

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.543

ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ ЛИМОНЕНА
НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ,
ЦИТОЗИНА, ИОНОЛА И ДИНИТРАТА АДЕНИНА

© 2020 г. В. Ю. Гуськов^{а,*}, Г. А. Рамазанова^а, Д. А. Аллаярова^а, А. З. Арсланова^а,
Г. Р. Якшибаева^а, Г. Х. Хамзина^а, Е. А. Долбинцева^а

^а Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Башкирский государственный университет, 450076, Уфа, Россия

*e-mail: suhareva470@mail.ru

Поступила в редакцию 21.01.2020 г.

После доработки 17.03.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Получены изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на поверхности кристаллов ионола и динитрата аденина, а также нанесенных на поверхность графитированной термической сажи кристаллических структур цитозина и циануровой кислоты. Для индуцирования хиральности в кристаллах применялась методика созревания Виедмы. Было установлено, что при адсорбции на всех четырех образцах изотермы энантиомеров лимонена отличаются друг от друга. В случае цитозина и циануровой кислоты также наблюдалось различие в формах изотермы адсорбции, что свидетельствует о разных механизмах адсорбции. Предположено, что один энантиомер частично адсорбируется в полости супрамолекулярной структуры цитозина и циануровой кислоты, в то время как второй — нет. Степень заполнения поверхности, при которой обнаружены различия изотерм адсорбции, позволяет сделать вывод о различной стабильности слоев энантиомеров на топологически хиральной поверхности кристаллов.

Ключевые слова: изотермы адсорбции, газовая хроматография, созревание Виедмы, хиральное распознавание

DOI: 10.31857/S0044453720110102

Разработка и изучение новых поверхностей, способных к хиральному распознаванию, остаются актуальными задачами современной химии [1]. Энантиомеры отличаются друг от друга вращением плоскости поляризации плоскополяризованного света, а также взаимодействием с другими хиральными молекулами. По этой причине, распознавание оптических изомеров при адсорбции возможно в случае хиральной поверхности или наличия на поверхности хиральных селекторов [2]. Со времен первых разделений энантиомеров методами газовой [3] и лигандообменной хроматографии [4, 5] любое хиральное распознавание энантиомеров неподвижными фазами базировалось на образовании диастереомерных комплексов “молекула энантиомера-хиральный селектор”, что требовало наличия у адсорбента асимметрического атома углерода, либо другого центра хиральности. Помимо этого, для успешного разделения энантиомеров необходимо наличие трехточечного контакта разделяемых молекул с хиральным селектором [6], или двухточечного

контакта при наличии ахиральной поверхности, обеспечивающей “третью точку” [7].

Помимо центра хиральности, существует еще ряд редко применяемых в адсорбции и хроматографии видов хиральности: аксиальная, планарная, спиральная и топологическая. Однако такие виды хиральности часто наблюдаются в супрамолекулярной химии [8–10]. Супрамолекулярная хиральность возникает при несимметричном пространственном расположении молекул мономеров при их самосборке [11]. Для одномерных (1D) ленточных супраструктур чаще наблюдается аксиальная или спиральная хиральность. При создании адсорбентов основной интерес представляют двумерные (2D) супрамолекулярные слои и трехмерные (3D) органические кристаллы, для которых наблюдаются планарная (плоскостная) или топологическая хиральность. На сегодняшний день накоплен существенный объем сведений о формировании молекулами, имеющими асимметрический атом углерода, хиральных супрамолекулярных структур [11, 12], как и ахиральными молекулами, при самосборке которых

присутствует хиральный индуктор по принципу “сержант-солдат” [13–15]. Однако в литературе встречаются не так много способов получения хиральных супрамолекулярных 2D-слоев или 3D-кристаллов из ахиральных молекул без присутствия какого-либо хирального индуктора. Одним из таких способов является образование чистых энантиоморфных кристаллов в результате так называемого “созревания Виедмы”.

