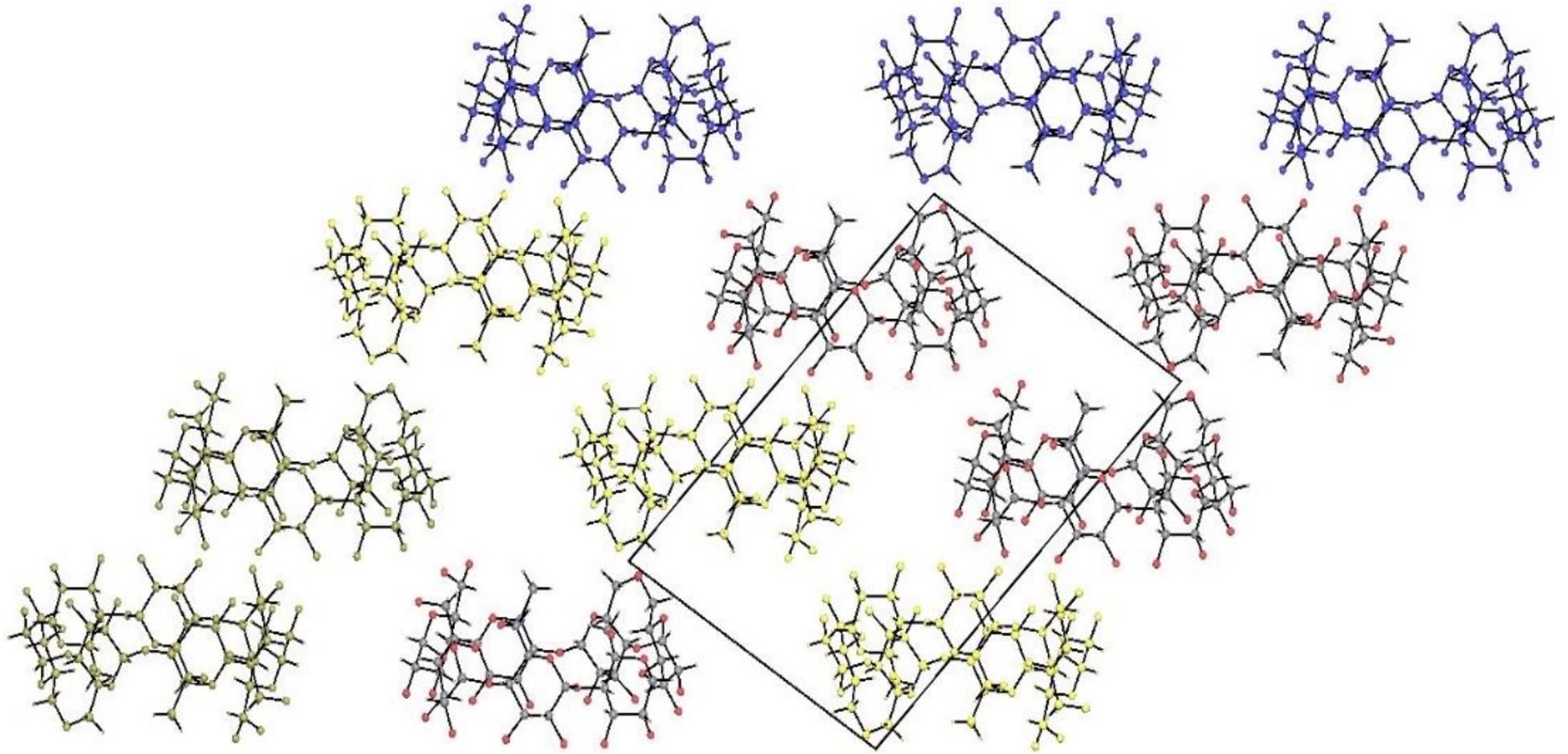


Рисунок 24 – Изображения фрагмента упаковки комплекса с  $\beta$ -ЦД слоистого типа (KUFHOI) в плоскости (010)

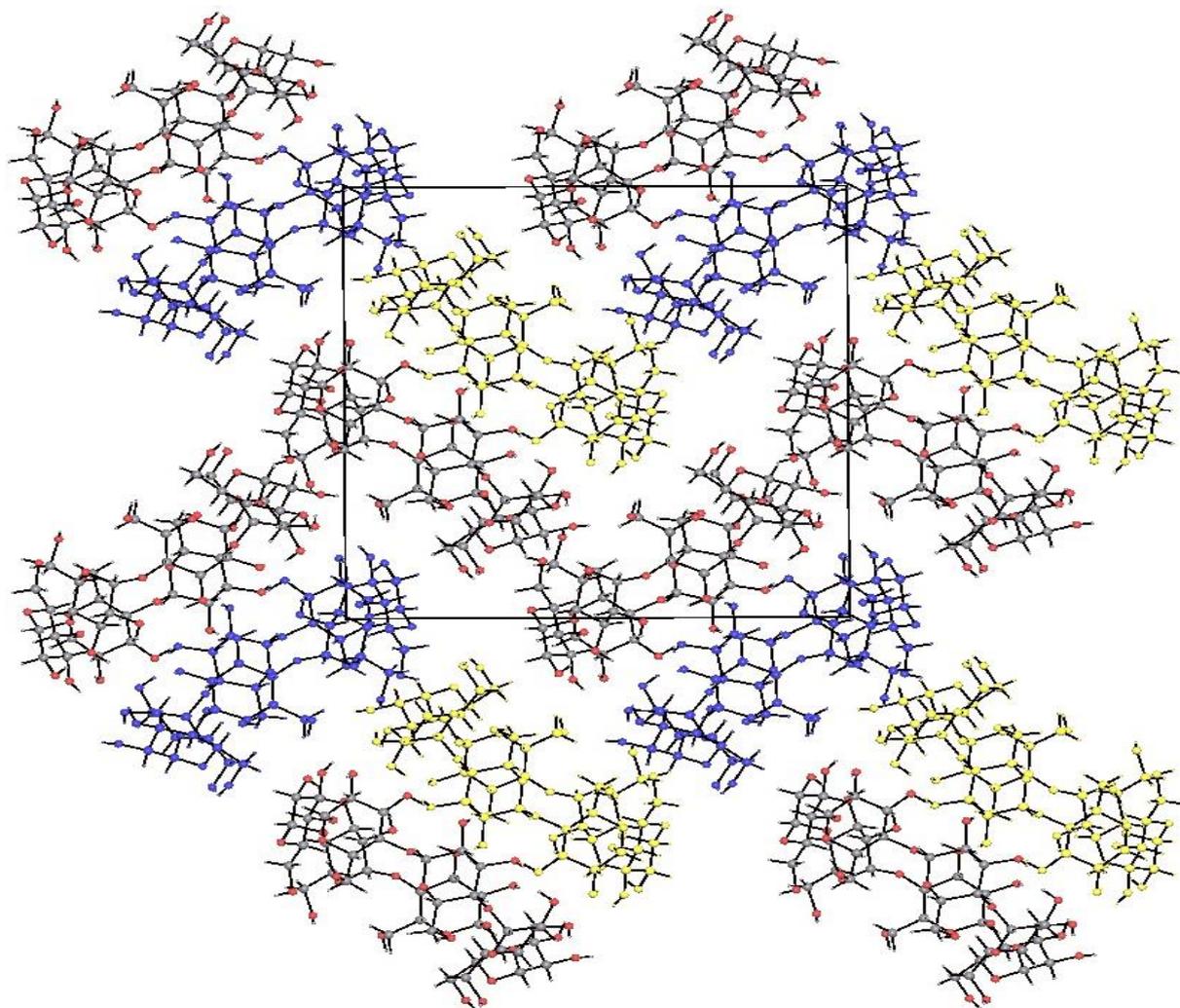


Рисунок 25 – Изображения фрагментов упаковки комплекса с  $\beta$ -ЦД клеточного типа (DAWMIZ) в плоскости (100)

В канальном фрагменте (рис. 23а) выделен слой, перпендикулярный распределению каналов в упаковке. В слоистом типе, состоящем из димеров  $\beta$ -ЦД, выделен слой, находящийся в плоскости (010) (рис. 23б). В слоистом способе упаковки для  $\beta$ -ЦД возможно выделить 3 вида слоев. На рис. 24 данные слои выделены синим, желтым и зеленым цветом. Для клеточной структуры невозможно выделить плотный слой в одной плоскости. Поэтому был построен гипотетический слой, полученный совмещением двух выделенных блоков (синий и желтый) вдоль направления [100] в одну плоскость (100) и сближением данных блоков в плотный монослой (рис. 25).

Таким образом, на основе литературных данные в Кембриджской базе данных найдены наиболее распространенные типы упаковок комплексов

включения  $\alpha$ - и  $\beta$ -циклодекстрина. Из каждого типа упаковок комплексов были выделены один или несколько монослоев ЦД для поиска наиболее энергетически выгодной ориентации относительно плоской углеродной поверхности.

### 3.2. Моделирование монослоев циклодекстринов на углеродной поверхности

Для оценки супрамолекулярной архитектуры плотного монослоя ЦД на твердой углеродной поверхности использовали квантово-химический метод PM3 [158, 159] и программное обеспечение Gaussian 09 [141]. Полуэмпирический метод PM3 выбран как наиболее оптимальный для расчета энергии адсорбции «ЦД – углеродный носитель» в такой сложной системе, состоящей из большого числа атомов. Метод PM3 имеет оптимальное соотношение «время расчета – точность расчета», а также параметризован по экспериментальным значениям характеристик реальных веществ. В работах [160, 161] приведены примеры использования квантово-химических методов для адсорбционных систем. Применение метода PM3 для адсорбционных систем с углеродными материалами приведено в работах [162-164].

В качестве модели углеродной поверхности использовался плоский графитоподобный монослой (аналог графена) из 1106 атомов углерода. Граничные связи были насыщены 94 атомами водорода. Для уменьшения времени моделирования выделенные слои из упаковок ЦД сокращали до 4 или 6 молекул в зависимости от вида слоя. 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». Фиксированное расстояние от ближайшего атома в молекулах ЦД к углеродной плоскости составляло около 2 Å. При оптимизации в каждой молекуле ЦД были заморожены гликозидные и мостиковые атомы кислорода, соединяющие остатки D-глюкозы, а также все атомы углерода в слое-носителе.

Оценку изменения энергии системы при адсорбции одной молекулы ЦД на графене  $\Delta E_{ads}$  при различных типах самоорганизации монослоя осуществляли по следующей формуле [165, 166]:

$$\Delta E_{ads} = \frac{(E - (E_{CD} + E_{gr}))}{n}, \quad (16)$$

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).

Очевидно, что энергетически более выгодными являются такие системы «графен – ЦД», для которых адсорбция сопровождается большим понижением энергии. Расчеты показали, что величина  $\Delta E_{ads}$  при использовании всех типов упаковок и ориентаций в случае  $\beta$ -ЦД изменяется от 31,7 до -0,1 кДж/моль. В табл. 7 приведены значения энергий адсорбции всех рассмотренных монослоев с различной ориентацией молекул ЦД на углеродной поверхности.

Таблица 7 – Значения  $\Delta E_{ads}$  для монослоев ЦД

№	Тип упаковки (рефкод)	Ориентация ЦД относительно графена	Число молекул ЦД в слое $n$	$\Delta E_{ads}$ , кДж/моль
<b><math>\beta</math>-Циклодекстрин</b>				
1	Канальный тип «голова к голове» (AJUVEG)	Хвостом	4	23,5
2		Головой	4	6,7
3	Слоистый тип (KUFHOI)	Хвостом	6	31,7
4		Головой	6	28,3
5		Головой	6	16,8
6		Хвостом	6	14,4
7		Боком	6	5,7
8	Клеточный тип (DAWMIZ)	Боком	6	1,5
9	Слоистый тип, состоящий из димеров $\beta$ -ЦД (AGAZIR)	Боком	4	-0,1
<b><math>\alpha</math>-Циклодекстрин</b>				
10	Канальный тип «голова к голове» (CIGLAG)	Головой	4	71,5
11		Хвостом	4	59,4
12	Слоистый тип (ACDMSM)	Боком	4	12,3

Всего для  $\beta$ -ЦД получено 9 различных ориентаций молекул в плотном монослое на углеродной поверхности. Для канального типа (рис. 23a) при ориентации плоского слоя  $\beta$ -ЦД «хвостом» к углеродной поверхности (рис. 26; табл. 7, № 1) наблюдается высокое значение энергии адсорбции (23,5 кДж/моль). При ориентации «головой» к поверхности графена (рис. 26; табл. 7, № 2) значение энергии адсорбции резко уменьшается (6,7 кДж/моль), по-видимому, за счет увеличения площади соприкосновения молекул  $\beta$ -ЦД широким ободом с плоской углеродной поверхностью.

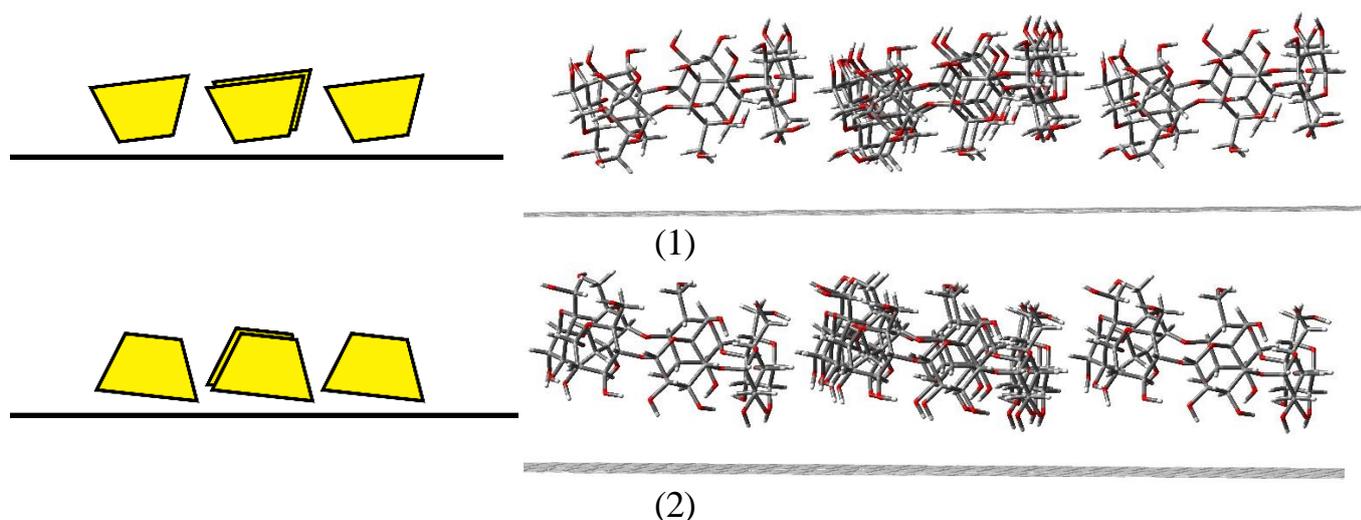


Рисунок 26 – Изображение монослоев  $\beta$ -ЦД на углеродной поверхности канального типа «голова к голове» (AJUVEG) с ориентацией «хвостом» (1) и «головой» (2) к поверхности графена; нумерация монослоев соответствует табл. 7

В случае слоистого типа (рис. 24, желтые молекулы), для слоя, в котором центр молекул  $\beta$ -ЦД, ориентированных первичными гидроксилами к поверхности графена, смещен относительно углеродной плоскости на угол приблизительно  $60^\circ$  (рис. 27; табл. 7, № 3), наблюдается высокое значение энергии адсорбции (31,7 кДж/моль). Для зеркального отражения данной ориентации монослоя  $\beta$ -ЦД относительно углеродной поверхности (рис. 27; табл. 7, № 4) наблюдается схожее значение энергии адсорбции (28,3 кДж/моль). Образование данных слоев (табл. 7, № 3 и № 4) энергетически невыгодно за счет небольшого числа контактов « $\beta$ -ЦД – графен».

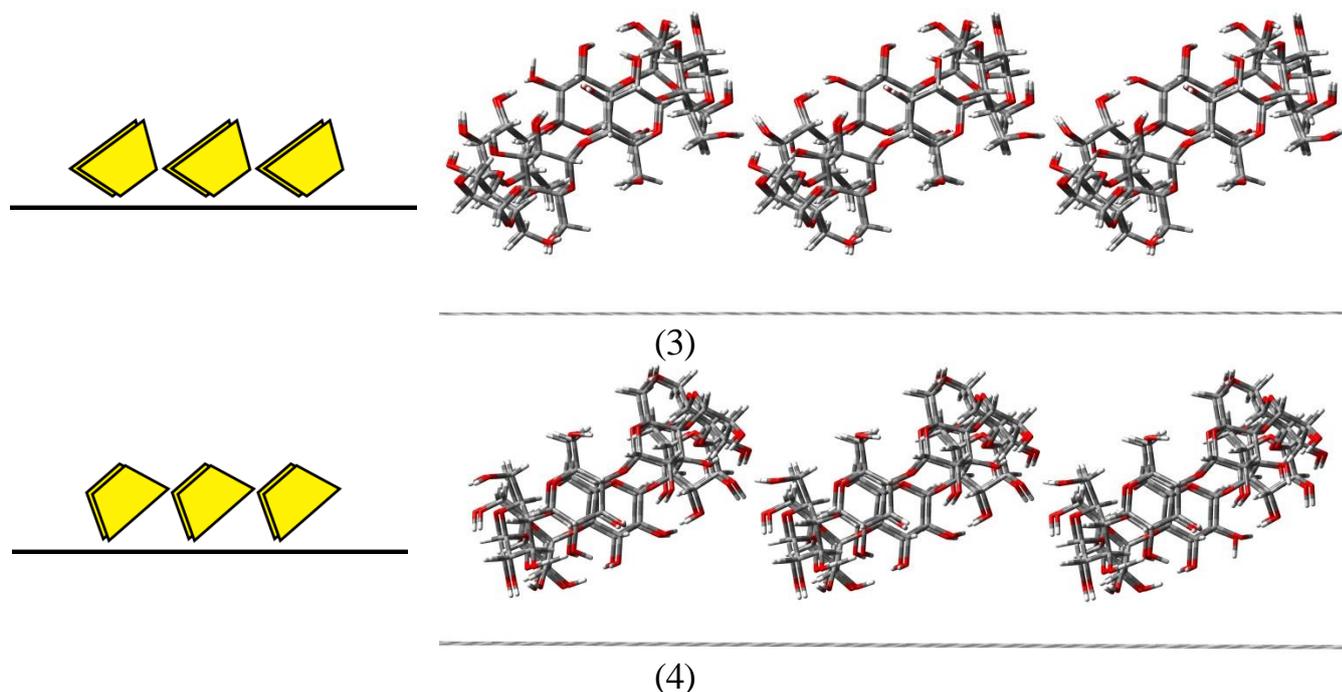
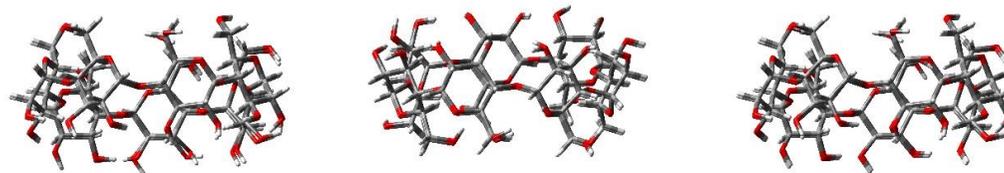
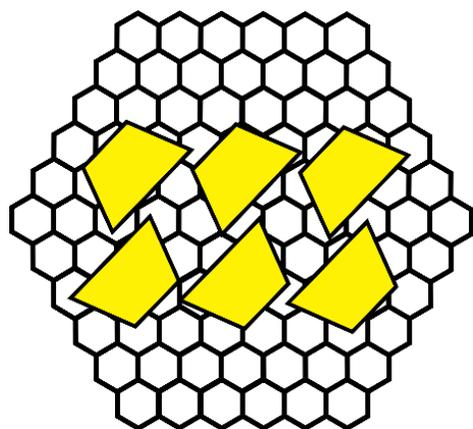
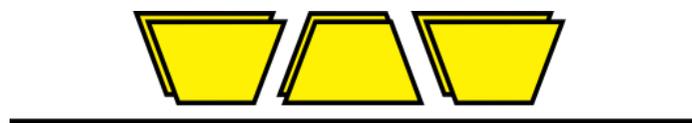
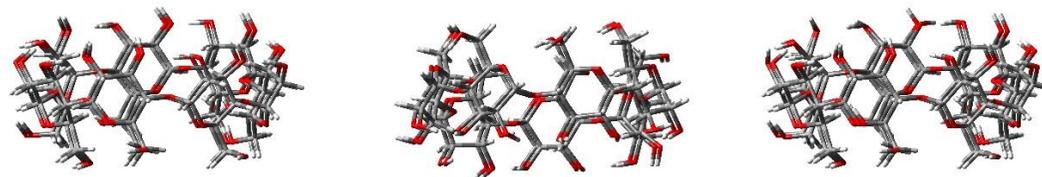


Рисунок 27 – Изображение монослоев  $\beta$ -ЦД на углеродной поверхности слоистого типа (КУФНОІ) с ориентацией «хвостом» (3) и «головой» (4) к поверхности графена; нумерация монослоев соответствует табл. 7

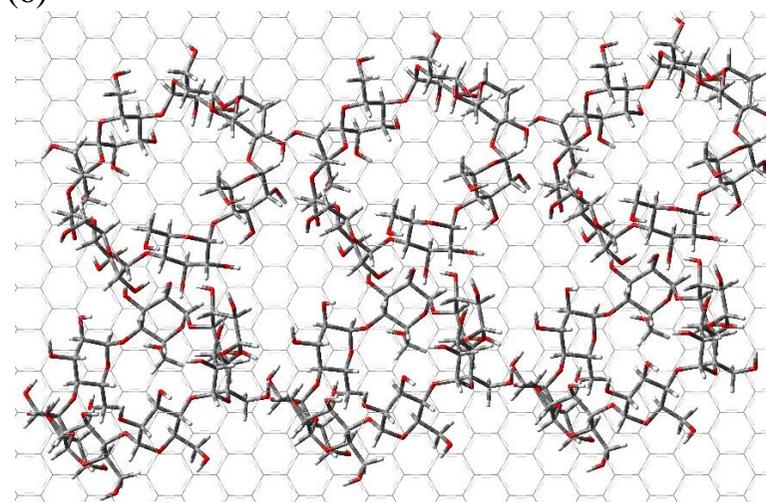
Меньшими значениями величины  $\Delta E_{ads}$  в слоистом типе обладает слой с чередующейся ориентацией молекул  $\beta$ -ЦД (рис. 24, зеленые молекулы). Для данного слоя при ориентации, где четыре молекулы  $\beta$ -ЦД обращены к углеродной поверхности «головой», а две – «хвостом» (рис. 28; табл. 7, № 5) и зеркального отражения относительно углеродной поверхности (рис. 28; табл. 7, № 6), получены практически одинаковые значения энергии адсорбции (16,8 и 14,4 кДж/моль соответственно). Наименьшей энергией адсорбции (5,7 кДж/моль) для слоистого типа обладает система, где слой  $\beta$ -ЦД обращен относительно неполярной стороной – «боком» к неполярной углеродной поверхности (рис. 28; табл. 7, № 7). Закономерность уменьшения энергии адсорбции сохраняется при переходе к клеточному типу (рис. 25), где представлен гипотетический слой, и к слоистому типу, состоящему из димеров  $\beta$ -ЦД (рис. 23б).



(5)



(6)



(7)

Рисунок 28 – Изображение монослоев  $\beta$ -ЦД на углеродной поверхности слоистого типа (KUFHOI) с ориентацией «головой» (5), «хвостом» (6) и «боком» (7) к поверхности графена; нумерация монослоев соответствует табл. 7

Для двух данных структур монослоя (табл. 7, № 8 и № 9) получены наименьшие значения  $\Delta E_{ads}$ , при условии ориентации молекул  $\beta$ -ЦД «бокком» к углеродной поверхности (рис. 29).

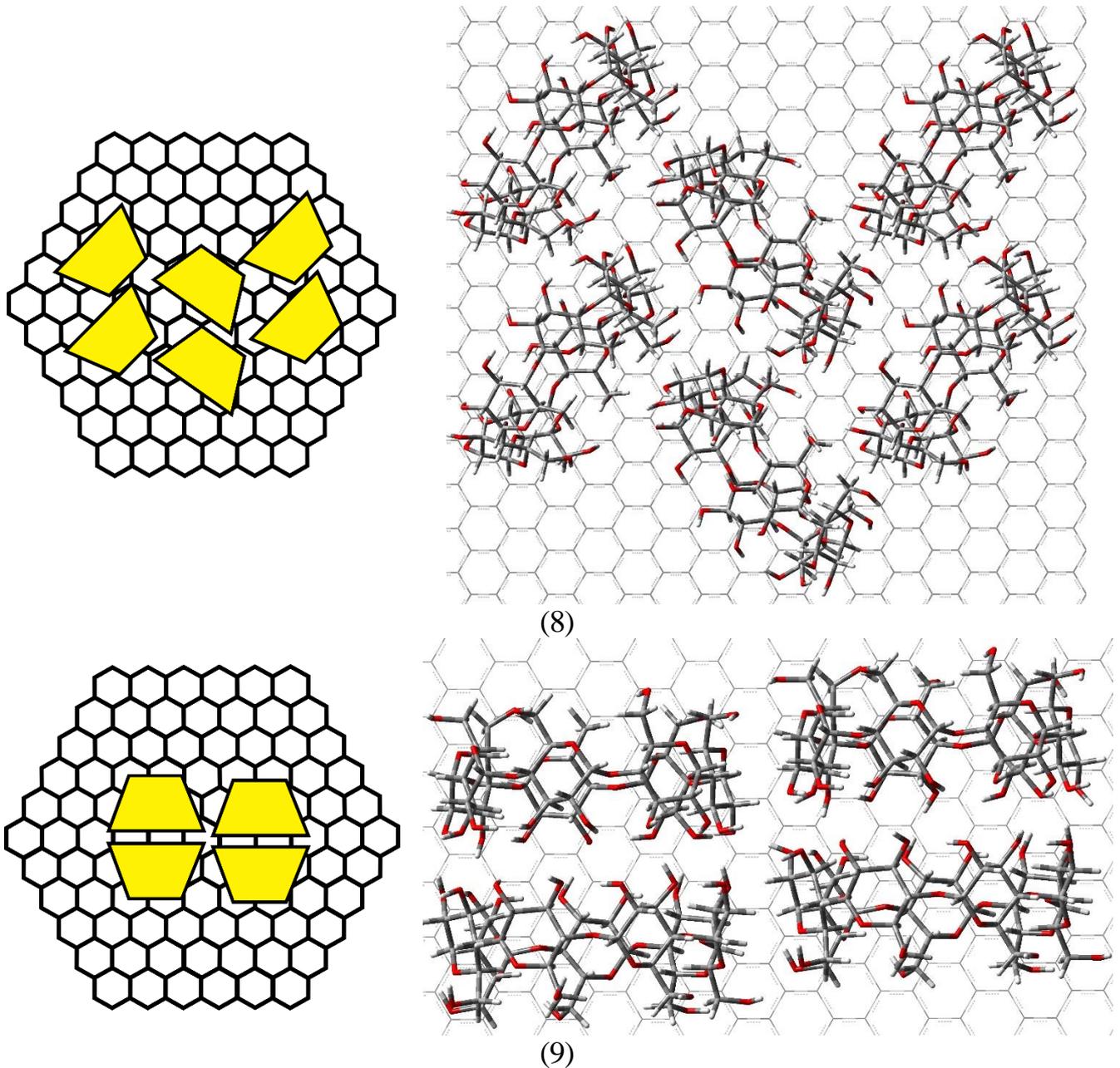


Рисунок 29 – Изображение монослоев  $\beta$ -ЦД на углеродной поверхности клеточного (DAWMIZ) – (8) и слоистого типа, состоящего из димеров (AGAZIR) – (9) с ориентацией «бокком» к поверхности графена; нумерация монослоев соответствует табл. 7

Различие в значениях энергий адсорбции клеточного (1,5 кДж/моль) и слоистого слоя из димеров (-0,1 кДж/моль) невелико, поэтому можно считать, что ре-

альный монослой  $\beta$ -ЦД на углеродной поверхности имеет промежуточную ассоциированную структуру.

Аналогичные расчеты выполнены для структур  $\alpha$ -ЦД (рис. 30): канального типа «голова к голове» (табл. 7, № 10 и № 11) и слоистого типа (табл. 7, № 12). В случае канального типа происходит уменьшение  $\Delta E_{ads}$  при переходе от ориентации «головой» (71,5 кДж/моль) к ориентации «хвостом» (59,4 кДж/моль). Резкое уменьшение  $\Delta E_{ads}$  наблюдается при переходе к слоистому типу, где слой молекул  $\alpha$ -ЦД ориентирован «бокком» к углеродной поверхности (12,3 кДж/моль).

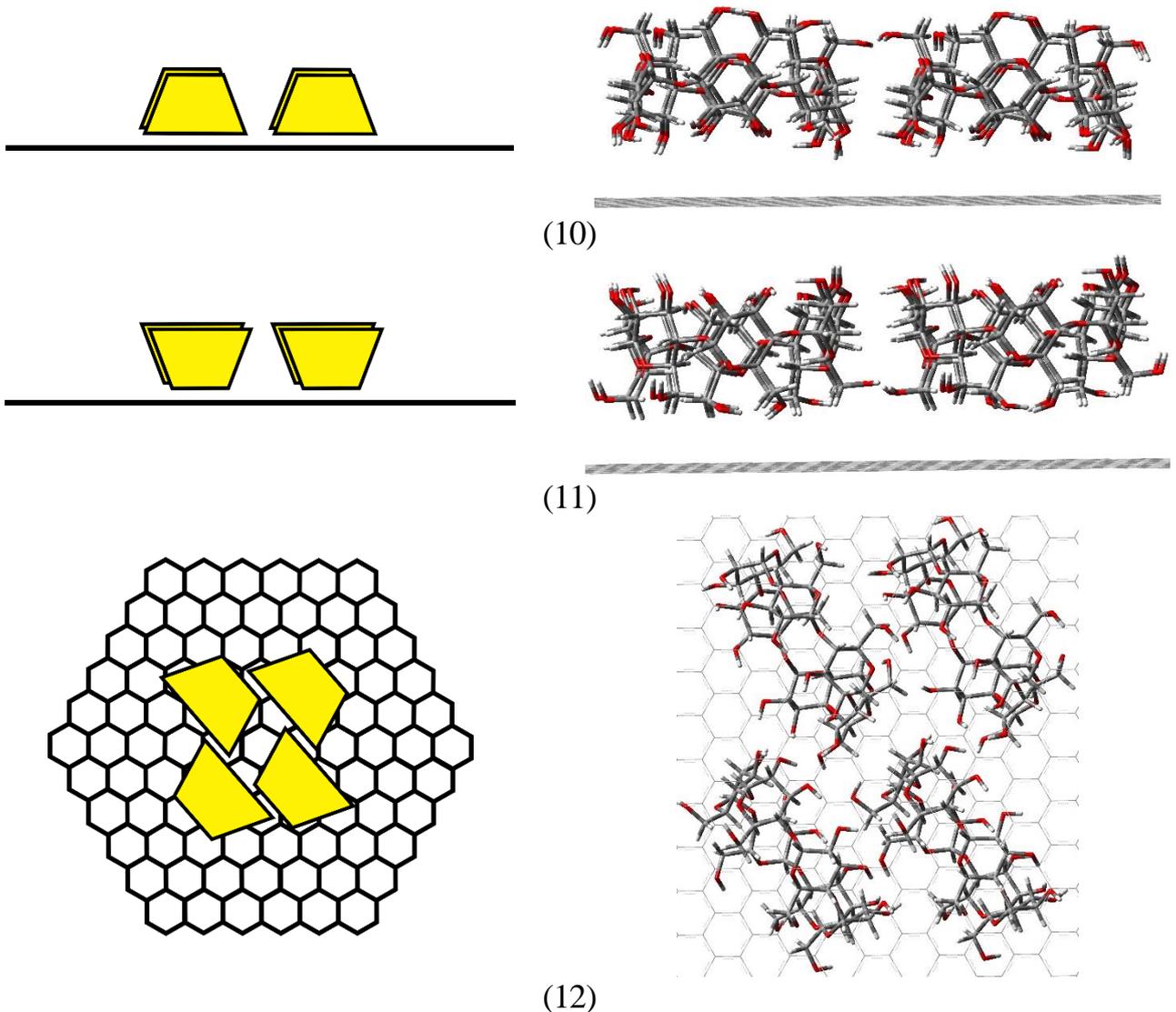


Рисунок 30 – Изображение монослоев  $\alpha$ -ЦД на углеродной поверхности канального типа (SIGLAG) с ориентацией «головой» (10), «хвостом» (11) и слоистого типа (ACDMSM) с ориентацией «бокком» (12) к поверхности графена; нумерация монослоев соответствует табл. 7

Проведенные расчеты согласуются с литературными данными [167], где представлены СТМ-изображения молекул  $\alpha$ -ЦД в монослой «бокком» к поверхности высокоориентированного пиролитического графита (рис. 31а).

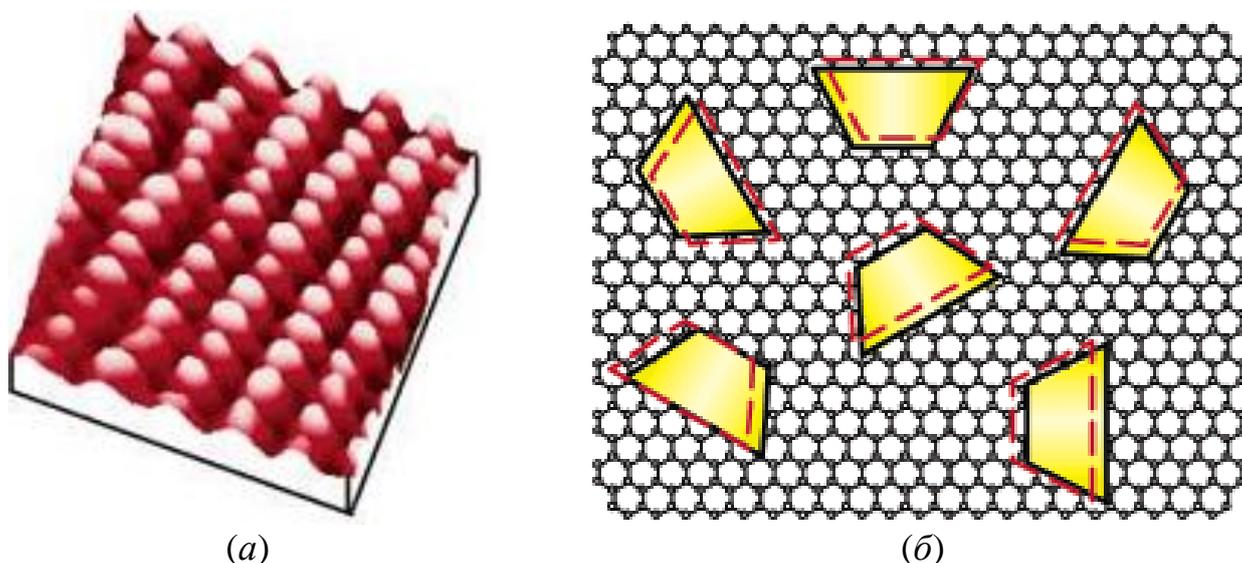


Рисунок 31 – СТМ-изображение  $\alpha$ -ЦД на ВОПГ (а) (условия получения изображения:  $V_s = -30$  мВ,  $I_t = 0,6$  нА,  $15$  нм  $\times$   $15$  нм); предполагаемое расположение молекул  $\alpha$ -ЦД на поверхности ВОПГ (б) [167]

Авторы отмечают, что в случае ВОПГ взаимодействие между  $\alpha$ -ЦД и подложкой является слабым. Таким образом, в случае ВОПГ самоорганизующиеся ЦД слои образуются в результате взаимодействия между адсорбированными молекулами ЦД, когда молекулы достаточно плотно упакованы, чтобы образовать монослой. На рис. 31б схематически показано возможное расположение молекул  $\alpha$ -ЦД на ВОПГ. На подложке из ВОПГ существует много эквивалентных участков для физической адсорбции  $\alpha$ -ЦД, так что молекулы могут свободно перемещаться на соседние участки поверхности ВОПГ.

Ранее в диссертационной работе [149] было проведено изучение адсорбции летучих органических соединений разных классов на углеродном адсорбенте Carborack Y (СрУ), модифицированном плотным монослоем молекул незамещенного  $\beta$ -ЦД, в условиях газо-адсорбционной хроматографии. При анализе экспериментальных значений термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) было обнаружено, что только в случае полярных и/или небольших по размерам молекул тетрахлорметана и алканолов  $C_3$  адсорбция сопровождается их проникновением в мак-

роциклическую полость  $\beta$ -ЦД. Полученные результаты также свидетельствуют о межмолекулярной ассоциации и ориентации молекул  $\beta$ -ЦД в монослое таким образом, что ось цилиндрической полости макроцикла расположена параллельно («боком») к углеродной поверхности адсорбента. При этом полученные в работе [168] результаты газохроматографического эксперимента по изучению энантиоселективных свойств адсорбента  $\text{SrY}$ , модифицированного монослоем  $\beta$ -ЦД, свидетельствуют о том, что полного блокирования макроциклических полостей не происходит. Адсорбент  $\text{SrY}/\beta$ -ЦД проявляет невысокую энантиоселективность по отношению к малополярным энантиомерам камфена ( $\alpha_{+/-} = 1,05$ ;  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ), что позволяет сделать вывод, что ориентация циклодекстринового слоя действительно близка к клеточному типу.

### **Заключение по главе 3**

Таким образом, из набора различным образом ориентированных структур плотных монослоев  $\alpha$ - и  $\beta$ -циклодекстринов выявлено, что наиболее энергетически выгодными являются монослои с ориентацией молекул ЦД «боком» к углеродной поверхности [169]. 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  $\text{SrY}/\beta$ -ЦД как по отношению к неполярным, так и полярным энантиомерам. Поэтому для уменьшения гидрофобного характера твердого адсорбента-носителя с целью изменения ориентации осей молекул  $\beta$ -ЦД относительно этой поверхности и уменьшения степени их ассоциации использовали последовательное модифицирование  $\text{SrY}$  монослоями полярных ЖК и  $\beta$ -ЦД.

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

#### ГЛАВА 4. АДСОРБЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНОСЛОЯМИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

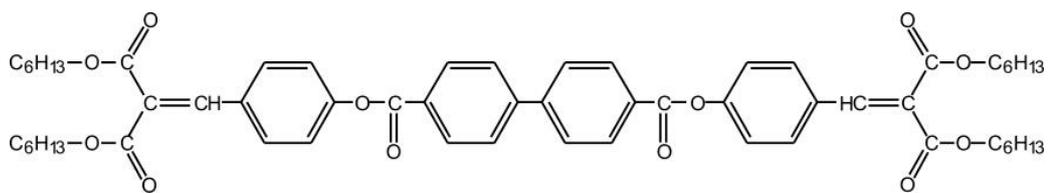
Применению жидких кристаллов (ЖК) в качестве стационарных фаз или их компонентов в газо-жидкостном варианте хроматографии посвящено большое количество работ. Однако в литературе практически отсутствуют статьи, где изучались адсорбционные свойства мезогенов на границе раздела фаз «газ – твердое тело». Одним из вариантов получения саморганизующихся мономолекулярных слоев мезогенов на границе фаз является модифицирование поверхности твердых тел по механизму физической адсорбции. При этом представляется возможным их изучение в условиях газо-адсорбционной хроматографии, что позволяет рассматривать процессы, происходящие в таких сложных системах, в динамическом режиме. Большое значение при таком модифицировании имеет природа твердого носителя, так как характер его поверхности оказывает сильное влияние на структуру и степень упорядоченности образующегося слоя модификатора. Использование в качестве адсорбента-носителя углеродного адсорбента Carborack Y (CpY), который является непористым и инертным с однородной плоской поверхностью, позволяет охарактеризовать вклад межмолекулярных взаимодействий между ЖК модификатором и молекулами адсорбатов.

Четвертая глава посвящена изучению адсорбционных и селективных свойств углеродного адсорбента CpY, 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). По данным термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) паров органических адсорбатов проведена оценка строения адсорбентов CpY/ЖК для дальнейшего применения ЖК в качестве ориентатов при построении бислойных структур с  $\beta$ -циклодекстрином ( $\beta$ -ЦД) на углеродной поверхности.

Использование преадсорбированного монослоя полярных мезогенов может изменить ориентацию  $\beta$ -ЦД и, как следствие, обеспечить большую доступность макроциклической полости для инклюзионных взаимодействий с молекулами адсорбатов.

#### 4.1. Исследование адсорбционного слоя нематического мезогена с разветвленными концевыми фрагментами на поверхности углеродного адсорбента

Особую группу составляют мезогенные соединения с разветвленными концевыми фрагментами. Согласно принятой в литературе терминологии такие жидкие кристаллы (ЖК) называют мезогенами типа «ласточкин хвост» или «двойной ласточкин хвост» [170]. Они образуют класс соединений, допускающих варьирование молекулярной структуры в довольно широких пределах, что приводит к разнообразию возможных мезофаз. Представителем данного класса является нематический ЖК типа «двойной ласточкин хвост» – бис[2,2'-ди-(*n*-гексилкарбонил)этинил]фениловый эфир 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты (БКГФ) (рис. 32). Молекула БКГФ имеет конформационно-подвижные концевые *n*-гексилкарбонильные группы и центральную жесткую часть, образованную бифенильной группой, сопряженной по краям с 4-этинилфениловым эфиром.



$C 81 N 126 I (^{\circ}C)$

Рисунок 32 – Структурная формула и температуры фазовых переходов бис[2,2'-ди-(*n*-гексилкарбонил)этинил]фенилового эфира 4,4'-бифенил-дикарбоновой кислоты (БКГФ)

Изучена адсорбция из газовой фазы 29 органических соединений на адсорбенте SrY/БКГФ и определены ТХА, которые сопоставлены с полученными на SrY. Для примера, на рис. 33 приведены температурные зависимости констант

Генри адсорбции для *n*-гексана, бензола, циклогексана и бутанола-1 на исходном (СрУ) и модифицированном (СрУ/БКГФ) адсорбентах.

