

## МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 543.544

# ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ НА КРИСТАЛЛАХ ГИППУРОВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ СОЗРЕВАНИЯ ВИЕДМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУР

© 2023 г. Г. И. Ахатова<sup>а</sup>, В. Ю. Гуськов<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Уфимский университет науки и технологий, ул. З. Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия

\*e-mail: guscov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Работа посвящена изучению способности к хиральному распознаванию в процессах адсорбции кристаллов гиппуровой кислоты, полученных методом температурного градиента в условиях созревания Виедмы. Данный метод отличается тем, что первичное нарушение хирального равновесия между образующимися при кристаллизации зародышами вызвано не механическим воздействием мешалки, а кристаллизацией в области пониженных температур. В качестве тестовых энантиомеров применялись лимонены и  $\alpha$ -пинены. Методом обращенной газовой хроматографии были получены изотермы адсорбции, анализ которых позволил установить способность поверхности к хиральному распознаванию. Показано, что энантиоселективность и адсорбционная активность синтезированных в работе кристаллов гиппуровой кислоты заметно выше, чем у кристаллов, полученных в условиях классического созревания Виедмы. Вероятно, причиной данного явления служит большая неоднородность поверхности.

*Ключевые слова:* созревание Виедмы, обращенная газовая хроматография, гиппуровая кислота, температурный градиент, изотерма адсорбции

DOI: 10.31857/S0044185623700778, EDN: HVIFIE

### ВВЕДЕНИЕ

Гомохиральность биополимеров представляет собой одну из загадок природы. Несмотря на множество попыток найти причину хиральности всего живого, до сих пор не существует подхода, который бы позволил установить достоверные причины этого явления [1–4]. Для того, чтобы обнаружить причину глобального нарушения хирального равновесия при возникновении жизни, требуется ответить на 3 ключевых вопроса [5]:

1. Как произошел первый “сдвиг” хирального равновесия с образованием первого незначительного избытка одного из энантиомеров?

2. Как незначительный избыток одного из энантиомеров привел к гомохиральности?

3. Почему биополимеры обречены быть гомохиральными и не могут быть построены из рацемических смесей?

На сегодняшний день в литературе имеются неопровержимые экспериментальные свидетельства возможности нарушения хирального равновесия [6], как под действием внешних факторов [7–9], так и спонтанно [10–12]. В России существенный вклад в понимание процессов нарушения хирального равновесия внес Вадим Алексан-

дрович Даванков [3, 4, 13, 14]. Необходимость гомохиральности биополимеров также была обоснована. Достижимый уровень супрамолекулярной иерархии в случае чистых энантиомеров значительно выше, чем в случае рацемических смесей [15]. Однако остается непонятным, как именно небольшой избыток одного из энантиомеров привел к полной гомохиральности.

Одним из возможных объяснений данного явления служит асимметрический автокатализ. Впервые теоретически обоснованный Франком в 1953 г. [16], но на протяжении более 40 лет асимметрический автокатализ оставался неподтвержденным экспериментом. Лишь в 1995 году группа проф. Соаи показала возможность асимметрического автокатализа для реакции пиримидин-5-карбоксихальдегида и диизопропилцинка [17]. Суть асимметрического автокатализа состоит в том, что каждый реакционный центр одной хиральности облегчает формирования таких же центров, и затрудняет образование центров иной хиральности. Результатом данного процесса является почти 100% выход одного из энантиомеров, то есть, полное смещение хирального равновесия. Это достигается даже при небольшом (<1%) исходном энантиомерном избытке. В качестве источников

исходного нарушения хирального равновесия – катализаторов асимметрического автокатализа – могут выступать энантиоморфные кристаллы [18]. Поскольку в этом случае процесс является гетерофазным, то представляет интерес изучить закономерности адсорбции оптически активных веществ на таких кристаллах.

## ТЕОРИЯ

Асимметрический автокатализ идеален для объяснения перехода от небольшого энантиомерного избытка к гомохиральности. Однако помимо реакции Соаи, на сегодняшний день известен всего один пример данного процесса – созревание Виедмы. Впервые экспериментально обнаруженный Кондепуди для кристаллизации хлората натрия [19, 20], данный эффект был объяснен в работе Виедмы в 2005 г. с точки зрения автокаталитической теории Франка [21]. Созревание Виедмы характерно для энантиоморфных (хиральных) кристаллов. Оно заключается в следующем: при кристаллизации, в момент когда зародыш кристалла достиг критического размера, он разбивается мешальником магнитной мешалки. В результате возникает незначительный избыток центров кристаллизации одного вида. Как только количество центров кристаллизации различается, начинается автокаталитический процесс. Он приводит к образованию кристаллов только одной хиральности, с вероятностью получения лево- или правовращающих кристаллов 50 : 50 [22].