В 1990 году Кондепуди был открыт эффект формирования энантиочистых кристаллов хлората натрия в отсутствие внешнего источника хиральности при кристаллизации с интенсивным перемешиванием раствора [16]. Опыт многократно воспроизводился разными авторами, однако получаемые результаты не имели строгого теоретического обоснования. В 2005 году Виедма, на основании схожих экспериментов, предложил механизм спонтанного нарушения симметрии при кристаллизации [17], получивший название “созревание Виедмы” [18]. При созревании Виедмы образование энантиочистых кристаллов обусловлено действием нескольких одновременно протекающих процессов: вторичной нуклеации, в ходе которой мешалник разбивает кристаллы, достигшие критического размера [19], на более мелкие той же хиральности; автокаталитического процесса Франка [20], при котором каждый кристалл является катализатором образования и роста кристаллов такой же хиральности и ингибитором – другой хиральности; а также Оствальдского созревания (с теоретической точки зрения само по себе Оствальдское созревание также приводит к получению 100% одной энантиоморфной формы, однако на это затрачивалось бы бесконечное время [21]). Кавасаки с сотр. обнаружили способность полученных в условиях созревания Виедмы кристаллов вызывать асимметрический катализ реакции 5-пиримидилалканола с диизопропилцинком [22–25]. Поскольку каталитическая реакция гетерофазна, то поверхность кристаллов способна к хиральному распознаванию.

Поэтому представляет интерес изучить процессы физической адсорбции энантиомеров на поверхности ряда кристаллов, полученных в условиях созревания Виедмы, на предмет возможности хирального распознавания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемых кристаллов были выбраны цитозин (>98%, Abcr, Карлсруэ, Германия, CAS № 71-30-7), ионол (>99%, Sigma Aldrich, Германия, CAS № 128-37-0), циануровая кислота (“х.ч.”, очищена дополнительно двойной перекристаллизацией, Вектон, Санкт-Петербург, Россия, CAS № 108-80-5) и динитрат аденина. Способность цитозина образовывать кристаллы только одной хиральности в условиях созревания

Виедмы, а также способность таких кристаллов к асимметрическому катализу доказана в работе [22]. Аналогичное исследование имеется и для динитрата аденина [23]. Последний был получен из аденина (>99%, Sigma Aldrich, Китай, CAS № 73-24-5) по описанной в [23] методике. Для ионола доказана возможность получения энантиочистых кристаллов [26], однако отсутствуют данные о способности поверхности ионола к асимметрическому катализу, и следовательно, неизвестно, способна ли его поверхность к хиральному распознаванию. Циануровая кислота не способна формировать 3D-хиральные конгломераты, однако поверхность ее кристаллов имеет пространственную группу симметрии на плоскости $P6$ [27], являющуюся хиральной [28]. Ранее нами была показана способность неподвижных фаз на основе циануровой кислоты к разделению энантиомеров в режиме газовой хроматографии [29, 30], а также установлен факт, что самосборка поверхности циануровой кислоты идет по механизму, аналогичному созреванию Виедмы [31].

Динитрат аденина неустойчив, а ионол плавится при 69–73°C, поэтому рабочая температура термостата газового хроматографа в случае данных веществ составляла 50°C, и исследованию подвергались чистые кристаллы. Цитозин и циануровая кислота устойчивы при температурах 300°C и выше, поэтому для повышения воспроизводимости получаемых данных рабочая температура термостата составляла 100 и 160°C. В процессе модифицирования кристаллы формировались на поверхности графитированной термической сажи (ГТС) Carboblack C (Restek, США, $S = 10 \text{ м}^2/\text{г}$), так как вследствие низкой удельной поверхности удержание на чистых кристаллах при такой температуре слишком мало для получения достоверных данных.

Процесс созревания Виедмы проводился следующим образом:

Циануровая кислота: методика подробно описана в работе [31].

