



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723: 661.183.6

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10571

### **Влияние состава реакционной среды на структуру и сорбционные свойства мезопористых кремнезёмов**

**Алина Сергеевна Хлуднева<sup>1</sup>✉, Сергей Иванович Карпов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, a-kh-01@yandex.ru✉

**Аннотация.** Упорядоченные мезопористые кремнезёмы могут быть использованы как эффективные адсорбенты для выделения и очистки веществ различной полярности. Ранее было показано, что такие материалы являются перспективными для выделения и концентрирования полифенольных веществ. Однако систематическое рассмотрение влияния условий синтеза на сорбционные свойства кремнезёмов не проводилось. В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение влияния условий синтеза кремнезёмов (аналогов МСМ-41, SBA-15) на их сорбцию полифенольных веществ.

Разработаны способы синтеза мезопористых кремнезёмов золь-гель методом при варьировании источника силиката, природы шаблона, температуры образования золя. Рассмотрена роль состава растворителя этанол-вода и добавок кверцетина на мицеллообразование темплатов, а также структуру и свойства упорядоченных кремнезёмов, полученных при их гидротермальном темплатном золь-гель синтезе. Методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и ИК-спектроскопии изучено влияние добавок кверцетина на структуру и пористость синтетических аналогов SBA-15, МСМ-41 и МСМ-48. Отмечено существенное структурирующее и упорядочивающее действие молекул полифенольной добавки, в том числе на сорбционные свойства по отношению к флавоноидам. Показано, что увеличение температуры гидротермальной обработки способствует формированию матрицы кремнезёмов с узким распределением пор по размеру, площадью поверхности выше 1500 м<sup>2</sup>/г и объемом пор более 1.0 см<sup>3</sup>/г. Более высокая степень упорядочения структуры с максимальной удельной площадью поверхности и объемом пор достигается при гидротермальном золь-гель синтезе аналогов МСМ-41 в присутствии полифенолов и этанола на стадии формирования золя.

Рассмотрена сорбция в статических условиях кверцетина, +(-)катехина и нарингина синтезированными материалами. Проведено сопоставление сорбционных свойств кремнезёмов с их структурой и природой сорбционных центров. Отмечено, что синтез упорядоченных материалов с использованием неионного шаблона не приводит к изменению сорбционной емкости при варьировании температуры формирования золя и источника оксида кремния. В этом случае отсутствуют изменения сорбционной емкости при изменении удельной площади поверхности кремнезёма. Установлено, что на сорбционную емкость в большей степени влияют природа сорбционных центров и их гидратация.

**Ключевые слова:** упорядоченные мезопористые кремнезёмы, флавоноиды, золь-гель синтез, сорбция.

**Благодарности:** авторы благодарны профессору Ольденбургского университета им. К. Оссецкого Ф. Рёсснеру за помощь в организации экспериментальной части работ по исследованию новых кремнезёмов методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и ИК-спектроскопии. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2021-2265.

**Для цитирования:** Хлуднева А.С., Карпов С.И. Влияние состава реакционной среды на структуру и сорбционные свойства мезопористых кремнезёмов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 421-432. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10571>



Original article

## The effect of the composition of the reaction medium on the structure and sorption properties of mesoporous silica

Alina S. Khludneva<sup>1</sup>✉, Sergey I. Karpov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, a-kh-01@yandex.ru✉

**Abstract.** Ordered mesoporous silicas can be used as effective adsorbents for the extraction and purification of substances with varying polarity. It was demonstrated earlier that such materials are promising for the extraction and concentration of polyphenols. However, the effect of the synthesis conditions on the sorption properties of silicas has not been thoroughly studied yet. Therefore, the purpose of our study was to investigate the effect of the conditions of silica synthesis (MCM-41 and SBA-15 analogues) on their sorption of polyphenols.

The article suggests synthesis methods of mesoporous silica using the sol-gel method with various sources of silicates, the nature of the template, and the temperature of the sol formation. It also considers the influence of the composition of the ethanol-water solvent and quercetin additives on the micelle formation of templates as well as the structure and properties of the ordered silicas obtained by means of hydrothermal assisted sol-gel synthesis.

Low-temperature adsorption-desorption of nitrogen and IR spectroscopy were used to study the effect of the quercetin additives on the structure and porosity of the SBA-15, MCM-41, and MCM-48 synthetic analogues. The study demonstrated that the molecules of polyphenol additives have a structure-forming and ordering effect on the sorption properties towards flavonoids. An increase in the temperature of hydrothermal treatment results in the formation of a silica matrix with a narrow pore-size distribution, the surface area of over 1500 m<sup>2</sup>/g and the pore volume of over 1.0 cm<sup>3</sup>/g. A higher degree of order and maximum specific surface area and pore volume is obtained by hydrothermal sol-gel synthesis of MCM-41 analogues in the presence of polyphenols and ethanol during the sol formation.

In our study, we considered the sorption of quercetin, +(-)catechin, and naringin on synthesised materials under stationary conditions. The sorption properties of the silicas were compared to their structure and the nature of the sorption centres. The synthesis of ordered materials based on the use of a nonionic template does not result in changes in the sorption capacity at different temperatures of sol formation and with different sources of silicon oxide. There are also no changes in sorption capacity when the specific surface area of the silica changes. The sorption capacity is mostly affected by the nature of the sorption centres and their hydration.

