



УДК 544.723: 620.22:615.322

Влияние флавоноидов на пористость и структуру мезопористых материалов типа SBA-15 при их синтезе

Беланова Н.А.¹, Карпов С.И.¹, Синяева Л.А.¹,
Селеменев В.Ф.¹, F. Roessner²

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

²University of Oldenburg, Oldenburg, Germany

Поступила в редакцию 26.03.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/495>

Мезопористые материалы типа SBA-15 могут быть использованы в качестве альтернативы силикагелю и другим сорбентам в хроматографических процессах и для сорбционного концентрирования и выделения полифенольных веществ. Большое количество различных подходов синтеза для получения наноструктурированных сорбентов были опубликованы в литературе с момента первой разработки мезопористых материалов. Повышение селективности, увеличение эффективности разделения флавоноидов может быть достигнуто путем создания высокоселективных материалов на основе систем, «структурно ориентируемых» на целевой сорбат. С использованием методов низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, рентгеноструктурного анализа продемонстрирована возможность образования высокоупорядоченной гексагональной структуры, ее изменения при синтезе материалов в присутствии флавоноидов. На основе данных термогравиметрии, показано влияние условий синтеза на поверхностную плотность силанольных групп и гидрофобность материалов.

Ключевые слова: БАВ, флавоноиды, синтез, мезопористый материал, SBA-15.

Influence of flavonoids on porosity and structure of mesoporous materials type SBA-15 in their synthesis

Belanova N.A.¹, Karpov S.I.¹, Sinyaeva L.A.¹, Selemenov V.F.¹, F. Roessner²

¹Voronezh State University, Voronezh

²University of Oldenburg, Oldenburg, Germany

Mesoporous materials such as SBA-15 can be used as an alternative to silica and other sorbents in chromatographic processes for the sorption preconcentration and recovery of polyphenolic substances. A large number of different synthesis approaches for the preparation of nanostructured sorbents have been published in the literature since the first development of mesoporous materials. An increase in selectivity, and in the efficiency of separation of flavonoids can be achieved by creating highly selective materials based on systems "structurally oriented" on the target sorbate. The purpose of this work was to study the features of the structure of mesoporous silica of SBA-15 type, synthesized in the presence of flavonoids.

The materials were synthesized in the presence of flavonoids by sol-gel method with the addition of varying amounts of quercetin or (+)-catechin (0.00025 ÷ 0.00250 mol) to the reaction mixture containing Pluronic P123, H₂O and HCl.

Using the methods of low-temperature nitrogen adsorption/desorption, X-ray diffraction analysis, the formation of a highly ordered hexagonal structure and its changes in the synthesis of materials in the presence of flavonoids was demonstrated. Based on the data of thermogravimetry, the influence of the synthesis conditions on the surface density of silanol groups and the hydrophobicity of the materials are

shown. The variation of the nature and concentration of flavonoid allows to obtain sorbents with high ordered structure, and different hydrophobicity while high sorption capacity maintains.

Sorption of quercetin by mesoporous materials such as SBA-15 is considered under static conditions. On the basis of sorption data of quercetin from acetonitrile solutions under static conditions distribution coefficients are obtained.

Keywords: BAS, flavonoids, synthesis, mesoporous material, SBA-15.

Введение

В настоящее время синтез и исследование мезоструктурированных наноматериалов на основе оксида кремния получили широкое распространение. Известные материалы типа: MCM-41, MCM-48 (Mobil Composition Material), SBA-1, SBA-15 (Santa Barbara Amorphous), MSU-1 (Michigan State University), HMS - (Hexagonal Mesoporous Silica) и др. [1-5] отличаются разнообразием мезоструктур. Этот класс материалов характеризуется высокими значениями удельной площади поверхности, наноразмерным упорядочиванием структурных элементов, равномерным распределением пор по размеру [2]. Благодаря этому, мезопористые материалы нашли широкое применение в качестве адсорбентов [6-12] и катализаторов [13, 14]. Их использование связано с неограниченными перспективами, поскольку имеется возможность регулирования их микро- и мезопористой структуры [10], физико-химических свойств в процессе синтеза [15-17] и последующего модифицирования [10, 18-23] для придания им требуемой функциональности.

