



УДК 547.1'128:620.22-022.53

Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор)

Карпов С.И.¹, Roessner F.², Селеменев В.Ф.¹, Гульбин С.С.¹,
Беланова Н.А.¹, Бородина Е.В.^{1,3}, Корабельникова Е.О.¹,
Крижановская О.О.¹, Недосекина И.В.¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

²Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany

³Debye Institute for Nanomaterials Science, Utrecht University, the Netherlands

Поступила в редакцию 21.12.2012 г.

Аннотация

Рассмотрены основные направления синтеза, модификации и применения мезопористых материалов с упорядоченной структурой мезопор в качестве эффективных сорбентов для концентрирования и разделения физиологически активных веществ (аминокислот, полифенолов, компонентов жирорастворимых витаминов). Представлен обзор публикаций по направлениям использования мезопористых композитов на основе МСМ-41 в хроматографии.

Ключевые слова: МСМ-41, мезопористый материал, пористые силикаты, хроматография

The main directions of the synthesis and modification of ordered mesoporous materials are described. The application of MCM-41 and its organo-inorganic composites as efficient sorbents for preconcentration and separation of physiologically active substances (amino acids, polyphenols, the components of fat-soluble vitamins) are discussed. It is reviewed the directions of application of the mesoporous composites based on MCM-41 in chromatography.

Keywords: MCM-41, mesoporous material, high ordered porous silica, chromatography

Введение

С момента появления первых работ по синтезу высокоупорядоченных силикатов типа МСМ-41 (МСМ – Mobil Composition of Matter) [1-10] прошло немногим более 20 лет, а интерес к таким материалам с каждым годом возрастает. Мезопористые силикаты с гексагональной структурой «наносот» привлекательны для различных направлений науки о материалах, так как они могут использоваться в качестве катализаторов, сорбентов, а также как наноструктурные «хозяин-гость» соединения. Благодаря значительной площади поверхности ($>1000 \text{ м}^2/\text{г}$), упорядоченной структуры мезопор, данные материалы характеризуются высокой

адсорбционной способностью и могут являться удачными модельными адсорбентами [1, 12, 13].

Немалое количество обзоров [14-16] посвящено рассмотрению наноструктурированных материалов в координационной и супрамолекулярной химии [14]. Недавнее значительное развитие их способов получения с последующим описанием их свойств послужило толчком в исследовании их как катализаторов, адсорбентов. Интерес к данным материалам вызван тем, что они обладают значительными преимуществами в каталитических и сорбционных свойствах по сравнению с другими кремнеземами. Мезопористые структуры характеризуются как доступностью функциональных групп для участия в образовании надмолекулярных образований, так и возможностью варьировать и контролировать функциональность и геометрию пор. Отмечаются также широкие направления их использования как сенсоров, структур для связывания, распознавания. Потенциально они могут найти широкое распространение в биохимии и медицине как материалы для контролируемого выделения физиологически активных веществ (ФАВ), а также в области фотоэлектрических систем.

Особый интерес вызывают сорбционные свойства МСМ-41 и возможность его использования в твердофазной экстракции и хроматографии. Доступность пор для проникновения объемных молекул органических веществ, жесткая структура неорганической матрицы, а также наличие возможности прививки органических монослоев модификатора, позволяют варьировать избирательность поглощения веществ. Малочисленность данных по исследованию свойств подобных материалов обуславливает актуальность проводимой работы.

Высокая структурированность на уровне диаметра пор 3-10 нм позволяет говорить о потенциальности широкого использования не только исходных материалов, но и композитов на их основе. Структура МСМ-41 и его аналогов обуславливает возможность управлять процессами поверхностной прививки органического и функционализированного слоев, в широких пределах варьировать природу модификатора, гидрофобность и, как следствие, - сорбционные свойства композитов. Все вышесказанное демонстрирует широкие возможности их использования в процессах концентрирования, разделения веществ с близкими физико-химическими свойствами методами твердофазной экстракции и хроматографии. Ограниченное число публикаций, посвященных исследованию свойств и применению подобных материалов, обуславливает актуальность данной работы.

Целью настоящей работы является представление основных направлений получения, модификации и использования мезопористых материалов с упорядоченной структурой мезопор в качестве эффективных сорбентов для концентрирования и разделения ФАВ (физиологически активных веществ – аминокислот, полифенолов, компонентов жирорастворимых витаминов).

1 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА МЕЗОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НА СТРУКТУРУ, ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА

1.1 Мезопористые высокоупорядоченные материалы типа МСМ-41

В соответствии с классификацией IUPAC мезопористыми называют материалы с диаметром пор от 2,0 до 50,0 нм. В 1990 году Курода с соавторами [2, 3] впервые представили способ получения мезопористых силикатов с упорядоченным распределением пор по размеру методом темплатного синтеза с использованием поверхностно-активного вещества (ПАВ) – галогенида гексадецилтриметиламмония, образующего при достаточно высоких концентрациях в водных растворах трубчатые

мицеллярные образования. Полимеризация полисиликатов на поверхности мицелл приводит к формированию жесткой силикатной структуры. Удаление органических шаблонов (мицелл ПАВ) достигается предварительной экстракцией ПАВ этанолом с последующим кальцинированием при температурах 540-550 °С (рис. 1). После прокаливания полученного композита и удаления органической составляющей получается неорганическая структура, характеризующаяся наличием упорядоченных цилиндрических пор. Именно это объясняет высокие удельные поверхности мезопористых силикатов. Такие материалы были названы FSM-16 (Folded Sheet Materials) [2, 3]. Позднее ученые Mobil представили материалы с гексагональной (MCM-41)[1, 4], кубической (MCM-48) [5], ламиллярной (MCM-50) [6] геометрией пор. Танев с соавторами предложили синтез HMS (Hexagonal Mesoporous Silica), используя в качестве шаблонов нейтральные амины [7]. Баншау с соавторами синтезировал дезорганизованные мезопористые материалы MSU-1 (Michigan State University), используя полиэтиленоксид (PEO) [8]. В то же время Стаки с соавторами опубликовал способ получения высокоупорядоченных мезопористых силикатов с большими порами – SBA-15 (Santa Barbara Amorphous). Как и MCM-41, SBA-15 характеризуется гексагональной двухмерной (2D) структурой пор, толщина стенок которых больше по сравнению с ранее известными мезопористыми материалами аналогичной геометрии. В данном случае для синтеза авторы в качестве шаблонов были использованы амфифильные триблоксополимеры – полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксид в кислой среде [9, 10]. Та же группа исследователей представила материал типа MSF (Meso Cellular Form), где были использованы триблок сополимеры, как шаблоны, стабилизирующие масло в воде в виде микроэмульсии [11].

