



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.543

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11143

### Особенности супрамолекулярного хирального распознавания при адсорбции на поверхности кристаллов орто-толуиловой кислоты

Идрис Ниматджонович Муслимов<sup>1</sup>, Владимир Юрьевич Гуськов<sup>1</sup>✉

<sup>1</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия, guscov@mail.ru✉

**Аннотация.** В классическом хиральном распознавании предполагается наличие хирального селектора – молекулы с асимметрическим атомом углерода. Однако потенциал для расширения возможностей данного вида распознавания на сегодняшний день практически исчерпан. Поэтому возникает необходимость в поиске новых хиральных селекторов, функционирующих на иных принципах. Поэтому интересно изучить системы, основанные на супрамолекулярной хиральности. Особую важность данному виду хиральности придаёт то, что супрамолекулярная хиральность лежит в основе формирования жизни на Земле. Одним из проявлений супрамолекулярной хиральности являются энантиоморфные кристаллы.

Для таких кристаллов ранее был изучен механизм супрамолекулярного хирального распознавания в случае адсорбции на них оптически активных веществ. Однако для изучения деталей данного механизма необходимо исследовать большое количество отличающихся по свойствам хиральных кристаллов. В данной работе изучены изотермы адсорбции энантиомеров на поверхности энантиоморфных кристаллов о-толуиловой кислоты.

Для получения гомохиральных кристаллов применялся метод созревания Виедмы. Полученные таким образом кристаллы были нанесены на поверхность силикагеля АСКГ. Адсорбция на чистых кристаллах изучалась в условиях обращённой газовой хроматографии с использованием лимоненов в качестве адсорбатов. Для изучения адсорбции ментолов из растворов в н-гептане применялся силикагель, модифицированный кристаллами о-толуиловой кислоты.

Из анализа изотерм адсорбции энантиомеров лимонена заметно, что изотермы различаются при температурах 50 и 60°C. Коэффициент энантиоселективности  $\alpha$ , рассчитываемый как отношение большей адсорбции к меньшей, составляет 1.21-1.23. При 70°C различие в адсорбции энантиомеров визуального практически исчезало. Выше 70°C энантиоселективность не наблюдалась. Однако применение t-критерия для оценки значимости отличий изотерм адсорбции показало статистически значимое различие значений равновесной адсорбции начиная с парциального давления 4.17 кПа и выше. Изотермы адсорбции были отнесены к III типу по классификации БЭТ и аппроксимировались уравнением Фрейндлиха. В случае адсорбции ментолов из растворов, различается даже форма изотермы. Так, изотерма адсорбции D-ментола может быть отнесена к I типу по классификации БЭТ, и при большинстве изучаемых концентраций энантиомера близка к линейной. В то же время, форма изотермы адсорбции L-ментола близка ко II типу. Таким образом, на модифицированном о-толуиловой кислотой силикагеле различается механизм адсорбции. Коэффициент энантиоселективности равнялся 1.45. Таким образом, достигнутые коэффициенты энантиоселективности на о-толуиловой кислоте оказались одними из лучших среди ранее изученных энантиоморфных кристаллов.

**Ключевые слова:** о-толуиловая кислота, созревание Виедмы, изотермы адсорбции, хиральное распознавание, супрамолекулярная хиральность

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10079)

**Для цитирования:** Муслимов И.Н., Гуськов В.Ю. Особенности супрамолекулярного хирального распознавания при адсорбции на поверхности кристаллов орто-толуиловой кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 2. С. 189-198. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11143>



Original article

## Peculiarities of supramolecular chiral recognition upon adsorption on the surface of ortho-toluic acid crystals

Idris N. Muslimov<sup>1</sup>, Vladimir Yu. Guskov<sup>1</sup>✉

<sup>1</sup>Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russian Federation, guscov@mail.ru✉

**Abstract.** Classical chiral recognition assumes the presence of a chiral selector, a molecule with an asymmetric carbon atom. However, the potential for expanding the capabilities of this type of recognition is almost exhausted today. Therefore, there is a need to search for new chiral selectors that operate on different principles. Therefore, it is interesting to study systems based on supramolecular chirality. This type of chirality is of particular importance due to the fact that supramolecular chirality underlies the formation of life on Earth. One manifestation of supramolecular chirality is enantiomorphic crystals.

For such crystals, the mechanism of supramolecular chiral recognition was previously studied in the case of adsorption of optically active substances on them. However, a detailed study of this mechanism required investigation of a large number of chiral crystals with different properties. In this study, we investigated the adsorption isotherms of enantiomers on the surface of enantiomorphic crystals of o-toluic acid.