Синтезируются мезопористые материалы на основе кремния, как правило, путем полимеризации и конденсации диоксида кремния в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ), которое действует как матричная молекула [10]. В связи с этим мезопористые материалы типа MCM-41 можно рассматривать как материалы способные к молекулярному распознаванию [24]. Варьирование природы ПАВ, а также состава реакционной смеси позволяет синтезировать разнообразные по размеру пор, природе активных центров, составу каркаса и другим характеристикам пористые вещества, пригодные для включения различных органических молекул [15]. Синтез мезопористых материалов можно проводить в присутствии целевого сорбата [25]. Изменение структуры материала в присутствии темплата и потенциального сорбата способствует изменению селективности материала (размерно-селективной адсорбции) [24]. В настоящее время материалы с молекулярными отпечатками вызывают большой интерес исследователей. Однако, встречающиеся в данном направлении публикации практически не затрагивают возможность регулирования свойств высокоупорядоченных материалов [24]. Гольцов и соавт. [26] в своей работе синтезировали мезопористый материал в присутствии глюкозооксидазы, с удельной площадью поверхности $S_{уд}=943 \text{ м}^2/\text{г}$, узким распределением пор по их размеру ($V_{пор}=1.0 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{пор}=3,4 \text{ нм}$).

Влияние добавки флавоноидов в процессе синтеза мезопористых материалов типа MCM-41 на структурные характеристики материала изучена в работе [25]. Продемонстрировано значительное изменение удельной плотности поверхностных силанольных групп и, как следствие, изменение адсорбционной способности по отношению к полярным молекулам (вода, этанол) и неполярным веществам.

Синтез материалов с упорядоченными мезопорами на силикатной основе в настоящее время перспективное направление в области сорбционных материалов. Их особенностью является прочность, отсутствие набухания, термическая стабильность, регулярная пористая структура и высокое значение удельной площади поверхности. Уникальность таких материалов состоит в возможной улучшенной эффективности процессов массообмена за счет регулярности их пористого простран-

ва и высокой сорбционной емкости за счет высокой удельной поверхности [9, 10, 25]. Однако влияние условий получения материалов, в том числе использование в качестве темплатов потенциальных сорбатов мало изучено.

Целью данной работы явилось изучение особенностей структуры мезопористого оксида кремния типа SBA-15, синтезированных в присутствии флавоноидов.

Эксперимент

Синтез мезопористого материала. В основе синтеза мезопористого материала (аналог SBA-15) находится взаимодействие кремнезема в виде раствора поликремниевых кислот с неионогенным ПАВ (триблоксополимер Pluronic P123 состава $(EtO)_{20}(PrO)_{70}(EtO)_{20}$, где EtO – мономер полиэтиленоксида $[-CH_2CH_2O-]$, PrO – мономер полипропиленоксида $[-CH(CH_3)CH_2O-]$; $M_{гср}=5800$) в кислой среде [3].

В настоящей работе синтез мезопористых материалов SBA-15 проводили аналогично работе [15]. 4.0 г Pluronic P123 растворяли в $130.0 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$ и $20.0 \text{ см}^3 \text{ HCl}$. Затем добавляли 9.14 см^3 тетраэтоксисилана (ТЭОС) и перемешивали в течение 7.5 часов при температуре $T=318 \text{ К}$. В результате получали реакционную смесь, характеризующуюся мольным соотношением: $1.0\text{TEOC}:0.017\text{P123}:5.87\text{HCl}:194.0\text{H}_2\text{O}$ [15]. Далее проводили гидротермальную обработку, для чего реакционную смесь перенесли в пропиленовую емкость и термостатировали в автоклаве без перемешивания в течение 48 часов при температуре $T=353\text{ К}$. Твердую фазу высушивали и удаляли темплат при температуре $T=723 \text{ К}$ в течение 6 часов.

Синтез материалов в присутствии флавоноидов проводили по той же методике [15], с добавкой к раствору, содержащему Pluronic P123, H_2O и HCl различного количества кверцетина или (+)-катехина ($0.00025 \div 0.00250$ моль). Таким образом, в ходе работы были синтезированы 5 образцов: SBA-15, SK1 – мезопористый материал, синтезированный в присутствии (+)-катехина (0.00250 моль); SK2 – мезопористый материал, синтезированный в присутствии (+)-катехина (0.00025 моль); SK3 – мезопористый материал, синтезированный в присутствии кверцетина (0.00250 моль); SK4 – мезопористый материал, синтезированный в присутствии кверцетина (0.00025 моль). Схема синтеза приведена на рис 1.

