

На правах рукописи



**ЗАВАЛЮЕВА АЛИНА СЕРГЕЕВНА**

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ НА УПОРЯДОЧЕННЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ SBA-15  
В ВАРИАНТАХ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И ЖИДКОСТНОЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ**

1.4.2. Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж 2025

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Научный  
руководитель:

доктор химических наук, доцент  
**Карпов Сергей Иванович**

Официальные  
оппоненты:

**Буланова Анджела Владимировна**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева», химический факультет, кафедра физической химии и хроматографии, профессор

**Русанова Татьяна Юрьевна**, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского», институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии, заведующий кафедрой

Ведущая  
организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород

Защита состоится «10» декабря 2025 г. в 16<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.288.07 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394018 Воронеж, Университетская пл., 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в зональной научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>

Автореферат разослан \_\_\_ октября 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Столповская Н.В.

### **Актуальность темы исследования**

Многие полифенольные соединения обладают высокой биологической активностью, поэтому представляет интерес их определение в растительном сырье и фармацевтических препаратах. Для улучшения метрологических характеристик методик определения целевых веществ необходимо повышение концентрации аналитов в анализируемом растворе и устранение мешающего влияния матричных компонентов. Наиболее часто это достигается в процессе твердофазной экстракции (ТФЭ). В качестве альтернатив традиционной ТФЭ появляются новые варианты пробоподготовки, позволяющие снизить расход сорбентов, растворителей, а также сократить число стадий и время анализа в целом. Среди них можно выделить дисперсионную ТФЭ, матричное твердофазное диспергирование, твердофазную микроэкстракцию и т.д. При этом в качестве сорбентов при определении полифенолов преимущественно применяют неупорядоченные силикагели, в том числе с привитыми функциональными группами, которые не позволяют достигать высокой эффективности и селективности в процессах выделения, очистки и концентрирования веществ. Повышение селективности при извлечении целевых компонентов из сложных образцов достигается на полимерах с молекулярными отпечатками потенциальных аналитов. Однако при использовании таких материалов при твердофазной экстракции остается проблема недостаточной эффективности сорбционного концентрирования, особенно для аналитов с объемной молекулой, к которым можно отнести гликозиды флавоноидов.

В настоящее время развитие подходов к пробоподготовке связано с использованием новых твердофазных материалов. Упорядоченные мезопористые кремнеземы (МСМ-41, SBA-15, KIT-6 и др.) характеризуются высокоразвитой поверхностью, контролируемым размером пор и типом структуры. Особенно стоит отметить изменение природы и удельной плотности сорбционных центров на поверхности мезопор кремнеземов в процессе синтеза, что позволяет получать сорбенты с учетом особенностей потенциальных аналитов. Варьирование природы сорбционных центров ранее уже рассматривалось для МСМ-41, однако мало изучено для кремнеземов SBA-15, которые являются более подходящими для использования в пробоподготовке за счет высокой стабильности. Особого внимания требуют материалы, полученные с молекулярными отпечатками потенциальных аналитов.

Для упорядоченных кремнеземов отмечена высокая хроматографическая эффективность слоя за счет минимальной дисперсии свойств. Это позволяет предполагать возможность разделения веществ с близкой структурой в условиях жидкостной хроматографии без использования систем высокого давления для последующего определения целевых компонентов неселективными, но экспрессными методами анализа (например, спектрофотометрии). Ранее это направление исследований практически не рассматривалось.

### **Степень разработанности темы исследования**

В работах Galarneau A. показано, что упорядоченность мезопористых кремнеземов позволяет достигать более высокой эффективности слоя сорбента

по сравнению с классическими силикагелями и полимерными сорбентами в условиях ВЭЖХ.

В настоящее время активно развиваются подходы к пробоподготовке, основанные на дисперсионной твердофазной экстракции, матричном твердофазном диспергировании, микротвердофазной экстракции и т.д. Упорядоченные мезопористые кремнеземы нашли применение как сорбенты при извлечении и концентрировании ионов металлов и токсичных органических соединений при их определении в природных объектах. В меньшей степени рассмотрено использование мезопористых материалов в аналитическом цикле при определении биологически активных веществ, в том числе полифенолов. Недостаточно рассматриваются вопросы выбора сорбентов для ТФЭ, в том числе с учетом роли упорядоченности кремнеземов, а также преимуществ в точности и прецизионности анализа растительных объектов, содержащих полифенолы, при использовании наноструктурированных материалов.

**Целью** представленной диссертационной работы является изучение закономерностей сорбционного концентрирования и разделения полифенольных соединений в вариантах твердофазной экстракции и жидкостной хроматографии низкого давления на упорядоченных сорбентах, аналогах SBA-15, для последующего определения целевых веществ в многокомпонентных объектах анализа.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие **задачи**:

1. Изучить структурообразование блоксополимера Pluronic P123 как темплата для получения наноструктурированных кремнеземов с малой дисперсией свойств и повышения их селективности по отношению к полифенольным соединениям при их извлечении и концентрировании.

2. Оценить эффективность динамического сорбционного концентрирования полифенольных соединений из модельных растворов на синтезированных мезопористых кремнеземах для последующего спектрофотометрического и/или хроматографического определения флавоноидов.

3. Изучить особенности пробоподготовки растительного сырья и фармацевтических препаратов в вариантах твердофазной экстракции с использованием мезопористых аналогов SBA-15 для последующего спектрофотометрического и хроматографического определения флавоноидов в сложных многокомпонентных матрицах.

4. Рассмотреть особенности разделения полифенольных веществ с близкой структурой и физико-химическими свойствами при жидкостной хроматографии низкого давления на наноструктурированных мезопористых твердофазных материалах для последующего определения целевых веществ.

### **Научная новизна**

Впервые предложен способ синтеза мезопористых кремнеземов с молекулярными отпечатками потенциальных аналитов, основанный на учете структурообразования темплата в зависимости от температуры, состава растворителя, концентрации флавоноида, что позволило регулировать

селективность сорбентов к целевым и примесным компонентам для достижения максимальной (до 95-99%) полноты извлечения аналитов.

Предложены критерии оценки упорядоченности структуры мезопористых кремнеземов по данным ИК-спектроскопии, предполагающие рассмотрение максимума полосы валентных колебаний групп Si-O-Si матрицы кремнезема, что позволяет регулировать эффективность наноструктурированных материалов при селективном извлечении флавоноидов в вариантах твердофазной экстракции, а также варьировать свойства упорядоченных кремнеземов для разделения близких по свойствам флавоноидов и коричных кислот.

Изучено влияние содержания воды в ацетонитрильных растворах (по данным ИК-спектроскопии) на сорбционное извлечение полифенольных веществ для их последующего спектрофотометрического определения.

Проведена оценка эффективности сорбционного концентрирования флавоноидов из модельных растворов веществ с близкой структурой с использованием параметра эффективности SE (коэффициент концентрирования, достигаемый в единицу времени при заданной степени извлечения компонента). Это позволило повысить точность и правильность определения аналитов благодаря значительному увеличению их полноты извлечения и коэффициентов концентрирования. Указанные улучшения обеспечиваются достижением максимальной степени использования сорбционной емкости упорядоченных аналогов SBA-15 в динамических условиях (при ТФЭ извлечении и концентрировании флавоноидов, а также их хроматографическом разделении). Наиболее существенные изменения селективности к флавоноидам отмечены при использовании в ТФЭ в качестве сорбентов кремнеземов с молекулярными отпечатками потенциальных аналитов.

Показана возможность использования полученных упорядоченных кремнеземов в пробоподготовке для селективного извлечения, очистки и концентрирования флавоноидов в вариантах твердофазной экстракции: матричном твердофазном диспергировании флавоноидов при их определении в растительном сырье; для дисперсионной твердофазной экстракции полифенольных соединений при анализе фармацевтических препаратов.

Показана возможность спектрофотометрического определения флавоноидов в многокомпонентных смесях близких по свойствам полифенольных веществ после предварительного разделения компонентов пробы на упорядоченном кремнеземе с молекулярными отпечатками потенциального аналита.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Полученные в диссертационной работе теоретические и экспериментальные результаты могут быть использованы при выборе рациональных условий извлечения и концентрирования биологически активных соединений с применением упорядоченных мезопористых кремнеземов для последующего анализа растительных и фармацевтических объектов. Наноструктурированность аналогов SBA-15 с высокой сорбционной емкостью и значительной доступностью сорбционных центров позволяет реализовывать микроэкстракцию аналитов на картриджах, заполненных навесками кремнеземов в 4-10 раз меньшей массы (50-

100 мг) по сравнению с традиционно используемыми картриджами (200-500 мг), заполненными классическими силикагелями.

