



УДК 62022:543.422.3-74

Структура и гидратация органо-неорганических композитных материалов на основе МСМ-41 по данным ИК-спектроскопии

Карпов С.И.¹, Roessner F.², Селеменев В.Ф.¹, Нечаева Л.С.¹,
Беланова Н.А.¹, Бородина Е.В.^{1,3}, Харин А.Н.¹, Меркулова Ю.Д.¹,
Белякова Н.В.¹, Синяева Л.А.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

Представлен анализ структуры и гидратации органо-неорганических композитов на основе МСМ-41 по данным ИК-спектроскопии диффузного отражения, в том числе с нагреванием *in situ*. Рассмотренные результаты позволили дифференцировать свободные и участвующие в образовании водородных связей силанольные группы. Показана близость химической природы, а также структуры и гидратации высокоупорядоченного МСМ-41 и его аналога, полученного с молекулярными отпечатками флавоноида. На основе данных ИК-спектроскопии диффузного отражения показаны изменения структуры и гидратации мезопористого силиката МСМ-41, а также материалов, модифицированных с использованием хлорида N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония (ТМТМАС), дихлорометилфенилсилана (ДХМФС) и диметоксидиметилсилана (ДМОДМС).

Ключевые слова: мезопористый материал, МСМ-41, ИК-спектроскопия.

The analysis of the structure and hydration of organic-inorganic composites based on MCM-41 according to the infrared diffuse reflectance spectroscopy including *in situ* heating is presented. The results have allowed to differentiate the free silanol groups, as well as participating in the formation of hydrogen bonds. IR spectra of materials shows the similar chemical nature, the structure and hydration of the highly ordered MCM-41 and its composites with molecular imprinted flavonoid. On the basis of infrared diffuse reflectance spectroscopy it was shown changes and hydration structure of mesoporous silicate MCM-41, as well as materials modified with N-trimethoxysilylpropyl-N, N, N-trimethylammonium chloride (TMTMAS), dichloromethylphenylsilane (DCMPS) and dimethoxydimethylsilane (DMODMS).

Keywords: mesoporous material, MCM-41, IR-spectroscopy

Введение

Эффективность использования таких сорбентов, как нормальные и модифицированные силикагели, высокоупорядоченные материалы типа МСМ-41 и композиты на его основе в жидкостной хроматографии и твердофазной экстракции

веществ зависит от знания механизма удерживания целевых компонентов, а также взаимодействий в системе растворитель-сорбат-сорбент. Эффективность применения силикатных сорбентов зависит не только от количества адсорбированной воды, стандартизации влагосодержания, но и от природы взаимодействий используемых растворителей с адсорбционными центрами и поверхностными группами силикатов.

Одним из наиболее часто используемых и простых методов с точки зрения пробоподготовки является ИК-спектроскопия, особенно современные ее варианты диффузного рассеивания (DRIFT), нарушенного полного внутреннего отражения (ATR). Применение ИК-спектроскопии иногда носит декларативный характер, хотя имеют место вполне очевидные факты модификации материалов. При этом без внимания остаются особенности взаимодействий атомов сорбата, сорбента, растворителя. Это обусловлено сложностью интерпретации перекрывающихся полос, а иногда некорректным их отнесением. Изменение структуры, пористости сорбентов сопряжено с варьированием поверхностной плотности силанольных групп, способностью адсорбировать вещества. Незаменимыми в данном случае становятся варианты ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (FTIR, DRIFT), позволяющие, как контролировать изменение структуры силикатной основы, так и свободных силанольных групп и групп участвующих в образовании водородных связей с себе подобными, с адсорбированными молекулами воды, а также с модификаторами [1-5]. Применение техники нагревания *in situ* в ряде случаев облегчает интерпретацию достаточно сложных ИК-спектров. Появляется возможность более корректно подходить к отнесению спектральных полос и более детально рассматривать процессы взаимодействий сорбата с сорбентом, а также учитывать вклад растворителя в процесс удерживания веществ [4]. Особенно удобен в применении метод ИК-спектроскопии при исследовании модификации силикатной матрицы и изменении гидрофильности адсорбента при введении групп органосиланов.

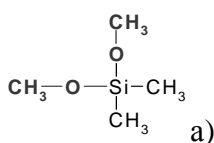
Целью настоящей работы является рассмотрение процессов сольватации мезопористых силикатов типа MCM-41 и композитов на его основе в водно-ацетонитрильных и водно-этанольных растворах.