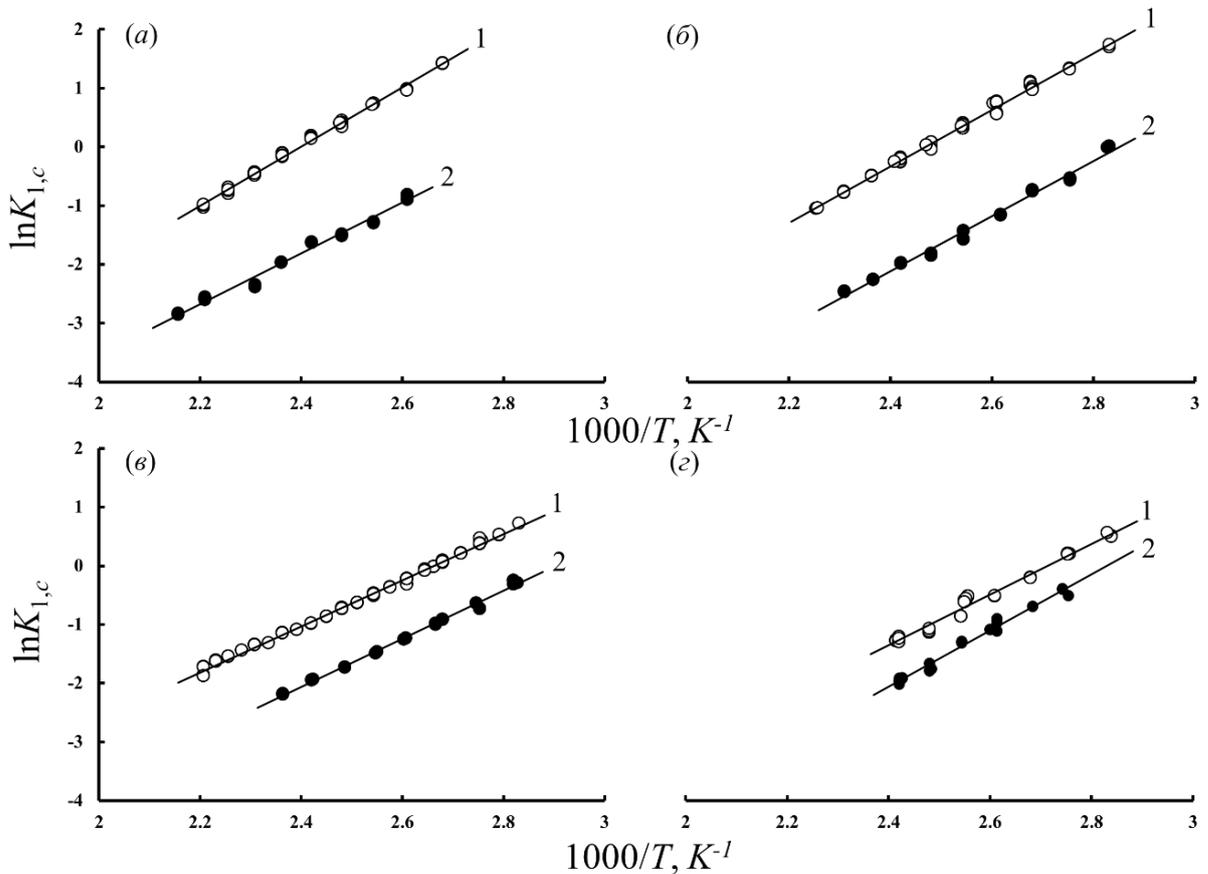


Рисунок 33 – Температурные зависимости констант Генри адсорбции на рассмотренных адсорбентах СрУ (1) и СрУ/БКГФ (2): *n*-гексан (а), бензол (б), циклогексан (в) и бутанол-1 (г)

Для всех представленных на рис. 33 соединений наблюдается уменьшение констант Генри при модифицировании, что характерно для случаев модифицирования графитированных термических саж молекулами модификаторов, образующих плотные монослои, способные хорошо экранировать поверхность углеродной подложки. Линейность полученных графиков свидетельствует об отсутствии объемной фазы БКГФ на углеродной поверхности, поскольку не наблюдается скачков удерживания при температурах его фазовых переходов. Анализ величин констант Генри адсорбции указывает на то, что на модифицированном адсорбенте *n*-алканы адсорбируются несколько сильнее, чем арены с тем же числом атомов углерода в молекуле (*n*-гексан в сравнении с бензолом). Кроме того, следует отметить то, что

модифицирование  $\text{CrY}$  в случае циклогексана и бутанола-1 приводит к гораздо меньшему снижению констант Генри по сравнению с чистым  $\text{CrY}$ , чем для аренов и алканов нормального строения. Увеличение наклона линии для циклогексана и бутанола-1 свидетельствует об увеличении внутренней энергии при модифицировании углеродной поверхности монослоем БКГФ.

В табл. 8 представлены значения констант Генри адсорбции для изученных адсорбатов на адсорбенте  $\text{CrY/БКГФ}$ , а также величины отношений констант Генри адсорбции на модифицированном адсорбенте  $K_{1,c, M}$  к аналогичной величине  $K_{1,c}$ , полученной на исходном адсорбенте  $\text{CrY}$  [149], характеризующие изменение этих констант на двух адсорбентах при данной температуре.

Таблица 8 – Термодинамические характеристики адсорбции исследованных соединений на адсорбенте  $\text{CrY/БКГФ}$  в сравнении с исходным  $\text{CrY}$

№	Адсорбат	$K_{1,c, M}$ 100 °C, $\text{см}^3/\text{м}^2$	$-\Delta\bar{U}_1^0$ , $\text{кДж/моль}$	$-\Delta\bar{S}_1^0$ , $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$\frac{K_{1,c, M}}{K_{1,c}}$	$\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)$ , $\text{кДж/моль}$	$\Delta(\Delta\bar{S}_1^0)$ , $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
1	<i>n</i> -Гексан	0,547	36,0±1,8	109,8±4,4	0,155	5,9	0,2
2	<i>n</i> -Гептан	1,996	45,2±1,7	123,7±4,1	0,133	3,5	-7,5
3	<i>n</i> -Октан	6,670	50,1±1,2	126,8±2,8	0,117	4,2	-6,6
4	<i>n</i> -Нонан	20,678	55,7±1,5	132,4±3,4	0,083	3,9	-10,2
5	<i>n</i> -Декан	61,869	59,1±1,3	132,4±2,9	–	–	–
6	<i>n</i> -Ундекан	210,376	64,8±6,9	137,5±15,0	–	–	–
7	<i>n</i> -Додекан	619,820	68,6±4,2	138,7±8,8	–	–	–
8	Циклогексан	0,399	33,9±0,5	106,8±1,4	0,434	-1,2	-10,1
9	Циклогексен	0,447	39,7±1,4	121,4±3,6	0,331	-2,9	-16,8
10	Бензол	0,437	38,7±1,6	118,9±4,2	0,186	1,2	-10,9
11	Толуол	1,635	41,0±1,5	114,1±3,6	0,123	6,2	-0,7
12	Этилбензол	4,393	44,7±1,4	115,8±3,2	0,134	6,8	1,6
13	<i>o</i> -Ксилол	8,306	49,4±1,1	123,1±2,7	0,097	5,9	-3,6
14	<i>m</i> -Ксилол	6,803	47,4±1,8	119,4±4,3	0,094	7,0	-0,9
15	<i>n</i> -Ксилол	7,544	46,9±1,9	117,2±4,4	0,083	9,3	4,4
16	Бутанол-1	0,477	39,6±1,9	120,6±5,0	0,642	-3,7	-13,7
17	2-Метилпропанол-1	0,328	36,8±5,6	116,2±15,2	0,654	-2,5	-10,3
18	2-Метилпропанол-2	0,189	36,1±5,0	118,9±13,5	0,669	-4,1	-15,5
19	Пентанол-1	1,763	47,8±1,3	131,7±3,3	–	–	–
20	3-Метилбутанол-1	1,424	44,9±2,2	125,7±5,7	–	–	–
21	Гексанол-1	5,389	52,2±1,6	134,2±4,0	–	–	–
22	Циклогексанол	2,268	42,5±0,9	115,4±2,2	0,629	-2,0	-9,1
23	Циклогексанон	2,196	42,4±1,0	115,4±2,5	0,676	-2,6	-10,1
24	1,3-Диоксан	0,483	35,8±0,4	110,3±1,0	0,726	-0,8	-4,8
25	1,4-Диоксан	0,440	35,1±0,4	109,2±1,1	0,705	-0,3	-3,7
26	Тетрагидрофуран	0,173	36,8±2,0	121,5±5,3	0,574	-4,4	-16,3
27	Пиридин	0,840	40,8±1,3	119,1±3,4	0,283	4,3	1,0
28	Хлорбензол	3,083	43,9±1,1	116,6±2,7	0,168	3,4	-5,6
29	Тетрахлорметан	0,256	32,9±1,3	107,8±3,4	0,572	-2,7	-11,9

На основании температурных зависимостей констант Генри были рассчитаны ТХА – изменение внутренней энергии  $\Delta\bar{U}_1^0$  и изменение энтропии при адсорбции  $\Delta\bar{S}_{1,c}^0$  на модифицированном адсорбенте СрУ/БКГФ. Расчет проводили с использованием уравнения (9) (см. п. 2.3 Экспериментальной части). Величины  $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)$  и  $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0)$  представляют собой разницу изменений внутренней энергии и энтропии при адсорбции на модифицированном и исходном адсорбентах соответственно. Отрицательные значения данных величин свидетельствуют об их увеличении в случае модифицированных адсорбентов.

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 (C<sub>4</sub>) и большинства исследованных циклических соединений (циклогексан, циклогексен, циклогексанол, тетрагидрофуран), а также тетрахлорметана адсорбция сопровождается небольшим увеличением экзотермичности ( $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) < 0$ ) при модифицировании монослоем БКГФ. Для *n*-алканов исключение составляет *n*-гексан, для которого величина  $\Delta\bar{S}_{1,c}^0$  практически не меняется ( $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) = 0,2$  Дж/моль·К). Аналогичная тенденция наблюдается и для ароматических углеводородов, которые обладают малой конформационной подвижностью. Однако изменение энтропии для аренов, за исключением бензола, практически одинаково на исходном и модифицированном адсорбентах ( $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) = -3,6 \div 4,4$  Дж/(моль·К)). Схожая картина наблюдается и для пиридина, являющегося донором электронов, что осложняет взаимодействие с карбоксильными атомами кислорода молекул БКГФ. Для пары толуол – хлорбензол, чьи молекулы имеют практически одинаковые поляризуемости ( $\alpha = 10,370$  и  $10,058$  Å<sup>3</sup> соответственно), характерны также и одинаковые значения теплот на адсорбенте СрУ, так как в этом случае энергия взаимодействия обуславливается только дис-

персионными взаимодействиями. Модифицирование приводит к ослаблению последних в случае обоих соединений, но обеспечивает возникновение вклада диполь-дипольных взаимодействий в общую энергию адсорбции для полярного хлорбензола ( $\mu = 2,53 D$ ), что сказывается на увеличении для него внутренней энергии.

В целом для *n*-алканов и аренов снижение адсорбционного потенциала при модифицировании поверхности СрУ обусловлено как энергетическими, так и энтропийными факторами. При адсорбции неполярных и слабополярных соединений на углеродной поверхности, модифицированной монослоем мезогена БКГФ, основной вклад в снижение адсорбционного потенциала СрУ вносит энергетический фактор, вследствие увеличения расстояния между адсорбированной молекулой и поверхностью адсорбента-носителя, так как силы дисперсионного межмолекулярного взаимодействия быстро убывают с увеличением расстояния между взаимодействующими молекулами. Об этом свидетельствует уменьшение теплоты адсорбции после модифицирования поверхности адсорбента-носителя для данных соединений ( $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) > 0$ , табл. 8). Наряду с этим для данных групп адсорбатов наблюдается некоторое увеличение локализованности адсорбции ( $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$ ), кроме этилбензола и *n*-ксилола, для которых получены слабopоложительные значения величины  $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0)$ . Стоит отметить, что изменение энтропии после модифицирования для *n*-алканов имеет более отрицательный характер. Очевидно, что более конформационно гибкие молекулы алканов более способны к дисперсионному взаимодействию с молекулярно шероховатой поверхностью модифицированного адсорбента, чем более жесткие молекулы аренов, которая образована, в том числе, алкильными заместителями молекул ЖК-модификатора. Повышенная же локализация плоского бензола обусловлена его взаимодействием с ароматическими фрагментами молекулы БКГФ. Для алкилбензолов и хлорбензола наличие заместителей в их молекулах создает препятствия для таких взаимодействий, что увеличивает подвижность адсорбированных молекул.

Для неполярных углеводородов  $C_6$  отношение констант Генри возрастает в ряду  $n$ -гексан  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  циклогексан  $\rightarrow$  циклогексен. Такие закономерности для циклогексана и циклогексена связаны с их неплоским строением молекулы и возможностью взаимодействия с подложкой. Для тетрагидрофурана и тетрахлорметана получены практически одинаковые величины отношения констант Генри адсорбции (0,574 и 0,572 соответственно), что для полярного тетрагидрофурана ( $\mu = 2,30 D$ ) объясняется специфическими взаимодействиями с модификатором, а для неполярного тетрахлорметана ( $\mu = 0 D$ ) – возможностью локализации и взаимодействия с подложкой.

Для изученных спиртов наличие монослоя полярного БКГФ приводит к росту изменений внутренней энергии и энтропии. Подобно спиртам ведут себя циклогексанон и тетрагидрофуран. Таким образом, при нанесении в качестве полярного модификатора БКГФ характер изменения ТХА определяется также полярностью молекул адсорбатов.

В целом изменение внутренней энергии на адсорбентах  $CrY$  и  $CrY/БКГФ$  увеличивается с ростом поляризуемости (размера) молекул адсорбата (рис. 34). В случае модифицированного адсорбента для спиртов величина  $\Delta\bar{U}_1^0$  закономерно выше по абсолютному значению, чем для углеводородов приблизительно на 9-15 кДж/моль (например, циклогексанол и циклогексан, гексанол-1 и  $n$ -гексан), что хорошо согласуется с типичными значениями энергии межмолекулярной водородной связи. Для обоих адсорбентов характерно, что с увеличением степени разветвленности углеводородного радикала в молекуле спиртов наблюдается некоторое снижение теплоты. В случае исходного адсорбента это связано с уменьшением межмолекулярных контактов молекул спиртов с плоской поверхностью, а, следовательно, с уменьшением энергии дисперсионного взаимодействия, тогда как в случае адсорбента  $CrY/БКГФ$  – в первую очередь со стерическими препятствиями при образовании водородной связи.

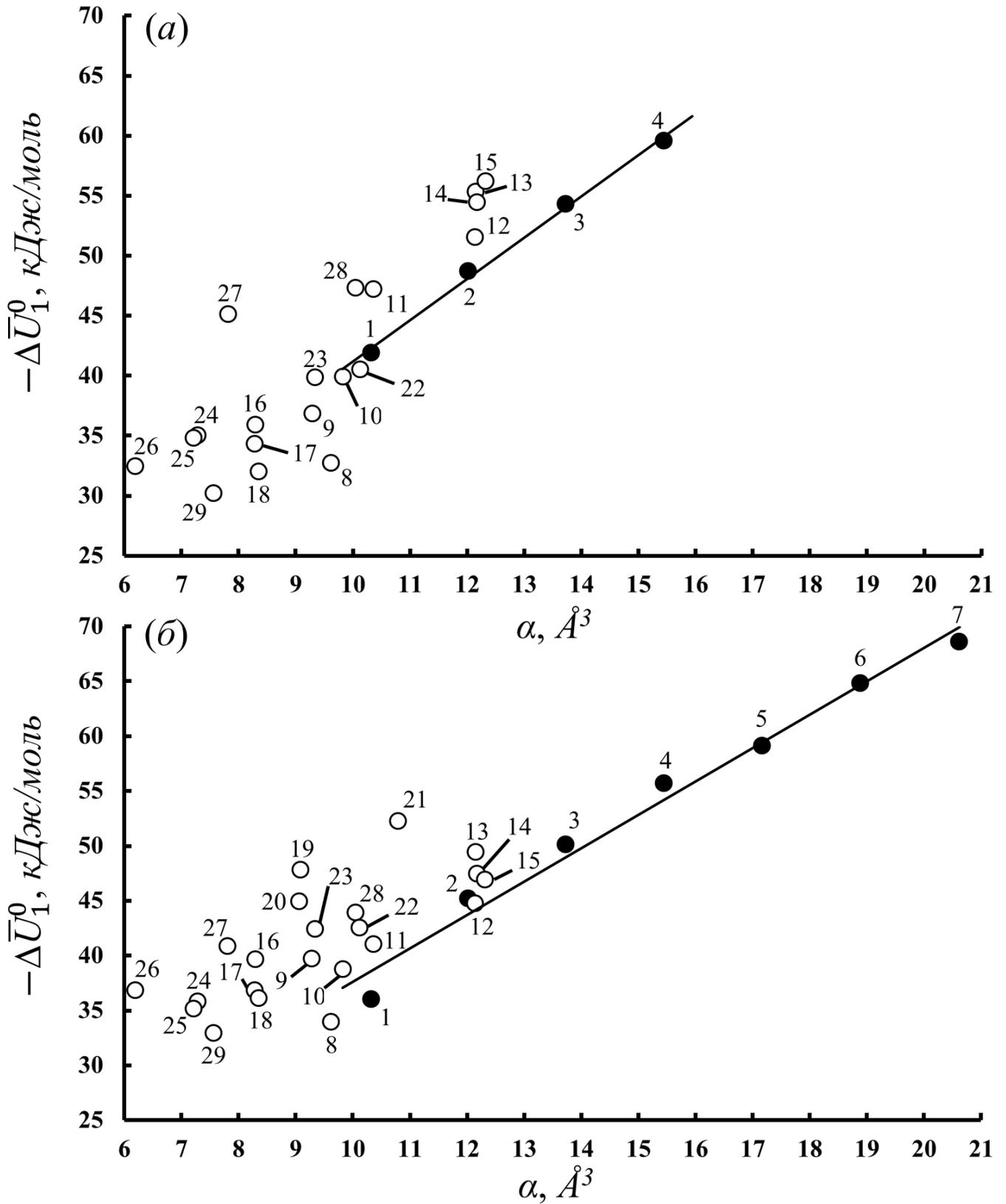


Рисунок 34 – Зависимость изменения внутренней энергии при адсорбции от поляризуемости адсорбатов на рассмотренных адсорбентах; SrY (а) и SrY/БКГФ (б); линии проведены по точкам для *n*-алканов; нумерация соответствует табл. 8

Анализ величин изменения энтропии при адсорбции позволяет охарактеризовать подвижность молекул адсорбатов. При переходе из газовой фазы в адсорбированное состояние меняется подвижность молекулы адсорбатов, что и определяет численные значения изменения энтропии. Если адсорбированные молекулы могут свободно перемещаться вдоль поверхности подложки, то есть молекула утрачивает одну степень свободы поступательного движения, то адсорбция носит делокализованный характер и соответствующие величины энтропии адсорбции могут быть определены следующим уравнением [171, 172]:

$$\Delta \bar{S}_{1,c}^0 (\text{делок}) = -65,27 - 4,157 \cdot \ln(MT), \quad (17)$$

где  $M$  – молярная масса адсорбата, г/моль;  $T$  – температура, К.

В первом приближении делокализованный характер адсорбции наблюдается в случае исходного адсорбента  $\text{SrY}$  (рис. 35а). В случае модифицированного адсорбента можно отметить, что экспериментальные значения изменения энтропии по абсолютной величине для всех соединений несколько больше, чем предсказывает модель идеального двумерного газа (рис. 35б). Это свидетельствует об увеличении локализации и меньшей подвижности адсорбированных молекул на модифицированной поверхности по сравнению с плоской однородной поверхностью исходного адсорбента  $\text{SrY}$ , вдоль которой молекулы адсорбатов могут перемещаться свободно. Подобный характер энтропийной зависимости для  $\text{SrY}/\text{БКГФ}$  указывает на неоднородность поверхности монослоя БКГФ и позволяет говорить о том, что движение адсорбированных молекул вдоль нее в целом перестает быть свободным. Такой эффект может наблюдаться в том случае, когда молекулы модификатора неплотно прилегают друг к другу в монослое, оставляя часть подложки открытой, за счет чего адсорбционный потенциал модифицированной поверхности периодически изменяется при перемещении вдоль нее. Те участки поверхности, которым отвечают потенциальные минимумы, являются центрами частичной локализации адсорбированных молекул. В данном случае эффект локализации адсорбции на поверхности модифицированного адсорбента выражен слабо, так как наблюдаемые значения изменения энтропии (не более  $\sim 140$  Дж/моль·К) не

достигают по абсолютной величине тех значений, которые должны были бы иметь место при полной локализации молекул, т.е. при утрате всех трех степеней свободы поступательного движения.

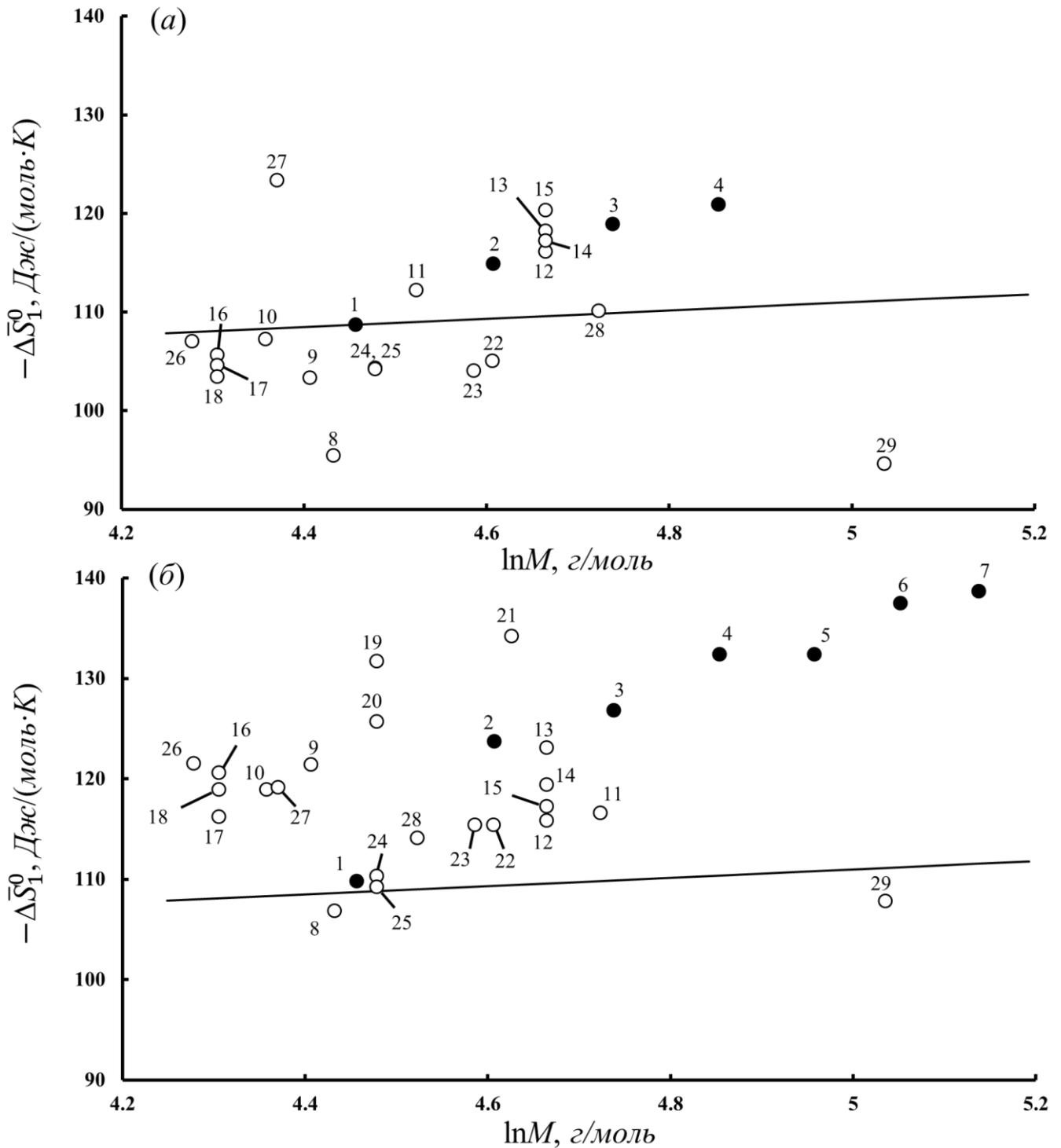


Рисунок 35 – Зависимость изменения дифференциальной молярной энтропии при адсорбции от молярной массы адсорбатов для рассмотренных адсорбентов; SrY (а), SrY/БКГФ (б); линии построены по уравнению (17) для делокализованной адсорбции; для всех адсорбатов  $T = 403,15 \text{ K}$ ; нумерация соответствует табл. 8

Сопоставление ТХА для адсорбентов СрУ/БКГФ и СрУ 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 группами могут возникать немодифицированные промежутки углеродного адсорбента (рис. 36).

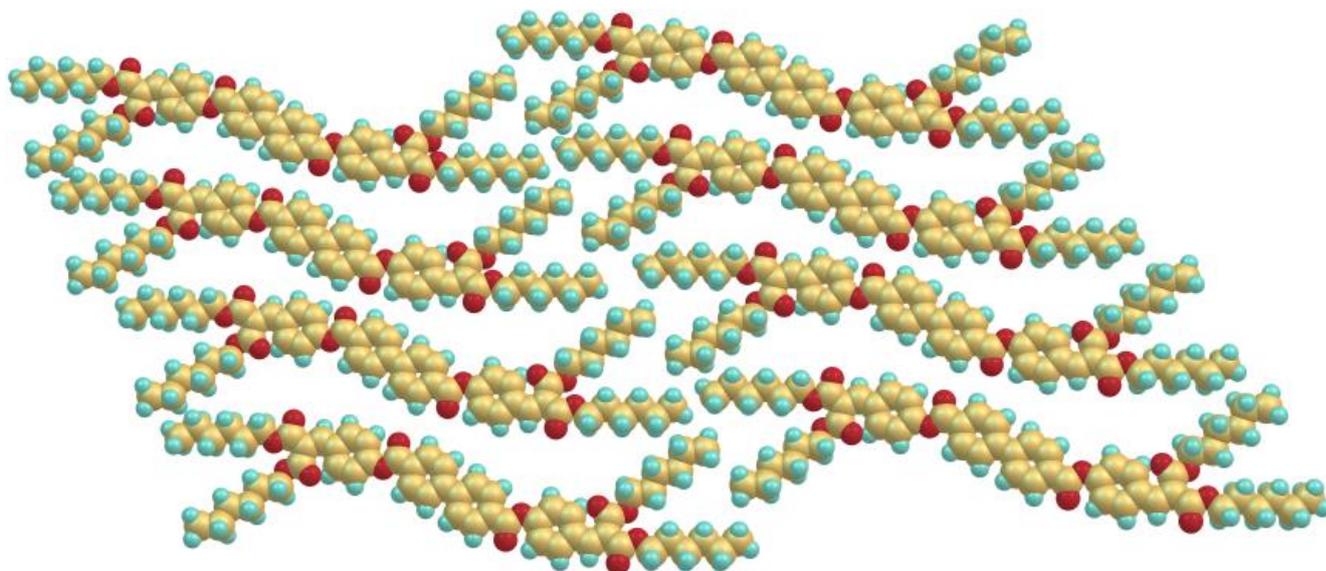


Рисунок 36 – Предполагаемая структура монослоя БКГФ на плоской поверхности СрУ

О наличии молекулярного рельефа монослоя БКГФ, содержащего дефекты, свидетельствует локализация адсорбции для всех исследованных соединений и увеличение теплоты адсорбции для соединений, молекулы которых способны к внедрению в эти дефекты. Повышение энергии дисперсионного взаимодействия «адсорбент – модификатор – адсорбат» происходит за счет увеличения числа межмолекулярных контактов между углеродной подложкой, молекулами ЖК и молекулами адсорбатов.

Селективные свойства адсорбента исследовались по отношению к структурным изомерам ксилола. Количественной характеристикой селективности адсорбции является фактор разделения  $\alpha_{m/l}$ , который рассчитывали по уравнению (10).

Характер адсорбции изомеров ксилола на исследованном адсорбенте подобен наблюдаемым у углеродных адсорбентов, модифицированных монослоями ЖК [122, 126]. Константы Генри при 100 °С (табл. 8) увеличиваются в ряду *m*-ксилол ( $\mu = 0,39 D$ ) → *n*-ксилол ( $\mu = 0,01 D$ ) → *o*-ксилол ( $\mu = 0,64 D$ ), что говорит о малом

вкладе ориентационных взаимодействий молекул *m*- и *o*-ксилолов с молекулами модификатора в поверхностном слое адсорбента. Повышенные значения *n*-/*m*- и *o*-/*n*-селективности для адсорбента SrY/БКГФ в исследованном интервале температур 110 – 180 °С имеют одинаковое значение ( $\alpha_{n/m} = 1,11; 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\alpha_{o/n} = 1,11; 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). С ростом температуры  $\alpha_{n/m}$  незначительно увеличивается, тогда как  $\alpha_{o/n}$  резко уменьшается (рис. 37).

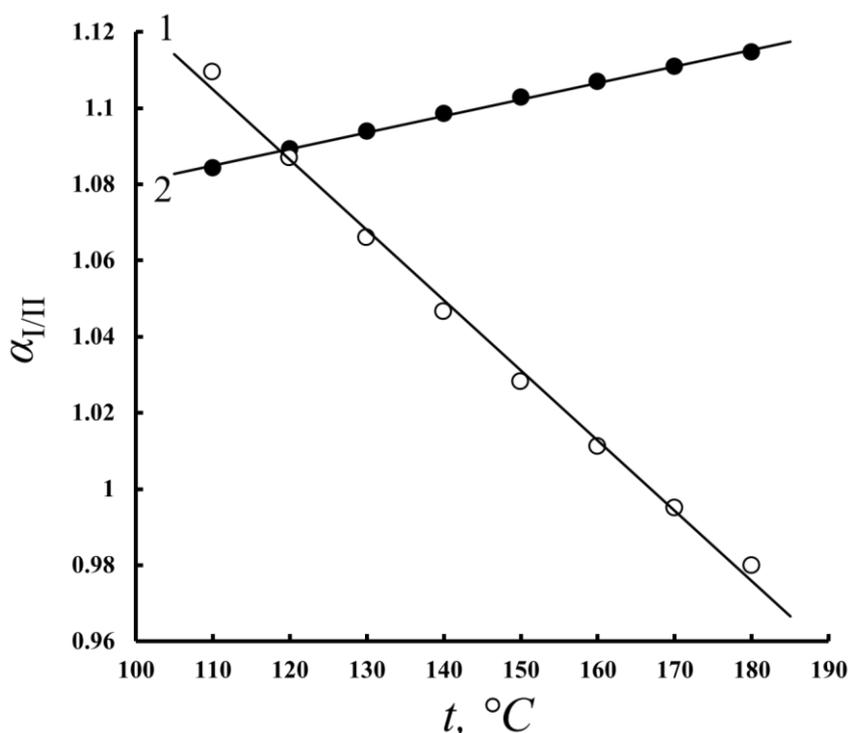


Рисунок 37 – Зависимость факторов разделения изомеров ксилола от температуры на адсорбенте SrY/БКГФ: 1 –  $\alpha_{o/n}$ ; 2 –  $\alpha_{n/m}$

Подобная зависимость свидетельствует о том, что при повышении температуры уменьшается упорядоченность слоя ЖК на углеродной поверхности. С увеличением температуры конформационная подвижность концевых *n*-гексил-оксикарбонильных групп повышается. Это приводит к тому, что молекулы БКГФ начинают выстраиваться в монослой таким образом, что часть SrY остается свободной и, в целом, полярность поверхности уменьшается. При этом ширина образующихся промежутков доступна для небольших по размеру линейных молекул адсорбатов, которые могут проникать в них, встраиваясь в структуру монослоя. В случае *n*-ксилола наблюдается слабая локализация между молекулами мезогена на

немодифицированных участках, которая подтверждается энтропийным вкладом в энергию адсорбции. Для данного изомера среди ксилолов наблюдается меньшее падение энтропии при адсорбции ( $\Delta\bar{S}_{1,c}^0 = -117,2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ).

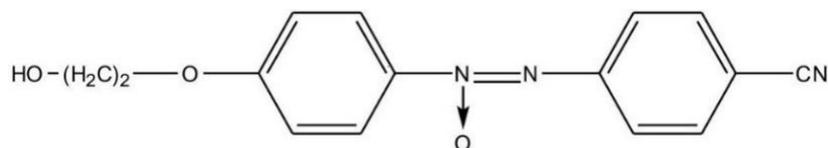
Таким образом, изучена адсорбция паров 29 органических соединений на углеродном адсорбенте СрУ, модифицированном монослоем нематического ЖК БКГФ. Показано, что модифицирование углеродной поверхности мономолекулярным слоем ЖК типа «двойной ласточкин хвост» приводит к ее экранированию, что выражается в уменьшении констант Генри для всех исследованных соединений по сравнению с исходным адсорбентом СрУ. Выявлено, что уменьшение внутренней энергии при адсорбции, обусловленное снижением адсорбционного потенциала твердой подложки при модифицировании, слабо компенсируется возникающими дополнительно к дисперсионным специфическими взаимодействиями. Характер изменения величин энтропии адсорбции позволяет сделать вывод о том, что молекулы БКГФ в монослое самоорганизуются в виде регулярной структуры, имеющей промежутки малых размеров, на которых возможна слабая локализация небольших циклических и линейных неполярных молекул адсорбатов для взаимодействия с подложкой [173].

#### **4.2. Адсорбционные и селективные свойства углеродного адсорбента Carborack У, модифицированного монослоем супрамолекулярного жидкого кристалла 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензола**

В отдельную группу можно выделить супрамолекулярные (ассоциированные) ЖК, структурными единицами которых являются не индивидуальные молекулы, а их димеры и полимолекулярные ассоциаты [170, 174-177]. Межмолекулярные водородные связи в данном случае имеют решающее значение для образования жидкокристаллических материалов, так как надмолекулярная самосборка может привести к появлению новых свойств: фазовых переходов, фотоиндуцированных эффектов, проводимости, протонного транспорта и т. д. В связи с этим жидкокристаллические системы, связанные через водородные связи, считаются типичными объектами су-

прамолекулярной химии, поскольку мезоморфизм можно обсуждать в отношении достаточно заселенного супрамолекулярного ансамбля [178, 179].

К супрамолекулярным ЖК можно отнести нематический полярный жидкий кристалл 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензол (ГЭОЦАБ) (рис. 38).



$C\ 113\ (C+N)\ 135\ N\ 175\ I\ (^{\circ}C)$

Рисунок 38 – Структурная формула и температуры фазовых переходов 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензола (ГЭОЦАБ)

Данный ЖК изучен в работе [180], где исследованы селективные, термодинамические и анизотропные свойства нематических ЖК гомологического ряда 4-(*n*-гидроксиалкокси)-4'-цианоазоксибензолов. Авторами этой работы показано, что за счет концевых ОН-групп возможна цепочечная ассоциация «голова к хвосту» с циано-группой и димеризация «хвост к хвосту» между гидроксильными группами. На основе данных дифференциальной сканирующей микроскопии было найдено, что энергия нематико-изотропного фазового перехода надмолекулярных азоксибензолов составила  $2,64 \div 2,87$  кДж/моль, что значительно выше, чем у азоксибензолов, не содержащих концевых ОН-групп в алифатическом фрагменте, и, следовательно, не способных к самосборке через водородную связь ( $0,85 \div 1,37$  кДж/моль). Высокая энтальпия фазового перехода из упорядоченного жидкокристаллического состояния в неупорядоченную изотропную жидкость, вероятно, была обусловлена разрывом межмолекулярных водородных связей. В работах [181-183] приведены физико-химические свойства ГЭОЦАБ и его изучение в качестве неподвижной жидкой фазы в условиях газо-жидкостной хроматографии. Также авторами [183] было показано, что исследуемый ЖК представляет собой смесь двух изомеров с различными температурами плавления. Поэтому при начальной температуре плавления образуется гетерогенная смесь, состоящая из смешанной нематики и твердых частиц. При температуре  $135^{\circ}C$  происходит пол-

ное плавление с образованием гомогенной нематической фазы.

С целью дальнейшего применения в качестве полярного ориентанта молекул  $\beta$ -ЦД были изучены адсорбционные и селективные свойства паров 13 органических соединений различной полярности на углеродном адсорбенте  $\text{CrY}$ , модифицированном монослоем ГЭОЦАБ.

В качестве примера на рис. 39 приведены температурные зависимости констант Генри адсорбции  $K_{1,c}$  для *n*-гептана, циклогексана, пропанола-1 и бутанола-1 на модифицированном адсорбенте  $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}$  в сравнении с аналогичными зависимостями, полученными ранее для этих соединений на исходном адсорбенте  $\text{CrY}$ .

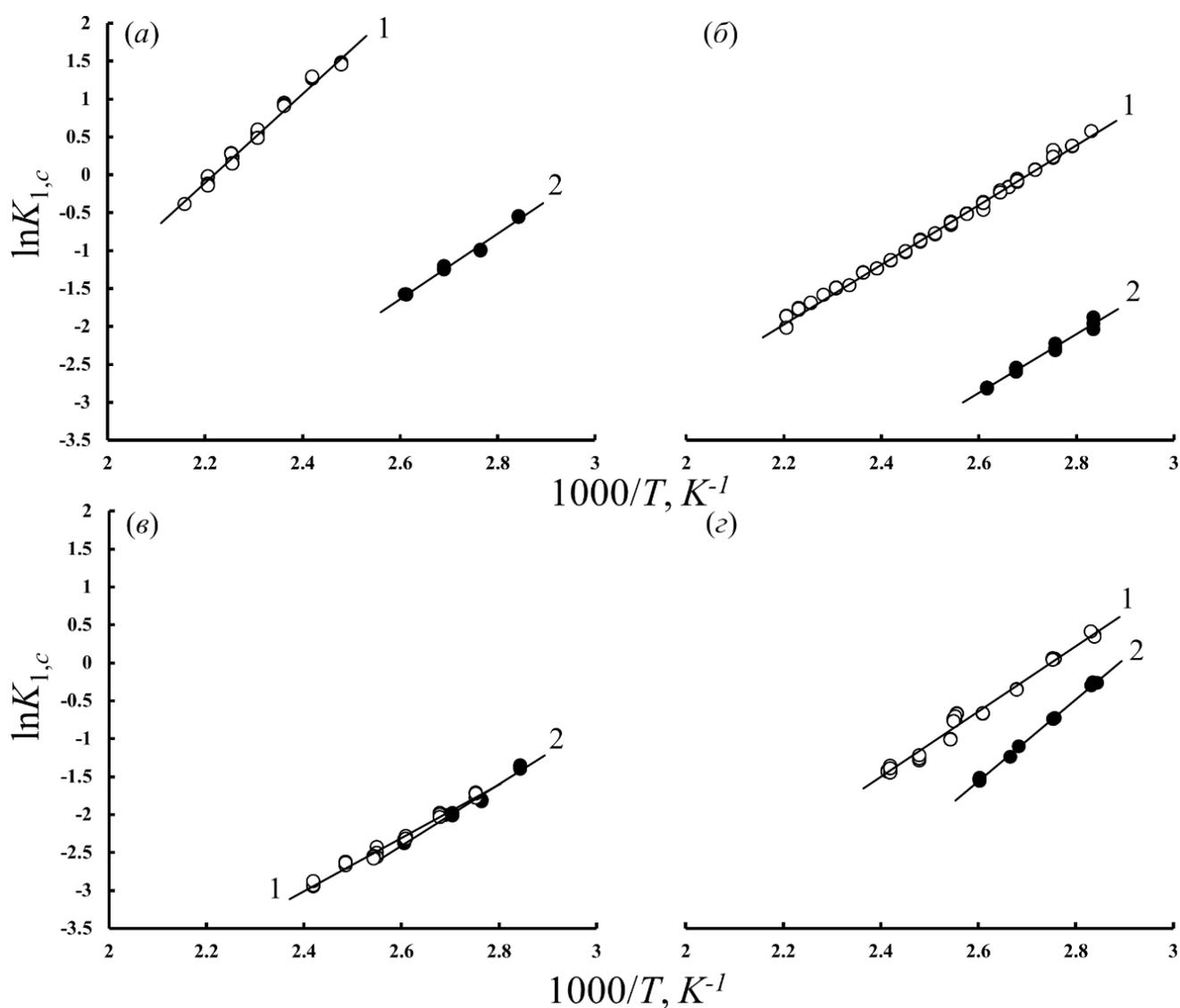


Рисунок 39 – Зависимости констант Генри адсорбции от обратной температуры на адсорбентах  $\text{CrY}$  (1) и  $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}$  (2): *n*-гептан (а), циклогексан (б), пропанол-1 (в) и бутанол-1 (г)

Линейный характер полученных температурных зависимостей констант Генри на углеродном адсорбенте  $\text{CrY}$ , модифицированном монослоем ГЭОЦАБ свидетельствует об отсутствии объемной фазы ГЭОЦАБ на поверхности адсорбента, поскольку не наблюдается скачков удерживания при температурах его фазовых переходов.

Анализ рис. 39 указывает на то, что для неполярных углеводородов (*n*-гептан, циклогексан) наблюдается резкое уменьшение констант Генри при модифицировании. Такое снижение характерно для углеродных адсорбентов с монослоями модификаторов на поверхности при условии, что плотные монослои хорошо экранируют поверхность адсорбента-носителя, а молекулы модификатора не вступают с молекулами адсорбатов в сильные специфические взаимодействия. В случае полярных соединений небольшое снижение для бутанола-1 и увеличение в области невысоких температур для пропанола-1 констант Генри при модифицировании может быть обусловлены специфическими взаимодействиями «адсорбат – ЖК-модификатор».

Численные значения ТХА, рассчитанных из температурных зависимостей констант Генри, приведены в сопоставлении с данными для немодифицированного адсорбента  $\text{CrY}$  в табл. 9.

Таблица 9 – Термодинамические характеристики адсорбции исследованных соединений на адсорбенте  $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}$  в сравнении с исходным  $\text{CrY}$

№	Адсорбат	$K_{1,c,M}$ 100 °С, $\text{см}^3/\text{м}^2$	$-\Delta\bar{U}_1^0$ , $\text{кДж}/\text{моль}$	$-\Delta\bar{\Delta}_{1,c}^0$ , $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	$\frac{K_{1,c,M}}{K_{1,c}}$	$\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)$ , $\text{кДж}/\text{моль}$	$\Delta(\Delta\bar{\Delta}_{1,c}^0)$ , $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$
1	<i>n</i> -Гептан	0,274	35,9±2,9	115,4±7,9	0,018	12,8	0,8
2	<i>n</i> -Октан	0,662	41,8±0,8	123,7±2,1	0,012	12,5	-3,5
3	<i>n</i> -Нонан	1,615	45,7±2,2	126,8±6,0	0,007	13,9	-4,6
4	Циклогексан	0,077	32,0±2,8	115,3±7,7	0,084	0,7	-18,6
5	Бензол	0,081	37,1±2,8	128,7±7,8	0,034	2,8	-20,7
6	Толуол	0,287	34,5±1,3	111,1±3,6	0,022	12,7	2,3
7	Этилбензол	0,606	38,8±1,1	116,4±3,0	0,019	12,7	1,0
8	<i>o</i> -Ксилол	0,849	41,2±0,6	120,1±1,7	0,010	14,1	-0,6
9	<i>m</i> -Ксилол	0,766	41,2±0,6	121,0±1,7	0,011	13,2	-2,5
10	<i>n</i> -Ксилол	0,782	42,1±0,5	123,2±1,4	0,009	14,1	-1,6
11	Пропанол-1	0,124	33,8±3,4	116,1±9,3	0,941	-4,5	-12,5
12	Бутанол-1	0,323	44,8±1,2	137,8±3,2	0,435	-8,9	-30,9
13	Пентанол-1	0,811	48,5±1,4	140,1±3,9	–	–	–

Из данных в табл. 9 видно, что при нанесении на  $\text{CrY}$  монослоя наиболее полярного среди исследованных ЖК ГЭОЦАБ ( $\mu = 8,69 D$ ) наблюдается очень сильное уменьшение констант Генри адсорбции для  $n$ -алканов и аренов ( $K_{1,cM} / K_{1,c} = 0,007 \div 0,034$ ;  $100^\circ\text{C}$ ), тогда как для алканолов  $\text{C}_3 - \text{C}_4$  падение существенно меньше ( $K_{1,cM} / K_{1,c} = 0,435 \div 0,941$ ;  $100^\circ\text{C}$ ). Установлено, что для  $n$ -алканов и аренов (за исключением бензола) наблюдаются сильно положительные величины изменений внутренней энергии при модифицировании ( $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) > 10 \text{ кДж/моль}$ ) вследствие экранирования углеродной поверхности молекулами полярного модификатора. Для алканолов  $\text{C}_3 - \text{C}_4$  наблюдается небольшой 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 ( $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) = -18,6$  и  $-20,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ ), что согласуется с низкими значениями падения теплот после модифицирования углеродной поверхности монослоем ГЭОЦАБ для данной пары соединений ( $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) = 0,7$  и  $2,8 \text{ кДж/моль}$  соответственно) и указывает на наличие в структуре монослоя ГЭОЦАБ дефектов небольшого размера.

Полученные данные по ТХА адсорбции на адсорбенте  $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}$  и их сопоставление с адсорбентом  $\text{CrY}$  свидетельствуют о том, что наличие в молекуле модификатора гидроксильных, нитрильных и азоксигрупп увеличивает полярность адсорбирующей поверхности, однако слабое увеличение экзотермичности адсорбции спиртов указывает на ассоциированную структуру монослоя ГЭОЦАБ на углеродной поверхности.

Увеличение локализованности адсорбции ( $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) > 0$ ) при переходе от исходного адсорбента  $\text{CrY}$  к модифицированному  $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}$  для всех соединений, кроме  $n$ -гептана, толуола и этилбензола, указывает на некоторое ограничение подвижности молекул адсорбатов (рис. 40).