Цитозин: готовился пересыщенный раствор (с концентрацией в 1.25 раза выше растворимости) цитозина в деионизированной воде (получена из дистиллированной воды на деионизаторе ДВ-10UV (Цвет Хром, Дзержинск, Россия)) при комнатной температуре. В раствор вносились стеклянные шарики 25% от массы цитозина, диаметром 3 мм. После этого включалось размешивание раствора со скоростью 500 об./мин. Раствор размешивался в течение двух часов, после чего оставлялся еще на двое суток при комнатной температуре. Далее раствор отфильтровывался, цитозин высушивался в сушильном шкафу при температуре 90°C. Для модифицирования графитированной термической сажи навеска 0.6 г подготовленного цитозина частично растворя-

лась в объеме деионизированной воды. Предварительно насыщенный раствор исследовался на лазерном анализаторе размера наночастиц Sald 7101 для контроля сохранения микрокристаллов цитозина при растворении в воде. В насыщенном растворе цитозина сохраняются энантиоморфные микрокристаллы, их средний размер составляет 32.8 мкм. Это позволяет использовать насыщенный раствор цитозина для модифицирования поверхности графитированной термической сажи без потери хиральности. В насыщенный раствор цитозина вносилась навеска ГТС массой 6 г и включалось интенсивное размешивание. Для удаления растворителя применялась техника vaporизации потоком азота марки "х.ч.". Техника vaporизации применялась для того, чтобы не допустить растворения кристаллов цитозина при повышении температуры при удалении растворителя нагреванием. После полного удаления растворителя полученный модифицированный адсорбент сушился в сушильном шкафу до постоянной массы и просеивался. Отбиралась фракция 0.1–0.12 мм. Просеянный порошок изучался на микроскопе на предмет наличия отдельной фазы кристаллов цитозина. Подобное обнаружено не было. Расчетная массовая доля цитозина на поверхности ГТС составляла 10%. Этого достаточно для покрытия поверхности сажи как минимум 50 слоями модификатора при равномерном распределении последнего, что позволяет говорить о 3D-структурах цитозина на поверхности сажи.

Ионол: Навеска ионола массой 15 г нагревалась до температуры 75°C. В расплав ионола вводился мешалник, после чего включалось размешивание со скоростью 500 об./мин. Размешиваемый раствор охлаждался со скоростью 1°C/ч до перехода в твердую фазу. Далее полученные кристаллы измельчались в фарфоровой ступке и просеивались для получения фракции 0.1–0.12 мм.

Динитрат аденина: в насыщенный раствор динитрата аденина в 4.6 М азотной кислоте вносилась навеска аденина массой 20% от массы растворенного аденина. Раствор размешивался со скоростью 500 об./мин. в течение двух часов и оставлялся при комнатной температуре на двое суток. Далее раствор фильтровался, полученный осадок высушивался при комнатной температуре в эксикаторе со свежепрокаленным хлоридом кальция в течение недели. Далее также отбиралась фракция размером 0.1–0.12 мм.

Полученными образцами заполнялись стальные колонки размером 30×0.4 см. Изотермы адсорбции были получены методом Глюкауфа [32] на хроматографе Цвет 500М с детектором по теплопроводности. Скорость газа-носителя гелия, измеренная пенным расходомером на выходе из колонки, составляла 12–15 мл/мин. Температура испарителя и детектора хроматографа были рав-

ны 200°C. В качестве адсорбатов использовались R-(+)-лимонен (97%, Sigma-Aldrich, США, CAS № 5969-27-5) и S-(-)-лимонен (96%, Sigma-Aldrich, США, CAS № 5989-54-8). Причины выбора энантиомеров лимонена для установления способности к хиральному распознаванию следующие: а) отсутствие функциональных групп, способных к заметному специфическому взаимодействию с поверхностью адсорбентов б) коммерческая доступность энантиомеров с высокой оптической чистотой в) сравнительно низкая температура кипения (175–176°C) и жидкое состояние при комнатной температуре. Объем вводимой пробы составлял от 0.2 до 3 мкл. При введении проб большего размера сильное размывание делало невозможным достоверное фиксирование максимума пика. О достижении квазиравновесного состояния судили по наложению более размытой ветви пиков разной высоты друг на друга.

