



УДК 544.723:577.115: 661.183.6

## Сорбция фосфатидилхолина на высокоупорядоченных мезопористых материалах в статических условиях

Аскурава А.С.<sup>1</sup>, Синяева Л.А.<sup>1</sup>, Беланова Н.А.<sup>1</sup>,  
Карпов С.И.<sup>1</sup>, Roessner F.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» Воронеж

<sup>2</sup>Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany

Поступила в редакцию 18.12.2015 г.

Изучена сорбция фосфатидилхолина (ФХ) в равновесных условиях из гексановых растворов высокоупорядоченными мезопористыми материалами (MCM-41, MMS-1). Полученные изотермы сорбции фосфатидилхолина обработаны с применением теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и полимолекулярной адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Рассчитаны равновесные параметры сорбции: максимальная емкость монослоя, константы, характеризующие взаимодействия типа сорбат-сорбент, а также типа сорбат-сорбат. Выявлено, что степень сродства фосфатидилхолина к высокоупорядоченному мезопористому материалу MMS-1 выше, чем к MCM-41, о чем свидетельствует константа заполнения полислоев.

**Ключевые слова:** фосфолипиды, фосфатидилхолин, высокоупорядоченные кремнийсодержащие материалы, MCM-41, изотерма сорбции.

## Sorption of phosphatidylcholine onto highly ordered mesoporous materials under static conditions

Askurava A.S.<sup>1</sup>, Siniaeva L.A.<sup>1</sup>, Belanova N.A.<sup>1</sup>, Karpov S.I.<sup>1</sup>, Roessner F.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, Voronezh

<sup>2</sup>Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany

Some features of equilibrium sorption of phosphatidylcholine onto MCM-41 type mesoporous materials are presented in this paper. The experimental results are processed using mathematical equations of Langmuir and BET models for equilibrium sorption phospholipid on highly ordered mesoporous materials.

It is shown that the structure order, the value of specific surface area of the sorbents leads crucial role on the form of equilibrium curve of adsorption. Isotherms of phosphatidylcholine adsorption onto ordered mesoporous siliceous materials are characterized by monolayer adsorption at the lower final solution concentration range and the second stage at the equilibrium concentration of phosphatidylcholine  $> 4.5 \text{ mmol} / \text{dm}^3$  corresponds to multilayer adsorption in the mesopores. Mathematical equations of Langmuir and BET models of sorption were used for determination of equilibrium parameters of process (maximum adsorption capacity of the monolayer, and constants characterizing interactions between sorbent-sorbate, and sorbate-sorbate). It is found that at the formation of phosphatidylcholine monolayer is due to hydrogen bonding of silanol groups of sorbent with oxygen atoms phosphoric group of phosphatidylcholine whereas the formation of multilayers is caused by the association of the phosphatidylcholine molecules.

**Keywords:** phospholipids, phosphatidylcholine, ordered mesoporous materials, MCM-41, adsorption isotherms.

## Введение

Сорбционные технологии, используемые для разделения и концентрирования биологически активных веществ (БАВ), позволяют достигать большей степени извлечения и чистоты вещества по сравнению с традиционной жидкость-жидкостной экстракцией. Для управления процессом сорбционного разделения веществ необходимо знать равновесные характеристики, а также учитывать характер взаимодействия вещества с сорбентом. Фосфолипиды (ФЛ) привлекают особое внимание исследователей в виду того, что они являются важной составной частью пищевых продуктов благодаря их высокой энергетической ценности и высокой антиоксидантной активности [1, 2]. Фосфатидилхолин (ФХ) является одним из важнейших биологически активных веществ в жизнедеятельности организма: входит в состав липопротеидов крови, клеточных мембран и является наиболее важным питательным веществом для поддержания активного состояния печени [3]. Одним из актуальных вопросов аналитической химии является проблема извлечения БАВ из растительных объектов. Поэтому перспективна разработка сорбционных способов выделения биологически активных веществ, а также связанный с этим поиск новых сорбентов для создания и разработки процессов выделения и концентрирования БАВ, в частности фосфолипидов.