The Viedma ripening method was used to obtain homochiral crystals. The crystals obtained in this way were deposited on the surface of ASKG silica gel. Adsorption on pure crystals was studied under reversed gas chromatography conditions using limonenes as adsorbates. Silica gel modified with o-toluic acid crystals was used to study the adsorption of menthols from solutions in n-heptane.

The analysis of the adsorption isotherms of limonene enantiomers showed that the isotherms differ at temperatures of 50 and 60°C. The enantioselectivity coefficient  $\alpha$ , calculated as the ratio of higher adsorption to lower adsorption, is 1.21-1.23). At 70°C, the difference in the adsorption of enantiomers visually practically disappeared. Above 70°C enantioselectivity was not observed. However, the use of the t-criterion for assessment of the differences in adsorption isotherms showed a statistically significant difference in the equilibrium adsorption starting from a partial pressure of 4.17 kPa and higher. The adsorption isotherms were assigned to type III according to the BET classification and were approximated by the Freundlich equation.

In the case of adsorption of menthols from solutions, even the shape of the isotherm was different. Thus, the adsorption isotherm of D-menthol can be classified as type I according to the BET classification, and is close to linear for the majority of the studied enantiomer concentrations. At the same time, the shape of the L-menthol adsorption isotherm is close to type II. Thus, the mechanism of adsorption on silica gel modified with o-toluic acid is different. The enantioselectivity coefficient was 1.45. Thus, the achieved enantioselectivity coefficients for o-toluic acid turned out to be among the best coefficients for previously studied enantiomorphic crystals.

**Keywords:** o-toluic acid, Viedma ripening, adsorption isotherms, chiral recognition, supramolecular chirality.

**Acknowledgments:** the financial support of the Russian Science Foundation is gratefully acknowledged (project No. 19-73-10079).

**For citation:** Muslimov I.N., Guskov V.Yu. Peculiarities of supramolecular chiral recognition upon adsorption on the surface of ortho-toluic acid crystals. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(2): 189-198. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11143>

### Введение

Хиральное распознавание является ключевым процессом в органическом синтезе, конструировании биополимеров и создании совместимых имплантов, для решения задач фармакологии, медицины, фотоники и ряда других отраслей [1, 2]. Классическое хиральное распознавание предполагает наличие хирального селектора – молекулы с асимметрическим атомом углерода [3]. При взаимодействии

энантиомеров с таким селектором образующиеся комплексные соединения представляют собой уже диастереомерную пару, различающуюся по физико-химическим характеристикам. Подобный подход позволил Даванкову [4, 5] и Гил-Аву [6] более 50 лет назад выполнить первые хроматографические разделения энантиомеров.

Однако на сегодняшний день практически исчерпан потенциал для расшире-



ния возможностей распознавания и разделения энантиомеров через классический молекулярный хиральное механизм. Так, в газовой хроматографии уже несколько десятилетий основными энантиоселективным неподвижными фазами являются циклодекстрины [7, 8]. Несмотря на ряд попыток создать более совершенные хиральные неподвижные фазы, ни один из предложенных вариантов не сумел превзойти циклодекстрины [9]. Поэтому возникает необходимость в поиске новых хиральных селекторов, функционирующих на иных принципах.

В этой связи, привлекательными представляются системы, основанные на супрамолекулярной хиральности. Объекты с данным видом хиральности могут быть получены в результате определённого взаимного пространственного расположения молекул [10]. Элемент хиральности в таком случае имеет более высокий уровень иерархии, чем молекула – он состоит из нескольких единиц, а в некоторых случаях из нескольких десятков и сотен молекул или атомов. Супрамолекулярная хиральность лежит в основе формирования жизни на Земле. Так, все полипептиды, ДНК и РНК представляют собой хиральные супрамолекулярные структуры, поскольку формируют правовращающие  $\alpha$ -спирали, стабилизированные слабым вандерваальсовыми взаимодействиями и водородными связями [11, 12]. Одним из проявлений супрамолекулярной хиральности являются энантиоморфные кристаллы. Такие объекты обычно могут быть получены при кристаллизации оптически чистых веществ [13]. Однако встречаются случаи, когда не имеющие асимметрического атома углерода соединения кристаллизуются в виде конгломератов с хиральной пространственной группой симметрии [14, 15]. Подобные кристаллы в большей степени подходят для изучения эффекта супрамолекулярного хирального распознавания, так как отсутствует влияние классического молекулярного распознавания.