Расчет величины равновесной адсорбции (a , мкмоль/г) и концентрации адсорбата в газовой фазе (c , ммоль/л) проводился по следующим формулам [32]:

$$a = \frac{m_a S_{\text{адс}}}{m S_{\text{пика}}}, \quad (1)$$

$$c = \frac{m_a h}{S_{\text{пика}} \omega}, \quad (2)$$

где m_a — количество вводимого адсорбата, мкмоль; m — масса сорбента в колонке, г; $S_{\text{адс}}$ — площадь адсорбции компонента, мм²; $S_{\text{пика}}$ — площадь пика адсорбата, мм²; h — высота пика, мм; ω — скорость газа-носителя, мл/с. Расчет площади адсорбции выполнялся в зависимости от формы пика согласно [32, 33]. Построенные изотермы адсорбции аппроксимировались уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха, в зависимости от формы изотермы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 приведены изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на модифицированной цитозином ГТС при 100 и 160°C соответственно. Как видно из полученных данных, изотермы энантиомеров различаются. Так, при 100°C изотерма адсорбции R-(+)-лимонена имеет форму, близкую к I типу по классификации БЭТ [34] (емкость монослоя 53 мкмоль/г, константа Ленгмюра 0.09 л/ммоль), в то время как изотерма адсорбции S-(-)-лимонена — к III типу по классификации БЭТ (константа Фрейндлиха 420 ± 63 , $n = 1.54$, $r = 0.9837$). При 160°C форма изотерм также различается: изотерма адсорбции S-(-)-лимонена имеет форму, схожую с I типом БЭТ, изотерма адсорбции R-(+)-лимонена линейна. Изотерма S-(-)-лимонена лежит выше изотермы R-(+)-

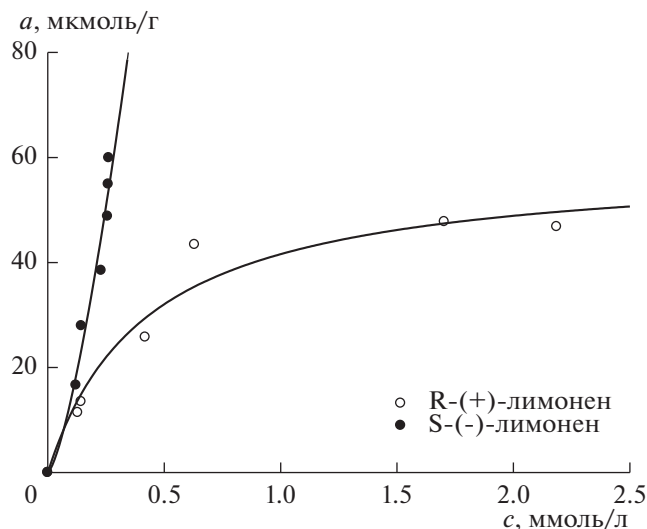


Рис. 1. Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на цитозине, нанесенном на графитированную термическую сажу. Температура: 100°C.

лимонена как при 100, так и при 160°C. Можно сделать вывод, что S-(–)-лимонен адсорбируется сильнее, чем R-(+)-лимонен, следовательно, поверхность кристаллизованного на ГТС цитозина способна к хиральному распознаванию.

Отличие форм изотерм свидетельствует о различном механизме адсорбции энантиомеров лимонена. Выпуклая к оси ординат изотерма III типа говорит о том, что взаимодействия адсорбат–адсорбат сильнее, нежели адсорбат–адсорбент. В случае изотермы I типа справедливо обратное. Из анализа изотермы R-(+)-лимонена при 100°C заметно, что монослой достигается уже при концентрации адсорбата в газовой фазе около 0.6 ммоль/л. Температура измерения изотермы лимонена в данном случае ниже температуры кипения. Следовательно, рассматриваемое отличие изотерм адсорбции связано с различным строением слоев энантиомеров лимонена на поверхности кристаллических структур цитозина. Последняя достаточно хорошо изучена, как для чистых 3D-кристаллов цитозина [35], так и в случае нанесения 2D-слоев цитозина на поверхность Au(111) [36, 37]. В обоих случаях поверхность цитозина имеет в своем составе полости, сформированные либо тетрамерами, либо гексамерами цитозина. Вероятно для R-(+)-лимонена термодинамически выгодна частичная адсорбция в полости цитозина, что обеспечивает более сильное взаимодействие адсорбат–адсорбент. В то же время в случае S-(–)-лимонена формирование слоя на поверхности цитозина происходит без участия полостей. Большая величина равновесной адсорбции S-(–)-лимонена свидетельствует о повышенной стабильности такого слоя. Данный