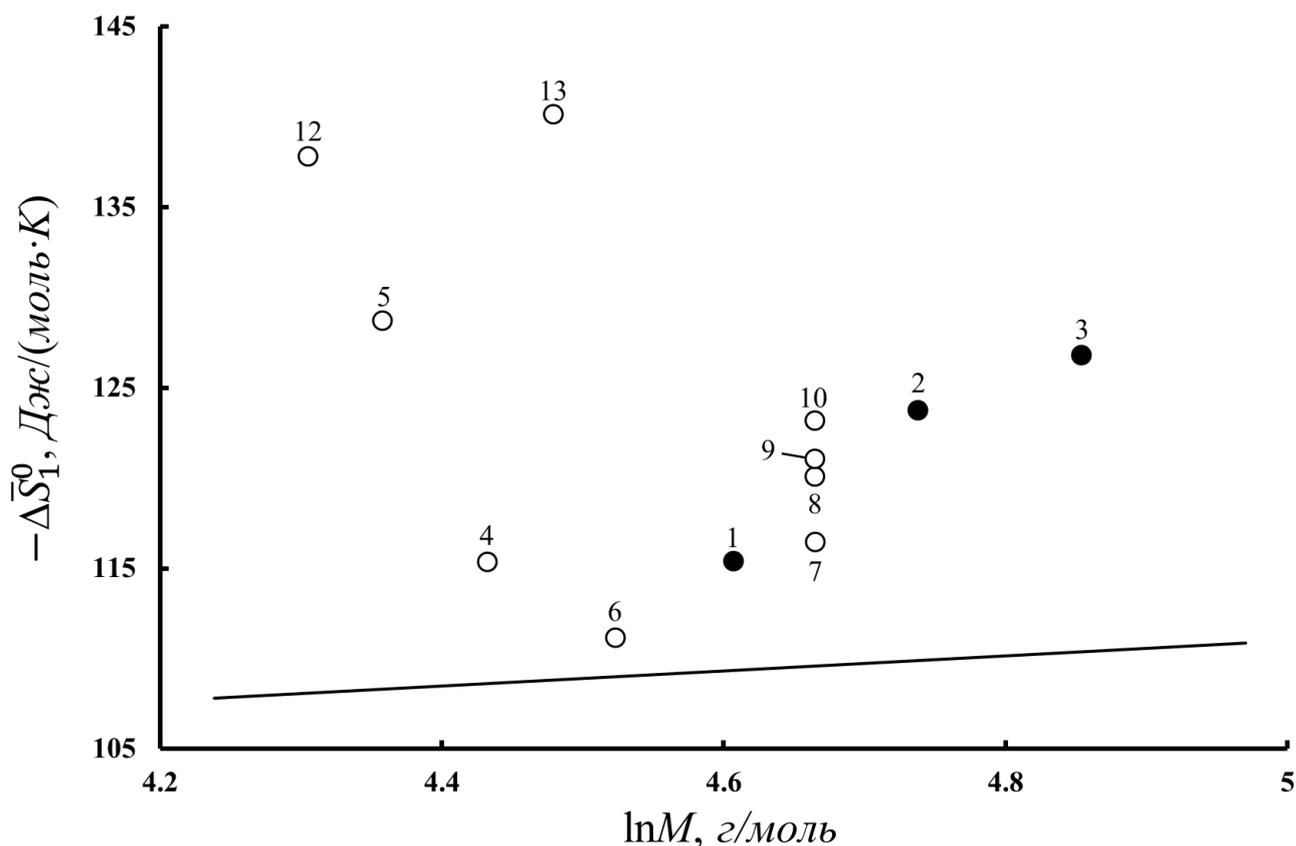


Рисунок 40 – Зависимость изменения дифференциальной молярной энтропии при адсорбции от логарифма молярной массы адсорбатов для адсорбента SrY/ΓЭОЦАБ; линия построена для делокализованной адсорбции по уравнению (17); для всех адсорбатов  $T = 403,15 \text{ K}$ ; нумерация соответствует табл. 9

Подобный характер изменения энтропии указывает на наличие немодифицированных пустот на поверхности адсорбента SrY/ΓЭОЦАБ, как и в случае изученного в настоящей работе адсорбента монослоя БКГФ. По-видимому, молекулы модификатора ΓЭОЦАБ в монослое неплотно прилегают друг к другу, оставляя часть углеродной поверхности SrY открытой. При этом эффект локализации адсорбции для неполярных соединений на поверхности модифицированного адсорбента SrY/ΓЭОЦАБ выражен слабо, о чем свидетельствуют небольшие значения изменения энтропии (табл. 9). Частично локализованный характер адсорбции наблюдается для спиртов. Основной вклад в локализацию в этом случае вносит образование водородной связи. Кроме того, наибольшее значение величины  $\Delta\bar{S}_{1,c}^0$  для бутанола-1, для которого также было отмечено увеличение теплоты адсорб-

ции, связано с локализацией адсорбата и проникновением его в структуру слоя модификатора между молекулами. Более длинный алкильный фрагмент молекулы бутанола-1, по сравнению с пропанолом-1, вносит дополнительный вклад в энергию дисперсионных взаимодействий с подложкой.

При нанесении ГЭОЦАБ на поверхность адсорбента-носителя константы Генри при 100 °С (табл. 9) для изомерных ксилолов увеличиваются в ряду *m*-ксилол ( $\mu = 0,39 D$ ) → *n*-ксилол ( $\mu = 0,01 D$ ) → *o*-ксилол ( $\mu = 0,64 D$ ), которые определяются характером взаимодействия с монослоем модификатора. Эти закономерности, наблюдаемые обычно при адсорбции ксилолов на углеродных адсорбентах, модифицированных ЖК с каламитным строением молекул, определяется двумя факторами: ориентационной упорядоченностью монослоя на углеродной подложке и полярностью молекул модификатора. В случае ксилолов определяющую роль играет первый фактор. Полярность молекул ГЭОЦАБ хотя и является, по видимому, причиной инверсии адсорбции *o*- и *n*-ксилола, но недостаточна для того, чтобы *m*-ксилол адсорбировался сильнее *n*-изомера.

Невысокие значения *n*-/*m*-селективности для адсорбента СрУ/ГЭОЦАБ в исследованном интервале температур 80 – 110 °С ( $\alpha_{n/m} = 1,04$ ; 80 °С) ниже селективности ГЭОЦАБ в газо-жидкостном варианте хроматографии ( $\alpha_{n/m} = 1,16$ ; С; 110 ÷ 115 °С) [183] и связаны с высокой полярностью модифицированного адсорбента и малой доступностью небольших дефектов структуры монослоя для внедрения в них молекул *n*-ксилола.

С ростом температуры  $\alpha_{n/m}$  уменьшается, тогда как  $\alpha_{o/n}$  увеличивается (рис. 41). Обратный характер температурной зависимости по сравнению с адсорбентом СрУ/БКГФ связан с ассоциацией молекул ГЭОЦАБ в монослое. Падение величины  $\alpha_{n/m}$  при увеличении температуры наблюдается вследствие падения сольватационных эффектов нематического ГЭОЦАБ на поверхности адсорбента-носителя. Это приводит к усилению диполь-дипольных взаимодействий в случае *m*- и *o*-ксилолов с молекулами модификатора при повышенных температурах.

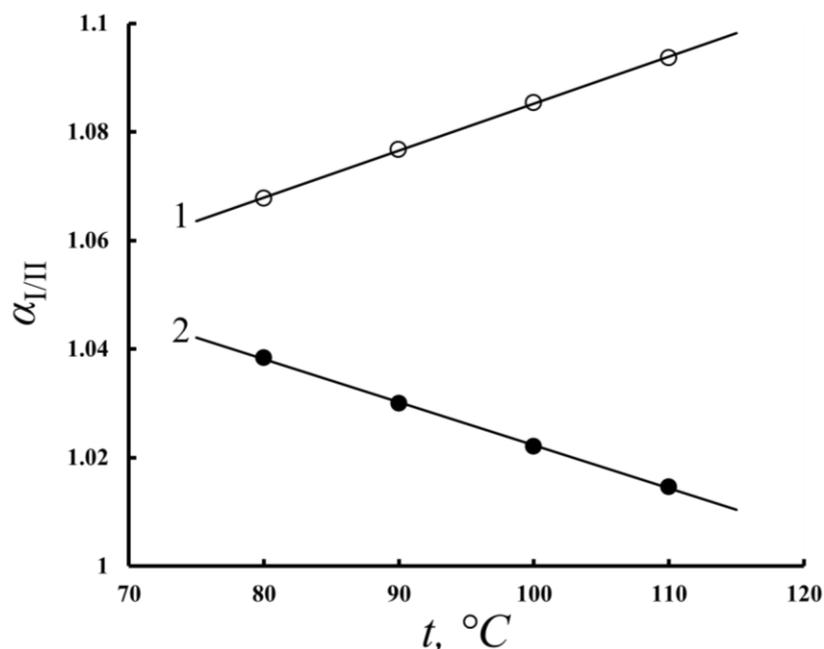


Рисунок 41 – Зависимость факторов разделения изомеров ксилола от температуры на колонке с адсорбентом  $\text{CrY}$ , модифицированным монослоем ГЭОЦАБ: 1 –  $\alpha_{o/n}$ ; 2 –  $\alpha_{n/m}$

Таким образом, анализ ТХА и изучение селективных свойств адсорбента  $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}$  позволяют сделать вывод, что в монослое молекулы ГЭОЦАБ образуют упорядоченную ассоциированную структуру на углеродной поверхности. Модифицирование поверхности углеродного адсорбента монослоем супрамолекулярного ЖК приводит к ее экранированию. При этом в данном монослое есть участки с доступной поверхностью адсорбента-носителя  $\text{CrY}$  между молекулами ГЭОЦАБ, которые приводят к увеличению дисперсионных взаимодействий для неполярных адсорбатов небольших размеров. Увеличение экзотермичности адсорбции после модифицирования на адсорбенте  $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}$  для спиртов говорит о том, что у молекул модификатора есть свободные гидроксильные группы. Возможность образования межмолекулярной водородной связи за счет свободных ОН-групп полярного ГЭОЦАБ может обеспечить «благоприятное» ориентирующее действие при построении бислоистой структуры с  $\beta$ -ЦД на поверхности углеродного адсорбента в условиях газо-адсорбционной хроматографии.

### 4.3. Сорбционные свойства и структурная организация монослоя полярного супрамолекулярного жидкого кристалла 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола, нанесенного на углеродный адсорбент Carborack Y

Представителем группы супрамолекулярных ЖК также является полярный смектико-нематический ЖК 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол (ГПОФАБ) (рис. 42).

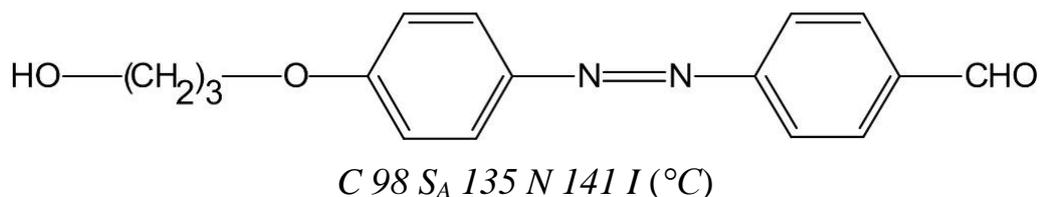


Рисунок 42 – Структурная формула и температуры фазовых переходов 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ)

Ранее для ГПОФАБ были выявлены особенности сорбционного перераспределения некоторых углеводородов и спиртов в системе «газ – супрамолекулярный ЖК» методом газо-жидкостной хроматографии. Авторами на основе проведенного исследования [184] было показано, что данный ЖК имеет ассоциированную структуру не только в смектической А фазе ( $S_A$ ), но и в изотропной ( $I$ ).

В настоящей работе изучены сорбционные и селективные свойства монослоя ГПОФАБ, нанесенного на графитоподобный углеродный адсорбент СрУ в условиях газо-адсорбционной хроматографии по отношению к 23 органическим соединениям различного пространственного и электронного строения.

Линейный характер полученных температурных зависимостей констант Генри на адсорбенте СрУ/ГПОФАБ (рис. 43) свидетельствует об отсутствии объемной фазы ГПОФАБ на поверхности адсорбента, поскольку не наблюдается скачков удерживания при температурах его фазовых переходов.

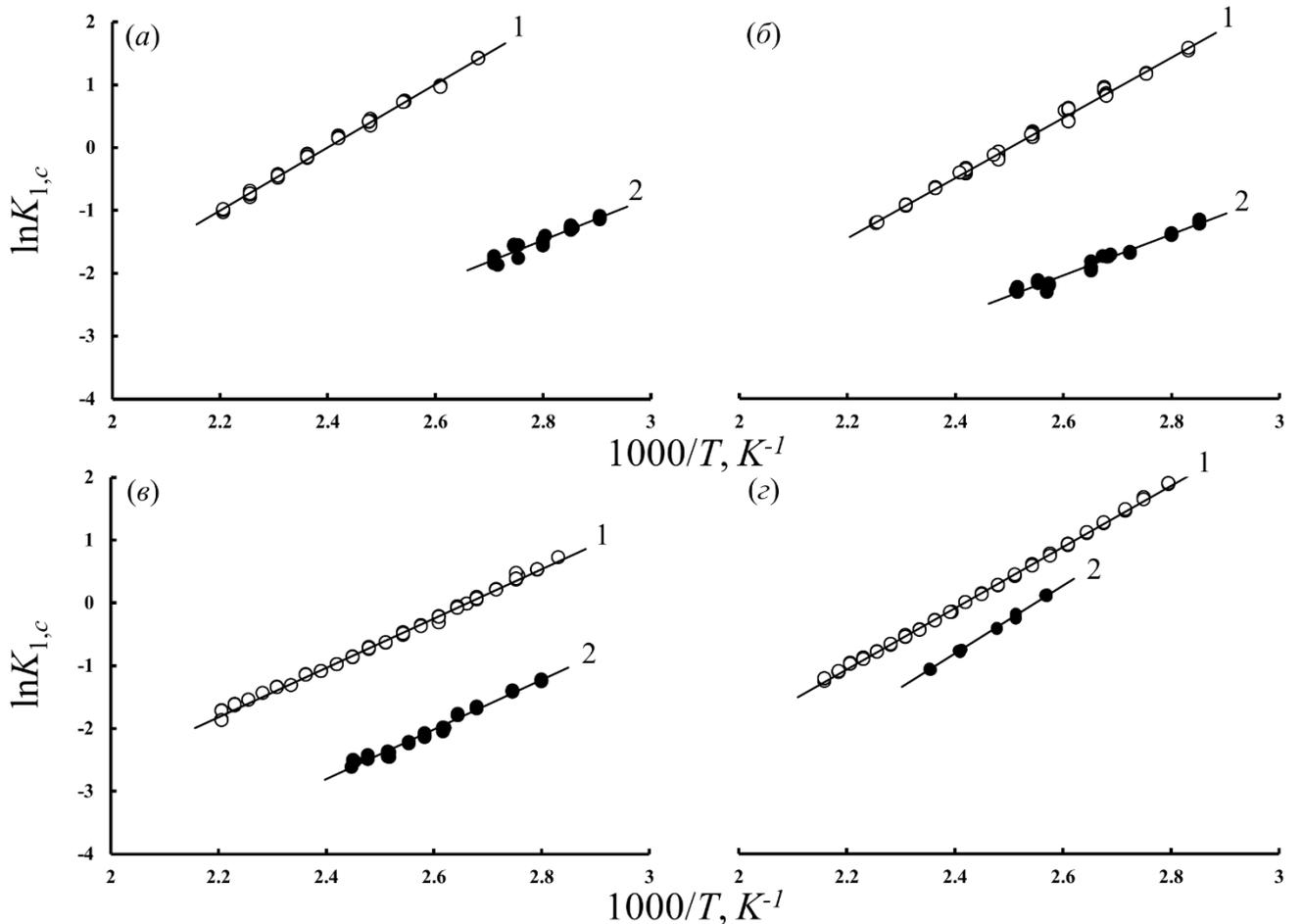


Рисунок 43 – Зависимости констант Генри адсорбции от обратной температуры на адсорбентах  $\text{SrY}$  (1) и  $\text{SrY/ГПОФАБ}$  (2): *n*-гексан (а), бензол (б), циклогексан (в) и циклогексанол (г)

Для углеводородов, чьи молекулы способны только к дисперсионным взаимодействиям с модификатором (*n*-гексан, бензол, циклогексан), наблюдается значительное снижение констант Генри, тогда как для полярного циклогексанола, для молекул которого характерны специфические взаимодействия с концевыми группами молекул ЖК, уменьшение констант Генри выражено в существенно меньшей степени. Для неполярных или слабополярных адсорбатов, чьи молекулы имеют плоское (ароматические соединения) или вытянутое (*n*-алканы) строение, значения теплот на  $\text{SrY/ГПОФАБ}$  меньше, чем на исходном  $\text{SrY}$ . Необходимо отметить, что для алканов  $\text{C}_7 - \text{C}_9$  различия в константах Генри на исходном и модифицированном адсорбентах меньше, чем для алканов с числом атомов углерода  $n_c < 7$  и  $n_c > 9$  (табл. 10).

Таблица 10 – Термодинамические характеристики адсорбции исследованных соединений на адсорбенте CrY/ГПОФАБ в сравнении с исходным CrY

№	Адсорбат	$K_{1,c,M}$ 100 °C, $см^3/М^2$	$-\Delta\bar{U}_1^0$ , $кДж/моль$	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^0$ , $Дж/(моль\cdot K)$	$\frac{K_{1,c,M}}{K_{1,c}}$	$\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)$ , $кДж/моль$	$\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0)$ , $Дж/(моль\cdot K)$
1	<i>n</i> -Гексан	0,153	28,2±3,0	99,5±8,6	0,043	13,7	10,5
2	<i>n</i> -Гептан	0,491	40,8±0,8	123,5±2,2	0,033	7,9	-7,3
3	<i>n</i> -Октан	2,054	48,5±1,4	132,4±3,4	0,036	5,8	-12,2
4	<i>n</i> -Нонан	5,751	53,2±1,2	136,5±2,8	0,023	6,4	-14,3
5	<i>n</i> -Декан	15,364	57,1±1,4	138,5±3,3	–	–	–
6	<i>n</i> -Ундекан	33,833	58,9±3,2	136,8±7,7	–	–	–
7	Циклогексан	0,183	32,8±1,3	110,4±3,4	0,199	-0,1	-13,7
8	Камфен	2,932	43,9±0,8	117,0±2,0	0,151	1,7	-11,1
9	Бензол	0,170	27,1±1,5	95,7±3,9	0,072	12,8	12,3
10	Толуол	0,492	33,4±0,7	103,8±1,9	0,037	13,8	9,6
11	Этилбензол	1,203	37,9±1,6	108,5±4,1	0,037	13,6	8,9
12	<i>o</i> -Ксилол	2,098	44,9±1,9	122,4±4,8	0,025	10,4	-2,9
13	<i>m</i> -Ксилол	1,811	43,9±2,0	121,1±5,0	0,025	10,5	-2,6
14	<i>n</i> -Ксилол	1,967	46,7±1,7	127,8±4,3	0,022	9,5	-6,2
15	Бутанол-1	0,407	40,0±1,8	122,9±4,8	0,549	-4,1	-16,0
16	2-Метилпропанол-1	0,307	39,4±2,3	123,7±6,2	0,612	-5,1	-17,8
17	2-Метилпропанол-2	0,188	36,7±2,7	120,7±7,3	0,663	-4,7	-16,1
18	Циклогексанол	2,035	45,1±1,1	123,3±2,8	0,565	-4,6	-17,0
19	Циклогексанон	2,153	43,4±1,9	118,4±4,7	0,663	-3,6	-13,1
20	1,3-Диоксан	0,354	39,9±1,8	123,8±4,7	0,532	-4,9	-18,3
21	1,4-Диоксан	0,328	39,4±1,8	123,2±5,0	0,525	-4,6	-17,7
22	Тетрагидрофуран	0,197	39,9±2,2	128,9±5,9	0,651	-7,5	-23,7
23	Хлорбензол	0,885	38,3±1,9	111,9±4,7	0,048	9,0	-0,9

Из табл. 10 видно, что для *n*-алканов C<sub>7</sub> – C<sub>11</sub>, камфена и ароматических соединений на адсорбенте CrY/ГПОФАБ 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 ( $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) = -4,1 \div -7,5$  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 CrY (рис. 33а), для модифицированного адсорбента CrY/ГПОФАБ имеет место криволинейная зависимость (рис. 44).

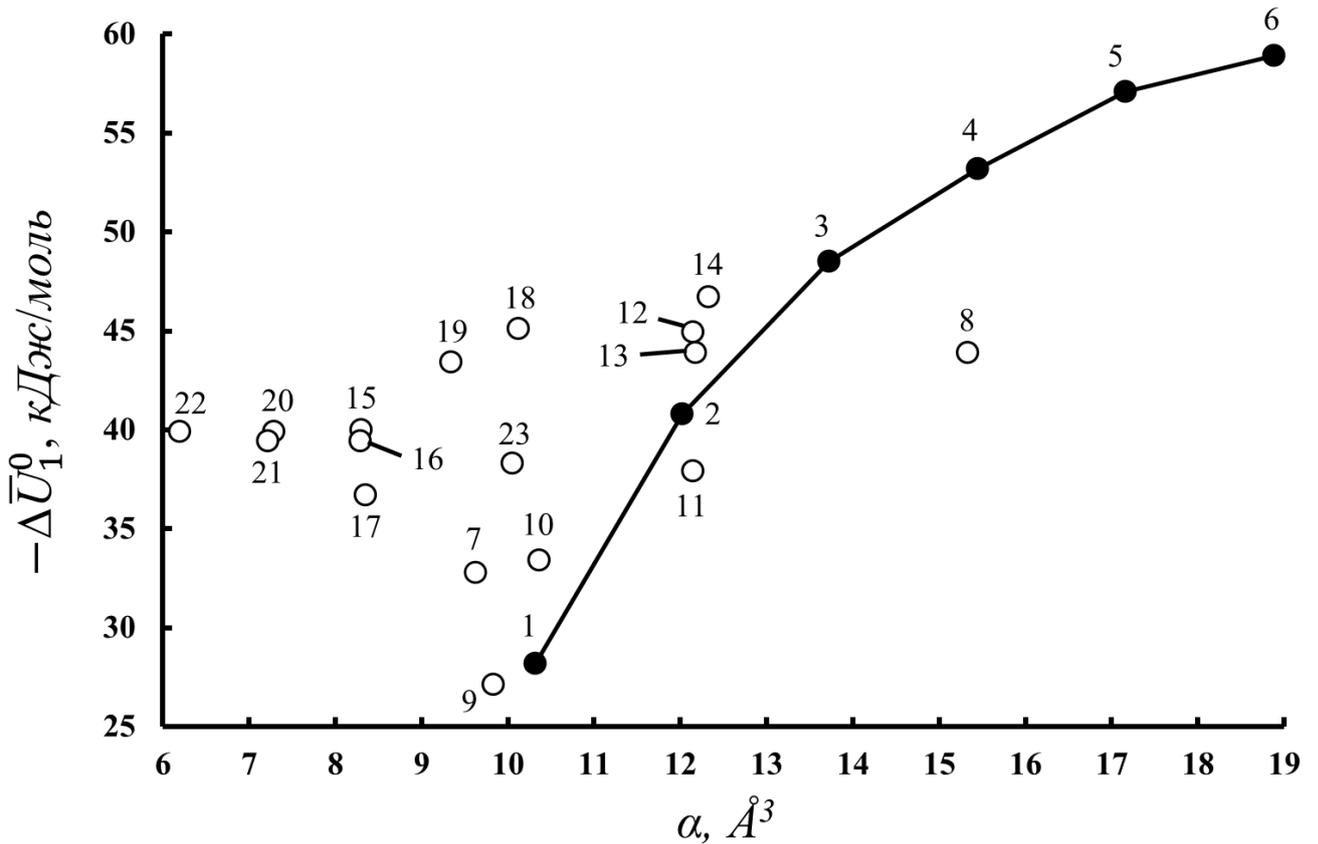


Рисунок 44 – Зависимость теплот адсорбции от поляризуемости соединений  $\alpha$  на адсорбенте SrY/ГПОФАБ; линия проведена по точкам для *n*-алканов; нумерация соответствует табл. 10

Такая криволинейная зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости и, соответственно, длины молекулы *n*-алкана, связана с формированием супрамолекулярного микрорельефа на углеродной поверхности. ГПОФАБ образует супрамолекулы-ассоциаты за счет водородных связей и оставляет часть поверхности SrY доступной для молекул адсорбатов. Наименьшее падение теплоты адсорбции после модифицирования среди *n*-алканов наблюдается для *n*-октана ( $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) = 5,8$  кДж/моль). Это свидетельствует о наличии на поверхности SrY, покрытого монослоем ГПОФАБ, промежутков между молекулами модификатора, по размерам приблизительно соответствующим молекулам *n*-октана ( $l = 10,79$  Å) (рис. 45).

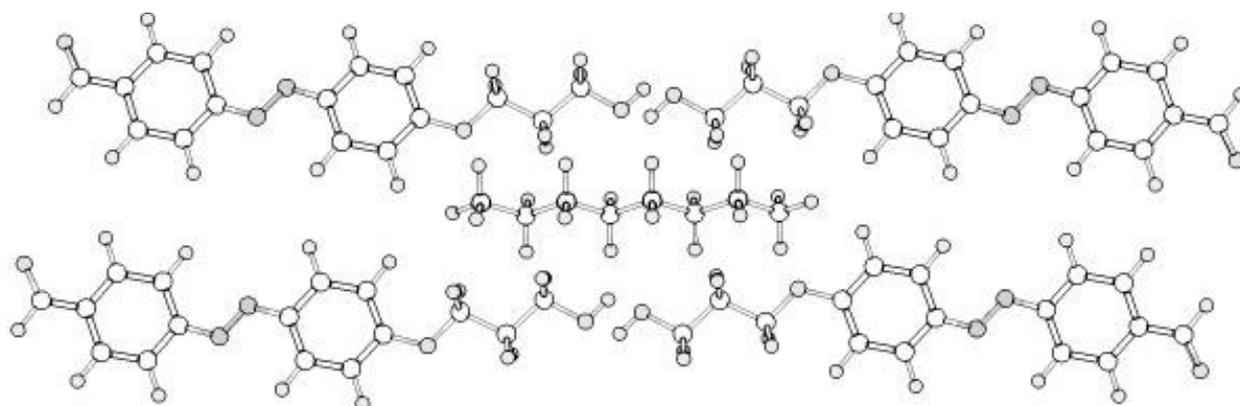


Рисунок 45 – Предполагаемая структура монослоя ГПОФАБ

Необходимо отметить, что в предыдущих работах, посвященных изучению адсорбционных свойств монослоев каламитных ЖК [122, 126], и изученного в настоящей работе адсорбента  $\text{SrY}/\text{БКГФ}$ , не склонных к ассоциации, такой ситуации не наблюдалось. Локализация адсорбции неполярных углеводородов также отсутствовала на адсорбенте  $\text{SrY}$ , модифицированном супрамолекулярным ГЭОЦАБ. Таким образом, при адсорбции *n*-алканов наблюдается уменьшение разницы теплот адсорбции на исходном и модифицированном адсорбентах при приближении размеров этих молекул к размерам молекулы *n*-октана, чему соответствует наибольшее число межмолекулярных контактов между доступной поверхностью базовой грани кристалла графита и молекулой адсорбата, после чего разница теплот адсорбции снова начинает увеличиваться.

Тот факт, что в случае циклогексана и камфена изменение внутренней энергии при адсорбции практически не меняется после модифицирования, объясняется тем, что падение энергии взаимодействия «адсорбат – адсорбент» за счет наличия монослоя ГПОФАБ компенсируется увеличением числа контактов циклических и бициклических молекул с поверхностью модифицированного адсорбента в сравнении с исходным  $\text{SrY}$ . В случае ароматических соединений при модифицировании наблюдается падение величины  $\Delta\bar{U}_1^0$  на  $\approx 9 - 14$  кДж/моль. По-видимому, для бензола и его производных на адсорбенте  $\text{SrY}/\text{ГПОФАБ}$  реализуется взаимодействие «адсорбат – модификатор» за счет  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия с ароматической системой ГПОФАБ, а промежутки между молекулами ЖК остаются недоступными. Сравнение теплот на двух адсорбентах для толуола и хлорбензола, чьи моле-

кулы обладают практически одинаковой поляризуемостью, показывает, что на  $\text{CrY}$  они адсорбируются одинаково, а на монослое ГПОФАБ разница между величинами  $\Delta\bar{U}_1^0$  этих соединений составляет  $5 \text{ кДж/моль}$ . Такое различие связано с наличием дипольного момента у молекулы хлорбензола ( $\mu = 2,53 \text{ D}$ ).

Для всех исследованных кислородсодержащих соединений теплоты на адсорбенте  $\text{CrY/ГПОФАБ}$  больше, чем для углеводорода с той же поляризуемостью (рис. 44), кроме того величины  $\Delta\bar{U}_1^0$  на модифицированном адсорбенте возрастают по сравнению с исходным  $\text{CrY}$  на  $4,1 - 7,5 \text{ кДж/моль}$  (табл. 10), что соответствует энергии слабой водородной связи [185]. Причем рост экзотермичности наблюдается как для полярных кислородсодержащих соединений, так и неполярных (1,4-диоксан), что, по-видимому, в большей мере связано с образованием водородных связей с концевыми фрагментами молекулы модификатора, чем с ориентационными или индукционными взаимодействиями. При этом для бутиловых спиртов изменение внутренней энергии увеличивается с уменьшением степени разветвленности углеводородного радикала, что может быть связано с увеличением прочности водородной связи за счет уменьшения влияния стерического фактора. Значение величины  $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)$  для бутанола-1 на исследуемом адсорбенте составляет  $-4,1 \text{ кДж/моль}$  сопоставима с полученной для адсорбента  $\text{CrY/БКГФ}$  ( $-3,8 \text{ кДж/моль}$ ), тогда как аналогичная величина для адсорбента  $\text{CrY/ГЭОЦАБ}$  выше более чем в два раза по абсолютному значению ( $-8,9 \text{ кДж/моль}$ ). По-видимому, способность к ассоциации у адсорбента  $\text{CrY/ГПОФАБ}$  выше, чем у модифицированного монослоем ГЭОЦАБ. В случае ГПОФАБ практически не остается свободных групп для образования водородных связей с молекулами адсорбатов.

Локализация адсорбции и уменьшение конформационной подвижности ( $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$ ) наблюдается для  $n$ -алканов  $\text{C}_7 - \text{C}_9$ . Для  $n$ -гексана  $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) > 0$ . Для циклических и ароматических углеводородов (циклогексан, камфен,  $n$ -ксилол) также  $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$ , что объясняется увеличением числа межмолекулярных контактов с рельефной модифицированной поверхностью адсорбента, содержащего немодифицированные участки углеродной поверхности. Для полярных кислородсо-

держащих соединений локализация адсорбции ( $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$ ) может быть связана, в том числе, взаимодействием с полярными функциональными группами ГПОФАБ. На рис. 46 представлена зависимость величины изменения энтропии при адсорбции от логарифма молекулярной массы для изученных соединений на адсорбенте СрУ/ГПОФАБ.

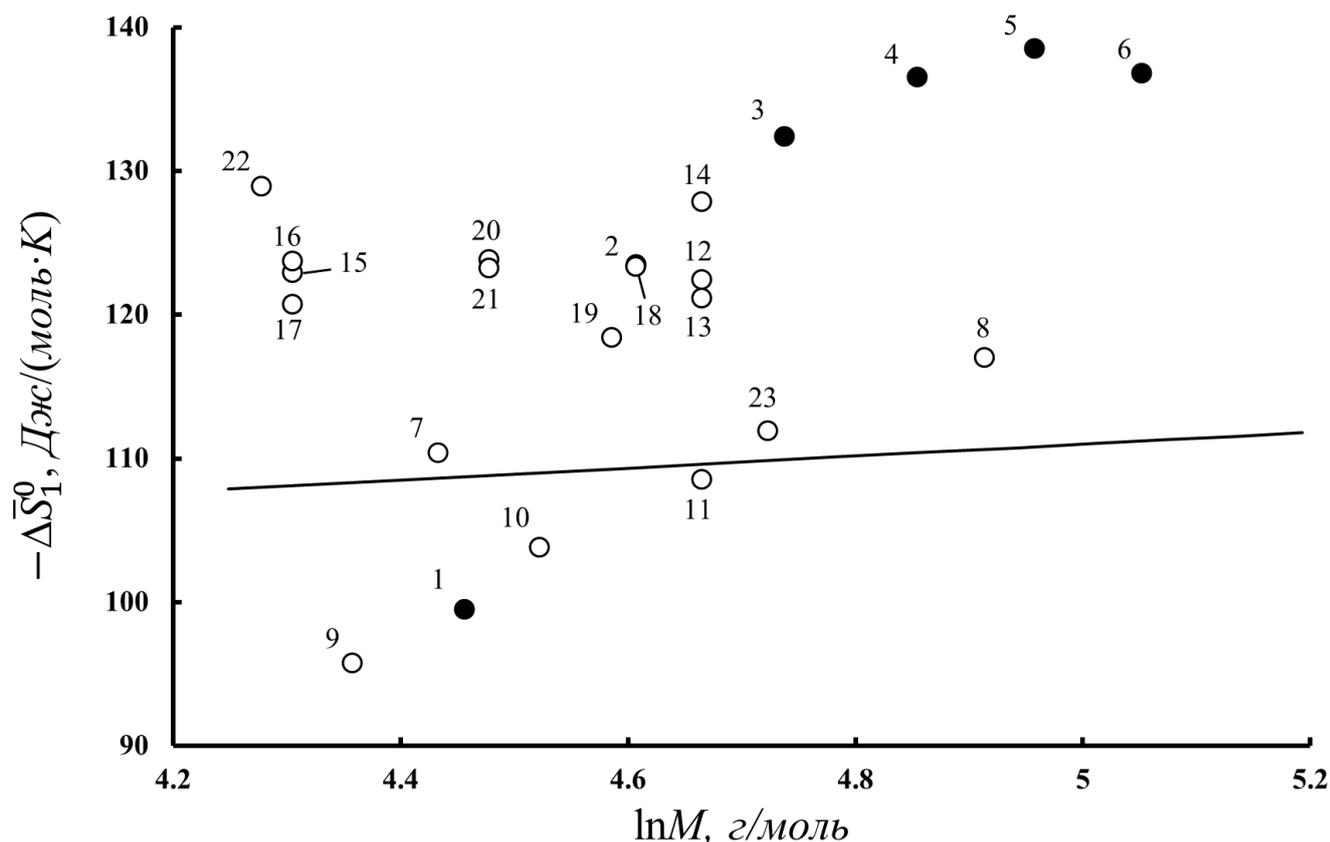


Рисунок 46 – Зависимость изменения энтропии адсорбции исследованных соединений от величины  $\ln M$  на адсорбенте СрУ/ГПОФАБ; линия соответствует теоретическим значениям изменения энтропии для делокализованной адсорбции, рассчитанным по уравнению (17) при  $T = 403,15$  К; нумерация соответствует табл. 10

В наибольшей степени смещение точек вверх относительно линии, соответствующей модели идеального двумерного газа, имеет место для длинноцепочечных алканов (3 – 6). Выше отмечалось, что характер изменения теплот на модифицированном адсорбенте свидетельствует о наличии в монослое промежутков между молекулами модификатора. Адсорбция молекул на таких промежутках, по-видимому, приводит к ограничению их конформационной подвижности за счет стерического фактора, что отвечает росту локализованности адсорбции. Исклю-

чение составляет *n*-гексан, для которого наблюдается уменьшение изменения энтропии, связанное с возможностью достаточно свободного вращения фрагментов углеводородной молекулы вокруг связей С – С, так как ее размеры меньше размеров промежутка между молекулами ГПОФАБ.

Монослой ГПОФАБ по-разному адсорбирует изомерные ксилолы:  $K_{1,c}$  при 100 °С увеличивается в ряду *m*-ксилол ( $\mu = 0,39 D$ ) → *n*-ксилол ( $\mu = 0,01 D$ ) → *o*-ксилол ( $\mu = 0,64 D$ ). Численные значения структурной *n*-/*m*-селективности ( $\alpha_{n/m} = 1,09$ ; 100 °С) выше, чем полученные на адсорбенте СрУ/ГЭОЦАБ, но меньше полученных в условиях газо-жидкостной хроматографии для ГПОФАБ ( $\alpha_{n/m} = 1,16$ ;  $S_A$  [184]). Различия в значениях структурной селективности для ГЭОЦАБ и ГПОФАБ связаны с меньшей полярностью ГПОФАБ по сравнению с ГЭОЦАБ, а также большей доступностью дефектов структуры монослоя ГПОФАБ для внедрения анизометричных молекул *n*-ксилола. Температурные зависимости отношения констант Генри для *n*-/*m*- и *o*-/*n*-изомеров, найденные из экспериментальных температурных зависимостей, приведены на рис. 47.

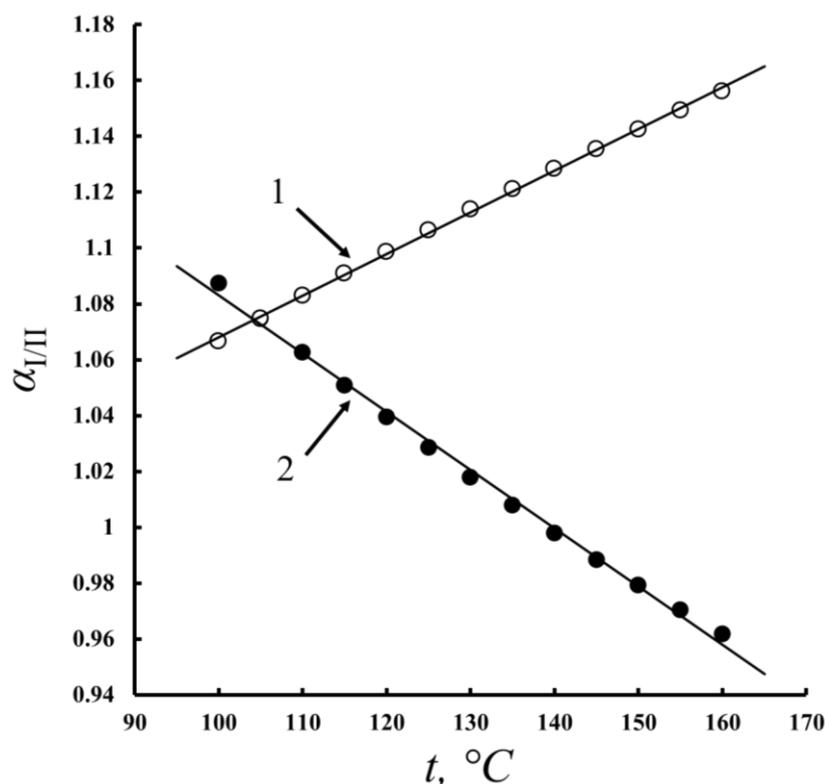


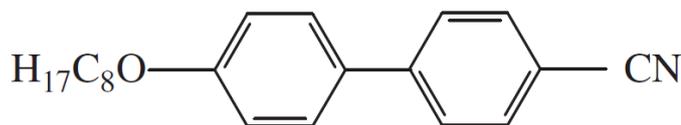
Рисунок 47 – Температурные зависимости отношения констант Генри изомерных ксилолов на адсорбенте СрУ/ГПОФАБ: 1 –  $\alpha_{o/n}$ ; 2 –  $\alpha_{n/m}$

Из представленных на рис. 47 температурных зависимостей факторов разделения изомерных ксилолов, полученных на монослое ГПОФАБ, видно, что при повышении температуры  $\alpha_{n/m}$  уменьшается, а  $\alpha_{o/n}$  увеличивается, как и на адсорбенте СрУ/ГЭОЦАБ. При увеличении температуры ослабляются сольватационные эффекты молекул супрамолекулярного ГПОФАБ в монослое, что приводит к возрастанию  $\alpha_{o/n}$  и уменьшению  $\alpha_{n/m}$  при увеличении температуры.

Таким образом, анализ ТХА показал, что полярные молекулы ГПОФАБ образуют на поверхности СрУ регулярную упорядоченную двумерную структуру, в которой за счет водородных связей между концевыми фрагментами молекул ЖК происходит их ассоциация. При этом часть поверхности исходного адсорбента остается доступной из-за неплотного прилегания молекул ЖК друг к другу, что приводит к частичной локализации адсорбции неполярных углеводородов, размеры молекул которых позволяют встраиваться им в пространство между молекулами ЖК [186]. Для кислородсодержащих соединений частичная локализация при адсорбции объясняется образованием слабых водородных связей, что свидетельствует о доступности гидроксильных групп молекул ГПОФАБ. В связи с этим данный ЖК был использован далее для получения бислоистой структуры на поверхности углеродного адсорбента с макроциклическим  $\beta$ -ЦД, молекулы которого содержат гидроксильные группы.

#### **4.4. Адсорбция паров органических соединений на углеродном адсорбенте Carborack Y, модифицированном мономолекулярным слоем жидкого кристалла 4,4'-октилксианоцианобифенила**

Одной из характерных особенностей длинноцепочечных алкил- и алкоксицианоцианобифенилов является склонность к самоассоциации и образованию в твердых и жидкокристаллических фазах димерных двумерных структур нанометрового размера. В работе [34] авторами показано, что среди изученных алкил- и алкоксицианоцианобифенилов наиболее стабильные ассоциаты образуются в случае 4,4'-октилксианоцианобифенила (8ОЦБ) (рис. 48), что подтверждается наибольшим абсолютным значением энтальпии процесса ассоциации.



$C\ 54\ S_A\ 67\ N\ 78\ I\ (^{\circ}C)$

Рисунок 48 – Структурная формула и температуры фазовых переходов 4,4'-октил-оксицианобифенила (8ОЦБ)

Выбор 8ОЦБ в качестве модификатора поверхности  $SrY$  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 углеродной поверхности высокоориентированного пиролитического графита [31].

В работе методом газо-адсорбционной хроматографии исследована адсорбция паров 28 органических соединений различной полярности на углеродном адсорбенте  $SrY$ , модифицированном монослоем полярного смектико-нематического ЖК 8ОЦБ. Для примера на рис. 49 приведены температурные константы Генри для углеводородов  $C_6$  и циклогексанола.

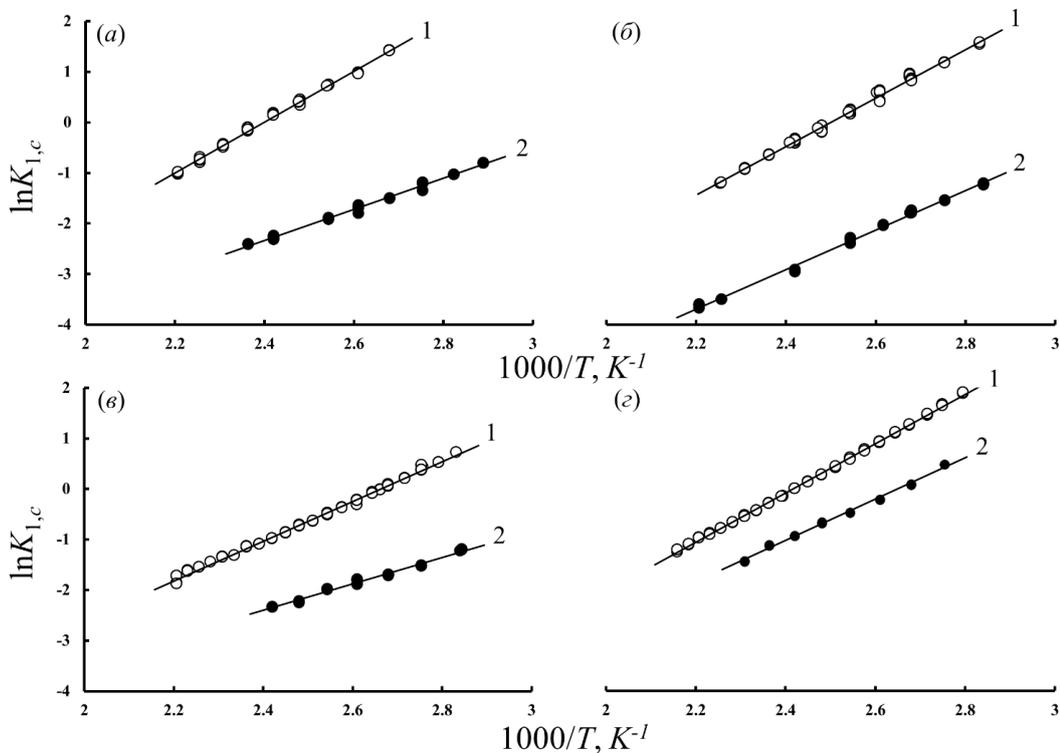


Рисунок 49 – Зависимости констант Генри адсорбции от обратной температуры на адсорбентах  $SrY$  (1) и  $SrY/8OCB$  (2):  $n$ -гексан (а), бензол (б), циклогексан (в) и циклогексанол (г)

Полученные на рис. 49 зависимости  $\ln K_{1,c}$  от обратной температуры линейны и на них не наблюдается скачков удерживания при температурах фазовых переходов 8ОЦБ, что говорит об отсутствии объемной фазы на поверхности адсорбента-носителя. При переходе от исходного адсорбента (СрУ) к адсорбенту, модифицированному 8ОЦБ (СрУ/8ОЦБ) наблюдается уменьшение констант Генри для всех представленных соединений, более выраженному в случае неполярных адсорбатов и менее – в случае полярных соединений. Для неполярных соединений это объясняется экранированием поверхности адсорбента-носителя и уменьшения дисперсионных взаимодействий с подложкой. При адсорбции полярных соединений в энергию межмолекулярных взаимодействий «адсорбат – адсорбент» будут вносить вклад индукционные и ориентационные взаимодействия «адсорбат – модификатор», вследствие чего эффект снижения  $K_{1,c}$  здесь будет меньше, чем при адсорбции неполярных соединений. Этому способствует наличие полярных атомов кислорода в аликильном радикале и циано-групп в молекуле 8ОЦБ, способных для диполь-дипольных взаимодействий и образования водородных связей  $CN \cdots OH$  «немезоген – ЖК».