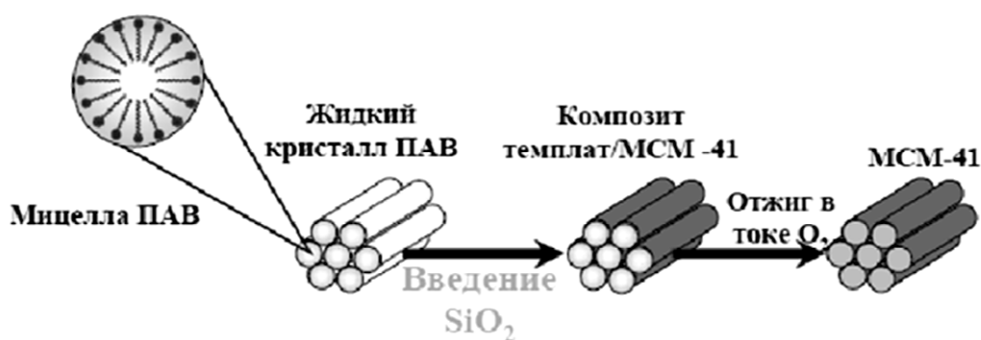


Рис. 1. Схема синтеза MCM-41

Как видно из приведенного перечня работ, который охватывает далеко не все многообразие исследований, проводимых при синтезе такого рода материалов, существует множество подходов их получения. В ряде случаев меняется состав реакционной смеси, количество растворителя, природа и количество шаблона, источник силиката: 1) силикат натрия, 2) органосилоксан (тетраэтоксисилан – ТЭОС, тетраметоксисилан – ТМОС), 3) растворы с определенным процентным содержанием силиката (типа Ludox) и др. Во многих работах для ускорения процесса формирования мезопористой матрицы авторы прибегают к использованию добавок. Так, Кинкель [19] описал способ получения мезопористого материала с использованием реакционной среды из ТЭОС, бромида гексадецилтриметиламмония, дистиллированной воды (глицерина или гликоля в качестве растворителя), этилендиамина. Кирик и соавт. [20] синтезировали MCM-41 из реакционной смеси, в состав которой входит ТЭОС с добавками аммиака и этанола для ускорения процесса формирования упорядоченной матрицы

мезопористого материала. Да Силва и соавт. [21], Рио и соавт. [22] провели синтез МСМ-41 при контроле процесса формирования матрицы при смещении равновесия полимеризации силиката. Ярошенко с соавт. [23] методом битемплатного (солюбилизационного) синтеза в водно-электролитном растворе (хлорид натрия) получены кремнеземные мезопористые материалы типа МСМ-41 при использовании в качестве источника кремнезема метасиликата натрия, в качестве мицеллообразующих ПАВ - галогенидов алкилпиридиния, а в качестве солюбилизаторов - моноэтаноламидов алифатических кислот или оксидов триалкилфосфинов. Показано, что мезопористые кремнеземы с более совершенной пространственной структурой ($S_{уд} = 1170-1200 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} = 0.80-1.10 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{пор} = 3.5-4.1 \text{ нм}$) образуются в условиях влияния одновалентного электролита и состава битемплатной композиции синтеза при использовании галогенидов алкилпиридиния с длиной углеводородного радикала, равной 10, 12 или 14 атомам углерода.

1.2 Силилирование пористых силикатов

Поверхностная модификация органосиланами неорганических структур обеспечивает уникальную возможность спроектировать граничные свойства твердых матриц, сохраняя их основную геометрию и механическую прочность. Наиболее полно изучена модификация органосиланами аморфных поверхностей силикагеля, кварца и других материалов. Область применения их так же достаточно широка (адсорбция [24, 25], хроматография [26-27] и др.).

Большое число исследований, посвященных применению силикагелей в качестве сорбентов, продемонстрировали, что поверхность кремнеземов весьма реакционноспособна. Этот факт позволяет получать большое разнообразие модифицированных материалов [28], обладающих как различными гидрофобными [29] и гидрофильными свойствами [30], так и химической индивидуальностью иммобилизованного соединения и кремнезема [31]. Сорбенты на основе силикагеля с привитыми алкильными группами приводят к гидрофобизации поверхности и повышению его устойчивости в щелочных средах [32]. Получены и хорошо зарекомендовали себя силикагели с химически закрепленными ионообменными группами [33], а также силикагели с привитыми аминопропилгруппами [33]. Размер частиц сорбента составляет 40 мкм, диаметр пор - 6 нм, частицы сорбента имеют нерегулярную форму, что позволяет осуществлять быстрый поток растворителя через слой сорбента [34]. В модифицированных сорбентах удержание веществ основано на взаимодействии привитых органических групп с сорбатами за счет Ван-дер-Ваальсовых сил. Однако оставшиеся после модификации свободные силанольные группы способны образовывать силоксановые мостики и также вносить вклад в удержание веществ.

В настоящей работе рассмотрены способы модификации высокоупорядоченных мезопористых материалов прививкой алифатических и ароматических органосиланов (силилирование). Полученные прямым синтезом органofункционализированные сорбенты подлежат постсинтетической обработке функционализированными органосиланами (амино-, тио- и др.), а также сульфированными органосиланами.

Поверхностная модификация возможна за счет физической адсорбции [35, 36] или химического связывания [37-38] функциональных модификаторов к поверхности силиката. Для закрепления активных участков на неорганической поверхности в качестве силилирующих агентов часто используются органосиланы (хлоро- или алкоксисиланы). [28, 39]. Химическая прививка функциональных

органослоев приводит к уникальным преимуществам, при условии, что привитый слой может быть полностью смешивающимся с окружающей жидкой средой.

Модификация с использованием алифатических и ароматических органосиланов (например, триметилхлорсилана (ТМХС) [40, 41] хлородиметилфенилсилана (ХДМФС) или бензохлородиметилсилана (БХДМС) [42] с последующим сульфированием позволяет совмещать свойства неорганических мезопористых материалов с развитой поверхностью с преимуществами синтетических полимерных ионообменных материалов, позволяющих изменять селективность разделения веществ. Большую роль в процессе модификации играют условия и растворители, в которых протекает силилирование. Силилирование в жидкой фазе может быть выполнено в воде или в неводных растворителях, выбор которых может обуславливать степень покрытия поверхности модифицируемого материала [43]. В водной среде, хлоро- и алкокси- группы органосиланов могут приводить к гидролизу и уплотнению, образуя полисиланольные структуры. В результате доля поверхностных силанольных ОН-групп, которые реагируют с органосиланами, является весьма малой, а процесс силилирования трудноуправляем и покрытие модифицирующими группами является обычно неоднородным [43].