В 2011 году Виедмой было показано, что индуцировать автокаталитический процесс может не только перемешиванием. Было обнаружено, что гомохиральные кристаллы из раствора ахиральных веществ могут быть получены путем создания в суспензии температурного градиента [23]. Если температурный градиент достаточен, то в области низких температур происходит кристаллизация, в то время как в области высоких – растворение. Так же, как и в случае механического индуцирования нарушения хирального равновесия, случайное колебание количества центров кристаллизации приводит к формированию гомохиральных кристаллов вследствие автокаталитического процесса.

Ранее в работах нашей научной группы было установлено, что полученные в условиях “классического” созревания Виедмы хиральные кристаллы способны распознавать энантиомеры [24–27]. Поэтому интересно испытать возможности метода температурного градиента для получения адсорбентов, способных к хиральному распознаванию.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого кристалла была выбрана гиппуровая кислота (бензоиламиноуксусная кислота, 98%, Sigma – Aldrich, CAS № 495-69-2).

Способность гиппуровой кислоты (здесь и далее – ГК) образовывать кристаллы только одной хиральности в процессе “классического” созревания Виедмы доказана в работе [28]. В работе [29] показано успешное использование энантиоморфных кристаллов ГК в качестве хиральных индукторов в процессе асимметрического автокатализа в реакции Соаи. В результате был получен продукт с высоким энантиомерным избытком. Также ранее нами было показано, что на полученных в условиях созревания Виедмы кристаллов гиппуровой кислоты возможно хиральное распознавание при адсорбции: для кристаллов с [CD(+)]260] сигналом на спектре кругового дихроизма сильнее адсорбируется R-(+)-лимонен, для кристаллов с [CD(-)]260] сигналом – S(-)-лимонен [25]. Поэтому если кристаллы ГК, полученные в условиях температурного градиента, хиральны, то это отразится на изотермах адсорбции.

Условия получения кристаллов ГК методом созревания Виедмы при температурном градиенте следующие: навеска измельченной ГК массой 10.3 г растворялась в 95% этаноле объемом 40 мл. Полученный насыщенный раствор в узкой и высокой колбе устанавливали на плитку с подключенным обратным холодильником. Далее нагрели раствор до кипения, и последовательно увеличивали концентрацию ГК в кипящем этаноле до получения насыщенного раствора. Общая масса ГК в растворе при этом составляла 26.4 г. Далее добавили еще 6 г ГК. После этого снизили интенсивность нагрева плитки таким образом, чтобы температура колбы в верхней части составила 58°C, а на дне 78°C. Контроль температуры осуществляли внешним термодатчиком. Температурный градиент выдерживался в течение 20 ч. Далее, не останавливая нагрев, удаляли растворитель с помощью шприца. Оставшийся осадок сушили при 100°C в сушильном шкафу до постоянной массы. Далее кристаллы ГК были просеяны, и фракция 0.15–0.2 мм была отобрана для газохроматографических исследований.

Полученным образцом заполнили стальную колонку размером 1 м. Исследование проводилось на хроматографе “Цвет 500М” с детектором по теплопроводности, в диапазоне температур 90–130°C. Температура испарителя и детектора составляла 200°C. В качестве газа-носителя использовался азот, скорость потока составляла 10 мл/мин. Выбор скорости был обусловлен необходимостью проводить измерения в области отсутствия зависимости удельного удерживаемого объема от скорости подвижной фазы. 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), (+)- $\alpha$ -пинен (98%, Sigma-Aldrich, США, CAS № 7785-70-8) и (-)- $\alpha$ -пинен (99%, Sigma-Aldrich, США, CAS № 7785-26-4). О достижении квазиравновесного состояния судили по

наложению более размытой ветви пиков разной высоты друг на друга.