**Keywords:** ordered mesoporous silicas, flavonoids, sol-gel synthesis, sorption.

**Acknowledgments:** The authors express their gratitude to professor F. Rössner from Carl von Ossietzky University of Oldenburg for his assistance in the organisation of the experimental studies of new silicas by means of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen and IR spectroscopy.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the government order to higher education institutions in the sphere of scientific research for years 2020-2022, project No. FZGU-2021-2265.

**For citation:** Khludneva A.S., Karpov S.I. The effect of the composition of the reaction medium on the structure and sorption properties of mesoporous silica *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 421-432. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10571>

### Введение

Сорбционные методы находят широкое применение в извлечении и определении веществ в различных объектах [1,2], системах доставки лекарств [3] и др. Традиционно используемые силикагели и полимерные сорбенты не обладают упорядоченностью, что приводит к дисперсии сорбционных свойств и ограниче-

ниям использования сорбентов как в статических, так и в динамических условиях. Упорядоченные мезопористые кремнеземы характеризуются большой удельной площадью поверхности, узким распределением пор по размерам, что потенциально может обуславливать их уникальные сорбционные свойства [4,5], а следовательно, влиять на средство к по-



лифенолам и сорбционную емкость. Упорядоченность структуры не только снижает диффузионные ограничения, но и способствует более равномерному распределению сорбционных центров. В настоящее время разработано несколько подходов по созданию наноструктурированных кремнеземов. Среди них можно выделить материалы, синтезированные с использованием ионогенных [6] и неионогенных поверхностно-активных веществ [7]. Наиболее изучены структура и некоторые физико-химические свойства упорядоченных МСМ-41, МСМ-48, SBA-15.

В литературе указано, что свойства таких кремнеземов существенным образом зависят от температуры формирования золя [8,9], природы темплата [10], соотношения компонентов [10] и других факторов. При варьировании условий меняется морфология частиц, удельная плотность поверхностных силанольных групп, удельная площадь поверхности кремнеземов, что не может не сказываться на сорбционных свойствах. Nassi с соавт. [11] показали, что сорбционную емкость материала и другие равновесные параметры сорбции определяют величины площади поверхности. Зависимость сорбционных свойств от распределения сорбционных центров на поверхности кремнезема вызывает необходимость учета также и природы силанольных групп и их удельной плотности на поверхности сорбента. Известно [12], что на поверхности кремнезема находятся силанольные группы нескольких типов – свободные и связанные водородной связью между собой или с молекулами растворителя. Контроль содержания и природы силанольных групп осуществляется методами ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии [13]. Условия синтеза предполагают получение сорбентов в присутствии неионогенного темплата в кислой среде (при  $\text{pH} \approx 2$ ) [12], что в значительной степени может изменить гидратацию ма-

териала. Можно отметить снижение доступности сорбционных центров при увеличении гидратации материала. Кроме того, влияние кислотности реакционной среды на стадии формирования золя на сродство кремнезема к полифенольным веществам проявляется за счет уменьшения диссоциации силанольных групп при синтезе с  $\text{pH}$  реакционной системы менее 8.

В предшествующих работах [4,5,14] была показана перспективность использования упорядоченных кремнеземов для выделения и концентрирования полифенольных веществ. Авторами [14] проведена твердофазная экстракция флавонов сорбентом типа SBA-15. Показаны преимущества по сравнению с традиционными сорбентами, а также упорядоченными кремнеземами типа KIT-6, связанные с достижением большей степени извлечения и возможностью многократного использования. Однако систематическое рассмотрение влияния условий синтеза на сорбционные свойства кремнеземов не проводилось. В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение влияния условий синтеза кремнеземов (аналогов МСМ-41, SBA-15) на их сорбцию полифенольных веществ.

### Экспериментальная часть

Синтез кремнеземов. Получение мезопористых материалов проводили методом золь-гель синтеза с жидкокристаллическим темплатированием [15]. В настоящей работе в качестве шаблона использовали триблоксополимер полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксид  $(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$  Pluronic P123 (Sigma, Германия) и бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ, Panreac), для формирования матрицы кремнезема - коллоидный щелочной раствор  $\text{SiO}_2$  с торговой маркой Ludox HS-40 и тетраэтоксисилан (ТЭОС). Синтез проводили из реакционных смесей, характеризующихся мольным соотношением, приведенном в таблице 1.

Таблица 1. Соотношение компонентов (в моль) раствора при синтезе кремнезёмов  
Table 1. Ratio of the components (in mols) of the solution during the synthesis of silicas

