

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ  
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.543

АДСОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ  
АДЕНИНОМ, ПО ОТНОШЕНИЮ К РЯДУ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2020 г. В. Ю. Гуськов<sup>а,\*</sup>, М. В. Гуськова<sup>а</sup>, А. И. Зарипова<sup>а</sup>, Г. А. Рамазанова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет, 450076, Уфа, Россия

\*e-mail: guscov@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2019 г.

После доработки 25.10.2019 г.

Принята к публикации 12.11.2019 г.

В работе в качестве основного объекта исследования была выбрана графитированная термическая сажа, модифицированная 0.95% аденина. Исследование термодинамических характеристик адсорбции ряда органических соединений на модифицированной саже осуществлялось методом обращенной газовой хроматографии. Анализ полученных данных показал, что на изучаемом образце наблюдается нарушение аддитивности мольных изменений внутренней энергии адсорбции в гомологических рядах *n*-алканов и ряда других соединений. В отличие от ряда ранее изученных адсорбентов, нарушение аддитивности наблюдается не для пары, а как минимум для трех членов гомологического ряда, что свидетельствует о наличии в супрамолекулярной структуре аденина полостей или пустот различных размеров. Размеры молекул, для которых наблюдается нарушение аддитивности, позволяют оценить размеры полостей в супрамолекулярной структуре аденина от 5.5–6 до 9–9.5 Å. Также установлено, что модифицирование аденином приводит к росту полярности поверхности. Нанесение аденина в режиме созревания Виедмы привело к появлению способности модифицированного адсорбента к хиральному распознаванию.

*Ключевые слова:* аденин, удельный удерживаемый объем, полярность, энантиомеры, созревание Виедмы

DOI: 10.31857/S0044453720060114

Одним из направлений современной химии является конструирование из молекулярных “строительных блоков” упорядоченных высокоиерархичных структур с заданными свойствами. Перспективным способом создания таких структур является самосборка в супрамолекулярные ансамбли [1, 2]. К такой самосборке способны многие органические гетероциклические соединения, например урацил, меламина, циануровая кислота и пр. [3–6]. Последние привлекают интерес исследователей по причине большого разнообразия формируемых структур, а также возможностям тонкой “настройки” их свойств. Стабилизированные слабыми водородными связями и вандерваальсовыми взаимодействиями, такие структуры могут быть изменены посредством действия на них таких слабых сил как магнитное поле, свет, ультразвук, и даже механическое размешивание [7–9]. Адсорбенты на их основе, полученные в условиях созревания Виедмы, нашли применение в качестве перспективных хиральных неподвижных фаз в хроматографии. Одним

из интересных соединений этого ряда является аденин — одно из азотистых оснований нуклеиновых кислот. Как и другие схожие по строению гетероциклические соединения, аденин способен к самосборке с образованием супрамолекулярных структур [10–12]. Так, по данным работы [11], аденин на границе раздела фаз октанол-1–вода способен формировать двумерные структуры. При нанесении на Cu(111), аденин, как и другие аналогичные соединения, образует более низкоиерархичные структуры, однако при определенных условиях также способен образовывать двумерные сетчатые структуры [13]. Полученные результаты подтверждаются и квантово-химическими расчетами [14]. Также было обнаружено, что аденин способен давать на поверхности энантиоморфные домены [11, 15]. При этом, остаются неизученными адсорбционные свойства поверхности аденина. Также представляет интерес узнать, возможно ли получить способную к хиральному распознаванию поверхность супрамолекулярной структуры аденина.

Изучение свойств поверхности аденина может проводиться путем нанесения его слоя на какой-либо адсорбент. Наиболее информативные данные в этом случае могут быть получены при использовании в качестве адсорбента-носителя графитированной термической сажи (ГТС) [16]. Ее особенностью является наличие базисной грани графита [17]. Это делает поверхность ГТС однородной, что дает возможность сформировать на ней упорядоченные структуры дальнего порядка. Также, однородность поверхности приводит к отсутствию зависимости значений удельного удерживаемого объема от количества вводимой пробы и симметричности пиков [18, 19].