Расчет величины равновесной адсорбции ( $a$ , мкмоль/г) и парциального давления адсорбата ( $p$ ) проводился по следующим формулам [30]:

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

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

где  $m_a$  – количество вводимого сорбата, мкмоль;  $m$  – масса сорбента в колонке, г;  $S_{\text{адс}}$  – площадь адсорбции компонента, определяемая от момента выхода несорбирующегося компонента до выхода вещества с определенной концентрацией адсорбата, мВ с;  $S_{\text{пика}}$  – площадь пика адсорбата, мВ с;  $h$  – высота пика, мм;  $\omega$  – скорость газа-носителя, мл/с. Скорость газа-носителя корректировалась с учетом разных температур термостата и электронного расходомера. Расчет площади адсорбции выполнялся в зависимости от формы пика. Построенные изотермы адсорбции аппроксимировались общеизвестными уравнениями, в зависимости от типа изотермы по БЭТ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены примеры изотерм адсорбции энантиомеров лимонена на полученных кристаллах ГК, при 100 и 120°C. При иных температурах (90, 110 и 130°C) изотермы были идентичны. Как видно из данных, изотермы визуально различаются. S-(–)-лимонен адсорбируется сильнее, чем R-(+)-лимонен. Более того, различие наблюдается практически во всем диапазоне парциальных давлений. Однако в некоторых случаях воспроизводимость значений адсорбции может быть достаточно низкой, чтобы визуальная оценка различия изотерм дала ложноположительный результат. Поэтому для оценки статистической значимости различий в значениях адсорбции применялся  $t$ -критерий. Предварительно данные проверялись критерием Фишера на однородность дисперсий. Для всех данных  $F$ -критерий выполнялся. Результаты оценки различий в величинах адсорбции с помощью  $t$ -критерия приведены в табл. 1 и 2. Как видно из представленных данных, при большинстве парциальных давлений различие в адсорбции значимо. Таким образом, анализ изотерм адсорбции лимоненов на кристаллах ГК, полученных в условиях температурного градиента, показывает наличие хирального распознавания в процессах адсорбции.

Изотермы адсорбции лимоненов успешно аппроксимировались уравнением Ленгмюра. Данная модель максимально близко соотносится с процессами, протекающими при адсорбции на непористых кристаллах ГК. Однако параметры аппроксимации при всех температурах лежат в

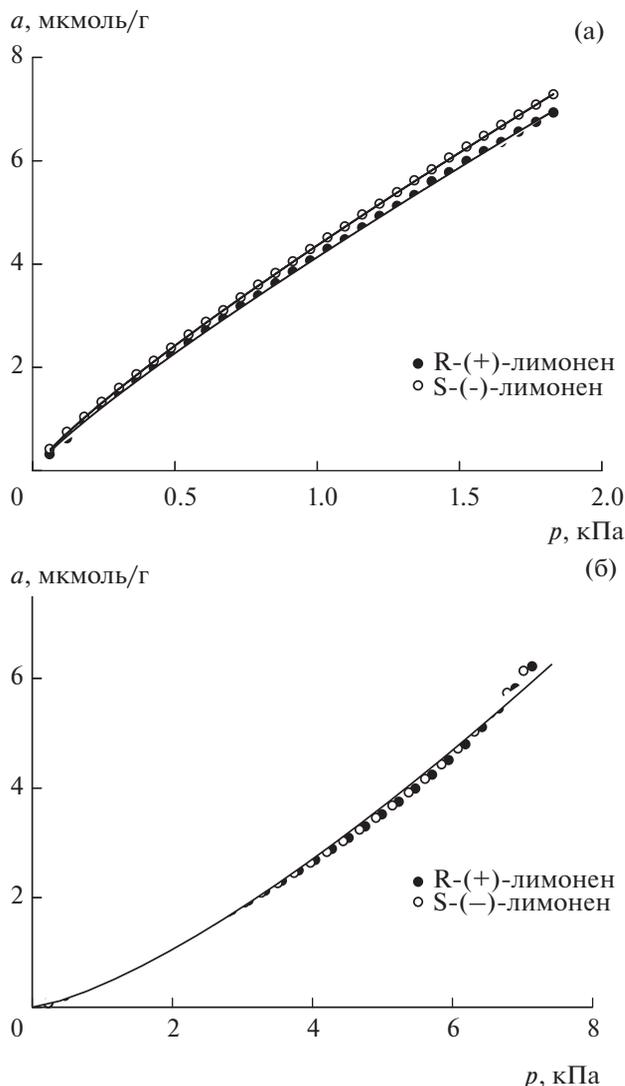
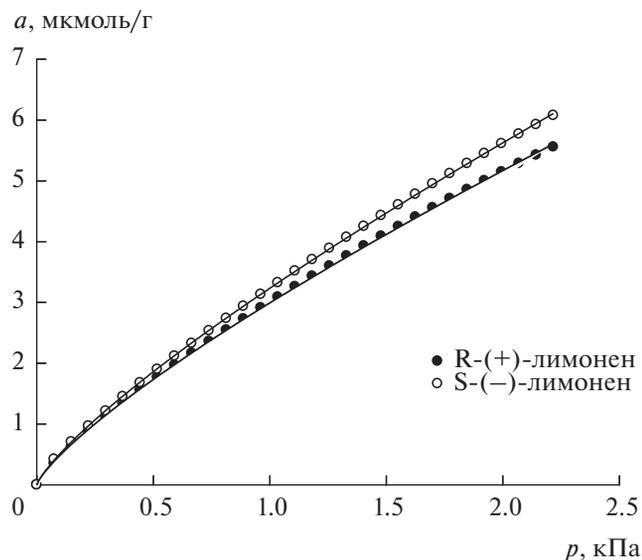