В качестве эффективных сорбентов для извлечения БАВ нашли широкое применение высокоупорядоченные наноструктурированные материалы с гексагональной структурой типа МСМ-41 [4-9]. К преимуществам данных материалов можно отнести высокие значения удельной площади поверхности ( $>1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), узкое распределение пор по размерам, широкие возможности контролировать структурные характеристики, варьируя условия синтеза материалов [10-13].

Целью работы являлось изучение равновесных параметров сорбции фосфатидилхолина мезопористыми кремнийсодержащими материалами.

## Эксперимент

В качестве объекта исследования был выбран один из наиболее распространенных фосфолипидов - фосфатидилхолин («Sigma-Aldrich», Германия), представляющий собой сложный эфир глицерина с двумя жирными кислотами, содержащий остатки фосфорной кислоты и азотистого основания (рис. 1). В данной работе в качестве растворителя использовали гексан. Физико-химические свойства сорбируемого фосфолипида представлены в табл. 1.

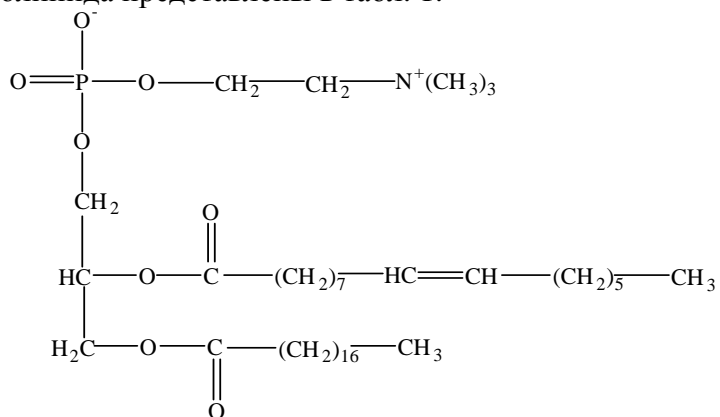


Рис. 1. Фосфатидилхолин (биполярная форма)

Таблица 1. Физико-химические характеристики фосфатидилхолина

Название	Фосфатидилхолин
Молярная масса, г/моль	776.0
Размер молекулы, нм	1.5

В данной работе использовали мезопористый наноструктурированный материал МСМ-41, предоставленный Süd-Chemie (Germany) и его аналог, синтезированный по методике, представленной в работе [14] ( $S_{уд}=996 \text{ м}^2/\text{г}$ , далее по тексту материал обозначается - ММС-1). Синтез ММС-1 включает в себя следующие этапы: получение реакционной смеси, содержащей ТЭОС, бромид цетилтриметиламмония (СТАВг, используемый в качестве темплата), аммиак, этиловый спирт и воду, и дальнейшую гидротермальную обработку при температуре  $120^\circ\text{C}$  при непрерывном вращении автоклава [14]. Для синтезированного образца ММС-1 определение площади поверхности, объема, диаметра пор и распределения пор по размерам проводили по изотермам сорбции/десорбции азота при  $77 \text{ K}$  и относительном давлении в диапазоне  $p/p_0$   $10^{-5} - 0,99$  на анализаторе удельной поверхности Tristar II 3020 (Micromeritics, США). Перед проведением каждого измерения образцы МСМ-41 и композита на его основе были дегазированы под вакуумом при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 20 часов. Удельную площадь поверхности рассчитывали с использованием уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (BET) [15], распределение пор по размерам – методом Барретта-Джойнера-Халенда (Barrett-Joyner-Halenda – ВЖН) [16, 17]. Поверхностные и объемные характеристики материалов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Поверхностные и объемные характеристики кремнийсодержащих материалов

Кремнийсодержащие материалы	Удельная площадь поверхности $S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Диаметр пор $d_p$ , нм
МСМ-41	1290	3.9
ММС-1	1100	4.0

Исследование структуры и субструктуры образцов кремнийсодержащих материалов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе Libra 120 (ZEISS, Германия). Для получения изображений предварительно на предметные сетки с тонкой пленкой аморфного углерода помещали водно-желатиновую суспензию исследуемого сорбента, измельченного в агатовой ступке. Далее получали светлопольные и темнопольные изображения с использованием различных методик.