Эксперимент

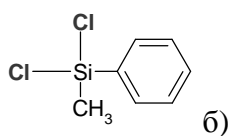
Модификация материала MCM-41 органосиланами

Исходным образцом являлся мезопористый материал MCM-41 (Sud-Chemie, Germany). Предварительное кальцинирование мезопористого материала проводили согласно [5] при 540°C в течение 60 мин.

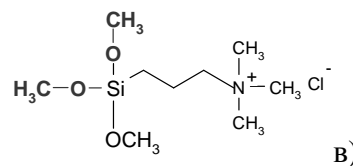
В настоящей работе использовались аминированные органо-неорганические [7] и силилированные композиты MCM-41. Силилирующими агентами в настоящей работе были выбраны:



диметоксидиметилсилан
(ДМОДМС) (Aldrich)



дихлорометилфенилсилан
(ДХМФС) (Aldrich)



хлорид N-триметоксисиллилпропил-N,N,N-триметиламмония (ТМТМАС) (Sigma)

Модификацию мезопористого материала осуществляли по схеме (1):

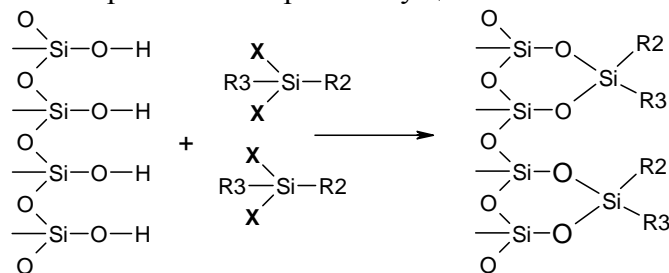
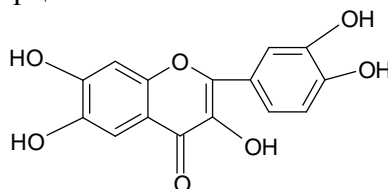


Схема 1

Полученные образцы (схема 1) далее будут обозначены MC2(X=-OCH₃, R₂=R₃=-CH₃), MDC (X=Cl, R₂=phenyl, R₃=-CH₃) и MNM (X=R₂=-OCH₃, R₃=-(CH₂)₃N⁺(CH₃)₃Cl).

Синтез мезопористых материалов с молекулярными отпечатками кверцетина проводили методом жидкокристаллического темплатирования [6] в присутствии структурообразующего поверхностно активного вещества (ПАВ). В настоящей работе для этого использовали цетилтриметиламмония бромид (СТАВr). В качестве модификатора использовали кверцетин.



кверцетин

Одновременно синтезировали образец сравнения без добавки флавоноида. В результате получали реакцию смесь, характеризующуюся мольным соотношением 1,0 SiO₂:1,0 Na₂O:1,0 СТАВr:100 H₂O:3·10⁻⁴ Quercetin. Далее материал с молекулярными отпечатками кверцетина обозначен в статье MQ3.

ИК-спектроскопия

ИК-спектры образцов получали на спектрометре Bruker Equinox 55 с Фурье преобразованием в режиме диффузного отражения (DRIFT). Для удаления адсорбированной воды, а также установления структурных изменений материала использовали приставку диффузного отражения PURGED PRAYING MANTIS DRP-XXX фирмы HARRICK для in situ нагревания, что позволило получать ИК-спектры при различных температурах.

Перед проведением анализа образец растирали до состояния «пудры», с размером частиц менее 5 мкм и смешивали с предварительно подготовленным бромидом калия Merck (for IR spectroscopy). Продувочный газ (азот) подавался в приставку через газовый штуцер со скоростью около 60 мл/мин, что позволяло наблюдать изменения в спектре при повышенных температурах и давало возможность отводить из приставки продукты десорбции и разложения. Для изучения изменения структуры адсорбента при нагревании проводили ступенчатое изменение температуры с нагреванием при температурах 373, 523, 673 К, выдерживая образец при каждой температуре в течение 90 минут.

Сопоставление интенсивности полос поглощения, а также статистическую обработку данных проводили в оболочке табличного процессора Microsoft Excel. В качестве аналитического сигнала использовали отношение величин интегральных

интенсивностей спектральных полос анализируемого материала (S_i) к интегральным интенсивностям полос материала сравнения (S_{MCM-41}).

Обсуждение результатов

Особенности структуры MCM-41 по данным ИК-спектроскопии диффузного отражения с нагреванием *in situ*

Предварительно проведен анализ ИК-спектров MCM-41 и композитов на его основе для выявления особенностей гидратации, наличия свободных и связанных поверхностных силанольных групп и той роли, которую играет прививка органофункциональных фрагментов.