Обозначение кремнезема	Соотношение компонентов
PT	1.0 SiO <sub>2</sub> : 0.016 P123: 0.91 HCl: 190 H <sub>2</sub> O
PL	1.0 SiO <sub>2</sub> (Ludox-HS-40): 0.017 P123: 1.4 HCl: 0.33 Na <sub>2</sub> O: 95.0 H <sub>2</sub> O
КМС	1.00 SiO <sub>2</sub> :0.263 ЦТАБ: 0.123 Na <sub>2</sub> O: 30.0 H <sub>2</sub> O
КМСЕ0.3	1.00 SiO <sub>2</sub> :0.263 ЦТАБ: 0.123 Na <sub>2</sub> O: 30.0 H <sub>2</sub> O: 0.3 EtOH
КМСЕ1	1.00 SiO <sub>2</sub> :0.263 ЦТАБ: 0.123 Na <sub>2</sub> O: 30.0 H <sub>2</sub> O: 1.0 EtOH
КМСЕ2	1.00 SiO <sub>2</sub> :0.263 ЦТАБ: 0.123 Na <sub>2</sub> O: 30.0 H <sub>2</sub> O:2.0 EtOH
КМСQE0.3	1.00 SiO <sub>2</sub> :0.263 ЦТАБ: 0.123 Na <sub>2</sub> O: 30.0 H <sub>2</sub> O: 0.3 EtOH: 2.0·10 <sup>-4</sup> Quer
КМСQE1	1.00 SiO <sub>2</sub> :0.263 ЦТАБ: 0.123 Na <sub>2</sub> O: 30.0 H <sub>2</sub> O: 1.0 EtOH: 2.0·10 <sup>-4</sup> Quer
КМСQE2	1.00 SiO <sub>2</sub> :0.263 ЦТАБ: 0.123 Na <sub>2</sub> O: 30.0 H <sub>2</sub> O:2.0 EtOH: 2.0·10 <sup>-4</sup> Quer

Изучение структуры и гидратации кремнезёмов. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота получали при температуре 77 К на анализаторе Micromeritics ASAP 2060 в интервале относительного давления  $p/p_0$  от  $10^{-5}$  до 0.995. Перед каждым измерением проводили дегазацию образцов при температуре 150°C в течение 8 ч при относительном давлении 6-8 мбар. Площадь поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ), диаметр ( $d_p$ ), объём пор ( $V_p$ ) и распределение пор по размерам оценивали по данным адсорбционной ветви изотермы адсорбции азота методами Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ, ВЕТ) и Баррета-Джойнера-Халенда (БДХ, ВДХ) [16].

Структуру и гидратацию синтезированных кремнезёмов изучали методом ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS) на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S, оборудованном приставкой Harrick Praying Mantis в диапазоне волновых чисел 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  с шагом 4  $\text{cm}^{-1}$ . Перед измерением исследуемые образцы диспергировали в KBr (Merck, Germany) в соотношении 1:4. Во время измерения через образец непрерывно проходил поток азота со скоростью 60 мл/мин.

Для сравнения интенсивностей спектральных линий проводили обработку ИК-спектров методом базисной линии с нормировкой на интенсивность спектрального максимума при 1080-1100  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания Si-O-Si).

Изучение сорбционных свойств кремнезёмов. Изучение равновесия сорбции кверцетина, +(-)катехина и нарингина проводили в статических условиях при температуре  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Навески предварительно высушенного при 120°C в течение 2 ч кремнезёма массой 0.1000 г приводили в контакт с 10.00  $\text{cm}^3$  раствора флавоноида в ацетонитриле концентрацией 0.14 мМ. После установления равновесия отбирали пробы объёмом 2  $\text{cm}^3$ . Концентрации сорбата в контактирующем растворе определяли на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Градуировочные зависимости для определения кверцетина, +(-)катехина и нарингина строили при длинах волн 367, 280 и 282 нм, соответственно.

### Обсуждение результатов

Низкотемпературная адсорбция/десорбция азота. Одно из поверхностно-активных веществ, позволяющих получать кремнезёмы с относительно широкими однородными по размеру мезопорами, является триблоксополимер Pluronic P123. В литературе [8,9] показано, что температура формирования золя существенным образом влияет на морфологию и размер частиц сорбента. В связи с этим были синтезированы кремнезёмы в присутствии триблоксополимера при варьировании температуры формирования золя. Как видно из таблицы 2, значения

Таблица 2. Поверхностные и адсорбционные свойства кремнезёмов, синтезированных с неионогенным темплатом

Table 2. Surface and adsorption properties of the silicas synthesised using a nonionic template

Образец	$S_{ВЛН}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_p$ , нм	$V_p$ , см <sup>3</sup> /г	Q, мкмоль/г
PL17	199	12.6	0.63	0.95
PT21	395	3.5	0.35	0.97
PT35	609	6.8	1.03	0.91
PT45	527	5.4	0.71	0.92

$S_{ВЛН}$ , м<sup>2</sup>/г – удельная площадь поверхности кремнезема, оцененная методом ВЛН из данных ветви адсорбции;  $V_p$ , см<sup>3</sup>/г – объем пор кремнезема, оцененный методом ВЛН из данных ветви адсорбции;  $d_p$ , нм – ширина пор при максимуме распределения пор по размерам; Q, мкмоль/г – сорбционная емкость кремнезёмов при сорбции кверцетина.

удельной площади поверхности, диаметра и объема пор полученных кремнезёмов немонотонно зависят от температуры. Анализ структуры кремнезёмов, синтезированных в присутствии неионогенного шаблона триблоксополимера полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксид, приведен в предшествующей работе [17].

По литературным данным [11] известно, что увеличение удельной площади поверхности может приводить к возрастанию сорбционной емкости. Однако, как видно из таблицы 2, различия в удельной площади поверхности синтезированных кремнезёмов не отражаются на сорбционных свойствах. Наряду с удельной площадью поверхности на сорбцию полифенольных веществ могут оказывать влияние природа сорбционных центров. Как отмечено Хоффманном [18], в зависимости от природы темплата и кислотности среды, взаимодействие между шаблоном и прекурсором реализуется за счет электростатических сил или водородных связей. Это может приводить к изменению природы сорбционных центров, их концентрации на поверхности и гидратации, что не может не сказываться на сорбционных свойствах.