Рис. 1. Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена при 100°C на кристаллах ГК, полученных (а) в условиях температурного градиента; (б) в условиях “классического” созревания Виедмы.

пределах статистической погрешности. Так, константы Ленгмюра при 100°C равны  $1.5 \pm 0.1$  и  $1.7 \pm 0.1$  для R-(+)- и S-(–)-лимонена соответственно; при 120°C –  $2.5 \pm 0.1$  и  $2.7 \pm 0.1$ . Емкость монослоя для обоих энантиомеров совпадала. При этом значения емкости монослоя при изменении температуры менялись скачкообразно: 17–20 мкмоль/г при 110–130°C, и 30 мкмоль/г при 90–100°C.

На рис. 1 для сравнения приведена изотерма адсорбции лимоненов на кристаллах ГК, полученных “классическим” методом созревания Виедмы. Как видно из сравнения, хиральное распознавание наблюдается в случае кристаллов, синтезированных методом температурного градиента, и не наблюдается для полученного классическим



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена при температуре 120°C на кристаллах ГК, полученных в условиях температурного градиента.

методом образца. Для последнего значимое распознавание энантиомеров фиксировалось только при более низких температурах. Форма изотерм также отличается. Так, изотермы адсорбции для кристаллов ГК, полученные классическим методом, относятся к III типу по классификации БЭТ, в то время как изотермы адсорбции в условиях температурного градиента можно отнести к I типу. Отличие форм изотерм позволяет предположить, что удельная поверхность кристаллов, синтезированных в условиях температурного градиента, больше, чем в классических условиях. Это подтверждается и значениями равновесной адсорбции. Так, при давлении 1 кПа величина адсорбции на “классических” кристаллах составляет 0.7 мкмоль/г, в то время как на полученных в настоящей работе – 4.4 мкмоль/г. Вероятно, большая удельная поверхность, и, как следствие, более высокая адсорбционная активность, обеспечивают

повышенную энантиоселективность кристаллов ГК, полученных методом температурного градиента.

Изотермы адсорбции  $\alpha$ -пиненов приведены на рис. 3 и 4, а соответствующие им значения  $t$ -критерия – в табл. 3 и 4. Как видно из полученных данных, изотермы также визуально различаются. Аналогичные результаты наблюдались и при иных температурах. Во всех случаях L- $\alpha$ -пинен адсорбировался сильнее, чем D- $\alpha$ -пинен. Как и в случае с лимоненами, для  $\alpha$ -пиненов энантиоселективность на полученных в условиях температурного градиента кристаллах ГК была заметно выше, чем в случае ГК, кристаллизация которых протекала в условиях классического созревания Виедмы. На последних энантиоселективность в отношении  $\alpha$ -пиненов не наблюдалась даже при более низких, чем 100°C, температурах [24]. Анализ значений  $t$ -критерия показывает, что при 100°C адсорбция энантиомеров  $\alpha$ -пинена значительно различается при любых парциальных давлениях, а при 120°C – при любых давлениях ниже 6.5 кПа. Изотермы адсорбции пиненов могут быть отнесены к I типу по классификации БЭТ, однако их аппроксимация различными уравнениями изотерм была неудовлетворительной.