Поэтому целями настоящей работы было изучение термодинамических характеристик адсорбции ряда органических веществ на модифицированной аденином графитированной термической саже, а также установление способности адсорбентов на основе супраструктур аденина к проявлению энантиоселективности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого модификатора был выбран аденин (Sigma-Aldrich, США), очищенный дополнительно перекристаллизацией. Для исследования термодинамических характеристик адсорбции органических соединений на поверхности аденина в качестве адсорбента-носителя применялась графитированная термическая сажа Carbolack C (Restek, США, удельная поверхность 10 м<sup>2</sup>/г).

Модифицирование аденином проводилось из водно-спиртового раствора с соотношением вода–спирт 3 : 1. Использовалась деионизированная вода, полученная на деионизаторе ДВ-10UV (ЦветХром, Россия). Используемый этиловый спирт был химически чистым, с хроматографическим контролем наличия примесей. Модифицирование аденином осуществлялось по скорректированной методике созревания Виедмы.

1. *Первичная нуклеация.* При перемешивании со скоростью 500 оборотов в минуту насыщенный при 60°C раствор аденина в водно-спиртовой жидкости постепенно охлаждался. С помощью микрошприца с поверхности раствора отбирался один микрокристалл аденина.

2. *Вторичная нуклеация.* В размешиваемый со скоростью 500 оборотов в минуту насыщенный при комнатной температуре водно-спиртовой раствор 15 мг аденина вносили отобранный микрошприцом микрокристалл аденина. Ввод кристалла осуществлялся в область мешалки. Раствор оставляли при постоянном размешивании при комнатной температуре на 2 суток.

3. *Адсорбция хиральных конгломератов.* В полученную на стадии 2 суспензию добавляли Саg-

boblack C в количестве 6 г. Далее суспензию выдерживали при перемешивании со скоростью 100 оборотов в минуту в течение 2 часов.

4. *Рост хиральных доменов на поверхности.* В суспензию со скоростью 0.1 мл/мин добавляли 60 мг аденина в виде насыщенного раствора в водно-спиртовой жидкости, с постепенным охлаждением раствора до +4°C. По окончании внесения всей порции аденина суспензия выдерживалась в течение часа. Затем сорбент отделяли от жидкой фазы путем фильтрования. Количество аденина, определенное в фильтрате методом ВЭ-ЖХ, составляло 18 мг. Таким образом, массовая доля модификатора на поверхности сажи составляла 0.95%.

Принципиальная способность супрамолекулярных конгломератов аденина к хиральному распознаванию устанавливалась методом статической адсорбции энантиомеров ментола с поляризметрическим контролем. Последний осуществлялся с помощью автоматического поляриметра Atago AP-300 (Atago, Япония). Использовалась кювета размером 100 мм с объемом 5 мл. Длина волны составляла 589 нм. Готовились растворы ментолов в пентане с молярной концентрацией 0.03 М; далее измерялся угол вращения плоскости поляризованного света  $\alpha$ . Затем растворы помещали в стеклянную колбу на 25 мл, к которой добавляли 2 г модифицированного адсорбента. В качестве последнего использовали навески пористого полимера Dowex V503, модифицированного 10% аденина аналогично описанной выше методике модифицирования ГТС. Применение пористого полимера в качестве адсорбента-носителя было обусловлено необходимостью обеспечить большую адсорбционную емкость для того, чтобы адсорбция ментолов могла быть зафиксирована поляриметром. Далее раствор перемешивали в течение 1 часа на автоматическом шейкере, фильтровали, и проводили повторные измерения значений  $\alpha$ .