Ранее нами были изучены особенности хирального распознавания супрамолекулярно хиральной поверхностью ряда энантиоморфных кристаллов [16-18] и некоторых двумерных супрамолекулярных структур ахиральных молекул [19-21]. Установленный механизм распознавания молекул энантиомеров на такой поверхности предполагает формирование монослоя адсорбированного вещества. Хиральное распознавание происходит за счёт влияния поверхности на объект такого же уровня иерархии – адсорбционного слоя. В результате этого энергия латеральных взаимодействий адсорбированных энантиомеров различается. Однако пока не удалось достоверно установить, как именно поверхность с супрамолекулярной хиральностью влияет на формирование адсорбционного слоя энантиомеров. Для установления всех деталей механизма супрамолекулярного хирального распознавания при адсорбции необходимы сведения об особенностях адсорбции на существенном наборе различных по природе энантиоморфных кристаллах. В данной работе изучены изотермы адсорбции энантиомеров на поверхности энантиоморфных кристаллов о-толуиловой кислоты.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны кристаллы орто-толуиловой кислоты (99%, Sigma Aldrich, China, CAS № 118-90-1). Для изучения адсорбции из растворов кристаллы о-толуиловой кислоты наносились на поверхность силикагеля АСКГ (Россия, CAS № 112926-00-8).

Для получения гомохиральных кристаллов применялся метод созревания Виедмы. Для этого в 160 см<sup>3</sup> ацетонитрила растворяли 17 г о-толуиловой кислоты. При этом, после растворения 3.4 г толуиловой кислоты оставались в виде осадка. Добавляли 9 г стеклянных шариков для создания эффекта «мельницы». Полученную суспензию подвергали размешиванию со скоростью 1000 об/мин в

течение 2 ч, и далее оставляли для созревания на двое суток.

Метод обращенной газовой хроматографии является достаточно чувствительным, чтобы достоверно определить адсорбцию паров на непористых кристаллах с низкой адсорбционной активностью. Однако для изучения адсорбции из растворов требуется большая удельная поверхность. Поэтому для исследования адсорбции ментолов из растворов в *n*-гептане полученные в условиях созревания Виедмы кристаллы *o*-толуиловой кислоты перекристаллизовывали на поверхности силикагеля. Для этого к 50 г силикагеля АСКГ добавляли 220 см<sup>3</sup> ацетонитрила и 10 г кристаллов. Суспензия перемешивалась в течение 2 часов, далее осадок фильтровался и сушился.

Полученным образцом забивали стальную колонку длиной 50 см. Исследование проводилось на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» с пламенно-ионизационным детектором. Скорость газа-носителя азота составляла 3 см<sup>3</sup>/мин. Температура испарителя и детектора составляла 200°C. В качестве адсорбируемых веществ применяли (R)-(+)-лимонен (97%, Sigma-Aldrich, США, CAS № 5969-27-5) и (S)-(-)-лимонен (96%, Sigma-Aldrich, США, CAS № 5989-54-8).

Объем анализируемого вещества варьировался от 0.5 до 1 мкл. Введение в колонку проб большего объема сопровождалось сильным размыванием пика, в связи с чем адекватная интерпретация хроматограмм становилась невозможной. О достижении квазиравновесного состояния судили по наложению более размытой ветви пиков разной высоты друг на друга.

Расчет величины равновесной адсорбции (*a*, мкмоль/г) и давления адсорбата в газовой фазе (*p*, Па) проводился по следующим уравнениям [22]:

$$a = \frac{m_a S_{adc}}{m S_{пика}} \quad (1)$$

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

где *m<sub>a</sub>* – количество вводимого адсорбата, мкмоль; *m* – масса сорбента в колонке, г; *S<sub>adc</sub>* – площадь адсорбции компонента, мм<sup>2</sup>; *S<sub>пика</sub>* – площадь пика адсорбата, мм<sup>2</sup>; *h* – высота пика, мм; *ω* – скорость газаносителя, мл/с. Расчет площади адсорбции выполнялся в зависимости от формы пика согласно [22]. Построенные изотермы адсорбции анализировались на предмет соответствия какому-либо типу по классификации БЭТ, и далее аппроксимировались соответствующим уравнением.

Адсорбция энантиомеров ментола из растворов изучалась по следующему алгоритму. Модифицированный *o*-толуиловой кислотой образец силикагеля массой 0.5 г. был добавлен в раствор D- или L-ментола в *n*-гептане. Объем раствора составлял 30 см<sup>3</sup>. Концентрация ментолов варьировалась от 20 до 130 мкг/см<sup>3</sup>. Далее суспензия помещалась на шейкер и перемешивалась в течение 1 часа. Концентрация ментолов до и после адсорбции контролировалась газохроматографически в условиях, аналогичных [16, 18].