Как видно на рис. 1, на ИК-спектрах мезопористого материала MCM-41 присутствуют полосы поверхностных (свободных) –ОН-групп в Si–ОН ($3734\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{OH}}$). Кроме того в области $3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ присутствует широкая полоса валентных колебаний гидратированных ОН-групп, участвующих в образовании водородных связей, а также полосы при 1626 см^{-1} и 954 см^{-1} , характерных деформационным и внеплоскостным «ножничным» колебаниям ОН-групп соответственно.



В спектрах мезопористого адсорбента MCM-41 присутствуют максимумы 3734 см^{-1} (относящиеся к валентным колебаниям свободных ОН-групп в силанольных группах), 3626 см^{-1} (ассоциированных ОН-групп в Si–ОН) (схема 2).

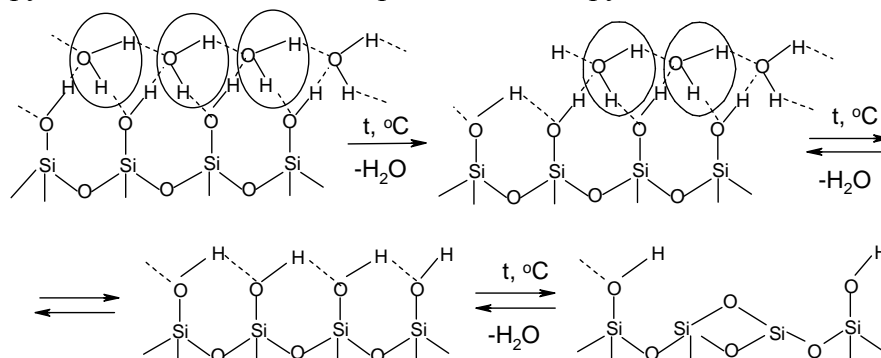


Схема 2

Нагревание образца *in situ* до температур $200\text{--}400^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению интенсивности полос $3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, 1626 см^{-1} и 954 см^{-1} $600\text{--}300\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о дегидратации образца и перестройке гидратных структур. В то же время интенсивность полосы при 3734 см^{-1} растет, что связано с уменьшением ассоциированных ОН-групп в Si–ОН. Полосы при $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к валентным колебаниям Si–O–Si. При этом они практически не претерпевают никаких изменений при нагревании.

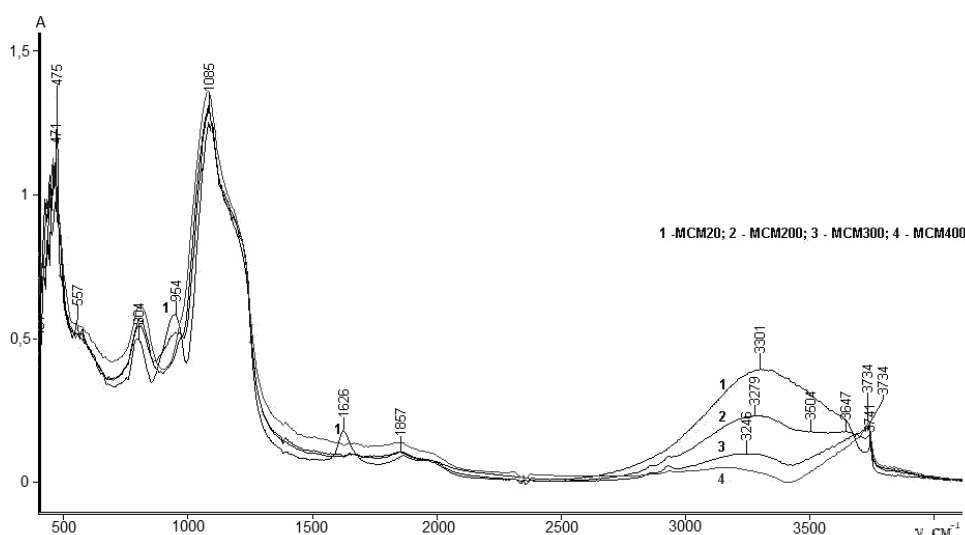


Рис. 1. ИК-спектры диффузного отражения мезопористого материала MCM-41 с нагреванием *in situ*

Рис. 1 демонстрирует ИК-спектры диффузного отражения (DRIFT) образца MCM-41 в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в условиях его нагревания *in situ* при температурах $100\text{--}400^\circ\text{C}$. При комнатной температуре наблюдается четкая полоса при 3740 см^{-1} (отнесенной свободным Si-OH группам [1-3]). Вторая достаточно широкая абсорбционная полоса с максимумом при 3222 см^{-1} , соответствует колебаниям силанольных групп, образующих водородные связи, с физически адсорбированной водой, соответственно. С увеличением температуры кондиционирования (outgassing), наблюдается рост интенсивности полосы 3738 см^{-1} , в то время как абсорбционность широкой полосы с максимумом при 3220 см^{-1} уменьшается и наблюдается смещение в область больших значений волновых чисел вследствие десорбции молекул воды.