Для получения данных о термодинамических характеристиках адсорбции органических соединений на изучаемом образце использовался метод обращенной газовой хроматографии в режиме бесконечного разбавления. Применялся газовый хроматограф Хромос ГХ-1000 (Химаналитсервис, Дзержинск, Россия) с пламенно-ионизационным детектором, в изотермическом режиме при температурах от 40 до 120°C. Температура испарителя и детектора составляла 200°C. Использовалась насадочная колонка размером 500 × 3 мм. Скорость газа-носителя гелия (марка А, Реторта, Уфа, Россия) составляла 10 мл/мин. При исследовании способности неподвижной фазы к разделению энантиомеров скорость газа-носителя составляла 3 мл/мин. В испаритель хроматографа вводился воздух из промытого адсорбатом шпри-

ца объемом 10 мкл. В качестве адсорбатов использовались *n*-алканы C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>, циклогексан, 1,2-дихлорпропан, 2-хлорбутан, 2-хлорпентан, 2-бромпентан, хлороформ, бензол, толуол, бутилацетат, *n*-спирты C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> и C<sub>7</sub>, изо-спирты C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub>, пентанол-2 и пиридин.

Значения удельных удерживаемых объемов адсорбатов ( $V_g^0$ , мл/г) были рассчитаны по формуле:

$$V_g^0 = j \frac{(t_R - t_M)\omega}{m} \frac{T}{T_{\text{комн}}}, \quad (1)$$

где  $j$  – коэффициент Джеймса–Мартина;  $t_R$  – время удерживания, мин;  $t_M$  – время удерживания несорбирующегося компонента, мин;  $\omega$  – скорость газа-носителя, мл/мин;  $m$  – масса неподвижной фазы;  $T$  – температура колонки;  $T_{\text{комн}}$  – температура окружающей среды.

При выбранных условиях эксперимента десорбционные ветви пиков различной высоты накладывались друг на друга, пики были симметричны, а значения удельных удерживаемых объемов не зависели ни от скорости газа-носителя, ни от объема вводимой пробы. Это дает основание считать процессы адсорбции в колонке в данных условиях близкими к условиям идеальной равновесной хроматографии, и приравнять значения  $V_g^0$  к константам адсорбционно-десорбционного равновесия (константам Генри).

Из зависимости  $\ln V_g^0$  от  $1/T$  по формуле:

$$\ln V_g^0 = -\frac{\Delta U}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + 1 \quad (2)$$

были рассчитаны мольные изменения внутренней энергии адсорбции ( $-\Delta U$ , кДж/моль) и величины, пропорциональной мольным изменениям энтропии адсорбции ( $-\Delta S$ , Дж/(моль К)).

По формуле:

$$\Delta F = -RT \ln V_g^0 \quad (3)$$

были рассчитаны мольные изменения энергии Гельмгольца ( $-\Delta F$ , кДж/моль) адсорбции.

Вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий в свободную энергию адсорбции рассчитывались методом линейного разложения энергии адсорбции (LFER):

$$-\Delta F = K_1 \alpha_B + K_2 \left( \frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) + K_3 W_B^a + K_4 W_B^d + K_5, \quad (4)$$

где  $K_1$ – $K_5$  – коэффициенты, характеризующие дисперсионные ( $K_1$  и  $K_5$ ), индукционные и ориентационные ( $K_2$ ), электронодонорные ( $K_3$ ) и электроноакцепторные ( $K_4$ ) взаимодействия;  $\alpha_B$ ,  $\mu_B$ ,  $W_B^a$ ,  $W_B^d$  – поляризуемость, дипольный мо-

мент, электроноакцепторная и электронодонорная постоянные сорбата соответственно. Коэффициенты уравнения (4) рассчитывались методом многофакторного регрессионного анализа. Из полученных значений рассчитывались вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий в энергию адсорбции.