В безводной же среде гидролиз и образование полисиланов между соседними группами происходят главным образом на поверхности [44]. Реакции модификации алкилсиланами проводят в толуоле [45], пиридине [46], хлорпроизводных углерода, способных отнимать воду (дихлорэтан, трихлорметан) при температуре кипения растворителя. Среди полярных растворителей увеличение диэлектрической проницаемости приводит к большей стабилизации реагентов. При этом увеличивается энергия активации и снижается скорость реакции. В неполярных растворителях сольватация нуклеофила незначительная, но имеет место сольватация модификатора из-за наличия алкоксигрупп. Для рассмотренных неполярных растворителей диэлектрическая проницаемость увеличивается в ряду толуол < хлороформ < этилацетат < тетрагидрофуран. Ингибирование кластерообразования в полярных растворителях является важной особенностью, так как предпочтительным является синтез материалов с изолированным расположением аминогрупп. В полярных растворителях, даже в присутствии избытка силана, склонность к кластерообразованию значительно ниже. Время реакции варьируется от 24 до 48 часов [46].

Количество вещества модификатора как правило, берут в двукратном избытке (8-12 ммоль/г) к количеству силанольных групп (4-6 ммоль/г) [47]. Однако в некоторых работах количество вещества аминосилана составляет 0,1 ммоль/г [48-49]. При этом *a priori* не все силанольные группы будут вступать в реакцию. Очевидно, что в этом случае задача получения материалов с гомогенным распределением функциональных групп даже при модификации в неполярных растворителях, таких как толуол при температуре кипения значительно упрощается.

Силилирование образцов представляет собой прививку органосилана в объеме пор в гидротермальных условиях. Силикаты с привитыми алкильными группами широко используются в обращено-фазовой жидкостной хроматографии и в процессах разделения и концентрирования методом твердофазной экстракции [40, 50]. Одним из приемов снижения силанольной активности в хроматографии является «энд-кэппинг» - закрытие реакционноспособных Si-OH групп алкильными группами. В результате этого достигается лучшее разделение веществ. Мезопористые материалы с различным значением степени покрытия могут быть синтезированы при использовании подходящего силилирующего агента и выборе оптимальных условий реакции. Повышенная гидрофобность синтезированных

материалов – из-за уменьшения количества силанольных групп играет важную роль для сорбционно-хроматографических процессов. Моно-, ди- и триорганосиланы (RSiX_n ; $n=0-3$; R = длина алкильной цепочки C4, C8, C12, C18, C22, C30; X= хлор- или алкоксигруппа) прививаются к поверхности материала. Мельде, Штайном с соавт. [50] проведено химическое модифицирование МСМ-41 алкилсиланами с длиной цепочки C1, C4, C8, а также аминопропил- и аминооктил- лигандами. Степень прививки составляет 2,5-3,0 ммоль/г. В других работах это число варьируется от 1,5-3,0 ммоль/г [51]. Показано, что диаметр пор образцов уменьшается по мере увеличения размера лиганда. В работах [41, 51] указывается, что модифицированные материалы (как и МСМ-41), характеризуются узким распределением пор по размерам. Это свидетельствует о том, что химическая модификация не уменьшает структурную упорядоченность МСМ-41.

Формирование монослоя с участием трифункциональных силанов обеспечивает плотноупакованный и высокоупорядоченный монослой с высокой стабильностью и является предпочтительным [52]. Использование трифункциональных силанов может являться причиной нежелательной полимеризации привитых молекул [53]. В связи с этим в коммерчески доступных колонках модификация силикагеля проводится монофункциональными силанами, использование которых обеспечивает воспроизводимую степень покрытия и позволяет исключить полимеризацию. Высокая площадь поверхности мезопористых материалов сопряжена с высокой концентрацией поверхностно-активных центров, т.е. свободных силанольных групп, участвующих в реакции модификации. Галарню А. и соавторы [54] опубликовали методику получения C8-модифицированных МСМ-41 гранул через псевдоморфный переход, которые были протестированы в режиме обращено-фазовой ВЭЖХ. Авторы делают акцент на улучшении термодинамических характеристик для модифицированных образцов МСМ-41 из-за увеличения удерживания растворенного вещества. Кроме того, отмечены лучшие кинетические свойства как результат дисперсии растворенного вещества в неподвижной фазе.

Для увеличения гидрофобности МСМ-41 авторы работы [41, 42] проводили «энд-кеппинг» остаточных силанольных групп гексаметилдисилазаном. С этими же целями в работе проводили химическое модифицирование смесью $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ и CH_3SiCl_3 для получения бифункциональных производных МСМ-41. Было отмечено, что CH_3SiCl_3 , имеющие малые размеры молекул, действуют как «прореживатели» для увеличения плотности прививки хлоропропильных групп, а также в качестве энд-кеппингового агента для уменьшения количества силанольных групп. Янгом с соавторами показано [42], что хлоропропил-метил-бифункциональные материалы на основе МСМ-41 характеризуются лучшей гидростабильностью, чем хлоропропилфункциональные, благодаря их повышенной гидрофобности. При этом применение алкоксисиланов приводит к более низкой степени покрытия в реакции силилирования даже в присутствии пиридина как основания. В результате низкая степень прививки сопровождается высокой концентрацией остаточных силанольных групп на поверхности, которые должны быть удалены путем реакции с органосиланами. Уменьшение концентрации -ОН групп увеличивает гидрофобность материала. Различия в степени покрытия при использовании хлор- или алкоксисиланов (рис. 2) объясняется большей силилирующей активностью хлорпроизводных.