Структура и гидратация модифицированных мезопористых материалов

На ИК-спектрах мезопористого материала MCM-41, а также материала, синтезированного с добавками кварцетина, присутствуют полосы поверхностных OH-групп в Si-OH (3734 см^{-1} – валентные колебания OH-групп). Широкая полоса $3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ (как и для MCM-41), характеризующая валентные колебания указывает на наличие гидратированных OH-групп, участвующих в образовании водородных связей. Полосы при 1626 см^{-1} и 954 см^{-1} , соответствующие деформационным и внеплоскостным «ножничным» колебаниям OH-групп, демонстрируют сходство в структуре сорбента, полученного с молекулярными отпечатками флавоноида и MCM-41. В спектрах мезопористого адсорбента MCM-41 наличие интенсивных максимумов при 3734 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям свободных, и 3626 см^{-1} , ассоциированных OH-групп в Si-OH (схема 2) демонстрируют сходство в химической природе получаемого материала. Основные изменения наблюдаются лишь в относительной интенсивности полос, что говорит о количественном изменении поверхностной плотности силанольных групп на поверхности мезопористого материала и количества адсорбированного растворителя. Широкая полоса $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ в области валентных колебаний OH-групп обусловлена наличием гидратной воды в фазе мезопористого сорбента.

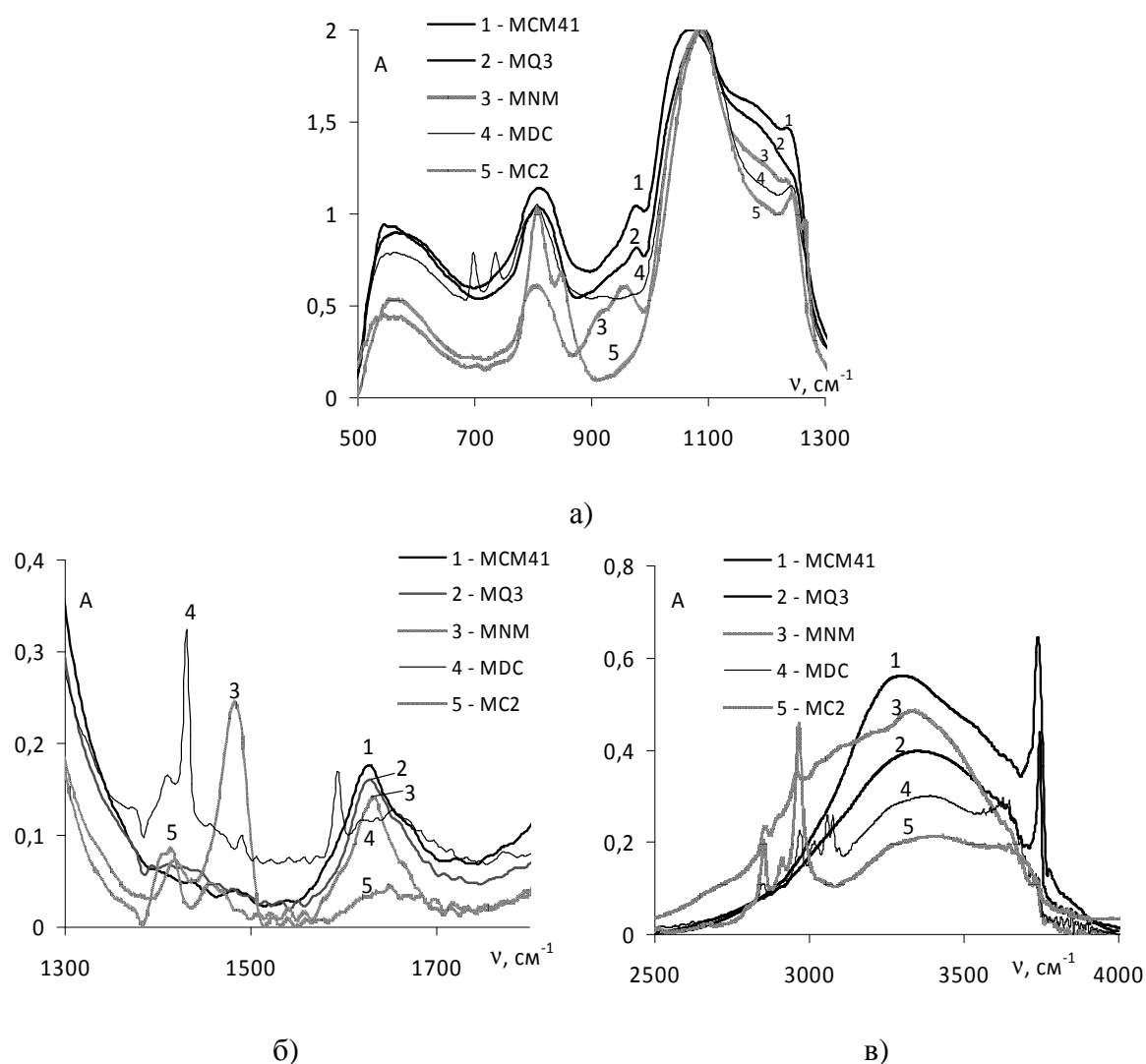


Рис. 2. ИК спектры диффузного отражения МСМ-41 (1), MQ3 (2), MNM(3), MDC (4) и MC2(5): а) в интервале волновых чисел 500-1300 cm^{-1} , б) 1300-1800 cm^{-1} , в) 2500-4000 cm^{-1}

Синтез мезопористого аналога в присутствии кварцетина приводит снижению интенсивности указанной полосы с одновременным падением интенсивности полосы при 3736 cm^{-1} , что свидетельствует об уменьшении доли неассоциированных силанольных групп в мезопористом материале (рис. 2. спектр 2, табл. 1).

Основные изменения ИК-спектры силикатов при их модификации претерпевают в области колебаний ОН-групп адсорбированной воды ($\nu_{\text{OH}} - 900-980 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{OH}} - 1550-1650 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}} - 3300-3500 \text{ cm}^{-1}$). На рис. 2-3 представлены ИК-спектры диффузного отражения мезопористого силиката МСМ-41, а также материалов модифицированных с использованием хлорида N-триметоксисиллилпропил-N,N,N-триметиламмония (ТМТМАС), дихлорометилфенилсилана (ДХМФС) и диметоксидиметилсилана (ДМОДМС)