Для увеличения селективности сорбента по отношению к полифенольным веществам можно влиять на природу сорбционных центров и их удельную плотность на поверхности кремнезема. Полифенольные группы способны иони-

зироваться и участвовать в электростатических взаимодействиях с поверхностью сорбента, что может способствовать увеличению селективности сорбента по отношению к целевым молекулам. С учетом этого важна разработка и совершенствование способов синтеза из ионогенных ПАВ. Одним из широко используемых [19,20], в том числе при синтезе МСМ-41 [18], является бромид цетилтриметил-аммония (ЦТАБ). Дальнейшие исследования были проведены с его использованием в качестве темплата.

На рис. 1 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота образцов, синтезированных в водной среде при температуре гидротермальной обработки 100°C в течение 48 ч. Образец КМС100-2 является дважды кальцинированным КМС100-1. Вид изотерм (рис. 1) подтверждает наличие упорядоченной мезопористой структуры. Резкое увеличение количества сорбированного азота выше  $p/p_0=0.8$ , а также наличие гистерезиса, указывают на конденсацию адсорбата в межзеренном пространстве.

Предполагается использование кремнезёмов в сорбционных процессах в динамических условиях. Поэтому необходимо учитывать размер частиц и их морфологию, поскольку эти параметры влияют на сопротивление массопереносу и изменение давления в колонке. По литературным данным [21] известно, что

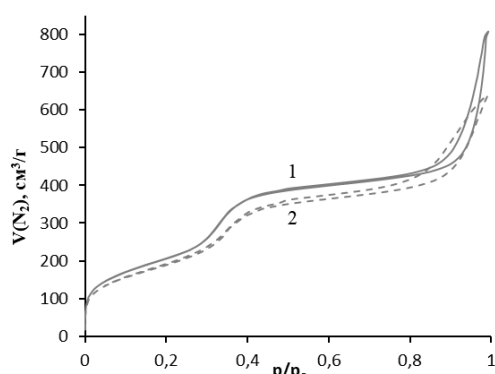


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота: 1 – КМС100-2; 2 – КМС100-1

Fig. 1. Low-temperature adsorption-desorption of nitrogen isotherms: 1 – КМС100-2; 2 – КМС100-1.

размер частиц кремнезёмов и их морфология могут существенно зависеть от температуры синтеза. Кроме того, повышение температуры гидротермальной обработки может значительно сократить время синтеза.

С учетом этого синтез кремнезёмов был проведен при температурах 100 и 140°C. В условиях гидротермальной обработки при 140°C время синтеза можно сократить до 16 ч. Как видно из рис. 2, изотермы адсорбции/десорбции азота для всех кремнезёмов, синтезированных в присутствии ЦТАБ при температуре гидротермальной обработки 140°C, имеют сходных вид, относящийся к типу IV согласно классификации, рекомендованной ИЮПАК [16]. Такой вид изотерм характерен для мезопористых материалов с

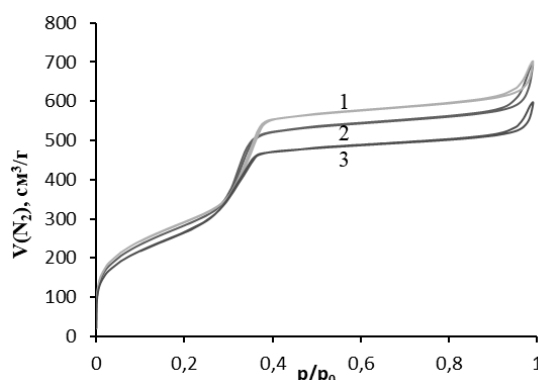


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота кремнеземами: 1 – КМСЕ0.3; 2 – КМС; 3 – КМСQE0.3

Fig. 2. Isotherms of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen on silicas: 1 – КМСЕ0.3; 2 – КМС; 3 – КМСQE0.3.

упорядоченной структурой. Рассчитанные величины удельной площади поверхности приведены в таблице 3. Можно отметить, что величина удельной площади поверхности значительно выше по сравнению с кремнеземами, синтезированными при 100°C ( $S_{уд}(КМС100-1)=700 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $S_{уд}(КМС100-2)=760 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Синтез мезопористых кремнезёмов обычно проводят в водной среде. В литературе [22] отмечено, что добавки спиртов, изменяя свойства среды, оказывают влияние на структуру кремнезёмов. Были синтезированы кремнезёмы в присутствии ЦТАБ в водно-этанольных растворах при варьировании количества добавленного этанола. Вид изотерм адсорбции/десорбции азота кремнеземами не изменяется при варьировании количества

Таблица 3. Сорбционная емкость и площадь поверхности кремнезёмов, синтезированных в присутствии бромид цетилтриметиламмония

Table 3. Sorption capacity and surface area of silicas synthesised in the presence of cetyltrimethylammonium bromide

	Q, мкмоль/г			$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
	Кверцетин	Катехин	Нарингин	
КМС	7.9	6.6	6.4	1685
КМСЕ0.3	8.4	6.2	6.2	1756
КМСЕ1	10.5	6.2	8.6	1944
КМСЕ2	9.4	7.3	6.0	1807
КМСQE0.3	11.2	8.9	9.0	1521
КМСQE1	9.6	7.8	8.7	1505
КМСQE2	8.6	6.6	6.5	1903

