

На правах рукописи

КУВШИНОВ ГРИГОРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ И РАЗДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ
КАМФОРАЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Иваново – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Койфман Оскар Иосифович

Официальные оппоненты: **Онучак Людмила Артемовна**
доктор химических наук, профессор
ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», кафедра физической химии и хроматографии,
заведующий кафедрой

Баранников Владимир Петрович
доктор химических наук, старший научный сотрудник
ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук, лаборатория термодинамики растворов неэлектролитов и биологически активных веществ, заведующий лабораторией

Ведущая организация: ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита состоится **23 сентября 2019 г. в 10.00** на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете

по адресу: 153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7 в ауд. Г-205.

Тел.: (4932) 32-54-33 Факс: (4932) 32-54-33 e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре ИГХТУ по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 10 и на сайте университета <http://www.isuct.ru> по ссылке:

https://www.isuct.ru/sites/default/files/department/ighu/dissertacionnye-sovety/files/kuvshinov_grigoriy_vladimirovich-08042019/dissertaciya.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Егорова Елена Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы. На современном этапе развитие химических, нефтехимических, угольных, машиностроительных, пищевых производств, медико-биологических, фармацевтических и иных научных разработок, а также мониторинга окружающей среды невозможны без использования комплекса физико-химических методов анализа, среди которых газовая хроматография занимает особое место как наиболее простой, дешевый, надежный и поэтому самый распространенный метод количественного анализа.

Эффективное разделение компонентов анализируемой смеси методом газовой хроматографии во многом обеспечивается сорбционными свойствами адсорбента, находящегося в колонках. В настоящее время в распоряжении исследователей имеется достаточно широкий выбор адсорбентов для газовой хроматографии. Одними из наиболее распространенных адсорбентов являются различные марки диатомитов, представляющие собой кальцинированную химически модифицированную глину с щелочными добавками.

В последние годы интерес к макрогетероциклическим соединениям в газовой хроматографии обусловлен их способностью к комплексообразованию, высокой химической и термической стабильностью, а хорошо известные оптические и эмиссионные свойства макрогетероциклов позволяют использовать их для научных и высокотехнологичных практических целей. Однако, несмотря на многочисленные ценные и перспективные прикладные свойства, их чрезвычайно низкая растворимость в органических растворителях и воде существенно ограничивает изучение и применение соединений этого класса. Проблема придания растворимости может быть решена введением в макроцикл различных периферийных заместителей, а также полной заменой бензольных колец на гетероциклические фрагменты. Так тетрапиразинопорфиразины, содержащие объемистые камфорахиноновые заместители, привлекают внимание вследствие их уникальных фотохимических, фотофизических, электрохимических и каталитических свойств, а также в связи с применением их в качестве модификаторов сорбентов для газовой хроматографии.

Эффективное разделение близкокипящих органических веществ методом газовой хроматографии во многом обеспечивается высокими сорбционными и селективными свойствами адсорбентов, достигаемыми в следствие модификации последних макрогетероциклическими добавками, обеспечивающими нужную селективность за счет регулирования неспецифических и специфических межмолекулярных взаимодействий, а также способностью к образованию лабильных координационных связей между лигандом и катионом металла. При этом особенности влияния сильных специфических взаимодействий на селективность и термодинамику адсорбции веществ различной химической природы остаются невыясненными, тогда как осмысленное управление подобными процессами может способствовать созданию универсальных высокоселективных сорбентов для газовой хроматографии.

Исходя из этого разработка универсальных высокоселективных и эффективных сорбентов, модифицированных камфоразамещенным тетрапиразинопорфиразином, а также изучение их сорбционных, термодинамических и разделительных свойств является актуальной задачей современной газовой хроматографии.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации и проектов № 14-23-00204 и 14-23-00204п Российского научного фонда.

Цель работы заключалась в экспериментальном определении особенностей влияния природы компонентов композиционных сорбентов на основе диатомитовых носителей и камфоразамещенных тетрапиразинопорфиразинов и их металлокомплексов на сорбционное перераспределение летучих органических веществ и селективность в условиях газовой хроматографии.

В ходе исследования необходимо было решить следующие **конкретные задачи**:

- определить и сопоставить характеристики сорбции летучих органических веществ разных классов диатомитовым адсорбентом, модифицированным камфоразамещенным тетрапиразинопорфиразином, в условиях газо-жидкостной хроматографии;
- определить и сопоставить характеристики сорбции летучих органических веществ разных классов диатомитовыми адсорбентами, модифицированными Cu(II), Ni(II) комплексами камфоразамещенного тетрапиразинопорфиразина, в условиях газо-жидкостной и газо-адсорбционной хроматографии;
- установить особенности влияния природы металла в составе координационного соединения на сорбционные и селективные свойства смешанных стационарных фаз в условиях газо-жидкостной и газо-адсорбционной хроматографии;
- из газохроматографических экспериментальных данных рассчитать и сопоставить константы комплексообразования в системе «сорбат – макрогетероцикл» для количественной оценки межмолекулярного взаимодействия;
- рассчитать и проанализировать термодинамические характеристики процесса удерживания органических веществ различных классов в условиях газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии;
- изучить и проанализировать селективные свойства разработанных сорбентов по отношению к близкокипящим органическим веществам различных классов в условиях газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии;

Научная новизна. Впервые проведена модификация поверхности диатомитового адсорбента Хезасорб АW-HMDS и Хроматон N-AW макрогетероциклическими соединениями тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразино)-порфиразином и его Cu(II), Ni(II) комплексами.

Впервые определены и сопоставлены удельные удерживаемые объемы и термодинамические характеристики сорбции органических соединений разных классов (метилпиридины, диметилпиридины, ксилолы) из газовой фазы сорбентами на основе камфоразамещенного тетрапиразинопорфиразина и его металлокомплексов. Проанализировано влияние природы стационарной фазы и температуры на межмолекулярные взаимодействия «сорбат – сорбент».

Впервые изучены и сопоставлены селективные свойства исследованных сорбентов, а также их эффективность и производительность по отношению к летучим органическим соединениям в условиях газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии.

Впервые рассчитаны и проанализированы термодинамические характеристики процесса удерживания органических веществ различных классов в условиях газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии.