В спектрах аминированного мезопористого материала MNM (рис 2, спектр 3) появляются полосы поглощения групп модификатора 1480-1490 cm^{-1} . Как и следовало бы ожидать, модификация аminosиланами сопровождается снижением интенсивности полосы поглощения силанольной группы при 3740 cm^{-1} . Можно полагать, что в модификации участвует значительное количество свободных ОН-

групп. Регистрация ИК-спектров в режиме нагревания *in situ* демонстрирует снижение интенсивности поглощения в области 3300-3500 см⁻¹, указывающее на десорбцию адсорбированной воды с поверхности мезопористого материала. Наличие интенсивного максимума поглощения при 3260 см⁻¹ свидетельствует об образовании водородных связей как силанольных групп, так и молекул воды, взаимодействующих с поверхностными SiOH-группами. Обращает на себя внимание незначительное изменение интенсивности полос в области валентных колебаний OH-связей. Можно было бы ожидать при прививке полярных групп (таких как группы органосиланов с четвертичными аммониевыми группами) возрастания интенсивности вследствие роста гидрофильности. Однако, напротив, как показывают данные конкурентной адсорбции воды и толуола [7], материал имеет большее сродство к менее полярному веществу (с одной стороны), а с другой - к веществу, способному участвовать в дисперсионных взаимодействиях. Таким образом, как показывают ИК-спектры (рис. 2) необходим более детальный анализ механизма структуры и сольватации материалов в условиях их модификации органосиланами.

Для композита MDC (модифицированного дихлорометилфенилсиланом (ДХМФС)) (рис 2, спектр 4) наличие полос 1430 см⁻¹ (валентные колебания C-H в Si-C₆H₅), 1590 см⁻¹ (валентные колебания C=C в -C₆H₅), а также 3020, 3056, 3070 см⁻¹ (валентные колебания C-H в -C₆H₅) указывает на прививку групп ароматического органосилана. Прививка групп диметоксидиметилсилана (рис. 3, спектр 5) сопровождается появлением абсорбционных максимумов при 2963 и 3700 см⁻¹, соответственно. Первая полоса указывает на протекание прививки диметилсилильных групп ДМОДМС. Авторы работы [8] полагают, что полоса 3700 см⁻¹ может быть отнесена также к одной из геминальных OH-групп, не участвующих в силилировании. Представленные результаты демонстрируют, что силилирование протекает по свободным SiOH группам, достаточно доступным для силилирующих агентов (ДХМФС, ДМОДМС, ТМТМАС), в то время как группы SiOH, связанные водородными связями, практически не участвуют в силилировании. Модифицирование органосиланами приводит к уменьшению интенсивности полосы 3740 см⁻¹, соответствующих колебаниям свободных SiOH групп (рис.3). Для всех модификаторов интенсивность колебаний, соответствующих свободным силанольным группам значительно уменьшается до 20-30% от количества SiOH исходного MCM-41 (табл. 2).