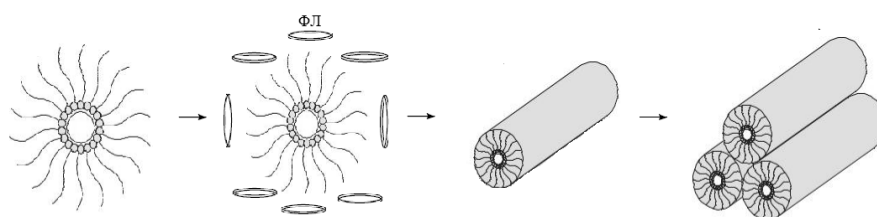


Рис. 1. Синтез мезопористого материала в присутствии флавоноидов (ФЛ – флавоноид)

Исследование физико-химических свойств мезопористых материалов. Структурные особенности полученных материалов изучали методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового и термогравиметрического анализа.

Рентгенофазовый анализ полученных материалов проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) с $\text{Cu}/K\alpha$ трубкой в области брэгговских углов $2\theta=1-8^\circ$.

Изучение поверхностных и объемных свойств мезопористых материалов проводили методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота при 77 К и относительном давлении в диапазоне $p/p_0 10^{-5} \div 0.99$ на приборе ASAP 2020 (Micromeritics,

США). Расчет удельной площади поверхности, объема, диаметра пор и распределения пор по размерам мезопористых материалов и композитов на их основе проведен с использованием изотерм адсорбции/десорбции азота при температуре жидкого азота [27]. Удельная площадь поверхности была вычислена при помощи уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [28]. Расчет распределения пор по размерам проведен с использованием модели Барретта-Джойнера-Халенда (БДХ (ВН)) [29].

Определение гидратационных характеристик синтезированных образцов ММ, регистрировали на термоанализаторе TGA/SDTA 851e (Mettler-Toledo GmbH, Germany) в атмосфере азота. Максимальная скорость нагревания составляла 5°C в минуту в диапазоне температур 25-1000 °C.

Расчет массы адсорбированной воды проводили по формуле:

$$m_{H_2O} = (m_{25} - m_{160})/m_{1000}, \quad (1)$$

где m_{H_2O} – масса воды, мг, m_{25} – масса пробы при 25°C, m_{160} – масса пробы при 160°C, m_{1000} – масса пробы при 1000°C.

Количество адсорбированной воды:

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \quad (2)$$

где n_{H_2O} – количество вещества воды, моль; M_{H_2O} – молярная масса воды, г/моль

Количество ОН-групп:

$$n_{OH} = 2n_{H_2O} = \frac{2(W_{T_0} - W_{T_{fin}})}{100 \cdot M_{H_2O}} \quad (3)$$

где $W_{T_0} - W_{T_{fin}}$ – потеря массы в температурном интервале $T_0 - T_{fin}$, %; M_{H_2O} – молярная масса воды, г/моль; n_{OH} – количество ОН-групп, моль.

Число молекул воды и ОН-групп (N) на 1 нм²:

$$N = \frac{n \cdot N_A \cdot 10^{-18}}{S_{уд}} \quad (4)$$

где, n – число молей воды или ОН-групп, моль на грамм сорбента; N_A – число Авогадро, моль⁻¹; $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности, м²/г.

Обсуждение результатов

Для подтверждения высокой упорядоченности материала был использован метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Как показано в работах [1, 30, 31], изменение условий синтеза, соотношения темплата и силикатной основы, наличие добавок, влияющих на процесс формирования матрицы материала, способны значительно изменить как структуру матрицы (образование материалов с ламеллярной, кубической, гексагональной структурой), так и сорбционные свойства. На рис. 2-3 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота образцами ММ.

Анализ данных рис. 2-3 показывает, что варьирование количества кварцетина и (+)-катехина (0.00025/0.00250 моль) к реакционной смеси при синтезе мезопористого материала влияет на наноструктуру и пористость. Для всех синтезированных в настоящей работе кремнезёмов характерен IV тип изотерм по классификации IUPAC, что указывает на их мезопористость [32, 33]. Можно полагать, что данные композиты имеют упорядоченную структуру, аналогичную SBA-15. В то же время об изменении упорядоченности материала, коррелирующей с различным типом пор можно также судить по виду петли гистерезиса.

