

На правах рукописи



Синяева Лилия Александровна

**СОРБЦИЯ ФОСФАТИДИЛХОЛИНА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ
ПОЛИСТИРОЛАМИ И КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2016

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель

кандидат химических наук, доцент
Карпов Сергей Иванович

Официальные оппоненты:

Ланин Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», кафедра физической химии, лаборатория адсорбции и хроматографии, заведующий;

Бондарева Лариса Петровна, кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», кафедра физической и аналитической химии, доцент

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)»

Защита состоится 22 декабря 2016 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

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

Автореферат разослан 25 октября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенова Галина Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сорбционные процессы, реализуемые в статическом и динамическом режимах, нашли широкое применение при концентрировании, выделении и разделении биологически активных веществ (БАВ). Селективность сорбции БАВ в значительной степени определяется поверхностными и объемными характеристиками и гидрофильно-гидрофобными свойствами сорбентов.

Перспективной на сегодняшний день задачей является целенаправленное получение наноструктурированных материалов для селективной сорбции БАВ. Появление нового класса наноструктурированных кремнийсодержащих материалов типа МСМ-41 в сравнении с полимерными ионообменниками, а также направленный синтез сорбентов с высокими значениями удельной площади поверхности, объема пор позволяет говорить о возможности достижения большей эффективности хроматографических процессов при одновременном увеличении сорбционной емкости материалов.

Дифильная структура молекул фосфолипидов, наличие заряженных групп обуславливают их поверхностную активность и позволяют прогнозировать ряд сложных и специфических взаимодействий с сорбентом, присущих подобным органическим соединениям. Успешное решение проблем сорбции фосфолипидов (в данной работе – фосфатидилхолина) предполагает знание равновесных параметров, позволяющих уточнить механизм их удерживания в пористой среде. Необходимо учитывать массоперенос компонентов в сорбционной системе. Исходя из этого, изучение закономерностей равновесия, кинетики и динамики сорбции фосфатидилхолина наноструктурированными кремнийсодержащими материалами в гетерогенных системах (сорбат-мезопористый сорбент-растворитель) является актуальной задачей для физической химии сорбционных процессов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы" (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57514X0106).

Целью представленной диссертационной работы является установление физико-химических закономерностей сорбции фосфатидилхолина сверхсшитыми полистиролами и кремнийсодержащими материалами различной степени упорядоченности.

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

1. Разработка способов синтеза мезопористых материалов типа МСМ-41 для сорбционного извлечения и концентрирования фосфолипидов.
2. Определение равновесных параметров сорбции фосфатидилхолина сверхсшитыми полистиролами и наноструктурированными кремнийсодержащими материалами.

3. Изучение кинетики сорбции фосфатидилхолина сверхсшитыми полистиролами и наноструктурированными кремнийсодержащими материалами с учетом структурных особенностей сорбентов.

4. Разработка способов извлечения, концентрирования фосфатидилхолина в динамических условиях с использованием наноструктурированных кремнийсодержащих материалов и его последующего определения.

Научная новизна.

Синтезированы наноструктурированные мезопористые материалы с регулируемыми поверхностными и объемными характеристиками, обладающие большим сродством по отношению к фосфолипидам по сравнению с неупорядоченным силикагелем, ионогенными и неионогенными сверхсшитыми полистиролами.

Установлены физико-химические особенности равновесия и кинетики сорбции фосфатидилхолина в системе фосфолипид-мезопористый материал. Впервые определены равновесные параметры сорбции фосфатидилхолина сверхсшитыми полистиролами и наноструктурированными сорбентами. Показано возрастание адсорбционной активности наноструктурированных материалов типа МСМ-41 к фосфатидилхолину по сравнению с силикагелем и сверхсшитыми полистиролами. Меньшая сорбционная емкость сверхсшитых полистиролов обусловлена стерическими ограничениями. Установлено, что сорбция фосфатидилхолина наноструктурированными кремнийсодержащими материалами включает стадии монослойного закрепления фосфолипида на активных сорбционных центрах и образования ассоциатов в мезопорах. Наноструктурированность материалов типа МСМ-41 обуславливает возможность закрепления фосфатидилхолина на энергетически равноценных сорбционных центрах.