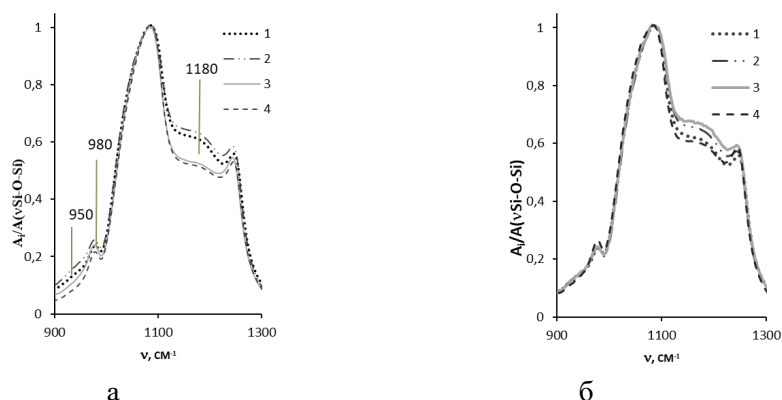


Рис. 3. ИК-спектры диффузного отражения кремнезёмов: а) 1 – КМС; 2 – КМСЕ0.3; 3 – КМСЕ1; 4 – КМСЕ2; б) 1 – КМС; 2 – КМСQE0.3; 3 – КМСQE1; 4 – КМСQE2. Интервал волновых чисел 900-1300  $\text{cm}^{-1}$ .

Fig. 3. IR spectra of the diffuse reflection of silicas: а) 1 – КМС; 2 – КМСЕ0.3; 3 – КМСЕ1; 4 – КМСЕ2; б) 1 – КМС; 2 – КМСQE0.3; 3 – КМСQE1; 4 – КМСQE2. Range of wave numbers 900-1300  $\text{cm}^{-1}$ .

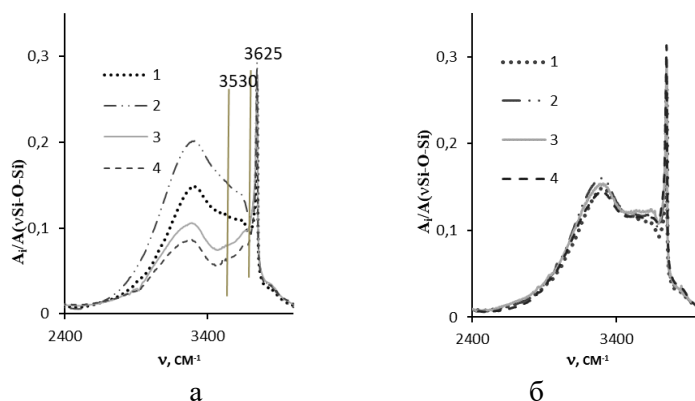


Рис. 4. ИК-спектры диффузного отражения кремнезёмов: а) 1 – КМС; 2 – КМСЕ0.3; 3 – КМСЕ1; 4 – КМСЕ2; б) 1 – КМС; 2 – КМСQE0.3; 3 – КМСQE1; 4 – КМСQE2. Интервал волновых чисел 2400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Fig. 4. IR spectra of the diffuse reflection of silicas: а) 1 – КМС; 2 – КМСЕ0.3; 3 – КМСЕ1; 4 – КМСЕ2; б) 1 – КМС; 2 – КМСQE0.3; 3 – КМСQE1; 4 – КМСQE2. Range of wave numbers 2400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

добавленного этанола (рис. 2). Полученные материалы обладают удельной площадью поверхности, превышающей 1500  $\text{m}^2/\text{г}$  (таблица 3). Зависимость удельной площади поверхности кремнезёмов от содержания этанола в реакционной смеси, носит экстремальный характер (табл. 3). Причем для серий КМСЕ и КМСQE влияние противоположно. При увеличении соотношения  $\text{SiO}_2:\text{EtOH}$  до 1:1, происходит возрастание, а при соотношении 1:2 снижение  $S_{\text{уд}}$  для материалов, полученных без добавок флавоноида. Величины

удельной площади поверхности сорбентов, синтезированных в присутствии кверцетина, при содержаниях этанола 0.3 и 1.0 близки между собой,  $S_{\text{уд}}$  КМСQE2 превышает два других на 400  $\text{m}^2/\text{г}$ .

Как показано авторами [22,23], этанол в малых концентрациях выступает в роли со-ПАВ, превышение некоторой концентрации приводит к преобладанию свойств сорастворителя. Иными словами, изменяется преимущественная локализация этанола относительно мицелл: при малых концентрациях молекулы этанола участвуют в образовании мицелл, а при

высоких – находятся в сольватной оболочке. Отмеченные явления приводят к немонотонной зависимости величины удельной площади поверхности от состава растворителя.

Один из подходов, позволяющих увеличить эффективность сорбционного извлечения веществ – синтез сорбентов в присутствии потенциальных сорбатов. Были синтезированы упорядоченные кремнеземы в присутствии кварцетина в водно-этанольной среде. Можно отметить, что такие кремнеземы обладают меньшими величинами удельной площади поверхности по сравнению с соответствующими образцами, полученными без добавок флавоноида (таблица 3).