Впервые определены константы связывания гетероароматических сорбатов с металлокомплексами камфоразамещенного тетрапиразинопорфиразина и термодинамические характеристики этого процесса.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования физико-химических свойств новых многокомпонентных стационарных фаз на основе макрогетероциклических соединений. Вследствие высокой селективности и производительности разработанные сорбенты могут обеспечить высокую эффективность в процессах мониторинга окружающей среды и технологического контроля в химической, нефтехимической, пищевой, медико-биологической, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Разработанные сорбенты могут применяться для создания новых многокомпонентных стационарных фаз на их основе, которые могут быть использованы уже и для эффективного разделения хиральных органических соединений в условиях газовой хроматографии.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования являются эксперимент, анализ и сравнение. Для достижения цели работы использовались современные методы исследования – газохроматографический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, DFT расчеты. Для обоснования результатов исследований использованы обзорные и оригинальные статьи отечественных и зарубежных авторов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты определения характеристик сорбции летучих органических веществ разных классов диатомитовыми адсорбентами, модифицированными камфоразамещенным тетрапиразинопорфиразином, а также Cu(II) и Ni(II) комплексами камфоразамещенного тетрапиразинопорфиразина, в условиях газо-адсорбционной и газожидкостной хроматографии.

2. Результаты особенностей влияния природы металла в составе координационного соединения на сорбционные и селективные свойства смешанных стационарных фаз.

3. Результаты расчетов констант комплексообразования, внутренней энергии, термодинамических параметров связывания в системе «сорбат – макрогетероцикл».

4. Результаты определения селективных и аналитических свойств разработанных сорбентов по отношению к близкокипящим органическим веществам различных классов в условиях газо-адсорбционной и газожидкостной хроматографии.

5. Результаты анализа термодинамических характеристик процесса удерживания органических веществ различных классов модифицированными сорбентами.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается использованием комплекса независимых методов исследования, подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных на современном высокоточном оборудовании и публикациями в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий.

Личный вклад автора заключался в проведении основных экспериментальных исследований (разработке и создании новых стационарных фаз на основе диатомитовых носителей и макрогетероциклических добавок, проведении газохроматографического эксперимента и выборе оптимальных условий для него), расчете селективных, термодинамических и аналитических характеристик исследуемых колонок, проведении квантово-химических расчетов, участии в обсуждении результатов исследования, написании статей и диссертационной работы.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (2016 г., Иваново), Школе-конференции «Фун-

даментальные науки – специалисту нового века». (2017 г., г. Иваново), XII научной конференции молодых ученых «Жидкие кристаллы и наноматериалы». (2017 г., г. Иваново), XI Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (2017 г., г. Иваново), XVII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. IV Молодежной школе-конференции «Физико-химические методы в химии координационных соединений». (2017 г., г. Нижний Новгород).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий, тезисы 4 докладов на Всероссийских научных конференциях, 2 патента Российской Федерации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка цитированной литературы из 211 наименований. Материалы работы изложены на 143 страницах, включают 33 таблицы, 52 рисунка.

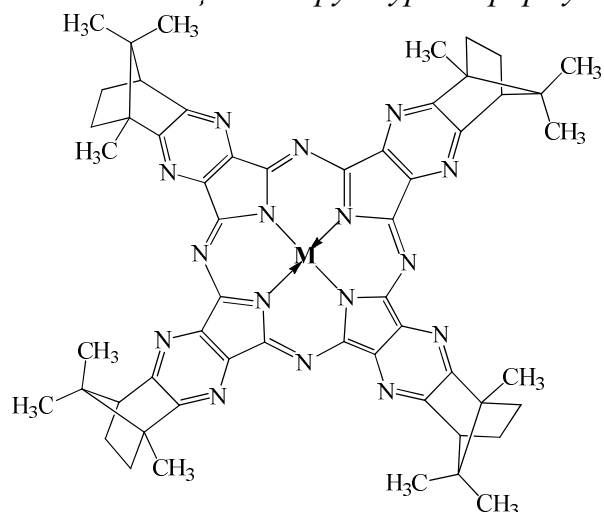
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Дано обоснование актуальности работы, сформулированы ее цель и задачи, отмечена научная новизна и практическая значимость.

1. Литературный обзор. В данной главе рассмотрены общие понятия хроматографии, проанализированы основные современные достижения газовой хроматографии, показано применение газовой хроматографии в различных отраслях физической химии, а также приведен раздел с металлокомплексными соединениями в газовой хроматографии. Завершает литературный обзор краткое заключение.

2. Экспериментальная часть. В экспериментальной части представлены объекты исследования (табл. 1), описаны используемые диатомитовые адсорбенты, приведены методики структурной идентификации и методы газохроматографического эксперимента. Показаны условия выбора параметров в газохроматографическом эксперименте. Изложены методики по приготовлению сорбентов и колонок, по расчету термодинамических характеристик адсорбции, растворения и комплексообразования, а также дана оценка погрешностей определения параметров.

Таблица 1. Структурная формула и обозначения исследуемых соединений



M=2H, (Cam)₄Pz

*тетра(1',7',7'-
триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-
пиразино)-порфиразин*

M=Cu, (Cam)₄Pz-Cu

*тетра(1',7',7'-
триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-
пиразино)-порфиразин Cu(II)*

M=Ni, (Cam)₄Pz-Ni

*тетра(1',7',7'-
триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-
пиразино)-порфиразин Ni(II)*

3. Результаты и их обсуждения.

3.1 Сорбционные, термодинамические и селективные свойства диатомитового адсорбента Хезасорб АW-HMDS для газовой хроматографии, модифицированного тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразином)-порфиразином в силиконе ХЕ-60

С помощью газового хроматографа Shimadzu GC-2014 были определены удельные удерживаемые объемы ряда сорбатов при температуре 140°C (таблица 2).