Таблица 1. Интегральные интенсивности S_i (о.е.п.) полос поглощения электромагнитного излучения мезопористым материалом MCM-41 и композитами на его основе

Образец	S _i (о.е.п.*)					
	899-977	1550-1650	2400-3766	2400-3100	3300-3500	3683-3766
MCM-41	35	5.64	197	29	54	18.77
MQ3	28	4.79	143	26	40	9.52
MNM	21	3.59	183	61	47	4.21
MDC	18	2.61	121	29	32	5.37
MC2	6	1.13	93	27	22	5.35

*- относительные единицы площади

Таблица 2. Относительные интенсивности $S_i/S_{(MCM-41)}$ полос поглощения электромагнитного излучения мезопористыми композитами

Образец	$S_i/S_{(MCM-41)} \cdot 100\%$					
	899-977	1550-1650	2400-3766	2400-3100	3300-3500	3683-3766
MCM-41	100	100	100	100	100	100
MQ3	78	85	72	90	74	51
MNM	59	64	93	208	86	22
MDC	50	46	61	100	59	29
MC2	17	20	47	92	40	29

Для композитов на основе MCM-41 можно отметить 1.5-2.5 кратное уменьшение интенсивности полос 950, 1650 3300-3500 см^{-1} (табл. 2). В настоящей работе проведена оценка интегральных интенсивностей полос в диапазоне 900-977 см^{-1} , 1546-1650 см^{-1} , 2400-3766 см^{-1} . В связи с тем, что в ИК-диапазоне колебания ОН-группы перекрываются с полосами органосиланов, то дополнительно представлены интегральные интенсивности 2400-3100 (область валентных колебаний С-Н в $-\text{C}_6\text{H}_5$), 3100-3300 см^{-1} (валентные колебания ОН-групп, участвующих в образовании двух водородных связей), 3300-3500 см^{-1} (валентные колебания ОН-групп, участвующих в образовании водородной связи с участием молекул воды), 3500-3683 (валентные колебания силанольных групп, участвующих в образовании водородных связей), 3683-3766 см^{-1} (свободные SiOH группы).

Для MNM, MDC и MC2 снижение интенсивности в областях 900-977 см^{-1} (до 59%, 50% и 17%), 1546-1650 см^{-1} (до 64%, 46% и 20%), обусловлено уменьшением количества адсорбированной воды (рис.2, табл. 2). Причем наиболее достоверное уменьшение интенсивности характерно для интервала волновых чисел 900-977 см^{-1} , в котором отсутствует перекрывание полос ОН-групп с группами органического модификатора. В интервале 1546-1650 см^{-1} необходимо учитывать перекрывание полосы 1590 см^{-1} (валентные колебания С=C в $-\text{C}_6\text{H}_5$) с и 1600-1650 см^{-1} (деформационные колебания О-Н групп воды).

Для образца MC2 (после силилирования MCM-41 дидетоксидиметилсиланом) можно наблюдать еще более значительное снижение гидрофильности мезопористого материала и уменьшение интегральной интенсивности полос 900-977 см^{-1} (до 16%), 3100-3300 см^{-1} (29%), 3300-3500 см^{-1} (36%), 3500-3683 см^{-1} (41%), 3683-3766 см^{-1} (23%). Можно полагать, что прививка органофункциональных групп снижает сродство материала к молекулам воды, уменьшает способность к ее адсорбции.

Особенности изменения структуры сорбента в зависимости от условий модификации по данным ИК-спектроскопии диффузного отражения

На рис. 3, представлены ИК-спектры диффузного отражения силилированных образцов MCM-41 при прививке триметилсилильных групп. В зависимости от соотношения количества модификатора и количества силанольных групп полоса 3740 см^{-1} значительно уменьшается или практически полностью исчезает при избытке количества модификатора. При этом, широкая абсорбционная полоса (в данном случае с максимумом при 3430 см^{-1} , а не 3222 см^{-1}) может быть все еще достаточно интенсивной, сравнимой с аналогичной для исходного MCM-41 до модификации. Вместе с изменениями в профилях рассмотренных полос, наблюдаются два новых абсорбционных максимума при 2963 и 3700 см^{-1} . Первая полоса соответствует прививке триметилсилильных групп (TMS). Авторы работы [8] полагают, что полоса 3700 см^{-1} может быть отнесена к одной из геминальных ОН-групп, не участвующих в силилировании. Эти результаты демонстрируют, что

силилирование протекает по свободным SiOH группам, достаточно доступным для силилирующих агентов (ДХМФС, ДМОДМС), в то время как группы SiOH, связанные водородными связями, практически не участвуют в силилировании.