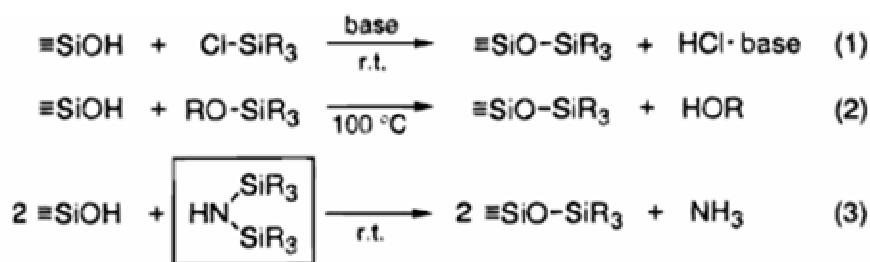


Рис. 2. Реакции химической модификации с использованием силилирующих агентов: (1) хлорсилан; (2) алкоксисилан; (3) дисилазан [55]

В работе Анвандера [55] показано, что дисилазаны также проявляют себя как эффективные силилирующие агенты. Их преимуществом является монофункциональный характер реакции силилирования, то есть одна -ОН группа силиката связана с одним органическим остатком силана. Кроме того, выделение аммиака в качестве побочного продукта способствует смещению равновесия реакции в сторону продуктов. Также одним из факторов, влияющих на степень покрытия органосиланами, является способ удаления ПАВ при синтезе МСМ-41: кальцинирование или экстракция растворителями. Кайласам с соавторами показали [56], что МСМ-41, в котором удаление ПАВ проводили экстракцией растворителями, характеризуется более высокой степенью прививки, сочетающейся с более высокой степенью структурного порядка привитых алкилов.

Постсинтетическая обработка материала (фильтрование, промывание, высушивание) также может значительно влиять на свойства сорбента. В результате могут быть получены материалы с различной кинетикой разделения, сорбционной емкостью и селективностью разделения [57].

1.3 Мезопористые материалы способные к молекулярному распознаванию

Материалы с молекулярными отпечатками вызывают большой интерес исследователей. Однако работ в данном направлении очень мало [58-62]. Встречающиеся же публикации практически не затрагивают возможность регулирования свойств высокоупорядоченных материалов типа МСМ-41 и его композитов. Мезопористые материалы типа МСМ-41 также можно рассматривать как материалы способные к молекулярному распознаванию [59]. В данном случае в качестве шаблона выступает ПАВ. Размеры пор при этом превышают молекулярные и определяются геометрической структурой мицелл ПАВ. 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 молекул. Гольцов и соавт. [60] в своей работе синтезировали сорбент типа МСМ-41 в присутствии глюкозооксидазы. Глюкооксидазу добавляли непосредственно в реакционную смесь, состоящую из силиката, бромиды цетилтриметиламмония и воды. В результате был получен материал характеризующийся высоким значением удельной площади поверхности, узким распределением пор по их размеру ($S_{\text{уд}}=943 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}}=1,0 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{пор}}=3,4 \text{ нм}$). Н.Д.Лысенко с соавт. [61] исследовали влияние условий матричной карбонизации сахарозы в кремнеземных мезопористых молекулярных ситах типа МСМ-48 и SBA-15 на структуру и адсорбционные свойства углеродных ММС типа СМК-1 и СМК-3 соответственно. Установлено, что у СМК-3 структура аналогична SBA-15. В случае МСМ-48 не образуется структура мезопористого материала, что обусловлено большей деформацией матрицы в процессе карбонизации.

Влияние добавки флавоноидов в процессе синтеза мезопористых материалов на структурные характеристики материала изучена в работах [58, 62]. Продемонстрировано значительное изменение удельной плотности поверхностных силанольных групп и, как следствие, изменение адсорбционной способности по отношению к полярным молекулам (вода, этанол) и неполярным веществам.

2 ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МСМ-41 В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ

2.1 Применение композитов на основе МСМ-41 в качестве сорбентов для физиологически активных веществ (ФАВ)

Мезопористые материалы (ММ) могут представлять отличные адсорбционные свойства с большой адсорбционной емкостью из-за их развитой поверхности и специфичности привитых органических групп [63-86]. Молекулярное связывание, распознавание с применением функциональных мезопористых материалов является одной из многообещающих потенциальных возможностей их использования. Такие мезопористые адсорбенты могут проявлять высокомолекулярную адсорбционную селективность. Мезопористые материалы, модифицированные функциональными группами, часто рассматриваются как адсорбенты токсичных веществ. Предпочтительно такими материалами адсорбируются молекулы, которые хорошо образуют композитные наноструктуры.

В настоящее время только начинают появляться работы по применению материалов с упорядоченными мезопорами в качестве сорбентов для ФАВ. Инумару и др. представили результаты по дизайну нанопространства для улучшения селективности при адсорбции органических веществ [63]. Модифицирование мезопористого материала различными углеводородами дает возможность отделять неполярные молекулы от полярных соединений. Арига с соавторами [64] предложили синтез ММ структур, позволяющих достигать «плотной упаковки» остатков аминокислот (АК) в порах. Вину с соавторами исследовали адсорбцию витаминов [65, 66] и АК [67, 68]. Первые публикации в этом направлении появились в 2005 году в научных группах К. Арига и Г.Д. Пирнгрубера, где представлены результаты изучения сорбции АК [67], белков [69] и миоглобина [70]. В ряде работ по сорбции было уделено большое значение использованию ионообменных материалов для разделения и выделения ФАВ [71,72]. При этом отмечены значительные различия как в кинетике транспорта и закрепления ФАВ в полимерных материалах, так и значительное варьирование сродства сорбентов, вида изотерм сорбции и значений равновесных параметров сорбции ФАВ.

В работах по изучению сорбции витамина Е мезопористыми углеродными [65] и кремнеземными [66] молекулярными ситами показано, что количество сорбированного вещества зависит не только от выбора растворителя (его полярности), но и от типа сорбента: диаметра и объема его пор и площади поверхности. Сорбцией на материалах с упорядоченными мезопорами достигаются лучшие результаты, в силу наличия у них высокой площади доступной поверхности и пор с узким распределением по размерам [65].

При изучении сорбции на силикагеле и кремнеземах с упорядоченными мезопорами типа МСМ-41 и SBA-15 показано, что сорбционная емкость увеличивается в ряду силикагель < SBA 15 < МСМ-41. Этот позволяет полагать, что определяющим фактором количеств сорбированного вещества является значение удельной поверхности кремнезема. Однако, при исследовании сорбции витамина Е на мезопористых углеродных материалах [65] показано, что сорбционная емкость превышает емкость активированного угля, несмотря на то, что уголь обладает

большой площадью удельной поверхности. Это объясняется тем, что высокая площадь поверхности активированного угля обусловлена наличием микропор, которые недоступны для таких больших органических молекул, как α -токоферол. Влияние доступного объема пор на адсорбционную емкость в значительной степени проявляется при увеличении концентрации витамина Е в растворе более 2 мг/см³. Несмотря на незначительную разницу в объеме пор мезопористых угольных сорбентов СМК-1 и СМК-3, последним достигается значительно большая степень извлечения α -токоферола, в силу большего диаметра пор [65]. Использование полярных растворителей (этанол, н-бутанол), как указывают Хартман с соавт [65, 66], приводит к уменьшению количества сорбированного витамина Е за счет конкурентной сорбции растворителя, а также образования Н- связей между молекулами растворителя и гидроксильной группой адсорбата. Проведение извлечения токоферола из неполярных сред (гексан, гептан), является более предпочтительным для получения большего количества сорбированного витамина [65, 66].