### **Методология и методы исследования**

В работе использовали современные физические и физико-химические методы анализа. Исследование структурообразования блоксополимера Pluronic P123 в растворах проводили методом динамического рассеяния света. Поверхностные и структурные характеристики синтезированных кремнезёмов изучали методами ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Концентрирование полифенолов проводили в вариантах твердофазной экстракции в динамических условиях на наноструктурированных кремнезёмах SBA-15. Разделение флавоноидов и коричных кислот проводили жидкостной хроматографией низкого давления. Варианты твердофазной экстракции (матричного твердофазного диспергирования (МТФД) и дисперсионной твердофазной экстракции (д-ТФЭ) использовали для селективного извлечения полифенолов из многокомпонентных матриц и их относительного и абсолютного концентрирования. Определение полифенольных соединений в растворах после пробоподготовки в вариантах ТФЭ осуществляли методами спектрофотометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Условия золь-гель синтеза сорбентов, аналогов SBA-15, с учетом структурообразования темплата, при варьировании температуры и состава реакционной системы, позволяющие получать упорядоченные кремнезёмы с более высокой селективностью к флавоноидам по сравнению с немодифицированными наноструктурированными кремнезёмами.

2. Способ повышения эффективности сорбционного концентрирования полифенольных соединений в динамических условиях, основанный на использовании наноструктурированных кремнезёмов SBA-15 и аналогов с молекулярными отпечатками аналитов с высокоразвитой поверхностью мезопор, существенной ее доступностью для полифенольных веществ, позволяющий повысить коэффициенты концентрирования флавоноидов.

3. Подход к использованию наноструктурированных сорбентов, аналогов SBA-15, на стадии пробоподготовки в вариантах дисперсионной твердофазной экстракции, матричного твердофазного диспергирования и твердофазной микроэкстракции для определения флавоноидов в экстрактах растительного сырья и фармацевтических препаратах.

4. Результаты разделения веществ с близкой структурой методом жидкостной хроматографии низкого давления на сорбентах, аналогах SBA-15, модифицированных триметилхлорсиланом и синтезированных с молекулярными отпечатками кверцетина.

### **Личный вклад автора**

Автором проведено изучение структурообразования шаблонов и синтез мезопористых кремнезёмов. Получены, обработаны и проанализированы экспериментальные данные по концентрированию и разделению полифенольных

соединений в динамических условиях из модельных растворов и реальных объектов с последующим определением целевых компонентов. Совместно с научным руководителем сформулированы основные положения и выводы по диссертации.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием комплекса физических и физико-химических методов анализа с применением современного сертифицированного оборудования, а также согласованием с известными литературными данными по близким тематикам.

По материалам диссертации опубликовано 18 работ, из них 5 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в Scopus, в том числе 3 статьи, индексируемых в WoS. Основные результаты работы представлены и доложены на IX Межвузовской конференции-конкурсе «Физическая химия - основа новых технологий и материалов» (г. Санкт-Петербург, 2020), IX Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН» (г. Воронеж, 2021, 2024), Международной научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы» (г. Севастополь, 2022), IV Всероссийской Школа-семинаре «Сорбция и хроматография» с международным участием (г. Воронеж, 2023), Всероссийской с международным участием школе-конференции «Материалы и технологии XXI века» (г. Казань, 2023), Всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах» (г. Москва, 2023), XIV конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2024), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», 2024), XXI Всероссийском симпозиуме с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов» (г. Москва, 2025).

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, включающего 210 наименований. Работа изложена на 191 странице, содержит 57 рисунков и 35 таблиц.

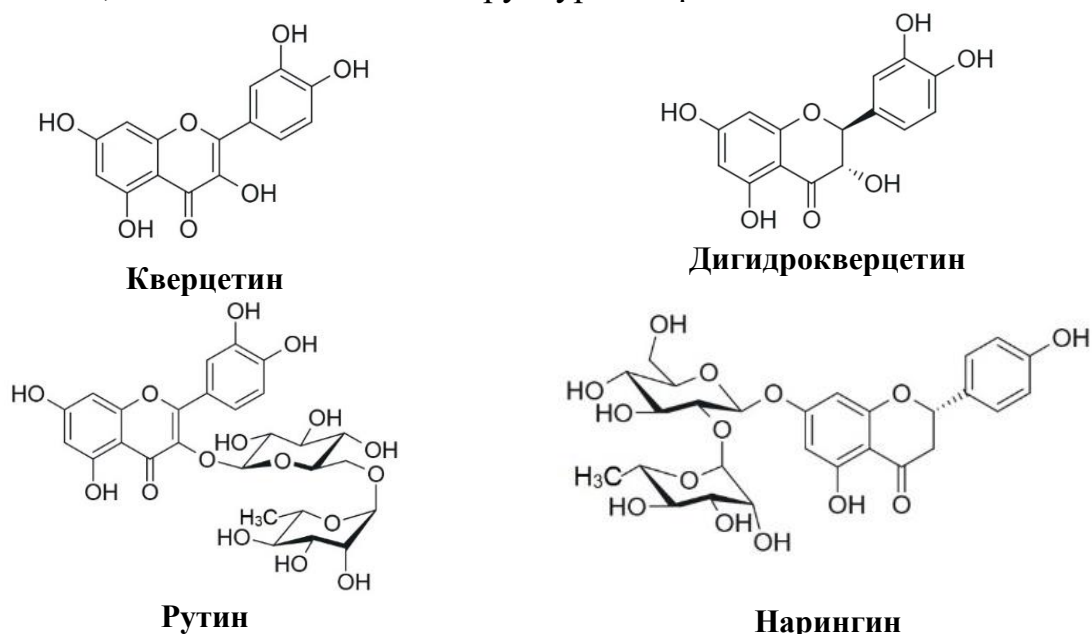
## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту, отмечен личный вклад автора и апробация результатов.

В **первой главе** рассмотрены опубликованные данные об основных вариантах пробоподготовки при извлечении, очистке и концентрировании полифенольных соединений. Основное внимание уделено типам используемых сорбентов. Отмечены ограничения традиционных неупорядоченных силикагелей и полимерных материалов при их использовании в сорбционном концентрировании веществ различной природы. Отмечены преимущества упорядоченных мезопористых кремнеземов с контролируемыми свойствами, что позволяет

реализовывать пробоподготовку при микротвердофазной экстракции, матричном твердофазном диспергировании, дисперсионной ТФЭ и других вариантах, предполагающих снижение необходимого количества сорбента до 10-100 мг. Обоснована актуальность получения наноструктурированных материалов с высокой селективностью к потенциальным анализам, а также позволяющих достигать высокой эффективности сорбционного концентрирования.

Во второй главе приведена общая характеристика объектов исследования. В качестве объектов исследования выбраны кверцетин, дигидрокверцетин, нарингин и рутин, представители флавоноидов (рис. 1), обладающие антиоксидантными свойствами. Также рассматривали коричные кислоты (рис. 2), которые экстрагируются из растительного сырья при неселективном извлечении флавоноидов, и обладают близкой структурой и физико-химическими свойствами.



**Рис. 1.** Структурные формулы флавоноидов.



**Рис. 2.** Структурные формулы коричных кислот.

Определение полифенольных соединений в растворах проводили методом спектрофотометрии. Спектры регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV-1800» (Япония). В качестве сорбентов выбраны наноструктурированные кремнеземы – аналоги МСМ-41 (серия МС, пояснения приведены в табл. 1), SBA-15 (серия MS) и KIT-6 (образец МК1). Получение упорядоченных мезопористых кремнезёмов проводили методом золь-гель синтеза с гидротермальной обработкой. В настоящей работе в качестве шаблона использовали катионное поверхностно-активное вещество бромид цетилтриметиламмония (Panreac) (синтез аналогов МСМ-41) и триблоксополимер полиэтиленоксид-полипропиленоксид-

полиэтиленоксида (EO)<sub>20</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>20</sub> Pluronic P123 (Sigma Aldrich, Германия) – синтез аналогов SBA-15 и KIT-6. Для формирования матрицы кремнезема – тетраэтоксисилан (ТЭОС, образцы MC-T и MS-T) и коллоидный щелочной раствор SiO<sub>2</sub> с торговой маркой Ludox HS-40.

Структурообразование блоксополимера Pluronic P123 как шаблона при синтезе кремнезёмов – аналогов SBA-15 (гексагональная структура) и KIT-6 (кубическая структура) – изучали методом динамического рассеяния света на анализаторе Nano Zetasizer ZS instrument (Malvern Instruments, Великобритания). Структурные и поверхностные характеристики синтезированных кремнезёмов определяли методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (анализатор Micromeritics ASAP, США) и ИК-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-Фурье спектрометр Bruker VERTEX 70, Германия).