Важно отметить ключевое отличие изотерм адсорбции на полученных в условиях температурного градиента кристаллах ГК. Во всех случаях изотермы различались даже при малых заполнениях поверхности. Этого ранее не наблюдалось ни на одном энантиоморфном кристалле. Во всех ранее изученных случаях в области линейной изотермы адсорбции наблюдались одинаковые значения адсорбции для энантиомеров. Это объяснялось с точки зрения механизма супрамолекулярного хирального распознавания тем, что надмолекулярный хиральный селектор не может распознавать объект более низкого с ним уровня иерархии – одиночную молекулу [26, 27]. Однако предполагается, что распознающая поверхность непористая и однородная. В случае наличия пор даже при супрамолекулярном механизме распознавания энантиомеров изотермы адсорбции мо-

**Таблица 1.** Значения доверительной вероятности  $p$ , рассчитанной при выполнении  $t$ -критерия, для значений адсорбции энантиомеров лимонена при 100°C ( $\alpha = 0.05$ , дисперсии значимо не отличаются при всех  $p$ )

$P$ , кПа	$p$								
0.061	0.1061	0.427	0.0361	0.794	0.0413	1.160	0.0768	1.526	0.0405
0.122	0.0087	0.489	0.0337	0.855	0.0700	1.221	0.0811	1.587	0.0433
0.183	0.0145	0.550	0.0265	0.916	0.0884	1.282	0.0843	1.648	0.0311
0.244	0.0144	0.611	0.0348	0.977	0.0708	1.343	0.0702	1.709	0.0363
0.305	0.0059	0.672	0.0415	1.038	0.0719	1.404	0.059	1.770	0.0387
36.6	0.0147	73.3	0.0409	109.9	0.0616	146.6	0.0271	183.19	0.0407

**Таблица 2.** Значения доверительной вероятности  $p$ , рассчитанной при выполнении  $t$ -критерия, для значений адсорбции энантиомеров лимонена при 120°C ( $\alpha = 0.05$ , дисперсии значимо не отличаются при всех  $p$ )

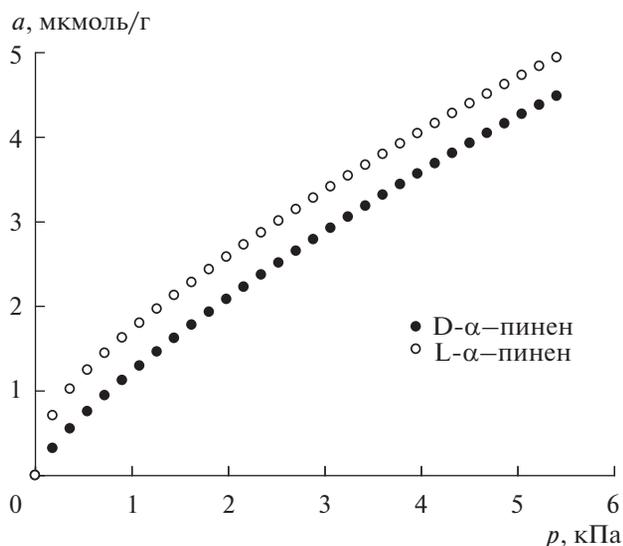
$P$ , кПа	$p$								
0.074	0.00001	0.517	0.00005	0.961	0.00010	1.404	0.00018	1.847	0.00027
0.148	0.00131	0.591	0.00006	1.034	0.00011	1.478	0.00020	1.921	0.00029
0.222	0.00005	0.665	0.00006	1.108	0.00013	1.552	0.00022	1.995	0.00030
0.296	0.00005	0.739	0.00007	1.182	0.00014	1.625	0.00023	2.069	0.00031
0.369	0.00005	0.813	0.00008	1.256	0.00016	1.699	0.00024	2.143	0.00032
0.443	0.00005	0.887	0.00009	1.330	0.00017	1.773	0.00025	2.217	0.00033

**Таблица 3.** Значения доверительной вероятности  $p$ , рассчитанной при выполнении  $t$ -критерия, для значений адсорбции энантиомеров  $\alpha$ -пинена при 100°C ( $\alpha = 0.05$ , дисперсии значимо не отличаются при всех  $p$ )