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. 11). 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 монослой на углеродной поверхности и возможности проявления только слабых диполь-дипольных взаимодействий адсорбатов с молекулами модификатора. Теплота и, как следствие, способность к ориентационным взаимодействиям для молекул алканолов увеличивается в ряду: 2-метилпропанол-2  $\rightarrow$  3-метил-бутанол-1  $\rightarrow$  2-метилпропанол-1  $\rightarrow$  циклогексанол  $\rightarrow$  пентанол-1  $\rightarrow$  бутанол-1. Из данной зависимости следует, что для спиртов с более разветвленной алкильной цепью возникают стерические затруднения для диполь-дипольных

взаимодействий с молекулами ЖК.

Таблица 11 – Термодинамические характеристики адсорбции исследованных соединений на адсорбенте CrY/8ОЦБ в сравнении с исходным CrY

№	Адсорбат	$K_{1,c,M}$ 100 °С, см <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>	$-\Delta\bar{U}_{1,c}^0$ , 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	n-Декан	8,143	45,5±1,4	112,7±3,4	–	–	–
6	n-Ундекан	21,674	51,2±1,2	120,1±2,9	–	–	–
7	n-Додекан	57,882	57,3±1,0	128,1±2,5	–	–	–
8	Циклогексан	0,189	21,7±1,1	80,4±2,9	0,205	11,0	16,3
9	Циклогексен	0,197	22,2±1,9	81,2±4,9	0,146	14,6	23,4
10	Бензол	0,162	32,5±0,9	110,5±2,2	0,069	7,4	-2,5
11	Толуол	0,531	28,3±1,6	89,4±4,1	0,040	18,9	24,0
12	Этилбензол	1,036	29,6±1,4	87,3±3,4	0,032	21,9	30,1
13	o-Ксилол	1,761	36,2±0,9	100,5±2,3	0,021	19,1	19,0
14	m-Ксилол	1,531	35,9±1,0	100,9±2,7	0,021	18,5	17,6
15	p-Ксилол	1,612	35,7±0,9	100,1±2,4	0,018	20,5	21,5
16	Бутанол-1	0,265	37,0±1,9	118,4±5,0	0,357	-1,1	-11,5
17	2-Метилпропанол-1	0,175	33,5±3,4	112,5±9,1	0,349	0,8	-6,6
18	2-Метилпропанол-2	0,121	26,9±3,7	98,1±9,8	0,427	5,1	6,5
19	Пентанол-1	0,719	36,1±0,6	107,9±1,4	–	–	–
20	3-Метилбутанол-1	0,579	33,3±0,7	102,2±1,9	–	–	–
21	Циклогексанол	1,130	34,0±1,1	98,4±2,7	0,314	6,5	7,9
22	Циклогексанон	1,140	32,5±0,4	94,4±1,1	0,351	7,3	10,9
23	1,3-Диоксан	0,269	25,7±0,8	88,2±2,2	0,404	9,3	17,3
24	1,4-Диоксан	0,251	26,9±0,7	91,9±1,8	0,402	7,9	13,6
25	Тетрагидрофуран	0,146	22,1±1,0	83,6±2,8	0,482	10,3	21,6
26	Пиридин	0,430	29,0±1,6	93,0±4,4	0,145	16,1	27,1
27	Хлорбензол	0,740	26,1±0,9	80,8±2,3	0,040	21,2	30,2
28	Тетрахлорметан	0,193	20,7±1,2	77,6±3,2	0,431	9,5	18,3

На исследуемом адсорбенте константы Генри хлорбензола выше, чем для менее полярного структурного аналога толуола. Для циклогексанола и циклогексанона различия в адсорбции незначительны из-за близости поляризуемостей и строения молекул. При этом отношение констант Генри при 100 °С для циклогексанона выше, что связано со стерическим затруднением образования водородной связи с молекулами 8ОЦБ в случае циклогексанола.

В общем эффект понижения внутренней энергии после модифицирования связан, как было сказано выше, с сильным экранированием адсорбента-носителя молекулами модификатора. В меньшей степени это проявляется для кислородсо-

держающих соединений. При это для полярных соединений с гетероатомами (хлорбензол и пиридин) наблюдается сильное понижение теплоты по сравнению с исходным адсорбентом. Это говорит о том, что для модифицированного адсорбента  $\text{CrY}/8\text{OЦБ}$  полярность поверхности не является определяющей. Наименьшее падение величины внутренней энергии среди углеводородов для бензола ( $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) = 7,4 \text{ кДж/моль}$ ) связано с  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиями с 8OЦБ. Это подтверждает плоскую двумерную структуру модификатора на углеродной поверхности, что согласуется с микроскопическими СТМ-исследованиями в работе [31].

Расчет изменения энтропии адсорбции в рамках модели идеального двумерного газа (модели делокализованной адсорбции) дает численные значения, удовлетворительно согласующиеся с экспериментом для адсорбента  $\text{CrY}$  (рис. 35а). В случае модифицированного адсорбента  $\text{CrY}/8\text{OЦБ}$  можно отметить, что экспериментальные значения изменения энтропии по абсолютной величине несколько меньше, чем предсказывает модель делокализованной адсорбции (рис. 50).

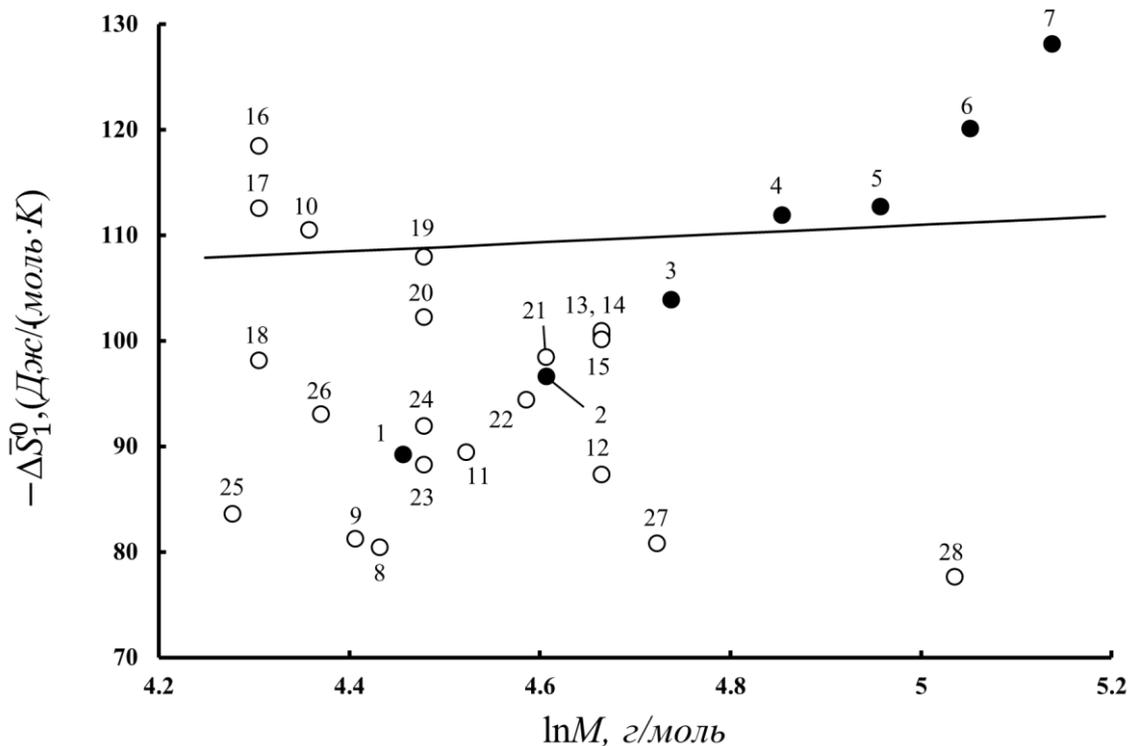


Рисунок 50 – Зависимость изменения энтропии адсорбции исследованных соединений от величины  $\ln M$  на адсорбенте  $\text{CrY}/8\text{OЦБ}$ ; линия соответствует теоретическим значениям изменения энтропии, рассчитанным по уравнению (17) для делокализованной адсорбции при  $T = 403,15 \text{ K}$ ; нумерация соответствует табл. 11

Для всех адсорбатов при модифицировании углеродной поверхности моно-слоем 8ОЦБ конформационная подвижность увеличивается, кроме бутанола-1 (16) и 2-метилпропанола-1 (17). Как было ранее отмечено, наибольшая локализация адсорбции для бутанола-1 объясняется возможностью диполь-дипольных взаимодействий с модификатором и линейным строением молекулы. Повышенная подвижность на адсорбенте  $\text{CrY}/8\text{ОЦБ}$  получена для молекул, имеющих неплоское строение (циклогексан (8), тетрагидрофуран (26), циклогексен (27), тетрахлорметан (28) и хлорбензола (11)). Точки для данных веществ на рис. 50 располагаются значительно ниже линии, построенной для модели делокализованной адсорбции, что не наблюдалось в случае изученных в данной работе адсорбентов, модифицированных монослоями ЖК.

В целом анализ величин изменения энтропии показывает, что при адсорбции на адсорбенте  $\text{CrY}/8\text{ОЦБ}$  наблюдается высокая подвижность молекул адсорбатов вблизи поверхности модифицированного адсорбента, даже в большей степени, чем на плоской поверхности  $\text{CrY}$ , вдоль которой молекулы адсорбатов могут перемещаться свободно. Стоит отметить, что значения изменения энтропии для делокализованной адсорбции, полученные по уравнению (17), являются приближенными в рамках модели идеального двумерного газа. Для 8ОЦБ такие низкие значения энтропии адсорбатов свидетельствуют об отсутствии дефектов в структуре монослоя, в отличие от других адсорбентов  $\text{CrY}/\text{ЖК}$ , изученных в данной работе. Это возможно в том случае, когда молекулы модификатора тесно прилегают друг к другу в монослое, то есть в монослое имеет место плотная упаковка. Можно предположить, что в монослое на поверхности углеродной подложки молекулы 8ОЦБ располагаются так, что (как и ожидалось) не наблюдается пустот и промежутков.

Адсорбент  $\text{CrY}$ , модифицированный монослоем 8ОЦБ, селективно адсорбирует изомерные ксилолы. Значения  $K_{1,c}$  при 100 °C в увеличиваются ряду *m*-ксилол ( $\mu = 0,39 D$ )  $\rightarrow$  *n*-ксилол ( $\mu = 0,01 D$ )  $\rightarrow$  *o*-ксилол ( $\mu = 0,64 D$ ). Такие закономерности обычно наблюдаются при адсорбции ксилолов на углеродных адсорбентах, модифицированных ЖК с каламитным строением молекул [122, 126], в том

числе для изученных в данной работе монослоев «СрУ – мезоген». Данный характер адсорбции свидетельствует об ассоциации и высокой степени упорядоченности молекул 8ОЦБ на поверхности адсорбента-носителя. Структурная *n*-/*m*-селективность адсорбента СрУ/8ОЦБ в исследованном интервале температур 80 – 180 °С ( $\alpha_{n/m} = 1,06$ ; 180 °С) сопоставима с селективностью 8ОЦБ в газожидкостном варианте хроматографии ( $\alpha_{n/m} = 1,06$ ;  $S_A$ ; 64 °С [187]). Также стоит отметить, что значение *n*-/*m*-селективности меньше, чем для адсорбента СрУ/БКГФ. Это объясняется плотной упаковкой монослоя и высокой степенью экранирования подложки двумерным слоем модификатора 8ОЦБ. Об этом свидетельствует большее падение внутренней энергии после модифицирования 8ОЦБ для *n*-ксилола ( $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) = 20,5$  кДж/моль) среди изученных изомеров ксилола.

Подтверждением плотной ассоциированной структуры молекул 8ОЦБ в монослое на углеродной поверхности является «аномальная» температурная зависимость факторов разделения изомерных *n*- и *m*-ксилолов. В отличие от объемной фазы 8ОЦБ величина  $\alpha_{n/m}$  на адсорбенте СрУ/8ОЦБ с ростом температуры увеличивается (рис. 51).

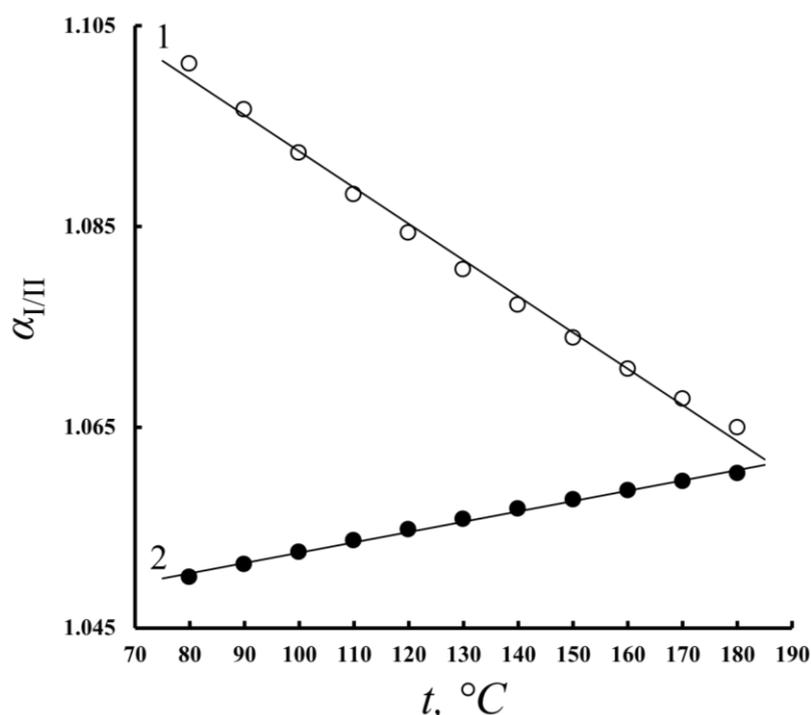


Рисунок 51 – Зависимость факторов разделения изомеров ксилола от температуры на колонке с адсорбентом СрУ, модифицированным монослоем 8ОЦБ: 1 –  $\alpha_{o/n}$ ; 2 –  $\alpha_{n/m}$

Это связано с тем, что при увеличении температуры степень димеризации и полярность поверхности уменьшаются вследствие увеличения подвижности длинноцепочечных *n*-октилоксильных групп. При этом возникают открытые участки углеродного адсорбента-носителя, что приводит к увеличению удерживания *n*-ксилола. На исследуемом адсорбенте CrY/8ОЦБ наблюдается подобная температурная зависимость структурной селективности по отношению к изомерам ксилолов, как и в случае нематического БКГФ. Наблюдается еще менее слабая локализация адсорбции *n*-ксилола между молекулами модификатора, о чем свидетельствует меньшее падение энтропии ( $\Delta\bar{S}_{1,c}^0 = -100,1 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ) и более слабый характер изменения величин факторов разделения. Это говорит о более плотном слое модификатора в случае 8ОЦБ.

Таким образом, в ряду исследованных ЖК молекулы полярного 8ОЦБ ( $\mu = 6,85 \text{ D}$ ) на углеродной поверхности образуют плотный двумерный слой, образованный димерами молекул мезогена, для которого практически отсутствуют дефекты структуры, особенно при не очень высоких температурах. Наличие конформационно подвижных длинноцепочечных *n*-октилоксильных групп у молекул 8ОЦБ при повышении температуры приводит к увеличению дефектов структуры за счет появления немодифицированных участков адсорбента-носителя.

#### Заключение по главе 4

Впервые изучены адсорбционные свойства адсорбента CrY, модифицированного монослоями ЖК БКГФ, ГЭОЦАБ, ГПОФАБ и 8ОЦБ. Методом обращенной газовой хроматографии определены ТХА из газовой фазы широкого ряда органических соединений разных классов (*n*-алканы C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>, арены C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub>, алканолалы нормального и разветвленного строения C<sub>3</sub> – C<sub>5</sub>, предельные и непредельные циклические соединения, в том числе содержащие гетероатомы) при малых заполнениях поверхности ( $K_{1,c}$ ,  $\Delta\bar{U}_1^0$ ,  $\Delta\bar{S}_{1,c}^0$ ). Обнаружено, что температурные зависимости величин  $\ln K_{1,c}$  от  $1/T$  демонстрируют линейный характер в широком температурном интервале (65 – 190 °C), что свидетельствует об отсутствии объемной фазы ЖК на поверхности адсорбента-носителя CrY. В отличие от БКГФ исследо-

ванные 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 ( $K_{1,c M} / K_{1,c} < 1$ ), менее выраженное в случае полярных соединений, что объясняется увеличением полярности изученных адсорбентов SrY/ЖК по сравнению с «чистым» SrY. На примере бутанола-1 показано увеличение теплоты  $|\Delta\bar{U}_1^0|$  и энтропии  $|\Delta\bar{S}_{1,c}^0|$  адсорбции в ряду модификаторов 8ОЦБ → БКГФ → ГПОФАБ → ГЭОЦАБ, обусловленное увеличением вклада специфических взаимодействий и, соответственно, усилением локализации адсорбции. Все исследованные модифицированные с помощью ЖК адсорбенты ахиральны и обладают лишь структурной *пара-/мета-*селективностью к тестовым изомерам ксилола, увеличивающейся в ряду модификаторов ГЭОЦАБ → 8ОЦБ → ГПОФАБ → БКГФ.

На основании сравнительного анализа ТХА адсорбатов разного геометрического и электронного строения для модифицированных адсорбентов SrY/ЖК и исходного SrY сделано заключение о структурной организации монослоев ЖК на поверхности SrY. Молекулы менее полярного нематического БКГФ в монослое самоорганизуются в виде регулярной структуры с дефектами малых размеров, доступными для внедрения в них небольших молекул при адсорбции из газовой фазы. Монослой наиболее полярного из исследованных ЖК нематического ГЭОЦАБ образует упорядоченную структуру из полимолекулярных ассоциатов с малой дефектностью и высокой способностью к осуществлению специфических и диполь-дипольных взаимодействий с молекулами полярных адсорбатов. Сметико-нематический ГПОФАБ также в монослое образует упорядоченную структуру из полимолекулярных ассоциатов за счет водородных связей с промежутками между молекулами модификатора, размер которых сопоставим с размерами молекул *n*-октана. Сметико-нематический 8ОЦБ образует на поверхности SrY наиболее плотный двумерный

слой, образованный димерами молекул мезогена, практически не содержащий дефекты структуры.

Все исследованные адсорбенты типа SrY/ЖК (кроме SrY/БКГФ), были использованы для последующего формирования на поверхности SrY бислоев «ЖК –  $\beta$ -ЦД». Использование в качестве полярных ориентантов монослоев мезогенов при построении бислойных систем с  $\beta$ -циклодекстрином может организовать молекулы макроцикла таким образом, когда гидроксильные группы макроцикла, расположенные на одной стороне тора, обращены к поверхности адсорбента, а на другой – к газовой фазе. Достижение такой «благоприятной ориентации» увеличивает возможность комплексообразования «адсорбат – макроцикл» в двумерном пространстве адсорбционного слоя.

## ГЛАВА 5. АДсорбЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО БИСЛОЯМИ «ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ – $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИН»

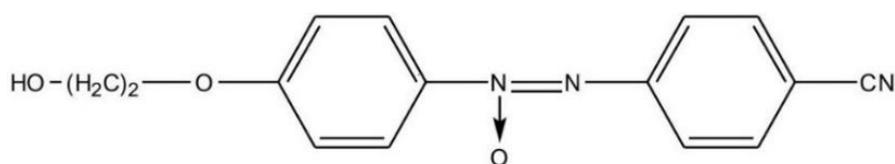
В четвертой главе изучена адсорбция паров различных органических соединений на углеродном адсорбенте  $\text{CpY}$ , модифицированном монослоями ЖК на границе раздела фаз «газ – твердое тело». Установлено, что в зависимости от строения и наличия полярных концевых функциональных групп в молекулах мезогенов на поверхности адсорбента-носителя была получена различная двумерная самоорганизация молекул ЖК. При этом полученные адсорбенты ахиральны и обладают лишь структурной селективностью. При построении бислойных систем на основе ЖК и  $\beta$ -ЦД на поверхности углеродного адсорбента по технологии послойной сборки Layer-by-Layer (LbL) может оказаться возможным разделение энантиомеров различного строения и полярности за счет образования комплексов «гость – хозяин» с хиральным макроциклом. Основной проблемой является достижение благоприятной ориентации для комплексообразования «адсорбат – макроциклический хозяин». Полученные результаты моделирования монослоя  $\beta$ -ЦД во второй главе свидетельствуют об ориентации молекул макроцикла «боком» по отношению к углеродной поверхности. Использование в качестве полярного ориентанта преадсорбированного монослоя мезогенов при построении бислойных систем с  $\beta$ -ЦД может организовать молекулы макроциклического модификатора необходимым образом, когда первичные гидроксильные группы макроцикла, расположенные на узкой стороне тора, будут обращены к углеродной поверхности адсорбента-носителя.

Таким образом, в пятой главе представлены результаты изучения адсорбционных и селективных свойств бислойных систем «ЖК –  $\beta$ -ЦД», полученные технологией послойной сборки на поверхности углеродного адсорбента  $\text{CpY}$ .

### 5.1. Адсорбция паров органических соединений на углеродном адсорбенте, модифицированном смешанным бинарным слоем «4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензол – $\beta$ -циклодекстрин»

Как было показано в главе 3 ориентация молекул  $\beta$ -ЦД «бокком» к углеродной поверхности является наиболее энергетически выгодной. Кроме того, среди двух ориентаций «бокком» с минимальной энергией наиболее выгодной является ориентация, где молекулы  $\beta$ -ЦД ассоциированы между собой. Стоит отметить, что такая ориентация не является благоприятной для образования комплексов включения. Поэтому для обеспечения той ориентации, при которой становится возможным комплексобразование «гость – хозяин» молекул  $\beta$ -ЦД с адсорбатами, были использованы изученные в главе 4 углеродные адсорбенты, модифицированные монослоями ЖК для последующего формирования на углеродной поверхности бислойных структур «ЖК –  $\beta$ -ЦД» послойным модифицированием.

В данном параграфе рассмотрена система, где в качестве полярного ориентанта слоя молекул  $\beta$ -ЦД использовали наиболее полярный из исследованных ассоциированный жидкий кристалл 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензол (ГЭОЦАБ) (рис. 52).



$C\ 113\ (C+N)\ 135\ N\ 175\ I\ (^{\circ}C)$

Рисунок 52 – Структурная формула и температуры фазовых переходов 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензола (ГЭОЦАБ)

Анализ термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) на адсорбенте СрУ/ГЭОЦАБ показал, что молекулы ГЭОЦАБ в монослой на углеродной поверхности ассоциированы и на поверхности модифицированного адсорбента есть небольшие дефекты (пустоты). При этом нанесение макроциклического модификатора может привести к нарушению упорядоченной структуры ГЭОЦАБ на поверхно-

сти адсорбента-носителя. Наличие концевых гидроксильных и циано-групп молекул ГЭОЦАБ могут хаотично взаимодействовать с ОН-группами молекул  $\beta$ -ЦД.

Получение углеродного адсорбента Carborack Y (CrY), модифицированного бислоем «ГЭОЦАБ –  $\beta$ -ЦД» проводили следующим образом. Для формирования бислоя «ГЭОЦАБ –  $\beta$ -ЦД» на поверхности адсорбента-носителя (CrY) использовали модифицированный монослоем адсорбент CrY/ГЭОЦАБ (1,5023 г), где масса ГЭОЦАБ составила 29,3 мг, на который наносили из водно-аммиачного раствора  $\beta$ -ЦД (44,8 мг). Смесь упаривали в сушильном шкафу для удаления воды (70 – 80 °С), не допуская кипения раствора при периодическом перемешивании содержимого колбы в течение нескольких суток. В процессе модифицирования CrY с применением технологии послойной сборки было обнаружено, что предмонослой ГЭОЦАБ в ходе нанесения последующего слоя  $\beta$ -ЦД из водно-аммиачного раствора десорбируется с поверхности CrY 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. Такое соотношение ГЭОЦАБ и  $\beta$ -ЦД свидетельствует о наличии свободных (несвязанных) ОН-групп у молекул макроциклического модификатора, с которыми могут вступать в специфические внешнесферные взаимодействия полярные адсорбаты. Ориентировочная расчетная толщина слоя модификатора составила  $13 \div 20 \text{ \AA}$  в зависимости от структуры и взаимной ориентации молекул ЖК и  $\beta$ -ЦД.

В работе была рассмотрена адсорбция паров 34 органических соединений различной полярности (от неполярных углеводородов до сильнополярных кислородсодержащих соединений) на адсорбенте со смешанным бинарным модификатором CrY/ГЭОЦАБ/ $\beta$ -ЦД.

В качестве примера на рис. 53 приведены температурные зависимости констант Генри адсорбции для *n*-гептана, циклогексана, пропанола-1 и бутанола-1, полученные на исходном адсорбенте CrY и адсорбентах, модифицированных монослоем CrY/ГЭОЦАБ и смешанным бинарным модификатором CrY/ГЭОЦАБ/ $\beta$ -ЦД.

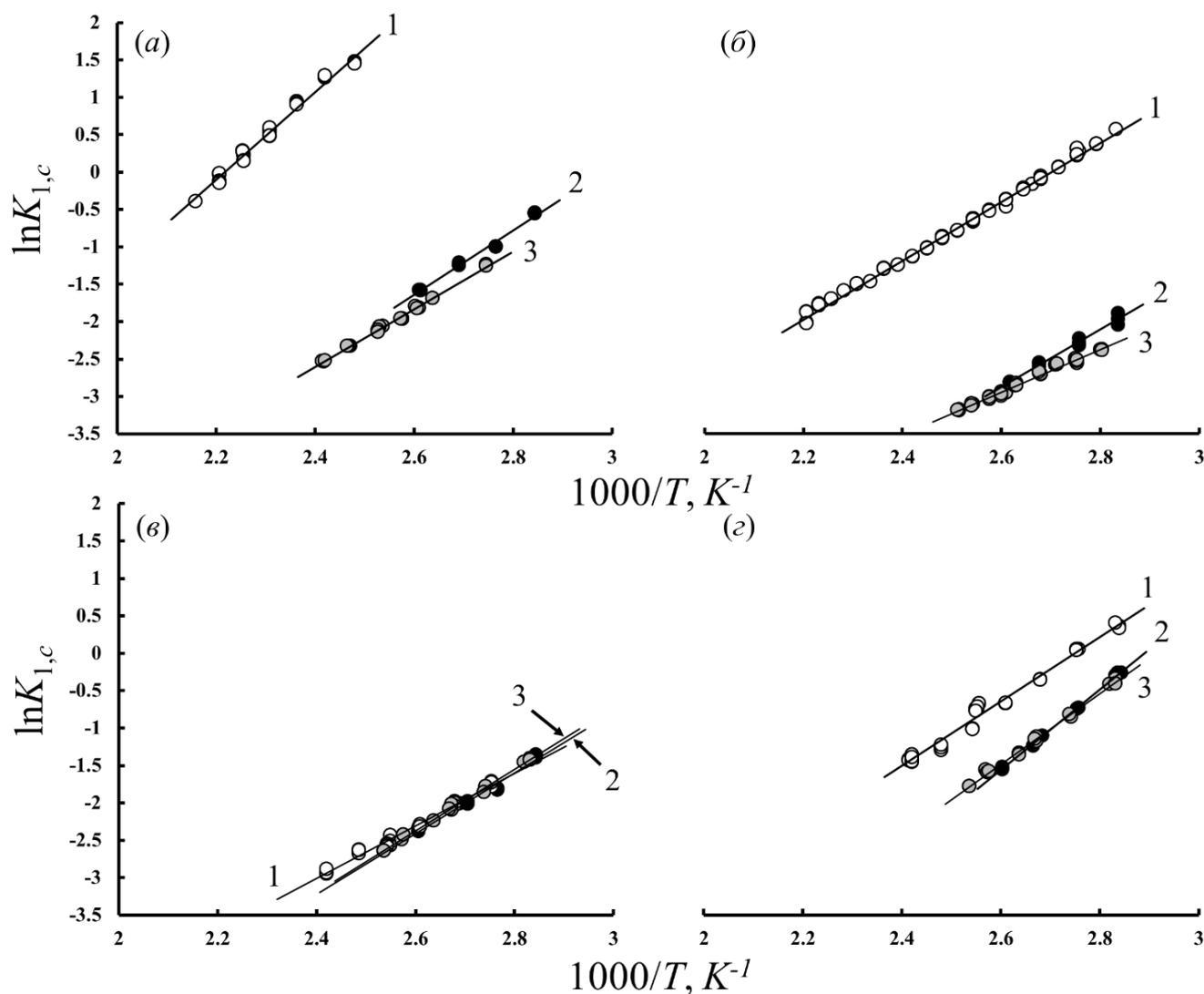


Рисунок 53 – Зависимости констант Генри адсорбции от обратной температуры на адсорбентах SrY (1), SrY/ГЭОЦАБ (2) и SrY/ГЭОЦАБ/β-ЦД (3): *n*-гептан (а), циклогексан (б), пропанол-1 (в) и бутанол-1 (г)

Линейный характер полученных температурных зависимостей констант Генри на колонке с модифицированным SrY свидетельствует об отсутствии объемной жидкокристаллической фазы ГЭОЦАБ или смешанной фазы «ГЭОЦАБ – β-ЦД» на поверхности адсорбента SrY, поскольку не наблюдается скачков удерживания при температурах фазовых переходов ЖК.

Из рис. 53 видно, что вследствие экранирования поверхности подложки смешанным бинарным слоем модификаторов наблюдается значительное снижение констант Генри для неполярных адсорбатов по сравнению с исходным адсорбентом SrY. Для полярных соединений, молекулы которых склонны к

специфическим взаимодействиям с гидроксильными группами  $\beta$ -ЦД, снижение констант Генри адсорбции выражено в существенно меньшей степени, чем для углеводородов. Для пропанола-1 константы Генри на трех адсорбентах имеют практически одинаковые значения. Между тем для бутанола-1 снижение констант Генри при переходе к модифицированным адсорбентам говорит об уменьшении вклада дисперсионных взаимодействий с подложкой.

В табл. 12 приведено сравнение ТХА для 14 модельных органических соединений: *n*-алканов  $C_6 - C_9$ , циклогексана, ароматических углеводородов и линейных алканолов  $C_3 - C_5$ , полученных на адсорбенте со смешанным бинарным модификатором  $SrY/ГЭОЦАБ/\beta$ -ЦД и модифицированным монослоем  $SrY/ГЭОЦАБ$ .

Таблица 12 – Термодинамические характеристики адсорбции исследованных соединений на адсорбенте  $SrY/ГЭОЦАБ/\beta$ -ЦД в сравнении с адсорбентом  $SrY/ГЭОЦАБ$

Адсорбат	$K_{1,c,B}$ 100 °С, $см^3/м^2$	$-\Delta\bar{U}_1^0$ , кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^0$ , Дж/(моль·К)	$\frac{K_{1,c,B}}{K_{1,c,M}}$	$\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)$ , кДж/моль	$\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0)$ , Дж/(моль·К)
<i>n</i> -Гексан	0,086	28,8±1,3	105,8±3,3	–	–	–
<i>n</i> -Гептан	0,218	32,0±1,0	106,8±2,5	0,795	3,9	8,6
<i>n</i> -Октан	0,529	36,1±0,9	110,3±2,4	0,799	5,7	13,4
<i>n</i> -Нонан	1,272	42,5±1,3	120,3±3,2	0,787	3,2	6,5
Циклогексан	0,066	23,8±0,9	94,6±2,4	0,861	8,2	20,7
Бензол	0,085	26,0±1,6	98,6±4,2	1,052	11,1	30,1
Толуол	0,241	33,4±1,2	109,6±3,2	0,839	1,1	1,5
Этилбензол	0,502	36,4±1,1	111,7±2,9	0,830	2,4	4,7
<i>o</i> -Ксилол	0,714	39,1±1,1	115,8±2,9	0,841	2,1	4,3
<i>m</i> -Ксилол	0,633	38,9±1,2	116,5±3,1	0,827	2,3	4,5
<i>p</i> -Ксилол	0,665	39,8±1,2	118,2±3,1	0,851	2,3	5,0
Пропанол-1	0,129	34,2±1,5	116,9±4,1	1,042	-0,4	-0,8
Бутанол-1	0,331	39,3±1,6	122,8±4,2	1,025	5,5	15,0
Пентанол-1	0,810	45,2±0,9	131,1±2,5	0,999	3,3	9,0

Установлено, что для всех неполярных соединений имеет место уменьшение констант адсорбции на адсорбенте с бислоем по сравнению с монослоем ( $K_{1,c,B} / K_{1,c,M} = 0,8 \div 0,9$ ). 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 по-

верхности адсорбента  $\text{CrY}$ , так и отсутствием инклюзионных взаимодействий данных соединений с макроциклической полостью молекулы  $\beta$ -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  $\beta$ -ЦД. При этом макроциклические полости становятся малодоступными для молекул адсорбатов.

Для исследованных алканолов  $\text{C}_3 - \text{C}_5$  нанесение второго слоя модификатора ( $\beta$ -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. Это свидетельствует о связывании молекул алканолов со свободными гидроксильными группами у входа в полость молекул  $\beta$ -ЦД.

В табл. 13 приведены ТХА 20 органических соединений: *n*-алканов  $\text{C}_{10} - \text{C}_{12}$ , изомерных спиртов  $\text{C}_3 - \text{C}_5$ , циклогексанола, циклогексанона, пиридина и шести пар энантиомеров, полученных на углеродном адсорбенте  $\text{CrY}$ , модифицированном смешанным бинарным модификатором «ГЭОЦАБ –  $\beta$ -ЦД».

Таблица 13 – Термодинамические характеристики адсорбции исследованных соединений на адсорбенте  $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}/\beta$ -ЦД

Адсорбат	$K_{1,c,B}$ 100 °С, $\text{см}^3/\text{м}^2$	$-\Delta\bar{U}_1^0$ , кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^0$ , Дж/(моль·К)
<i>n</i> -Декан	2,703	44,7±2,0	119,9±4,8
<i>n</i> -Ундекан	6,362	49,6±1,8	125,9±4,5
<i>n</i> -Додекан	14,890	54,3±1,6	131,3±3,9
Пропанол-2	0,089	37,0±1,5	127,6±4,0
2-Метилпропанол-1	0,245	40,3±1,2	128,0±3,1
2-Метилпропанол-2	0,147	39,6±1,7	130,3±4,4
3-Метилбутанол-1	0,676	44,4±1,2	130,6±3,2
Циклогексанол	1,274	42,3±1,0	119,7±2,6
Циклогексанон	1,066	36,3±0,8	105,2±2,0
Пиридин	0,566	37,4±0,8	113,2±2,1
(-)-Камфен	0,676	32,4±0,5	98,4±1,2
(+)-Камфен	0,672	32,4±0,5	98,3±1,3
(-)-Лимонен	1,762	39,7±0,4	109,9±0,9
(+)-Лимонен	1,838	40,7±0,9	112,3±2,3
(-)-Ментол	17,624	58,5±1,0	141,1±2,4
(+)-Ментол	16,020	56,4±1,0	136,5±2,4
(-)-Бугандиол-1,3	5,645	51,4±1,2	131,6±3,0
(+)-Бугандиол-1,3	4,917	47,7±1,2	122,9±3,0
(-)-Бугандиол-2,3	2,036	48,0±1,4	131,1±3,5
(+)-Бугандиол-2,3	1,948	41,1±0,9	112,8±2,2

Анализ ТХА на адсорбенте  $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}/\beta\text{-ЦД}$  показывает, что для длинноцепочечных *n*-алканов  $\text{C}_{10} - \text{C}_{12}$  наблюдается закономерный рост ТХА. Для линейных и разветвленных одноатомных спиртов теплоты адсорбции практически не отличаются. По-видимому, для алканолов  $\text{C}_3 - \text{C}_5$  в большей степени проявляются полярные взаимодействия между гидроксильными группами спиртов и преорганизованной структурой у входа в полость, образованной гидроксильными группами  $\beta\text{-ЦД}$ . Повышенная теплота адсорбции для циклогексанола по сравнению с циклогексанолом также связана с возможностью образования водородных связей «циклогексанол – смешанный модификатор». Для пиридина по сравнению с бензолом повышенная теплота адсорбции обусловлена электронодонорными взаимодействиями пиридина с гидроксильными группами модификаторов. Стоит отметить, что, как и в случае ахиральных соединений, для полярных энантиомеров ментолов и бутандиолов теплоты адсорбции выше, чем для малополярных камфенов и лимоненов, что свидетельствует о дополнительном вкладе внешнесферных взаимодействий со свободными гидроксильными группами молекул  $\beta\text{-ЦД}$ .

В целом теплоты адсорбции алканолов и других полярных соединений заметно выше, чем *n*-алканов и углеводов других классов с близкими значениями полярности молекул  $\alpha$ , как это показано на рис. 54, что указывает на возможность полярных взаимодействий их молекул с предорганизованной структурой у входа в полость, образованной гидроксильными группами  $\beta\text{-ЦД}$ . В частности, для (–)-бутандиола-1,3 (31) точка на графике относительно линии алканов находится выше остальных изомерных бутандиолов. Повышенные значения энергии специфических взаимодействий получены для (–)-бутандиола-2,3 (33) по сравнению с (+)-бутандиолом-2,3 (34). Для (–)-ментола (29) также наблюдается более высокая специфичность при адсорбции, чем для (+)-ментола (30) на бислойном адсорбенте. Повышенные значения внутренней энергии для (–)-энантиомеров связаны, по-видимому, с взаимодействиями с внешними гидроксильными группами молекул  $\beta\text{-ЦД}$  смешанного бинарного модификатора. Большее удерживание энантиомеров бутандиола-1,3 по сравнению с бутандиола-

ми-2,3 обусловлено более анизотричным строением молекулы и лучшей стерической доступностью концевой гидроксильной группы.

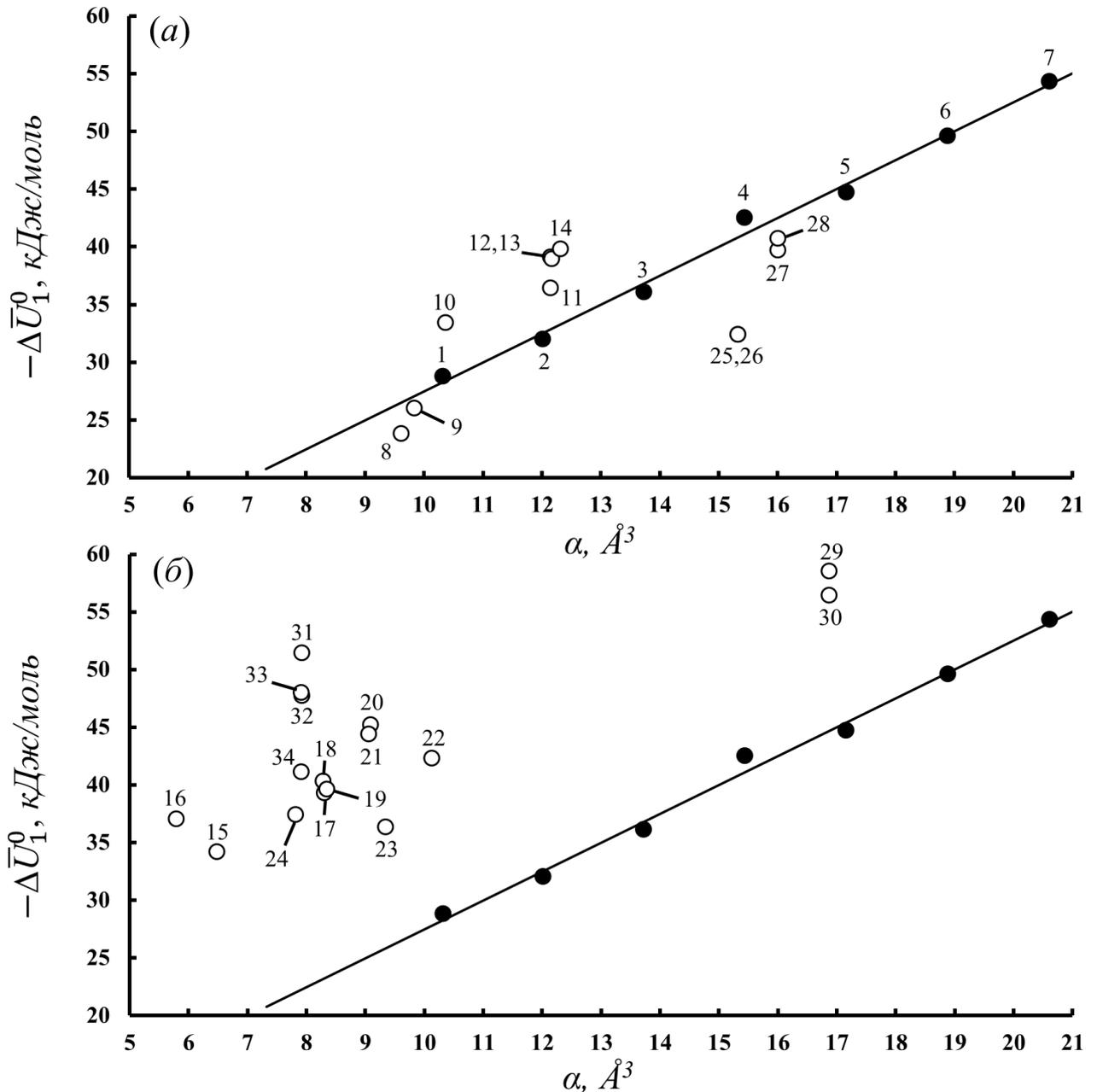


Рисунок 54 – Изменение внутренней энергии при адсорбции углеводородов (а) и неуглеводородов (б) на адсорбенте  $\text{SrY}/\text{ГЭОЦАБ}/\beta\text{-ЦД}$  в зависимости от поляризуемости  $\alpha$  их молекул; линии проведены по точкам для *n*-алканов; 1 – *n*-гексан, 2 – *n*-гептан, 3 – *n*-октан, 4 – *n*-нонан, 5 – *n*-декан, 6 – *n*-ундекан, 7 – *n*-додекан, 8 – циклогексан, 9 – бензол, 10 – толуол, 11 – этилбензол, 12 – *o*-ксилол, 13 – *m*-ксилол, 14 – *p*-ксилол, 15 – пропанол-1, 16 – пропанол-2, 17 – бутанол-1, 18 – 2-метилпропанол-1, 19 – 2-метилпропанол-2, 20 – пентанол-1, 21 – 3-метилбутанол-2, 22 – циклогексанол, 23 – циклогексанон, 24 – пиридин, 25 – (–)-камфен, 26 – (+)-камфен, 27 – (+)-лимонен, 28 – (–)-лимонен, 29 – (–)-ментол, 30 – (+)-ментол, 31 – (–)-бутандиол-1,3, 32 – (+)-бутандиол-1,3, 33 – (–)-бутандиол-2,3, 34 – (+)-бутандиол-2,3

Анализ численных значений изменения энтропии при адсорбции позволяет охарактеризовать подвижность адсорбированных молекул и возможность их взаимодействия с полостью макроцикла. При переходе из газовой фазы в адсорбированное состояние меняется подвижность молекул адсорбатов, что и определяет численные значения изменения энтропии. При свободном движении молекул относительно поверхности адсорбция локализована. Если адсорбируемые молекулы могут свободно перемещаться вдоль поверхности адсорбента, то есть молекула утрачивает одну степень свободы поступательного движения, то соответствующие величины энтропии адсорбции могут быть рассчитаны по формуле (17) (п. 4.1). Если предположить, что адсорбция сопровождается потерей трех степеней свободы поступательного движения, то есть в адсорбированном состоянии молекула полностью утрачивает возможность перемещения вдоль поверхности адсорбента, то изменение энтропии, соответствующее этой модели локализованной адсорбции, можно представить как [188, 189]:

$$\Delta \bar{S}_{1,c}^0(\text{лок}) = 17,72 + 12,47 \ln(MT) + 8,314 \ln(a_m), \quad (18)$$

где  $a_m$  – площадь поверхности адсорбента, приходящаяся на одну адсорбированную молекулу, выраженная в  $\text{Å}^2$ .