Кроме высокой адсорбционной емкости по отношению к различным веществам мезопористые материалы, характеризующиеся определенным распределением по размеру пор, могут быть использованы для длительного хранения веществ без нарушения их биологических свойств. Мезопористые структуры позволяют мембрано-непроницаемым молекулам, таким как лекарственные вещества, быть капсулированными внутри мезопористого нанопространства. Контролируемое выделение веществ из мезопористых материалов расширяет области применения как сорбентов, так и ФАВ. В работе Фудживара с соавт. [74] получено фотоконтролируемое регулирование хранения лекарственных веществ в нанопорах и их выделения из мезопористого силиката. В биологических системах часто встречаются примеры, в которых функциональные группы молекул специфически ориентируются для того, чтобы участвовать в реакциях и в теплообмене. Лиин с соавт. [75] демонстрировал контролируемый выход веществ с молекулярным распознаванием за счет селективной функционализации внешней и внутренней поверхности мезопористого силиката.

2.2 Использование мезопористых сорбентов в хроматографии

Последнее время развитие хроматографических материалов основывается на прививке органосиликатов к мезопористой поверхности при увеличении селективности и специфичности материалов, позволяющих более эффективно разделять вещества. Чаще всего в качестве обращенной фазы в ВЭЖХ используется октадецилсилил модифицированный силикагель. Последняя тенденция развития подобных материалов – создание фаз, специфичных к распознаванию биологически важных веществ; комбинирование стационарной фазы, имеющей размерный эксклюзивный эффект, хиральные стационарные фазы [76, 770]. Недавно была представлена система: аминопропилсилильный силикагель с несколькими гетероциклическими соединениями [77]. Для развития стационарных фаз, а также композитных материалов, способных к π - π взаимодействиям в качестве силилирующего агента, могут быть выбраны фенилпроизводные, которые обладают способностью изменять специфичность взаимодействий. Кроме того по стерическим параметрам они способны экранировать поверхность силикатов, препятствуя гидrolитическому разрушению упорядоченной структуры [46].

Использование в качестве ПАВ триблоксополимеров привело к получению материалов с более широкими порами (до 50 нм) [78]. Исходные материалы с упорядоченной системой мезопор – MCM, SBA, FSM являются перспективными для

применения в качестве адсорбентов в сорбционных процессах разделения и концентрирования [79], а также в качестве неподвижных фаз в хроматографии [80]. Однако, эти носители в исходном состоянии характеризуются наличием высокой концентрации силанольных групп, что затрудняет движение вещества вдоль колонки и является причиной размывания хроматографической зоны [81].

Очевидно, что открытие в 1992 году материалов с упорядоченной системой мезопор повлекло за собой появление ряда работ, посвященных тестированию материалов с высокой площадью поверхности в качестве сорбентов для хроматографии и твердофазной экстракции и сравнению их с известными материалами на основе силикагеля. Однако, как отмечается в [82], особое внимание при синтезе мезопористых материалов с их дальнейшим применением в хроматографии и катализе, должно быть уделено контролю размера частиц и их морфологии. Приготовление одинаковых по размерам сферических частиц мезопористого упорядоченного SiO_2 является актуальной задачей в данной области исследования. Использование частиц мезопористого материала с узким распределением по размерам позволяет получать гомогенно заполненные хроматографические колонки с более высокой эффективностью по сравнению с силикагелевыми [83]. Первое применение мезопористых материалов в хроматографии датируется 1996 годом [84]. МСМ-41 был использован в качестве сорбента в нормально-фазовой ВЭЖХ и эксклюзионной хроматографии [85]. Показано, что время удерживания аналитов и формы пиков на хроматограммах сравнимы для МСМ-41 и силикагеля. Преимуществом МСМ-41 является способность разделения аналитов, имеющих основной, кислотный и нейтральный характер, что не достигается при хроматографировании на силикагеле. Модифицированные нафтилэтиламиноМ СМ-41 и МСМ-48 были использованы в качестве сорбентов в хиральной хроматографии [57]. При этом факторы удерживания аналитов на МСМ-образцах примерно в 3 раза больше, чем на силикагеле, что находится в прямой пропорциональности с площадью поверхности (МСМ-41 – $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, SiO_2 – $300 \text{ м}^2/\text{г}$). Коэффициент селективности разделения энантиомеров увеличивается на 40 %. Применение пленок МСМ-41 как неподвижных фаз в газоадсорбционной хроматографии открывает возможность разделения легких фракций углеводородов [84]. Более того, разделение достигается при более низких температурах колонки и время удерживания веществ при этом ниже, чем на силикагелях. Однако в работе Раймондо [84] сорбент был синтезирован вне колонки в виде порошка с мезопорами и локализован на стенке, но это не привело к получению колонок удовлетворительного качества. В работе Патрушева с соавт. [93] впервые описано приготовление колонки, в которой мезофазный мезопористый сорбент синтезирован на внутренней стенке капилляра в виде неразрывной пленки. Колонка с пористым силикагелем не изменяет своей эффективности в широком диапазоне концентраций, что делает возможным использование колонок меньшей длины. Колонка, с нанесенной пленкой МСМ-41, позволяет проводить процесс разделения быстрее, чем другие колонки на основе оксида кремния. Кроме того, использование МСМ-41 в качестве сорбента для ГХ позволяет вводить количество углеводородов примерно на порядок больше, чем при применении силикагеля.

Несмотря на то, что предпринимается много попыток синтеза оптимальных мезофазных кремнеземов с высокой площадью поверхности, которые соответствуют требованиям их использования в ВЭЖХ, довольно часто в результате синтеза получают частицы МСМ-41 с достаточно широким распределением по размерам [85], где имеет место их агломерация. В настоящее время имеется только несколько

публикаций, посвященных получению одинаковых по размерам сферических частиц МСМ-41 псевдоморфным способом [86]. Такой способ включает в себя использование в качестве источника кремния не ТЭОС, а коммерчески доступных гранул силикагеля, имеющего идеально сферическую форму. Формирование мезопористой структуры МСМ-41 происходит на поверхности этих гранул. В результате чего получают сферические частицы силикагеля, поверхность которых покрыта слоем МСМ-41.