Таблица 2. Удельные удерживаемые объемы сорбатов V_g^T (см³/г) при 140°C

Сорбаты ($t_{кип.}$ °C)	V_g^T (см ³ /г)
3,4-лутидин (179.1)	69,86
3,5-лутидин (172.2)	53,09
2,3-лутидин (161.2)	35,37
2,4-лутидин (158.4)	31,26
2,5-лутидин (157.0)	30,64
2,6-лутидин (144.0)	17,92
3-пиколин (144.0)	27,62
4-пиколин (145.4)	28,49
n-силол (138.3)	16,75
m-силол (139.1)	16,86
пиридин (115.6)	14,39
бутанол (117.9)	9,21
изобутанол (108.4)	7,45
пропанол (97.2)	5,99
изопропанол (82.3)	4,18
этанол (78.5)	4,41
бензол (80.1)	4,47
циклогексан (81.7)	2,19

Следует отметить высокую чувствительность пиразинопорфиразина к пространственному строению гетероароматических углеводородов. Так, бинарным сорбентом на основе (Cam)₄Pz 3,4-лутидин гораздо сильнее удерживается среди его изомеров. Это объясняется тем, что метильные заместители у 3,4-лутидина максимально удалены от атома азота. Наименьшие значения величин удерживания среди изомеров лутидина характерны для 2,6-диметилпиридина, метильные заместители в котором находятся в непосредственной близости от ароматического азота, что накладывает стерические ограничения. Очевидно, со стерическими ограничениями связано более слабое удерживание 3-пиколина

по сравнению с 4-пиколином.

Таблица 3. Термодинамические характеристики сорбции из газовой фазы сорбатов исследуемой неподвижной фазой

Сорбаты ($t_{кип.}$ °C)	$-\Delta_{sp}U'$, кДж/моль	$-\Delta_{sp}S'$, Дж/(моль·К)
3,4-лутидин (179.1)	11.30	7.90
3,5-лутидин (172.2)	16.36	6.62
2,3-лутидин (161.2)	11.99	0.57
2,4-лутидин (158.4)	18.72	16.73
2,5-лутидин (157.0)	24.29	30.37
2,6-лутидин (144.0)	37.62	67.12
3-пиколин (144.0)	18.98	18.37
4-пиколин (145.4)	15.59	9.914
n-силол (138.3)	36.15	64.11
m-силол (139.1)	35.93	63.54
пиридин (115.6)	30.07	50.67
бутанол (117.9)	14.30	16.18
изобутанол (108.4)	14.09	17.39
пропанол (97.2)	24.71	44.95
изопропанол (82.3)	35.29	73.56
этанол (78.5)	36.57	76.20
бензол (80.1)	56.15	123.52
циклогексан (81.7)	28.27	61.92

На основании изучения зависимости удельного удерживаемого объема от температуры в широком температурном интервале получены линейные зависимости:

$$\ln V_g^T = -\frac{\Delta_{sp}U'}{RT} + \frac{\Delta_{sp}S'}{R}$$

где величины $\Delta_{sp}U'$ и $\Delta_{sp}S'$ - коэффициенты линейной зависимости $\ln V_g^T - \frac{1}{T}$, близкие по своему физическому смыслу к изменению внутренней энергии при сорбции из газовой фазы неподвижной жидкой фазой ($V, T = \text{const}$) в расчете на 1 моль сорбированного вещества

(таблица 3).

В данном случае из-за отсутствия в (Cam)₄Pz атома металла, можно говорить лишь о влиянии конформационного поведения и о слабых взаимодействиях различных молекул сорбатов в «чистом» силиконе ХЕ-60 и смешанных фазах на его основе с добавлением пиразинопорфиразинов. Именно с этим условием связано распределе-

ние сорбционных характеристик, обусловленное балансом энергетических и энтропийных вкладов в величину V_g^T .

Аналитические возможности камфоразамещенного тетрапиразинопорфирина **(Cam)₄Pz** проиллюстрированы на примерах разделения как структурных изомеров, так и сорбатов, имеющих близкие температуры кипения, но относящихся к разным классам. В качестве критерия оценки хроматографического разделения использовали фактор разделения α , который определяли, как отношение приведенных времен удерживания сорбатов (таблица 4).

Таблица 4. Факторы разделения α сорбатов при температуре колонки 140 °С

Сорбаты ($t_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$)	(Cam)₄Pz
3,4-лутидин (179.1)-3,5-лутидин (172.2)	1.34
2,5-лутидин (157.0)-2,4-лутидин (158.4)	1.03
2,3-лутидин (161.2)-2,4-лутидин (158.4)	1.13
3-пиколин (144.0)-4-пиколин (145.4)	1.04
3-пиколин (144.0)-2,6-лутидин (144.0)	1.67
бензол (80.1)-циклогексан (81.7)	2.03
бутанол (117.9)-пиридин (115.6)	1.38
м-ксилол (139.1)-3-пиколин (144.0)	1.32
изопропанол (82.3)-циклогексан (81.7)	4.12
этанол (78.5)-бензол (80.1)	2.14

Несмотря на отсутствие атома металла в макрогетероциклическом соединении, сорбент на основе **(Cam)₄Pz** в силиконе ХЕ-60 проявляет достаточно умеренную селективность по различным парам сорбатов.

3.2. Сорбционные, термодинамические и селективные свойства диатомитового адсорбента для газовой хроматографии Хезасорб АW-HMDS, модифицированного тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразино)-порфиразином Cu(II) в силиконе ХЕ-60

Значения удельных удерживаемых объемов для различных сорбатов имеют достаточно широкий интервал. Так при температуре колонки 140 °С для гетероароматических производных пиридина, а также для 3- и 4-пиколинов удельные удерживаемые объемы достаточно высоки (табл. 5), однако, для алифатических спиртов, бензола и циклогексана, наоборот, очень малы (табл. 6).

Медный комплекс **(Cam)₄Pz-Cu** способен взаимодействовать с гетероароматическими сорбатами специфически. Очевидно, учитывая высокие значения V_g^T , в случае **(Cam)₄Pz-Cu** межмолекулярные взаимодействия особенно сильны, что возможно, принимая во внимание полную идентичность структур макрогетероциклов, исключительно за счет образования координационной связи между электронодонорными сорбатами и катионом металла с возникновением координационных соединений или комплексов. Также пиразинопорфирины очень чувствительны к пространственному строению сорбатов.