Если допустить как показано в работе [148], что в основном молекулы модификатора обращены к поверхности подложки своими торцами, то для любой адсорбированной молекулы, которая входит в полость  $\beta$ -ЦД, посадочная площадка не будет превышать поперечного сечения полости. Ориентировочно принимая ее диаметр равным  $6 \text{ Å}$ , приходим к тому, что для всех адсорбатов посадочная площадка  $a_m \approx 28 \text{ Å}^2$ . Таким образом, для модели локализованной адсорбции на основе уравнения (18) можно записать, что

$$\Delta \bar{S}_{1,c}^0(\text{лок}) = -12,47 \ln(MT) - 27,70, \quad (19)$$

где  $M$  – молярная масса адсорбата, г/моль;  $T$  – температура, К.

На рис. 55 приведены графики зависимости изменения энтропии при адсорбции от молекулярной массы адсорбатов для углеводородов ( $a$ ) и неуглеводоро-

дов (б), где линии *I* и *II* соответствуют модели локализованной и делокализованной адсорбции соответственно.

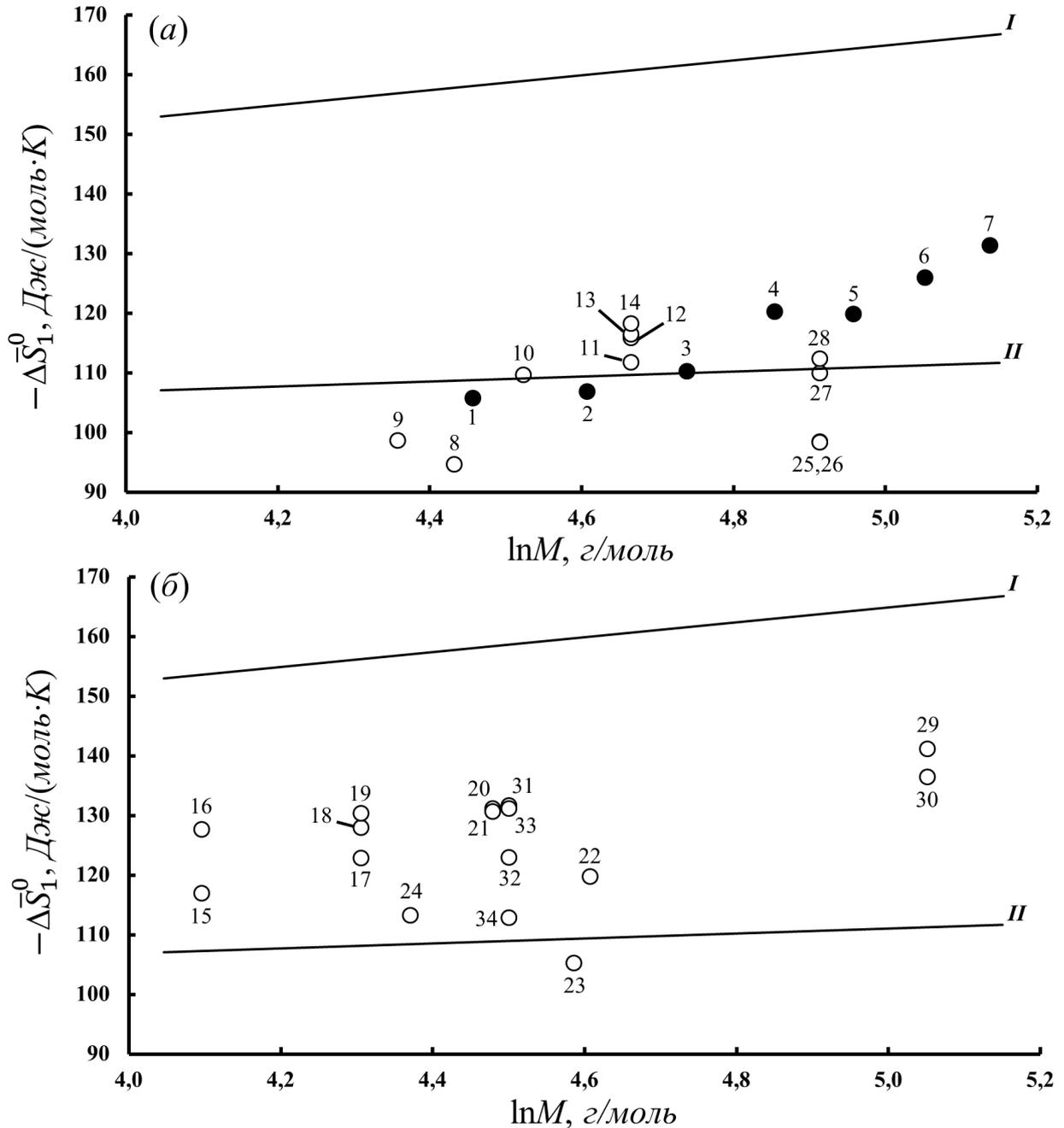


Рисунок 55 – Изменение энтропии адсорбции углеводородов (а) и неуглеводородов (б) на адсорбенте СрУ/ГЭОЦАБ/β-ЦД в зависимости от величины  $\ln M$ ; линия *I* построена по уравнению (19) для локализованной адсорбции, линия *II* – по уравнению (17) для делокализованной адсорбции,  $T = 403,15 \text{ K}$ ; 1 – *n*-гексан, 2 – *n*-гептан, 3 – *n*-октан, 4 – *n*-нонан, 5 – *n*-декан, 6 – *n*-ундекан, 7 – *n*-додекан, 8 – циклогексан, 9 – бензол, 10 – толуол, 11 – этилбензол, 12 – *o*-ксилол, 13 – *m*-ксилол, 14 – *p*-ксилол, 15 – пропанол-1, 16 – пропанол-2, 17 – бутанол-1, 18 – 2-метилпропанол-1, 19 – 2-метилпропанол-2, 20 – пентанол-1, 21 – 3-метилбутанол-2, 22 – циклогексанол, 23 – циклогексанон, 24 – пиридин, 25 – (–)-камфен, 26 – (+)-камфен, 27 – (+)-лимонен, 28 – (–)-лимонен, 29 – (–)-ментол, 30 – (+)-ментол, 31 – (–)-бутандиол-1,3, 32 – (+)-бутандиол-1,3, 33 – (–)-бутандиол-2,3, 34 – (+)-бутандиол-2,3

В случае модифицированного адсорбента  $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}/\beta\text{-ЦД}$  наличие молекул  $\beta\text{-ЦД}$  с доступными полостями должно было привести к увеличению локализованности адсорбции ( $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$ ) для изученных соединений по сравнению с адсорбентом  $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}$  вследствие образования комплексов включения. Однако, как видно из табл. 12, этого не наблюдается. Падение энтропии после модифицирования смешанным модификатором среди углеводородов также наблюдается для бензола и циклогексана. Необходимо отметить, что для ароматических соединений после нанесения бислоя смешанного модификатора изменение энтропии незначительно, что объясняется наличием взаимодействий «адсорбат – ЖК модификатор» за счет  $\pi\text{-}\pi$  взаимодействия с ароматической системой молекул ГЭОЦАБ. Наибольшей подвижностью среди линейных спиртов обладает бутанол-1. Значительное увеличение по абсолютной величине обнаруживается только для полярных соединений, и, в большей степени, для соединений, способных образовывать водородную связь (табл. 12 и 13). Различия в значениях величины изменения энтропии для циклогексанола (22) и циклогексанона (23) также объясняются возможностью образования водородной связи в первом случае с молекулами модификатора (рис. 55).

В целом анализ ТХА показывает, что углеводороды с различным пространственным строением молекул адсорбируются на адсорбенте  $\text{CrY}$ , модифицированном смешанным бинарным модификатором «ГЭОЦАБ –  $\beta\text{-ЦД}$ », за счет дисперсионных взаимодействий, ослабленных по сравнению с исходным адсорбентом. Адсорбция этих соединений не сопровождается ограничением подвижности в адсорбированном состоянии. Тем самым подтверждаются, сделанные на этапе предварительных исследований выводы о том, что комплексы «гость – хозяин» при адсорбции на адсорбенте  $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}/\beta\text{-ЦД}$  не образуются. Причина этого может заключаться в том, что при формировании супрамолекулярной системы на углеродной поверхности происходит сольватация «ЖК –  $\beta\text{-ЦД}$ ». При этом макроциклические полости становятся в дальнейшем малодоступными даже для адсорбатов с небольшими по размерам молекулами.

Рассмотрим селективные свойства углеродного адсорбента  $\text{CrY}$ , модифицированного смешанным бислоем «ГЭОЦАБ –  $\beta\text{-ЦД}$ ». Установлено, что мо-

дифицированный адсорбент селективно адсорбирует изомерные ксилолы. Температурные зависимости отношения констант Генри адсорбции изомерных ксилолов (*o*-/*n*- и *n*-/*m*-) приведены на рис. 56.

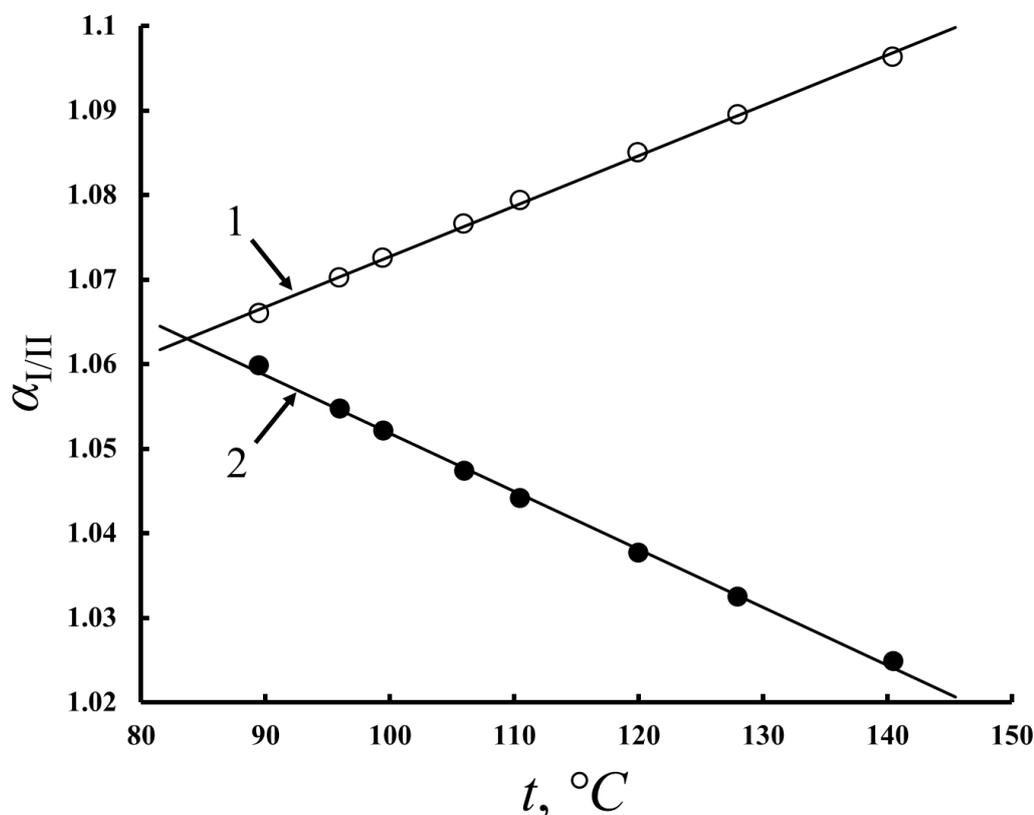


Рисунок 56 – Зависимость факторов разделения изомеров ксилола от температуры на адсорбенте  $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}/\beta\text{-ЦД}$ : 1 –  $\alpha_{o/n}$ ; 2 –  $\alpha_{n/m}$

Характер адсорбции изомеров ксилола на исследованном адсорбенте подобен наблюдаемому для углеродных адсорбентов, модифицированных монослоями ЖК. Порядок выхода изомеров из колонки: *m*-ксилол ( $\mu = 0,39 D$ )  $\rightarrow$  *n*-ксилол ( $\mu = 0,01 D$ )  $\rightarrow$  *o*-ксилол ( $\mu = 0,64 D$ ) свидетельствует о малом вкладе ориентационных взаимодействий «адсорбат – модификатор» в общую энергию адсорбционных взаимодействий. Это, очевидно, связано с сильно выраженной сольватацией в слое смешанного бинарного модификатора и его упорядоченным строением. Структурная *n*-/*m*-селективность адсорбента с бислоем ( $\alpha_{n/m} = 1,06$ ;  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ) превышает полученную на монослое ГЭОЦАБ, что свидетельствует о некоторой локализации *n*-ксилола на свободных участках углеродной поверхности, образованных в процессе сольватации «ГЭОЦАБ –  $\beta\text{-ЦД}$ ». Величина  $\alpha_{n/m}$  уменьшается с

ростом температуры вследствие ослабления сольватационных эффектов между молекулами супрамолекулярного ЖК и макроцикла, содержащего 21 ОН-группу, что приводит к повышению констант Генри адсорбции *m*-ксилола по сравнению с аналогичными величинами для *n*-ксилола. Этот же эффект обуславливает рост величины  $\alpha_{o/n}$  с увеличением температуры.

Адсорбент СрУ/ГЭОЦАБ/ $\beta$ -ЦД со смешанным слоем модификаторов также обладает высокой структурной селективностью по отношению к изомерам положения полярной функциональной группы ( $\alpha_{1,3/2,3} = 2,77$ ; (-)-бутандиолы).

Энантиселективные свойства модифицированного адсорбента изучали по отношению к бициклическим (камфены) и моноциклическим (лимонены) терпеновым углеводородам, также и кислородсодержащим энантиомерам (ментолы, бутандиолы-1,3 и бутандиолы-2,3). Установлено, что константы Генри адсорбции для энантиомеров камфена практически одинаковы во всем изученном температурном интервале (100 – 150 °С). Это, очевидно, связано с тем, что гидрофобная полость молекулы  $\beta$ -ЦД практически недоступна для образования комплекса включения «гость-хозяин», вследствие сольватации типа «ЖК – макроцикл». Для изомеров моноциклического лимонена наблюдается слабо выраженная энантиоселективность ( $\alpha_{+/-} = 1,04$ ; 110 °С), что объясняется удлиненной структурой лимоненов в отличие от каркасных камфенов, которая является более выгодной для образования комплексов включения в условиях частичного блокирования полостей молекул  $\beta$ -ЦД молекулами ЖК.

Вместе с тем адсорбент СрУ/ГЭОЦАБ/ $\beta$ -ЦД является селективным по отношению к кислородсодержащим энантиомерам. 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 °С), рис. 57. Как и в случае бутандиолов-1,3 для изомеров ментола сильнее удерживается (-)-изомер ( $\alpha_{-/+} = 1,10$ ; 100 °С), что обусловлено его повышенной теплотой адсорбции на 2,1 кДж/моль (табл. 13).

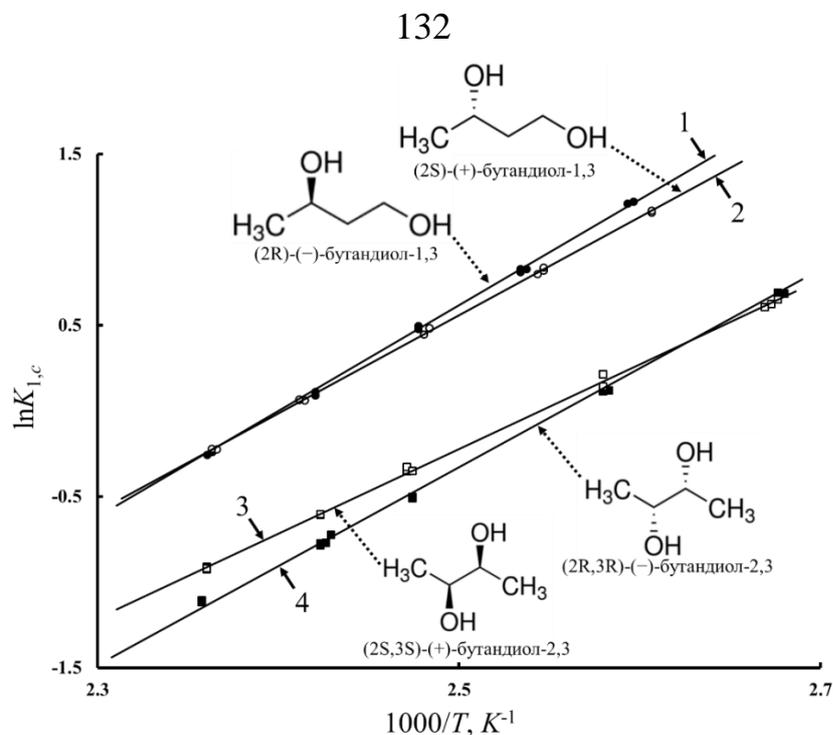


Рисунок 57 – Температурные зависимости констант Генри адсорбции (–)-бутандиола-1,3 (1), (+)-бутандиола-1,3 (2), (+)-бутандиола-2,3 (3), (–)-бутандиола-2,3 (4) на адсорбенте  $\text{SrY}/\text{ГЭОЦАБ}/\beta\text{-ЦД}$

Существенно более высокие значения энантиоселективности в широком интервале температур получены для пары изомерных бутандиолов-2,3 ( $\alpha_{+/-} = 1,25$ ;  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ). Повышенная адсорбция (+)-бутандиола-2,3 по сравнению с (–)-бутандиолом-2,3 обусловлена не энергетическим, а энтропийным вкладом в константу Генри адсорбции, так как для (+)-изомера  $\Delta\bar{U}_1^0 = -41,1\text{ кДж/моль}$ , а для (–)-изомера  $\Delta\bar{U}_1^0 = -48,0\text{ кДж/моль}$ . Поэтому энантиоселективность у данной пары изомеров возрастает с ростом температуры (рис. 57). 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 [190].

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 со-

храняется возможность взаимодействия полярных молекул адсорбатов с внешними гидроксильными группами молекулы  $\beta$ -ЦД. Также сольватация «ГЭОЦАБ –  $\beta$ -ЦД» является причиной отсутствия энантиоселективности в случае неполярных адсорбатов. В условиях частичного блокирования макроциклических полостей и взаимодействия молекул адсорбатов с внешней частью молекул  $\beta$ -ЦД модифицированный адсорбент  $\text{SrY/ГЭОЦАБ/}\beta$ -ЦД обладает выраженной энантиоселективностью к полярным энантиомерам. Разупорядоченная структура смешанного бинарного слоя модификаторов «ГЭОЦАБ –  $\beta$ -ЦД» делает более доступными гидроксильные группы макроцикла. Высокие значения энантиоселективности для полярных соединений в большей степени обусловлены специфическими взаимодействиями с внешними гидроксильными группами молекулы  $\beta$ -ЦД. Для всех пар энантиомеров, кроме бутандиолов-2,3, энантиоселективность определяется в наибольшей степени энергетическим фактором, а не энтропийным.

## 5.2. Адсорбция паров органических соединений на углеродном адсорбенте Carborack Y, модифицированном бислоем «4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол – $\beta$ -циклодекстрин»

Использование в качестве ориентанта молекул  $\beta$ -ЦД жидкого кристалла 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ) (рис. 58) – менее полярного, чем ГЭОЦАБ, позволило применить метод послойной сборки для получения адсорбента с последовательно нанесенными монослоями ГПОФАБ и  $\beta$ -ЦД.

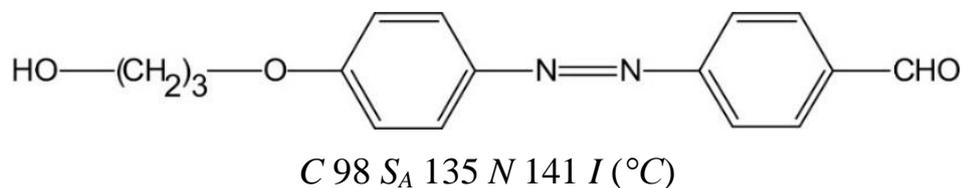


Рисунок 58 – Структурная формула и температуры фазовых переходов 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ)

Макроциклический модификатор  $\beta$ -ЦД с массой 40,6 мг наносили в соответствии с методикой, описанной в п. 2.2, из водно-аммиачного раствора на ад-

сорбент  $\text{SrY}/\text{ГПОФАБ}$  с массой 1,3067 г, где масса ГПОФАБ составила 35,8 мг. В процессе получения адсорбента  $\text{SrY}/\text{ГПОФАБ}/\beta\text{-ЦД}$  десорбции ГПОФАБ в раствор не наблюдалось, что также свидетельствует о получении бислойного, а не смешанного бинарного модификатора как для адсорбента  $\text{SrY}/\text{ГЭОЦАБ}/\beta\text{-ЦД}$ . Массовая доля бислойного модификатора «ГПОФАБ –  $\beta\text{-ЦД}$ » составила около 5 % от общей массы адсорбента с мольным соотношением ЖК : ЦД = 3,5 : 1. Ориентировочно расчетная толщина бислоя составила от 13 до 20 Å в зависимости от ориентации молекул  $\beta\text{-ЦД}$  относительно планарного предмонослоя ГПОФАБ.

В работе изучена адсорбция паров 27 органических соединений различной полярности и строения, в том числе энантиомеров, на углеродном адсорбенте  $\text{SrY}$ , модифицированном бислоем «ГПОФАБ–  $\beta\text{-ЦД}$ ». В качестве примера на рис. 59 приведены температурные зависимости констант Генри адсорбции *n*-гептана, толуола, хлорбензола и бутанола-1, полученные на исходном адсорбенте  $\text{SrY}$  и адсорбентах, модифицированных монослоем  $\text{SrY}/\text{ГПОФАБ}$  и бислоем  $\text{SrY}/\text{ГПОФАБ}/\beta\text{-ЦД}$ .

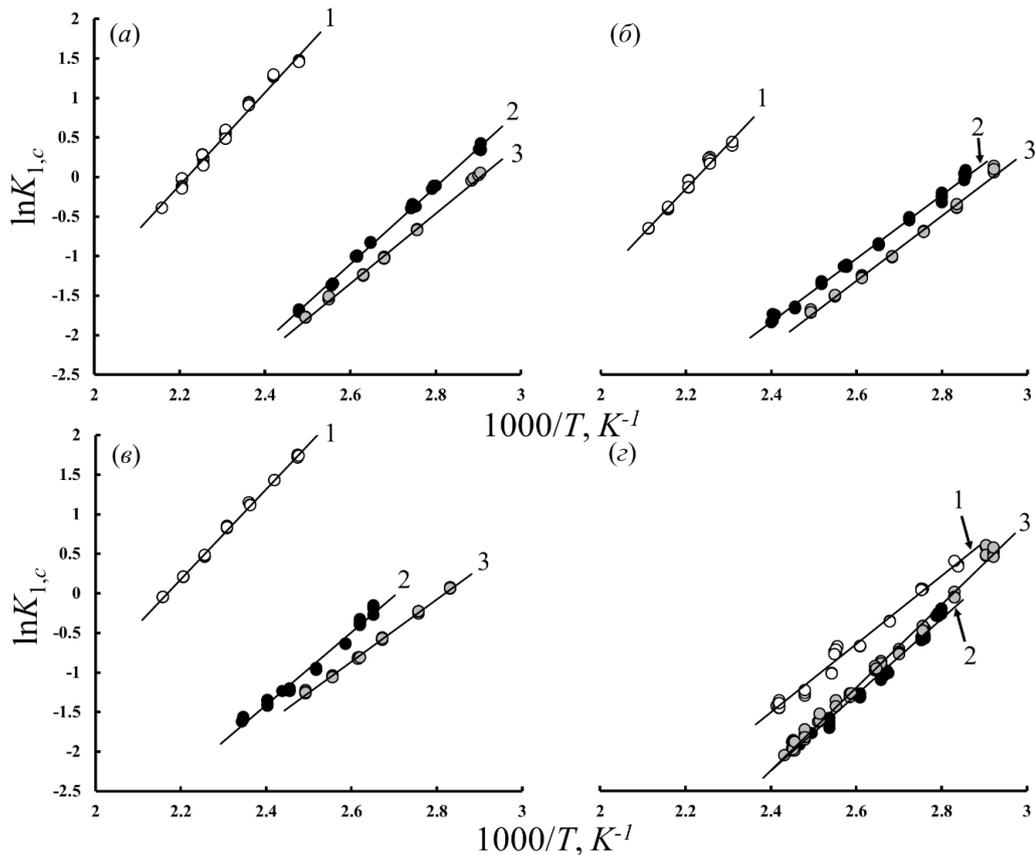


Рисунок 59 – Зависимости констант Генри адсорбции от обратной температуры на адсорбентах  $\text{SrY}$  (1),  $\text{SrY}/\text{ГПОФАБ}$  (2) и  $\text{SrY}/\text{ГПОФАБ}/\beta\text{-ЦД}$  (3): *n*-гептан (а), толуол (б), хлорбензол (в) и бутанол-1 (г)

Из рис. 59 видно, что вследствие экранирования поверхности подложки бислоем модификаторов наблюдается значительное снижение констант Генри для неполярного *n*-гептана и слабополярного толуола. Данная закономерность наблюдается также для хлорбензола. Причиной такого характера адсорбции для данного адсорбата связана с наличием электроноакцепторного заместителя (атома хлора), который практически не взаимодействует с периферийными функциональными группами слоя β-ЦД. Для бутанола-1 увеличение константы Генри почти во всем изученном интервале температур связано со специфическими взаимодействиями бутанола-1 с молекулами макроциклического модификатора.

В табл. 14 приведено сравнение ТХА для 19 соединений, в том числе для энантиомеров камфенов, на адсорбенте SrY, модифицированном бислоем «ГПОФАБ – β-ЦД» по сравнению с монослоем ГПОФАБ, а также значения констант Генри и изменений внутренней энергии и энтропии для оптически активных лимоненов, α-пиненов, борнеолов и ментолов на адсорбенте SrY/ГПОФАБ/β-ЦД.

Установлено, что для всех исследованных соединений с линейным и циклическим строением молекул (кроме алканолов) уменьшение константы Генри адсорбции ( $K_{1,c B} / K_{1,c M} = 0,4 \div 0,8$ ) 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 β-ЦД для включения молекул адсорбатов. Однако, в отличие от адсорбента со смешанным (сольватированным) бислоем «ГЭОЦАБ – β-ЦД», для спиртов, в частности для бутанолов, увеличение констант адсорбции ( $K_{1,c B} / K_{1,c M} > 1$ ) 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 → 2-метилпропанол-1 → бутанол-1, что коррелирует с уменьшением степени разветвленности углеводородного скелета молекул спиртов. Это свидетельствует о наличии

свободных гидроксильных групп  $\beta$ -ЦД, доступных для осуществления специфических взаимодействий с молекулами спиртов.

Таблица 14 – Термодинамические характеристики адсорбции исследованных соединений на адсорбенте  $\text{CrY}/\text{ГПОФАБ}/\beta$ -ЦД в сравнении с адсорбентом  $\text{CrY}/\text{ГПОФАБ}$

№	Адсорбат	$K_{1,c,B}$ 100 °С, $\text{см}^3/\text{м}^2$	$-\Delta\bar{U}_1^0$ , $\text{кДж/моль}$	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^0$ , $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$\frac{K_{1,c,B}}{K_{1,c,M}}$	$\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)$ , $\text{кДж/моль}$	$\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0)$ , $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
1	<i>n</i> -Гептан	0,371	36,8±0,9	115,1±2,4	0,756	4,0	8,3
2	<i>n</i> -Октан	0,919	38,6±0,4	112,5±1,1	0,447	9,9	20,0
3	<i>n</i> -Нонан	2,247	42,7±0,5	115,9±1,4	0,391	10,6	20,5
4	Циклогексан	0,108	25,9±1,5	96,3±4,1	0,587	6,9	14,1
5	Бензол	0,134	24,9±1,2	91,8±3,3	0,790	2,2	3,9
6	Толуол	0,375	34,2±1,0	108,0±2,8	0,762	-0,7	-4,2
7	Этилбензол	0,801	35,4±0,9	105,1±2,5	0,666	2,5	3,4
8	<i>o</i> -Ксилол	1,138	37,7±0,7	108,2±1,7	0,543	7,2	14,2
9	<i>m</i> -Ксилол	1,009	37,8±0,7	109,4±1,8	0,557	6,2	11,7
10	<i>p</i> -Ксилол	1,064	37,9±0,7	109,3±1,9	0,541	8,8	18,4
11	Бутанол-1	0,461	43,6±1,0	131,6±2,7	1,133	-3,6	-8,7
12	2-Метилпропанол-1	0,338	41,7±1,3	129,2±3,6	1,099	-2,3	-5,5
13	2-Метилпропанол-2	0,184	39,1±0,9	127,2±2,3	0,981	-2,4	-6,5
14	1,3-Диоксан	0,270	28,6±1,4	95,8±3,7	0,763	11,3	28,0
15	1,4-Диоксан	0,246	30,7±1,7	102,1±4,6	0,752	8,7	21,0
16	Тetraгидрофуран	0,124	28,3±1,4	101,6±3,8	0,629	11,6	27,3
17	Хлорбензол	0,578	32,7±0,8	100,6±2,0	0,654	5,5	11,3
18	(-)-Камфен	1,406	38,4±0,6	108,5±1,4	0,479	5,4	8,5
19	(+)-Камфен	1,502	38,5±0,5	108,2±1,2	0,512	5,4	8,8
20	(-)-Лимонен	4,128	45,9±0,9	119,4±2,2	–	–	–
21	(+)-Лимонен	3,948	44,9±0,4	117,2±1,1	–	–	–
22	(-)- $\alpha$ -Пинен	1,456	40,2±0,6	112,9±1,7	–	–	–
23	(+)- $\alpha$ -Пинен	1,446	38,8±0,3	109,2±0,7	–	–	–
24	(-)-Борнеол	18,115	61,2±1,5	148,2±3,8	–	–	–
25	(+)-Борнеол	17,761	59,7±1,3	144,4±3,3	–	–	–
26	(-)-Ментол	19,164	45,6±4,5	106,0±10,9	–	–	–
27	(+)-Ментол	18,953	45,2±5,2	104,9±12,5	–	–	–

В целом изменение внутренней энергии на адсорбенте  $\text{CrY}/\text{ГПОФАБ}/\beta$ -ЦД увеличивается с ростом поляризуемости (размера) молекул адсорбата (рис. 60). Среди углеводородов наименьшие значения теплот адсорбции на бислойном адсорбенте получены для плоского бензола и неплоского циклогексана (табл. 14). Это связано с одной стороны – с экранированием углеродной поверхности бислойным модификатором и уменьшением адсорбционного потенциала, а с другой – с отсутствием внутрисферных взаимодействий данных соединений с молекулами  $\beta$ -ЦД.

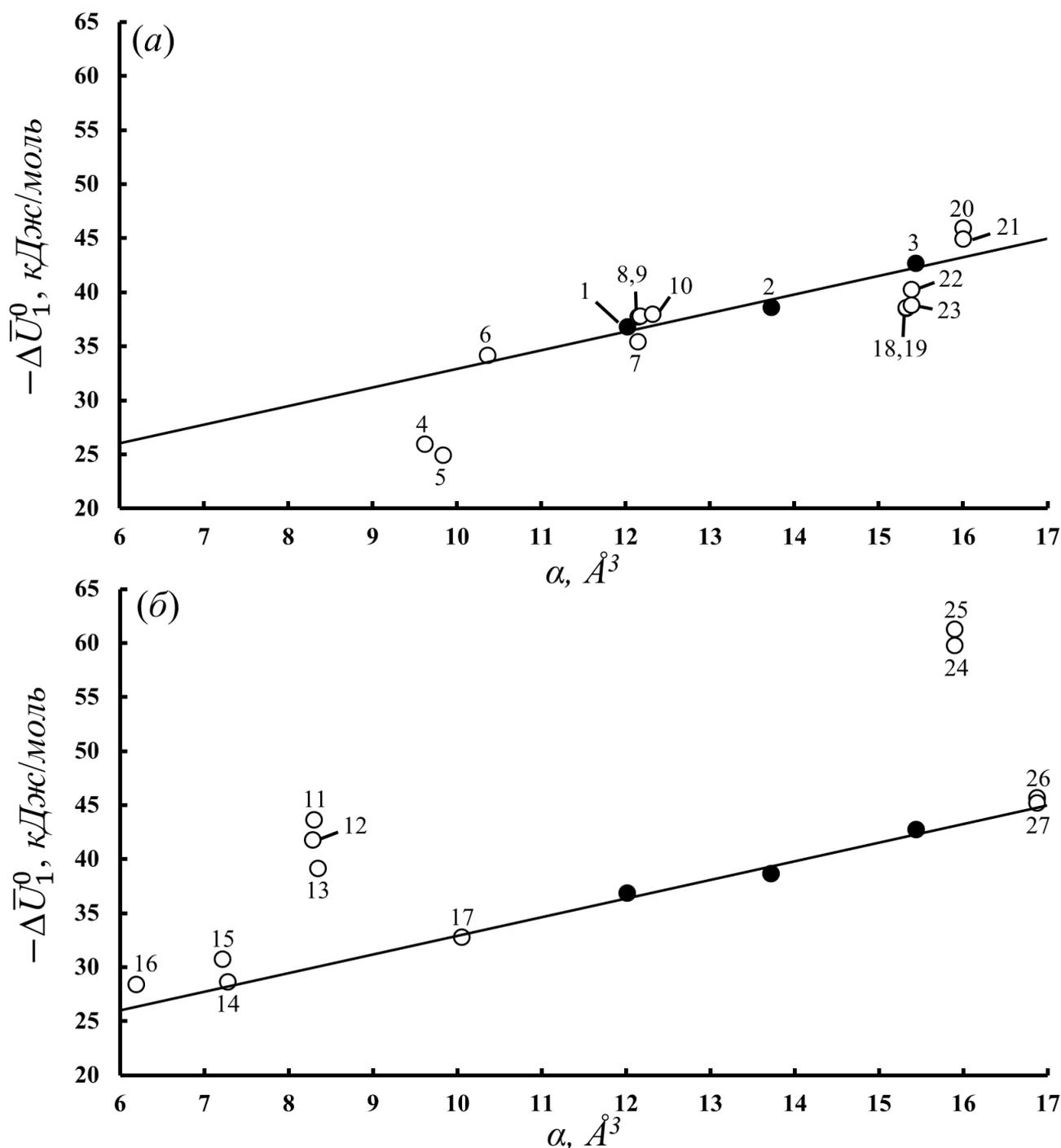


Рисунок 60 – Изменение теплоты адсорбции углеводородов (а) и неуглеводородов (б) на адсорбенте SrY/ГПОФАБ/ $\beta$ -ЦД в зависимости от поляризуемости  $\alpha$  их молекул; линии проведены по точкам для *n*-алканов; нумерация точек соответствует табл. 14

Яркими примерами влияния формы молекул адсорбатов на возможность к инклюзионным взаимодействиям с макроциклом являются особенности адсорбции терпеновых углеводородов (камфены,  $\alpha$ -пинены, лимонены) на адсорбенте

СрУ/ГПОФАБ/ $\beta$ -ЦД, поляризуемость которых имеет практически схожее значение ( $\alpha \approx 16 \text{ \AA}^3$ ). Повышенные значения теплоты адсорбции для вытянутых молекул моноциклического лимонена, по сравнению с бициклическими камфенами и  $\alpha$ -пиненами, свидетельствует о вкладе внутрисферного комплексообразования лимоненов с молекулами макроцикла в условиях частичной доступности полости  $\beta$ -ЦД.

Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости молекул исследованных соединений на адсорбенте СрУ/ГПОФАБ/ $\beta$ -ЦД (рис. 60) указывает на то, что величина  $|\Delta \bar{U}_1^0|$ , заметно больше, чем для неполярных соединений с той же поляризуемостью, только для бутиловых спиртов (12-14) и борнеолов (24, 25). Для небольших по размеру молекул ( $\alpha \approx 8,3 \text{ \AA}^3$ ) бутиловых спиртов (12-14) это объясняется увеличением количества гидроксильных групп при переходе от монослоя ЖК к бислою с незамещенным  $\beta$ -ЦД, содержащем в каждой молекуле 21 ОН-группу. Для изомерных бутанолов преимущественно проявляются внешнесферные взаимодействия с предорганизованной структурой у входа в полость  $\beta$ -ЦД, образованной гидроксильными группами макроцикла. При этом стерический фактор при адсорбции алканолов  $C_4$  при специфических взаимодействиях «адсорбат – макроциклический модификатор» проявляется в большей степени, чем для адсорбента со смешанным бислоем «ГЭОЦАБ –  $\beta$ -ЦД». Взаимодействие больших по размерам молекул ( $\alpha > 15 \text{ \AA}^3$ ) даже при наличии гидроксильных групп (борнеолы (24, 25) и ментолы (26, 27)) с ОН-группами макроциклического модификатора, по видимому, затруднено. Повышенная теплота адсорбции для энантиомеров борнеола (24, 25) по сравнению с энантиомерами ментола (26, 27) связана с каркасной структурой борнеолов, в отличие от молекул ментолов с более плоским строением (рис. 61).



Рисунок 61 – Строение молекул борнеола (a) и ментола (b)

Для бициклических борнеолов наряду с внешнесферным взаимодействием с предорганизованной структурой  $\beta$ -ЦД, возможно частичное включение в полость макроцикла, в отличие от моноциклических молекул ментолов. Стоит также отметить, что гидроксильные группы ментолов менее доступны вследствие их экранирования изопропильным фрагментом молекулы (рис. 61б), что создает дополнительные стерические затруднения для специфических взаимодействий с молекулами макроцикла.

Для остальных кислородсодержащих соединений теплота возрастает в ряду соединений: 1,3-диоксан ( $\mu = 2,60 D$ )  $\rightarrow$  тетрагидрофуран ( $\mu = 2,30 D$ )  $\rightarrow$  1,4-диоксан ( $\mu = 0 D$ ). По-видимому, для данных адсорбатов главную роль при адсорбции играет не полярность модифицированной поверхности бислойного адсорбента, а стерический фактор для направленных взаимодействий «адсорбат – макроцикл». Вытянутая форма молекулы 1,4-диоксана имеет меньше стерических затруднений для реализации индукционных взаимодействий между атомами кислорода и гидроксильными группами молекул  $\beta$ -ЦД.

Однако наибольший интерес представляет изучение энтропии адсорбции на бислойном адсорбенте. Анализ величин изменения энтропии при адсорбции позволяет охарактеризовать подвижность молекул адсорбатов и степень локализации адсорбции при включении молекул адсорбатов в макроциклические полости молекул  $\beta$ -ЦД, то есть образование комплексов по типу «гость – хозяин». На рис. 62 представлены графики зависимости величин  $-\Delta\bar{S}_{1,c}^0$  от  $\ln M$  для углеводов (а) и неуглеводородов (б) на бислойном адсорбенте  $\text{CrY}/\text{ГПОФАБ}/\beta\text{-ЦД}$ , где линии I и II соответствуют модели локализованной и делокализованной адсорбции соответственно. В целом характер изменения величин энтропии адсорбции на углеродном адсорбенте  $\text{CrY}$ , модифицированном бислоем «ГПОФАБ –  $\beta$ -ЦД» согласуется с основными закономерностями, выявленными при изучении зависимости теплот адсорбции от поляризуемости.

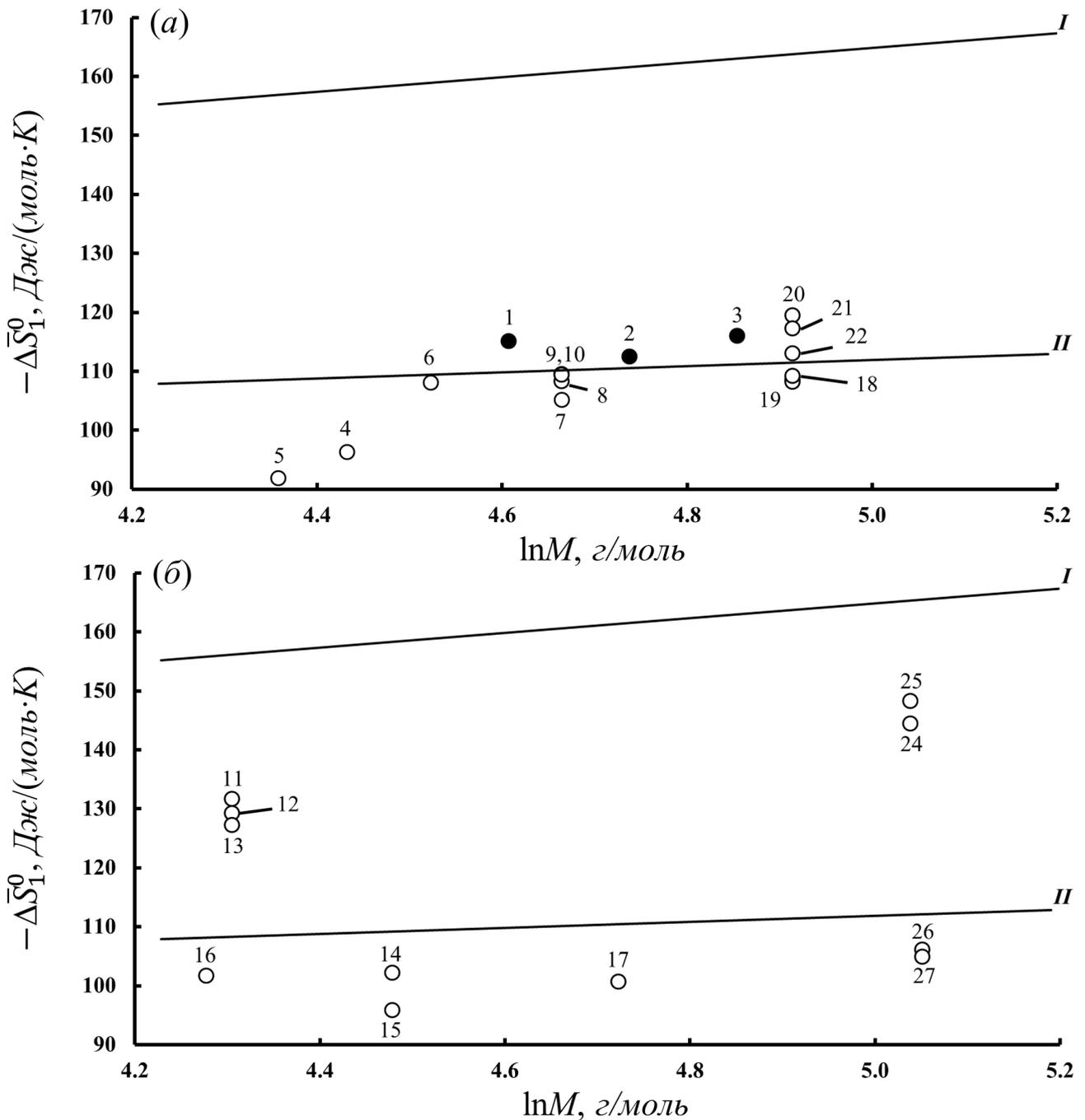


Рисунок 62 – Изменение энтропии адсорбции углеводородов (а) и неуглеводородов (б) на адсорбенте  $\text{SrY}/\Gamma\text{ПОФАБ}/\beta\text{-ЦД}$  в зависимости от величины  $\ln M$ ; линия I построена по уравнению (19) для локализованной адсорбции, линия II – по уравнению (17) для делокализованной адсорбции;  $T = 403,15 \text{ K}$ ; нумерация точек соответствует табл. 14

Наибольшая локализация среди углеводородов на бислойном адсорбенте наблюдается для лимоненов (20, 21). Это указывает на проявление частичного внутрисферного взаимодействия с полостью  $\beta\text{-ЦД}$  для данных адсорбатов. Для каркас-

ных камфенов (18, 19) и  $\alpha$ -пиненов (22, 23) преимущественным является взаимодействие с неплоской поверхностью бислойной структуры.