Полярность поверхности рассчитывалась согласно формуле:

$$P = \frac{\sum(\Delta F_n^{sp}/\Delta F_n)}{n_{\text{пр}}} 100\% - P_{\text{ГСВ}}, \quad (5)$$

где  $\Delta F_n^{sp}$  – суммарная энергия индукционных, ориентационных и донорно-акцепторных взаимодействий сорбата;  $n_{\text{пр}}$  – количество сорбатов, используемых для расчета. В качестве стандарта была взята графитированная термическая сажа, полярность которой ( $P_{\text{ГСВ}}$ ) принята за 0 [18].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены значения удельных удерживаемых объемов ряда органических соединений на изучаемом адсорбенте при 80°C. Выбор температуры обусловлен тем, что при более высоких температурах удерживания наиболее легкокипящих молекул становятся равными удерживанию несорбирующегося адсорбата – метана. Как видно из полученных данных, с увеличением количества атомов углерода в гомологических рядах удерживание растет, а разветвленные изомеры удерживаются хуже линейной, как и на исходной ГТС. Инкремент метиленовой группы в  $-\Delta F$  при 80°C составил  $4.4 \pm 0.2$  кДж/моль для *n*-алканов ( $r = 0.9924$ ),  $4.0 \pm 0.2$  кДж/моль для *n*-спиртов ( $0.9970$ ) и  $4.7 \pm 0.2$  кДж/моль для изо-спиртов ( $r = 0.9999$ ). Близость инкрементов метиленовой группы для *n*-алканов и *n*-спиртов позволила оценить инкремент гидроксильной группы в энергию адсорбции. Эта величина составила  $13 \pm 1$  кДж/моль. При сравнении удерживания *n*-гексана, циклогексана и бензола заметно, что два последних удерживаются одинаково слабее *n*-гексана. При этом на исходной ГТС удерживания бензола и *n*-гексана близки. Последнее связано со способностью плоской молекулы бензола контактировать всеми атомами углерода с поверхностью. Полученные на модифицированной саже данные позволяют предположить, что бензол и циклогексан взаимодействуют с поверхностью одинаковым количеством атомов углерода.

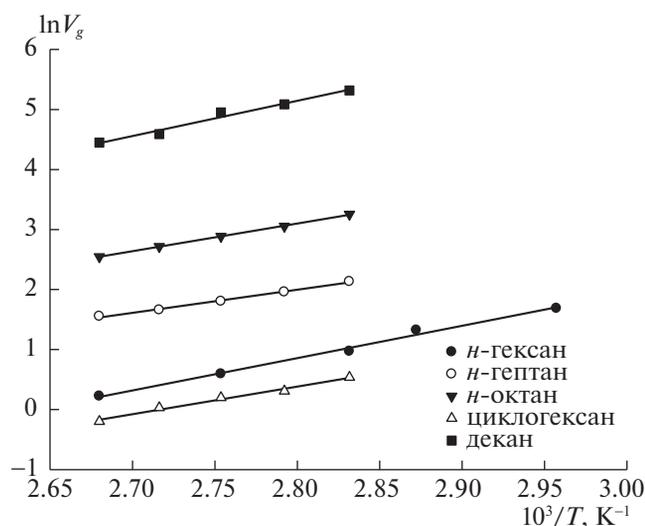
Зависимости  $\ln V_g^0$  от  $1/T$  имели линейный вид для всех адсорбатов (рис. 1). Это позволило рассчитать из уравнения (3) значения  $-\Delta U$  и  $-\Delta S$ . Полученные данные приведены в табл. 2. Как следует из полученных данных, полученные значения теплот адсорбции в большинстве случаев

**Таблица 1.** Значения удельных удерживаемых объемов ( $V_g^0$ , мл/г) при 80°C для ряда органических соединений на ГТС, модифицированной аденином