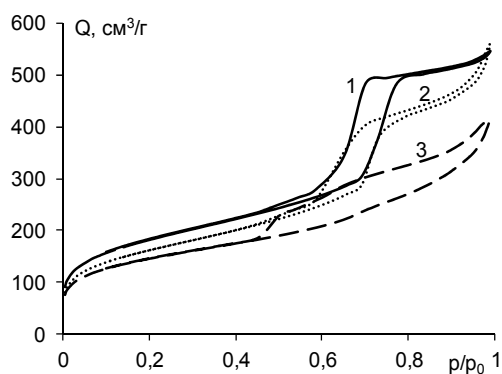


Рис. 2. Изотермы адсорбции/десорбции азота SBA-15 (1), SK1 (2), SK2 (3)

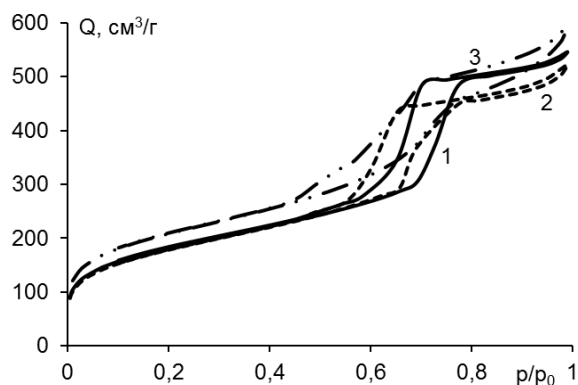


Рис. 3. Изотермы адсорбции/десорбции азота SBA-15 (1), SK3 (2), SK4 (3)

Эмпирическая классификация петель гистерезиса была дана IUPAC [27] и основана на более ранней классификации де Боера [34]. Для материалов SK2 (рис. 2, кривая 3) и SK4 (рис. 2, кривая 3) адсорбционный подъем в области $p/p_0 \approx 0.6$ исчезает, и появляется петля гистерезиса, которая является признаком уменьшения степени упорядоченности структуры. Гистерезис типа H1, наблюдаемый для синтезированных мезопористых материалов SBA-15, SK1 и SK3 (рис. 2, кривые 1, 2; рис. 3, кривые 1, 2), указывает на агломераты или таблетки глобул унифицированных по размеру и однородно упакованных [27, 34]. Профиль гистерезиса при этом указывает на цилиндрический тип пор для данных образцов [27]. Для SK2 (рис. 2, кривая 3), SK4 (рис. 3, кривая 3) гистерезис можно отнести к типу H3, который свидетельствует об образовании либо щелевидных пор, либо плоскопараллельных частиц [27].

Для образцов, синтезированных в присутствии флавоноидов, стоит отметить неоднозначное изменение и объема пор диаметра пор (табл. 1).

Таблица 1. Поверхностные и объемные свойства синтезированных материалов

Параметр	SBA-15	SK1	SK2	SK3	SK4
Удельная площадь поверхности S(BET), м ² /г	650	580	520	600	740
Объем пор, см ³ /г	0.81	0.75	0.54	0.75	0.83
Диаметр пор (ВН), нм	5.9	6.5	6.1	5.5	5.5

Максимум распределения пор по размеру для образцов, синтезированных в присутствии флавоноидов смещается в область меньших значений (рис. 4). Добавка разных количеств (+)-катехина и кверцетина сказывается и на изменении удельной площади поверхности и объема пор. Поверхностные и объемные свойства зависят не только от количества полифенола, а также от его природы. Неоднозначный характер влияния кверцетина и (+)-катехина на пористость (таблица 1) и распределение пор по размеру (рис. 4) связан с взаимодействиями в системе темплат-флавоноид-силикат. Так для образца SK1, SK2, SK3 удельная площадь поверхности уменьшается по сравнению с SBA-15 и составляет соответственно 580, 520, 600 м²/г, а для образца SK4 увеличивается до 740 м²/г.

Объем и диаметр пор при этом варьируются по сравнению с исходным материалом (рис. 4). Наиболее существенная разупорядоченность системы пор (образцы SK3 и SK4 рис. 4, кривые 3 и 5) характерны при синтезе ММ в присутствии флавоноидов с большим количеством. Указанная закономерность позволяет говорить об изменениях в структуре силиката. Присутствие флавоноида в реакционной системе с количеством полифенолов 0.000250 моль может способствовать не только варьиро-

ванию пространственной структуры ММ, но и распределению силанольных групп на поверхности кремнезёмов, а, следовательно, их полярности и сорбционных свойств, что будет рассмотрено ниже.

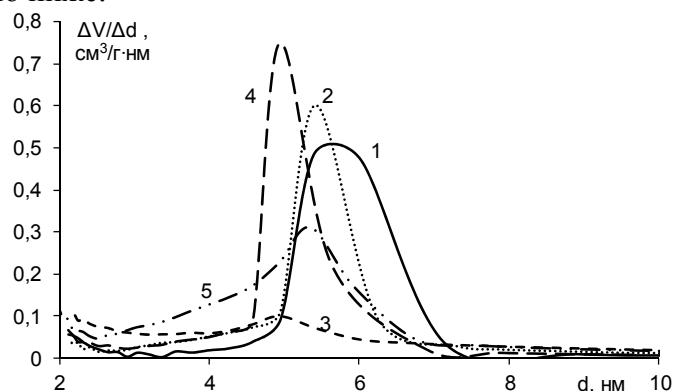


Рис. 4. Распределение пор по размерам SBA-15 (1), SK1 (2), SK2 (3), SK3 (4), SK4 (5)

Формирование гексагональной структуры ММ было изучено методом рентгеноструктурного анализа [15]. Шестиугольная структура мезопористых материалов типа SBA-15 подтверждается наличием трех дифракционных пиков при малых углах 0.9 , 1.44 и 1.76° , соответствующих плоскостям (100), (110) и (200) [3]. На рис. 5-6 приведены дифрактограммы синтезированных образцов. При синтезе ММ материалов в присутствии флавоноида положение пика смещается в область низких углов (рис. 5-6, кривые 2-3).

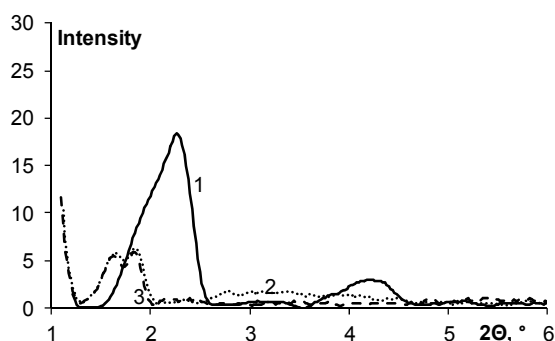


Рис. 5. Дифрактограммы образцов SBA-15 (1), SK1 (2), SK2 (3)

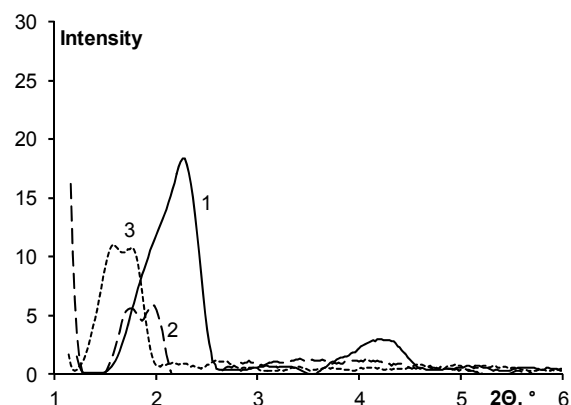


Рис. 6. Дифрактограммы образцов SBA-15 (1), SK3(2), SK4(3)

Дифференциальные термогравиметрические кривые, снятые в атмосфере азота, представлены на рис. 8, где наблюдаются несколько максимумов потери массы. Первый пик при температуре $55-110^\circ\text{C}$ отвечает удалению воды из образца (рис. 7-8), как это неоднократно отмечалось в литературе для аналогичных материалов [35]. Общее количество силанольных групп рассчитывалось по потере массы при нагревании образцов в диапазоне от $200-1000^\circ\text{C}$ (табл. 2). Изменение гидрофобности материалов, количества сорбируемой воды связаны с количеством поверхностных силанольных групп для каждого образца, которое может быть рассчитано по формулам (1-4) [35, 36].

В таблице 2 приведены результаты по расчету количества адсорбированной воды и количеству силанольных групп на поверхности синтезированных мезопористых материалов.

Таблица 2. Результаты термогравиметрического анализа

Образец	$n_{\text{H}_2\text{O}}$, ммоль/г	n_{OH} , ммоль/г	$N_{\text{H}_2\text{O}}$, молекул/нм ²	N_{OH} , молекул/нм ²
SBA-15	2.9	7.1	2.9	6.6
SK1	2.7	7.2	2.7	7.5
SK2	1.8	5.0	1.8	5.8
SK3	3.9	7.4	3.9	7.5
SK4	3.6	1.2	3.6	9.9

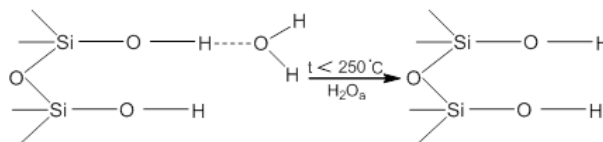


Рис. 7. Удаление воды при нагревании мезопористого материала

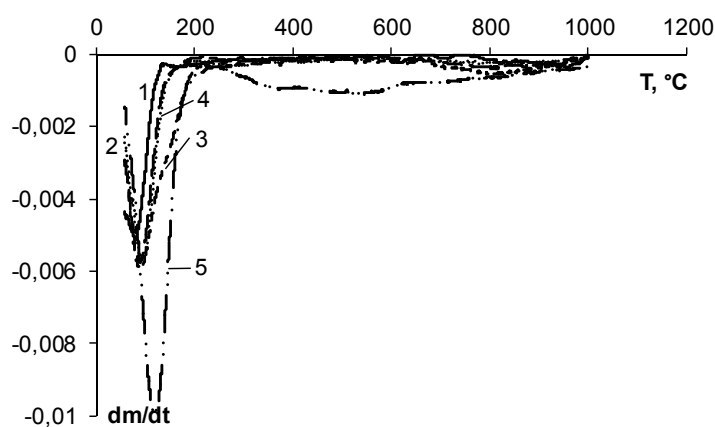


Рис. 8. Дифференциальные термогравиметрические кривые, полученные в атмосфере азота образцов SBA-15 (1), SK1 (2), SK2 (3), SK3(4), SK4 (5)

Для образцов, синтезированных в присутствии полифенолов наблюдается изменение количества физически адсорбируемой воды и количества силанольных групп по сравнению с исходным SBA-15 (рис.8, табл. 2). Это может быть объяснено тем, что при синтезе происходит взаимодействие между свободными силанольными группами силикатной основы и гидроксильными группами флавоноидов. Изменение количества полифенола позволяет варьировать удельную плотность силанольных групп (таб. 2), что может сказываться на сорбционной способности материалов по отношению к флавоноидам. Где ссылка на рис. 9?

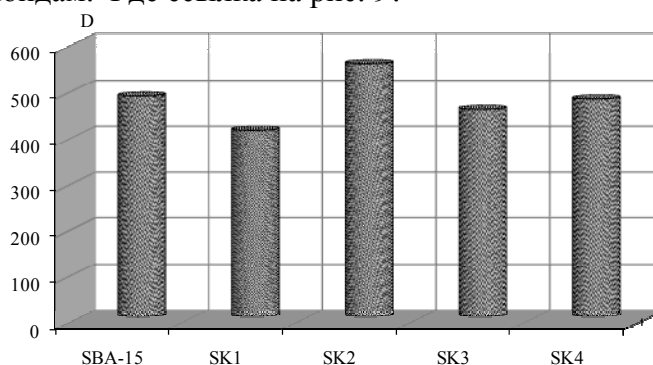


Рис. 9. Зависимость коэффициентов распределения кверцетина при его сорбционном извлечении ацетонитрильных растворов мезопористыми материалами

На основе данных по сорбции кверцетина из ацетонитрильных растворов в статических условиях были рассчитаны коэффициенты распределения (D) (рис. 9). В ряду SK4<SBA-15<SK2 наблюдается увеличение сорбции синтезированных материалов по отношению к флавоноиду.

Заключение

В работе представлены условия получения наноструктурированных мезопористых сорбентов типа SBA-15 в присутствии флавоноидов. Методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и рентгеноструктурного анализа установлено, что синтезированные материалы имеют гексагональную структуру, узкое распределение пор по размерам. Варьирование природы и концентрации флавоноида позволяет получать сорбенты с регулируемой структурой, гидрофобностью при сохранении высокой сорбционной способности.

Рентгеноструктурный анализ образцов мезопористых материалов проведен в центре коллективного пользования научным оборудованием (ЦКПНО)

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017-2019 годы.

Проект № 1.4539.2017/8.9.