Таблица 5. Удельные удерживаемые объемы (V_g , см³/г) ксилолов и сорбатов, содержащих гетероатом, адсорбентом на основе **(Cam)₄Pz-Cu** при различной температуре колонки

Сорбаты ($t_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$)	130 °С	140 °С	160 °С	170 °С
3,4-лутидин (179.1)	141.65	89.66	40.14	29.13
3,5-лутидин (172.2)	86.13	56.41	26.80	19.28
2,3-лутидин (161.2)	36.26	25.75	14.64	11.38
2,4-лутидин (158.4)	39.75	27.21	15.35	11.80
2,5-лутидин (157.0)	34.79	24.19	13.28	10.26
2,6-лутидин (144.0)	16.69	12.27	7.18	5.70
3-пиколин (144.0)	31.15	21.71	12.29	9.69
4-пиколин (145.4)	36.90	25.69	14.10	11.09
п-ксилол (138.3)	11.54	6.52	5.39	4.28
м-ксилол (139.1)	11.45	6.43	5.31	4.13
пиридин (117.2)	14.90	10.75	6.43	7.01

Таблица 6. Удельные удерживаемые объемы (V_g , см³/г) спиртов и ароматических углеводородов адсорбентом на основе **(Cam)₄Pz-Cu** при различной температуре

колонки				
Сорбаты ($t_{кип.}$ °C)	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C
бутанол (117.9)	7.31	5.69	4.71	3.98
изобутанол (108.4)	5.73	4.63	3.88	3.33
пропанол (97.2)	4.68	3.84	3.26	2.84
изопропанол (82.3)	3.24	2.76	2.48	2.23
этанол (78.5)	3.61	2.94	2.66	2.43
бензол (80.1)	4.22	3.64	3.16	2.84
циклогексан (81.7)	2.61	2.39	2.17	2.03

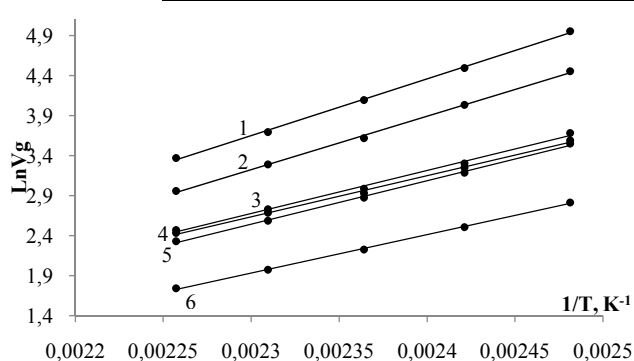


Рисунок 1. Зависимости логарифма удельно-удерживаемого объема лутидинов от обратной температуры колонки (1 – 3,4-лутидин, 2 – 3,5-лутидин, 3 – 2,4-лутидин, 4 – 2,3-лутидин, 5 – 2,5-лутидин, 6 – 2,6-лутидин)

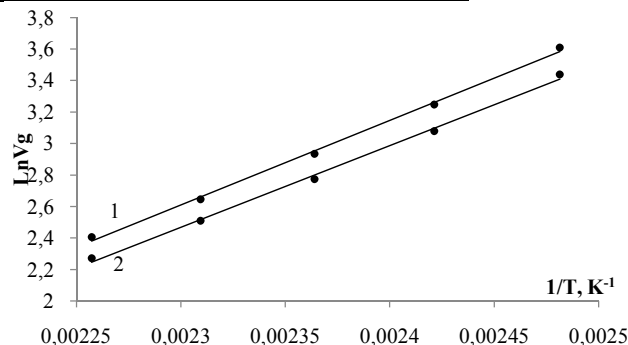


Рисунок 2. Зависимости логарифма удельно-удерживаемого объема пиколинов от обратной температуры колонки (1 – 4-пиколин, 2 – 3-пиколин)

Полученные данные по удерживанию гетероароматических и ароматических углеводородов в системе газ – **(Cam)₄Pz-Cu** логически подтверждаются при анализе термодинамических параметров процесса удерживания. Типичные зависимости $\ln V_g^T$ от обратной температуры колонки представлены на рисунках 1-2 на примере изомеров лутидинов и пиколинов.

Таблица 7. Термодинамические характеристики сорбции из газовой фазы сорбатов исследуемой неподвижной фазой

Сорбаты ($t_{кип.}$ °C)	$-\Delta_{sp}U'$, кДж/моль	$-\Delta_{sp}S'$, Дж/(моль·K)
3,4-лутидин (179.1)	58.91	105.19
3,5-лутидин (172.2)	55.51	100.88
2,3-лутидин (161.2)	42.81	76.53
2,4-лутидин (158.4)	44.58	80.30
2,5-лутидин (157.0)	45.16	82.80
2,6-лутидин (144.0)	39.84	75.57
3-пиколин (144.0)	43.15	78.74
4-пиколин (145.4)	44.63	80.97
n-ксилол (138.3)	29.27	55.25
m-ксилол (139.1)	29.83	56.72
пиридин (115.6)	30.29	53.47
бутанол (117.9)	28.62	56.33
изобутанол (108.4)	25.23	49.75
пропанол (97.2)	22.59	44.80
изопропанол (82.3)	17.19	34.05
этанол (78.5)	19.34	38.59
бензол (80.1)	19.73	38.11
циклогексан (81.7)	12.50	23.72

Можно утверждать, что наибольшие значения $\Delta_{sp}U'$ и $\Delta_{sp}S'$ будут присущи гетероароматическим производным пиридина – лутидинам, а наименьшие значения – бензолу и циклогексану. Это полностью подтверждается рассчитанными термодинамическими параметрами удерживания (таблица 7). Как видно из таблицы 7 наличие металлокомплексобразователя и полярных групп в молекуле макрогетероциклического модификатора **(Cam)₄Pz-Cu** увеличивают специфические взаимодействия

в системе адсорбат-адсорбент, например у электронодонорных изомеров лутидина и пиколина, и благоприятно влияют на свободную энергию комплексообразования.

Также для изомеров лутидина и пиколина следует отметить выполнение неравенства $|\Delta_{sp} U'|_{(Cam)4Pz-Cu} \gg |\Delta_{sp} U'|_{(Cam)4Pz}$, что указывает на дополнительные сильные специфические взаимодействия в системе «силикон ХЕ-60 – **(Cam)₄Pz-Cu**».

При анализе экспериментальных данных, прежде всего, следует отметить чрезвычайно высокие значения α для адсорбента, модифицированного **(Cam)₄Pz-Cu** (таблица 8).