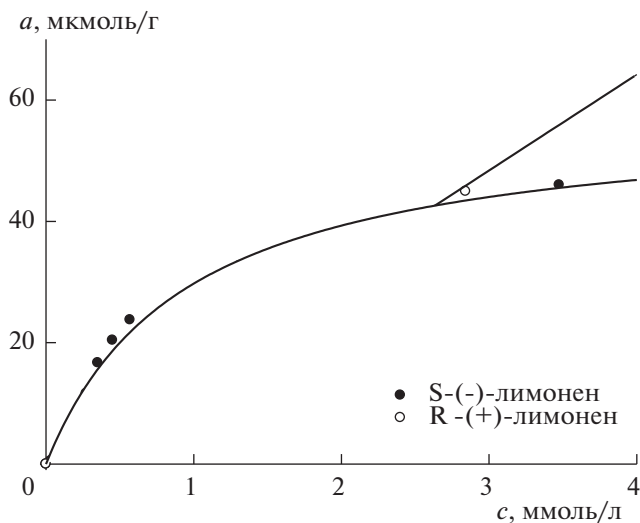


Рис. 2. Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на цитозине, нанесенном на графитированную термическую сажу. Температура: 160°C.

эффект, согласно рис. 1, наблюдается и до формирования монослоя лимоненов.

При сравнении рис. 1 и 2 заметно, что при одинаковой концентрации адсорбата в газовой фазе величина равновесной адсорбции при 160°C заметно меньше. Также, вид изотерм адсорбции свидетельствует об отсутствии достижения монослоя при исследуемых концентрациях. Это является закономерным следствием смещения адсорбционно-десорбционного равновесия влево при повышении температуры. В случае R-(+)-лимонена при 160°C наблюдается линейная изотерма адсорбции, а для S-(–)-лимонена изотерма относится к I типу, при котором взаимодействия адсорбат–адсорбент сильнее, чем адсорбат–адсорбат.

На кристаллах ионола при 50°C форма изотерм адсорбции обоих энантиомеров лимонена соответствует III типу по БЭТ (рис. 3). Совпадение форм изотерм энантиомеров скорее всего вызвано отсутствием на поверхности ионола полостей. Последнее подтверждается данными Кэмбриджской базы структурных данных (структура № 154153 [38]). Таким образом, как для R-(+)-лимонена, так и S-(–)-лимонена при образовании слоя адсорбированной фазы на поверхности кристаллов ионола более сильным является взаимодействие адсорбат–адсорбат, нежели адсорбат–адсорбент.

При этом изотермы различаются: изотерма R-(+)-лимонена лежит выше изотермы S-(–)-лимонена. Константа Фрейндлиха для R-(+)-лимонена равна 43 ± 7 , а для S-(–)-лимонена 277 ± 42 , коэффициенты корреляции равны 0.9550 и 0.9932, соответственно ($n = 1.26$ для R-(+)-лимо-

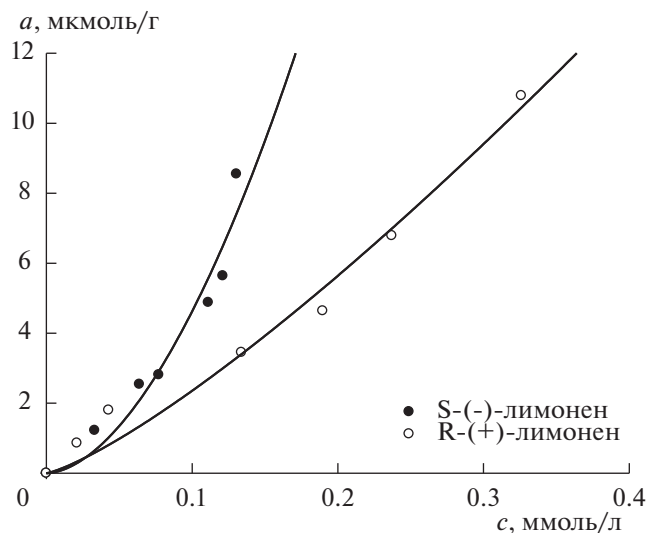


Рис. 3. Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на кристаллах ионола. Температура: 50°C.