Список литературы

1. Beck J.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. pp. 10834-10843.
2. Kresge C.T. // *Nature*. 1992. Vol. 359. pp. 710-712.
3. Zhao D., Huo Q., Feng J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120. pp. 6024-6036.
4. Tanev P.T., Pinnavaia T.J. // *Chem. Mater.* 1996. Vol. 8. pp. 2068-2079.
5. Nandi M., Sarkar M., Sarkar K., Bhaumik A. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. No 113, pp. 6839-6844.
6. Branton P.J., Hall P.G., Sing K.S.W. // *Adsorption*. 1995. Vol. 1. pp. 77-82.
7. Glaeser R., Roesky R., Boger T. et al. // *Progress in Zeolite and Microporous Materials. Studies in Surface Science and Catalysis*. 1997. Vol. 105. pp. 695-702.
8. Синяева Л.А., Карпов С.И., Беланова Н.А. и др. // *Журнал физической химии*. 2015. Т. 89. № 12. С. 1923-1930.
9. Карпов С.И., Беланова Н.А., Корабельникова Е.О. и др. // *Журнал физической химии*. 2015. Т. 89. № 5. С. 855-860.
10. Карпов С.И., Roessner F., Селеменев В.Ф. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. № 2. С. 125-140.
11. Крижановская О.О., Бородина Е.В., Карпов С.И. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 4. С. 583-591.
12. Сухарева Д.А., Гуськов В.Ю., Карпов С.И. и др. // *Журнал физической химии*. 2016. Т. 90. № 2. С. 285.
13. Zhao Xiu S. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1996. No 35. pp. 2075-2090.
14. Ariga K. // *Coordination Chemistry Reviews*. 2007. No 251. pp. 2562-2591.
15. Meynen V., Cool P., Vansant E.F. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. No 125. pp. 170-223.
16. Karpov S.I., Roessner F., Selemenev V.F. // *Journal of Porous Materials*. 2014. Vol. 21. P. 449.
17. Karpov S.I., Roessner F., Selemenev V.F. // *Journal of Porous Materials*. 2016. Vol. 23. No 2. P. 497.
18. Matsumoto A. // *Langmuir*. 2002. Vol. 18. pp. 4014-4019.
19. Zhao X.S., Lu G.Q. // *J. Phys. Chem. B*. 1998. Vol. 102. pp. 1556-1561.
20. Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Fröba M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. No 45. pp. 3216-3251.

21. Карпов С.И., Рёсснер Ф., Селеменев В.Ф., Беланова Н.А. и др. // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 11. С. 1917-1924.
22. Карпов С.И., Беланова Н.А., Крижановская О.О., Недосекина И.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т.12. № 5. С. 752-763
23. Borodina E.V., Karpov S.I., Selemenev V.F., Schwiager W. et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. Vol. 203. No 2. P. 224-231.
24. Лисичкин Г.В. // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 10. С. 998-1017.
25. Беланова Н.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Рёсснер Ф. Патент РФ. № 2 491989. 2013.
26. Гольцов Ю.А. // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 1999. Т. 35. № 35. С. 190-193.
27. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М. Мир. 1984. 310 с.
28. Brunauer S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. Vol. 60. pp. 309-319.
29. Barrett E.P.T. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1951. Vol. 73. pp. 373-380.
30. Zhao X.S. // *J. Phys. Chem.* 1997. Vol. 101. pp. 6525-6531. DOI: 10.1021/jp971366+
31. Thommes M., Koehn R., Froeba M. // *Surface Science and Catalysis*. 2002. Vol. 142. pp. 1695-1701.
32. Lu G.Q., Zhao X. S. *Nanoporous materials: science and engineering*. London. Imperial College Press. 2004. 900 p.
33. Silvestre-Albero J., Sepulveda-Escribano A., Rodriguez Reinoso F. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. No 113. pp. 362-369.
34. De Boer J.H. *The Structure and Properties of Porous Materials*. London. Butterworths. 1958. 68 p.
35. Ek S. // *Thermochimica Acta*. 2001. Vol. 379. pp. 201-212.
36. Козлова С.А. // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2008. No 1. pp. 376-388.