Таблица 8. Максимальные значения факторов разделения α для сорбатов

Сорбаты ($t_{кип}$, °C)	Хезасорб N-AW- силикон ХЕ-60 - (Cam)₄Pz-Cu
3,4-Лутидин (179.1)–3,5-лутидин (172.2)	1.68
2,5-Лутидин (157.0)–2,4-лутидин (158.4)	1.20
2,3-лутидин (161.2) – 2,5-Лутидин (157.0)	1.10
2,4-лутидин (158.4) – 2,3-Лутидин (161.2)	1.10
3-Пиколин (144.0)–4-пиколин (145.4)	1.20
3-Пиколин (144.0)–2,6-лутидин (144.0)	2.04
<i>n</i> -Ксилол (138.4)– <i>m</i> -ксилол (139.1)	1.01
3-пиколин (144.0) – <i>n</i> -Ксилол (138.4)	2.69
3-Пиколин (144.0)– <i>m</i> -ксилол (139.1)	2.72
2,6-Лутидин (144.0)– <i>m</i> -ксилол (139.1)	1.44
Бензол (80.1)–циклогексан (81.7)	1.68
Пропанол-2 (82.3)–циклогексан (81.7)	1.24
бензол (80.1) – Пропанол-2 (82.3)	1.37
Пиридин (115.6)–бутанол-1 (117.9)	1.80
бензол (80.1) – Этанол (78.5)	1.23

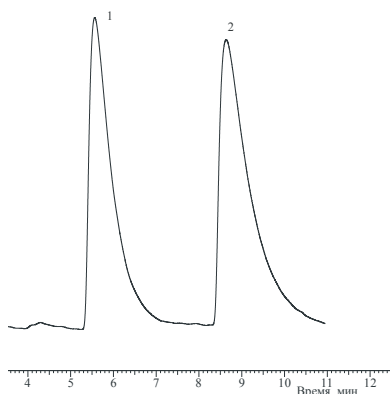


Рисунок 3. Хроматограмма смеси 3,4-лутидина и 3,5-лутидина, полученная при 140°C на сорбенте, модифицированном **(Cam)₄Pz-Cu** (1 – 3,5-лутидин, 2 – 3,4-лутидин)

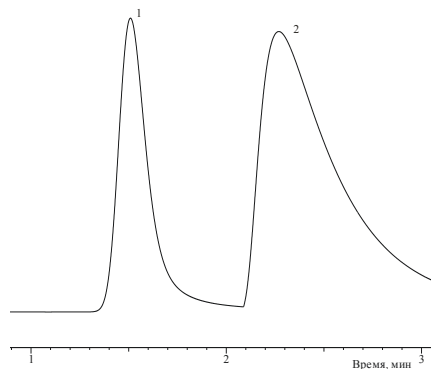


Рисунок 4. Хроматограмма смеси *m*-ксилола и 3-пиколина, полученная при 140°C на сорбенте, модифицированном **(Cam)₄Pz-Cu** (1 – *m*-ксилол, 2 – 3-пиколин)

Как было показано при анализе характеристик удерживания, межмолекулярные взаимодействия адсорбат – адсорбент сильно зависят от геометрии молекулы адсорбата. Это обстоятельство, а также высокие значения α делает возможным использование сорбента «Хезасорб AW-HMDS – силикон ХЕ-60 – **(Cam)₄Pz-Cu**» для разделения отличающихся по геометрии молекул, особенно молекул структурных изомеров (рисунок 3 и 4).

3.3 Сорбционные, термодинамические и селективные свойства диатомитового адсорбента «Хроматон N-AW» для газовой хроматографии, модифицированного тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразино)-порфиразином Cu(II)

Хроматон N-AW обладает геометрически и химически неоднородной поверхностью, на которой все исследуемые органические соединения адсорбируются одинаково сильно. Однако данное обстоятельство приводит к размыванию хроматографи-

ческих полос и делает невозможным использование Хроматона N-AW в газовой хроматографии без его предварительного модифицирования (таблица 9, 10).

Таблица 9. Удельные удерживаемые объемы (V_g , см³/г) ксилолов и сорбатов, содержащих гетероатом, адсорбентом на основе Хроматон N-AW – (Cam)₄Pz-Cu при различных температурах колонки

Сорбаты (t _{кип} , °C)	140°C	150°C	160°C	170°C
3,4-лутидин (179.1)	21.57	15.19	12.78	10.09
3,5-лутидин (172.2)	13.27	11.45	9.69	7.91
2,3-лутидин (161.2)	7.35	7.35	7.07	6.66
2,4-лутидин (158.4)	7.73	7.55	7.09	6.52
2,5-лутидин (157.0)	11.93	10.23	9.74	7.90
2,6-лутидин (144.0)	4.94	4.81	4.74	4.55
3-пиколин (144.0)	13.34	10.71	8.78	7.28
4-пиколин (145.4)	12.25	10.16	8.53	7.27
n-ксилол (138.3)	6.17	4.67	4.38	3.92
m-ксилол (139.1)	4.78	4.32	3.66	3.80
эпихлоргидрин (115.5)	5.84	4.88	4.23	3.91
пиридин (115.6)	7.79	6.37	5.37	4.63

Отмеченные особенности сорбции гетероароматических и ароматических углеводородов в системе газ – Хроматон N-AW – (Cam)₄Pz-Cu находят логическое подтверждение при анализе термодинамических параметров процесса адсорбции. При достаточно высоких температурах колонки и малых пробах изотерма адсорбции подчиняется закону Генри с константой адсорбционного равновесия K_1 .

Таблица 10. Удельные удерживаемые объемы (V_g , см³/г) спиртов и ароматических углеводородов адсорбентом на основе Хроматон N-AW – (Cam)₄Pz-Cu при различных температурах колонки

Сорбаты (t _{кип} , °C)	100°C	110°C	120°C	140°C
бутанол-1 (117.9)	3.51	2.95	2.71	2.56
бутанол-2 (108.4)	2.46	2.30	2.21	2.15
пропанол-1 (97.2)	5.86	4.36	3.61	3.13
пропанол-2 (82.3)	2.51	2.35	2.23	2.14
этанол (78.5)	5.01	3.99	3.33	2.91
бензол (80.1)	3.86	3.52	3.11	2.86
циклогексан (81.7)	1.98	1.93	1.86	1.83

Времена и объемы удерживания, соответствующие максимумам пиков, перестают зависеть от величины пробы. Изучая зависимость их от температуры, можно вычислить изостерическую теплоту адсорбции при предельно малом заполнении поверхности.