Среди полярных соединений наиболее локализованный характер адсорбции наблюдается для бутиловых спиртов (11-13) и борнеолов (24, 25). Значительное увеличение изменения энтропии по абсолютной величине для бутиловых спиртов (11-13) и борнеолов (24, 25) связано с различной прочностью комплексов данных соединений с молекулами  $\beta$ -ЦД. Для алканолов  $C_4$  в большей степени проявляются полярные внешнесферные взаимодействия с предорганизованной поверхностью макроцикла, образованной гидроксильными группами у входа в полость молекул  $\beta$ -ЦД. Необходимо отметить, что величина изменения энтропии при адсорбции (по абсолютному значению) в случае бутиловых спиртов (11-13) увеличивается с уменьшением степени разветвленности углеводородного радикала, что может быть связано с благоприятной ситуацией образования водородной связи за счет уменьшения влияния стерического фактора. Напротив, для молекул борнеолов возможно образование более прочных внутрисферных комплексов с хиральным селектором  $\beta$ -ЦД, что коррелирует с высокими значениями теплоты и энтропии адсорбции по сравнению с другими изученными адсорбатами. Также борнеолы по сравнению с ментолами имеют большую стерическую возможность для взаимодействия с предорганизованной структурой молекул  $\beta$ -ЦД, а их каркасное строение молекул, в отличие от плоских молекул ментолов, позволяет реализовать большее число контактов с неплоской бислойной структурой модифицированной поверхности углеродного адсорбента.

В целом анализ ТХА показывает, что углеводороды с различным пространственным строением молекул адсорбируются на модифицированном адсорбенте за счет дисперсионных взаимодействий, ослабленных по сравнению с исходным адсорбентом. Адсорбция этих соединений практически не сопровождается ограничением подвижности в адсорбированном состоянии. Исключением являются лимонены, форма молекул которых позволяет частично проникать в полость хирального селектора. Для короткоцепочечных спиртов повышенные значения ТХА по сравнению с углеводородами с той же поляризуемостью в большей степени

проявляются специфические внешнесферные взаимодействия с предорганизованной структурой молекул макроцикла. Для объемных молекул терпеноидов определяющим фактором при адсорбции на бислойном адсорбенте является форма молекул. Так, для бициклических борнеолов энтропийный фактор является основным при образовании внутрисферных комплексов с молекулами  $\beta$ -ЦД.

Селективные свойства адсорбента  $\text{CrY}$ , модифицированного бислоем «ГПОФАБ –  $\beta$ -ЦД» рассматривали по отношению к структурным изомерам (ксилолы), и энантиомерам (камфены,  $\alpha$ -пинены, лимонены, ментолы, борнеолы).

Установлено, что модифицированный адсорбент  $\text{CrY}/\text{ГПОФАБ}/\beta\text{-ЦД}$  селективно адсорбирует изомерные ксилолы. Константы Генри увеличиваются в ряду  $m$ -ксилол ( $\mu = 0,39 D$ )  $\rightarrow$   $n$ -ксилол ( $\mu = 0,01 D$ )  $\rightarrow$   $o$ -ксилол ( $\mu = 0,64 D$ ) (табл. 14). Температурные зависимости отношения констант Генри адсорбции изомерных ксилолов ( $o$ -/ $n$ - и  $n$ -/ $m$ -), полученные на бислойном адсорбенте приведены на рис. 63.

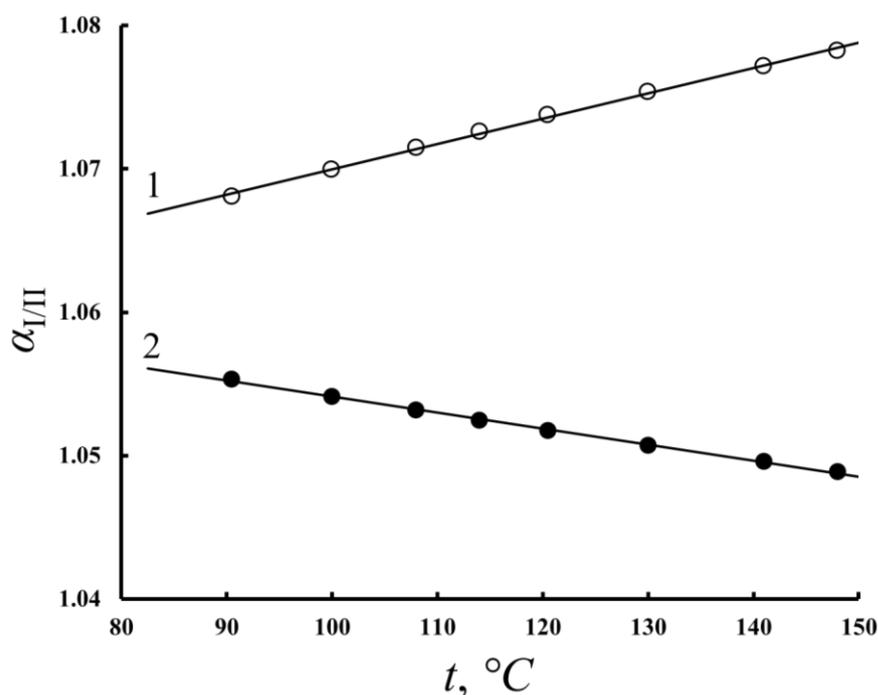


Рисунок 63 – Зависимость факторов разделения изомеров ксилола от температуры на адсорбенте  $\text{CrY}/\text{ГПОФАБ}/\beta\text{-ЦД}$ : 1 –  $\alpha_{o/n}$ ; 2 –  $\alpha_{n/m}$

Характер адсорбции и селективность по отношению к ксилолам у бислойного адсорбента подобны наблюдаемым в случае углеродных адсорбентов, модифицированных монослоями ЖК. По-видимому, как и в случае монослоев ЖК, слой

молекул  $\beta$ -ЦД характеризуется упорядоченной структурой. Упорядоченное расположение молекул  $\beta$ -ЦД может быть следствием как сильного взаимодействия их друг с другом, так и индуцирующего влияния упорядоченного слоя молекул ГПОФАБ. Значение  $n$ -/ $m$ -селективности ( $\alpha_{n/m} = 1,06$ ; 90 °С) меньше полученного на монослое ГПОФАБ, что свидетельствует об увеличении степени экранирования углеродного адсорбента носителя при формировании бислоя «ГПОФАБ –  $\beta$ -ЦД» на его поверхности. Величина  $\alpha_{n/m}$  уменьшается с ростом температуры, как и для адсорбента SrY/ГЭОЦАБ/ $\beta$ -ЦД, вследствие ослабления межмолекулярной ассоциации молекул модификаторов и увеличения полярности поверхности.

Более подробно рассмотрим энантиоселективные свойства адсорбента SrY/ГПОФАБ/ $\beta$ -ЦД. Ранее было показано, что для адсорбента со смешанным бинарным слоем модификаторов SrY/ГЭОЦАБ/ $\beta$ -ЦД полость макроциклического селектора сольватирована молекулами ЖК. В условиях частичного блокирования полости молекул  $\beta$ -ЦД данный адсорбент не проявил энантиоселективности по отношению к камфенам и обладает слабо выраженной селективностью к изомерам лимонена. В отличие от адсорбента со смешанным бинарным слоем модификатора на основе ГЭОЦАБ, адсорбент SrY/ГПОФАБ/ $\beta$ -ЦД обладает умеренно выраженным эффектом хиральной дискриминации при адсорбции энантиомеров терпеновых углеводов. 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 имеют место и для  $\alpha$ -пинена ( $\alpha_{+/-} = 1,05$ ; 150 °С). 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, как это показано на рис. 64. Следовательно, различие в константах адсорбции связано с действием энтропийного фактора. Значение энантиоселективности для камфенов  $\alpha_{+/-} = 1,07$  сохраняется во всем диапазоне температур (120 – 150 °С) и превышает аналогичную величину для адсорбента SrY, модифицированного монослоем  $\beta$ -ЦД ( $\alpha_{+/-} = 1,05$ ; 140 °С), что свидетельствует о более «благоприятной» ориентации молекул макроцикла относительно межфазной поверх-

ности «адсорбент – газовая фаза» для взаимодействия с бициклическими молекулами камфена.

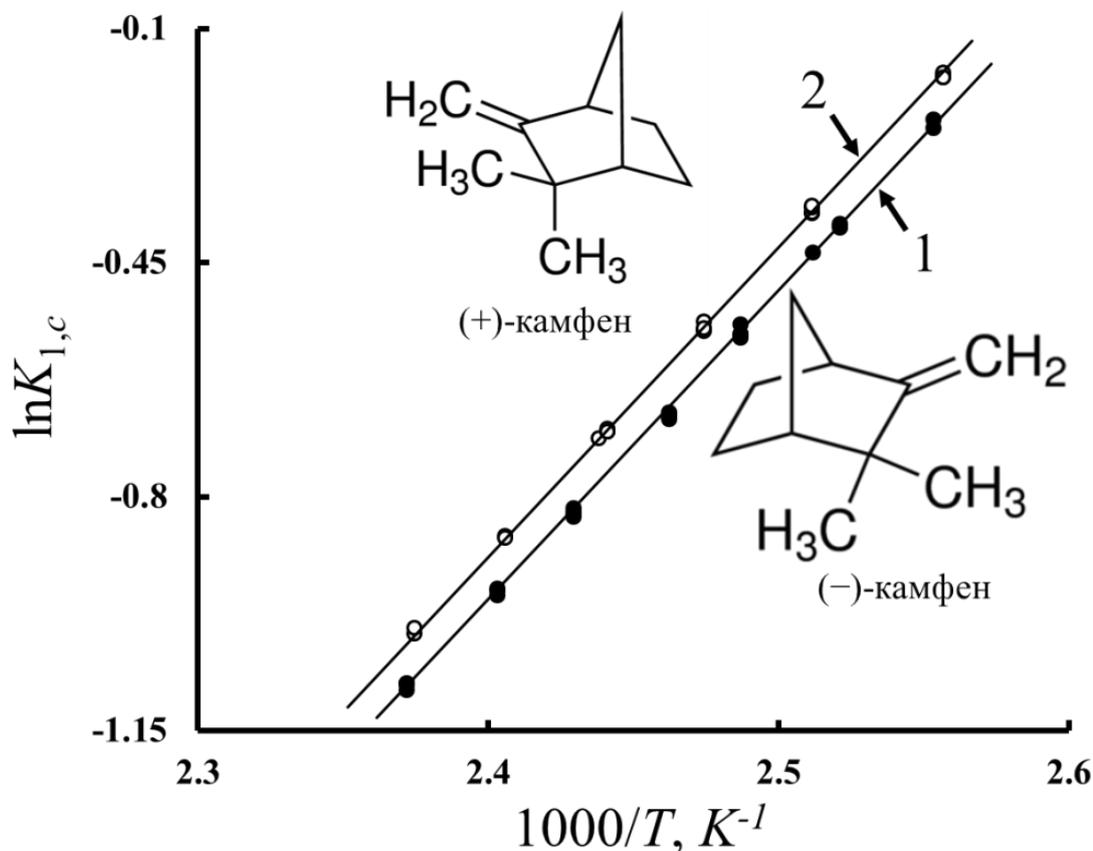


Рисунок 64 – Температурные зависимости констант Генри адсорбции (+)-камфена (1) и (-)-камфена (2) на адсорбенте  $SrY/ГПОФАБ/\beta$ -ЦД

Различия в адсорбции лимоненов и камфенов можно объяснить с позиции фактора формы молекул при образовании комплексов с хиральным селектором  $\beta$ -ЦД. Для камфенов эффект «хиральной дискриминации» заключается в том, что каркасные молекулы камфенов не могут уложиться во внутренней хиральной полости макроцикла и преимущественными становятся внешнесферные взаимодействия с неплоской хиральной внешней поверхностью молекул  $\beta$ -ЦД. Для энантиомерных лимоненов, молекулы которых имеют более вытянутую форму молекул по сравнению с бициклическими камфенами, возможно образование более прочных внутрисферных комплексов с молекулами хирального селектора.

Энантиоселективность по отношению к изомерам терпеноидов (спиртов) мала и зависит от пространственного строения их молекул. Для моноциклическо-

го ментола во всем исследованном температурном интервале получены низкие значения энантиоселективности ( $\alpha_{-/+} = 1,01$ ;  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) с большей адсорбционной способностью у (-)-изомера вследствие его большей теплоты адсорбции по сравнению с (+)-изомером. Небольшие значения энантиоселективности при пониженных температурах колонки с повышенным удерживанием (-)-изомера получены также и для борнеола с каркасным строением молекул ( $\alpha_{-/+} = 1,02$ ;  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ). Однако при повышении температуры происходит инверсия порядка выхода изомеров борнеола и энантиоселективность увеличивается ( $\alpha_{+/-} = 1,04$ ;  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) вследствие различия в энтропийных вкладах в константу адсорбции этой пары изомеров. По видимому, молекулы борнеолов, наряду с возможностью внешнесферных взаимодействий с предорганизованной структурой молекул  $\beta$ -ЦД, могут частично заполнять доступное пространство полости макроциклического селектора. Стоит также отметить, что для борнеолов, в отличие от камфенов, вхождение в полость макроцикла обеспечено за счет наличия гидроксильных групп, которые могут вступать в специфические взаимодействия как с предорганизованной структурой у входа в полость, так и обеспечивают увеличение контактов внутри полости молекул  $\beta$ -ЦД. Есть основание полагать, что для борнеолов внутри- и внешнесферные взаимодействия усиливают друг друга, обеспечивая селективность по отношению к данной паре энантиомеров на бислойном адсорбенте  $\text{SrY/ГПОФАБ}/\beta$ -ЦД. Для молекул моноциклических ментолов слабая энантиоселективность обусловлена стерически затрудненными взаимодействиями с периферийными группами молекул  $\beta$ -ЦД.

Таким образом, в работе методом послойной сборки получен бислойный адсорбент  $\text{SrY/ГПОФАБ}/\beta$ -ЦД с чередующимися монослоями ЖК и макроцикла. Анализ ТХА и энантиоселективности свидетельствует о том, что полярный предмонослой ГПОФАБ сориентировал макроциклические молекулы  $\beta$ -ЦД так, что их ориентация относительно углеродной поверхности стала наклонной. Подобная структура бислойного модификатора допускает частичное включение молекул адсорбатов в полость макроцикла, а также нарушает межмолекулярную ассоциацию молекул  $\beta$ -ЦД, о чем свидетельствует увеличение теплот адсорбции для спиртов.

### 5.3. Адсорбция паров органических соединений на углеродном адсорбенте Carborack Y, модифицированном бислоем «4,4'-октилоксицианобифенил – $\beta$ -циклодекстрин»

В настоящем параграфе с целью определения ориентирующего влияния преадсорбированного слоя молекул ЖК на слой молекул  $\beta$ -ЦД были изучены сорбционные и селективные свойства углеродного адсорбента CrY, последовательно модифицированного полярным смектико-нематическим ЖК 4,4'-октилоксицианобифенилом (8ОЦБ) (рис. 65) и  $\beta$ -ЦД.

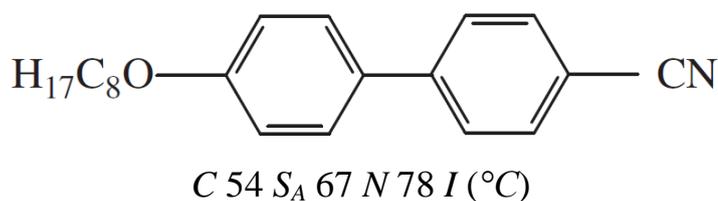


Рисунок 65 – Структурная формула и температуры фазовых переходов 4,4'-октилоксицианобифенила (8ОЦБ)

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, как это показано в работе [191]. Сильная адгезия димеров к плоской графитированной поверхности CrY препятствует взаимодействию молекул 8ОЦБ и  $\beta$ -ЦД в двумерном пространственном адсорбционном слое. Это может обеспечить бóльшую доступность полости макроцикла и ОН-групп для взаимодействия с молекулами адсорбатов для адсорбента CrY/8ОЦБ/ $\beta$ -ЦД по сравнению с адсорбентами со смешанным бинарным слоем CrY/ГЭОЦАБ/ $\beta$ -ЦД и бислоем CrY/ГПОФАБ/ $\beta$ -ЦД.

Получение углеродного адсорбента CrY, модифицированного бислоем «8ОЦБ –  $\beta$ -ЦД» проводили в соответствии с методикой, описанной в п. 2.2 на основе данных посадочной площадки  $s_1$  молекул модификаторов. На модифицированный монослоем адсорбент CrY/8ОЦБ массой 1,2712 г, где масса ЖК составила 18,2 мг, наносили макроциклический модификатор  $\beta$ -ЦД с массой 25,5 мг

из водно-аммиачного раствора. При этом массовая доля бислойного модификатора «8ОЦБ –  $\beta$ -ЦД» составила около 3 % от общей массы адсорбента с мольным соотношением ЖК : ЦД = 3 : 1. Ориентировочно расчетная толщина бислоя составила от 13 до 20  $\text{Å}$  в зависимости от ориентации молекул  $\beta$ -ЦД относительно планарного предмонослоя 8ОЦБ.

В работе экспериментально определены ТХА для 35 органических соединений различной полярности и строения на модифицированном бислойном адсорбенте  $\text{SrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$  в условиях газо-адсорбционной хроматографии.

На рис. 66 представлены зависимости  $\ln K_{1,c} - 1/T$  для *n*-гептана, *n*-ксилола, тетрахлорметана и бутанола-1 с использованием трех адсорбентов – исходного  $\text{SrY}$  (линия 1), модифицированного монослоем 8ОЦБ (линия 2) и модифицированного бислоем «8ОЦБ –  $\beta$ -ЦД» (линия 3).

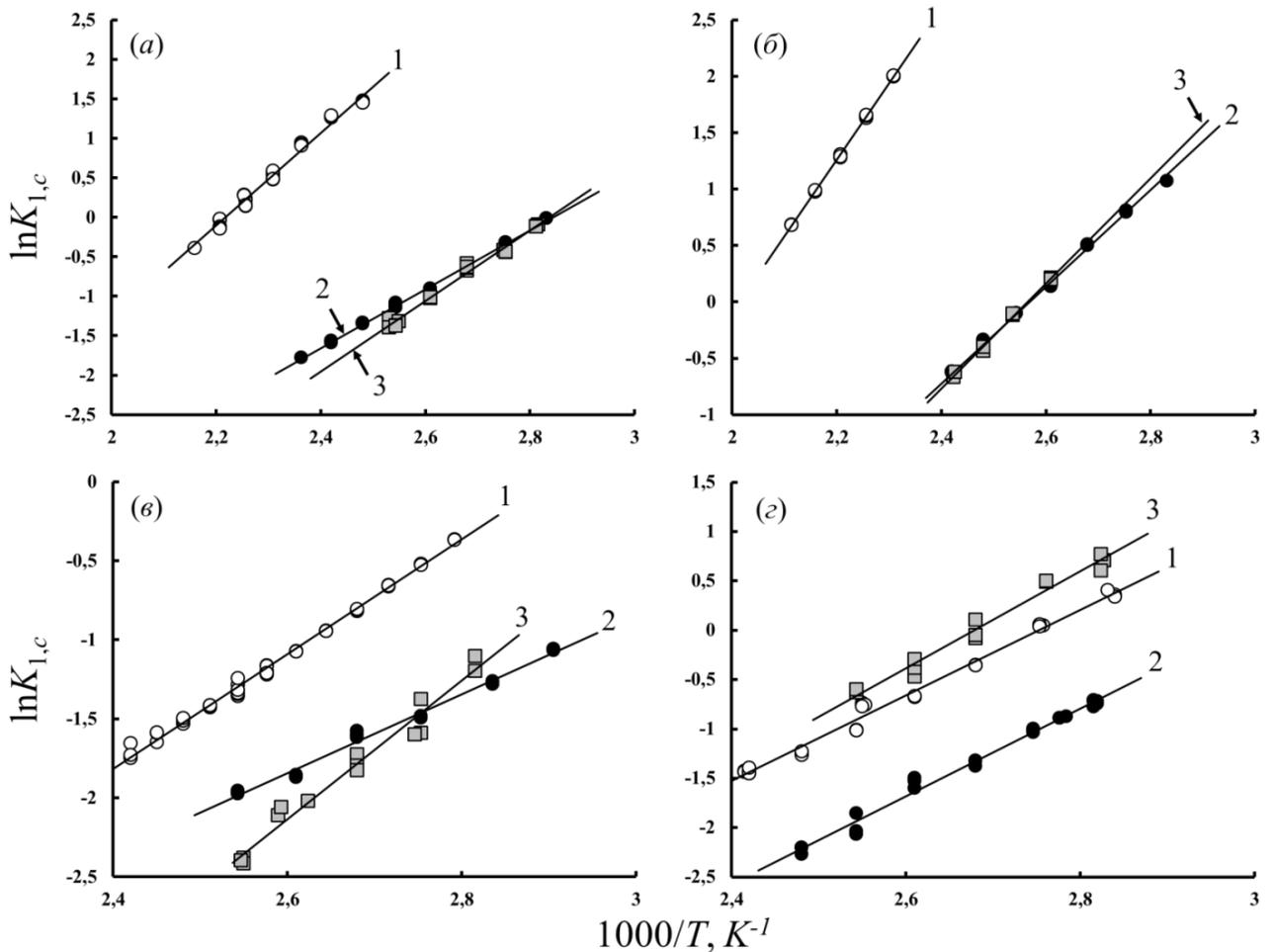


Рисунок 66 – Зависимости констант Генри адсорбции от обратной температуры на адсорбентах  $\text{SrY}$  (1),  $\text{SrY}/8\text{OЦБ}$  (2) и  $\text{SrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$  (3): *n*-гептан (а), *n*-ксилол (б), тетрахлорметан (е) и бутанол-1 (z)

Для модифицированных адсорбентов, так же как и для исходного адсорбента  $\text{CrY}$ , наблюдаются линейные зависимости  $\ln K_{1,c} - 1/T$  в широком интервале температур без скачков при температурах фазовых переходов 8ОЦБ. Это свидетельствует о том, что для исследованных модифицированных адсорбентов имеет место адсорбционный, а не распределительный механизм удерживания в условиях газохроматографического эксперимента.

Из рис. 66 видно, что константы Генри адсорбции для всех приведенных на графиках адсорбатах сильно уменьшаются при переходе от адсорбента  $\text{CrY}$  к адсорбенту  $\text{CrY}/8\text{ОЦБ}$  вследствие экранирования поверхности углеродного адсорбента плотным монослоем мезогена. При нанесении же на  $\text{CrY}$  бислоя «8ОЦБ –  $\beta$ -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. 66 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. 15 данных видно, что теплоты адсорбции увеличились для большинства неполярных и полярных соединений ( $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) < 0$ ), за исключением длинноцепочечных  $n$ -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 15 – Термодинамические характеристики адсорбции исследованных соединений на адсорбенте  $\text{CrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$  в сравнении с адсорбентом  $\text{CrY}/8\text{OЦБ}$

№	Адсорбат	$K_{1,c,B}$ 100 °C, $\text{см}^3/\text{м}^2$	$-\Delta\bar{U}_1^0$ , $\text{кДж/моль}$	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^0$ , $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$\frac{K_{1,c,B}}{K_{1,c,M}}$	$\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)$ , $\text{кДж/моль}$	$\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0)$ , $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
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	Пропанол-1	0,538	41,0±4,7	123,3±12,5	–	–	–
16	Пропанол-2	0,202	37,3±5,0	121,5±13,4	–	–	–
17	Бутанол-1	1,007	40,8±4,3	117,6±11,7	3,797	-3,8	0,8
18	2-Метилпропанол-1	0,607	39,4±4,6	117,9±12,4	3,471	-5,9	-5,5
19	2-Метилпропанол-2	0,267	45,4±5,3	141,1±14,2	2,209	-18,5	-43,0
20	Пентанол-1	1,971	49,3±3,1	134,8±8,4	2,742	-13,2	-26,9
21	3-Метилбутанол-1	1,538	47,1±3,8	131,1±10,3	2,658	-13,8	-28,9
22	Хлорбензол	1,186	36,6±1,8	104,9±4,6	1,602	-10,4	-24,0
23	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  $\text{кДж/моль}$  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  $C_3 - C_5$  также обнаруживается увеличение теплоты адсорбции ( $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) < 0$ ) при нанесении на монослой 8ОЦБ последующего слоя  $\beta$ -ЦД, что свидетельствует о возможности осуществления ориентационных и/или специфических взаимодействий спиртов со свободными гидроксильными группами молекул  $\beta$ -ЦД, расположенными на поверхности бислойного адсорбента  $SrY/8OЦБ/\beta$ -ЦД со стороны газовой фазы. Меньшая разность  $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)$  (по модулю) обнаруживается для тех спиртов, у которых величины  $|\Delta\bar{U}_1^0|$  на адсорбенте  $SrY/8OЦБ$  имеют повышенное значение вследствие большей способности к проявлению специфических взаимодействий с молекулами полярного модификатора 8ОЦБ. 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 ( $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) = -18,5$  кДж/моль;  $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) = -43,0$  Дж/моль·К) и 3-метилбутанола-1 ( $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) = -13,8$  кДж/моль;  $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) = -28,9$  Дж/моль·К). Полученные закономерности адсорбции указывают на возможность взаимодействий их молекул с полостью макроцикла и предорганизованной структурой из ОН-групп у входа в полость.

На основе рассчитанных ТХА была построена диаграмма, показывающая изменения теплоты адсорбции при переходе от адсорбента  $SrY$ , модифицированного монослоем 8ОЦБ, к модифицированному бислойному адсорбенту  $SrY/8OЦБ/ЦД$  (рис. 67). В общем случае увеличение теплоты адсорбции должно свидетельствовать о взаимодействии молекул адсорбатов с макроциклической полостью  $\beta$ -ЦД. Необходимо указать, что теплоты адсорбции на адсорбенте с бислоем повысились как для полярных, так и неполярных соединений, что указывает на чувствительность данного адсорбента не только к полярности, но и к пространственному строению молекул адсорбатов.

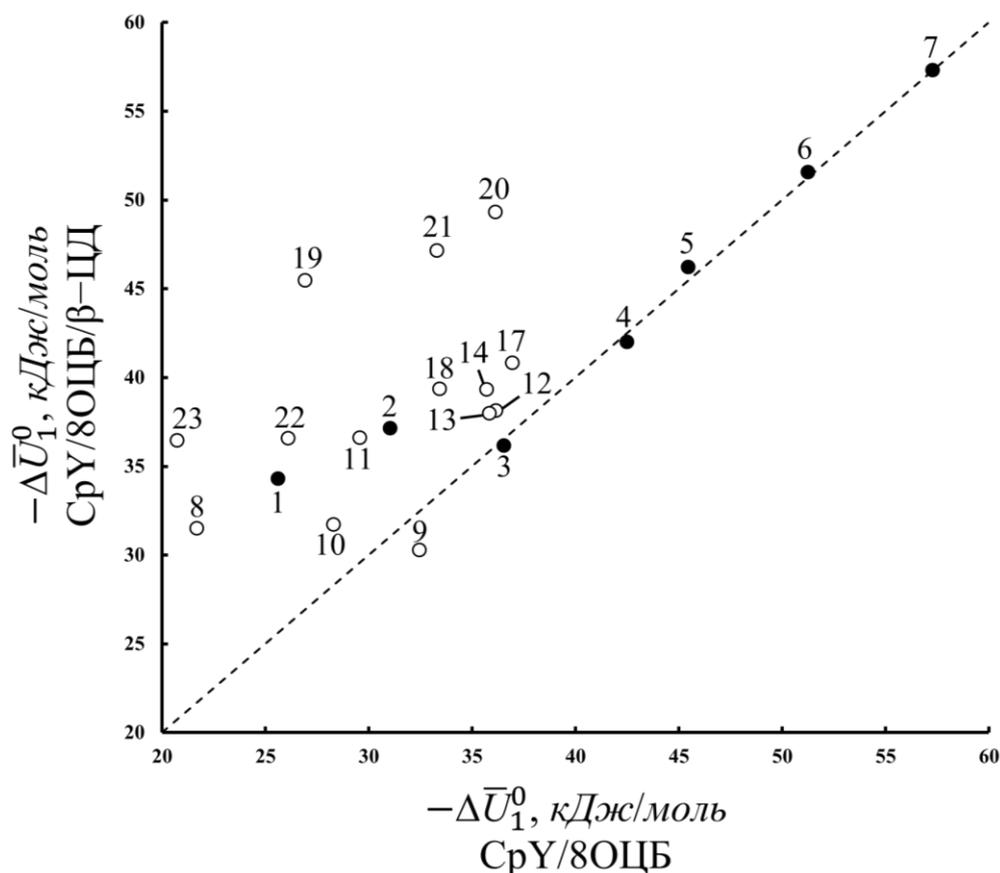


Рисунок 67 – Зависимость теплоты адсорбции на адсорбенте SrY/8OЦБ/β-ЦД от теплоты адсорбции на адсорбенте SrY/8OЦБ; нумерация соответствует табл. 15; линия соответствует гипотетическим адсорбатам, у которых теплоты адсорбции одинаковы на модифицированных адсорбентах

Из рис. 67 видно, что все точки, кроме соответствующих длинноцепочечным *n*-алканам C<sub>8</sub> – C<sub>12</sub> (3 – 7) и бензолу (9), лежат выше диагонали, что отвечает усилению межмолекулярных взаимодействий «адсорбат – модификатор». Особенно сильное увеличение теплот адсорбции (в среднем на 10 кДж/моль) наблюдается для неполярных тетрахлорметана (23), циклогексана (8) и *n*-гексана (1), что может быть вызвано включением этих молекул в макроциклическую полость β-ЦД.

Среди ароматических соединений наибольшее увеличение теплоты адсорбции после модифицирования наблюдается для хлорбензола (22), для которого увеличение теплоты адсорбции составило -10,4 кДж/моль, что согласуется с высоким значением объема молекулы ( $V_m = 291 \text{ \AA}^3$ ) и позволяет обеспечить большое

количество контактов с макроциклической полостью при образовании внутрисферных комплексов.

Для спиртов максимальное увеличение теплоты адсорбции получено для наиболее разветвленных 2-метилпропанола-2 (19) и 3-метилбутанола-1 (21), что также является следствием в первую очередь образования комплексов включения с молекулами  $\beta$ -ЦД.

На рис. 68 представлена диаграмма изменения энтропии при адсорбции на модифицированных моно- ( $\text{CrY}/8\text{OЦБ}$ ) и бислойном ( $\text{CrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$ ) адсорбентах. Анализ численных значений изменения энтропии при адсорбции позволяет охарактеризовать подвижность адсорбированных молекул и возможность их взаимодействия с полостью макроцикла.

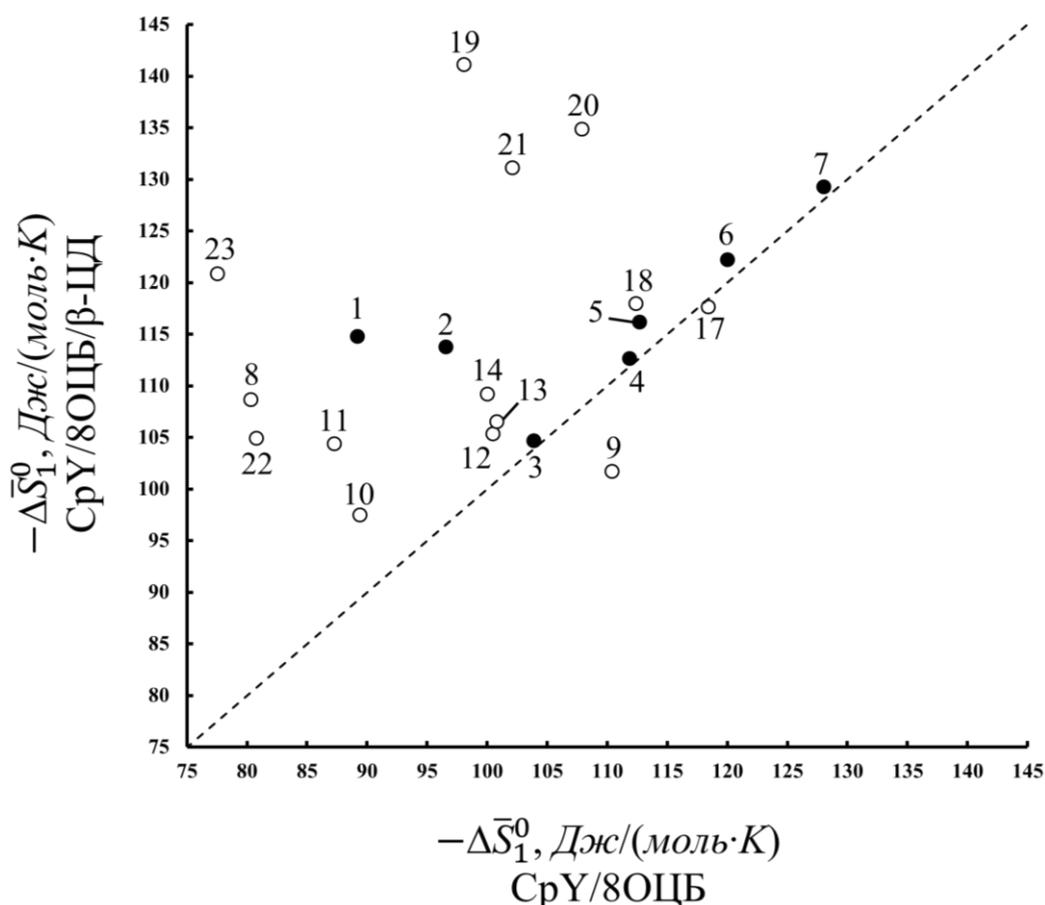


Рисунок 68 – Зависимость изменения энтропии адсорбции исследованных соединений на адсорбенте  $\text{CrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$  от изменения энтропии адсорбции на адсорбенте  $\text{CrY}/8\text{OЦБ}$ ; нумерация точек соответствует табл. 15; линия соответствует гипотетическим адсорбатам, у которых изменения энтропии адсорбции одинаковы на модифицированных адсорбентах

После формирования бислоя наблюдается значительный рост локализованности адсорбции ( $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$ ) практически для всех соединений независимо от полярности (рис. 68). Исключение составляют длинноцепочечные *n*-алканы  $C_8 - C_{12}$  (3 – 7), бензол (9) и *n*-бутанол (17), то есть те соединения, для которых обнаружилось малое изменение теплоты адсорбции при переходе к бислою адсорбенту. Учитывая линейные размеры молекул *n*-гексана (1) ( $l = 8,2 \text{ \AA}$ ) и *n*-гептана (2) ( $l = 9,5 \text{ \AA}$ ), которые практически совпадают с высотой макроциклической полости ( $h = 7,9 \text{ \AA}$ ), можно говорить, что для них реализуется включение в циклодекстриновую полость, за счет чего и обнаруживается ограничение подвижности, в частности, ограничение в конформационных переходах из-за стерического фактора. С удлинением углеводородной цепи часть молекулы *n*-алкана может выходить за пределы полости, тогда выступающие метиленовые группы  $-CH_2-$  становятся более подвижными, а энтропия по абсолютному значению уменьшается.

Анализ изменений энтропии при адсорбции на двух адсорбентах для ароматических соединений позволяет говорить об ограничении подвижности в наибольшей степени для этилбензола (11) и хлорбензола (22). Повышенная локализация для данных адсорбатов согласуется с увеличением теплот адсорбции при переходе к адсорбенту  $CrY/8OЦБ/\beta\text{-ЦД}$ . Такие закономерности адсорбции по сравнению с других ароматическими соединениями могут быть связаны с включением объемных молекул этилбензола и хлорбензола в полость макроцикла.

Для линейных спиртов ограничение подвижности в большей степени связано со специфическими взаимодействиями с предорганизованной структурой макроцикла, образованной гидроксильными группами у входа в полость, которые уменьшают трансляционную подвижность молекулы, а также затрудняют конформационные переходы. В случае наиболее разветвленных 2-метилпропанола-2 (19) и 3-метилбутанола-1 (21), для которых получена максимальная локализация по сравнению с монослоем 8OЦБ, повышенная локализация адсорбции вызвана, по-видимому, включением в макроциклическую полость  $\beta\text{-ЦД}$ .

Анализ ТХА позволяет сделать вывод, что в случае углеродного адсор-

бента  $\text{CrY}$ , модифицированного бислоем «8ОЦБ –  $\beta$ -ЦД», присутствуют не только внешнесферные взаимодействия с предорганизованной структурой у входа в полость, но и внутрисферные взаимодействия «адсорбат – макроцикл». Есть основание полагать, что предмонослой 8ОЦБ уменьшает гидрофобность  $\text{CrY}$ , изменяет структурную организацию и нарушает межмолекулярную ассоциацию в монослое  $\beta$ -ЦД. Это способствует изменению ориентации молекул макроцикла от горизонтальной («бокком») к практически вертикальной, что подтверждается увеличением теплот и степени локализации при переходе к бислою адсорбенту как для неполярных, так и полярных адсорбатов, причем в большей степени для объемных и разветвленных молекул.

Более подробно рассмотрим изомерселективные свойства углеродного адсорбента, модифицированного бислоем «8ОЦБ –  $\beta$ -ЦД». Увеличение  $K_{1,c}$  ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) в ряду *m*-ксилол ( $\mu = 0,39 D$ )  $\rightarrow$  *n*-ксилол ( $\mu = 0,01 D$ )  $\rightarrow$  *o*-ксилол ( $\mu = 0,64 D$ ) (табл. 15) связано с малым вкладом ориентационных взаимодействий молекул *m*- и *o*-ксилолов с гидроксильными группами молекул  $\beta$ -ЦД в поверхностном слое бислою адсорбента. По-видимому, для ксилолов большее значение имеет способность к взаимодействию с полостью макроцикла, которая сильнее выражена у *n*-ксилола, чем у *m*- и *o*-ксилолов. Это подтверждается тем, что теплота адсорбции  $|\Delta\bar{U}_1^0|$  для *n*-ксилола выше, чем для *m*- и *o*-ксилолов (табл. 15). Что касается *o*-ксилола, то его большее удерживание по сравнению с другими изомерными ксилолами обусловлено не энергетическим вкладом от комплексообразования, а энтропийным – слабой локализацией молекул в полости  $\beta$ -ЦД. Это подтверждается меньшим падением энтропии при его адсорбции из газовой фазы ( $\Delta\bar{S}_{1,c}^0 = -105,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ ) по сравнению с *m*- и *o*-ксилолами.

Структурная селективность адсорбента  $\text{CrY}/8\text{ОЦБ}/\beta\text{-ЦД}$  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 ( $\alpha_{o/n} = 1,07 \div 1,14$ ) (рис. 69).

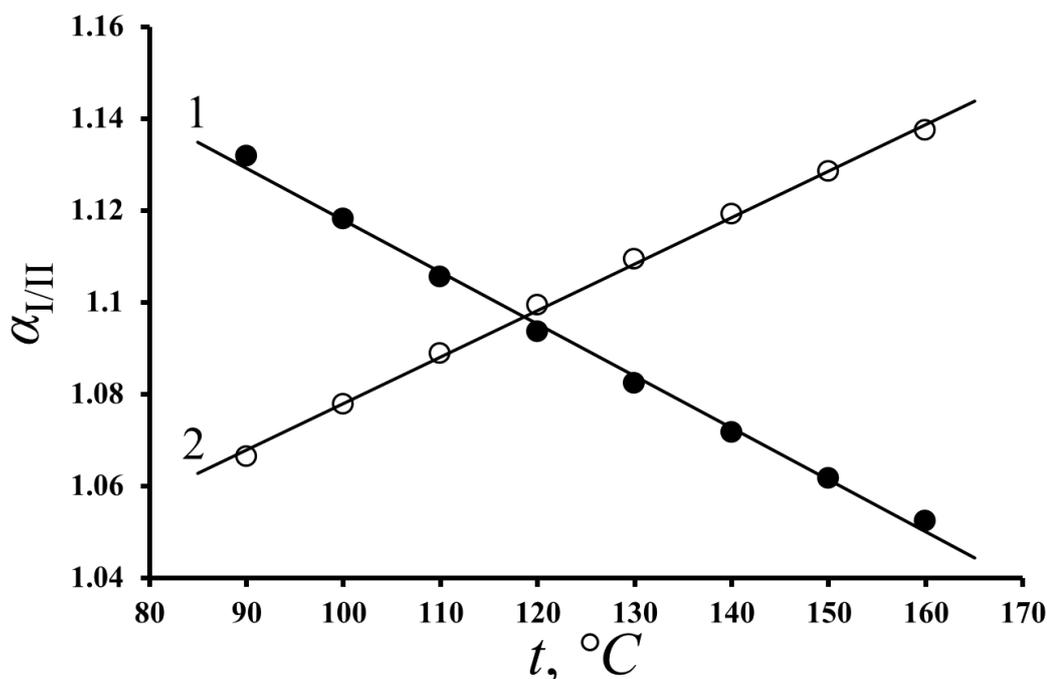


Рисунок 69 – Зависимость факторов разделения изомеров ксилола от температуры на колонке с адсорбентом  $\text{CrY}$ , модифицированным бислоем 8ОЦБ/ $\beta$ -ЦД: 1 –  $\alpha_{n/m}$ ; 2 –  $\alpha_{o/n}$

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 ( $\mu = 0,01 D$ ). Это, очевидно, связано с тем, что в случае бутандиола-1,3 с поверхностью модифицированного адсорбента могут взаимодействовать обе гидроксильные группы, тогда как в случае бутандиола-2,3 – только одна, что подтверждается различием в величинах  $|\Delta\bar{U}_1^0|$ .

Однако наибольший интерес представляет изучение энантиоселективности бислоевого адсорбента, содержащего на границе с газовой фазой монослой плотно упакованных молекул  $\beta$ -ЦД.

Как указано выше, макроциклическая молекула  $\beta$ -ЦД состоит из 7 остатков D-(+)-глюкопиранозы, соединенных 1,4-гликозидными связями, имеет форму усеченного конуса, и содержит 21 гидроксильную группу у входа в полость с обеих сторон. Объем полости  $\beta$ -ЦД, рассчитанный по методу молекулярного полиэдра Вороного-Дирихле [192] составил  $496 \text{ \AA}^3$ . Объемы молекул исследованных опти-

ческих изомеров (табл. 2, глава 2) меньше объемов полости молекулы  $\beta$ -ЦД и теоретически все они могут образовывать комплексы включения «гость – хозяин» с изолированными молекулами  $\beta$ -ЦД в газовой фазе.

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 °С) увеличиваются в ряду  $\alpha$ -пинены  $\rightarrow$  камфены  $\rightarrow$  лимонены  $\rightarrow$  бутандиолы-2,3  $\rightarrow$  ментолы  $\rightarrow$  бутандиолы-1,3 (табл. 16).

Таблица 16 – 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 °С, $\text{см}^3/\text{м}^2$	$-\Delta\bar{U}_{1,c}^0$ , $\text{кДж/моль}$	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^0$ , $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
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	(-)- $\alpha$ -Пинен	2,101	40,5±1,1	110,8±2,8
6	(+)- $\alpha$ -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

В целом, увеличение констант адсорбции  $K_{1,c}$  соответствует увеличению температур кипения ( $t_b$ ) соединений и в меньшей степени коррелируют с поляризуемостью ( $\alpha$ ), дипольным моментом ( $\mu$ ) и объемом ( $V_m$ ) молекул (табл. 2, глава 2). Важно отметить, что для всех исследованных оптических изомеров (за исключением ментолов) теплоты адсорбции (+)-изомеров выше, чем (-)-изомеров, то

есть  $|\Delta\bar{U}_1^0|_{(+)} > |\Delta\bar{U}_1^0|_{(-)}$  (табл. 16). Аналогичная закономерность наблюдается и в газо-жидкостном варианте с циклодекстринсодержащими стационарными фазами [193, 194]. Более сильное взаимодействие (+)-изомеров с полостью молекулы  $\beta$ -ЦД, возможно, связано с тем, что она образована замкнутой олигомерной цепью D-(+)-глюкопиранозы.

Однако в широком интервале температур (110 – 180 °C) на колонке с сорбентом SrY/8ОЦБ/ $\beta$ -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 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. 70 для энантиомеров камфена и бутандиола-2,3.

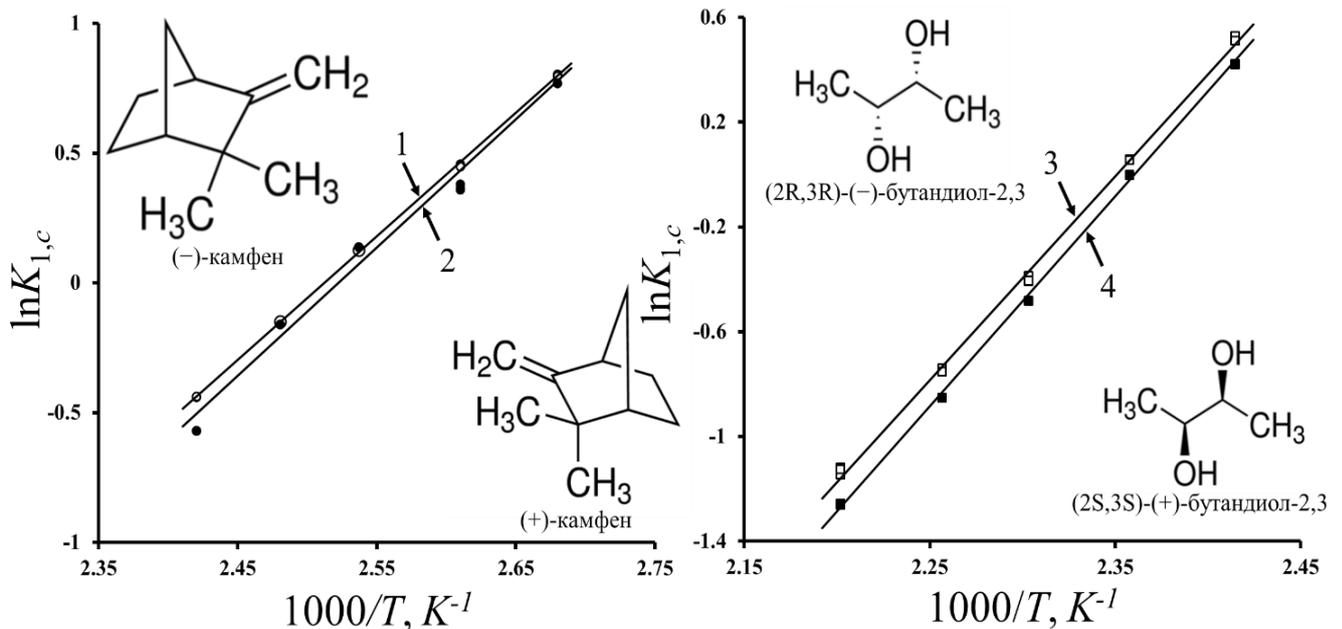


Рисунок 70 – Температурные зависимости констант Генри адсорбции на адсорбенте SrY/8ОЦБ/ $\beta$ -ЦД: 1 – (-)-камфен; 2 – (+)-камфен; 3 – (-)-бутандиол-2,3; 4 – (+)-бутандиол-2,3

Максимальные значения энантиоселективности  $\alpha_{I/II}$ , определенные экспериментально для каждой пары оптических изомеров в исследованных температурных интервалах, увеличиваются в ряду: лимонены ( $\alpha_{-/+} = 1,01$ ; 180 °C) < ментолы ( $\alpha_{-/+} = 1,03$ ; 100 °C) <  $\alpha$ -пинены ( $\alpha_{-/+} = 1,04$ ; 160 °C) < камфены ( $\alpha_{-/+} = 1,09$ ; 160 °C) < бутандиолы-1,3 ( $\alpha_{+/-} = 1,10$ ; 100 °C) < бутандиолы-2,3 ( $\alpha_{-/+} = 1,12$ ; 180 °C), что сопоставимо или даже выше, чем для коммерческих капиллярных колонок с циклодекстринсодержащими стационарными фазами [195].

Рассмотрим температурную зависимость энантиоселективности исследованного адсорбента с бислоем. Установлено, что в случае газо-адсорбционной хроматографии на адсорбенте с бислоем энантиоселективность  $\alpha_{I/II}$  возрастает с ростом температуры (кроме ментолов и бутандиолов-1,3).

Температурная зависимость фактора разделения энантиомеров описывается уравнением:

$$\ln \alpha_{I/II} = - \frac{\Delta(\Delta \bar{U}_1^0)_{I/II}}{RT} + \frac{\Delta(\Delta \bar{S}_{1,c}^0)_{I/II}}{R}, \quad (20)$$

где  $\Delta(\Delta \bar{U}_1^0)_{I/II} = \Delta \bar{U}_1^0(I) - \Delta \bar{U}_1^0(II)$  и  $\Delta(\Delta \bar{S}_{1,c}^0)_{I/II} = \Delta \bar{S}_{1,c}^0(I) - \Delta \bar{S}_{1,c}^0(II)$  – разности изменений внутренней энергии и энтропии адсорбции оптических изомеров I и II (изомер I элюируется из разделительной колонки после изомера II).

Температуру энтальпийно-энтропийной компенсации  $T_{\text{com}}$ , при которой может произойти изменение порядка выхода энантиомеров, можно рассчитать из уравнения (20), принимая  $\alpha_{I/II} = 1$ :

$$\frac{\Delta(\Delta \bar{U}_1^0)_{I/II}}{RT} = \frac{\Delta(\Delta \bar{S}_{1,c}^0)_{I/II}}{R} \quad (21)$$

Рассчитанные на основании уравнения (20) величины  $\Delta(\Delta \bar{U}_1^0)_{I/II}$  и  $\Delta(\Delta \bar{S}_{1,c}^0)_{I/II}$ , а также значения величин  $T_{\text{com}}$ , найденные по уравнению (21), представлены в табл. 17.

Таблица 17 – Коэффициенты линейной зависимости логарифма фактора разделения  $\ln\alpha_{I/II}$  от  $1/T$  (уравнение 20) и температуры компенсации  $T_{\text{com}}$

№	Адсорбат	$\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)_{I/II}$ , кДж/моль	$\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0)_{I/II}$ , Дж/моль·К	$T_{\text{com}}$ , К
1	(-)-Камфен	1,5	4,1	358
2	(+)-Камфен			
3	(-)-Лимонен	0,0	0,1	180
4	(+)-Лимонен			
5	(-)- $\alpha$ -Пинен	1,1	2,9	382
6	(+)- $\alpha$ -Пинен			
7	(-)-Ментол	-0,3	-0,6	514
8	(+)-Ментол			
9	(-)-Бутандиол-1,3	-1,6	-3,4	457
10	(+)-Бутандиол-1,3			
11	(-)-Бутандиол-2,3	2,1	5,4	376
12	(+)-Бутандиол-2,3			

Зависимости  $\ln\alpha_{I/II}$  от  $1/T$  для исследованных пар изомеров представлены на рис. 71 (камфены,  $\alpha$ -пинены, лимонены) и рис. 72 (бутандиолы-2,3, бутандиолы-1,3, ментолы).

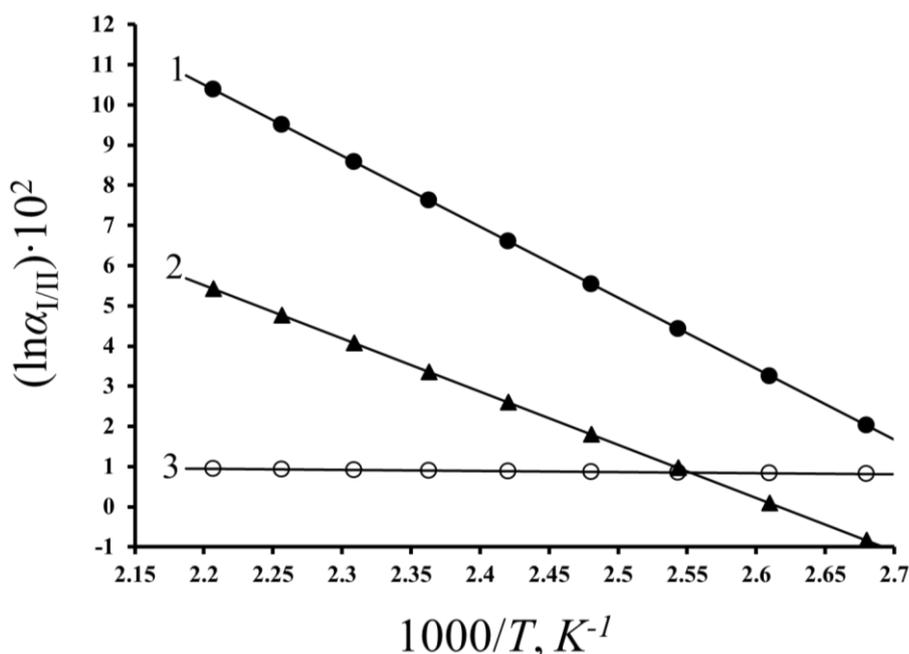


Рисунок 71 – Зависимость логарифма факторов разделения оптических изомеров монотерпеновых углеводородов от обратной температуры на колонке с адсорбентом  $\text{SrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$ : 1 – камфены; 2 –  $\alpha$ -пинены; 3 – лимонены ( $\alpha_{I/II} = \alpha_{-/+}$ )

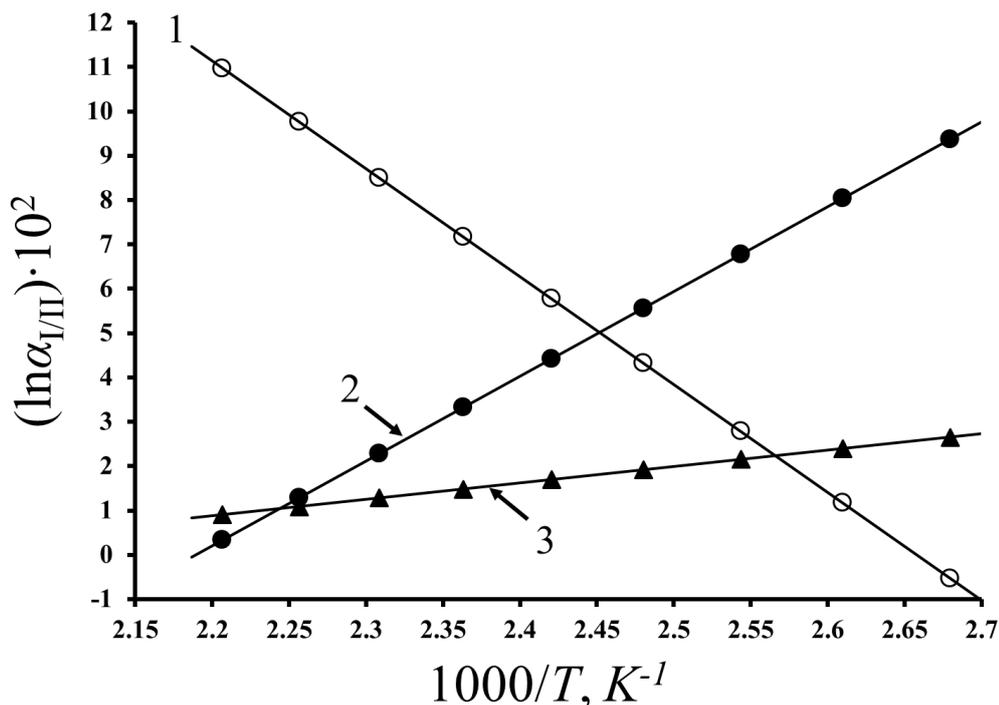


Рисунок 72 – Зависимость логарифма факторов разделения оптических изомеров спиртов от обратной температуры на колонке с адсорбентом  $\text{CrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$ : 1 – бутандиолы-2,3 ( $\alpha_{-/+}$ ); 2 – бутандиолы-1,3 ( $\alpha_{+/-}$ ); 3 – ментолы ( $\alpha_{-/+}$ )

Полученные малые значения  $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)_{\text{I/II}}$  и  $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0)_{\text{I/II}}$  не противоречат литературным данным для циклодекстринсодержащих стационарных фаз [196]. Из представленных в табл. 17 данных видно, что для тех пар оптических изомеров, для которых величины  $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)_{\text{I/II}}$  и  $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0)_{\text{I/II}}$  имеют положительный знак энантиоселективность  $\alpha_{\text{I/II}} = \alpha_{-/+}$  увеличивается с ростом температуры ( $\alpha$ -пинены, камфены, бутандиолы-2,3). И, наоборот, если  $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0)_{\text{I/II}}$  и  $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0)_{\text{I/II}}$  отрицательны, то имеет место уменьшение  $\alpha_{\text{I/II}}$  с ростом температуры (ментолы, бутандиолы-1,3). Для лимоненов эти разности близки к нулю и для этой пары энантиомеров энантиоселективность практически отсутствует в исследованном температурном интервале. Анализ численных значений  $T_{\text{com}}$ , приведенных в табл. 17 свидетельствует о том, что температура компенсации выше для тех пар изомеров, для которых селективность падает с ростом температуры

Таким образом, анализ ТХА и энантиоселективности адсорбента

CrY/8OЦБ/ $\beta$ -ЦД позволяет предположить, что плотный монослой 8OЦБ, образованный димерами мезогена, существенно изменяет ориентацию осей молекул  $\beta$ -ЦД от горизонтальной на поверхности CrY 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 [197].

### Заключение по главе 5

Метод послойного модифицирования применен для получения углеродных адсорбентов на основе CrY с нанесенными бинарными слоями модификаторов «жидкий кристалл –  $\beta$ -циклодекстрин». На адсорбентах CrY/ГЭОЦАБ/ $\beta$ -ЦД, CrY/ГПОФАБ/ $\beta$ -ЦД и CrY/8OЦБ/ $\beta$ -ЦД экспериментально изучены термодинамические характеристики адсорбции из газовой фазы летучих органических соединений различных классов: *n*-алканы ( $C_6 - C_{12}$ ), арены ( $C_6 - C_8$ ), алканолаы нормального и разветвленного строения ( $C_3 - C_5$ ), предельные и непредельные циклические соединения, в том числе содержащие гетероатомы, а также оптически активные терпеновые углеводороды (камфены, лимонены,  $\alpha$ -пинены), терпеноиды (борнеолы, ментолы) и бутандиолы-1,3 и бутандиолы-2,3.

Установлено, что при последовательном модифицировании CrY сильно полярным ГЭОЦАБ и  $\beta$ -ЦД образуется смешанный адсорбционный слой модификатора вследствие сильно выраженной сольватации «ЖК –  $\beta$ -ЦД». Такая структура бислоя препятствует образованию комплексов включения «гость – хозяин», поэтому для неполярных и малополярных адсорбатов наблюдается снижение теплоты адсорбции по сравнению с адсорбентом CrY с монослоем ЖК, обуславливающее уменьшение константы Генри адсорбции и энтропии (по модулю) ( $K_{1,cB} / K_{1,cM} < 1$ ,  $(\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) > 0$ ,  $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) > 0$ ). Для алканолов  $C_3 - C_5$  теплоты адсорбции на адсорбенте с бислоем заметно выше, чем для углеводородов с близкими значениями поляризуемости молекул, что свидетельствует о возможности их внешнесферного комплексообразования с предорганизованной

структурой из свободных ОН-групп молекулы  $\beta$ -ЦД. Такой тип комплексообразования обеспечивает высокую энантиоселективность адсорбента СрУ/ГЭОЦАБ/ $\beta$ -ЦД по отношению к оптическим изомерам бутандиолов.

Для адсорбента СрУ/ГПОФАБ/ $\beta$ -ЦД с чередующимися монослоями жидкого кристалла и макроцикла также наблюдается уменьшение адсорбционного потенциала адсорбента с бислоем по сравнению с монослоем ГПОФАБ для неполярных и малополярных адсорбатов ( $K_{1,cB} / K_{1,cM} < 1$ ,  $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) > 0$ ,  $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) > 0$ ), однако для алканолов адсорбция на бислое происходит с явным повышением теплоты и усилением локализации адсорбции ( $K_{1,cB} / K_{1,cM} \approx 1$ ,  $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) < 0$ ,  $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$ ). На основании анализа ТХА неполярных и полярных молекул оптически активных соединений установлено, что бислойная структура адсорбента СрУ/ГПОФАБ/ $\beta$ -ЦД допускает частичное включение молекул адсорбатов в полость макроцикла и внешнесферное взаимодействие с его гидроксильными группами, что косвенно свидетельствует об изменении ориентации осей молекул макроцикла от горизонтальной на «чистом» СрУ к наклонной на предмонослое ГПОФАБ.

Для адсорбента СрУ/8ОЦБ/ $\beta$ -ЦД с последовательно чередующимися монослоями ЖК ориентанта и макроцикла практически для всех исследованных соединений (как неполярных, так и полярных) наблюдается рост теплоты адсорбции ( $\Delta(\Delta\bar{U}_1^0) < 0$ ), сопровождающийся усилением локализации молекул адсорбатов в бислое ( $\Delta(\Delta\bar{S}_{1,c}^0) < 0$ ), что связано с изменением ориентации осей молекул  $\beta$ -ЦД от горизонтальной на «чистом» СрУ (ориентация «боком») к практически вертикальной на монослое 8ОЦБ. Такая ориентация способствует как внешнесферному (инклюзионному), так и внутрисферному комплексообразованию молекул адсорбатов с молекулами  $\beta$ -ЦД, причем тип комплексообразования зависит от объема, формы и полярности молекул органических соединений. Так, на адсорбенте СрУ/8ОЦБ/ $\beta$ -ЦД спиртам с более разветвлённым углеводородным скелетом соответствуют повышенные значения теплоты и энтропии адсорбции по сравнению с их линейными аналогами, что говорит о высоком вкладе внутрисферных взаимодействий с полостью макроцикла.

Все исследованные бислойные адсорбенты  $\text{SrY}/\text{ЖК}/\beta\text{-ЦД}$  обладают структурной *para-/meta*-селективностью к тестовым изомерам ксилола, причем для бислойных модификаторов на основе ГЭОЦАБ и ГПОФАБ она меньше ( $\alpha_{n/m} = 1,06$ ;  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ), чем на основе 8ОЦБ ( $\alpha_{n/m} = 1,13$ ;  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ). Повышенные значения  $\alpha_{n/m}$  для адсорбента  $\text{SrY}/8\text{ОЦБ}/\beta\text{-ЦД}$  обусловлены повышенной способностью к инклюзионному комплексообразованию с макроциклом *para*-ксилола по сравнению с *meta*-ксилолом в условиях газовой хроматографии.

Адсорбент со смешанным бинарным слоем  $\text{SrY}/\text{ГЭОЦАБ}/\beta\text{-ЦД}$  сольватирован и не проявил в условиях газовой хроматографии энантиоселективности к изомерам терпеновых углеводов вследствие блокирования полости макроцикла, однако для него получены высокие значения энантиоселективности для изомерных бутандиолов-1,3 ( $\alpha_{-/+} = 1,25$ ;  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) и бутандиолов-2,3 ( $\alpha_{+/-} = 1,25$ ;  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) за счет образования внешнесферных комплексов с молекулами  $\beta\text{-ЦД}$ . Адсорбент  $\text{SrY}/\text{ГПОФАБ}/\beta\text{-ЦД}$  вследствие частично доступной полости макроцикла показал умеренно выраженные значения энантиоселективности как по отношению к терпеновым углеводам ( $\alpha_{+/-} = 1,07$ ;  $120 - 150\text{ }^\circ\text{C}$ ; камфены и  $\alpha_{-/+} = 1,05$ ;  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; лимонены), так и полярному борнеолу ( $\alpha_{+/-} = 1,04$ ;  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ). Бислой «8ОЦБ –  $\beta\text{-ЦД}$ » проявил наиболее универсальные энантиоселективные свойства. Для адсорбента  $\text{SrY}/8\text{ОЦБ}/\beta\text{-ЦД}$  наряду с энантиоселективностью по отношению к малополярным энантиомерам углеводов терпенового ряда ( $\alpha_{-/+} = 1,09$ ;  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ; камфены), получена высокая селективность к полярным энантиомерам бутандиола-1,3 ( $\alpha_{+/-} = 1,10$ ;  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) и бутандиола-2,3 ( $\alpha_{-/+} = 1,12$ ;  $180\text{ }^\circ\text{C}$ ). Проявление высокой энантиоселективности адсорбента  $\text{SrY}/8\text{ОЦБ}/\beta\text{-ЦД}$  как к полярным, так и неполярным энантиомерам, свидетельствует о «благоприятной» ориентации молекул  $\beta\text{-ЦД}$  в бислое по сравнению с ориентацией на «чистом»  $\text{SrY}$ , при которой возможны не только специфические, но и преимущественно инклюзионные взаимодействия «адсорбат – макроцикл».

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе с использованием кристаллохимических данных и квантово-химического метода проведено моделирование монослоев молекул  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $\beta$ -ЦД 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 СрУ монослоев жидких кристаллов БКГФ, ГЭОЦАБ, ГПОФАБ, 8ОЦБ. 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 8ОЦБ 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 двумерный слой, образованный димерами молекул, для которого практически отсутствуют дефекты структуры.

3. Установлено, что при последовательном модифицировании СрУ сильно полярным ГЭОЦАБ и  $\beta$ -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 –  $\beta$ -ЦД» в двумерном пространстве адсорбционного слоя, которая препятствует образованию прочных комплексов включения «гость – хозяин» для неполярных молекул. Для алканолов  $C_3 - C_5$  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  $\beta$ -ЦД и подтверждается высокой энантиоселективностью по отношению к энантиомерам бутандиолов.

4. С использованием метода послойной сборки получен адсорбент с чередующимися монослоями ГПОФАБ и  $\beta$ -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,  $\alpha$ -пинены, камфены, ментолы, борнеолы) и показано, что бислоенная структура модифицирующего слоя адсорбента  $SrY$ /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  $\beta$ -ЦД на «чистом»  $SrY$  ( $\alpha_{+/-} = 1,05$ ; 140 °С), что косвенно свидетельствует о более «благоприятной» ориентации молекул  $\beta$ -ЦД для комплексообразования в бислое по сравнению с монослоем.

5. Установлено, что при нанесении второго модифицирующего слоя ( $\beta$ -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  $\beta$ -ЦД и образованием прочных комплексов по типу «гость – хозяин». Для алканолов взаимодействие с молекулами  $\beta$ -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  $\text{SrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$  могут осуществляться не только специфические, но и внутрисферные 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»  $\text{SrY}$  к практически вертикальной в бислое.

6. Установлено, что селективность по отношению к структурным и оптическим изомерам различной полярности возрастает в ряду бинарных модификаторов  $\text{ГЭОЦАБ}/\beta\text{-ЦД} \rightarrow \text{ГПОФАБ}/\beta\text{-ЦД} \rightarrow 8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$ , что связано с увеличением возможности инклюзионного и внешнесферного комплексообразования этих изомеров в бислое на межфазной поверхности. Адсорбент  $\text{SrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$  в условиях газодсорбционной 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 °C) и энантиоселективностью к оптическим изомерам полярных, малополярных и неполярных соединений:  $\alpha_{+/-} = 1,10$  (бутандиолы-1,3; 100 °C),  $\alpha_{-/+} = 1,12$  (бутандиолы-2,3; 180 °C),  $\alpha_{-/+} = 1,09$  (камфены; 160 °C).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сид, Дж. В. Супрамолекулярная химия в 2 томах / Дж. В. Сид, Дж. Л. Этвуд. – М.: ИКЦ Академкнига, 2007. – 896 с.
2. Hatzor, A., A Metal-ion coordinated Hybrid Monolayer / A. Hatzor, T. Moav, S. Yochelis, A. Vaskevich, A. Shanzer, I. Rubinstein // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – I. 10. – P. 4420-4423.
3. Голосова, А. Тонкие полимерные пленки на основе мультислойной сборки / А. Голосова // *Наноиндустрия*. – 2007. – №4. – С. 34-36.
4. Ямпольская, Г. П. Мономолекулярные слои белков и перспективы конструирования наноматериалов на их основе / Г. П. Ямпольская, С. М. Левачев, А. Е. Харлов // *Вестник МГУ. Сер. 2. Химия*. – 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 355-362.
5. Бабич, О. О. Функциональные характеристики и потребительские свойства биосенсоров на основе пленок Лэнгмюра-Блоджетт для определения биологически активных соединений / О. О. Бабич, И. С. Разумникова, П. В. Митрохин // *Современные проблемы науки и образования*. – 2012. – № 3. – С. 105-110.
6. Stockton, W. B. Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 4. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions / W. B. Stockton, M. F. Rubner // *Macromolecules*. – 1997. – V. 30. – I. 9. – P. 2717-2725.
7. Tong, W. J. Manipulating the properties of polyelectrolyte microcapsules by glutaraldehyde cross-linking / W. J. Tong, C. Y. Gao, H. Möhwald // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – I. 18. – P. 4610-4616.
8. Kida, T. Fabrication of Hollow Capsules Composed of Poly(methylmethacrylate) Stereocomplex Films / T. Kida, M. Mouri, M. Akashi // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2006. – V. 118. – I. 45. – P. 7696-7698.
9. McAloney, R. A. Atomic force microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte multilayer film morphology / R. A. McAloney, M. Sinyor, V. Dudnik, M. C. Goh // *Langmuir*. – 2001. – V. 17. – I. 21. – P. 6655-6663.
10. Decher, G. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: I. Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles / G.

Decher, J. D. Hong // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* – 1991. – V. 46. – I. 1. – P. 321-327.

11. Decher, G. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 2. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces / G. Decher, J. D. Hong // *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – I. 11. – P. 1430-1434.

12. Decher, G. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 3. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces / G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt // *Thin Solid Films.* – 1992. – V. 210-211. – P. 831-835.

13. Decher, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites / G. Decher // *Science.* – 1997. – V. 277. – I. 5330. – P. 1232-1237.

14. Schlenoff, J. B. Mechanism of polyelectrolyte multilayer growth: charge overcompensation and distribution / J. B. Schlenoff, S. T. Dubas // *Macromolecules.* – 2001. – V. 34. – I. 3. – P. 592-598.

15. Yoo, D. Controlling bilayer composition and surface wettability of sequentially adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes / D. Yoo, S. S. Shiratori, M. F. Rubner // *Macromolecules.* – 1998. – V. 31. – I. 13. – P. 4309-4318.

16. Shiratori, S. S. pH-Dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes / S. S. Shiratori, M. F. Rubner // *Macromolecules.* – 2000. – V. 33. – I. 11. – P. 4213-4219.

17. Clark, S. L. Ionic effects of sodium chloride on the templated deposition of polyelectrolytes using layer-by-layer ionic assembly / S. L. Clark, M. F. Montague, P. T. Hammond // *Macromolecules.* – 1997. – V. 30. – I. 23. – P. 7237-7244.

18. Plunkett, M. A. Comparison of the adsorption of different charge density polyelectrolytes: a quartz crystal microbalance and X-ray photoelectron spectroscopy study / M. A. Plunkett, P. M. Claesson, M. Ernstsson, M. W. Rutland // *Langmuir.* – 2003. – V. 19. – I. 11. – P. 4673-4681.

19. Serizawa, T. Stepwise Assembly of Ultrathin Poly(vinyl alcohol) Films on a Gold Substrate by Repetitive Adsorption/Drying Processes / T. Serizawa, S. Hashiguchi, M. Akashi // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – I. 16. – P. 5363-5368.

20. Hosoda, M. Four cases of low-tension glaucoma with multiple cerebral infraction / M. Hosoda, T. Wada, T. Yamamoto // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 31. – P. 42-49.

21. Ao, R. Present limits of data storage using dye molecules in solid matrices / R. Ao, L. Kummerl, D. Haarer // *Adv. Mater.* – 1995. – V. 9. – I. 5.– P. 495-499.

22. Decher, G. Multilayer Thin Films. Sequential Assembly of Nanocomposite Materials / G. Decher. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2002. – 524 p.

23. Schmitt, J. The Internal Structure of Layer-by-Layer Adsorbed Polyelectrolyte Films: A Neutron and X-ray Reflectivity Study / J. Schmitt, T. Grünwald, K. Kjær, P. S. Pershan, G. Decher, M. Lösche // *Macromolecules*. – 1993. – V. 26. – I. 25. – P. 7058-7063.

24. Tieke, B. Selective transport of ions and molecules across layer-by-layer assembled membranes of polyelectrolytes, p-sulfonato-calix[n]arenes and Prussian Blue-type complex salts / B. Tieke, A. Toutianoush, W. Jin // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 116. – I. 1-3. – P. 121-131.

25. Yang, H. Supramolecular polymerization at the interface: layer-by-layer assembly driven by host-enhanced  $\pi$ - $\pi$  interaction / H. Yang, Z. Ma, B. Yuan, Z. Wang, X. Zhang // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – P. 11173-11176.

26. Correa-Duarte, M. A. Control of Packing Order of Self-Assembled Monolayers of Magnetite Nanoparticles with and without SiO<sub>2</sub> Coating by Microwave Irradiation / M. A. Correa-Duarte, M. Giersig, N. A. Kotov, L. M. Liz-Marzan // *Langmuir*. – 1998. – V. 14. – I. 22. – P. 6430-6435.

27. Mamedov, A. A. Stratified Assemblies of Magnetite Nanoparticles and Montmorillonite Prepared by the Layer-by-Layer Assembly / A. A. Mamedov, N. A. Kotov // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – I. 13. – P. 5530-5535.

28. Lvov, Y. Assembly of multicomponent protein films by means of electrostatic layer-by-layer adsorption / Y. Lvov, K. Ariga, L. Ichinose, T. Kunitake // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – I. 22. – P. 6117-6123.

29. Zhang, X. Layer-by-layer assembly: from conventional to unconventional methods / X. Zhang, H. Chen, H. Zhang // *Chem. Commun.* – 2007. – I. 14. – P. 1395-1405.

30. Томилин, М.Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью / М. Г. Томилин. – СПб.: Политехника, 2001. – 325 с.

31. Taki, S. Molecular Alignment in Monolayer of n-Alkyloxy-Cyanobiphenyl and Clear Evidence of the Odd-Even Effect / S. Taki, S. Kai // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 40. – I. 6A. – P. 4187-4192.

32. Taki, S. Molecular Alignment in Monolayers of Mixtures of Cyanobiphenyl Liquid Crystals on MoS<sub>2</sub> Substrate / S. Taki, S. Sagara, T. Kadotani, S. Kai // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1999. – V. 68. – I. 3. – P. 709-711.

33. Taki, S. Systematic Study of Odd-Even Effect in Molecular Alignments of Cyanobiphenyl Liquid Crystals with Scanning Tunneling Microscope. I. Experimental Observation / S. Taki, T. Kadotani, S. Kai // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1999. – V. 68. – I. 4. – P. 1286-1291.

34. Шабатина, Т. И. Реакции в мезогенных цианобифенилах при низких температурах и криоформирование металл-мезогенных наносистем / Т. И. Шабатина // *Вестник МГУ. Сер. 2. Химия.* – 2002. – Т. 43. – № 5. – С. 273-285.

35. Zhai, F. Graphene-based chiral liquid crystal materials for optical applications / F. Zhai, Y. Feng, K. Zhou, L. Wang, Z. Zheng, W. Feng // *J. Mater. Chem. C.* – 2019. – V. 7. – I. 8. – P. 2146-2171.

36. Islam, Md. M. Self-Assembled Multifunctional Hybrids: Toward Developing High-Performance Graphene-Based Architectures for Energy Storage Devices / Md. M. Islam, S. H. Aboutalebi, D. Cardillo, H. K. Liu, K. Konstantinov, S. X. Dou // *ACS Cent. Sci.* – 2015. – V. 1. – I. 4. – P. 206-216.

37. Akiba, U. Cyclodextrin-containing layer-by-layer films and microcapsules: Synthesis and applications / U. Akiba, J. Anzai // *AIMS Mater. Sci.* – 2017. – V. 4. – I. 4. – P. 832-846.

38. Yang, X. Polyelectrolyte and molecular host ion self-assembly to multilayer thin films: An approach to thin chemical sensors / X. Yang, S. Johnson, J. Shi, T. Holesinger, B. Swanson // *Sens. Actuators B.* – 1997. – V. 45. – I. 2. – P. 87-92.

39. Zhi, J. Dong Self-assembled film based on carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin and diazoresin and its binding properties for methylene blue / J. Zhi, X. Tian, W. Zhao, J. Shen, B. Tong, Y. Dong // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 319. – I. 1. – P. 270-276.

40. Suzuki, I. of positively-charged layered assemblies assisted by cyclodextrin complexation / I. Suzuki, Y. Egawa, Y. Mizukawa, T. Hoshi, J. Anzai // *Chem. Commun.* – 2002. – I. 2. – P. 164-166.

41. Heyden, A. V. Multilayer films based on host-guest interactions between biocompatible polymers / A. V. Heyden, M. Wilczewski, P. Labbé, R. Auzély // *Chem. Commun.* – 2006. – I. 30. – P. 3220-3222.

42. Kaftan, O. Probing multivalent host-guest interactions between modified polymer layers by direct force measurement / O. Kaftan, S. Tumbiolo, F. Dubreuil, R. Auzély-Velty, A. Fery, G. Papastavrou // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115. – I. 24. – P. 7726-7735.

43. Dubacheva, G. V. Unlimited growth of host-guest multilayer films based on functionalized neutral polymers / G. V. Dubacheva, P. Dumy, R. Auzély, P. Schaaf, F. Boulmedais, L. Jierry, L. Couche-Guerente, P. Labbé // *Soft Matter.* – 2010. – V. 6. – I. 16. – P. 3747-3750.

44. Zhu, M. Host-guest interactions derived multilayer perylene diimide thin film constructed on a scaffolding porphyrin monolayer / M. Zhu, G. H. Aryal, N. Zhang, H. Zhang, X. Su, R. Schmehl, X. Liu, J. Hu, J. Wei, J. Jayawickramarajah // *Langmuir.* – 2015. – V. 31. – I. 1. – P. 578-586.

45. Fritea, L. A Novel Reduced Graphene Oxide/ $\beta$ -Cyclodextrin/Tyrosinase Biosensor for Dopamine Detection / L. Fritea, M. Tertis, S. Cosnier, C. Cristea, R. Săndulescu // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. – V. 10. – I. 9. – P. 7292-7302.

46. Crespo-Biel, O. Supramolecular layer-by-layer assembly: Alternating adsorption of guest- and host-functionalized molecules and particles using multivalent supramolecular interactions / O. Crespo-Biel, B. Dordi, D. N. Reinhoudt, J. Huskens // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – I. 20. – P. 7594-7600.

47. Crespo-Biel, O. Patterned, hybrid, multilayer nanostructures based on multivalent supramolecular interactions / O. Crespo-Biel, B. Dordi, P. Maury, M. Péter, D. N. Reinhoudt, J. Huskens // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – I. 10. – P. 2545-2551.

48. Li, G. Dual-responsive colloidal microcapsules based on host-guest interaction on solid templates / G. Li, Z. Dong, Y. Zhu, W. Tong, C. Gao // *J. Colloid Interface Sci.* – 2016. – V. 475. – P. 196-202.

49. Suzuki, I. Fabrication of surface-confined ferrocene-appended cyclodextrins on gold electrode / I. Suzuki, K. Murakami, J. Anzai // *Mater. Sci. Eng.* – 2001. – V. 17. – I. 1-2. – P. 149-154.

50. Arima, H. Potential use of cyclodextrins as drug carriers and active pharmaceutical ingredients / H. Arima, K. Motoyama, T. Higashi // *Chem. Pharm. Bull.* – 2017. – V. 65. – I. 4. – P. 341-348.

51. Seki, Tom. A pseudopolyrotaxane for glucose-responsive insulin release: The effect of binding ability and spatial arrangement of phenylboronic acid group / Tom. Seki, K. Abe, Y. Egawa, R. Miki, K. Juni, Tos. Seki // *Mol. Pharmaceutics.* – 2016. – V. 13. – I. 11. – P. 3807-3815.

52. Kojima, Y. Polyol-responsive pseudopolyrotaxanes based on phenylboronic acid-modified polyethylene glycol and cyclodextrins / Y. Kojima, T. Okano, Tom. Seki, M. Namiki, Y. Egawa, R. Miki, K. Juni, Tos. Seki // *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* – 2017. – V. 87. – P. 295-303.

53. Yang, Y. Optical sensor for lithocholic acid based on multilayered assemblies from polyelectrolyte and cyclodextrin / Y. Yang, X. Yang, Y. Liu, Z. Liu, H. Yang, G. Shen, R. Yu // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2005. – V. 171. – I. 2. – P. 137-144.

54. Nag, S. Ultrasensitive QRS made by supramolecular assembly of functionalized cyclodextrins and graphene for the detection of lung cancer VOC biomarkers / S. Nag, L. Duarte, E. Bertrand, V. Celton, M. Castro, V. Choudhary, P. Guégan, J. Feller // *J. Mater. Chem. B.* – 2014. – V. 2. – I. 38. – P. 6571-6579.

55. Duarte, L. Chemical sensors based on new polyamides biobased on (Z) octadec-9-enedioic acid and  $\beta$ -cyclodextrin / L. Duarte, S. Nag, M. Castro, E. Zaborova, M. Ménand, M. Sollogoub, V. Bennevault, J. Feller, P. Guégan // *Macromol. Chem. Phys.* – 2016. – V. 217. – I. 14. – P. 1620-1628.

56. Tejashri, G. Cyclodextrin based nanosponges for pharmaceutical use: A review / G. Tejashri, B. Amrita, J. Darshana // *Acta Pharm.* – 2013. – V. 63. – I. 3. – P. 335-358.

57. Cho, E. Supramolecular complexation of carbohydrates for the bioavailability enhancement of poorly soluble drugs / E. Cho, S. Jung // *Molecules.* – 2015. – V. 20. – I. 10. – P. 19620-19646.

58. Antoniuk, I. Cyclodextrin-mediated hierarchical self-assembly and its potential in drug delivery applications / I. Antoniuk, C. Amiel // *J. Pharm. Sci.* – 2016. – V. 105. – I. 9. – P. 2570-2588.

59. Kurapati, R. Composite cyclodextrin-calcium carbonate porous microparticles and modified multilayer capsules: novel carriers for encapsulation of hydrophobic drugs / R. Kurapati, A. M. Raichur // *J. Mater. Chem. B.* – 2013. – V. 1. – I. 25. – P. 3175-3184.

60. Hashide, R. Insulin-containing layer-by-layer films deposited on poly(lactic acid) microbeads for pH-controlled release of insulin / R. Hashide, K. Yoshida, Y. Hasebe, S. Takahashi, K. Sato // *Colloids Surf. B.* – 2012. – V. 89. – P. 242-247.

61. Masood, F. Polymeric nanoparticles for targeted drug delivery system for cancer therapy / F. Masood // *Mater. Sci. Eng.* – 2016. – V. 60. – I. 1. – P. 569-578.

62. Fagui, A. E. Layer-by-layer coated PLA nanoparticles with oppositely charged  $\beta$ -cyclodextrin polymer for controlled delivery of lipophilic molecules / A. E. Fagui, V. Wintgens, C. Gaillet, P. Dubot, C. Amiel // *Macromol. Chem. Phys.* – 2014. – V. 215. – I. 6. – P. 555-565.

63. Ogoshi, T. Pillararenes. 1<sup>st</sup> edition / T. Ogoshi. – Royal Society of Chemistry, 2015. 328 p.

64. Yao, J. Ammonia-driven chirality inversion and enhancement in enantiodifferentiating photocyclodimerization of 2-anthracenecarboxylate mediated by diguanidino- $\gamma$ -cyclodextrin / J. Yao, Z. Yan, J. Ji, W. Wu, C. Yang, M. Nishijima, G. Fukuhara, T. Mori, Y. Inoue // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – I. 19. – P. 6916-6919.

65. Harada, A. Polymeric rotaxanes / A. Harada, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, Y. Takashima // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109. – I. 11. – P. 5974-6023.

66. Nepogodiev, S. A. Cyclodextrin-based catenanes and rotaxanes / S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – I. 5. – P. 1959-1976.

67. Wenz, G. Cyclodextrin rotaxanes and polyrotaxanes / G. Wenz, B.-H. Han, A. Müller // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – I. 3. – P. 782-817.

68. Khan, A. R. Methods of selective modifications of cyclodextrins / A. R. Khan, P. Forgo, K. J. Stine, V. T. D'souza // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – I. 5. – P. 1977-1996.

69. Engeldinger, E. Capped cyclodextrins / E. Engeldinger, D. Armspach, D. Matt // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – I. 11. – P. 4147-4174.

70. Pearce, A. J. Diisobutylaluminum-promoted regioselective de-*O*-benzylation of perbenzylated cyclodextrins: a powerful new strategy for the preparation of selectively modified cyclodextrins / A. J. Pearce, P. Sinay // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2000. – V. 39. – I. 39. – P. 3610-3612.

71. Kida, T. 6-*O*-Modified  $\beta$ -cyclodextrin enabling inclusion complex formation in nonpolar media / T. Kida, Y. Fujino, K. Miyawaki, E. Kato, M. Akashi // *Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – I. 22. – P. 5282-5285.

72. Kida, T. Strong guest binding by cyclodextrin hosts in competing nonpolar solvents and the unique crystalline structure / T. Kida, T. Iwamoto, Y. Fujino, N. Tohnai, M. Miyata, M. Akashi // *Org. Lett.* – 2011. – V. 13. – I. 17. – P. 4570-4573.

73. Kida, T. Chiral Recognition and kinetic resolution of aromatic amines via supramolecular chiral nanocapsules in nonpolar solvents / T. Kida, T. Iwamoto, H. Asahara, T. Hinoue, M. Akashi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – I. 9. – P. 3371-3374.

74. Rekharsky, M. V. Complexation thermodynamics of cyclodextrins / M. V. Rekharsky, Y. Inoue // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – I. 5. – P. 1875-1918.

75. Jaaniso, R. Semiconductor Gas Sensors 2nd Edition / R. Jaaniso, O. K. Tan. – Woodhead Publishing, 2019. – 510 p.

76. Strasser, B. O. Influence of solvent properties on the kinetics of complexation of the sodium ion with 18-crown-6 / B. O. Strasser, A. I. Popov // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – I. 26. – P. 7921-7924.

77. Atwood, J. L. Purification of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  by selective complexation with calixarenes / J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston // *Nature*. – 1994. – V. 368. – P. 229-231.

78. Shinkai, S. New water-soluble host molecules derived from calix[6]arene / S. Shinkai, S. Mori, T. Tsubaki, T. Sone, O. Manabe // *Tetrahedron Lett.* – 1984. – V. 25. – I. 46. – P. 5315-5318.

79. Shinkai, S. Hexasulfonated calix[6]arene derivatives: a new class of catalysts, surfactants, and host molecules / S. Shinkai, S. Mori, H. Koreishi, T. Tsubaki, O. Manabe // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – I. 9. – P. 2409-2416.

80. Guo, D.-S. Supramolecular chemistry of *p*-sulfonatocalix[n]arenes and its biological applications / D.-S. Guo, Y. Liu // *Acc. Chem. Res.* – 2014. – V. 47. – I. 7. – P. 1925-1934.

81. Ikeda, A. Novel cavity design using calix[n]arene skeletons: toward molecular recognition and metal binding / A. Ikeda, S. Shinkai // *Chem. Rev.* – 1997. – V. 97. – I. 5. – P. 1713-1734.

82. Schazmann, B. Chloride selective calix[4]arene optical sensor combining urea functionality with pyrene excimer transduction / B. Schazmann, N. Alhashimy, D. Diamond // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – I. 26. – P. 8607-8614.

83. Takeuchi, M. Molecular design of artificial molecular and ion recognition systems with allosteric guest responses / M. Takeuchi, M. Ikeda, A. Sugasaki, S. Shinkai // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – V. 34. – I. 11. – P. 865-873.

84. MacGillivray, L. R. A chiral spherical molecular assembly held together by 60 hydrogen bonds / L. R. MacGillivray, J. L. Atwood // *Nature.* – 1997. – V. 389. – P. 469-472.

85. Power, N. P. Guest and ligand behavior in zinc-seamed pyrogallol[4]arene molecular capsules / N. P. Power, S. J. Dalgarno, J. L. Atwood // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2007. – V. 46. – I. 45. – P. 8601-8604.

86. Lee, J. W. Cucurbituril homologues and derivatives: new opportunities in supramolecular chemistry / J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim, K. Kim // *Acc. Chem. Res.* – 2003. – V. 36. – I. 8. – P. 621-630.

87. Lagona, J. The cucurbit[n]uril family / J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, L. Isaacs // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2005. – V. 44. – I. 31. – P. 4844-4870.