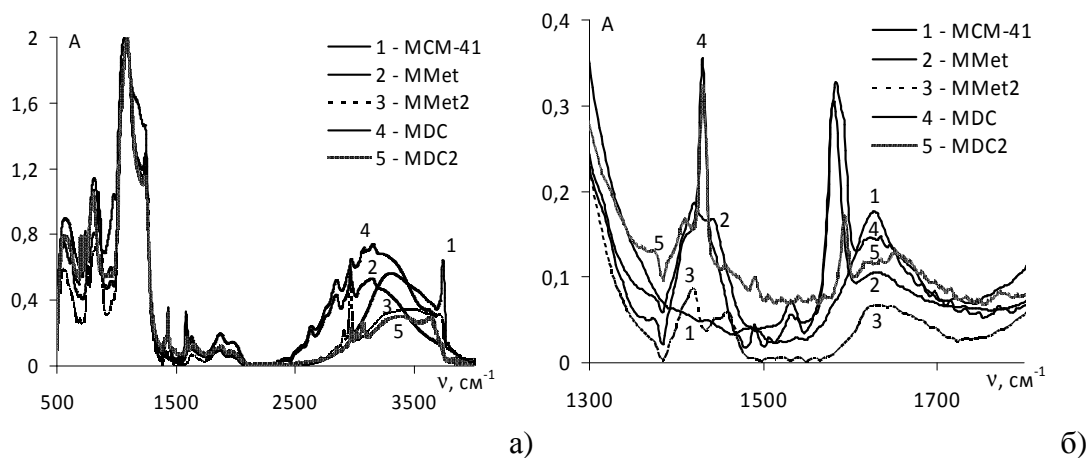


Рис. 3. ИК-спектры диффузного отражения мезопористых материалов МСМ-41(1), модифицированного триметилхлорсиланом –ММет(2), (3), дихлорметилфенилсиланом – МDC(4), (5) до (сплошные линии) и после промывания метанолом (пунктирная линия) а) в интервале волновых чисел 500-4000 cm^{-1} ; б) в интервале волновых чисел 1300-1800 cm^{-1}

Обращает на себя внимание, что условия силилирования и дальнейшего элюирования участников процесса модификации МСМ-41 оказывают значительное влияние как на оптические свойства материала, так и на гидрофильность. Модификация МСМ-41 дихлорометилфенилсиланом с последующим промыванием образца дихлорметаном (схема 1) приводит не только к химической прививке метилфенилсилильных групп, но и адсорбции органического модификатора на мезопористом материале.

Обработка ИК-спектров, рассматриваемых образцов, с использованием метода базисной линии и нормировки интенсивности полос на интенсивность полос МСМ-41 (табл. 1, 2) позволило провести полуколичественный анализ изменения структуры мезопористых материалов, и их гидратации. Промывание образца метанолом приводит к десорбции химически несвязанного модификатора, о чем свидетельствует снижение интенсивности полос в области 2400-3100 cm^{-1} . Еще более значительное падение интенсивности полос в ИК спектрах МDC2 наблюдается в диапазоне волновых чисел 900-977 cm^{-1} (до 4 %), 1546-1712 cm^{-1} (до 42 %), 3100-3300 cm^{-1} (48%), 3300-3500 cm^{-1} (56%), 3500-3683 cm^{-1} (65%), 3683-3766 cm^{-1} (29%). Аналогичная закономерность наблюдается и для образца ММет (рис. 3) на ИК-спектрах образцов МСМ-41, силилированного триметилхлорсиланом, с промыванием дихлорметаном.

Заключение

Данные ИК-спектроскопии диффузного отражения с нагреванием *in situ* позволили дифференцировать свободные силанольные группы, а также участвующие в образовании водородных связей. Такой подход при обработке ИК-спектров методом базисной линии позволил проводить полуколичественную оценку гидратации материала.

Представленные данные по анализу структуры и гидратации сорбентов демонстрируют сходство высокоупорядоченного МСМ-41 и его аналога, полученного с молекулярными отпечатками флавоноида. Близость рассматриваемых материалов в химической природе сопровождаются различиями в относительной интенсивности полос силанольных групп, а также групп атомов, учитывающих поверхностную адсорбцию молекул воды. Данный факт говорит о количественном изменении удельной плотности силанольных групп на поверхности мезопористого материала и количестве адсорбированного растворителя. При синтезе мезопористого аналога в присутствии кверцетина происходит снижение доли неассоциированных силанольных групп в мезопористом материале.