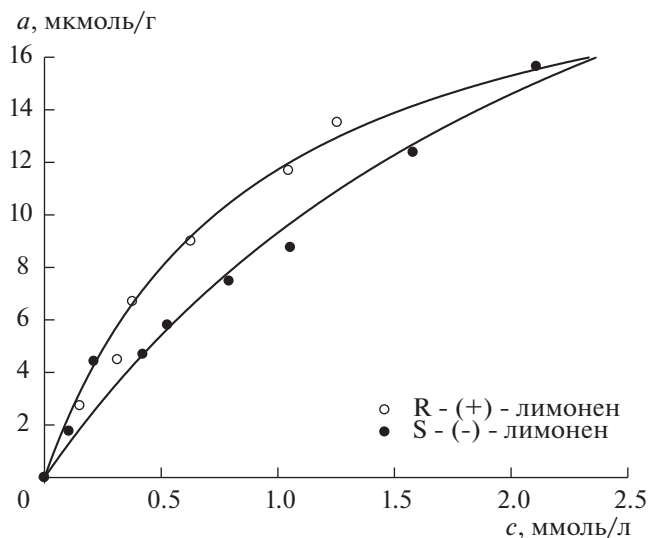


Рис. 4. Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на кристаллах динитрата аденина. Температура: 50°C.

нена и $n = 1.78$ для S-(–)-лимонена). Можно сделать вывод, что строение слоя энантиомеров на поверхности кристаллов ионола различается, и поверхность кристалла ионола также способна к хиральному распознаванию.

При изучении адсорбции энантиомеров лимонена на кристаллах динитрата аденина формы изотерм R- и S-лимоненов также совпадают (рис. 4). Наблюдаемые изотермы можно отнести к I типу по классификации БЭТ. Отличие формы изотерм от наблюдаемых на кристаллах ионола при той же температуре, возможно, связано с высокой полярностью кристаллов динитрата аденина. Наличие на поверхности нескомпенсированных положительных и отрицательных зарядов приводит к способности такого кристалла к сильным специфическим взаимодействиям. Молекула лимонена имеет две двойные связи. Взаимодействие π -электронной плотности лимонена с положительными зарядами поверхности динитрата аденина вносит дополнительный вклад во взаимодействия адсорбат–адсорбент, благодаря чему взаимодействия адсорбат–адсорбат оказываются слабее.

Как видно из рис. 4, изотерма R-(+)-лимонена лежит выше, чем S-(–)-лимонена. При аппроксимации изотерм уравнением Ленгмюра емкость монослоя S-(–)-лимонена составила 34 ± 5 мкмоль/г, в то время как R-(+)-лимонена 32 ± 5 мкмоль/г. Это закономерно, так как емкость монослоя энантиомеров даже на хиральной поверхности не может различаться. Однако различаются константы Ленгмюра: 0.56 ± 0.08 л/ммоль для R-(+)-лимонена и 0.38 ± 0.06 л/ммоль для S-(–)-лимонена. Таким образом, поверхность кристаллов

динитрата аденина также проявляет способность к хиральному распознаванию.

Знание емкости монослоя позволило вычислить степень заполнения поверхности θ , при которой начинает наблюдаться значимое отличие в адсорбции энантиомеров. Данная величина составила ≈ 0.2 , что хорошо согласуется с теоретическими представлениями. При такой степени заполнения концентрация молекул адсорбата на поверхности становится достаточной для латеральных взаимодействий адсорбат–адсорбат и начала формирования слоя адсорбата на поверхности.

На рис. 5 приведены изотермы адсорбции лимоненов на ГТС, модифицированной циануровой кислотой, при температуре 160°C. Как видно из полученных данных, изотермы аналогичны таковым на нанесенном на ГТС цитозине при той же температуре: форма изотермы одного энантиомера близка к I типу, в то время как для второго энантиомера наблюдается линейная изотерма адсорбции. Такой же вид изотерм адсорбции энантиомеров лимонена и α -пинена был обнаружен нами ранее на циануровой кислоте, нанесенной на инертный носитель для хроматографии [31]. Это вероятно связано с тем же фактором частичной адсорбции одного из энантиомеров в полости циануровой кислоты. В отличие от цитозина, на циануровой кислоте R-(+)-лимонен адсорбируется сильнее, чем S-(–)-лимонен. Данный факт является следствием индуцирования хиральности по механизму созерзания Виедмы, когда вероятность образования энантиочистого кристалла той или иной хиральности составляет 50%.

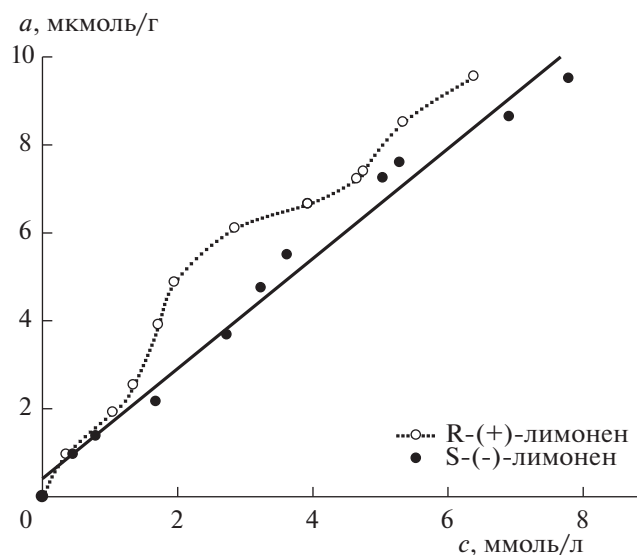


Рис. 5. Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на циануровой кислоте, нанесенной на графитированную термическую сажу. Температура: 160°C.

Во всех четырех случаях наблюдаемые отличия изотерм адсорбции энантиомеров связаны с различиями при формировании слоя энантиомера на поверхности кристаллов. Это объясняется видом хиральности, наблюдаемым у энантиоморфных кристаллов и схожих им по строению полисликоидных 2D-структур. У таких систем отсутствует центр хиральности, однако имеется топологическая хиральность. При адсорбции на такой поверхности одной молекулы энантиомера хиральное распознавание невозможно. Однако при адсорбции определенного количества плотно расположенных друг к другу молекул энантиомера поверхность с топологической хиральностью начинает влиять на взаимное расположение молекул энантиомера в слое, тем самым оказывая воздействие и на его стабильность. Молекулярное хиральное распознавание остается возможным в случае циануровой кислоты и цитозина, поверхностные пленки которых имеют хиральные супрамолекулярные полости, при условии, что молекулы одного энантиомера проникают в такую полость, а другого энантиомера – нет.