Адсорбат	$V_g^0$	Адсорбат	$V_g^0$	Адсорбат	$V_g^0$
<i>n</i> -Гексан	2.6	2-хлорпентан	5.2	изопропанол	1.0
<i>n</i> -Гептан	8.5	2-бромпентан	5.1	<i>n</i> -бутанол	4.8
<i>n</i> -Октан	25.9	бензол	1.8	<i>изо</i> -бутанол	3.5
<i>n</i> -Нонан	72	толуол	8.6	<i>n</i> -пентанол	13.0
<i>n</i> -Декан	204	бутилацетат	18.1	<i>изо</i> -пентанол	10.5
Циклогексан	1.7	метанол	0.2	пентанол-2	7.6
1,2-Дихлорпропан	3.1	этанол	0.5	<i>n</i> -гептанол	75
2-Хлорбутан	1.5	<i>n</i> -пропанол	1.2	пиридин	6.2

близки или ниже, чем теплоты адсорбции на исходной графитированной термической саже [20–22]. Однако для ряда молекул небольшого размера, таких, как бензол, циклогексан, 2-хлорбутан и ряд спиртов наблюдаются повышенные по сравнению с исходными значения теплот адсорбции. Так, теплота адсорбции бензола на модифицированной аденином саже составляет 47 кДж/моль, а на исходной – 36.5 кДж/моль [20]. Аналогичный эффект наблюдается и на некоторых модифицированных циклодекстринами образцах графитированной термической сажи [22]. Вероятно, повышение теплоты адсорбции связано с наличием как у супрамолекулярной структуры аденина, так и у циклодекстринов полостей, адсорбция в которых способна вносить дополнительный вклад в значение теплоты.

Для *n*-алканов наблюдалось нарушение аддитивности мольных изменений внутренней энергии

**Рис. 1.** Зависимости  $\ln V_g^0$  от обратной температуры для ряда алканов на изучаемом образце адсорбента.

адсорбции в гомологическом ряду – “размерный эффект”, описанный нами ранее для схожих систем [23–26]:  $-\Delta U$  *n*-гексана больше, чем для *n*-гептана. Начиная с *n*-гептана наблюдается линейный рост теплоты адсорбции с коэффициентом корреляции 0.9971. При этом инкремент метиленовой группы в  $-\Delta U$  составляет  $5.2 \pm 0.4$  кДж/моль. Основываясь на ранее полученных нами результатах, известно, что каждый размерный эффект соответствует адсорбции *n*-алканов в полости супрамолекулярной структуры. При этом размер полости приблизительно совпадает с длиной *n*-алкана. Анализ приведенных в работе [11] СТМ-изображений супрамолекулярной структуры аденина показывает наличие пустот между молекулами аденина размером около 6–8 Å, а данные работы [13] показывают наличие полости размером 6 на 9.5 Å. Вероятно, адсорбцией в данных пустотах и объясняется проявление размерного эффекта. Основываясь на данных о размере молекул *n*-алканов, для которых проявляется размерный эффект, можно сделать вывод, что максимальный размер полостей или пустот, имеющих на поверхности нанесенного на ГТС супрамолекулярного слоя аденина, составляет около 9–9.5 Å.

Размерный эффект наблюдается не только для *n*-алканов, но и для других классов органических веществ. Так,  $-\Delta U$  и  $-\Delta S$  для толуола и 2-хлорпентана меньше, чем для бензола и 2-хлорбутана соответственно. Для *n*-спиртов также наблюдается размерный эффект. Явление размерного эффекта также отразилось на положении точек на графике энтальпийно-энтропийной компенсации (рис. 2). На нем черным выделены соединения, имеющие размер молекулы меньше размера “провала” термодинамических характеристик адсорбции; белым – с размерами больше “провала”. Как видно из графика, точки соединений, находящихся в гомологическом ряду до наступления размерного эффекта, в основном смещены к оси энтальпии; в это же время точки веществ, находящихся в гомологическом ряду после наступ-

**Таблица 2.** Значения мольных изменений внутренней энергии ( $-\Delta U$ , кДж/моль) и величины, пропорциональной мольным изменениям энтропии ( $-\Delta S$ , Дж/(моль К)) адсорбции на изучаемом адсорбенте

Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$	Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$
<i>n</i> -Гексан	37	99	0.9992	бензол	47	128	0.9982
<i>n</i> -Гептан	32	73	0.9972	толуол	43	104	0.9980
<i>n</i> -Октан	38	82	0.9990	<i>изо</i> -пропанол	37	88	0.9992
<i>n</i> -Нонан	42	82	0.9993	<i>n</i> -бутанол	46	75	0.9991
<i>n</i> -Декан	48	94	0.9891	<i>изо</i> -бутанол	48	126	0.9973
Циклогексан	38	104	0.9933	<i>n</i> -пентанол	49	117	0.9782
1,2-Дихлорпропан	40	106	0.9731	<i>изо</i> -пентанол	52	126	0.9870
2-Хлорбутан	56	145	0.9951	пентанол-2	51	126	0.9992
2-Хлорпентан	41	91	0.9990	<i>n</i> -гептанол	45	90	0.9962
2-Бромпентан	37	91	0.9992	пиридин	45	111	0.9803

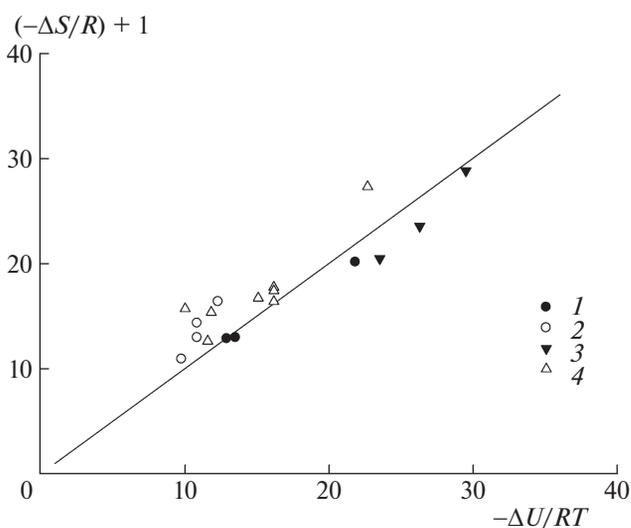
ления размерного эффекта, смещены к оси энтропии. Ранее нами было показано, что молекулы, находящиеся в гомологическом ряду до наступления размерного эффекта, адсорбируются в полости супрамолекулярной структуры, в то время как молекулы большего чем полость размера полностью или частично адсорбируются вне ее [23]. Таким образом, график компенсационного эффекта показывает, что адсорбция в полости или пустотах супраструктуры аденина происходит преимущественно за счет выигрыша в теплоте адсорбции, в то время как адсорбция молекул большего размера вне полости обусловлена действием энтропийного фактора.

При сравнении термодинамических характеристик адсорбции *n*-гексана, циклогексана и бензола заметно, что теплоты адсорбции *n*-гексана и циклогексана равны. При этом его адсорбция сопровождается большим уменьшением энтропии, чем в случае *n*-гексана. Это обуславливает снижение удерживания циклогексана относительно *n*-гексана. Адсорбция бензола сопровождается большим выделением теплоты, чем *n*-гексана и циклогексана, что вероятно связано с полярностью поверхности модифицированной аденином сажи. Аналогичная закономерность наблюдается для пары *n*-гептан–толуол.

В табл. 3 приведены значения дисперсионной, электростатической и донорно-акцепторной составляющих энергии адсорбции. Как видно из полученных данных, все классы адсорбатов взаимодействуют с поверхностью преимущественно за счет дисперсионных взаимодействий. Однако для спиртов и этилацетата имеют место и специфические взаимодействия со слоями аденина. Относительная условная полярность поверхности составляет 5.5%, что больше  $P'$  немодифицированной сажи [18], но несколько ниже, чем измеренная аналогичным образом полярность ГТС,

модифицированной 1% 5-гидрокси-6-метилурацила ( $P' = 7.3\%$ ) [23].