Таблица 1. Обозначения синтезированных кремнезёмов

| Обозначение | Тип кремнезема             | Прекурсор   | Добавки флавоноидов при синтезе |
|-------------|----------------------------|-------------|---------------------------------|
| MC-T        | аналоги MCM-41             | ТЭОС        | –                               |
| MC1         |                            | Ludox-HS-40 |                                 |
| MS-T        | аналоги SBA-15             | ТЭОС        |                                 |
| MS1         |                            | Ludox-HS-40 | кверцетин                       |
| MQSX*       |                            |             | дигидрокверцетин                |
| MDQS1       |                            |             |                                 |
| MK1         | аналог KIT-6               |             |                                 |
| SA          | неупорядоченный силикагель |             | –                               |

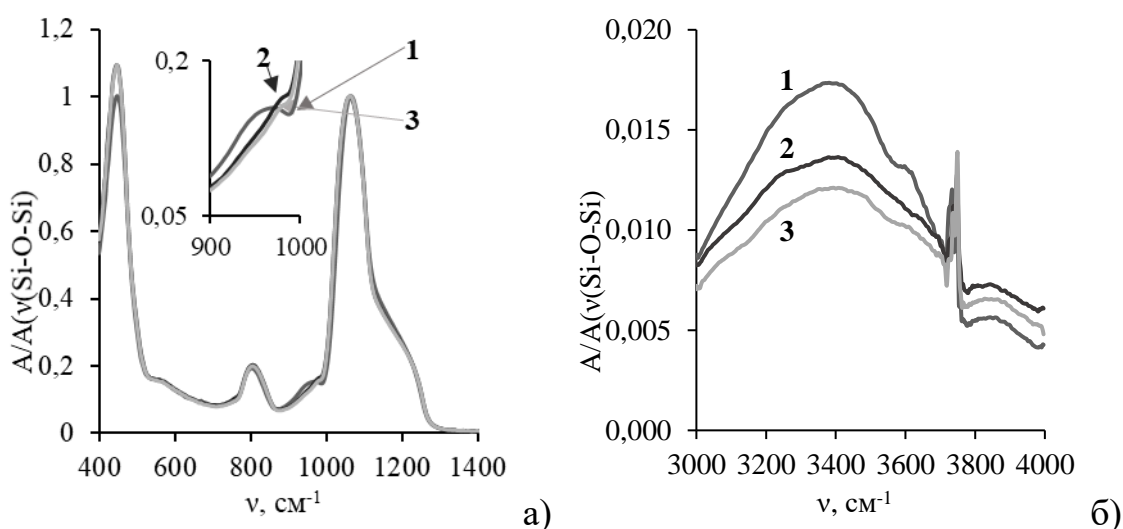
\*X – порядковый номер образца

Сорбционное концентрирование и разделение полифенольных соединений на упорядоченных мезопористых кремнеземах изучали в динамических условиях в варианте фронтальной хроматографии из ацетонитрильных (Компонент-реактив, квалификации «ОСЧ», Россия) растворов. Выходные кривые сорбции получали при пропускании ацетонитрильных растворов флавоноидов ( $c=1.0 \cdot 10^{-5}$ - $7.0 \cdot 10^{-5}$  М) через колонку с сорбентом. Диаметр колонки составлял 5 мм, высота слоя сорбента 1.8-4.0 см, масса сорбента 0.1000-0.2000 г, диаметр частиц 0.05-0.10 и 0.10-0.25 мм. Объемная скорость поддерживалась постоянной, равной 0.2 см<sup>3</sup>/мин. Для построения выходных кривых отбирали фракции раствора объемом 0.30-1.00 см<sup>3</sup>. Разделение веществ с близкой структурой и физико-химическими свойствами рассматривали на примере рутина и аскорбиновой кислоты, а также коричных кислот с разным числом гидроксильных групп.

Синтезированные кремнеземы использовали при дисперсионной твердофазной экстракции и матричном твердофазном диспергировании для извлечения, очистки и концентрирования флавоноидов и их определения методами спектрофотометрии и ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием (хроматографы Shimadzu LC-20 AD/T (Япония) и МАЭСТРО ВЭЖХ (Россия)).

В третьей главе рассмотрены особенности синтеза упорядоченных мезопористых кремнеземов. Изучено структурообразование блоксополимера Pluronic P123, использующегося как темплат при золь-гель синтезе кремнеземов – аналогов SBA-15 и KIT-6. Отмечено существенное влияние температуры, состава растворителя, добавок флавоноидов на размер и дисперсность мицелл неионогенного ПАВ. Обоснован подход к выбору условий синтеза кремнеземов на основе анализа размера и дисперсности мицелл, в том числе вида распределения частиц по размеру. Отмечено, что зависимость солюбилизации кверцетина от состава растворителя позволяет проводить синтез кремнеземов с молекулярными отпечатками полифенольных соединений без использования ковалентно-связывающих компонентов. При мольном соотношении  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{EtOH}) = 1.0 : 0.3$  отмечено наиболее заметное структурирующее действие кверцетина на мицеллы блоксополимера Pluronic P123 по данным динамического рассеяния света. На основании полученных данных проведен синтез аналогов SBA-15 с молекулярными отпечатками кверцетина и дигидрокверцетина как потенциальных аналитов.

Малая дисперсия свойств наноструктурированных кремнеземов позволяет варьировать сорбционные свойства кремнеземов и получать наиболее подходящие образцы для выделения, очистки и концентрирования определенной группы полифенольных веществ (флавоноидов). Отмечены существенные изменения в количестве сорбционных центров и гидратации кремнеземов при варьировании типа структуры, размера пор, формировании молекулярных отпечатков потенциальных аналитов (рис. 3). В условиях синтеза с использованием в качестве прекурсора тетраэтоксисилана образуются материалы с высокой гидратацией и малой плотностью силанольных групп на поверхности мезопористого кремнезема. При переходе к синтезу с использованием коллоидного раствора оксида кремния для сорбента, аналога SBA-15, по данным ИК-спектроскопии отмечено существенное увеличение удельной плотности сорбционных центров (свободных и вицинальных силанольных групп). Особое внимание в настоящей работе уделено присутствию в реакционной системе на стадии формирования золя соразтворителя (этанола и н-бутанола), который влияет на структуру мицелл, и как результат, на удельную плотность сорбционных центров конечного продукта – упорядоченного кремнезема. В то же время для сорбентов с гексагональной структурой достигается рост числа силанольных групп в пересчете на единицу поверхности кремнеземов при их синтезе в присутствии потенциальных аналитов (кверцетина и дигидрокверцетина).



**Рис. 3.** ИК-спектры НПВО кремнезёмов, аналогов SBA-15, в области колебаний, соответствующих матрице SiO<sub>2</sub> (а) и в области валентных колебаний OH в SiOH и адсорбированной воды (б): 1 – MS1, 2 – MQS0, 3 – MQS1.

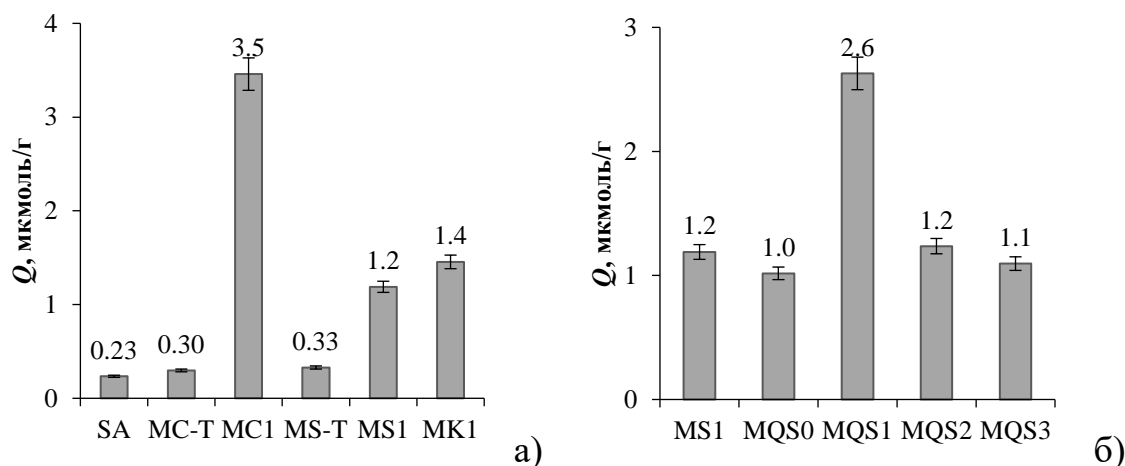
По данным ИК-спектроскопии отмечена возможность оценки степени упорядоченности матрицы кремнезема. Для материалов с неупорядоченной системой мезопор максимум полосы валентных колебаний Si-O-Si наблюдается при больших волновых числах (ок. 1100-1120 см<sup>-1</sup>). Для наноструктурированной матрицы максимум указанной полосы смещается в область меньших волновых чисел (до 1060-1080 см<sup>-1</sup>).

В главе 4 рассмотрены особенности сорбционного извлечения и концентрирования флавоноидов из ацетонитрильных растворов кремнеземами разной структуры и упорядоченности в статических и динамических условиях.

*Извлечение кверцетина из индивидуальных растворов в статических условиях.* Показано, что сорбционные свойства кремнезёмов при сорбции флавоноидов из ацетонитрильных растворов существенно зависят от условий получения упорядоченного сорбента, а именно, от природы прекурсора и темплат. Как указано в главе 2, в качестве прекурсоров использованы ТЭОС и коллоидный SiO<sub>2</sub>; роль структуроопределяющих шаблонов выполняли поверхностно-активные вещества (ПАВ): ионогенный бромид цетилтриметиламмония и неионогенный блоксополимер Pluronic P123.

При синтезе аналогов MCM-41 и SBA-15 с участием тетраэтоксисилана (МС-Т и MS-Т) сорбционная емкость  $Q$  по кверцетину невысока (рис. 4 а), и близка к  $Q$  для неупорядоченного силикагеля (образец SA). При получении кремнезёмов MS1 и MS1, с использованием в качестве прекурсора коллоидного раствора оксида кремния, наблюдается увеличение сродства сорбентов к полифенолам. При этом, учитывая *темплат* (ионогенный и неионогенный) и *симметрию* матрицы, величина сорбционной емкости увеличивается в ряду кремнезёмов – аналогов SBA-15 (P123, гексагональная структура) < KIT-6 (P123, кубическая) < MCM-41 (CTAB, гексагональная). Для кремнезема MS1 (аналог SBA-15) по данным ИК-спектроскопии отмечено минимальное количество свободных силанольных групп и максимальная из рассмотренных кремнезёмов гидратация. Кремнезёмы MS1

и МК1 характеризуются близостью природы и удельной плотности сорбционных центров на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Для сорбентов, аналогов МСМ-41 отмечается более высокоразвитая внешняя поверхность, что указывает на доступность сорбционных центров для аналитов в процессах их извлечения, концентрирования и разделения.

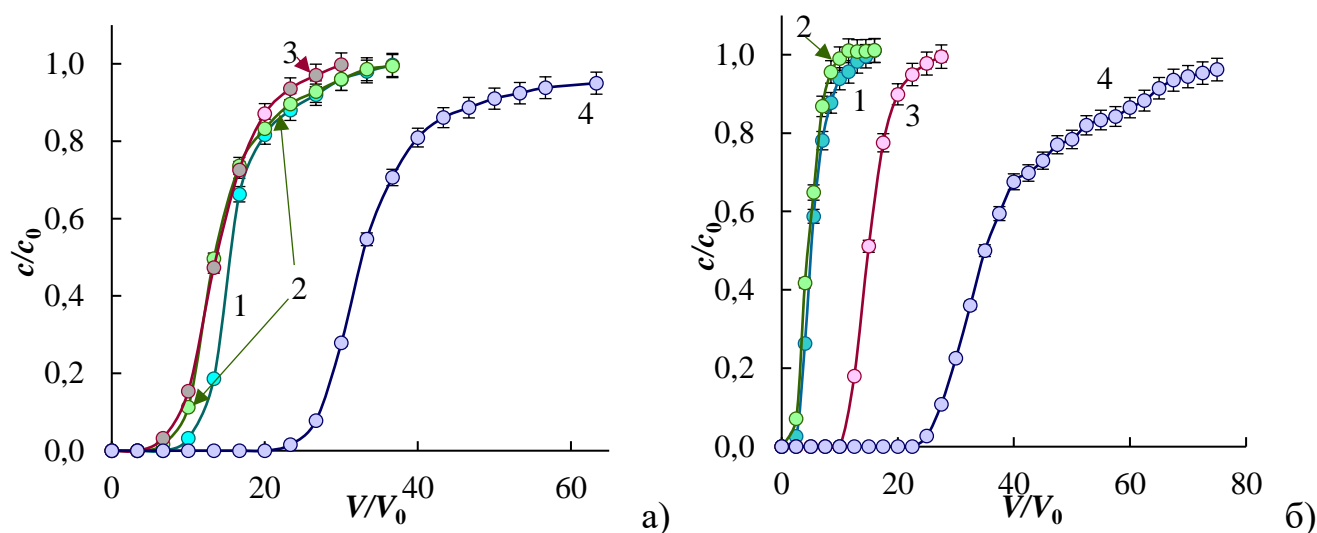


**Рис. 4.** Статическая емкость  $Q$  при сорбции кверцетина из ацетонитрильных растворов ( $c=0.14$  мМ) кремнеземами разной структуры и упорядоченности (а) и синтезированными в присутствии кверцетина при варьировании количества этанола в реакционной смеси (б).  $m=0.1000$  г,  $V=10.00$  см<sup>3</sup>.

С учетом большей стабильности сорбентов, аналогов SBA-15, в процессах динамического сорбционного концентрирования и хроматографического разделения веществ, дальнейшие исследования проводили с использованием кремнезёмов указанного типа. Для повышения селективности сорбента при извлечении флавоноидов проводили синтез кремнезема в присутствии потенциального аналита при варьировании содержания этанола в реакционной смеси. Это позволило контролировать локализацию кверцетина относительно мицелл, и как следствие, его доступность для силиката в процессе его конденсации для формирования молекулярных отпечатков. Анализ величин сорбционной емкости (рис. 4 б) показал, что добавление кверцетина на стадии синтеза позволяет повысить величину  $Q$  для образца MQS1 в 2 раза по сравнению с материалом, полученным без добавок флавоноида (MS1). Указанный образец MQS1 синтезирован при мольном соотношении  $n(\text{P123}) : n(\text{EtOH}) : n(\text{Quer}) = 1.0 : 80 : 0.024$ , при котором предполагалась возможность формирования молекулярных отпечатков на стенках мезопор кремнезема при золь-гель синтезе за счёт наибольшего структурирующего влияния полифенола на мицеллы неионогенного ПАВ. При этом для остальных кремнезёмов серии MQS величины сорбционной емкости близки между собой. Закономерности в изменении сорбционной емкости согласуются с количеством свободных силанольных групп и гидратацией кремнезёмов по данным ИК-спектроскопии.

*Сорбционное концентрирование флавоноидов в динамических условиях.* Для оценки возможности использования синтезированных упорядоченных кремнезёмов на стадии пробоподготовки с динамическим сорбционным концентрированием при определении полифенольных веществ использовали метод

выходных кривых. В настоящей работе отмечено, что при сорбции флавоноидов в динамических условиях на кремнеземах с гексагональной структурой и разным размером мезопор (аналогах MCM-41 и SBA-15) меняется порядок выхода аналитов из слоя сорбента (рис. 5). Для агликонов (кверцетин, дигидрокверцетин) при использовании аналогов SBA-15 снижаются объемы удерживания по сравнению с гликозидами флавоноидов. При использовании сорбента с молекулярными отпечатками кверцетина общие закономерности в селективности материала к полифенолам сохраняются. При этом отмечено увеличение сорбционной емкости по рассматриваемым флавоноидам в 3-4 раза.

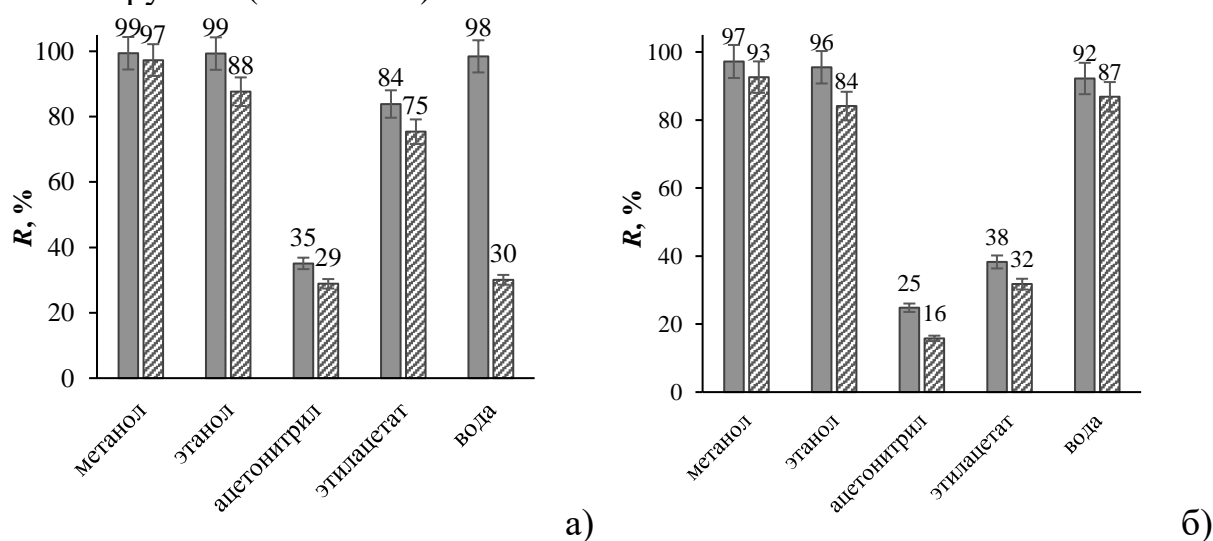


**Рис. 5.** Выходные кривые сорбции флавоноидов из индивидуальных ацетонитрильных растворов ( $c=0.07$  мМ) на кремнеземах МС1 (а, аналог МСМ-41) и MS1 (б, аналог SBA-15). 1 – кверцетин, 2 – дигидрокверцетин, 3 – нарингин, 4 – рутин.  $m=0.2000$  г,  $h=4.0$  см.

Анализ выходных кривых сорбции флавоноидов на сорбентах с привитыми триметилсилильными группами (MS1-Met и MQS1-Met), показал, что на рассматриваемых кремнеземах происходит снижение сорбционной емкости по флавоноидам. В этом случае основные различия в сорбции веществ достигаются за счет не природы сорбционных центров, а объема и доступности пространства мезопор для молекул аналитов. При этом наблюдается увеличение эффективности слоя сорбента, поскольку снижается размывание выходных кривых сорбции рассматриваемых аналитов.

Для изучения возможности разделения смесей веществ при десорбции и достижения наиболее полного извлечения аналитов проводили элюирование флавоноидов из слоя сорбента растворителями разной полярности: метанолом, этанолом, этилацетатом, ацетонитрилом и дистиллированной водой. Снижение плотности свободных силанольных групп синтезированных кремнезёмов по сравнению с неупорядоченными силикагелями позволяет проводить десорбцию минимальными объемами растворителя ( $1.0$  см<sup>3</sup>) с достижением высоких степеней извлечения (до 99 %). В целом, особенности десорбции полифенолов рассматриваемыми растворителями сохраняются для кремнезёмов, аналогов

SBA-15, с разным числом и распределением свободных силанольных групп, а также на материалах, модифицированных триметилхлорсиланом (рис. 6). Отмечено, что десорбция флавоноидов определяется как их растворимостью, так и способностью растворителя к конкурентной адсорбции сорбционными центрами на поверхности мезопор кремнезёмов. Выраженная адсорбция молекул воды на сорбционных центрах кремнезёмов позволяет достигать сопоставимых степеней извлечения аналитов (87-98 %) по сравнению со спиртами, для которых характерна высокая элюирующая способность со степенью извлечения  $R$ , достигающей 88-99 % для MQS1 и 84-97 % для MQS1-Met. Стоит отметить меньшую элюирующую способность воды при десорбции кверцетина из MQS1-Met (30%). Использование этилацетата также позволяет элюировать кверцетин после сорбции ( $R=75-84$  %), в отличие от рутина ( $R=32-38$  %).



**Рис. 6.** Степень извлечения кверцетина (а) и рутина (б)

при концентрировании на кремнеземах, аналогах SBA-15 (сплошные – MQS1, заштрихованные – MQS1-Met), при варьировании растворителя.

При извлечении аналита и его последующего определения важно использовать минимальные количества сорбента. Следовательно, для повышения полноты извлечения и роста величины коэффициентов концентрирования необходимо рассматривать сорбенты, характеризующиеся наибольшей эффективностью. В настоящей работе для сравнения синтезированных кремнезёмов в процессе динамического сорбционного концентрирования рассчитывали эффективность сорбционного концентрирования  $CE$ , которая представляет собой коэффициент концентрирования, достигаемый в единицу времени при заданной степени извлечения компонента. Рассматриваемая модель сравнения сорбционных систем предполагает учёт коэффициента диффузии сорбата  $D_i$ , коэффициента распределения  $K_d$ , а также критерия Био (подробно рассмотрено в тексте диссертации). Оценка эффективности сорбционного концентрирования основана на использовании теоретических кривых безразмерных параметров длины слоя сорбента и времени концентрирования. Расчет проводится при заданном уровне потерь целевого компонента  $\chi$  и

максимально достижимой полноте  $\eta$  использования сорбционной емкости «до проскока»<sup>1</sup>.

Рост сорбционной емкости кремнезема MQS1 с молекулярными отпечатками кверцетина, отмеченный в статических условиях, в динамике сорбции сопровождается увеличением полноты использования сорбционной емкости «до проскока», что способствует повышению эффективности сорбционного концентрирования  $CE$  и коэффициентов концентрирования  $K_K$  (табл. 2). За счет снижения потерь флавоноидов при их сорбции на упорядоченных кремнеземах может быть уменьшен вклад стадии пробоподготовки в общую погрешность определения полифенолов в многокомпонентных матрицах.

Таблица 2. Параметры сорбционного концентрирования флавоноидов на мезопористых кремнеземах

| Флавоноид        | Сорбент | $\eta$ | $K_d$ ,<br>см <sup>3</sup> /г | $D \cdot 10^7$ ,<br>см <sup>2</sup> /с | $CE$ ,<br>мин <sup>-1</sup> | $K_K$ |
|------------------|---------|--------|-------------------------------|--|-----------------------------|-------|
| Кверцетин        | MS1     | 0.6    | 5                             | 6.5                                    | 5.6                         | 2     |
|                  | MQS1    | 0.7    | 15                            | 4.2                                    | 6.3                         | 8     |
| Дигидрокверцетин | MS1     | 0.6    | 4                             | 5.0                                    | 3.5                         | 2     |
|                  | MQS1    | 0.7    | 20                            | 2.0                                    | 3.9                         | 10    |
| Нарингин         | MS1     | 0.8    | 14                            | 1.8                                    | 2.5                         | 10    |
|                  | MQS1    | 0.8    | 44                            | 1.3                                    | 10                          | 26    |
| Рутин            | MS1     | 0.7    | 40                            | 0.68                                   | 4.7                         | 20    |
|                  | MQS1    | 0.8    | 155                           | 0.52                                   | 14                          | 90    |

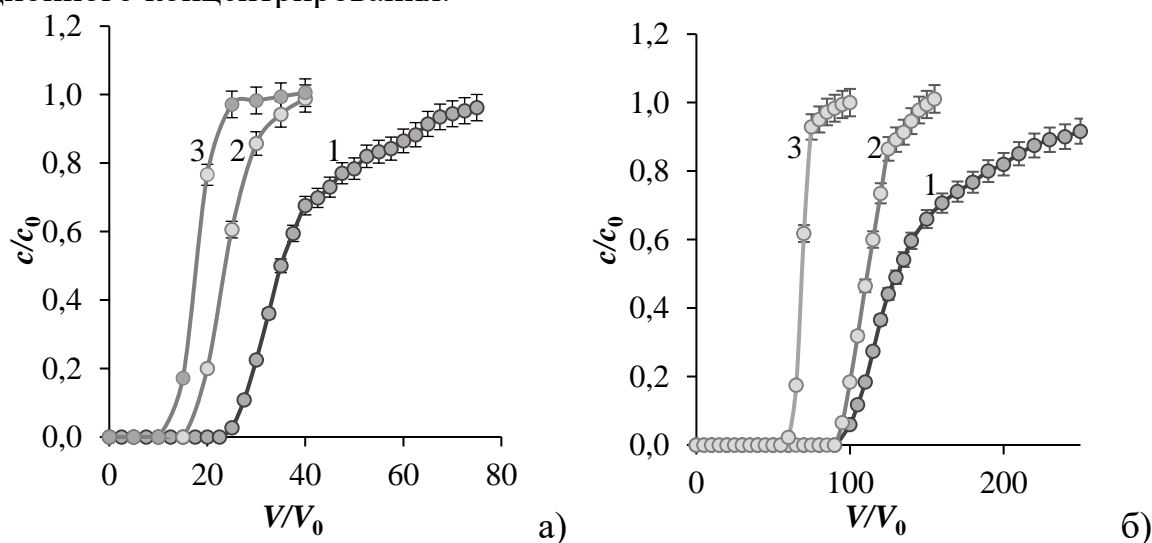
\* $\chi=0.1$ ,  $D=1 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с.

В главе 5 обсуждается сорбционное концентрирование и разделение полифенольных соединений из модельных ацетонитрильных растворов, а также использование синтезированных мезопористых кремнезёмов на стадии пробоподготовки для последующего определения флавоноидов в многокомпонентных системах реальных объектов (биологически активных добавках, содержащих флавоноиды, а также в растительном сырье).

*Сорбционное концентрирование рутина в присутствии аскорбиновой кислоты.* Сорбционное концентрирование целевых веществ может осложняться в присутствии близких по свойствам компонентов. Изучение сорбции полифенолов в присутствии примесей проводили на примере рутина и аскорбиновой кислоты, которые совместно содержатся в растительном сырье и экстрагируются большинством полярных органических растворителей. Аскорбиновая кислота имеет в своем составе полярные гидроксильные группы и способна, с одной стороны, конкурировать с полифенолами за сорбционные центры, а с другой –

<sup>1</sup> Сорбционное концентрирование флавоноидов упорядоченными мезопористыми кремнеземами, синтезированными в присутствии потенциального сорбата / А.С. Завальева, С.И. Карпов, В.Ф. Селеменев // Журнал аналитической химии. – 2024. – Т. 79. – № 12. – С 1291-1299.

способствовать изменению влияния гидратной воды на удерживание флавоноидов кремнеземами. Анализ выходных кривых сорбции рутина (рис. 7) показал, что добавки аскорбиновой кислоты заметно изменяют фронт сорбции флавоноида. Выходные кривые становятся более симметричными, что приводит к более полному использованию сорбционной емкости «до проскока» ( $\eta$  достигает 0.9). При концентрировании рассматриваемых соединений из бинарных растворов на кремнеземе MQS1 (с молекулярными отпечатками кварцетина) сохраняется высокая величина  $CE$  по рутину (8.0-11.0 мин<sup>-1</sup>) с менее существенным снижением коэффициентов концентрирования по сравнению с немодифицированным кремнеземом MS1 (табл. 3). В свою очередь, это приводит к расширению диапазона концентраций флавоноида, в котором будет сохраняться высокая эффективность сорбционного концентрирования.



**Рис. 7.** Выходные кривые сорбции рутина из индивидуальных ацетонитрильных растворов (1) и в присутствии аскорбиновой кислоты (2 –  $c=0.07$  ммоль/дм<sup>3</sup>, 3 –  $c=0.35$  ммоль/дм<sup>3</sup>) на кремнеземах MS1 (а) и MQS1 (б). Концентрация рутина 0.07 мМ.  $m=0.1000$  г.

Таблица 3. Параметры сорбционного концентрирования рутина в присутствии аскорбиновой кислоты (AscA) на аналогах SBA-15\*

| Сорбент | $c(\text{AscA}), \text{ ммоль/дм}^3$ | $\eta$ | $D, 10^7 \text{ см}^2/\text{с}$ | $CE, \text{ мин}^{-1}$ | $K_K$ |
|---------|--------------------------------------|--------|---------------------------------|------------------------|-------|
| MS1     | 0                                    | 0.70   | 1.8                             | 4.3                    | 20    |
|         | 0.07                                 | 0.84   | 2.2                             | 2.9                    | 14    |
|         | 0.35                                 | 0.90   | 2.8                             | 2.7                    | 11    |
| MQS1    | 0                                    | 0.72   | 0.85                            | 8.2                    | 85    |
|         | 0.07                                 | 0.87   | 1.1                             | 8.0                    | 80    |
|         | 0.35                                 | 0.92   | 2.8                             | 11.0                   | 50    |

\* $D=1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $\delta=5$ ,  $\chi=0.1$ ,  $\eta=0.8$ .

*Разделение флавоноидов при жидкостной хроматографии низкого давления.* Предварительное разделение близких по физико-химическим свойствам веществ на стадии пробоподготовки в некоторых случаях позволяет проводить

спектрофотометрическое определение аналитов. В работе рассматривали разделение флавоноидов в бинарных системах кверцетин-нарингин и кверцетин-рутин при фронтальной жидкостной хроматографии. В табл. 4 приведены аналитические характеристики спектрофотометрического определения флавоноидов с учетом стадии десорбции. Более существенное различие в объемах удерживания кверцетина и рутина позволяет достигать относительного коэффициента концентрирования гликозида, равного 5.1 и 7.2. Для системы кверцетин-нарингин эта величина составляет 1.3 и 1.8 при разделении на кремнеземах MS1 и MQS1, соответственно. Относительная погрешность определения гликозидов флавоноидов методом спектрофотометрии после предварительного разделения на наноструктурированных кремнеземах не превышает 10% и может быть снижена до 3-5% при большем расходе растворителя для элюирования. Для кверцетина погрешность существенно выше (30-46% при сорбции в присутствии нарингина и 82-87% при определении в системе кверцетин-рутин).

Таблица 4. Аналитические характеристики спектрофотометрического определения флавоноидов после колоночного разделения на синтезированных сорбентах

| Сорбент | Введено, ммоль/дм <sup>3</sup> | Найдено, ммоль/дм <sup>3</sup> |          | $\Delta c/c$ , % |          | $K_{отн}$ |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|----------|------------------|----------|-----------|
|         |                                | кверцетин                      | нарингин | кверцетин        | нарингин |           |
| MS1     | 0.07                           | 0.049                          | 0.066    | 30               | 6.2      | 1.3       |
| MQS1    | 0.35                           | 0.19                           | 0.33     | 46               | 4.6      | 1.8       |
|         |                                | кверцетин                      | рутин    | кверцетин        | рутин    |           |
| MS1     | 0.28                           | 0.050                          | 0.25     | 82               | 9.2      | 5.1       |
| MQS1    | 1.26                           | 0.162                          | 1.16     | 87               | 7.8      | 7.2       |

Расчет при пропускании объема раствора через слой сорбента до уровня проскока более удерживаемого компонента  $c/c_0=0.1$  с последующей десорбцией 1.0 см<sup>3</sup> этанола;  
 $K_{отн}$  – относительный коэффициент концентрирования более удерживаемого компонента.

*Хроматографическое разделение полифенольных соединений разных групп.*  
 Возможность разделения полифенолов разных групп рассматривали на примере рутина и кофейной кислоты. Оба соединения содержат в структуре полифенольный фрагмент с двумя гидроксильными группами в *o*-положении (рис. 1, 2). Проскок кофейной кислоты на выходной кривой сорбции происходит раньше рутина, что позволяет рассматривать синтезированные упорядоченные кремнеземы как материалы, позволяющие разделять вещества с близкими свойствами с коэффициентом селективности  $\alpha=2.0-3.1$ . Более полное разделение достигается после десорбции подходящими растворителями. Отмечено, что использование этанола вместо ацетонитрила в качестве элюента сопровождается инверсией порядка элюирования рассматриваемых полифенолов: при использовании ацетонитрила десорбируется смесь рутина и кофейной кислоты, а в случае этанола – преимущественно рутин (степень извлечения при пропускании 1.0 см<sup>3</sup> 96%-ного этанола через слой сорбента MQS1-Met достигает 95 %). Кремнеземы,

модифицированные триметилхлосиланом, позволяют достигать выделения индивидуального флавоноида, поскольку относительная погрешность определения кофейной кислоты составляет 96-99% (табл. 5). Определение рутина с минимальной погрешностью достигается после разделения смеси на сорбенте с молекулярными отпечатками кверцетина MQS1.

Таблица 5. Аналитические характеристики спектрофотометрического определения рутина (Rut) и кофейной кислоты (CfA) после предварительного колоночного разделения на синтезированных сорбентах

| Сорбент  | Введено, $c \cdot 10^5$<br>моль/дм <sup>3</sup> | Найдено, $c \cdot 10^5$ ,<br>моль/дм <sup>3</sup> |      | $\Delta c/c$ , % |     |
|----------|---|---|------|------------------|-----|
|          |   | Rut   | CfA  | Rut              | CfA |
| MS1      | 3.5   | 3.28  | 0.98 | 6.2              | 72  |
| MQS1     | 9.0   | 8.72  | 2.27 | 3.1              | 75  |
| MS1-Met  | 1.5   | 1.34  | 0.07 | 11               | 96  |
| MQS1-Met | 4.0   | 3.40  | 0.03 | 15               | 99  |

масса сорбента 0.1000 г.

\*Расчет при пропускании объема раствора через слой сорбента до уровня проскока рутина  $c/c_0=0.1$ .

Спектрофотометрическое определение рутина также проводили после предварительного разделения бинарных смесей с коричневыми кислотами с разным числом гидроксильных групп (коричневой, *n*-кумаровой, кофейной). Размывание выходных кривых сорбции рутина на неселективном упорядоченном кремнеземе MS1 в присутствии добавок приводит к относительной погрешности определения флавоноида до 18%. За счет высокой селективности сорбента с молекулярными отпечатками кверцетина MQS1 по отношению к полифенолам примесные компоненты оказывают минимальное влияние на вид выходных кривых сорбции рутина. Это позволило проводить спектрофотометрическое определение указанного флавоноида после разделения компонентов раствора на колонке, заполненной кремнеземом MQS1, с относительной погрешностью определения, не превышающей 6% (табл. 6).

Таблица 6. Аналитические характеристики спектрометрического определения рутина после разделения на синтезированных сорбентах

| Сорбент | Введено,<br>$c \cdot 10^5$<br>моль/дм <sup>3</sup> | MS1  |                  | MQS1   |                  |
|---------|--|--|------------------|--|------------------|
| Добавка |  | Найдено,<br>$c \cdot 10^5$<br>моль/дм <sup>3</sup> | $\Delta c/c$ , % | Найдено,<br>$c \cdot 10^5$<br>моль/дм <sup>3</sup> | $\Delta c/c$ , % |
| —       | 5.0  | 4.92   | 1.7              | 4.98   | 0.43             |
| CnA     |  | 4.26   | 15               | 4.72   | 5.5              |
| CmA     |  | 4.10   | 18               | 4.78   | 4.5              |
| CfA     |  | 4.08   | 18               | 4.96   | 0.82             |

CnA- коричневая кислота, CmA – *n*-кумаровая кислота, CfA – кофейная кислота.

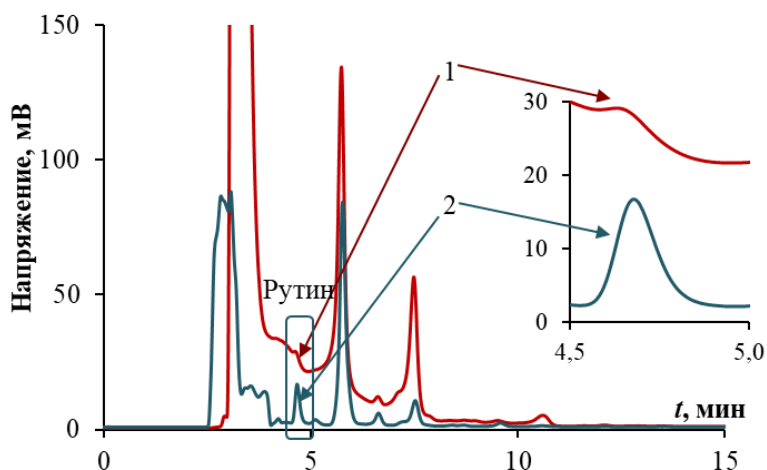
Варианты твердофазной экстракции при извлечении, очистке и концентрировании полифенольных соединений с использованием мезопористых кремнеземов. Возможность контроля сорбционных свойств наноструктурированных кремнеземов по отношению к разным группам аналитов позволяет рассматривать их в различных вариантах твердофазной экстракции. С учетом низкой сорбционной емкости по кверцетину из ацетонитрильного раствора с содержанием воды 10% проводили дисперсионную твердофазную экстракцию на модельной смеси кверцетин – аскорбиновая кислота на сорбенте, синтезированном в присутствии кверцетина. За счёт большей полярности аскорбиновой кислоты и более высокой растворимости в воде по сравнению с флавоноидами, при сорбции в статических условиях кремнеземом MQS1 извлекается преимущественно аскорбиновая кислота ( $R=70-80\%$ ), в то время как кверцетин остается в растворе. Для немодифицированного кремнезема MS1 различия в особенностях сорбции рассматриваемых веществ не так существенны ( $R$  аскорбиновой кислоты не превышает 15 %). Полученные результаты позволили использовать синтезированные кремнеземы при д-ТФЭ раствора биологически активной добавки «Артоцин», в состав которой входят кверцетин и аскорбиновая кислота (табл. 7). Аналогично модельным растворам, очистка пробы на упорядоченном кремнеземе MQS1 в варианте д-ТФЭ позволяет проводить относительное концентрирование флавоноида. Относительная погрешность спектрофотометрического определения кверцетина не превышает 5%.

Таблица 7. Аналитические характеристики определение кверцетина в растворах препарата «Артоцин» после очистки пробы дисперсионной твердофазной экстракцией

| Сорбент | $c_0$ , ммоль/дм <sup>3</sup> | $c_{д-ТФЭ}$ , ммоль/дм <sup>3</sup> | $K_{отн.}$ | $\Delta c/c$ , % | $s_r$ |
|---------|-------------------------------|-------------------------------------|------------|------------------|-------|
| MS1     | 0.058                         | 0.057                               | 1.1        | 1.7              | 0.04  |
| MQS1    |                               | 0.056                               | 5.0        | 4                | 0.03  |

$K_{отн.}$  – коэффициент концентрирования кверцетина относительно аскорбиновой кислоты.

Селективность по отношению к полифенолам и высокая эффективность сорбционного концентрирования позволили использовать синтезированные кремнеземы при твердофазной экстракции флавоноидов, содержащихся в растительном сырье. В настоящей работе проводили концентрирование компонентов ацетонитрильного экстракта соцветий липы. Вид выходных кривых сорбции на кремнеземе MQS1, полученных при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения флавоноидов и примесных компонентов, позволяет проводить концентрирование целевых компонентов с устранением матричных эффектов. При этом необходимая высота слоя сорбента MQS1, рассчитанная с использованием модели сорбционного концентрирования, рассмотренной выше, составляет 0.8 см, что соответствует ~50 мг кремнезема.



**Рис. 8.** Хроматограммы экстрактов соцветий липы, полученных извлечением матричным твердофазным диспергированием (1) и после очистки экстракта твердофазной экстракцией (2) на кремнеземе MQS1.

Классическая ТФЭ предполагает большой расход растворителей для извлечения веществ из растительного сырья. В настоящей работе показано, что извлечение веществ, содержащихся в соцветиях липы, твердофазным матричным диспергированием с последующей очисткой пробы на микроколонке позволяет проводить определение рутина методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием. Содержание рутина в анализируемом образце составило  $1.37 \pm 0.08$  мкг/г с относительным стандартным отклонением, равным 0.02. При этом масса образца и сорбента, использующегося на стадии диспергирования и микро-ТФЭ составляет 50 мг. Стоит отметить, что вследствие существенного мешающего влияния примесных компонентов определение указанного флавоноида без предварительной очистки пробы невозможно (рис. 8, кривая 1). Очистка пробы от мешающих определению флавоноидов примесей на мезопористом кремнеземе, синтезированном в присутствии кварцетина, позволяет это сделать (рис. 8), а также дает возможность существенно улучшить метрологические характеристики определения полифенольных соединений в сложных многокомпонентных матрицах (табл. 8).

Таблица 8. Результаты определения рутина в соцветиях липы методом ВЭЖХ с пробоподготовкой твердофазным матричным диспергированием

| $c_{\min}$ , моль/дм <sup>3</sup> | $\Delta c/c$ , % | Содержание рутина, мкг/г | $s_r$ |
|-----------------------------------|------------------|--------------------------|-------|
| $1.7 \cdot 10^{-6}$               | 4                | $1.37 \pm 0.08$          | 0.02  |

### Заключение

Проведенное исследование показало, что использование впервые синтезированных сорбентов в процессах твердофазного концентрирования флавоноидов в динамической условиях позволяет достигать более высокой эффективности сорбционного концентрирования по сравнению с традиционными неупорядоченными твердофазными материалами, а также наноструктурированными кремнеземами без молекулярных отпечатков

полифенолов. Это позволяет рассматривать синтезированные материалы в вариантах твердофазной экстракции для улучшения метрологических характеристик определения веществ за счёт более высокой эффективности слоя сорбента при пробоподготовке с меньшими потерями аналитов.

По результатам работы сформулированы следующие выводы:

1. Предложен способ синтеза мезопористых кремнеземов с молекулярными отпечатками флавоноидов на основании зависимости дисперсности и размера мицелл шаблона от температуры и мольного соотношения компонентов раствора. Методом ИК-спектроскопии подтверждено формирование упорядоченной матрицы силиката полученных сорбентов. Отмечено, что добавки потенциальных аналитов на стадии синтеза (при мольном соотношении компонентов реакционной смеси  $1.0 \text{ SiO}_2 : 0.005 \text{ P123} : 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ флавоноид} : 0.4 \text{ EtOH}$ , где флавоноид – кверцетин или дигидрокверцетин) приводят к повышению плотности сорбционных центров, что позволяет увеличить полноту извлечения аналитов, эффективность их концентрирования и улучшить воспроизводимость результатов определения полифенолов.