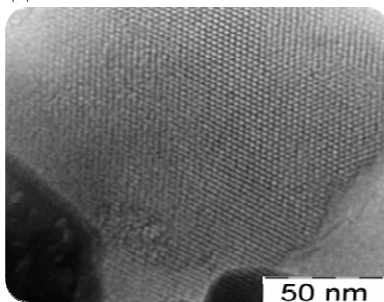


Рис. 2. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения материала ММС-1 в поперечном сечении

Анализ синтезированных мезопористых материалов, проведенный с использованием просвечивающей электронной микроскопии, подтверждает сделанные предположения о получении высокоупорядоченного материала. Результаты просвечивающей электронной микроскопии показывают, что система пор и каналов сорбента МСМ-41 и его синтезированного аналога ММС-1 состоит из параллельных трубок, имеющих гексагональное строение (рис. 2).

Сорбционное равновесие в системе сорбент (фракция 0.1-0.25 мм) - гексановый раствор ФХ изучали при температуре  $298 \pm 2$  К в статических условиях методом переменных концентраций [18]. Навески сорбента массой  $0.3000 \pm 0.0002$  г в воздушно-сухом состоянии предварительно фракционировали (0.1÷0.25 мм) и активировали при  $130^\circ\text{C}$  в течение двух часов. Интервал используемых концентраций фосфолипида составил  $6.0 \cdot 10^{-5} - 6.0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Содержимое колб выдерживали при перемешивании при заданной температуре в течение 6 часов до установления равновесия в системе, время достижения которого было определено из предварительного кинетического эксперимента [19]. Количественное определение фосфатидилхолина проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Japan-USA) при  $\lambda_{max}=273$  нм, с толщиной поглощающего слоя  $l=1.00$  см. В качестве растворителя использовали гексан (HPLC grade, Aldrich).

Количество сорбированного вещества, пересчитанное на 1.0 г сорбента, определяли по разности концентраций исходного раствора и после контакта его с мезопористым материалом. Изотермы представляли в координатах количество сорбируемого вещества ко времени наступления равновесия ( $Q$ , ммоль/г) от равновесной концентрации раствора ( $c$ , ммоль/дм<sup>3</sup>).

Количество сорбированного вещества  $Q$  (ммоль/г) рассчитывалось по формуле:

$$Q = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{q \cdot 1000},$$

где  $c_0$  – начальные концентрации ФХ в растворе, ммоль/дм<sup>3</sup>,  $c_t$  – равновесные концентрации ФХ в растворе в момент времени  $t$ , ммоль/дм<sup>3</sup>,  $V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>;  $q$  – масса навески сорбента, г.

## Обсуждение результатов

Основные данные о сорбционных свойствах материалов и характере сорбции могут быть получены из изотерм сорбции, отражающих зависимость сорбционной способности от концентрации в контактирующем растворе сорбируемого вещества при постоянной температуре. Изотермы адсорбции фосфолипида на мезопористых материалах приведены на рис. 3.

По классификации IUPAC кривые сорбции фосфатидилхолина на исследуемых сорбентах относят ко II типу [20-21], что свидетельствует о возможности полимолекулярного закрепления фосфолипида в фазе сорбента. Максимальная сорбционная емкость по ФХ достигается при сорбции его из раствора концентрацией  $9 \cdot 10^{-3}$  ммоль/дм<sup>3</sup> в случае использования коммерческого МСМ-41 и составляет 0.83 ммоль/г, для ММС -1 – 0.58 ммоль/г.