На основе данных ИК-спектроскопии диффузного отражения показаны изменения структуры и гидратации мезопористого силиката МСМ-41, а также материалов модифицированных с использованием хлорида N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония (ТМТМАС), дихлорометилфенилсилана (ДХМФС) и диметоксидиметилсилана (ДМОДМС). Отмечено снижение интенсивности спектральных полос в области $3300-3500\text{ см}^{-1}$, указывающее на меньшее количество адсорбированной воды поверхностью силилированного мезопористого материала. Наличие интенсивного максимума поглощения при 3260 см^{-1} свидетельствует об образовании водородных связей как силанольных групп, так и молекул воды, взаимодействующих с поверхностными SiOH-группами. Незначительное изменение интенсивности полос в области валентных колебаний OH-связей сопровождается меньшим сродством модифицированных композитов, в том числе сорбента с молекулярными отпечатками кверцетина к полярным молекулам воды, что расширяет возможности использования сорбентов при их хроматографическом использовании при работе с водно-органическими растворами. Для рассмотрения структуры и механизма сольватации материалов в условиях их модификации органосиланами необходим более детальный анализ с привлечением других методов физико-химического анализа, а также квантово-химических расчетов.

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. Chen J., Li Q., Xu R., Xiao F. Distinguishing the Silanol Groups in the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995. – Vol. 34. – P. 2694-2696.
2. Ishikawa T., Matsuda M., Yasukawa A., Kandori K., Inagaki S. Fukushima T.; Kondo S. Surface silanol groups of mesoporous silica FSM-16 // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. – Vol. 92. – P. 1985-1989.
3. Jentys A., Pham N.H., Vinek H. Nature of hydroxy groups in MCM-41 // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. – Vol. 92. – P. 3287-3291.
4. Углянская В.А., Чикин Г. А., Селеменев В. Ф., Завьялова Т. А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. – Воронеж: Изд-во. Воронеж. ун-та, 1989. – 208 с.
5. Нечаева Л.С., Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Селеменев В.Ф. Структурный анализ катионообменников. – Воронеж: «Научная книга», 2012. – 164 с.

6. 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.77-81.

7. Бородина Е.В., Ресснер Ф., Карпов С.И., Селеменов В.Ф. Синтез и характеристика органо-неорганических композитных материалов с четвертичными аммониевыми группами на основе мезопористого силиката MCM-41 // *Российские нанотехнологии*, 2010. – Т. 5, № 11–12. – С. 808-816.

8. Заявка на патент 2012118008, от 2.05.2012. Способ получения мезопористого сорбента типа MCM-41 с молекулярными отпечатками и кверцетина и (+)-катехина / Н.А. Беланова, С.И. Карпов, В.Ф. Селеменов, Ф. Ресснер.

9. Карпов С.И., Ресснер Ф., Селеменов В.Ф., Беланова Н.А., Крижановская О.О. Структура, гидрофобность и гидротермостабильность органо-неорганических композитных материалов на основе MCM-41 при силилировании диметоксидиметилсиланом и дихлорометилфенилсиланом // *Журнал физической химии*, 2013. в печати.

10. Zhao X.S., Lu G.Q., Whittaker A.K., Millar G.J., Zhu H.Y Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ^{29}Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – №101. – P. 6525-6531.

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

Ресснер 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.(4732)20-89-32

Беланова Наталья Анатольевна – аспирант, Воронежский государственный университет, Воронеж

Нечаева Людмила Станиславовна – к.х.н., м.н.с. кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Бородина Елена Валентиновна – к.х.н., м.н.с. каф. аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Харин Алексей Николаевич - директор Центра коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет, Воронеж

Меркулова Юлия Дмитриевна - к.х.н., м.н.с. каф. аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Белякова Наталья Владимировна – аспирант, Воронежский государственный университет, Воронеж

Синяева Лилия Александровна – студент, Воронежский государственный университет, Воронеж

Karpov Sergey I. – the senior lecturer of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, 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 email: frank.roessner@uni-oldenburg.de

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

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

Nechaeva Ludmila S. – scientist of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

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

Kharin Alexey N. Director of the Center for collective use of scientific equipment, Voronezh State University, Voronezh

Merkulova Yulia D. – scientist of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Belyakova Natalia V. postgraduate student, the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Sinyaeva Liliya A. student, the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh