

## Влияние природы подложки на адсорбционные свойства монослоя гептакис(2,6-ди-*O*-метил)- $\beta$ -циклодекстрина

© Соболев<sup>+</sup> Андрей Викторович, Онучак\* Людмила Артемовна,  
Копытин\* Кирилл Александрович

Кафедра физической химии и хроматографии. Институт естественных и математических наук.  
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева.  
ул. Московское шоссе, 34. г. Самара, 443086. Россия.  
Тел.: +7 (846) 334-54-47. E-mail: sobolev.av@ssau.ru

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** адсорбция, модифицированные адсорбенты, комплексы «гость-хозяин», циклодекстрин, энантиоселективность.

### Аннотация

В работе методом обращенной газовой хроматографии исследованы адсорбционные свойства двух модифицированных адсорбентов по отношению к двадцати одному летучему органическому соединению различных классов. В качестве модификатора использован хиральный макроциклический агент гептакис(2,6-ди-*O*-метил)- $\beta$ -циклодекстрин, а в роли твердой подложки – кремнеземный и углеродный носители – Силохром С-80 и Carborack Y. Для исходных и модифицированных адсорбентов определены текстурные характеристики, показано уменьшение удельной поверхности, среднего диаметра и общего объема пор, связанное с адсорбцией модификатора на различных дефектах и неоднородностях поверхности. Из зависимостей константы Генри адсорбции от обратной температуры рассчитаны дифференциальные молярные теплоты и величины изменения энтропии при адсорбции для рассмотренных летучих органических соединений. Анализ термодинамических характеристик адсорбции позволил обнаружить комплексообразование по типу «гость – хозяин» для изученных систем в виде внешнесферных и внутрисферных комплексов. Наблюдаемые различия в термодинамических характеристиках адсорбции для двух модифицированных адсорбентов объяснены различной ориентацией молекул гептакис(2,6-ди-*O*-метил)- $\beta$ -циклодекстрина на поверхности твердых носителей. Сделано предположение о том, что молекулы частично метилированного  $\beta$ -циклодекстрина на неспецифической углеродной поверхности Carborack Y располагаются по отношению к газовой фазе широкой стороной тора со вторичными гидроксильными в третьем положении глюкозных остатков. На межфазной границе «модифицированный Силохром С-80 – газовая фаза» из-за наличия силанольных групп и полярности поверхности кремнезема макроциклические молекулы обращены узкими торцами в сторону газовой фазы. Исследованные модифицированные адсорбенты проявили слабую энантиоселективность по отношению к неполярным оптическим изомерам  $\alpha$ -пинена, что связано с особенностями комплексообразования.

### Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Соболев А.В., Онучак Л.А., Копытин К.А. Влияние природы подложки на адсорбционные свойства монослоя гептакис(2,6-ди-*O*-метил)- $\beta$ -циклодекстрина. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.85. №1. С.1-8.  
DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-1

### Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Соболев А.В., Онучак Л.А., Копытин К.А. Влияние природы подложки на адсорбционные свойства монослоя гептакис(2,6-ди-*O*-метил)- $\beta$ -циклодекстрина. *Бутлеровские сообщения А*. 2026. Т.12. №1. Id.1.  
DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-1/ROI-jbc-RA/26-12-1-1

### The output for citing the English online version of the article:

Andrey V. Sobolev, Ludmila A. Onuchak, Kirill A. Kopytin. Effect of solid support nature on adsorption properties of *heptakis*(2,6-di-*O*-methyl)- $\beta$ -cyclodextrin monolayer. *Butlerov Communications A*. 2026. Vol.12. No.1. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-1/ROI-jbc-A/26-12-1-1

## Литература

- [1] Лисичкин Г.В., Сердан А.А., Кудрявцев Г.В., Староверов С.М. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. Под ред. Г. В. Лисичкина. *Москва: Химия*. **1986**. 248с. [G.V. Lisichkin, A.A. Serdan, G.V. Kudryavtsev, S.M. Staroverov. Modified silicas in sorption, catalysis and chromatography. Ed. G.V. Lisichkin. *Moscow: Chemistry*. **1986**. 248p. (Russian)]
- [2] Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н. Химия привитых поверхностных соединений. Под ред. Г.В. Лисичкина. *Москва: Физматлит*. **2003**. 592с. [G.V. Lisichkin, A.Yu. Fadeev, A.A. Serdan, P.N. Nesterenko. Chemistry of grafted surface compounds. Ed. G.V. Lisichkina. *Moscow: Fizmatlit*. **2003**. 592p. (Russian)]
- [3] Хохлова Т.Д., Власенко Е.В., Хрящикова Д.Н., Ланин С.Н., Смирнов В.В. Адсорбционные и газохроматографические свойства силикохромов, модифицированных серебром. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. **2011**. Т.52. №2. С.102-107. [T.D. Khokhlova, Ye.V. Vlasenko, D.N. Khryashchikova, S.N. Lanin, V.V. Smirnov. Adsorption and gas-chromatographic properties of silicas, modified with silver. *Bulletin of Moscow University. Series 2: Chemistry*. **2011**. Vol.52. No.2. P.102-107. (Russian)]
- [4] Парийчук М.Ю., Копытина Н.А., Копытин К.А., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А. Особенности адсорбции паров углеводородов на поверхности углеродного адсорбента, модифицированного монослоем поливинилпирролидона. *Бутлеровские сообщения*. **2014**. Т.40. №12. С.69-73. ROI: jbc-01/14-40-12-68 [M.Yu. Parichuk, N.A. Kopytina, K.A. Kopytin, S.Yu. Kudryashov, L.A. Onuchak. Features of hydrocarbon vapor adsorption on the surface of carbon adsorbent modified with polyvinylpyrrolidone monolayer. *Butlerov Communications*. **2014**. Vol.40. No.12. P.69-73. ROI: jbc-01/14-40-12-68 (Russian)]
- [5] А.И. Макарычева, Е.А. Паукштис, А.М. Цапина, В.В. Каичев, Ю.Г. Слизов. Свойства поверхности газохроматографических сорбентов на основе силикохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинатами переходных металлов. *Журн. физ. химии*. **2020**. Т.94. №4. С.610-616. DOI: 10.31857/S0044453720040123
- [6] Токранов А.А., Требунских К.А., Токранова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Адсорбционные свойства мезопористого силикагеля, допированного тербием, модифицированного никелем и серебром. *Бутлеровские сообщения*. **2024**. Т.80. №10. С.26-31. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-10-26/ROI-jbc-RA/4-9-4-4 [Alexander A. Tokranov, Ksenia A. Trebunskih, Elena O. Tokranova, Roman V. Shafigulin, Angela V. Bulanova. Adsorption properties of mesoporous silica gel doped with terbium, modified with nickel and silver. *Butlerov Communications A*. **2024**. Vol.9. No.4. Id.4. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-10-26/ROI-jbc-A/4-9-4-4
- [7] V. Schurig, H.P. Nowotny. Gas chromatographic separation of enantiomers on cyclodextrin derivatives. *Angewandte Chemie International Edition in English*. **1990**. Vol.29. No.9. P.939-957. DOI: 10.1002/anie.199009393
- [8] О.А. Шпигун, И.А. Ананьева, Н.Ю. Буданова, Е.Н. Шаповалова. Использование циклодекстринов для разделения энантиомеров. *Успехи химии*. **2003**. Т.72. №12. С.1167-1189. [O.A. Shpigun, I.A. Ananyeva, N.Yu. Budanova, E.N. Shapovalova. Use of cyclodextrins to separate enantiomers. *Chemistry successes*. **2003**. Vol.72. No.12. P.1167-1189. (Russian)]
- [9] H. Dodziuk (ed.). Cyclodextrins and their complexes: chemistry, analytical methods, applications. *John Wiley & Sons*. **2006**. 489p.
- [10] T. Urooj, M. Mishra, S. Pandey. Unlocking environmental solutions: a review of cyclodextrins in pollutant removal. *Discover Environment*. **2024**. Vol.2. No.65. DOI: 10.1007/s44274-024-00090-w
- [11] A.R. Hedges. Industrial Applications of Cyclodextrins. *Chem. Rev.* **1998**. 98. 5. P.2035-2044. DOI: 10.1021/cr970014w
- [12] Голованова С.А., Садков А.П., Шестаков А.Ф. Влияние циклодекстрина на распределение по размерам наночастиц Au, стабилизированных рутином. *Бутлеровские сообщения*. **2016**. Т.47. №9. С.134-142. ROI: jbc-01/16-47-9-134
- [13] L. Wang, D. Li, X. Jiang, J. Fu. Polydimethylsiloxane/graphene oxide/ $\beta$ -cyclodextrin sponge as a solid-phase extraction sorbent coupled with GC-MS for rapid adsorption and sensitive determination of lavender essential oil. *J. Sep. Sci.* **2022**. 45. P.1904-1917. DOI: 10.1002/jssc.202101018
- [14] A.M. Musuc. Cyclodextrins: Advances in Chemistry, Toxicology, and Multifaceted Applications. *Molecules*. **2024**. Vol.29. No.22, P.5319. DOI: 10.3390/molecules29225319.
- [15] M.A. Estes, C.M. Romero. Cyclodextrins: Properties and Applications. *Int. J. Mol. Sci.* **2024**. Vol.25. P.4547. DOI: 10.3390/ijms25084547
- [16] Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. *Москва*. **1975**. 384с. [N.N. Augul, A.V. Kiselev, D.P. Poshkus. Adsorption of gases and vapors on homogeneous surfaces. *Moscow*. **1975**. 384p. (Russian)]

- [17] Лопаткин А.А. Энтропия адсорбции. *Росс. хим. журн.* **1996**. Т.40. №2. С.5-18. [A.A. Lopatkin. Adsorption entropy. *Russ. Chem. J.* **1996**. Vol.40. No.2. P.5-18. (Russian)]
- [18] Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А. Новые способы определения объёмной скорости газа-носителя в колонке и времени удерживания несорбирующегося вещества в газовой хроматографии. *Журн. физ. химии.* **2007**. Т.81. №1. С.107-112. [S.Yu. Kudryashov, Yu.I. Arutyunov, L.A. Onuchak. New methods for determining the space velocity of a carrier gas in a column and the retention time of a non-orbiting substance in gas chromatography. *J. Phys. Chem.* **2007**. Vol.81. No.1. P.107-112. (Russian)]
- [19] J.C. Miranda, T.E. Martins, F.J. Veiga, H.G. Ferraz. Cyclodextrins and ternary complexes: technology to improve solubility of poorly soluble drugs. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences.* **2011**. Vol.47. P.665-681. DOI: 10.1590/S1984-82502011000400003
- [20] S. Jacob, A.B. Nair. Cyclodextrin complexes: Perspective from drug delivery and formulation. *Drug Dev Res.* **2018**. Vol.79. P.201-217. DOI: 10.1002/ddr.21452
- [21] Andrey V. Sobolev, Ludmila A. Onuchak, Kirill A. Kopytin. Effect of solid support nature on adsorption properties of *heptakis(2,6-di-O-methyl)-β-cyclodextrin* monolayer. *Butlerov Communications A.* **2026**. Vol.12. No.1. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-1/ROI-jbc-A/26-12-1-1
- [22] Соболев А.В., Онучак Л.А., Копытин К.А. Влияние природы подложки на адсорбционные свойства монослоя гептакис(2,6-ди-О-метил)-β-циклодекстрина. *Бутлеровские сообщения А.* **2026**. Т.12. №1. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-1/ROI-jbc-RA/26-12-1-1

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

***Butlerov Communications A***  
*Advances in Organic Chemistry & Technologies*

*The Reference Object Identifier* – ROI-jbc-A/26-12-1-1

*The Digital Object Identifier* – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-1/ROI-jbc-A/26-12-1-1

**Effect of solid support nature on adsorption properties  
of *heptakis(2,6-di-O-methyl)-β-cyclodextrin* monolayer**

**Andrey V. Sobolev,<sup>+</sup> Ludmila A. Onuchak,\* Kirill A. Kopytin\***

*Department of Physical Chemistry and Chromatography. Institute of Natural and Mathematical  
Sciences. Samara University. Moskovskoye Shosse, 34. Samara, 443086. Russia.*

*Phone: +7 (846) 334-54-47. E-mail: sobolev.av@ssau.ru*

\*Supervising author; <sup>+</sup>Corresponding author

**Keywords:** adsorption, modified adsorbents, host – guest complexation, cyclodextrin, enantioselectivity.

**Abstract**

The use of macrocyclic compounds, such as cyclodextrins, as modifying agents is of significant interest for imparting isomeraselective and enantioselective properties to standard chromatographic phases. At the same time, studying the structure of cyclodextrin monolayers at the «gas-solid» interface would make it possible to predict and control the sorption and selective properties of synthesized composite materials. The aim of the work is to study the adsorption properties of silica Silochrome C-80 and carbon Carbo-pack Y adsorbents modified with a *heptakis(2,6-di-O-methyl)-β-cyclodextrin* monolayer. The geometric characteristics of the starting and modified adsorbents were determined using a low temperature nitrogen adsorption method. It has been shown that modification leads to a decrease in specific surface area, average diameter and total pore volume. Differential molar heat and entropy change values were calculated by inversed gas chromatography. Analysis of the data made it possible to detect guest-host complexation for the studied adsorbents in the form of external and intra-spherical complexes. The difference in thermodynamic characteristics of adsorption is explained by the different orientation of molecules of partially methylated β-cyclodextrin on the surface of silica and carbon supports. Thus, presumably, on a non-specific Carbo-pack Y carbon surface, macrocycle molecules are located with a wide side of the torus in relation to the gas phase. And at the interface "modified Silochrome C-80 – gas phase" macrocyclic molecules are mainly turned by the narrow sides of the torus to the gas phase. Furthermore, despite evidence of complex formation, adsorbents exhibited poor enantioselectivity to α-pinene isomers.