### Обсуждение результатов

На рис. 1-3 приведены изотермы адсорбции лимоненов на кристаллах *o*-толуиловой кислоты, полученных в условиях созревания Виедмы. Как видно из полученных данных, изотермы адсорбции энантиомеров различаются при температурах 50 и 60°C. Так, при 50°C наибольшее различие наблюдалось при самом большом значении парциального давления паров в диапазоне изучаемых давлений – при 1.65 кПа. В этом случае адсорбция S(-)-лимонена составляет 4.9 мкмоль/г, в то время как адсорбция R(+)-лимонена – 4.0 мкмоль/г. Коэффициент энантиоселективности *α*, рассчитываемый как отношение большей адсорбции к меньшей, составляет 1.23. Это является

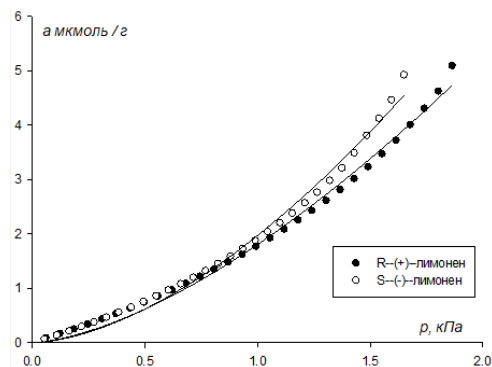


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров лимоненов при 50°C на кристаллах о-толуиловой кислоты, полученных в условиях созревания Виедмы

Fig. 1. Adsorption isotherms of limonene vapours at 50°C on o-toluic acid crystals obtained under Viedma ripening conditions

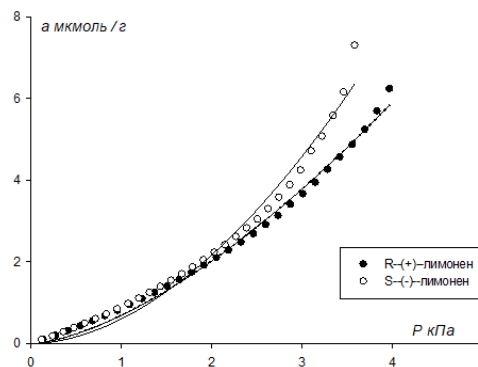


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров лимоненов при 60°C на кристаллах о-толуиловой кислоты, полученных в условиях созревания Виедмы

Fig. 2. Adsorption isotherms of limonene vapours at 60°C on o-toluic acid crystals obtained under Viedma ripening conditions

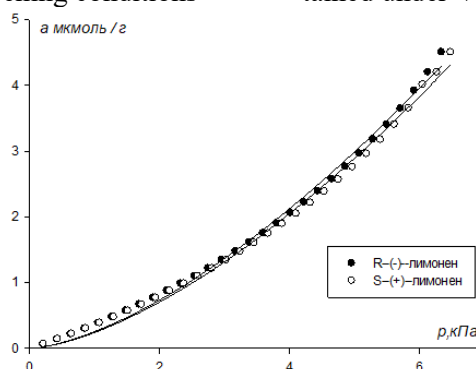


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров лимоненов при 70°C на кристаллах о-толуиловой кислоты, полученных в условиях созревания Виедмы

Fig. 3. Adsorption isotherms of limonene vapours at 70°C on o-toluic acid crystals obtained under Viedma ripening conditions

одним из лучших результатов для непо-  
 ристых энантиоморфных кристаллов.  
 При 60°C наиболее существенное разли-  
 чие значений адсорбции также наблюда-  
 лось при максимально возможном парци-  
 альном давлении: при 3.5 кПа значения  
 равновесной адсорбции S-(-)-лимонена и  
 R-(+)-лимонена составляли 6.1  
 и 4.9 мкмоль/г соответственно ( $\alpha=1.21$ ).  
 При 70°C различие в адсорбции энантио-  
 меров практически исчезало. Также было  
 затруднительно выделить значения рав-  
 носной адсорбции энантиомеров с  
 близкими парциальными давлениями.  
 Оценочный коэффициент селективности  
 составлял 1.1. Выше 70°C энантиоселек-  
 тивность не наблюдалась. Таким обра-

зом, анализ полученных изотерм адсорб-  
 ции показал способность поверхности о-  
 толуиловой кислоты к хиральному распо-  
 знаванию в диапазоне температур 50-70°C.