В работе [86] проведено тестирование МСМ-41, полученного псевдоморфным способом, модифицированного октилсиланами, в качестве сорбента обращено-фазовой ВЭЖХ. Показано, что благодаря высокой площади поверхности этот сорбент характеризуется более высокими коэффициентами удерживания разделяемых веществ по сравнению с коммерчески доступными фазами силикагеля. Этот факт позволяет говорить о возможности разделения малоудерживаемых компонентов, что невозможно достичь на силикагеле. Упорядоченная структура мезопор МСМ-41 способствует большей и наиболее гомогенной диффузии молекул в сорбенте, что приводит к улучшению эффективности колонки при высоких скоростях потока элюента по сравнению применением силикагелевых фаз. Это свойство колонок на основе МСМ-41 открывает возможности для хроматографирования соединений при высоких скоростях потока и без значительной потери эффективности колонки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы
Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036. Соглашение № 14.В37.21.0804*

Список литературы

- 1 Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., et al. A new family of mesoporous molecular sieves // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. P. 10834-10843.
- 2 Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C. The Preparation of Alkyltriethylammonium–Kaneinite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. Vol. 63. P. 988-992.
- 3 Inagaki S., Fukushima Y., Kuroda K. Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate // J. Chem. Soc.- Chem. Commun. - 1993. P. 680-682.
- 4 Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // Nature. 1992. Vol. 359. P. 710-712.
- 5 Vartuli J. C., Schmitt K. D., Kresge C. T., et al. Effect of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications // Chem. Mater. 1994. Vol. 6. P. 2317-2326.
- 6 Dubois M., Gulik-Krzywicki T., Cabane B. Growth of silica polymers in a lamellar mesophase // Langmuir. 1993. P. 673-680.
- 7 Tanev P.T., Pinnavaia T.J. Biomimetic templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies // Science. 1995. Vol. 267. P. 865-869.
- 8 Bagshaw S.A., Proust E., Pinnavaia T.J. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants // Science. 1995. Vol. 269. P. 1242-1244.

- 9 Zhao D., Feng J., Huo Q., et al. Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores // *Science*. 1998. Vol. 279. P. 548-552.
- 10 Zhao D., Huo Q., Feng J., et al. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 12. P. 6024-6036.
- 11 Schmidt-Winkel P., Lukens W.W., Zhao D., et al. Mesocellular Siliceous Foams with Uniformly Sized Cells and Windows // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 254-255.
- 12 Branton P.J., Hall P.G., Sing K.S.W. To probe the unique adsorption characteristics of M41S materials, adsorbates // *Adsorption*. 1994. Vol. 1. P.77-83.
- 13 R. Glaeser, R. Roesky, T. Boger, et al. Probing the Hydrophobic properties of the MCM-41-type materials by the hydrophobicity index // *Progress in Zeolite and Microporous Materials. Studies in Surface Science and Catalysis*. 1997. Vol. 105. P. 695-702.
- 14 Ariga K., Vinu A., Hill J. P., Mori T. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace // *Coordination Chemistry Reviews*. 2007. Vol. 251. P. 2562-2591.
- 15 Hoffmann F, Cornelius M, Morell J, et al. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid // *Materials Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 3216-3251.
- 16 Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials // *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 253. P. 545-602.
- 17 Sayari A. Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves // *Chemistry of Materials*. 1996. Vol. 8 N. 8. P. 1840-1852.
- 18 Vallet-Reg M. Ordered Mesoporous Materials in the Context of Drug Delivery Systems and Bone Tissue // *Engineering Chem. Eur. J.* 2006. Vol. 12. P. 5934-5943.
- 19 Kinkel J. N., Unger K. K. Role of solvent and base in the silanization reaction of silicas for reversed-phase high-performance liquid chromatography // *J. Chromatogr.* 1984. Vol. 316. P. 193-200.
- 20 Белоусов О. В., Парфенов В. А., Соловьев Л. А., Кирик С. Д. Пат. 2287485 Российская Федерация, МПК С01В33/20. Способ ускоренного получения мезопористых мезоструктурированных силикатных материалов типа МСМ-41 ; заявитель и патентообладатель Ин-т химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН). - №2005121458/15; заявл. 07.07.05; опубл. 20.11.06.
- 21 J.P. Da Silva, Ferreira Machado I., Lourenço J.P., Vieira Ferreira L.F. Photochemistry of benzophenone adsorbed on MCM-41 surface // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. Vol. 84. P. 1-10.
- 22 Ryoo R., Kim J.M. Structural Order in MCM-41 controlled by Shifting Silicate Polymerization Equilibrium // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. P. 711-712.
- 23 Ярошенко Н. А., Трофименко С. И., Говорек Я. Влияние одновалентного электролита на эффективность солюбилизационной композиции при темплатном синтезе кремнеземных наносорбентов // *Журнал физической химии*. 2010. Т. 84, № 8. С. 1544–1554.
- 24 Fireman-Shoresh S., Huesing N., Avnir D. Adsorption/Desorption Characteristics of *cis*-Platin on Mercapto-Silylated Silica Surfaces // *Langmuir*. 2001. Vol. 17. P. 5958-5963.
- 25 Fonseca M. G., Oliveira A. S., Airolti C. Silylating Agents Grafted onto Silica Derived from Leached Chrysotile // *J Colloid Interface Sci.* 2001. Vol. 240. P. 533-538.
- 26 Olieman C., Sedlick E., Voskamp D. In situ silylation of an octadecylsilyl-silica stationary phase applied to the analysis of peptides, such as secretin and glucagon // *J. Chromatogr.* 1981. Vol. 207. P. 421-424.

27 Nakashima K., Fuchigami Y., Kuroda N., et al. Study on π - π interaction in high performance liquid chromatography // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2000. Vol. 23. P. 2533-2540.

28 Химия привитых поверхностных соединений; под ред. Лисичкина Г.В. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.

29 Srinivasan G., Müller K. Influence of Solvents on the Conformational Order of C18 Alkyl Modified Silica Gels // *J. Chromatogr. A.* 2006. Vol. 97. P. 508-512.

30 Asmus P.A., Low C.E., Novotny M.J. Polar silicone-based chemically bonded stationary // *Analytical Chemistry.* 1973. Vol. 45. P. 971-974.