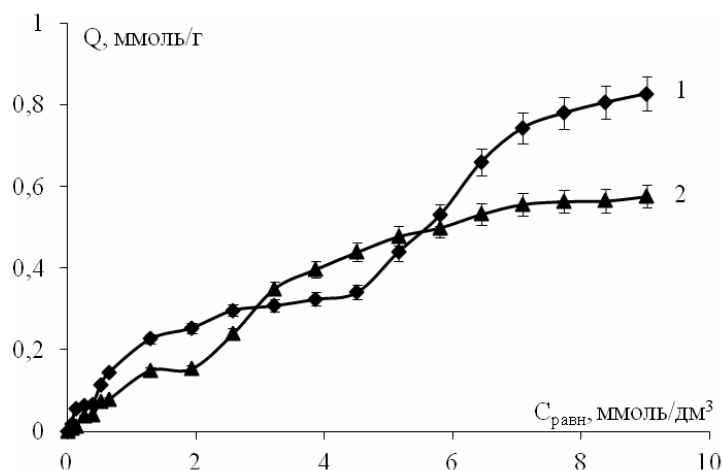


Рис. 3. Изотермы сорбции ФХ на 1-МСМ-41, 2-ММС-1 из гексановых растворов

На начальном этапе изотерма характеризуется увеличением количества закрепленного фосфолипида на мезопористом носителе, а затем образует плато. На этом участке изотерма соответствует монослойной адсорбции фосфолипида и может быть описана с использованием уравнения Ленгмюра [20]:

$$Q_e = \frac{Q_0 K_s C_e}{1 + K_s C_e}, \quad (1)$$

где  $Q_e$  – количество сорбированного вещества, ммоль/г,  $Q_0$  – максимальная емкость монослоя, ммоль/г,  $C_e$  – равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/дм<sup>3</sup>,  $K_s$  – константа адсорбции формирования монослоя, г/ммоль.

Для расчета равновесных параметров сорбции ФХ мезопористыми материалами МСМ-41 и ММС-1 была проведена линеаризация уравнения 1:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 K_s} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

Сорбционную емкость монослоя определяли по уравнению (3) как тангенс угла наклона линеаризованного уравнения (2), а  $K_s$  – по участку на оси ординат, отсекаемому линеаризованной прямой по уравнению (4).

$$Q_0 = \frac{1}{k}, \quad (3)$$

$$K_s = \frac{k}{b}. \quad (4)$$

После завершения образования монослоя поверхность мезопористых материалов МСМ-41 и ММС-1 покрыта молекулами ФХ при содержании его 0.40 ммоль/г сорбента. Таким образом, изотерма сорбции может быть описана с применением теории полимолекулярной адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), адаптированной для жидких сред [22]:

$$Q_e = Q_0 \frac{K_s C_e}{(1 - K_L C_e)(1 - K_L C_e + K_s C_e)}, \quad (5)$$

где  $K_L$  – константа заполнения полимолекулярных слоев, г/ммоль.

В линейной форме уравнение 5 записывается в виде:

$$\frac{C_e}{Q_e(1-K_L C_e)} = \frac{1}{Q_0 K_S} + \frac{C_e(K_S - K_L)}{Q_0 K_S}, \quad (6)$$

откуда

$$Q_0 = \frac{1}{b \cdot K_S}, \quad (7)$$

$$K_S = \frac{k}{b} + K_L. \quad (8)$$

Параметр  $K_L$  подбирается, исходя из максимальной величины достоверности аппроксимации прямой в координатах  $C_e - C_e/Q_e(1-K_L C_e)$ .

Адсорбция фосфатидилхолина приводит к появлению новых сорбционных центров, и поверхность сорбента становится более гидрофобной. Адсорбция приобретает полимолекулярный характер, что отражается на изотерме в резком увеличении сорбционной емкости. Авторы работы [19] отмечают склонность ФХ к ассоциации при концентрации раствора более  $> 6 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Таким образом, с ростом концентрации фосфатидилхолина в растворе происходит формирование монослоя и последовательная укладка фосфолипида на поверхности мезопористого материала за счет взаимодействия молекул ФХ–ФХ [23].

Для количественного описания изотерм сорбции исследуемого фосфолипида высокоупорядоченными мезопористыми материалами были рассчитаны константы сорбционного равновесия, представленные в табл. 3.

Таблица 3. Равновесные параметры сорбции фосфатидилхолина мезопористыми материалами типа МСМ-41, рассчитанные по моделям Ленгмюра и БЭТ

Сорбент	Расчет по уравнению Ленгмюра [21]		Расчет по уравнению БЭТ [22]		
	$Q_0$ , ммоль/г	$K_S$ , г/ммоль	$Q_0$ , ммоль/г	$K_S$ , г/ммоль	$K_L$ , г/ммоль
МСМ-41	0.40	560	0.62	250	25
ММС-1	0.41	420	0.33	300	32

$Q_0$ ,  $K_S$  – величины, соответствующие участку заполнения монослоя;  $Q_0$ ,  $K_S$ ,  $K_L$  – величины, соответствующие участку заполнения полислоев.

В случае сорбции фосфатидилхолина на упорядоченном МСМ-41 максимальные емкости и величины констант мономолекулярной сорбции  $K_S$ , рассчитанные по уравнению БЭТ, принимают более высокие значения по сравнению с величинами, полученными с использованием уравнения Ленгмюра, что свидетельствует о преобладании сорбат-сорбатных взаимодействий. Количественно константа заполнения полислоев  $K_L$  при расчетах по уравнению БЭТ принимает большие значения в случае синтезированного аналога ММС-1 ( $K_L=32$  г/ммоль), по сравнению с коммерческим МСМ-41 ( $K_L=25$  г/ммоль), что свидетельствует о большем сродстве синтезированного ММС-1 к исследуемому фосфолипиду и усилению вклада взаимодействий типа сорбат-сорбат.

## Заключение

Изучена сорбция фосфатидилхолина из гексановых растворов на высокоупорядоченных мезопористых материалах. Показано, что в области малых концентраций изотерма сорбции описывается уравнением Ленгмюра. Монослойное

закрепление фосфолипида происходит за счет образования водородных связей силанольных групп сорбента с атомами кислорода фосфорнокислой группы фосфатидилхолина. Установлено, что полимолекулярный характер сорбции при увеличении концентрации раствора определяется ассоциацией молекул ФХ.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 951.*

### Список литературы

1. Жаркова И.М., Рудаков О.Б., Полянский К.К., Росляков Ю.Ф. Лецитины в технологии продуктов питания. Воронеж: ВГУИТ, 2015. 256 с.
2. Dragland S., Senoo H., Wake K., Holte K. et al. // *J Nutr.* 2003. pp. 1286-1290.
3. Бергельсон Л.Д., Дятловицкая Э.В., Молотковский Ю.Г. Препаративная биохимия липидов Москва, Наука. 1981. 259 с.
4. Liu F., Wang J., Li L., Shao Y. et al. // *J. Chem. Eng. Data.* 2009. Vol. 54. pp. 3043-3050.
5. Vinu A., Hossain K.Z., Satish Kumar G., Sivamurugan V. et al. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2005. Vol. 156. pp. 631-638.
6. Miyahara M., Vinu A., Ariga K. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2007. Vol. 27. No 2. pp. 232-236.
7. Chandrasekar G., Vinu A., Murugesan V., Hartmann M. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2005. Vol. 158. pp. 1169-1176.
8. Vinu A., Miyahara M., Hossain K.Z., Nakanishi T., Ariga K. Adsorption // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2005. Vol. 156. pp. 637-642.
9. Hartmann M., Vinu A., Chandrasekar G. // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. No 4. pp. 829-834.
10. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. pp. 10834-10843.
11. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C. et al. // *Nature.* 1992. Vol. 359. pp. 710-712.
12. Borodina E.V., Karpov S.I., Selemenev V.F., Roessner F. // *Nanotechnologies in Russia.* 2010. Vol. 5. No11-12. С. 808-816.
13. Карпов С.И., Roessner F., Гульбин С.С., Беланова Н.А. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2013. Т. 13. Вып. 2. С. 125-140.
14. Белоусов О.В. Патент РФ, № 2005121458/15. 2006.
15. Brunauer S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. Vol. 60. pp. 309-319.
16. Barrett E.P. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1951. Vol. 73. pp. 373-380.
17. Chen J. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1996. Vol. 34. pp. 2694-2696.
18. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. Москва. 1976. 208 с.
19. Синяева Л.А., Карпов С.И., Беланова Н.А., Roessner F. и др. // *Журнал физической химии.* 2015. Т. 89. № 12. С. 1923-1930.
20. Langmuir J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1916. Vol. 38. No 11. pp. 2221-2295.
21. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Санкт-Петербург, Лань. 2010. 416 с.
22. Ebadi A. // *Adsorption.* 2009. No 15. pp. 65-73.
23. Селеменев В.Ф. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2013. Т. 13, Вып. 3. С. 307-313.