2. Показано, что наноструктурированность кремнеземов позволяет существенно повысить степень извлечения флавоноидов по сравнению с неупорядоченными материалами и увеличивается в ряду сорбентов, аналогов SBA-15 < KIT-6 < MCM-41. При синтезе аналогов SBA-15 с молекулярными отпечатками флавоноидов достигается близкая к MCM-41 сорбционной ёмкость ( $Q=2.6$  и  $3.5$  мкмоль/г, соответственно), что позволяет использовать полученные твердофазные материалы при пробоподготовке в динамических условиях с последующим определением аналитов с улучшением метрологических характеристик

3. Показано, что на сорбентах, аналогах SBA-15, достигается высокая эффективность сорбционного концентрирования ( $CE$  до  $15 \text{ мин}^{-1}$ ) полифенолов, которая сохраняется на сорбенте с молекулярными отпечатками аналитов при концентрировании флавоноидов в присутствии мешающих компонентов. За счёт снижения потерь аналита при концентрировании флавоноидов на упорядоченных кремнеземах может быть уменьшен вклад стадии пробоподготовки в общую погрешность анализа.

4. Показана возможность спектрофотометрического определения гликозидов флавоноидов с предварительным разделением компонентов пробы на наноструктурированных кремнеземах с молекулярными отпечатками кверцетина и модифицированных триметилхлорсиланом. Относительная погрешность спектрофотометрического определения рутина после очистки от примесных компонентов с близкой структурой и физико-химическими свойствами (коричных кислот) не превышает 10%.

5. Показано существенное влияние содержания воды в ацетонитрильных растворах на сорбционное извлечение веществ с близкой структурой. В условиях дисперсионной твердофазной экстракции из ацетонитрильного раствора с содержанием воды 10 об. % степень извлечения кверцетина кремнеземом MQS1 составляет 96.4-97.0 %, в то время как для аскорбиновой кислоты в качестве примесного компонента величина  $R$  достигает 30.8-33.2 %. Это позволило

проводить определение кверцетина в биологически активных добавках. В препарате «Артоцин» относительная погрешностью определения кверцетина не превышает 5 % после очистки пробы от аскорбиновой кислоты при пробоподготовке с дисперсионной ТФЭ на кремнеземе MQS1, синтезированном в присутствии кверцетина.

6. Показана возможность определения веществ с относительно низким содержанием в растительном сырье после пробоподготовки на синтезированных кремнеземах при извлечении матричным твердофазным диспергированием с последующей очисткой микротвердофазной экстракцией (на колонке, заполненной 50 мг сорбента). Пробоподготовка на сорбенте MQS1 с молекулярными отпечатками кверцетина позволила определить содержание рутина в соцветиях липы, которое составило 1.37 мкг/г с  $s_r=0.02$ .

Дальнейшие исследования планируется направить на получение упорядоченных мезопористых кремнезёмов из более доступных реагентов (в том числе с использованием отходов сельского хозяйства), а также расширение вариантов твердофазной экстракции для извлечения, очистки и концентрирования полифенольных соединений из многокомпонентных матриц.

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

*Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:*

1. Упорядоченные мезопористые кремнезёмы в современных вариантах твердофазной экстракции / **А. С. Завалюева**, С. И. Карпов, Н. А. Затонская, В. Ф. Селеменев // Журнал аналитической химии. – 2025. – Т. 80. – № 1. – С. 3-21.

2. Завалюева А. С. Сорбционное концентрирование флавоноидов упорядоченными мезопористыми кремнезёмами, синтезированными в присутствии потенциального сорбата / **А. С. Завалюева**, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев // Журнал аналитической химии. – 2024. – Т. 79. – № 12. – С. 1291-1299.

3. Структурообразование неионогенного блоксополимера Pluronic P123 при варьировании температуры / **А. С. Завалюева**, С. И. Карпов, А. Н. Дубовицкая, М. Г. Холявка, В. Ф. Селеменев // Коллоидный журнал. – 2024. – Т. 86. – № 4. – С. 446-457.

4. Хлуднева (Завалюева) А. С. Влияние состава реакционной среды на структуру и сорбционные свойства мезопористых кремнезёмов / **А. С. Хлуднева (Завалюева)**, С. И. Карпов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2022. – Т. 22. – № 4. – С. 421-432.

5. Структура и сорбционные свойства мезопористых кремнезёмов, синтезированных при варьировании температуры и кремниевой основы / **А. С. Хлуднева (Завалюева)**, С. И. Карпов, Ф. Ресснер, В. Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21. – № 5. – С. 669-680.

*Другие научные статьи:*

6. Хлуднева (Завалюева) А. С. Сорбционные свойства мезопористых кремнезёмов, синтезированных при варьировании условий, по отношению к веществам различной полярности / **А. С. Хлуднева (Завалюева)**, С. И. Карпов // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 13 (248). – С. 91-94.

*Тезисы докладов:*

7. Завалюева А. С. Особенности синтеза и сорбционные свойства упорядоченных мезопористых кремнезёмов в процессах динамического сорбционного концентрирования флавоноидов / **А. С. Завалюева**, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев // Сборник трудов всероссийского симпозиума с международным участием «Физико-химические проблемы

адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов». – Москва. – 2025. – С. 45.

8. Завалюева А. С. Синтез наноструктурированных кремнезёмов для сорбционного концентрирования и разделения полифенольных веществ / **А. С. Завалюева**, С. И. Карпов // Сборник тезисов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Сочи. – 2024. – Т. 5. – С. 87.

9. Завалюева А. С. Твердофазная экстракция флавоноидов упорядоченными мезопористыми кремнезёмами, синтезированными в присутствии потенциальных сорбатов, как стадия хроматографического анализа / **А. С. Завалюева**, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев // Материалы XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Сочи. – 2024. – Т. 4. – С. 60.

10. Завалюева А. С. Синтез аналогов SBA-15 в присутствии потенциальных сорбатов для сорбционного концентрирования и разделения флавоноидов / **А. С. Завалюева** // Материалы X Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН-2024). – Воронеж. – 2024. – С. 407-408.

11. Завалюева А. С. Синтез упорядоченных мезопористых кремнезёмов для сорбции полифенольных веществ / **А. С. Завалюева**, С. И. Карпов // Тезисы докладов XIV конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – Москва. – 2024. – С. 109.

12. Влияние кверцетина на структурообразование Pluronic P123 в зависимости от состава водно-этанольного растворителя / **А. С. Завалюева**, С. И. Карпов, А. Н. Дубовицкая, М. Г. Холявка // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах». – Москва. – 2023. – С. 60.

13. Изменение мезофаз Pluronic P123 в водных растворах в присутствии бутанола-1 / **А. С. Завалюева**, С. И. Карпов, М. Г. Холявка, А. Н. Дубовицкая, А. Е. Кураева, Ю. В. Платова // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах». – Москва. – 2023. – С. 178.

14. Завалюева А. С. Кинетика сорбции кверцетина упорядоченными мезопористыми кремнезёмами с разным типом структуры / **А. С. Завалюева**, С. И. Карпов // Сборник тезисов всероссийской с международным участием школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». – Казань. – 2023. – С. 140.

15. Хлуднева (Завалюева) А.С. Синтез наноструктурированных кремнезёмов для сорбции полифенольных веществ / **А. С. Хлуднева (Завалюева)**, С. И. Карпов // Материалы международной научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы». – Севастополь – 2022. – С. 132-135.

16. Хлуднева (Завалюева) А. С. Структура и сорбционные свойства аналогов MCM-41 и SBA-15, синтезированных при варьировании температуры и pH / **А. С. Хлуднева (Завалюева)**, С. И. Карпов // Материалы IX Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН-2021). – Воронеж. – 2021. – С. 560-563.

17. Мицеллообразование неионогенного ПАВ при варьировании условий по данным динамического рассеяния света / **А. С. Хлуднева (Завалюева)**, С. И. Карпов, П. О. Куцев, В. Ф. Селеменев // Материалы IX Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН-2021). – Воронеж. – 2021. – С. 558-560.

18. Хлуднева (Завалюева) А. С. Влияние состава раствора на сорбцию кверцетина наноструктурированным материалом / **А. С. Хлуднева (Завалюева)**, С. И. Карпов // Сборник тезисов IX Межвузовской конференции-конкурса (с международным участием) научных работ студентов «Физическая химия – основа новых технологий и материалов». – Санкт-Петербург. – 2020. – С. 175-177.