Данные по статической адсорбции энантиомеров ментола показывают способность модифицированного аденином пористого полимера к хиральному распознаванию. Так, в результате адсорбции L-ментола из гексана модифицированным полимером угол вращения плоскости поляризованного света меняется с  $-0.20^\circ$  до  $-0.07^\circ$ ; а в результате адсорбции D-ментола – с  $+0.20^\circ$  до  $+0.04^\circ$ . Суммарная погрешность измерения угла вращения во всех случаях не превышала  $0.01^\circ$ , следовательно, величины адсорбции D- и L-ментолов различаются значимо.

**Рис. 2.** Соотношение между энтальпийным и энтропийным вкладами в адсорбцию органических молекул: 1 – *n*-алканы до размерного эффекта; 2 – *n*-алканы после размерного эффекта; 3 – спирты до размерного эффекта; спирты после размерного эффекта.

**Таблица 3.** Дисперсионная ( $-\Delta F_{\text{disp}}$ ), электростатическая ( $-\Delta F_{\text{el}}$ ) и донорно-акцепторная ( $-\Delta F_{\text{da}}$ ) составляющие энергии адсорбции, по данным метода LFER

Адсорбат	$-\Delta F_{\text{disp}}$	$-\Delta F_{\text{el}}$	$-\Delta F_{\text{da}}$	Адсорбат	$-\Delta F_{\text{disp}}$	$-\Delta F_{\text{el}}$	$-\Delta F_{\text{da}}$
<i>n</i> -Гексан	7	0	0	этанол	1	0	1
<i>n</i> -Гептан	11	0	0	<i>n</i> -пропанол	3	1	1
<i>n</i> -Октан	16	0	0	<i>n</i> -бутанол	7	1	2
Бензол	5	0	1	<i>изо</i> -пропанол	3	1	1
Циклогексан	6	0	0	<i>изо</i> -бутанол	6	1	2
Толуол	11	1	1	этилацетат	5	1	1

На той же 0.5 м колонке, на которой изучались термодинамические характеристики адсорбции, при предельно низких заполнениях были получены неполные разделения рацематов 1,2-дихлорпропана, 2-хлорбутана, 2-хлорпентана и 2-бромпентана на энантиомеры. Пример разделения 2-хлорбутана приведен на рис. 3. Время удерживания ранее элюирующегося энантиомера в случае всех разделений совпадало со временем удерживания несорбирующегося компонента. Это не позволило рассчитать коэффициент селективности  $\alpha$ . Подобное явление ранее наблюдалось нами при разделении рацематов галогеналканов на инертном носителе, модифицированном меламином [27] и урацилом [28]. Критерии разделения  $R$  варьировались от 0.4 до 0.75, что закономерно для разделений на такой короткой колонке. Низкие значения критериев разделения были обусловлены эффективностью колонки около 50 теоретических тарелок. Таким образом, способность изучаемой фазы к хиральному распознаванию подтверждается как данными статической

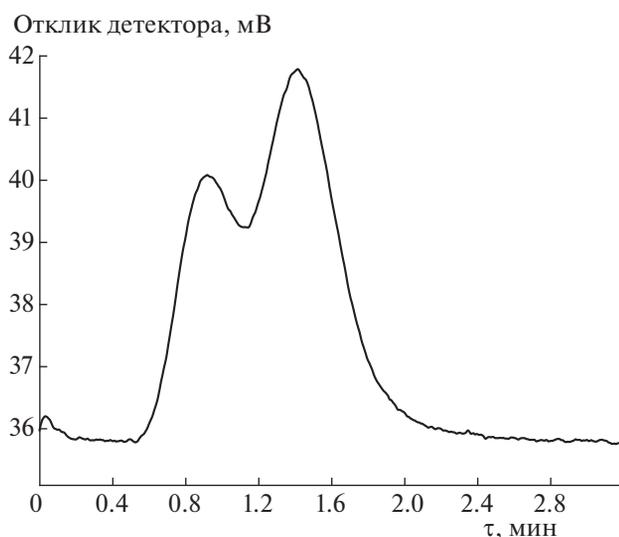
адсорбции, так и результатами газохроматографического эксперимента.