Таким образом, обнаружена возможность получения ряда адсорбентов с поверхностью, обладающей топологической хиральностью, на основе принципов созревания Виедмы. Применение адсорбентов на основе энантиоморфных кристаллов открывает перспективы разделения энантиомеров при больших заполнениях поверхности.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10079).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davankov V.A. // *Symmetry*. 2018. V. 10. P. 749.
2. Schurig V. // *J. Chromatography A*. 2001. V. 906. P. 275.
3. Gil-Av E., Feibush B., Charles-Sigler R. // *Tetrahedron Letters*. 1966. V. 7. № 10. P. 1009.
4. Davankov V.A., Rogozhin S.V. // *J. Chromatography A*. 1971. V. 60. № 2. P. 280.
5. Rogozhin S.V., Davankov V.A. // *J. Chemical Society D: Chemical Communications*. 1971. № 10.
6. Davankov V.A. // *Chirality*. 1997. V. 9. P. 99.
7. Davankov V.A. // *Chromatographia*. 1989. V. 27. № 9/10. P. 475.
8. Meijer E.W., Palmans A.R.A. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2007. V. 46. P. 8948.
9. Fujiki M. // *Symmetry*. 2014. V. 6. P. 677.
10. Bruin A.G.d., Barbour M.E., Briscoe W.H. // *Polymer International*. 2014. V. 63. P. 165.
11. Liu M., Zhang L., Wang T. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 15. P. 7304.
12. Percec V., Leowanawat P. // *Isr. J. Chem.* 2011. V. 51. № 1107–1117. P. 1107.
13. Morris R.E., Bu X. // *Nat. Chem.* 2010. V. 2. P. 353.
14. Ernst K.-H. // *Orig Life Evol Biosph.* 2010. V. 40. P. 41.
15. Prins L.J., Timmerman P., Reinhoudt D.N. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 10153–10163. P. 10153.
16. Kondepudi D.K., Kaufman R.J., Singh N. // *Science*. 1990. V. 250. P. 975.
17. Viedma C. // *Physical Review Letters*. 2005. V. 94.
18. Sogutoglu L.-C., Steendam R.R.E., Meekes H. et al. // *Chemical Society Reviews*. 2015. V. 44. P. 6723.
19. Kondepudi D.K., Digits J., Bullock K. // *Chirality*. 1995. V. 7. P. 62.
20. Frank F.C. // *Biochimica et Biophysica Acta*. 1953. V. 11. P. 459.
21. Noorduyn W.L., Meekes H., Bode A.A.C. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2008. V. 8. № 5. P. 1675.
22. Kawasaki T., Suzuki K., Hakoda Y., Soai K. // *Angewandte Chemie*. 2008. V. 47. P. 496.
23. Mineki H., Hanasaki T., Matsumoto A. et al. // *Chemical Communications*. 2012. V. 48. № 85. P. 10538.
24. Kawasaki T., Suzuki K., Hatase K. et al. // *Chemical Communications*. 2006. № 17. P. 1869. <https://doi.org/10.1039/b602442d>
25. Kawasaki T., Nakaoda M., Kaito N. et al. // *Origins of Life and Evolution of Biospheres*. 2010. V. 40. P. 65.
26. McLaughlin D.T., Nguyen T.P.T., Mengnjo L. et al. // *Crystal Growth and Design*. 2014. V. 14. P. 1067.
27. Zhang H.-M., Xie Z.-X., Long L.-S. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 4209.

28. *Plass K.E., Grzesiak A.L., Matzger A.J.* // Accounts of Chemical Research. 2007. V. 40. P. 287.
29. *Gus'kov V.Y., Sukhareva D.A., Gainullina Y.Y. et al.* // Supramolecular Chemistry. 2018. V. 30. № 11. P. 940.
30. *Гуськов В.Ю., Сухарева Д.А., Арсланова И.В., Мусабиров Д.Э.* // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 10. С. 65.
31. *Gus'kov V.Y., Gainullina Y.Y., Musina R.I. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2020. V. 55. В печати.
32. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Газо-адсорбционная хроматография. М.: Химия, 1967. 256 с.
33. *Кудашева Ф.Х., Гуськов В.Ю., Валинурова Э.Р.* Адсорбция. Теория и практика. Уфа, РИЦ БашГУ, 2014. 208 с.
34. *Грег С.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. С. Грег, К. Синг. М.: Мир, 1984. 310 с.
35. *Barker D.L., Marsh R.E.* // Acta Cryst. 1964. V. 17. С. 1581.
36. *Wandlowski T., Lampner D., Lindsay S.M.* // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 404. С. 215.
37. *Otero R., Lukas M., Kelly R.E.A. et al.* // Science. 2018. V. 319. P. 312.
38. *Bolte M., Amon M.* // Book Experimental Crystal Structure Determination / EditorCCDC, 2001.