**ИК-спектроскопия.** Метод ИК-спектроскопии широко используется для изучения гидратации сорбентов, понимания природы взаимодействий между функциональными группами. На ИК-спектрах материалов, полученных в присутствии ЦТАБ (рис. 3), присутствует интенсивная полоса при  $1070\text{ см}^{-1}$  и менее интенсивная при  $1240\text{ см}^{-1}$ , соответствующие асимметричным валентным колебаниям Si-O-Si [24]. Как было отмечено в работе [17], наличие матрицы с высокой упорядоченностью подтверждается положением максимума при  $1070\text{-}1080\text{ см}^{-1}$ , который соответствует валентным колебаниям связей Si-O-Si в структуре кремнезема с тонкими стенками гексагональных пор. Отмеченный факт сопровождается снижением гидратации материала в присутствии этанольных растворов флавоноида для образцов КМСЕ1 и КМСЕ2. На рис. 4 видно уменьшение интенсивности поглощения инфракрасного излучения при волновых числах  $3625\text{ см}^{-1}$ ,  $3100\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ . Аналогичные закономерности отмечены и для полос поглощения при  $980\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания ОН-групп, рис. 3). Полоса с указанным волновым числом более размыта и сопровождается большей оптической плотностью при уменьшении волнового числа до  $950\text{ см}^{-1}$ . Можно полагать, что в

условиях синтеза кремнезема с большим содержанием этанола уменьшается доля изолированных пар соседних (вицинальных) ОН-групп, связанных водородными связями, и снижается количество адсорбированных на них молекул растворителя. Выявленные закономерности позволяют интерпретировать также и изменение полосы с максимумом относительной оптической плотности при  $1180\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания Si-O-Si). Характер изменения интенсивности ИК-излучения в указанном диапазоне аналогичен закономерности изменения интенсивности полосы при  $3620\text{-}3650\text{ см}^{-1}$ , которые интерпретируют [25] как присутствие вицинальных силанольных групп на поверхности кремнезема.

Представляет интерес анализ зависимости гидратации ( $\nu=3100\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ ) и удельной плотности поверхностных силанольных групп ( $\nu=3746\text{ см}^{-1}$ ) при варьировании количества этанола в реакционной смеси. Анализ ИК-спектров сорбентов, полученных без добавок кварцетина (рис. 4а, 5а), позволяет отметить немонотонные изменения гидратации и удельной плотности поверхностных силанольных групп при варьировании состава растворителя. Объяснение такой зависимости уже приводилось в разделе при анализе экспериментальных данных, полученных методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Как видно из рис. 4а, увеличение доли этанола приводит к некоторому смещению пика свободных силанольных групп от  $3745$  до  $3740\text{ см}^{-1}$  с некоторым уширением. В то же время присутствие неводного растворителя не позволяет выявить строгую закономерность изменения количества свободных силанольных групп SiOH.

Существенно меняется структура кремнезема в присутствии этанольных растворов кварцетина. Влияние добавок на морфологию наночастиц, (формирование сферических частиц) их размер было ранее отмечено в работе [26]. Было также



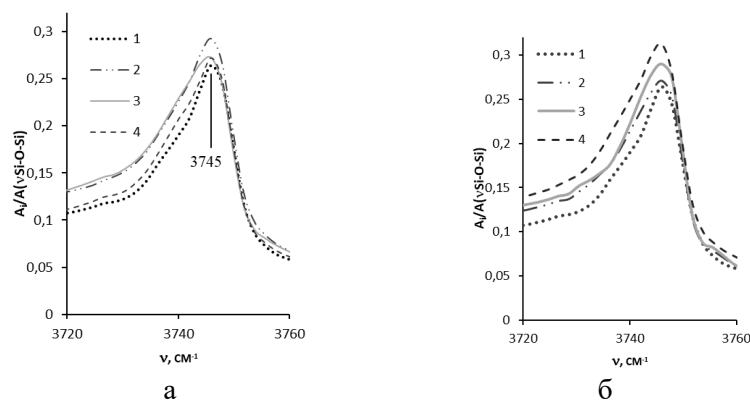


Рис 5. ИК-спектры диффузного отражения кремнезёмов: а) 1 – КМС; 2 – КМСЕ0.3; 3 – КМСЕ1; 4 – КМСЕ2; б) 1 – КМС; 2 – КМСQE0.3; 3 – КМСQE1; 4 – КМСQE2. Интервал волновых чисел 3720-3760  $\text{cm}^{-1}$ .

Fig. 5. IR spectra of the diffuse reflection of silicas: а) 1 – КМС; 2 – КМСЕ0.3; 3 – КМСЕ1; 4 – КМСЕ2; б) 1 – КМС; 2 – КМСQE0.3; 3 – КМСQE1; 4 – КМСQE2. Range of wave numbers 3720-3760  $\text{cm}^{-1}$ .

указано, что температура формирования золя может повлиять на размер гранул кремнезёма и их увеличение до нескольких сотен нм. Флавоноид наряду с влиянием на структуру мицелл также может оказывать стабилизирующее влияние на наночастицы упорядоченного материала в процессе его формирования в условиях золь-гель синтеза. Это подтверждает характер изменения ИК-спектров (рис. 5), поскольку практически не меняется вид спектра в области 950-980 и 3300-3650  $\text{cm}^{-1}$ .