References

1. Beck J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, Vol. 114, pp. 10834-10843. DOI: 10.1021/ja00053a020.
2. Kresge C.T., *Nature*, 1992, Vol. 359, pp. 710-712. DOI:10.1038/359710a0
3. Zhao D., Huo Q., Feng J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, Vol. 120, pp. 6024-6036. DOI: 10.1021/ja974025i.
4. Tanev P.T., Pinnavaia T.J., *Chem. Mater.*, 1996, Vol. 8, pp. 2068-2079. DOI: 10.1021/cm950549a.
5. Nandi M., Sarkar M., Sarkar K., Bhaumik A., *J. Phys. Chem. C*, 2009, No 113, pp. 6839-6844. DOI: 10.1021/jp8114034.
6. Branton P.J., Hall P.G., Sing K.S.W, *Adsorption*, 1995, Vol. 1, pp. 77-82. DOI: 10.1007/BF00704147.
7. Glaeser R., Roesky R., Boger T. et al., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, Vol. 105, pp. 695-702. DOI: org/10.1016/S0167-2991(97)80618-0.
8. Sinyayeva L.A., Karpov S.I., Belanova N.A., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015, Vol. 89, No 12, pp. 1923-1930. DOI: 10.1134/S0036024415120298.
9. Karpov S.I., Belanova N.A., Korabel'nikova E.O. et al., *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2015, Vol. 89, No 5, pp. 855-860. DOI: 10.1134/S0036024415050179.
10. Karpov S.I., Roessner F., Selemenev V.F. et al., *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, Vol. 13, No 2, pp. 125-140.
11. Krizhanovskaya O.O., Borodina Ye.V., Karpov S.I. et al., *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2012, Vol. 12, No 4, pp. 583-591.
12. Sukhareva D.A., Gus'kov V.YU., Karpov S.I. et al., *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2016, Vol. 90, No 02, pp. 285. DOI: 10.7868/S0044453716020291.
13. Zhao Xiu S., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1996, No 35, pp. 2075-2090. DOI: 10.1021/ie950702a.
14. Ariga K., *Coordination Chemistry Reviews*, 2007, No 251, pp. 2562-2591. DOI: 10.1016/j.ccr.2007.02.024.
15. Meynen V., Cool P., Vansant E.F., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, No 125, pp. 170-223. DOI:10.1016/j.micromeso.2009.03.046.
16. Karpov S.I., Roessner F., Selemenev V.F., *Journal of Porous Materials*, 2014, Vol. 21, P. 449. DOI: 10.1007/s10934-014-9791-x.
17. Karpov S.I., Roessner F., Selemenev V.F., *Journal of Porous Materials*, 2016, Vol. 23, No 2, P. 497. DOI: 10.1007/s10934-015-0103-x.
18. Matsumoto A., *Langmuir*, 2002, Vol. 18, pp. 4014-4019. DOI: 10.1021/la020004c.

19. Zhao X.S., Lu G.Q., *J. Phys. Chem. B*, 1998, Vol. 102, pp. 1556-1561. DOI: 10.1021/jp972788m
20. Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Fröba M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, No 45, pp. 3216-3251. DOI: 10.1002/anie.200503075.
21. Karpov S.I., Roessner F., Selemenev V.F., Belanova N.A. et al., *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2013, Vol. 87, No 11, pp. 1917-1924. DOI: 10.1134/S0036024413110125.
22. Karpov S.I., Belanova N.A., Krizhanovskaya O.O., Nedosekina I.V. et al., *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2012, Vol. 12, No 5, pp. 752-763
23. Borodina E.V., Karpov S.I., Selemenev V.F., Schwieger W. et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, Vol. 203, No 2, pp. 224-231.
24. Lisichkin G.V., *Uspekhi khimii*, 2006, Vol. 75, No 10, pp. 998-1017. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n10ABEH003618>.
25. Belanova N.A., Karpov S.I., Selemenev V.F., Roessner F. Patent RF, no. 2 491989, 2013.
26. Goltsov YU.A., *Teoreticheskaya i eksperimental'naya khimiya*, 1999, Vol. 35, No 35, pp. 190-193.
27. Greg C. Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost', M., Mir, 1984, 310 p.
28. Brunauer S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, Vol. 60, pp. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023
29. Barrett E.P.T., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, Vol. 73, pp. 373-380. DOI: 10.1021/ja01145a126.
30. Zhao X.S., *J. Phys. Chem.* 1997, Vol. 101, pp. 6525-6531. DOI: 10.1021/jp971366+
31. Thommes M., Koehn R., Froeba M., *Surface Science and Catalysis*, 2002, Vol. 142, pp. 1695-1701.
32. Thommes M., Lu Ed.G.Q., Zhao X.S., Imperial College Press. Oxford, 2004, pp. 317-323.
33. Silvestre-Albero J., Sepulveda-Escribano A., Rodriguez Reinoso F., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, No 113, pp. 362-369. DOI:10.1016/j.micromeso.2007.11.037.
34. De Boer J.H. The Structure and Properties of Porous Materials. London, Butterworths, 1958, 68 p.
35. Ek S., *Thermochimica Acta*, 2001, Vol. 379, pp. 201-212. DOI: [org/10.1016/S0040-6031\(01\)00618-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00618-9).
36. Kozlova S.A., *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2008, No 1, pp. 376-388.

Беланова Наталья Анатольевна – к.х.н., ассистент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

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

Синяева Лилия Александровна – к.х.н., ведущий инженер кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (473) 220-89-32

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор, зав. каф. аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732)20-89-32

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

Belanova Natalia A. - the assistant of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: belanova-na@mail.ru

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

Sinyaeva Liliia A. – the lead Engineer department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: liliya.sinyaevavsu@mail.ru

Selemenev Vladimir F. – the professor, head of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: common@chem.vsu.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