Для проверки значимости отличий  
 значений адсорбции энантиомеров на  
 хроматограммах применялся t-критерий.  
 Данный классический статистический  
 метод оказался применимым при анализе  
 величин адсорбции при одинаковых пар-  
 циальных давлениях (концентрациях).  
 При этом в качестве нуль-гипотезы вы-  
 двигается гипотеза о том, что значения  
 адсорбции энантиомеров равны. Если  
 экспериментально рассчитанная довери-  
 тельная вероятность  $P$  больше критиче-  
 ской степени значимости  $\alpha$  (или, в старых

Таблица 1. Значения доверительной вероятности Р t-критерия для пар значений адсорбции при близких парциальных давлениях (критическая степень значимости  $\alpha=0.05$ )

Table 1. Confidence level P of the t-criterion for pairs of adsorption values at close partial pressures (critical degree of significance  $\alpha=0.05$ )

50°C		60°C		70°C	
p, кПа	P	p, кПа	P	p, кПа	P
0.12	0.0107	0.46	0.0020	0.42	0.6162
0.19	0.0100	1.07	0.0047	0.63	0.7381
0.25	0.0214	1.38	0.0012	0.83	0.8021
0.37	0.1491	1.53	0.3700	1.04	0.8642
0.50	0.6332	1.68	0.0046	1.25	0.9299
0.62	0.7700	1.99	0.0015	2.50	0.8769
0.68	0.5835	2.29	0.0007	4.17	0.0050
0.74	0.4692	2.44	0.0010	4.38	0.0051
0.99	0.0700	2.60	0.0016	4.59	0.0057
1.05	0.0600	2.75	0.0006	5.42	0.0066
1.11	0.0618	2.90	0.0008	5.64	0.0072
1.55	0.0044	3.36	0.0005	5.84	0.0088

Таблица 2. Результаты аппроксимации изотерм адсорбции уравнением Фрейндлиха: значения констант Фрейндлиха  $K_F$ , коэффициента n, а также коэффициенты линейной корреляции

Table 2. The results of approximation of adsorption isotherms by the Freundlich equation: values of the Freundlich constants  $K_F$ , coefficient n, linear correlation coefficients

T	R-(+)-Лимонен			S-(-)-Лимонен		
	$K_F$	n	r	$K_F$	n	r
50	1.81	1.55	0.993459	1.97	1.67	0.990989
60	0.60	1.84	0.979454	0.69	1.55	0.994033
70	0.24	1.53	0.99506	0.25	1.53	0.995548

подходах, экспериментальное значение t-критерия меньше теоретического), то нуль-гипотеза подтверждается, и различий не наблюдаются. Если же  $P < \alpha$ , то верна альтернатива, и различие в значениях адсорбции значимо.

Данные по выполнению t-критерия для значений адсорбции паров лимоненов приведены в табл. 1. Как видно из полученных данных, статистически значимое различие наблюдается для значений адсорбции при 70°C начиная с парциального давления 4.17 кПа и выше. Таким образом, несмотря на кажущуюся близость изотерм адсорбции лимоненов при 70°C, они статистически значимо различаются.

Из рисунков видно, что изотермы могут быть отнесены к III типу по классификации БЭТ. По этой причине экспериментальные данные аппроксимировались

уравнением Фрейндлиха. Результаты аппроксимации приведены в табл. 2. Как видно из полученных данных, константы Фрейндлиха различаются при температурах 50 и 60°C, в то время как при 70°C отличий в параметрах аппроксимации не наблюдается. Таким образом, результаты обработки изотерм уравнением Фрейндлиха подтверждают сделанные выше выводы.

На рис. 4 приведены изотермы адсорбции энантиомеров ментолов на силикагеле, модифицированном кристаллами ортолуиловой кислоты. Как видно из рисунка, форма изотерм различается. Так, изотерма адсорбции D-ментола может быть отнесена к I типу по классификации БЭТ, и при большинстве изучаемых концентраций энантиомера близка к линейной. В то же время, форма изотермы адсорбции L-ментола близка ко II типу.

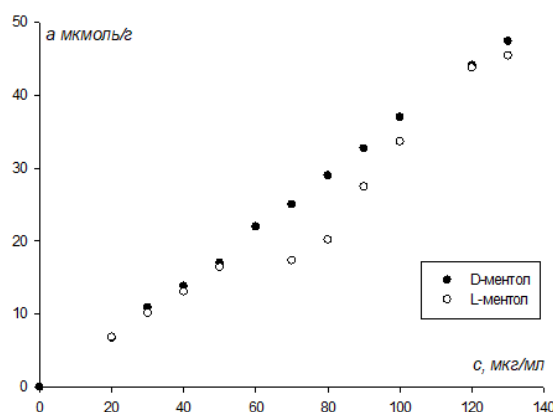


Рис. 4. Изотермы адсорбции энантиомеров ментола из раствора в н-гептане на силикагеле, модифицированном кристаллами о-толуиловой кислоты

Fig. 4. Adsorption isotherms of menthol enantiomers from a solution in n-heptane on silica gel modified with o-toluic acid crystals