31 Luechinger M., Prins R., Pirngruber G.D. Automated immobilization of amino acids on mesoporous silica support // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 2005. Vol. 158, Part 2. P. 1193-1200.

32 Grossmann F., Ehwald V., du Fresne von Hohenesche C., Unger K. K. Impact of the post-treatment conditions of parent silica on the silanization of n-octadecyl bonded silica packings in reversed-phase high-performance liquid chromatography// *J. Chromatogr. A* 2001. Vol. 910. P. 223-236.

33 Unger K. K., Janzen R., Jilge G. Packings and Stationary Phases for Biopolymer Separations by HPLC // *Chromatographia.* 1987. Vol. 24. P. 144-154.

34 Christie W.W. Solid-phase extraction columns in the analysis of lipids // *Advances in Lipid Methodology One.* 1992. P. 1-17.

35 Kanekiyo Y., Inoue K., Ono Y., et al. Molecular-imprinting' of AMP utilising the polyion complex formation process as detected by a QCM system // *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* 1999. Vol. 12. P. 2719-2722.

36 Chen T.-Y., Somasundaran P. Preparation of Novel Core-Shell Nanocomposite by Controlled Polymer Bridging // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. Vol. 81. P. 140-144.

37 Tsubokawa N., Ishida H. Graft Polymerization of Methyl Methacrylate from Silica Initiated by Peroxide Groups Introduced onto the Surface // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1992. Vol. 30. P. 2241-2246.

38 Luzinov I., Voronov A., Minko S., et al. Encapsulation of fillers with grafted polymers for model composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. Vol. 61. P. 1101-1109.

39 Matsumoto A., Tsutsumi K., Schumacher K., Unger K. K. Surface Functionalization and Stabilization of Mesoporous Silica Spheres by Silanization and Their Adsorption Characteristics // *Langmuir.* 2002. Vol. 18. P. 4014-4019.

40 Zhao X. S., Lu G. Q. Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study // *J. Phys. Chem. B.* 1998. Vol. 102. P. 1556-1561.

41 Yang H., Zhang G., Hong X., et al. Silylation of mesoporous silica MCM-41 with the mixture of $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ and CH_3SiCl_3 : combination of adjustable grafting density and improved hydrothermal stability // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2004. Vol. 68. P. 119-125.

42 Фоменко О.Е, Рёсснер Ф. Модифицирование силиконовых поверхностей путем силилирования их кремнийорганическими соединениями // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2009. Т. 9, Вып. 5. С. 633-642.

43 Yoshida W., Castro R. P., Jou J. D., Cohen Y. Multilayer Alkoxysilane Silylation of Oxide Surfaces // *Langmuir.* 2001. Vol. 17. P. 5882-5888.

44 Kailasam K., Müller K. Physico-chemical characterization of MCM 41 silica spheres made by the pseudomorphic route and grafted with octadecyl chains // *J. Chromatography A.* 2008. Vol. 1191. P. 125-135.

45 Harlick P.J.E., Sayari A. Amine grafted, pore-expanded MCM-41 for acid gas removal: Effect of grafting temperature, water, and amine type on performance // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2005. Vol. 158. P. 987-994.

46 Chiarakorn S., Areerob T., Grisdanurak N. Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM-41 synthesized from rice husk // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2007. Vol. 8. P. 110-115.

47 Salmio H., Brühwiler D. Distribution of Amino Groups on a Mesoporous Silica Surface after Submonolayer Deposition of Aminopropylsilanes from an Anhydrous Liquid Phase // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111. P. 923-929.

48 Brühwiler D. Postsynthetic functionalization of mesoporous silica // *Nanoscale*. 2010. Vol. 2. P. 882-887.

49 Ryoo R., Jun S. Improvement of Hydrothermal Stability of MCM-41 Using Salt Effects during the Crystallization Process // *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101. P. 317-320.

50 Melde B.J., Holland B. T., Blanford C. F., Stein A. Mesoporous Sieves with Unified Hybrid Inorganic/Organic Frameworks // *Chem. Mater*. 1999. Vol. 11. P. 3302-3308.

51 Jaroniec C.P. Kruk M., Jaroniec M. Tailoring Surface and Structural Properties of MCM-41 Silicas by Bonding Organosilanes // *J. Phys. Chem. B*. 1998. Vol. 102. P. 5503-5510.

52 Truedinger U., Mueller G., Unger K.K. Porous zirconia and titania as packing materials for high-performance liquid chromatography // *J. Chromatogr*. 1990. Vol. 535. P. 111-125.

53 Tripp C.P., Hair M.L. Direct Observation of the Surface Bonds between Self-Assembled Monolayers of Octadecyltrichlorosilane and Silica Surfaces: A Low-Frequency IR Study at the Solid/Liquid Interface // *Langmuir*. 1995. V. 11. N. 4. P. 1215-1219.

54 Galarneau A., Iapichella J., Brunel D., et al. Spherical ordered mesoporous silicas and silica monoliths as stationary phases for liquid chromatography // *J. Sep. Sci*. 2006. Vol. 29. P. 844-855.

55 Anwender R., Nagl I., Widenmeyer M., et al. Surface Characterization and Functionalization of MCM-41 Silicas via Silazane Silylation // *J. Phys. Chem. B*. 2000. Vol. 104. P. 3532-3544.

56 Kailasam K. Fels A., Müller K. Octadecyl grafted MCM-41 silica spheres using trifunctionalsilane precursors – preparation and characterization // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. Vol. 117. P. 136-147.

57 Thoelen C., Van de Walle K., Vankelecom I. F. J., Jacobs P. A. The use of M41S materials in chiral HPLC // *Chem. Commun*. 1999. P. 1841-1842.

58 Беланова Н.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Ресснер Ф. Заявка 2012118008 Российская Федерация, от 2.05.2012. Способ получения мезопористого сорбента типа МСМ-41 с молекулярными отпечатками и кверцетина и (+)-катехина; заявитель Воронеж. государственный у-т.

59 Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение // *Успехи химии*. 2006, №75. С. 998-1017.

60 Гольцов Ю.А., Смелая З.В., Матковская Л.А., Ильин В.Г. Влияние состава реакционной смеси и условий синтеза на образование мезопористых веществ в присутствии глюкооксидазы // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 1999. Т. 35, №35. С. 190-193.

61 Лысенко Н.Д., Швец А.В., Яремов П.С., Ильин В.Г. Влияние условий матричной карбонизации сахарозы на структуру и адсорбционные свойства мезопористых углеродных материалов // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 2008. Т. 44, № 6. С. 365-370.