88. Isaacs, L. Stimuli Responsive Systems Constructed Using Cucurbit[n]uril-Type Molecular Containers / L. Isaacs // *Acc. Chem. Res.* – 2014. – V. 47. – I. 7. – P. 2052-2062.

89. Ko, Y. H. Supramolecular assemblies built with host-stabilized charge-transfer interactions / Y. H. Ko, E. Kim, I. Hwang, K. Kim // *Chem. Commun.* – 2007. – I. 13. – P. 1305-1315

90. Liu, Y. Cucurbit[8]uril-based supramolecular polymers / Y. Liu, H. Yang, Z. Wang, X. Zhang // *Chem. Asian J.* – 2013. – V. 8. – I. 8. – P. 1626-1632.

91. Zhao, J. Cucurbit[n]uril derivatives soluble in water and organic solvents / J. Zhao, H.-J. Kim, J. Oh, S.-Y. Kim, J. W. Lee, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2001. – V. 40. – I. 22. – P. 4233-4235.

92. Miyahara, Y. Remarkably facile ring-size control in macrocyclization: synthesis of hemicucurbit[6]uril and hemicucurbit[12]uril / Y. Miyahara, K. Goto, M. Oka, T. Inazu // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2004. – V. 43. – I. 38. – P. 5019-5022.

93. Svec, J. Bambus[6]uril / J. Svec, M. Necas, V. Sindelar // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2010. – V. 49. – I. 13. – P. 2378-2381.

94. Ogoshi, T. *para*-Bridged symmetrical pillar[5]arenes: their lewis acid catalyzed synthesis and hostguest property / T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T. A. Yamagishi, Y. Nakamoto // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – I. 15. – P. 5022-5023.

95. Han, C. DIBpillar[n]arenes (n = 5, 6): Syntheses, X-ray crystal structures, and complexation with n-octyltriethylammonium hexafluorophosphate / C. Han, F. Ma, Z. Zhang, B. Xia, Y. Yu, F. Huang // *Org. Lett.* – 2010. – V. 12. – I. 19. – P. 4360-4363.

96. Han, C. Syntheses of a pillar[4]arene[1]quinone and a difunctionalized pillar[5]arene by partial oxidation / C. Han, Z. Zhang, X. Chi, M. Zhang, G. Yu, F. Huang // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – I. 79. – P. 9876-9878.

97. Lee, J. Cucurbituril homologues and derivatives: New opportunities in supramolecular chemistry / J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim, K. Kim // *Acc. Chem. Res.* – 2003. – V. 36. – I. 8. – P. 621-630.

98. Hapiot, F. Cyclodextrins as supramolecular hosts for organometallic complexes / F. Hapiot, S. Tilloy, E. Monflier // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – I. 3. – P. 767-781.

99. Xue, M. Pillararenes, a new class of macrocycles for supramolecular chemistry / M. Xue, Y. Yang, X. Chi, Z. Zhang, F. Huang // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – V. 45. – I. 8. – P. 1294-1308.

100. Duan, Q. Calix[n]arene/pillar[n]arene-functionalized graphene nanocomposites and their applications / Q. Duan, L. Wang, F. Wang, H. Zhang, K. Lu // *Front. Chem.* – 2020. – V. 8. – P. 508.

101. Zhou, J. Calix[4,6,8]arenesulfonates functionalized reduced graphene oxide with high supramolecular recognition capability: fabrication and application for enhanced host-guest electrochemical recognition / J. Zhou, M. Chen, G. W. Diao // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2013. – V. 5. – I. 3 – P. 828-836.

102. Zhou, J. Synergistically enhanced electrochemical response of host-guest recognition based on ternary nanocomposites: reduced graphene oxide-amphiphilic pil-

lar[5]arene-gold nanoparticles / J. Zhou, M. Chen, J. Xie, G. W. Diao // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013. – V. 5. – I. 21 – P. 11218-11224.

103. Dichtel, W. R. Kinetic and thermodynamic approaches for the efficient formation of mechanical bonds / W. R. Dichtel, O. Š. Miljanić, W. Zhang, J. M. Spruell, K. Patel, I. Aprahamian, J. R. Heath, J. F. Stoddart // Acc. Chem. Res. – 2008. – V. 41. – I. 12. – P. 1750-1761.

104. Juricek, M. Ex<sup>2</sup>Box: Interdependent Modes of Binding in a Two-Nanometer-Long Synthetic Receptor / M. Juricek, J. C. Barnes, E. J. Dale, W. G. Liu, N. L. Strutt, C. J. Bruns, N. A. Vermeulen, K. C. Ghooray, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, Y. Y. Botros, W. A. Goddard III, J. F. Stoddart // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135. – I. 34. – P. 12736-12746.

105. Dale, E. J. ExCage / E. J. Dale, N. A. Vermeulen, A. A. Thomas, J. C. Barnes, M. Juricek, A. K. Blackburn, N. L. Strutt, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, S. E. Denmark, J. F. Stoddart // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136. – I. 30. – P. 10669-10682.

106. Gong, H. Y. A ‘Texas-sized’ molecular box that forms an anion-induced supramolecular necklace / H. Y. Gong, B. M. Rambo, E. Karnas, V. M. Lynch, J. L. Sessler // Nat. Chem. – 2010. – V. 2. – P. 406-409.

107. Lee, S. A pentagonal cyanostar macrocycle with cyanostilbene CH donors binds anions and forms dialkylphosphate[3]rotaxanes / S. Lee, C.-H. Chen, A. H. Flood // Nat. Chem. – 2013. – V. 5. – P. 704-710.

108. Rajca, A. Asymmetric synthesis of chiral tetraphenylenes / A. Rajca, S. Rajca // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 2010. – V. 49. – I. 4. – P. 672-674.

109. Jasti, R. Synthesis, characterization, and theory of [9]-, [12]-, and [18]cycloparaphenylene: carbon nanohoop structures / R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – I. 52. – P. 17646-17647.

110. Takaba, H. Selective synthesis of [12]cycloparaphenylene / H. Takaba, H. Omachi, Y. Yamamoto, J. Bouffard, K. Itami // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 2009. – V. 48. – I. 33. – P. 6112-6116.

111. Yamago, S. Synthesis of [8]cycloparaphenylene from a square-shaped tetranuclear platinum complex / S. Yamago, Y. Watanabe, T. Iwamoto // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2010. – V. 49. – I. 4. – P. 757-759.

112. де Жен, П.-Ж. Физика жидких кристаллов / П.-Ж. де Жен. – М.: Мир, 1977. – 400 с.

113. Жданова, С. И. Жидкие кристаллы / С. И. Жданова. – М.: Химия, 1979. – 328 с.

114. Чандрасекар, С. Жидкие кристаллы / С. Чандрасекар. – М.: Мир, 1980. – 344 с.

115. Grajek, H. Liquid crystals as stationary phases in chromatography / H. Grajek, Z. Witkiewicz, M. Purchała, W. Drzewiński // *Chromatographia.* – 2016. – Т. 79. – I. 19-20. – P. 1217-1245.

116. Назарова, В. И. Хроматографические свойства графитированной термической сажи, модифицированной жидкокристаллическим бис(гексилоксибензиден)фенилендиамином / В. И. Назарова, О. А. Щербакова, К. Д. Щербакова // *Журн. физ. химии.* – 1993. – Т.67. – № 10. – С. 2041-2046.

117. Nazarova, V. I. Chromatographic properties of graphitized thermal carbon black modified with a monolayer of liquid crystal / V. I. Nazarova, K. D. Sherbakova // *J. Chromatogr. A.* – 1992. – V.600. – I. 1. – P. 59-65.

118. Назарова, В. И. Хроматографические свойства графитированной термической сажи, модифицированной жидкокристаллическим бис(гексилоксибензиден)фенилендиамином / В. И. Назарова, К. Д. Щербакова // *Журн. физ. химии.* – 1997. – Т. 71. – № 11. – С. 2063-2068.

119. Онучак, Л. А. Газохроматографическое изучение адсорбции углеводов на графитированной саже, модифицированной дискотическими жидкими кристаллами / Л. А. Онучак, А. А. Колесова, С. Ю. Кудряшов, О. Б. Аكوпова. // *Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия.* – 2006. – № 4. – С. 119-127.

120. Онучак, Л. А. Адсорбция органических соединений на графитированной термической саже, модифицированной монослоем холестерического жидкого

кристалла / Л. А. Онучак, С. В. Лапшин, С. Ю. Кудряшов, П. М. Кабанов, А. К. Буряк // Изв. вузов. Хим. химич. технология. – 2003. – Т. 46. – № 4. – С. 62-66.

121. Лапшин, С. В. Адсорбционные свойства различных графитированных саж, модифицированных монослоем холестерического жидкого кристалла / С. В. Лапшин, С. Ю. Кудряшов, Л. А. Онучак, Ю. Г. Ступникова. // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. – 2003. – № 4. – С. 136-141.

122. Онучак, Л. А. Адсорбция изомеров ксилола на графитированной термической саже, модифицированной монослоями жидких кристаллов / Л. А. Онучак, С. В. Лапшин // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. – 2002. – Спец. вып. – С. 137-144.

123. Кураева, Ю. Г. Адсорбционные и селективные свойства адсорбентов Carborack В и Силохрома С-120, модифицированных холестерическим жидким кристаллом / Ю. Г. Кураева, Л. А. Онучак, С. Ю. Кудряшов // Сорбц. хромат. проц. – 2007. – Т. 7. – № 1. – С. 140-147.

124. Кураева, Ю. Г. Адсорбция паров органических соединений на углеродном адсорбенте Carborack В, модифицированном хиральным нематическим жидким кристаллом / Ю. Г. Кураева, С. Ю. Кудряшов, Л. А. Онучак // Изв. вузов. Хим. химич. технология. – 2007. – Т. 50. – № 6. – С. 93-97.

125. Кудряшов, С. Ю. Адсорбция органических соединений на модифицированном углеродном адсорбенте Carborack В / С. Ю. Кудряшов, Ю. Г. Кураева, Л. А. Онучак // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80. – № 7. – С. 1268-1271.

126. Кудряшов, С. Ю. Адсорбция органических соединений на графитированных сажах, модифицированных монослоями полярных анизометричных молекул / С. Ю. Кудряшов, М. Ю. Павлов, К. А. Копытин, Л. А. Онучак // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2010. – Т. 31. – № 1. – С. 68-78.

127. Онучак, Л. А. Адсорбция и селективное удерживание органических соединений на графитированной термической саже, модифицированной нематическим краун-эфиром / Л. А. Онучак, С. В. Лапшин, С. Ю. Кудряшов, О. Б. Акопова // Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79. – №5. – С. 943-946.

128. Карцова, Л. А. Макроциклы как компоненты газохроматографических фаз / Л. А. Карцова, О. В. Макарова, Н. Д. Амельченко, Н. Д. Остриянина // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55. – № 3. – С. 302-311.

129. Challa, R. Cyclodextrins in drug delivery: an updated review / R. Challa, A. Ahuja, J. Ali, R. K. Khar // AAPS PharmSciTech. – 2005. – V.6. – I. 2. – P. E329-E357.

130. Schurig, V. Separation of enantiomers by gas chromatography / V. Schurig // J. Chromatogr. A. – 2001. – V. 906. – I. 1-2. – P. 275-299.

131. Beesley, T. Chiral Chromatography / T. Beesley, R. Scott. – John Wiley & Sons Ltd, 1998. – 507 p.

132. Connors, K. A. The stability of cyclodextrin complexes in solution / K. A. Connors // Chem. Rev. – 1997. – V. 97. – I. 5. – P. 1325-1358.

133. Terekhova, I. V. Study on inclusion complex formation of m-aminobenzoic acid with native and substituted  $\beta$ -cyclodextrins / I. V. Terekhova, N. A. Obukhova // J. Solution Chem. – 2007. – V. 36. – P. 1167-1176.

134. Xiao, Y. Recent development of cyclodextrin chiral stationary phases and their applications in chromatography / Y. Xiao, S.-C. Ng, T. Y. Tan, Y. Wang // J. Chromatogr. A. – 2012. – V. 1269. – P. 52-68.

135. Яшкин, С. Н. Газохроматографическое изучение термодинамики сорбции производных адамантана на углеродном адсорбенте, модифицированном полиэтиленгликолем с добавками  $\beta$ -циклодекстрина / С. Н. Яшкин, Ю. А. Агеева // Журн. физ. химии. – 2013. – Т. 87. – № 11. – С. 1953-1961.

136. Яшкин, С. Н. Термодинамические характеристики сорбции производных адамантана в глицерине с добавками  $\beta$ -циклодекстрина в условиях равновесной газожидкостной хроматографии / С. Н. Яшкин, А. В. Базилин, Е. А. Яшкина // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – № 6. – С. 593-603.

137. Кудряшов, С.Ю. Особенности адсорбции паров органических соединений на углеродном адсорбенте Carborask Y. Модифицированном гептакис-(2,3,6-три-О-метил)- $\beta$ -циклодекстрином / С. Ю. Кудряшов, К. А. Копытин, М. Ю. Пав-

лов, Л. А. Ю. Г. Онучак, Кураева // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84. – № 3. – С. 570-577.

138. Копытин, К. А. Газохроматографическое изучение термодинамики адсорбции паров органических соединений на углеродном адсорбенте, модифицированном производными  $\beta$ -циклодекстрина / К. А. Копытин, С. Ю. Кудряшов, А. Р. Хафиятова, З. П. Белоусова, Л. А. Онучак // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47. – № 6. – С. 580-585.

139. Копытин, К. А. Сорбционные свойства пербензоилированного  $\beta$ -циклодекстрина, нанесенного на углеродную подложку / Копытин К. А., Кудряшов С. Ю., Герасимова Н. Г., Онучак Л. А. // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86. – № 11. – С. 1900-1905.

140. Копытин, К. А. Адсорбция паров органических соединений на углеродном адсорбенте, модифицированном  $\beta$ -циклодекстринами / К. А. Копытин, С. Ю. Кудряшов, Л. А. Онучак // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86. – № 1. – С. 155-158.

141. Frisch, M. J. Gaussian 09, Revision A.02 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox. – Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

142. Blatov, V. A. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro / V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14. – I. 7. – P. 3576-3586.

143. Потехин, А. А. Свойства органических соединений: Справочник / А.А. Потехин. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.

144. Littlewood, A. B. The chromatography of gases and vapours. part v. partition analyses with columns of silicone 702 and of tritolyol phosphate/ A. B. Littlewood, C. S. G. Phillips, D. T. Price // *J. Chem. Soc.* – 1955. – I. 5. – P. 1480-1489.

145. Кудряшов, С. Ю. Новые способы определения объемной скорости газаносителя в колонке и времени удерживания несорбирующегося вещества в газовой хроматографии / Кудряшов С. Ю., Арутюнов Ю. И., Онучак Л. А. // *Журн. физ. химии.* – 2007. – Т. 81. – № 1. – С. 107-112.

146. Huang, J. A simple accurate formula for calculating saturation vapor pressure of water and ice / J. Huang // *J. Appl. Meteorol. Clim.* – 2018. – V. 57. – № 6. – P. 1265-1272.

147. Авгуль, Н. Н. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях / Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. – М.: Химия, 1975. – 384 с.

148. Лопаткин, А. А. Энтропия адсорбции / А. А. Лопаткин // *Российский химический журнал.* – 1996. – Т. 40. – № 2. – С. 5-18.

149. Копытин, К. А. Адсорбция на углеродном адсорбенте Карбопак Y, модифицированном  $\beta$ -циклодекстрином и его производными : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Копытин Кирилл Александрович. – Самара, 2012. – 221 с.

150. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии. Перевод с немецкого. / К. Дёрффель. – М.: Мир, 1994. – 268 с.

151. Mraz, J. Cyclodextrins and methylated cyclodextrins as stationary phases in gas-solid chromatography / J. Mraz, L. Feltl, E. Smolková-Keulemansová // *J. Chromatogr. A.* – 1984. – V. 286. – P. 17-22.

152. Kalashnikova, E. V. Study of retention of isomeric aromatic hydrocarbons on GTCB and cyclodextrins / E. V. Kalashnikova, K. D. Shcherbakova, E. Smolková-Keulemansová, L. Feltl // *Chromatographia.* – 1992. – V. 33. – P. 10-12.

153. Smolková-Keulemansová, E. Chromatographic study of the inclusion properties of cyclodextrins: Study of inclusion from the gaseous phase / E. Smolková-Keulemansová, L. Feltl, S. Krýsl // *J. Inclusion Phenom.* – 1985. – V. 3. – P. 183-196.

154. Motherwell, W. D. S. The CSD–450,000 answers ... but what are the questions? / W. D. S. Motherwell // *Crystallogr. Rev.* – 2008. – V. 14. – I. 2. – P. 97-116.

155. Atwood, J. L. Clathrate compounds, molecular inclusion phenomena, and cyclodextrins / J. L. Atwood, J. E. D. Davies, T. Osa. – Dordrecht: Springer, 1984. – 913 p.

156. Atwood, J. L. *Comprehensive supramolecular chemistry* / J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn. – New York: Pergamon Press, 1996. – 7660 p.

157. Dodziuk, H. *Cyclodextrins and their complexes: chemistry, analytical methods, applications* / H. Dodziuk. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. – 489 p.

158. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method / J. J. P. Stewart // *J. Comput. Chem.* – 1989. – V. 10. – I. 2. – P. 209-220.

159. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications / J. J. P. Stewart // *J. Comput. Chem.* – 1989. – V. 10. – I. 2. – P. 221-264.

160. Ланин, С. Н. Квантово-химическое исследование влияния кислорода на формирование активных центров кластеров серебра в процессе селективной адсорбции углеводородов / С. Н. Ланин, Ю. Г. Полынская, Д. А. Пичугина, В. Нгуен, А. В. Белецкая, Н. Е. Кузьменко, А. Ф. Шестаков // *Журн. физ. химии.* – 2013. – Т. 87. – №. 9. – С. 1531-1537.

161. Пичугина, Д. А. Изучение адсорбции и активации бензола и хлорбензола на Ni(12%)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методами газовой хроматографии и квантовой химии / Д. А. Пичугина, С. Н. Ланин, А. В. Белецкая, А. А. Банных, А. А. Перистый, М. В. Полякова, Н. Е. Кузьменко // *Журн. физ. химии.* – 2012. – Т. 86. – № 12. – С. 2025-2030.

162. Albesa, A. G. Theoretical study of methane adsorption on graphite / A. G. Albesa, J. L. Vicente // *J. Argent. Chem. Soc.* – 2007. – V. 95. – I 1-2. – P. 48-58.

163. Húmpola, P. Adsorption of phenols from different solvents on graphene: semi-empirical quantum mechanical calculations / P. Húmpola, H. S. Odetti, A. G. Albesa, J. L. Vicente // *Adsorp. Sci. Technol.* – 2013. – V. 31. – I. 4. – P. 359-372.

164. Шамина, Е. Н. Влияние адсорбции атомов и молекул кислорода на электронное строение графеновой наноленты / Е. Н. Шамина, Н. Г. Лебедев // *Математич. физика и компьютер. моделирование.* – 2017. – Т. 20. – № 4. – С. 95-102.

165. Fifere, A. Theoretical study on  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes with propiconazole and protonated propiconazole / A. Fifere, N. Marangoci, S. Maier, A. Coroaba, D. Maftei, M. Pinteala // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2012. – V. 8. – P. 2191-2201.

166. Haiahem, S. Host-guest inclusion complex between  $\beta$ -cyclodextrin and paeonol: A theoretical approach / S. Haiahem, L. Nouar, I. Djilani, A. Bouhadiba, F. Madi, D. E. Khatmi // *C. R. Chim.* – 2013. – V. 16. – I. 4. – P. 372-379.

167. Miyake, K. Formation process of cyclodextrin necklace-analysis of hydrogen bonding on a molecular level / K. Miyake, S. Yasuda, A. Harada, J. Sumaoka, M. Komiyama, H. Shigekawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – I. 17. – P. 5080-5085.

168. Хафиятова, А. Р. Адсорбция органических соединений на углеродном адсорбенте Carborack Y, модифицированном бислоем «ПЭГ/ $\beta$ -ЦД»: дисс. ... магистра химии / Хафиятова Альбина Рясиховна. – Самара, 2012. – 69 с.

169. Vykov, E. S. Monolayer self-organization of cyclodextrins on carbon surface / E. S. Vykov, K. A. Kopytin, L. A. Onuchak, V. A. Blatov // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2020. – V. 67. – I. 10. – P. 1778-1782.

170. Demus, D. Handbook of Liquid Crystals / D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray H.-W. Spiess, V. Vill. – Weinheim: Wiley-VCH, 1998. – 750 p.

171. Киселев, А. В. Газохроматографическое исследование адсорбции и разделения терпенов на графитированной саже / А. В. Киселев, Г. М. Петов, К. Д. Щербакова // *Журн. физ. химии.* – 1967. – Т.41. – № 6. – С.1418-1425.

172. Бойкова, А.С. Газохроматографическое разделение структурных и про-

странственных изомеров углеводов на графитированной саже / А. С. Бойкова, К. Д. Щербакова // Нефтехимия. – 1967. – Т. 7. – № 3. – С. 451-457.

173. Копытин, К. А. Исследование адсорбционного слоя нематического мезогена с разветвленными концевыми фрагментами на поверхности углеродного адсорбента / К. А. Копытин, С. Ю. Кудряшов, Л. А. Онучак, М. Ю. Павлов, Д. П. Николаев, Е. С. Быков // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2017. – Т. 17. – № 4. – С. 60-66.

174. Литов, К. М. Мезогенные 4-алкокси- и 4-(*n*-гидроксиалкокси)-4'-(2,2-дицианоэтилен) азобензолы. I. Синтез методом бескаталитической конденсации Кневенагеля и спектральные характеристики / К. М. Литов, С. А. Кувшинова, В. А. Бурмистров, В. В. Александрыйский, О. В. Потёмкина, О. И. Койфман // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2013. – Вып. 2. – С. 5-12.

175. Guo, H. Novel supramolecular liquid crystals: synthesis and mesomorphic properties of calix[4]arene-cholesterol derivatives / H. Guo, F. Yang, W. Liu, J. Lai // Tetrahedron Lett. – 2015. – V. 56. – I. 6. – P. 866-870.

176. Кувшинов, Г. В. Каламитные трициклические мезогены с хиральным терминальным заместителем / Кувшинов Г. В., Потёмкина О. В., Кувшинова С. А., Койфман О. И. // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2017. – Т. 17. – № 1. – С. 43-55.

177. Сырбу, С. А. Влияние водородной связи на физические свойства системы *n*-*n*-пропилоксибензойная кислота – *n*-*n*-пропилокси-*n*'-цианобифенил / С. А. Сырбу, О. Ю. Дицина, М. Р. Киселев // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2016. – Т. 16. – № 3. – С. 30-38.

178. Biginn, U. Thermotropic columnar mesophases from N–H···O, and N···H–O hydrogen bond supramolecular mesogenes / U. Biginn // Prog. Polym. Sci. – 2003. – V. 28. – I. 7. – P. 1049-1105.

179. Paleos, C. M. Supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals / C. M. Paleos, D. Tsiourvas // Liq. Cryst. – 2001. – V. 28. – I. 8. – P. 1127-1161.

180. Kuvshinova, S. A. Selectivity, thermodynamic and anisotropic properties of substituted liquid-crystal cyanoazoxybenzenes as stationary phases for gas chromatog-

raphy / S. A. Kuvshinova, V. A. Burmistrov, I. V. Novikov, V. V. Alexandriysky, O. I. Koifman // J. Chromatogr. Sep. Tech. – 2016. – V. 7. – I. 1. – P. 2-8.

181. Кувшинова, С. А. 4-(2-Гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензол, проявляющий свойства жидкокристаллической стационарной фазы для газовой хроматографии / С. А. Кувшинова, В. А. Бурмистров, Д. С. Фокин, К. М. Литов, О. И. Койфман // Патент России № 2381214. – 2010. – Бюл. №4.

182. Фокин, Д. С. Физико-химические свойства и применение мезогенных производных фенилбензоата, азо- и азоксибензолов с полярными терминальными заместителями : дисс. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Фокин Дмитрий Сергеевич. – Иваново, 2011. – 142 с.

183. Тугарёва, Д. А. Сорбционное перераспределение углеводородов и спиртов в системе газ – супрамолекулярный жидкий кристалл 4-(2-гидроксиэтоксид)-4'-цианоазоксибензол / Д. А. Тугарёва, Л. А. Онучак, Т. С. Капралова, Ю. Г. Кураева, С. А. Кувшинова, В. А. Бурмистров // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2015. – Т. 15. – № 1. – С. 81-90.

184. Онучак, Л. А. Особенности сорбционного перераспределения углеводородов и спиртов в системе газ – супрамолекулярный жидкий кристалл / Л. А. Онучак, Д. А. Уколова, Т. С. Бурматнова, Ю. Г. Кураева, С. А. Кувшинова, В. А. Бурмистров, Р. Ф. Степанова // Журн. физ. химии. – 2015. – Т. 89. – № 1. – С. 121-128.

185. Терентьев, В. А. Термодинамика водородной связи / В. А. Терентьев. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1973. – 260 с.

186. Копытин, К. А. Термодинамика адсорбции органических соединений из газовой фазы на монослой жидкого кристалла, сформированном на поверхности углеродного адсорбента / К. А. Копытин, Е. С. Быков, Л. А. Онучак, С. Ю. Кудряшов, С. А. Кувшинова, В. А. Бурмистров // Журн. физ. химии. – 2015. – Т. 89. – № 4. – С. 688-693.

187. Степанова, Р. Ф. Термодинамика сорбции немезогенов хиральными жидкими кристаллами и смесями ахирального жидкого кристалла с модифициро-

ванными  $\beta$ -циклодекстринами : дисс. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Степанова Раиса Федоровна. – Самара, 2007. – 210 с.

188. Резников, С.А Применение газовой хроматографии для исследования подвижности адсорбированных молекул / С. А. Резников // Журн. физ. химии. – 1994. Т. 68. № 2. С. 382-384.

189. Ягодовский, В.Д. Статистическая термодинамика в физической химии / В. Д. Ягодовский. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 495 с.

190. Быков, Е. С. Селективные свойства углеродного адсорбента, модифицированного смешанным адсорбционным слоем модификатора «жидкий кристалл –  $\beta$ -циклодекстрин» в условиях газо-адсорбционной хроматографии / Е. С. Быков, К. А. Копытин, Л. А. Онучак // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2016. – Т. 16. – № 3. – С. 87-92.

191. Klusek, Z. Observation of resonant tunneling effects on narrow stripe structure of the 8OCB liquid crystal deposited on the (0001) basal plane of highly oriented pyrolytic graphite by scanning tunneling spectroscopy / Z. Klusek, W. Kozłowski // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 2000. – V. 107. – I. 1. – P. 63-72.

192. Virovets, A. V. Methods of crystallochemical analysis of supramolecular complexes by means of Voronoi-Dirichlet polyhedra: A study of cucurbituril host-guest compounds / A. V. Virovets, V. A. Blatov, A. P. Shevchenko // Acta Crystallogr. B. – 2004. – V. 60. – I. 3. – P. 350-357.

193. Skorcka, M. Thermodynamic studies of complexation and enantiorecognition processes of monoterpenoids by  $\alpha$ - and  $\beta$ -cyclodextrin in gas chromatography / M. Skorcka, M. Astemborska, J. Zukowski // J. Chromatogr. A. – 2005. – V. 1078. – I. 1-2. – P. 136-143.

194. Asztemborska, M. Chiral recognition ability of  $\alpha$ -cyclodextrin with regard to some monoterpenoids under gas-liquid chromatographic conditions / M. Asztemborska, D. Sybilska, R. Nowakowski, G. Perez // J. Chromatogr. A. – 2003. – V. 1010. – I. 2. – P. 233-242.

195. Supelco Inc. Chiral cyclodextrin capillary GC columns. Bulletin №877. <https://www.sigmaaldrich.com>.

196. Schurig, V. Approach of the thermodynamics of enantiomer separation by gas chromatography. Enantioselectivity between the chiral inhalation anesthetics enflurane, isoflurane and desflurane and a diluted  $\gamma$ -cyclodextrin derivative / V. Schurig, M. Juza // J. Chromatogr. A. – 1997. – V. 757. – I. 1-2. – P. 119-135.

197. Копытин, К. А. Изомерселективные свойства углеродного адсорбента, модифицированного бислоем «4-*n*-октилокси-4'-цианобифенил –  $\beta$ -циклодекстрин» в условиях газо-адсорбционной хроматографии / К. А. Копытин, Е. С. Быков, И. Ю. Синьков, Л. А. Онучак // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2018. – Т. 18. – № 4. – С. 6-15.

**ПРИЛОЖЕНИЯ**

Таблица 1 – Коэффициенты уравнений температурных зависимостей констант Генри адсорбции и температурные интервалы, в которых проводились измерения, при адсорбции на адсорбенте СpУ/БКГФ

№	Адсорбат	Интервал температур $T, K$		Коэффициенты уравнения	
		$T_1$	$T_2$	$-A$	$B$
1	<i>n</i> -Гексан	384,15	465,15	12,21	4330,0
2	<i>n</i> -Гептан	384,65	465,15	13,88	5436,6
3	<i>n</i> -Октан	384,15	465,65	14,25	6026,0
4	<i>n</i> -Нонан	384,15	465,15	14,92	6699,5
5	<i>n</i> -Декан	384,65	465,65	14,92	7108,5
6	<i>n</i> -Ундекан	384,15	465,15	15,54	7794,1
7	<i>n</i> -Додекан	384,65	465,15	15,68	8251,1
8	Циклогексан	357,15	444,15	11,85	4077,5
9	Циклогексен	357,15	444,15	13,60	4775,1
10	Бензол	353,15	444,15	13,30	4654,8
11	Толуол	353,15	445,15	12,72	4931,4
12	Этилбензол	353,15	444,65	12,93	5376,5
13	<i>o</i> -Ксилол	383,15	453,15	13,81	5941,8
14	<i>m</i> -Ксилол	383,15	454,15	13,36	5701,2
15	<i>n</i> -Ксилол	383,65	453,65	13,10	5641,1
16	Бутанол-1	370,65	417,15	13,51	4763,1
17	2-Метилпропанол-1	370,65	418,65	12,98	4426,3
18	2-Метилпропанол-2	370,15	417,65	13,30	4342,1
19	Пентанол-1	353,15	453,15	14,84	5749,3
20	3-Метилбутанол-1	354,65	453,65	14,12	5400,5
21	Гексанол-1	353,15	453,15	15,14	6278,6
22	Циклогексанол	353,15	453,15	12,88	5111,9
23	Циклогексанон	353,15	453,15	12,88	5099,8
24	1,3-Диоксан	353,15	453,15	12,27	4306,0
25	1,4-Диоксан	353,15	453,15	12,13	4221,8
26	Тетрагидрофуран	353,15	453,15	13,61	4426,3
27	Пиридин	353,15	453,15	13,33	4907,4
28	Хлорбензол	353,15	453,15	13,02	5280,3
29	Тетрахлорметан	353,15	453,15	11,97	3957,2

Таблица 2 – Коэффициенты уравнений температурных зависимостей констант Генри адсорбции и температурные интервалы, в которых проводились измерения, при адсорбции на адсорбенте СрУ/ГЭОЦАБ

№	Адсорбат	Интервал температур $T, K$		Коэффициенты уравнения	
		$T_1$	$T_2$	$-A$	$B$
1	<i>n</i> -Гептан	351,65	383,15	12,88	4322,9
2	<i>n</i> -Октан	351,65	384,15	13,88	5026,9
3	<i>n</i> -Нонан	351,65	384,15	14,25	5497,2
4	Циклогексан	352,65	382,15	12,87	3845,9
5	Бензол	342,15	372,65	14,48	4464,5
6	Толуол	353,65	383,65	12,37	4149,1
7	Этилбензол	353,65	383,65	13,00	4665,5
8	<i>o</i> -Ксилол	351,65	383,65	13,44	4954,7
9	<i>m</i> -Ксилол	352,15	382,15	13,56	4958,8
10	<i>n</i> -Ксилол	352,65	381,65	13,81	5063,2
11	Пропанол-1	351,65	383,65	12,97	4060,6
12	Бутанол-1	351,65	384,15	15,57	5388,8
13	Пентанол-1	351,15	382,15	15,85	5836,3

Таблица 3 – Коэффициенты уравнений температурных зависимостей констант Генри адсорбции и температурные интервалы, в которых проводились измерения, при адсорбции на адсорбенте  $\text{CrY/ГПОФАБ}$

№	Адсорбат	Интервал температур $T, K$		Коэффициенты уравнения	
		$T_1$	$T_2$	$-A$	$B$
1	<i>n</i> -Гексан	344,15	369,15	10,96	3390,9
2	<i>n</i> -Гептан	344,15	403,15	13,85	4902,9
3	<i>n</i> -Октан	379,15	422,15	14,93	5838,7
4	<i>n</i> -Нонан	392,65	438,15	15,41	6404,6
5	<i>n</i> -Декан	394,15	438,65	15,66	6862,1
6	<i>n</i> -Ундекан	406,15	438,15	15,45	7080,3
7	Циклогексан	357,15	397,65	12,28	3947,4
8	Камфен	405,15	423,65	13,07	5277,2
9	Бензол	350,65	389,15	10,51	3261,1
10	Толуол	350,15	397,15	11,49	4022,3
11	Этилбензол	378,15	426,15	12,05	4564,0
12	<i>o</i> -Ксилол	376,15	428,65	13,72	5396,7
13	<i>m</i> -Ксилол	376,15	429,15	13,56	5282,8
14	<i>p</i> -Ксилол	376,65	428,15	14,37	5613,7
15	Бутанол-1	357,15	394,15	13,78	4805,9
16	2-Метилпропанол-1	355,15	395,15	13,87	4737,1
17	2-Метилпропанол-2	356,15	395,65	13,51	4418,2
18	Циклогексанол	389,15	403,65	13,83	5427,2
19	Циклогексанон	389,15	404,15	13,24	5225,0
20	1,3-Диоксан	365,65	387,65	13,88	4794,1
21	1,4-Диоксан	366,15	388,15	13,82	4738,8
22	Тетрагидрофуран	360,65	379,15	14,50	4803,7
23	Хлорбензол	377,15	426,65	12,46	4602,9

Таблица 4 – Коэффициенты уравнений температурных зависимостей констант Генри адсорбции и температурные интервалы, в которых проводились измерения, при адсорбции на адсорбенте CrY/8OЦБ

№	Адсорбат	Интервал температур $T, K$		Коэффициенты уравнения	
		$T_1$	$T_2$	$-A$	$B$
1	<i>n</i> -Гексан	346,15	423,15	9,73	3081,6
2	<i>n</i> -Гептан	353,15	433,15	10,62	3732,8
3	<i>n</i> -Октан	363,15	433,15	11,50	4395,8
4	<i>n</i> -Нонан	362,15	442,15	12,46	5111,2
5	<i>n</i> -Декан	382,65	433,15	12,56	5468,9
6	<i>n</i> -Ундекан	393,15	433,15	13,44	6163,1
7	<i>n</i> -Додекан	393,15	433,15	14,40	6889,4
8	Циклогексан	351,65	433,15	8,67	2611,7
9	Циклогексен	353,15	403,15	8,77	2665,9
10	Бензол	352,15	453,15	12,29	3906,4
11	Толуол	373,15	453,15	9,76	3404,5
12	Этилбензол	393,15	453,15	9,51	3560,0
13	<i>o</i> -Ксилол	353,15	453,15	11,09	4350,7
14	<i>m</i> -Ксилол	353,15	453,15	11,13	4312,8
15	<i>n</i> -Ксилол	353,15	453,15	11,04	4297,0
16	Бутанол-1	354,65	403,15	13,25	4447,7
17	2-Метилпропанол-1	354,15	403,15	12,53	4023,6
18	2-Метилпропанол-2	355,15	403,15	10,80	3241,3
19	Пентанол-1	353,15	433,15	11,98	4348,1
20	3-Метилбутанол-1	353,15	433,15	11,29	4007,8
21	Циклогексанол	363,15	433,15	10,84	4089,8
22	Циклогексанон	363,15	433,15	10,36	3913,1
23	1,3-Диоксан	353,15	413,15	9,61	3094,7
24	1,4-Диоксан	353,15	413,15	10,05	3235,2
25	Тетрагидрофуран	343,15	403,15	9,06	2661,2
26	Пиридин	343,15	422,15	10,19	3486,8
27	Хлорбензол	393,15	453,15	8,72	3142,2
28	Тетрахлорметан	344,15	403,15	8,33	2494,7

Таблица 5 – Коэффициенты уравнений температурных зависимостей констант Генри адсорбции и температурные интервалы, в которых проводились измерения, при адсорбции на адсорбенте  $\text{CrY}/\text{ГЭОЦАБ}/\beta\text{-ЦД}$

№	Адсорбат	Интервал температур $T, K$		Коэффициенты уравнения	
		$T_1$	$T_2$	$-A$	$B$
1	<i>n</i> -Гексан	363,65	414,15	11,73	3459,8
2	<i>n</i> -Гептан	364,15	414,15	11,85	3852,4
3	<i>n</i> -Октан	363,65	414,15	12,26	4338,1
4	<i>n</i> -Нонан	364,15	422,65	13,47	5115,2
5	<i>n</i> -Декан	395,15	422,65	13,42	5379,3
6	<i>n</i> -Ундекан	395,15	422,65	14,15	5969,3
7	<i>n</i> -Додекан	395,15	422,65	14,80	6529,2
8	Циклогексан	356,65	397,65	10,38	2859,8
9	Бензол	362,65	414,65	10,86	3131,2
10	Толуол	362,65	414,65	12,18	4014,8
11	Этилбензол	362,65	414,65	12,43	4381,3
12	<i>o</i> -Ксилол	362,65	414,65	12,93	4698,7
13	<i>m</i> -Ксилол	364,65	413,65	13,01	4682,6
14	<i>p</i> -Ксилол	364,15	414,15	13,24	4786,7
15	Пропанол-1	364,65	394,15	13,06	4111,1
16	Пропанол-2	352,15	393,15	14,35	4452,3
17	Бутанол-1	353,15	394,15	13,77	4724,9
18	2-Метилпропанол-1	352,65	393,15	14,39	4844,9
19	2-Метилпропанол-2	352,15	396,65	14,67	4760,7
20	Пентанол-1	352,65	393,15	14,77	5432,7
21	3-Метилбутанол-1	356,65	399,15	14,71	5342,6
22	Циклогексанол	353,65	424,15	13,40	5090,7
23	Циклогексанон	354,15	418,65	11,66	4791,4
24	Пиридин	354,65	418,65	12,61	4494,4
25	(-)-Камфен	383,65	424,15	10,83	3895,5
26	(+)-Камфен	383,15	423,65	10,83	3892,5
27	(-)-Лимонен	382,15	423,65	12,22	4771,0
28	(+)-Лимонен	381,15	423,65	12,51	4894,1
29	(-)-Ментол	388,15	422,65	15,97	7031,3
30	(+)-Ментол	384,15	425,65	15,41	6786,3
31	(-)-Бутандиол-2,3	373,15	424,15	14,77	5777,7
32	(+)-Бутандиол-2,3	373,65	423,65	12,57	4939,3
33	(-)-Бутандиол-1,3	385,15	423,65	14,83	6181,0
34	(+)-Бутандиол-1,3	383,65	423,15	13,79	5738,2

Таблица 6 – Коэффициенты уравнений температурных зависимостей констант Генри адсорбции и температурные интервалы, в которых проводились измерения, при адсорбции на адсорбенте  $\text{CrY/ГПОФАБ/}\beta\text{-ЦД}$

№	Адсорбат	Интервал температур $T, K$		Коэффициенты уравнения	
		$T_1$	$T_2$	$-A$	$B$
1	<i>n</i> -Гептан	344,15	400,65	12,85	4423,8
2	<i>n</i> -Октан	362,65	421,65	12,53	4642,7
3	<i>n</i> -Нонан	362,65	421,65	12,95	5132,7
4	Циклогексан	352,65	400,65	10,58	3115,1
5	Бензол	349,65	400,65	10,05	2999,1
6	Толуол	342,15	401,15	11,99	4108,3
7	Этилбензол	353,15	402,15	11,64	4260,8
8	<i>o</i> -Ксилол	373,15	421,15	12,01	4532,5
9	<i>m</i> -Ксилол	374,15	421,65	12,16	4541,5
10	<i>p</i> -Ксилол	375,15	421,15	12,15	4557,8
11	Бутанол-1	342,15	411,15	13,78	4805,9
12	2-Метилпропанол-1	342,15	409,15	14,54	5019,0
13	2-Метилпропанол-2	342,15	404,15	14,29	4702,0
14	1,3-Диоксан	353,15	400,65	10,52	3437,3
15	1,4-Диоксан	353,15	399,15	11,29	3688,0
16	Тетрагидрофуран	352,65	400,65	11,22	3407,0
17	Хлорбензол	353,15	401,15	11,10	3937,9
18	(–)-Камфен	391,65	421,65	12,05	4622,1
19	(+)-Камфен	391,15	421,65	12,01	4633,2
20	(–)-Лимонен	383,15	423,15	13,37	5516,4
21	(+)-Лимонен	383,65	422,65	13,09	5398,6
22	(–)- $\alpha$ -Пинен	363,15	408,15	12,58	4835,2
23	(+)- $\alpha$ -Пинен	363,15	409,65	12,13	4663,4
24	(–)-Борнеол	382,15	423,15	16,82	7358,6
25	(+)-Борнеол	383,15	424,15	16,37	7183,5
26	(–)-Ментол	389,65	433,15	11,75	5486,1
27	(+)-Ментол	391,65	433,15	11,61	5431,7

Таблица 7 – Коэффициенты уравнений температурных зависимостей констант Генри адсорбции и температурные интервалы, в которых проводились измерения, при адсорбции на адсорбенте  $\text{CrY}/8\text{OЦБ}/\beta\text{-ЦД}$

№	Адсорбат	Интервал температур $T, K$		Коэффициенты уравнения	
		$T_1$	$T_2$	$-A$	$B$
1	<i>n</i> -Гексан	373,15	413,15	12,81	4124,3
2	<i>n</i> -Гептан	392,15	433,15	12,68	4469,1
3	<i>n</i> -Октан	434,15	474,65	11,59	4350,3
4	<i>n</i> -Нонан	433,15	474,65	12,55	5052,9
5	<i>n</i> -Декаан	413,15	453,15	12,97	5560,5
6	<i>n</i> -Ундекан	413,15	453,15	13,70	6201,5
7	<i>n</i> -Додекан	413,15	453,15	14,55	6894,5
8	Циклогексан	414,15	455,15	12,06	3786,4
9	Бензол	413,15	454,65	12,31	4061,3
10	Толуол	434,15	475,65	10,72	3812,9
11	Этилбензол	434,15	475,15	11,55	4399,6
12	<i>o</i> -Ксилол	332,65	383,15	11,67	4584,7
13	<i>m</i> -Ксилол	321,65	383,65	11,80	4565,8
14	<i>p</i> -Ксилол	354,65	402,15	12,13	4729,5
15	Пропанол-1	353,65	393,15	13,84	4931,5
16	Пропанол-2	353,15	395,15	13,61	4481,4
17	Бутанол-1	383,65	434,65	13,15	4907,4
18	2-Метилпропанол-1	380,65	434,15	13,18	4733,6
19	2-Метилпропанол-2	374,15	417,15	15,97	5465,8
20	Пентанол-1	372,65	417,15	15,21	5929,9
21	3-Метилбутанол-1	373,15	411,65	14,77	5670,1
22	Хлорбензол	434,15	475,65	11,61	4396,5
23	Тетрахлорметан	350,15	431,15	13,53	4383,8
24	(-)-Камфен	424,15	463,15	11,95	4754,7
25	(+)-Камфен	424,15	463,15	12,44	4931,4
26	(-)-Лимонен	351,15	452,15	12,82	5459,2
27	(+)-Лимонен	364,15	403,15	12,84	5461,9
28	(-)- $\alpha$ -Пинен	395,15	463,15	12,32	4875,9
29	(+)- $\alpha$ -Пинен	394,65	463,65	12,67	5008,3
30	(-)-Ментол	433,15	473,15	14,23	6608,8
31	(+)-Ментол	433,15	473,15	14,16	6571,8
32	(-)-Бутандиол-1,3	395,15	463,15	18,70	8313,8
33	(+)-Бутандиол-1,3	394,65	463,65	19,12	8504,8
34	(-)-Бутандиол-2,3	395,15	463,15	18,28	7775,0
35	(+)-Бутандиол-2,3	394,65	463,65	18,93	8018,2