Связь V_g^T и K_1 дается следующим уравнением:

$$V_g^T = K_1 RT$$

Можно выразить стандартное изменение дифференциальной свободной энергии адсорбата ΔG^0 через K_1 :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_1$$

Здесь и далее $R=1,987$ кал/(моль·град). Тогда можно приближенно принять, что стандартное изменение дифференциальной энтальпии адсорбата ΔH^0 равно изостерической теплоте адсорбции при нулевом заполнении:

$$\Delta H^0 = \Delta H_1 = -Q_1$$

Значения энтальпий сорбции по абсолютной величине электронодонорных изомеров лутидина и пиколина значительно выше, чем аналогичные показатели для слабополярных инертных ксилолов (таблица 11).

В качестве критерия оценки хроматографического разделения использовали фактор разделения α (таблица 12).

Таблица 11. Термодинамические характеристики адсорбции исследуемых соединений адсорбентом Хроматон N-AW – (Cam)₄Pz-Cu

Сорбаты	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль 130-180°C	$-\Delta S^\circ$, Дж/(моль·К) 130-180°C	Сорбаты	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль 130-180°C	$-\Delta S^\circ$, Дж/(моль·К) 130-180°C
3,4-лутидин	37,37	148,65	3-пиколин	32,52	140,46
3,5-лутидин	32,17	139,24	4-пиколин	30,09	135,14
2,3-лутидин	16,11	104,83	м-ксилол	16,35	109,78
2,4-лутидин	18,42	110,10	п-ксилол	22,98	124,02
2,5-лутидин	28,01	129,96	эпихлоргидрин	22,50	123,01
2,6-лутидин	13,75	102,55	пиридин	27,74	133,07

Таблица 12. Факторы разделения сорбатов α на исследуемых сорбентах

Сорбаты ($t_{\text{кип}}$, °C)	Хроматон N-AW – (Cam) ₄ Pz-Cu
	α (t , °C)
3,4-лутидин (179.1) – 3,5-лутидин (172.2)	1.61 (140)
2,5-лутидин (157.0) – 2,4-лутидин (158.4)	1.59 (140)
2,5-лутидин (157.0) – 2,3-лутидин (161.2)	1.68 (140)
2,3-лутидин (161.2) – 2,4-лутидин (158.4)	1.20 (140)
3-пиколин (144.0) – 4-пиколин (145.4)	1.10 (140)
3-пиколин (144.0) – 2,6-лутидин (144.0)	2.95 (140)
п-ксилол (138.4) – м-ксилол (139.1)	1.38 (130)
п-ксилол (138.4) – 3-пиколин (144.0)	2.47 (150)
3-пиколин (144.0) – м-ксилол (139.1)	3.06 (140)
2,6-лутидин (144.0) – п-ксилол (138.4)	1.20 (170)
бензол (80.1) – циклогексан (81.7)	2.51 (90)
пропанол-2 (82.3) – циклогексан (81.7)	1.38 (100)
пропанол-2 (82.3) – бензол (80.1)	1.65 (100)
пиридин (115.6) – бутанол-1 (117.9)	4.82 (130)
этанол (78.5) – бензол (80.1)	1.36 (100)
этанол (78.5) – циклогексан (81.7)	2.13 (120)

3.4 Сорбционные, термодинамические и селективные свойства диатомитового адсорбента для газовой хроматографии Хезасорб AW-HMDS, модифицированного тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразино)-порфиразином Ni(II) в силиконе ХЕ-60

Величины удельных удерживаемых объемов лежат для различных сорбатов в достаточно широком интервале. Например, при температуре колонки 140 °C наибольшие значения удельных удерживаемых объемов наблюдаются у гетероароматических производных пиридина (3,4- и 3,5-лутидинов), а также для 3- и 4-пиколинов. Для других сорбатов, таких как алифатические спирты, бензол, циклогексан наблюдается значительное уменьшение удельных удерживаемых объемов (таблица 13).

Таблица 13. Удельные удерживаемые объемы сорбатов при различной температуре колонки

Сорбаты ($t_{\text{кип}}$, °C)	V_g' (см ³ /г)			
	130°C	140°C	160°C	170°C
<i>I</i>	2	3	4	5
3,4-лутидин (179.1)	72.9	67.87	58.13	56.61
3,5-лутидин (172.2)	39.23	36.76	26.69	25.39
2,3-лутидин (161.2)	14.58	12.72	10.15	8.14
2,4-лутидин (158.4)	13.61	11.76	9.26	8.03
2,5-лутидин (157.0)	12.27	10.86	9.05	7.87
2,6-лутидин (144.0)	7.06	6.17	5.2	4.42
3-пиколин (144.0)	17.89	15.99	12.14	10.21
4-пиколин (145.4)	23.4	19.37	15.66	13.14
п-ксилол (138.3)	6.66	5.66	4.44	3.86
м-ксилол (139.1)	6.21	5.12	4.23	3.75

1	2	3	4	5
пиридин (115,6)	7.02	6.68	6.02	5.53
бутанол (117.9)	4	3.11	2.46	2.36
изобутанол (108.4)	3.01	2.50	2.01	1.78
пропанол (97.2)	2.45	2.00	1.45	1.24
изопропанол (82.3)	1.85	1.37	0.86	0.71
этанол (78.5)	1.74	1.48	1.02	0.86
бензол (80.1)	1.5	1.18	1.01	0.86
циклогексан (81.7)	0.78	0.52	0.38	0.29

В таблице 14 приведены изменение теплоты $\Delta_{sp}U'$, которая для всех сорбатов отрицательна, следовательно, процесс распределения для всех исследуемых органических соединений на поверхности диатомитового адсорбента, модифицированного **(Cam)₄Pz-Ni**, происходит с выделением теплоты и является экзотермическим.