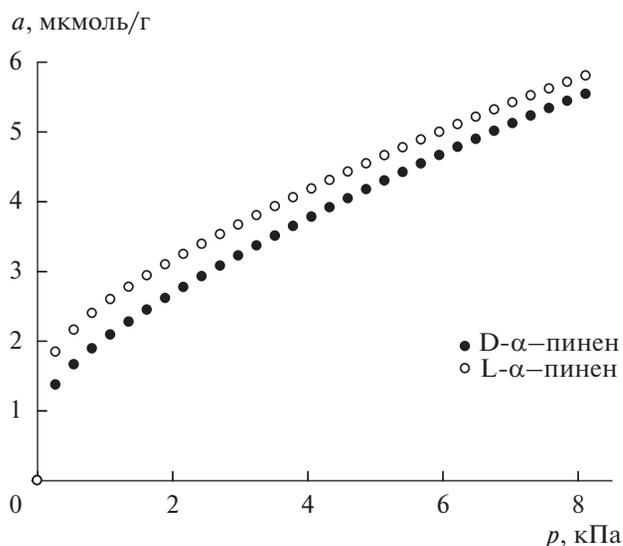
$P$ , кПа	$p$								
0.180	0.00125	1.261	0.00053	2.341	0.00049	3.422	0.00045	4.503	0.00047
0.360	0.00076	1.441	0.00052	2.522	0.00047	3.602	0.00047	4.683	0.00046
0.540	0.00065	1.621	0.00052	2.702	0.00048	3.783	0.00048	4.863	0.00048
0.720	0.00060	1.801	0.00051	2.882	0.00047	3.963	0.00047	5.044	0.00047
0.900	0.00057	1.981	0.00050	3.062	0.00048	4.143	0.00048	5.224	0.00047
1.080	0.00055	2.161	0.00050	3.242	0.00048	4.323	0.00047	5.404	0.00047

**Таблица 4.** Значения доверительной вероятности  $p$ , рассчитанной при выполнении  $t$ -критерия, для значений адсорбции энантиомеров  $\alpha$ -пинена при 120°C ( $\alpha = 0.05$ , дисперсии значимо не отличаются при всех  $p$ )

$P$ , Па	$p$								
0.270	0.0177	1.893	0.0219	3.516	0.0291	5.140	0.0388	6.763	0.0528
0.541	0.0179	2.164	0.0230	3.787	0.0308	5.410	0.0414	7.033	0.0540
0.811	0.0181	2.434	0.0244	4.057	0.0324	5.681	0.0422	7.304	0.0585
1.082	0.0188	2.705	0.0254	4.328	0.0335	5.951	0.0452	7.574	0.0612
1.352	0.0104	2.975	0.0262	4.598	0.0352	6.222	0.048	7.845	0.0641
1.623	0.0208	3.246	0.0277	4.869	0.0373	6.492	0.0504	8.115	0.0676



**Рис. 3.** Изотермы адсорбции энантиомеров  $\alpha$ -пинена при температуре 100°C на кристаллах ГК, полученных в условиях температурного градиента.



**Рис. 4.** Изотермы адсорбции энантиомеров  $\alpha$ -пинена при температуре 120°C на кристаллах ГК, полученных в условиях температурного градиента.

гут отличаться в начальной области изотермы [31]. Наличие заметно большей адсорбционной активности ГК, полученной в условиях температурного градиента, может быть связано с большей удельной поверхностью. Кристаллы ГК пористыми быть не могут, однако поверхность может быть геометрически неоднородной. Наличие трещин, сколов и каких-либо других дефектов поверхности при прочих равных условиях может приводить к увеличению адсорбционной активности. Также это может приводить к тому, что адсорбция в таких трещинах или в дефектах поверхности может быть схожей с адсорбцией в порах — молекула контактирует с адсорбентом не только с одной стороны как на плоской поверхности. В этом случае возможно хиральное распознавание и при низких заполнениях поверхности. Подтверждением этого являются полученные изотермы: в начальной области затруднительно выделить область Генри. Изотермы нелинейны во всем диапазоне парциальных давлений. Данный факт характерен для поверхностей с геометрической неоднородностью.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые был использован метод температурного градиента для получения хиральных адсорбентов в условиях созревания Виедмы. Представленные данные доказывают возможность хирального распознавания полученными кристаллами гиппуровой кислоты в процессах адсорбции. Изученные кристаллы характеризуются заметно большей адсорбционной активностью, и более высокой энантиоселективностью, чем полученные классическим созреванием Виедмы. Вероятно, это связано с тем, что поверхность таких кристаллов является геометрически неоднородной.