Наиболее интересна закономерность изменения количества свободных силанольных групп (полоса валентных колебаний SiOH при 3740-3745  $\text{cm}^{-1}$ ). Как видно из рис. 5б, максимальная интенсивность полосы 3745  $\text{cm}^{-1}$  характерна для образца КМСQE2 с наибольшим из рассмотренных содержаний этанола в реакционной смеси. Можно полагать, что кверцетин оказывает структурирующее влияние на кремнезём, однако все еще остается неясным, обусловлено ли это влиянием на мицеллообразование ПАВ или на рост наночастиц кремнезёма, и требует дальнейшего изучения.

Равновесие сорбции флавоноидов. Известно [5], что наноструктурированные

кремнезёмы проявляют высокую сорбционную способность по отношению к полифенольным веществам. Тем не менее, до настоящего времени не определено влияние структуры и природы сорбционных центров на сорбционные свойства кремнезёмов. В этой связи в настоящей работе было важно изучить характер влияния структуры сорбента с учетом условий его синтеза на сорбционные свойства.

Как видно из таблиц 2-3, величины равновесной сорбционной емкости кремнезёмов, полученных в присутствии разных темплатов, различаются почти на порядок. Сорбционные свойства кремнезёмов, синтезированных в присутствии бромиды цетилтриметиламмония, изучали при сорбции нескольких флавоноидов (кверцетин, (+)-катехин и нарингин) из индивидуальных ацетонитрильных растворов. Величина сорбционной способности для полифенольных веществ пропорциональна величине удельной площади поверхности кремнезёмов  $S$  (табл. 3) для серии, синтезированной в водно-этанольной среде в присутствии ЦТАБ. Более высокие величины удельной площади поверхности сорбентов КМС обуславливают рост сорбции полифенольных веществ.

Сорбционные свойства синтезированных кремнезёмов согласуются с величинами удельной площади поверхности неоднозначно. Сорбенты, полученные без добавок флавоноида, дают сорбционную ёмкость, изменяющуюся в соответствии с площадью поверхности. В случае материалов, синтезированных в присутствии кверцетина, такая зависимость не прослеживается. Напротив, сорбционная ёмкость образца с максимальной величиной  $S_{уд}$  минимальна. Добавки кверцетина в реакционную среду на стадии формирования золя приводят к росту сорбции всех трёх флавоноидов. С учётом свойств растворителя, в котором происходил синтез кремнезёмов, можно полагать, что уменьшение доли этанола способствует переходу флавоноида в мезофазы мицелл, в результате чего на стенках пор кремнезёмов формируются отпечатки потенциального сорбата.

Для всех рассматриваемых кремнезёмов их средство выше к кверцетину по сравнению с катехином и нарингином, что может быть связано с различиями в полярности и размерах молекул флавоноидов.

Анализ ИК-спектров (рис. 3-4) показывает, что меньшая гидратация сорбционных центров способствует увеличению сорбции флавоноидов. Метод ИК-спектроскопии не позволяет с достаточной точностью определить концентрацию поверхностных силанольных групп. Однако по интенсивностям полос, соответствующим колебаниям свободных силанольных групп, можно отметить, что сорбция флавоноидов тем выше, чем ниже интенсивность на спектрах соответствующих сорбентов. В ряду сорбентов, полученных с добавками

флавоноида, с ростом удельной площади поверхности наблюдается снижение сорбции.

### Заключение

Варьирование природы шаблона (ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ) при синтезе кремнезёмов способствует превалированию различных факторов, влияющих на сорбционную способность. Синтез упорядоченных материалов с использованием неионогенного ПАВ не приводит к изменению сорбционной ёмкости при варьировании температуры формирования золя и источника оксида кремния. В этом случае отсутствуют изменения сорбционной ёмкости при изменении удельной площади поверхности кремнезёма. Методом ИК-спектроскопии установлено, что на сорбционную ёмкость в большей степени влияют природа сорбционных центров и их гидратация. Синтез кремнезёмов с использованием ионогенного ЦТАБ позволяет увеличить сорбционную способность наноструктурированных кремнезёмов. Сорбционная ёмкость кремнезёмов, синтезированных в присутствии ионогенного темплата, возрастает с увеличением удельной площади поверхности и согласуется с изменением количества силанольных групп на поверхности наноструктурированного кремнезёма.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы/References

1. Liu J., Wang J., Guo Y., Yang X. et al. Effective solid-phase extraction of chlorophenols with covalent organic framework material as adsorbent. *J. Chromatogr. A*. 2022; 1673: 463077-

463087.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463077>

2. Ren X., Balavandy S.K., Li F., Breadmore M.C. et al. Miniaturized 3D printed solid-phase extraction cartridges with integrated porous frits. *Anal. Chim. Acta*. 2022; 1208:



339790-339800.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.339790>

3. Albayati T.M., Jassam A.A.A. Synthesis and characterization of mesoporous materials as a carrier and release of prednisolone in drug delivery system. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2019; 53: 101176-101181. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101176>

4. Wang X., Li J., X. Yang, X.-M. Gao et al. A rapid and efficient extraction method based on industrial MCM-41-miniaturized matrix solid-phase dispersion extraction with response surface methodology for simultaneous quantification of six flavonoids in *Pollen typhae* by ultrahigh-performance liquid chromatography. *J. Sep. Sci.* 2019; 42(14): 2426-2434. <https://doi.org/10.1002/JSSC.201900227>

5. Brezoiu A.M., Prundeanu M., Berger D., Deaconu M. et al. Properties of *salvia officinalis* l. and *thymus serpyllum* l. extracts free and embedded into mesopores of silica and titania nanomaterials. *Nanomaterials.* 2020; 10(5): 2426-2434. <https://doi.org/10.3390/nano10050820>

6. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* 1992; 114: 10834-10843. <https://doi.org/10.1021/JA00053A020>

7. Zhao D., Feng G., Huo Q., Melosh N. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science.* 1998; 279: 548-552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>

8. Letaief N.A., Lucas-Girot A., Oudadesse H, Meleard P. et al. Effect of aging temperature on the structure, pore morphology and bioactivity of new sol-gel synthesized bioglass. *J. Non. Cryst. Solids.* 2014; 402: 194-199. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.06.005>

9. Wang H., Rong X., Han L., Tang M. et al. Controlled synthesis of hexagonal mesostructure silica and macroporous ordered siliceous foams for VOCs adsorption. *Royal Society of Chemistry.* 2015; 5(8): 5695-5703. <https://doi.org/10.1039/C4RA12553C>

10. Mohamed Isa E.D., Mahmud I.S., Ahmad H., Rahman M.B.A. Dependence of mesoporous silica properties on its template. *Ceram. Int.* 2019; 45(9): 12149-12153. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.118>

11. Nassi M., Sarti E., Pasti L., Martucci A. et al. Removal of perfluorooctanoic acid from water by adsorption on high surface area mesoporous materials. *J. Porous Mater.* 2014; 21(4): 423-432. <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9788-5>

12. Pirez C. Morin, J.C., Manayil J.C., Lee A.F. et al. Sol-gel synthesis of SBA-15: Impact of HCl on surface chemistry. *Microporous Mesoporous Mater.* 2018; 271: 196-202. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.043>

13. Ide M., El-Roz M., De Canck E., Vicente A. et al. Quantification of silanol sites for the most common mesoporous ordered silicas and organosilicas: Total versus accessible silanols. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013; 15(2): 642-650. <https://doi.org/10.1039/c2cp42811c>

14. Cao W., Ye L.H., Cao J., Xu J.J. et al. Quantitative analysis of flavanones from citrus fruits by using mesoporous molecular sieve-based miniaturized solid phase extraction coupled to ultrahigh-performance liquid chromatography and quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 2015; 1406: 68-77. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.035>

15. Branton P.J., Hall P.G., Sing K.S.W. To probe the unique adsorption characteristics of M41S materials, adsorbates. *Adsorption.* 1994; 1: 77-81.

16. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *J. Pure Appl. Chem.* 2015; 87(9-10): 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

17. Khludneva A.S., Karpov S.I. Structure and sorption properties of mesoporous silica synthesised using a varying temperature and silicon source. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy.* 2021; 21(5): 669-680. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3773>



18. Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Froba M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chemie*. 2006; 45(20): 3216-3251. <https://doi.org/10.1002/anie.200503075>
19. Rehman A., Usman M, Bokhari T.H., Rahman H.M.A.U. et al. Effects of nonionic surfactant (TX-100) on solubilizing power of cationic surfactants (CTAB and CPC) for Direct Red 13. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2020; 586: 124241-124250. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124241>
20. Harichandran G., Divya P., Radha S., Yesuraj J. Facile and controllable CTAB-assisted sonochemical synthesis of one-dimensional MnWO<sub>4</sub> nanorods for supercapacitor application. *J. Mol. Struct.* 2020; 1199: 126931-126940. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126931>
21. Wang W., Wu C., Sun R., Li D. et al. Simple and controllable preparation of SBA-15 microspheres by poly(vinyl alcohol)-assisted P123 templating system. *Microporous Mesoporous Mater.* 2020; 302: 120211-120220. <https://doi.org/10.1016/J.MI-CROMESO.2020.110211>
22. Liu S., Cool P., Collart O., Voort P.V.D. et al. The Influence of the Alcohol Concentration on the Structural Ordering of Mesoporous Silica: Cosurfactant versus Cosolvent. *J. Phys. Chem. B.* 2003; 107(38): 10405-10411. <https://doi.org/10.1021/jp034410w>
23. Costa F.O., Misael C.G.A., Silva A.M., Sousa B.V. Textural analysis of SBA-15 molecular sieve using ethanol as co-solvent. *Adsorption*. 2015; 21(8): 671-676. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9717-1>
24. Almeida R.M., Marques A.C. Characterization of Sol-Gel Materials by Infrared Spectroscopy. In: Klein L., Aparicio M., Jiti-anu A. (eds) *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Springer, Cham, 2018: 1122-1134.
25. Lisichkin G.V., Fadeev A.Yu., Serdan A.A., Nesterenko P.N. et al. *Khimiya privitykh poverhnostnykh soedinenij*. M. FIZMATLIT. 2002. 592 p. (In Russ.)
26. Roik N.V., Belyakova, L.A., Dziačko M.O., Oranska O.I. et al. Influence of azo dye additives on structural ordering of mesoporous silicas. *Appl. Nanosci. Springer International Publishing*, 2020; 10(8): 2547-2556. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01013-5>

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.С. Хлуднева** – студент, кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**С.И. Карпов** – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

**A.S. Khudneva** – student, department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: a-kh-01@yandex.ru

**S.I. Karpov** – the senior lecturer of department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: karsiv@mail.ru

Статья поступила в редакцию 14.06.2022; одобрена после рецензирования 18.07.2022; принята к публикации 01.08.2022.

The article was submitted 14.06.2022; approved after reviewing 18.07.2022; accepted for publication 01.08.2022.