Таблица 14. Термодинамические характеристики сорбции из газовой фазы сорбатов исследуемой неподвижной фазой

Сорбаты ($t_{кип}$, °C)	$-\Delta_{sp}U'$, кДж/моль	$-\Delta_{sp}S'$, Дж/(моль·K)	Сорбент на основе (Cam)₄Pz-Ni более универсален. В данном случае, как видно из таблицы 14, не наблюдается больших отклонений по тепло- там и энтропии растворения. Од- нако у электродонорных изомер- ов лутидина и пиколина суще- ствует некое преимущество по абсолютной теплоте растворения над слабополярными ксилолами, но оно выражено слабо. Тем не менее, это говорит о более силь- ных специфических взаимодей- ствиях адсорбат – адсорбент у лутидинов и пиколинов.
3,4-лутидин (179.1)	19.82	11.23	
3,5-лутидин (172.2)	17.66	13.16	
2,3-лутидин (161.2)	20.59	28.74	
2,4-лутидин (158.4)	19.20	25.96	
2,5-лутидин (157.0)	25.88	18.56	
2,6-лутидин (144.0)	28.42	24.52	
3-пиколин (144.0)	20.69	27.23	
4-пиколин (145.4)	20.28	24.18	
<i>n</i> -ксилол (138.3)	16.79	33.40	
<i>m</i> -ксилол (139.1)	15.83	29.29	
пиридин (115,6)	22.02	5.08	
бутанол (117.9)	19.28	36.75	
изобутанол (108.4)	18.89	37.88	
пропанол (97.2)	25.01	54.70	
изопропанол (82.3)	23.44	82.99	
этанол (78.5)	26.43	60.88	
бензол (80.1)	18.86	43.83	
циклогексан (81.7)	34.31	87.66	

Таблица 15. Факторы разделения сорбатов α на исследуемом сорбенте

Сорбаты ($t_{кип}$, °C)	Хезасорб + (Cam)₄Pz-Ni
3,4-лутидин (179.1)-3,5-лутидин (172.2)	1,90
2,5-лутидин (157.0)-2,4-лутидин (158.4)	1,10
2,5-лутидин (157.0)-2,3-лутидин (161.2)	1,20
2,3-лутидин (161.2)-2,4-лутидин (158.4)	1,10
3-пиколин (144.0)-4-пиколин (145.4)	1,24
3-пиколин (144.0)-2,6-лутидин (144.0)	3,12
<i>p</i> -ксилол (138.4)- <i>m</i> -ксилол (139.1)	1,07
2,6-лутидин (144.0)- <i>p</i> -ксилол (138.4)	1,74
бензол (80.1)-циклогексан (81.7)	1,32
изопропанол (82.3)- бензол (80.1)	1,60
пиридин (115.6)-бутанол (117.9)	1,08
этанол (78.5)-бензол (80.1)	1,70
этанол (78.5)- циклогексан (81.7)	2,20
<i>p</i> -ксилол (138.4)-3-пиколин (144.0)	1,81
3-пиколин (144.0)- <i>m</i> -ксилол (139.1)	1,92
изопропанол (82.3)-циклогексан (81.7)	2,1

Аналитические возможности макрогетероциклического соединения **(Cam)₄Pz-Ni** проиллюстрированы на примерах разделения как структурных изомеров, так и сорбатов, имеющих близкие температуры кипения, но относящихся к разным классам. В качестве критерия оценки хроматографического разделения использовали фактор разделения α (таблица 15).

3.6 Квантовохимические расчеты энергии взаимодействия аксиальных комплексов камфоразамещенный тетрапиразинопорфиразин Me – сорбат

Аксиальная координация лигандов присуща многим комплексам, имеющим плоское строение координационного узла, но для металлофталоцианинов она выражена особенно ярко и своеобразно. Структура, состав, устойчивость аксиальных комплексов металлофталоцианинов зависят от природы металла.

Представляет интерес сравнить способность к комплексообразованию камфоразамещенных тетрапиразинопорфиразинов Cu и Ni с помощью квантовохимических расчетов, а именно определить минимальные энергии взаимодействия (состояния) аксиальных комплексов камфоразамещенный тетрапиразинопорфиразин Me – сорбат.

Энергия взаимодействия определялась по формуле:

$$\Delta E = E_{(\text{Cam})_4\text{Pz}(\text{Ni,Cu})+\text{sorb}} - (E_{(\text{Cam})_4\text{Pz}(\text{Ni,Cu})} + E_{\text{sorb}})$$

Полученные результаты приведены в таблице 16.

Таблица 16. Энергия образования ΔE аксиальных комплексов систем камфоразамещенный тетрапиразинопорфиразин Me – сорбат

Структура	ΔE , кДж/моль	Структура	ΔE , кДж/моль
(Cam)₄Pz-Ni		(Cam)₄Pz-Cu	
(Cam) ₄ Pz-Ni+2,3-лутидин	-13.12	(Cam) ₄ Pz-Cu+2,3-лутидин	-8,26
(Cam) ₄ Pz-Ni+2,4-лутидин	-15.51	(Cam) ₄ Pz-Cu+2,4-лутидин	-9,66
(Cam) ₄ Pz-Ni+2,5-лутидин	-15.24	(Cam) ₄ Pz-Cu+2,5-лутидин	-9,32
(Cam) ₄ Pz-Ni+2,6-лутидин	-11.98	(Cam) ₄ Pz-Cu+2,6-лутидин	-5,14
(Cam) ₄ Pz-Ni+3,4-лутидин	-20.03	(Cam) ₄ Pz-Cu+3,4-лутидин	-17,68
(Cam) ₄ Pz-Ni+3,5-лутидин	-20.00	(Cam) ₄ Pz-Cu+3,5-лутидин	-17,56
(Cam) ₄ Pz-Ni+3-пиколин	-20.23	(Cam) ₄ Pz-Cu+3-пиколин	-16,42
(Cam) ₄ Pz-Ni+4-пиколин	-19.92	(Cam) ₄ Pz-Cu+4-пиколин	-16,21
(Cam) ₄ Pz-Ni+пиридин	-19.04	(Cam) ₄ Pz-Cu+пиридин	-15,95

Данные таблицы 16 иллюстрируют более низкую энергию системы у **(Cam)₄Pz-Ni**+сорбат, что говорит о том, что образование аксиальных комплексов камфоразамещенного тетрапиразинопорфиразина Ni с электродонорными сорбатами сопровождается снижением энергии системы, по сравнению с более высокой энергией у камфоразамещенного тетрапиразинопорфиразина Cu. Введение атома никеля энергетически более выгодно для образования аксиальных комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы

1. Впервые проведена модификация поверхности диатомитового широкопористого адсорбента Хроматон N-AW и Хезасорб AW-HMDS макрогетероциклическими соединениями: тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразинопорфиразином, тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразинопорфиразином Cu(II), тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразинопорфиразином Ni(II).