Анализ закономерностей изменения физико-химических характеристик адсорбции ряда органических веществ на поверхности модифицированной аденином графитированной термической сажи показывает наличие нарушений аддитивности термодинамических характеристик адсорбции в гомологических рядах, аналогичные обнаруженным ранее для схожих систем. Размер полостей или пустот в супрамолекулярной структуре аденина на поверхности сажи составляет ориентировочно от 5.5–6 до 9–9.5 Å. Также установлено, что модифицирование аденином приводит к росту полярности графитированной термической сажи, а сами модифицированные адсорбенты оказались способны к хиральному распознаванию.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10181).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Böhringer M., Schneider W.-D., Berndt R. // Surf. Rev. Lett. 2000. V. 7. P. 661.
2. Liu M., Zhang L., Wang T. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 15. P. 7304.
3. Zhang H.-M., Xie Z.-X., Long L.-S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 4209.
4. Иванов С.П., Лысенко К.А., Колядина О.А. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 278.
5. Леонидов Н.Б., Зоркий П.М., Масунов А.Э. // Там же. 1993. Т. 67. № 12. С. 2464.
6. Gardener J.A., Shvarova O.Y., Briggs G.A.D., Castell M.R. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 5859.
7. Mineo P., Villari V., Scamporrino E., Micalib N. // Soft Matter 2014. V. 10. P. 44.
8. Issacs L., Chin D.N., Bowden N. et al. // Supramolecular Materials and Technologies Perspectives in Supramolecular Chemistry / Reinhoudt D.N. Baffins Lane, Chichester: John Wiley & Sons, 1999. P. 1.
9. Yagai S., Kubota S., Saito H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 15. P. 5408.
10. Zierkiewicz W., Michalska D., Hobza P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 2888.



**Рис. 3.** Разделение энантиомеров 2-хлорбутана. Условия:  $T = 95^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 3$  мл/мин,  $R = 0.67$ .

11. *Mamdouh W., Dong M., Xu S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 13305.
12. *Freund J.E., Edelwirth M., Krobek P., Heckl W.M.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 8. P. 5394.
13. *Furukawa M., Tanaka H., Kawai T.* // Surf. Sci. 1997. V. 392. P. L33.
14. *Kelly R.E.A., Kantorovich L.N.* // Surf. Sci. 2005. V. 589. P. 139.
15. *Sowerby S.J., Heckl W.M., Petersen G.B.* // J. Mol. Evol. 1996. V. 43. P. 419.
16. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986, 360 с.
17. *Яшкин С.Н.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1145.
18. *Яшкин С.Н., Светлов А.А.* // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 2. С. 213.
19. *Яшкин С.Н., Шустер Р.Х.* // Изв. АН Сер. хим. 2003. Т. 52. № 11. С. 2233.
20. *Яшкин С.Н.* // Изв. АН Сер. хим. 2014. Т. 64. № 3. С. 582.
21. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Наука, 1986. 272 с.
22. *Копытин К.А., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 1. С. 155.
23. *Gus'kov V.Y., Gainullina Y.Y., Ivanov S.P., Kudasheva F.K.* // J. Chromatogr. A 2014. V. 1356. P. 230.
24. *Гуськов В.Ю., Гайнуллина Ю.Ю., Иванов С.П., Кудашева Ф.Х.* // Журн. физ. химии. 2014. V. 88. № 6. P. 1058.
25. *Гуськов В.Ю., Гайнуллина Ю.Ю., Иванов С.П., Кудашева Ф.Х.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 59.
26. *Гуськов В.Ю., Иванов С.П., Шайхитдинова Ю.Ф., Кудашева Ф.Х.* // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1517–1522
27. *Гайнуллина Ю.Ю., Тимофеева Д.В., Иванов С.П., Гуськов В.Ю.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 6. С. 924.
28. *Нафикова А.Р., Аллаярова Д.А., Гуськов В.Ю.* // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 6. С. 415.