### References

1. Zharkova I.M., Rudakov O.B., Polansky K.K., Roslyakov Y.F. Lecithin food technology. Voronezh VGUIIT, 2015. - 256 p.
2. Dragland S., Senoo H., Wake K., Holte K. et al., *J Nutr.*, 2003, pp. 1286-1290.
3. Bergel'son L.D., Dyatlovitskaya E.H.V., Molotkovskij YU.G. Preparativnaya biokhimiya lipidov Moskva, Nauka. 1981. 259 p.
4. Liu F., Wang J., Li L., Shao Y. et al., *J. Chem. Eng. Data*, 2009, Vol. 54, pp. 3043-3050.

5. Vinu A., Hossain K.Z., Satish Kumar G., Sivamurugan V. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2005, Vol. 156, pp. 631-638.
6. Miyahara M., Vinu A., Ariga K., *Mater. Sci. Eng. C*, 2007, Vol. 27, No 2, pp. 232-236.
7. Chandrasekar G., Vinu A., Murugesan V., Hartmann M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2005, Vol. 158, pp. 1169-1176.
8. Vinu A., Miyahara M., Hossain K.Z., Nakanishi T., Ariga, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2005, Vol. 156, pp. 637-642.
9. Hartmann M., Vinu A., Chandrasekar G., *Chem. Mater.*, 2005, Vol. 17, No 4, pp. 829-834.
10. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, Vol. 114, pp. 10834-10843.
11. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C. et al., *Nature*, 1992, Vol. 359, pp. 710-712.
12. Borodina E.V., Karpov S.I., Selemenev V.F., Roessner F., *Nanotechnologies in Russia*, 2010, Vol. 5, No 11-12, pp. 808-816.
13. Karpov S.I., Roessner F., Gulbin S.S., Belov N.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 2, pp. 125-140.
14. Belousov O.V. The patent of the Russian Federation, № 2005121458/15. 2006.
15. Brunauer S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, Vol. 60, pp. 309-319.
16. Barrett E.P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, Vol. 73, pp. 373-380.
17. Chen J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, Vol. 34, pp. 2694-2696.
18. Polanski N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L. Research methods of ion exchangers. Moscow. 1976. 208 p.
19. Sinyaeva L.A., Karpov S.I., Belanova N.A., Roessner F. et al., *Russian Journal of Physical Chemistry A.*, 2015, Vol. 89, No 12, pp. 2278-2284.
20. Langmuir J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, Vol. 38, No 11, pp. 2221-2295.
21. Fridrihsberg D.A. course of colloid chemistry. St. Petersburg, Lan. 2010. 416 p.
22. Ebadi A., *Adsorption*, 2009, No 15, pp. 65-73.
23. Selemenev V.F., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 3, pp. 307-313.

**Аскурава Алена Сергеевна** – студентка кафедры аналитической химии, химический факультет Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732)20-89-32

**Синяева Лилия Александровна** – аспирант кафедры аналитической химии, химический факультет Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732)20-89-32

**Беланова Наталья Анатольевна** – к.х.н., ассистент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, 394006, Воронеж, Университетская пл., 1, тел. (473)220-89-32

**Карпов Сергей Иванович** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Рёсснер Франк** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Технической химии Университета им. Карла ф. Осецкого, Ольденбург, Германия, D-26111, тел.: (+49-441)7983355

**Askurava Alena S.** – student, department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [popovich.aliona@yandex.ru](mailto:popovich.aliona@yandex.ru)

**Siniaeva Liliia A.** – postgraduate student, department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [liliya.sinyaevavsu@mail.ru](mailto:liliya.sinyaevavsu@mail.ru)

**Belanova Natalia A.** - the assistant of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [belanovana@mail.ru](mailto:belanovana@mail.ru)

**Karpov Sergey I.** – the senior lecturer of department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: [karsiv@pochta.ru](mailto:karsiv@pochta.ru)

**Frank Roessner** - Prof. Dr., Dr. h.c. Chemical Technology II Institute of Pure and Applied Chemistry Faculty of Mathematics and Natural Sciences University of Oldenburg, Oldenburg, Germany, e-mail: [frank.roessner@uni-oldenburg.de](mailto:frank.roessner@uni-oldenburg.de)