2. Методом газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии впервые изучена сорбция широкого ряда органических соединений из газовой фазы сорбентами

на основе камфоразамещенного тетрапиразинопорфиразина, камфоразамещенного тетрапиразинопорфиразина Cu [(Cam)₄Pz-Cu] и камфоразамещенного тетрапиразинопорфиразина Ni [(Cam)₄Pz-Ni]. Определены и сопоставлены характеристики удерживания изомеров диметилпиридина, метилпиридина, ксилола, спиртов и других углеводородов, рассчитаны термодинамические характеристики удерживания и термодинамические характеристики сорбции и растворения.

3. Установлены особенности влияния природы металла и адсорбента на сорбционные и селективные свойства смешанных стационарных фаз в условиях газожидкостной хроматографии.

4. Изучены аналитические характеристики полученных сорбентов и особенности влияния различных модификаторов на хроматографические характеристики, такие как высота, ширина и площадь пиков.

5. Показано, что селективные и сорбционные характеристики, а также эффективность и производительность разделения могут регулироваться правильным выбором адсорбентов-носителей. Так оба диатомитовых широкопористых адсорбента Хроматон N-AW и Хезасорб AW-HMDS проявляют высокую селективность, однако, адсорбент Хезасорб AW-HMDS, модифицированный (Cam)₄Pz-Cu, значительно выигрывает у адсорбента Хроматон N-AW в эффективности и производительности разделения, что демонстрируется на приведенных хроматограммах.

6. Впервые определены и сопоставлены константы связывания гетероароматических сорбатов с металлокомплексами (Cam)₄Pz-(Cu, Ni) и термодинамические характеристики этого процесса. Показано, что адсорбент на основе (Cam)₄Pz-Ni проявляет большую способность к комплексообразованию.

7. Экспериментально установлено, что диатомитовые адсорбенты, модифицированные макрогетероциклическими добавками (Cam)₄Pz-(Cu, Ni), в условиях газовой хроматографии проявляют высокую селективность при разделении близкикопящих ароматических, гетероароматических соединений и соединений различной природы, но с близкими температурами кипения.

8. Проведены квантовохимические расчеты аксиальных комплексов тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразино)-порфиразина Cu(II) и тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразино)-порфиразина Ni(II) с азотсодержащими электродонорными изомерами пиридина, лутидина и пиколина. Методом функционала плотности рассчитана минимальная энергия связывания данных соединений, которая подтверждает лучшую способность (Cam)₄Pz-Ni к комплексообразованию.

Исследованные диатомитовые адсорбенты, модифицированные макрогетероциклическими добавками (Cam)₄Pz-(Cu, Ni), могут быть **рекомендованы** для прогнозирования физико-химических свойств новых многокомпонентных полимерных неподвижных фаз на их основе.

Перспективой дальнейшей разработки темы является исследование сорбции органических оптически активных изомеров разных классов данными модифицированными адсорбентами в условиях газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в ведущих рецензируемых журналах

1. Кувшинов, Г.В. Термодинамические характеристики сорбции и разделения производных пиридина сорбентами на основе пиразинопорфиразинов / Г.В. Кувшинов, О.И. Койфман // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – №10. – С. 1612-1618.

2. Кувшинов, Г.В. Синтез и оптические свойства камфоразамещенных тетрапиразинопорфиразинов / Г.В. Кувшинов, Т.М. Зиядова, С.А. Кувшинова, О.И. Койфман // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2017. – Т. 60. – №4. – С. 60-67.
3. Кувшинов, Г.В. Сорбционные и селективные свойства диатомитовых адсорбентов для газовой хроматографии, модифицированных Cu(II) комплексом камфоразамещенного пиразинопорфиразина / Г.В. Кувшинов, О.И. Койфман // Российский химический журнал. – 2017. – Т. LXI. – №1. – С. 48-55.
4. Кувшинова, С.А. Сорбционные и селективные свойства камфоразамещенного тетрапиразинопорфиразина меди (II) как стационарной фазы для газовой хроматографии / С.А. Кувшинова, Г.В. Кувшинов, О.И. Койфман. // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – №11. – С. 1018-1024.

Патенты на изобретения

1. Пат. 2641116 Российская Федерация, МПК B01J 20/283 (2006.01). Сорбент для разделения диметилпиридинов методом газовой хроматографии / Кувшинов Г.В., Кувшинова С.А., Койфман О.И.; заявитель и патентообладатель Иван. гос. хим.-тех. ун-т. – № 2017111444; заявл. 04.04.17; опубл. 16.01.18, Бюл. № 2.
2. Пат. 2621337 Российская Федерация, МПК B01J 20/281 (2006.01). Сорбент для газовой хроматографии / Кувшинов Г.В., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А., Койфман О.И.; заявитель и патентообладатель Иван. гос. хим.-тех. ун-т. – № 2016136023; заявл. 06.09.16; опубл. 02.06.17, Бюл. № 16.

Другие публикации

1. Кувшинов Г.В. Камфоразамещенный тетрапиразинопорфиразин и его металлокомплексы в газовой хроматографии летучих органических веществ / Г.В. Кувшинов // Тез. докл. Школы-конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново, 2017. – С. 108.
2. Кувшинов Г.В. Сорбционные и селективные свойства сорбентов для газовой хроматографии на основе металлокомплексов камфоразамещенного пиразинопорфиразина / Г.В. Кувшинов // Тез. докл. XII научной конференции молодых ученых «Жидкие кристаллы и наноматериалы». – Иваново, 2017. – С. 8.
3. Кувшинов Г.В. Сорбционные свойства и селективность бинарных сорбентов на основе полисилоксана и металлокомплексов камфоразамещенного тетрапиразинопорфиразина / Г.В. Кувшинов // Тез. докл. XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения)». – Иваново, 2017. – С. 93.
4. Kuvshinov G. V. Optical, sorption and selective properties of camphor substituted tetrapyrazinoporphyrazines / G. V. Kuvshinov, O. I. Koifman // Short abstracts of 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry 4th Conference-School for Young Researchers Physicochemical «Methods in Coordination Chemistry». – N. Novgorod., 2017. – P. 240.