62 Корабельникова Е.О., Карпов С.И., Беланова Н.А. и др. Сорбционное концентрирование кверцетина и (+)-катехина на мезопористом материале типа MCM-41 и композите на его основе // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья : материалы IV Междунар. конф., г. Белгород, 24-28 сент. 2012 г. — Белгород, 2012. – С.87-88.

63 Inumaru K., Inoue Y., Kakii S., et al. Organic–Inorganic Cooperative Molecular Recognition in Nanostructure of Alkyl-grafted MCM-41 // Chem. Lett. 2003. Vol. 32. P. 1110-1111.

64 Otani W., Kinbara K., Qingmin Z., et al. Catalysis of a Peptidic Micellar Assembly Covalently Immobilized within Mesoporous Silica Channels: Importance of Amphiphilic Spatial Design // Chem. Eur. J. 2007. Vol. 13. P. 1731-1736.

65 Hartmann M., Vinu A., Chandrasekar G. Adsorption of Vitamin E on Mesoporous Carbon Molecular Sieves // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 829-833.

66 Chandrasekar G., Vinu A., Murugesan V., Hartmann M. Adsorption of Vitamin E on Mesoporous Molecular Sieves // Stud. Surf. Sci. Catal. 2005. Vol. 158. P. 1169-1176.

67 Vinu A., Hossain K.Z., Kumar G.S., Ariga K. Adsorption of l-histidine over mesoporous carbon molecular sieves // Carbon. – 2006. Vol. 44. N. 3. P. 530-536.

68 Vinu A., Hossain K.Z., Satish Kumar G., et al. Adsorption of amino acid on mesoporous molecular sieves // Studies in Surface Science and Catalysis. 2005. Vol. 156. P. 631-636.

69 Miyahara M., Vinu A. Adsorption study of heme proteins on SBA-15 mesoporous silica with pore-filling models // Thin Solid Films. 2006. Vol. 499, N. 1-2. P. 13-18.

70 Miyahara M., Vinu A., Ariga K. Adsorption myoglobin over mesoporous silica molecular sieves: Pore size effect and pore-filling model // Materials Science and Engineering: C. 2007. Vol. 27, N. 2. P. 232-236.

71 В. Ф. Селеменев, А. А. Загородный, В. А. Углянская и др. Гидратация и явления пересыщения аминокислот в ионообменниках // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66, № 6. С. 1555-1566.

72 Selemenev V.F., Chikin G.A., Khokhlov V.Ju. Interionic and Intermolecular Interactions in Ion-Exchange and Sorption Systems Involving Physiologically Active Substances // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1999. Vol. 17, N. 4. P. 851-925.

73 Либинсон Г.С. Сорбция органических соединений ионитами. М. : Медицина, 1979. 353 с.

74 Mal N.K., Fujiwara M., Tanaka Y. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica // Nature. 2003. Vol. 421. P. 350-353.

75 Radu D. R., Lai C.-Y., Wiench J. W., et al. Gatekeeping Layer Effect: A Poly(lactic acid)-coated Mesoporous Silica Nanosphere-Based Fluorescence Probe for Detection of Amino-Containing Neurotransmitters // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 1640-1641.

76 Pirkle W.H., Murray P.G. Chiral stationary phase design: Use of intercalative effects to enhance enantioselectivity // J. Chromatogr. 1993. Vol. 641. P. 11-19.

77 Akiyama S., Nakashima K., Shirakawa N., Yamada K. New Column Packing Materials for Separation of Water-Soluble Vitamins by High-Performance Liquid Chromatography // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. Vol. 63. P. 289-303.

78 Zhao D., Feng J., Huo Q., et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores // Science. 1998. Vol. 279. P. 548-552.

79 Liu F., Wang J., Li L., et al. Adsorption of Direct Yellow 12 onto Ordered Mesoporous Carbon and Activated Carbon // J. Chem. Eng. Data. 2009. Vol. 54. P. 3043-3050.

80 Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н., Ковалев М.К., Мельгунов М.С. Капиллярная газохроматографическая колонка с пористым слоем на основе регулярной структуры мезопористого материала // Журнал Физической Химии А. 2008. Т. 82, № 7. С. 1355-1358.

81 Хайвер К. Высокоэффективная газовая хроматография. М.: Мир, 1993. 134 с.

82 Galarneau A., Iapichella J., Brunel D. Spherical ordered mesoporous silicas and silica monoliths as stationary phases for liquid chromatography // J. Sep. Sci. 2006. Vol. 29. P. 844-855.

83 Boissière C., Kümmerl M., Persin M., et al. Spherical MSU-1 Mesoporous Silica Particles Tuned for HPLC // Adv. Funct. Mater. 2001. Vol. 11. P. 129-135.

84 Raimondo M., Perez G., Sinibaldi M., et al. Mesoporous M41S materials in capillary gas chromatography // Chem. Commun. 1997. Vol 15. P. 1343-1344.

85 Grün M., Lauer I., Unger K.K. The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41 // Adv. Mater. 1997. Vol. 9, N. 3. P. 254-257.

86 Iapichella J., Meneses J.-M., Beurroies I., et al. Characterization of mesoporous silica and its pseudomorphically transformed derivative by gas and liquid adsorption // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. V. 102, N. 1-3. P. 111-121.

Карпов Сергей Иванович – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел.(473)220-89-32

Рёсснер Франк – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Технической химии Университета им. Карла ф. Осецкого, Ольденбург, Германия

Селеменов Владимир Федорович – д.х.н., профессор, зав. каф. аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел.(473)220-89-32

Гульбин Сергей Сергеевич – заведующий сектором Воронежского государственного университета, Воронеж,

Беланова Наталья Анатольевна – аспирант, Воронежский государственный университет

Бородина Елена Валентиновна – к.х.н., м.н.с. каф. аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел.(473)220-89-32

Корабельникова Екатерина Олеговна - аспирант, Воронежский государственный университет

Крижановская Оксана Олеговна – аспирант, Воронежский государственный университет

Недосекина Ирина – студент, Воронежский государственный университет

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

Roessner Frank - 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

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

Gul'bin Sergey S. – head of the scientific group of Voronezh State University

Belanova Natalia A. postgraduate student, the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University

Borodina Elena V. scientist of Debye Institute for Nanomaterials Science Group of Inorganic Chemistry and Catalysis Utrecht University, The Netherlands

Korabel'nikova Ekaterina O. postgraduate student, the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University

Krizhanovskaya Oksana O. postgraduate student, the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University

Nedosekina Irina V. student, the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University