Таким образом, на модифицированном о-толуиловой кислотой силикагеле различается механизм адсорбции. В случае L-ментола прослеживается образование монослоя при адсорбции равной 17 мкмоль/г. В случае D-ментола образования монослоя в диапазоне изучаемых концентраций обнаружено не было. Вероятно, такое различие обусловлено затруднением формирования слоя D-ментола на супрамолекулярно хиральной поверхности. В этом случае до завершения формирования монослоя начинает образовываться второй слой, в котором молекулы D-ментола взаимодействуют не с самой поверхностью, а с первым слоем энантиомера. Возникающее при этом заметное различие в энергии адсорбции с образующим монослой L-ментолом приводит к большему, чем в случае адсорбции из газовой фазы, хиральному распознаванию. Так, наибольшая энантиоселективность наблюдалась при концентрации ментолов 70 мкг/см<sup>3</sup>. Коэффициент энантиоселективности равнялся 1.45, что выше, чем при хиральном распознавании паров лимоненов.

Ещё одной отличительной особенностью адсорбции ментолов из растворов является область хирального распознавания на изотерме. Как видно из рисунков, в случае паров лимоненов максимальная

энантиоселективность была обнаружена при максимальном парциальном давлении паров. В то же время, для ментолов выше концентрации 100 мкг/см<sup>3</sup> различия в адсорбции энантиомеров не наблюдалось. Данное явление прослеживалось и для других энантиоморфных кристаллов [16-18], и обусловлено формированием второго слоя L-ментола. Энергия адсорбции второго слоя всегда равна энергии конденсации, идентичной для энантиомеров, что делает хиральное распознавание невозможным.

### Заключение

В работе установлено, что кристаллы о-толуиловой кислоты, полученные в условиях созревания Виедмы, способны к проявлению хирального распознавания относительно паров энантиомеров лимонена, и растворённых в н-гептане энантиомеров ментола. Установлено, что распознавание оптических изомеров лимонена кристаллами о-толуиловой кислоты наблюдается только в диапазоне температур 50-70°C. Достигнутые коэффициенты энантиоселективности на о-толуиловой кислоте оказались одними из лучших среди ранее изученных энантиоморфных кристаллов.



### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые

### Список литературы

1. Bruin A.G.d., Barbour M.E., Briscoe W.H. Macromolecular and supramolecular chirality: a twist in the polymer tales // *Polymer International*. 2014. Vol. 63. P. 165-171.

2. Purcell-Milton F., McKenna R., Brennan L.J., Cullen C.P., Guillemeney L., Tepliakov N.V., Baimuratov A.S., Rukhlenko I.D., Perova T.S., Duesberg G.S., Baranov A.V., Fedorov A.V., Gun'ko Y. Induction of chirality in two-dimensional nanomaterials: chiral 2D MoS<sub>2</sub> nanostructures // *ACS Nano*. 2018. Vol. 12. P. 954-964.

3. Davankov V.A. The nature of chiral recognition: is it a three-point interaction? // *Chirality*. 1997. Vol. 9. P. 99-102.

4. Rogozhin S.V., Davankov V.A. Ligand chromatography on asymmetric complex-forming sorbents as a new method for resolution of racemates // *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*. 1971. no 10. P. 490a.

5. Davankov V.A., Rogozhin S.V. Ligand chromatography as a novel method for the investigation of mixed complexes: stereoselective effects in -amino acid copper (II) complexes // *Journal of Chromatography A*. 1971. Vol. 60, no 2. P. 280-283.

6. Gil-Av E., Feibush B., Charles-Sigler R. Separation of enantiomers by gas liquid chromatography with an optically active stationary phase // *Tetrahedron Letters*. 1966. Vol. 7, no 10. P. 1009-1015.

7. Shen G., Cui J., Yang X., Ling Y. Capillary GC using pyridyl  $\beta$ -cyclodextrin stationary phase // *Journal of Separation Science*. 2009. Vol. 32, no 1. P. 79-87.

8. Modified Cyclodextrins for Chiral Separation / W. Tang, S.-C. Ng, D. Sun. Berlin. Springer. 2013. 218 p.

9. Гуськов В.Ю., Майстренко В.Н. Новые хиральные неподвижные фазы: получение, свойства, применение в газовой хроматографии // *Журнал аналитической химии*. 2018. Т.73, № 10. С. 727-738.

могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

10. Liu M., Zhang L., Wang T. Supramolecular chirality in self-assembled systems // *Chemical Reviews*. 2015. Vol. 115, no 15. P. 7304-7397.

11. Blackmond D.G. The Origin of Biological Homochirality // *Cold Spring Harb Perspect Biol*. 2019. Vol. 11. P. a032540.

12. Yang Y., Zhang Y., Wei Z. Supramolecular helices: chirality transfer from conjugated molecules to structures // *Advanced Materials*. 2013. Vol. 25. P. 6039-6049.

13. Walsh M.P., Barclay J.A., Begg C.S., Xuan J., Johnson N.T., Cole J.C., Kitching M.O. Identifying a hidden conglomerate chiral pool in the CSD // *Journal of American Chemical Society*. 2022. Vol. 2. P. 2235-2250.

14. Matsumoto A., Kaimori Y., Kawasaki T., Soai K. Asymmetric autocatalysis initiated by crystal chirality of achiral compounds // *Advances in Asymmetric Autocatalysis and Related Topics* / Pályi G., Zucchi C. Elsevier. 2017. P. 337-355.

15. Matsuura T., Koshima H. Introduction to chiral crystallization of achiral organic compounds. Spontaneous generation of chirality // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2005. Vol. 6. P. 7-24.

16. Gus'kov V.Y., Gallyamova G.A., Sairanova N.A., Sharafutdinova Y.F., Khalilov L.M., Mukhametzyanov T.A., Zinoviev I.M., Gainullina Y.Y. Possibility of chiral recognition by adsorption on enantiomorphous crystals: the impact of crystal surface polarity // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2022. Vol. 24. P. 26785-26794.

17. Yu.Gus'kov V., Shayakhmetova R.K., Allayarova D.A., Sharafutdinova Y.F., Gilfanova E.L., N.Pavlova I., Garipova G.Z. Mechanism of chiral recognition by enantiomorphous cytosine crystals during enantiomer adsorption // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021. Vol. 23. P. 11968-11979.

18. Gus'kov V.Y., Allayarova D.A., Garipova G.Z., Pavlova I.N. Supramolecular





chiral surface of nickel sulfate hexahydrate crystals and its ability to chiral recognition by enantiomers adsorption data // *New Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 44. P. 17769-17779.

19. Gus'kov V.Y., Gainullina Y.Y., Musina R.I., Zaripova A.I., Pavlova I.N. The emergence of chirality in cyanuric acid conglomerates by Viedma ripening: surface characterisation and chirality assessment // *Separation Science and Technology*. 2021. Vol. 56, no 3. P. 527-540.

20. Gus'kov V.Y., Gainullina Y.Y., Suhareva D.A., Sidel'nikov A.V., Kudasheva F.K. Chiral surfaces formed by uracil, 5-hydroxy-6-methyluracil and melamine supramolecular structures // *International Journal of Applied Chemistry*. 2016. Vol. 12, no 3. P. 359-373.

21. Нафикова А.Р., Аллаярова Д.А., Гуськов В.Ю. Разделение энантиомеров 2-бромбутана, 2-хлорбутана, 2-хлорпентана и бутанола-2 на неподвижной фазе на основе супрамолекулярной структуры урацила // *Журнал аналитической химии*. 2019. Т.74, № 6. С. 415-420.

22. Газо-адсорбционная хроматография / Киселёв А.В., Яшин Я.И. М. Химия. 1967. 256 с.

### References

1. Bruin A.G.d., Barbour M.E., Briscoe W.H. Macromolecular and supramolecular chirality: a twist in the polymer tales. *Polymer International* 2014; 63: 165-171.

2. Purcell-Milton F., McKenna R., Brennan L.J., Cullen C.P., Guillemeney L., Teplakov N.V., Baimuratov A.S., Rukhlenko I.D., Perova T.S., Duesberg G.S., Baranov A.V., Fedorov A.V., Gun'ko Y. Induction of chirality in two-dimensional nanomaterials: chiral 2D MoS<sub>2</sub> nanostructures. *ACS Nano*. 2018; 12: 954-964. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06691>

3. Davankov V.A. The nature of chiral recognition: is it a three-point interaction? *Chirality*. 1997; 9: 99-102.

4. Rogozhin S.V., Davankov V.A. Ligand chromatography on asymmetric complex-forming sorbents as a new method for resolution of racemates. *Journal of the*

*Chemical Society D: Chemical Communications*. 1971; 10: 490a

5. Davankov V.A., Rogozhin S.V. Ligand chromatography as a novel method for the investigation of mixed complexes: stereoselective effects in  $\alpha$ -amino acid copper (II) complexes. *Journal of Chromatography A*. 1971; 60(2): 280-283.

6. Gil-Av E., Feibush B., Charles-Sigler R. Separation of enantiomers by gas liquid chromatography with an optically active stationary phase. *Tetrahedron Letters*. 1966; 7(10): 1009-1015.

7. Shen G., Cui J., Yang X., Ling Y. Capillary GC using pyridyl  $\beta$ -cyclodextrin stationary phase. *Journal of Separation Science*. 2009; 32(1): 79-87. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800477>.

8. Modified Cyclodextrins for Chiral Separation. / W. Tang, S.-C. Ng, D. Sun. Berlin. Springer. 2013. 218 p.

9. Gus'kov V.YU., Majstrenko V.N. Novye hiral'nye nepodvizhnye fazy: poluchenie, svoystva, primeneniye v gazovoy hromatografii. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2018; 73(10): 727-738.

<https://doi.org/10.1134/S004445021810002X> (In Russ.)

10. Liu M., Zhang L., Wang T. Supramolecular chirality in self-assembled systems. *Chemical Reviews* 2015; 115(15): 7304-7397.

<https://doi.org/10.1021/cr500671p>

11. Blackmond D.G. The Origin of Biological Homochirality. *Cold Spring Harb Perspect Biol*. 2019; 11: a032540. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a032540>

12. Yang Y., Zhang Y., Wei Z. Supramolecular helices: chirality transfer from conjugated molecules to structures. *Advanced Materials* 2013; 25: 6039-6049.

13. Walsh M.P., Barclay J.A., Begg C.S., Xuan J., Johnson N.T., Cole J.C., Kitching M.O. Identifying a hidden conglomerate chiral pool in the CSD. *Journal of American Chemical Society*. 2022; 2: 2235-2250. <https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00394>

14. Matsumoto A., Kaimori Y., Kawasaki T., Soai K. Asymmetric autocatalysis initiated by crystal chirality of achiral compounds // *Advances in Asymmetric Autocatalysis and*



Related Topics / Pályi G., Zucchi C. Elsevier. 2017: 337-355.

15. Matsuura T., Koshima H. Introduction to chiral crystallization of achiral organic compounds. Spontaneous generation of chirality. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2005; 6: 7-24. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.02.002>

16. Gus'kov V.Y., Gallyamova G.A., Sairanova N.A., Sharafutdinova Y.F., Khalilov L.M., Mukhametzyanov T.A., Zinoviev I.M., Gainullina Y.Y. Possibility of chiral recognition by adsorption on enantiomorphous crystals: the impact of crystal surface polarity. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2022; 24: 26785-26794. <https://doi.org/10.1039/d2cp01212j>

17. Yu.Gus'kov V., Shayakhmetova R.K., Allayarova D.A., Sharafutdinova Y.F., Gilfanova E.L., N.Pavlova I., Garipova G.Z. Mechanism of chiral recognition by enantiomorphous cytosine crystals during enantiomer adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021; 23: 11968-11979.

18. Gus'kov V.Y., Allayarova D.A., Garipova G.Z., Pavlova I.N. Supramolecular chiral surface of nickel sulfate hexahydrate crystals and its ability to chiral recognition by

enantiomers adsorption data. *New Journal of Chemistry*. 2020; 44: 17769-17779. <https://doi.org/10.1039/d0nj03912h>

19. Gus'kov V.Y., Gainullina Y.Y., Musina R.I., Zaripova A.I., Pavlova I.N. The emergence of chirality in cyanuric acid conglomerates by Viedma ripening: surface characterisation and chirality assessment. *Separation Science and Technology*. 2021; 56(3): 527-540. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1723030>

20. Gus'kov V.Y., Gainullina Y.Y., Suhareva D.A., Sidel'nikov A.V., Kudasheva F.K. Chiral surfaces formed by uracil, 5-hydroxy-6-methyluracil and melamine supramolecular structures. *International Journal of Applied Chemistry*. 2016; 12(3): 359-373.

21. Nafikova A.R., Allayarova D.A., Gus'kov V.Yu. Separation of 2-bromobutane, 2-chlorobutane, 2-chloropentane, and 2-butanol enantiomers using a stationary phase based on a supramolecular uracil structure. *Journal of Analytical Chemistry*. 2019; 74(6): 565-569. <https://doi.org/10.1134/S0044450219060094>

22. Gas-Adsorption Chromatography / A.V. Kiselev, Ya.I. Yashin. Springer. 1967. 268 p.

### Информация об авторах / Information about the authors

**И.Н. Муслимов** – магистрант 2 года обучения химического факультета Уфимского университета науки и технологий; Уфа, Россия

**В.Ю. Гуськов** – д.х.н., зав. кафедрой кафедры аналитической химии химического факультета Уфимского университета науки и технологий, Уфа, Россия

**I.N. Muslimov** – magistracy student of 2 year, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russian Federation, E-mail: [muslimovidris1999@gmail.com](mailto:muslimovidris1999@gmail.com)

**Gus'kov Vladimir Yu.** – Prof., head of the department of Chemistry, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russian Federation, E-mail: [gus-cov@mail.ru](mailto:gus-cov@mail.ru)

Статья поступила в редакцию 03.03.2023; одобрена после рецензирования 28.03.2023; принята к публикации 30.03.2023.

The article was submitted 03.02.2023; approved after reviewing 28.03.2023; accepted for publication 30.03.2023.