Таким образом, температурный градиент показал высокую перспективность для достижения повышенной энантиоселективности хиральных кристаллов.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bonner W.A.* // *Origins Life Evol. Biospheres.* 1995. V. 25. P. 175–190.
2. *Blackmond D.G.* // *Cold Spring Harb Perspect Biol.* 2019. V. 11. P. a032540.
3. *Davankov V.A.* // *Symmetry.* 2018. V. 10. P. 749–761.
4. *Davankov V.A.* // *Symmetry.* 2021. V. 13. P. 1918–1934.
5. *Gus'kov Yu.V., Shayakhmetova R.K., Allayarova D.A. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. P. 11968–11979.
6. *Ribo J.M., Hochberg D.* // *Symmetry.* 2019. V. 11. P. 814–829.
7. *Bailey J., Chrysostomou A., Hough J. et al.* // *Science.* 1998. V. 281. P. 672–674.
8. *Myrgorodska I., Javelle T., Meinert C., Meierhenrich U.J.* // *Israel J. Chemistry.* 2016. V. 56. № 11–12. P. 1016–1026.
9. *Ribo J.M., El-Hachemi Z., Crusats J.* // *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali.* 2013. V. 24. P. 197–211.
10. *Sang Y., Liu M.* // *Symmetry.* 2019. V. 11. P. 950–968.
11. *Shen Z., Wang T., Liu M.* // *Angewandte Chemie International Edition.* 2014. V. 53. P. 13424–13428.
12. *Zhang Y., Chen P., Liu M.* // *Chemical European J.* 2008. V. 14. P. 1793–1803.
13. *Davankov V.* // *Isr. J. Chem.* 2016. V. 56. № 11–12. P. 1036–1041.
14. *Даванков В.А.* // *Сорбц. хромат. проц.* 2022. Т. 22. № 4. С. 552–555.
15. *Percec V., Leowanawat P.* // *Isr. J. Chem.* 2011. V. 51. № 1107–1117. P. 1107.
16. *Frank F.C.* // *Biochimica et Biophysica Acta.* 1953. V. 11. P. 459–463.
17. *Soai K., Shibata T., Morioka H., Choji K.* // *Nature.* 1995. V. 378. P. 767–768.
18. *Soai K.* // *Proc. Jpn. Acad., Ser. B.* 2019. V. 95. № 3. P. 89–110.
19. *Kondepudi D.K., Kaufman R.J., Singh N.* // *Science.* 1990. V. 250. P. 975–976.
20. *Kondepudi D.K., Digits J., Bullock K.* // *Chirality.* 1995. V. 7. P. 62–68.
21. *Viedma C.* // *Physical Review Letters.* 2005. V. 94. P. 065504.
22. *Sogutoglu L.-C., Steendam R.R.E., Meekes H. et al.* // *Chemical Society Reviews.* 2015. V. 44. P. 6723–6732.
23. *Viedma C., Cintas P.* // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 12786–12788.
24. *Zinovyev I., Ermolaeva E., Sharafutdinova Y. et al.* // *Symmetry.* 2023. V. 15. P. 498–512.
25. *Gus'kov V.Y., Gallyamova G.A., Sairanova N.I. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. P. 26785–26794.
26. *Gus'kov V.Y., Shayakhmetova R.K., Allayarova D.A. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. P. 11968–11979.
27. *Gus'kov V.Yu., Allayarova D.A., Garipova G.Z., Pavlova I.N.* // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 17769–17779.
28. *McLaughlin D.T., Nguyen T.P.T., Mengnjo L. et al.* // *Crystal Growth and Design.* 2014. V. 14. P. 1067–1076.
29. *Kawasaki T., Suzuki K., Hatase K. et al.* // *Chemical Communications.* 2006. DOI: . № 17. P. 1869–1871. <https://doi.org/10.1039/b602442d>
30. Газо-адсорбционная хроматография / Киселев А.В., Яшин Я.И. М.: Химия, 1967. 256 с.
31. *Gus'kov V.Y., Gainullina Y.Y., Musina R.I. et al.* // *Separation Science and Technology.* 2021. V. 56, pp. 527–540.