Выявлены закономерности распределения молекул фосфолипида в системе мезопористый материал – гексановый раствор ФХ в интервале температур 283÷323 К. Впервые определены термодинамические параметры сорбции фосфолипида кремнийсодержащими материалами из гексановых растворов. Снижение температуры процесса адсорбции сопровождается увеличением сорбционной емкости наноструктурированных мезопористых материалов к исследуемому фосфолипиду.

Отмечены различия массопереноса фосфатидилхолина при сорбции сверхсшитыми полистиролами и кремнийсодержащими материалами типа МСМ-41, связанные со степенью упорядоченности матрицы, доступностью сорбционных центров. Совокупность высоких значений удельной площади поверхности, однородность активных центров и контролируемый размер пор приводит как к существенному увеличению сорбционной емкости, так и к преимуществам в кинетике сорбционного процесса по сравнению с силикагелем и сверхсшитыми полистиролами. Установлено, что кинетика сорбции фосфатидилхолина наноструктурированными материалами типа МСМ-41 является смешанной: лимитируется стадиями диффузии со значительным вкладом скорости адсорбции.

Упорядоченная структура кремнийсодержащих мезопористых материалов типа МСМ-41 обеспечивает высокую скорость массопереноса и, соответственно, малое размытие фронта при сорбции фосфолипида в динамических условиях.

Показана возможность прогнозирования выходных кривых сорбции фосфолипида кремнийсодержащими материалами типа МСМ-41 с использованием моделей динамики сорбции: с учетом адсорбционной (модель Томаса) и смешанно-диффузионной кинетики (асимптотическая модель).

Практическая значимость. Представленные в диссертационной работе теоретические и экспериментальные результаты могут быть использованы при сорбционно-хроматографическом извлечении и концентрировании биологически активных веществ, а также анализе их содержания в растительных объектах с применением наноструктурированных материалов. Данные, полученные в диссертационной работе, в дальнейшем могут быть использованы при выборе сорбента, оптимального для извлечения БАВ из растворов, содержащих компоненты липидной природы, а также для очистки фосфолипидов от примесей.

Положения, выносимые на защиту:

1. Равновесные и кинетические характеристики сорбции фосфатидилхолина сверхсшитыми полистиролами и мезопористыми материалами типа МСМ-41 определяются наноструктурированностью сорбента и гидрофобно-гидрофильным балансом материала.

2. Кинетика сорбции фосфатидилхолина наноструктурированными мезопористыми материалами протекает в смешанном режиме с сопоставимым вкладом объемной и поверхностной диффузии.

3. Наибольшая степень использования сорбционной емкости наноструктурированных материалов типа МСМ-41 при динамическом концентрировании фосфатидилхолина с минимальными потерями сорбата обеспечивается в режиме смешанно-диффузионной кинетики и выпуклой изотерме сорбции.

4. Квазиравновесный режим сорбции фосфатидилхолина реализуется на наноструктурированных материалах типа МСМ-41, что обеспечивает максимальную хроматографическую эффективность слоя сорбента в динамических условиях.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 16 работ, из них 7 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК. Основные результаты работы представлены и доложены на IV Международной конференции «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» (г. Белгород, 2012), Всероссийской научной конференции с международным участием «Сорбционные и ионообменные процессы в нано- и супрамолекулярной химии» (г. Белгород, 2014), 2-м и 3-м Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Кинетика и динамика обменных процессов» (Краснодарский край, с. Дивноморское, 2013 и г. Воронеж, 2014), IV Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (г. Краснодар, 2014), XIV Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических

процессов – ИОНИТЫ» (г. Воронеж, 2014), Всероссийской конференции с международным участием, посвященной памяти проф. М.С. Вигдергауза «Теория и практика хроматографии» (г. Самара, 2015), IV Всероссийском симпозиуме с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов. Вклад российских ученых в создание приборов и методов для SEPARATION SCIENCE» (Краснодарский край, г. Сочи, 2015), VI Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН» (г. Воронеж, 2015), Всероссийской школе-семинаре «ИОНИТЫ И МЕМБРАНЫ-2016» (г. Воронеж, 2016).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, включающего 282 наименования. Работа изложена на 217 страницах, содержит 60 рисунков и 32 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна, практическая значимость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлена классификация и физико-химические свойства фосфолипидов. Обобщены и систематизированы литературные данные по физико-химическим методам выделения и разделения фосфолипидов. Проанализированы современные представления о структуре, физико-химических и сорбционных свойствах сверхсшитых полистиролов и наноструктурированных мезопористых материалов, способах их синтеза. Рассмотрены закономерности сорбции ФХ кремнийсодержащими материалами различной степени упорядоченности. Представлены основные модели, применяемые для описания экспериментальных кинетических кривых адсорбции на кремнийсодержащих материалах, а также показано влияние различных факторов (текстурных свойств сорбентов, химической природы их поверхностных функциональных групп, начальной концентрации адсорбата и количества адсорбента) на кинетику процесса адсорбции ФХ кремнийсодержащими материалами.

Во **второй главе** описаны объекты, методы и методики исследования. В качестве объекта исследования выбран один из наиболее распространенных в природе цвиттер-ионных фосфолипидов – фосфатидилхолин (1,2-диацил-sn-глицеро-3-фосфохолин) (рис. 1).

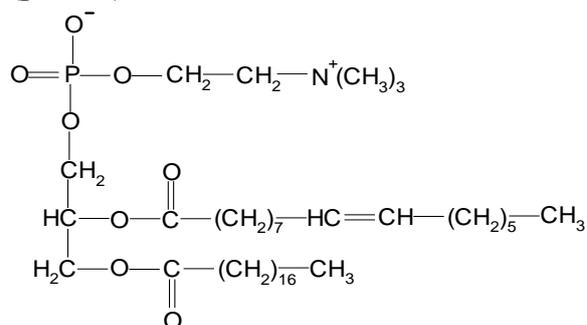


Рис. 1. Структурная формула фосфатидилхолина (биполярная форма)

Количественное определение фосфолипида в гексановых растворах осуществляли методом молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ-области. Спектры регистрировались на спектрофотометре Shimadzu «UV-1800» (Япония), $l=1$ см. Сорбцию ФХ проводили из гексановых растворов (HPLC grade, Aldrich). В качестве сорбентов выбраны сверхсшитые полистиролы: MN-102 (СГ), MN-202, а также кремнийсодержащие: силикагель, мезопористый наноструктурированный материал MCM-41 и синтезированные кремнийсодержащие материалы: аналог MCM-41 (материал обозначен MMC-1) и аналог SBA-15 (материал обозначен MMS-1). Синтез MMC-1 проводился при мольном соотношении компонентов смеси: 1.0TEOS:0.2СТАВr: 21.0NH₃:50.0C₂H₅OH:475.0H₂O с дальнейшей гидротермальной обработкой при температуре 120°C при непрерывном вращении автоклава. При синтезе MMC-1 в качестве темплата использовали бромид цетилтриметиламмония - СТАВr («Panreac»), при синтезе MMS-1 – триблоксополимер «Pluronic P123» («Sigma-Aldrich»).

Сорбцию ФХ сверхсшитыми полистиролами и кремнийсодержащими материалами (фракция 0.10÷0.25 мм) исследовали при температуре 295±2 К в статических условиях методом переменных концентраций в диапазоне $6.0 \cdot 10^{-5} \div 9.0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Кинетику сорбции фосфолипида изучали методом ограниченного объема. Сорбцию в динамических условиях проводили на колонке диаметром 1.3 см, масса сорбента 0.35 г, скорость пропускания растворов через колонку 0.5 см³/мин.

В **третьей главе** представлен сравнительный анализ текстурных и физико-химических характеристик кремнийсодержащих материалов. Исследование структуры образцов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Результаты ПЭМ показывают, что система пор и каналов сорбента MCM-41 и его синтезированного аналога MMC-1 состоит из параллельных трубок, имеющих гексагональное строение (рис. 2). Для подтверждения наноструктурированности и пористости материалов типа MCM-41 и его аналогов применяли методы низкотемпературной (77 К) адсорбции/десорбции азота и рентгеноструктурного анализа. В таблице 1 приведены объемные и поверхностные характеристики кремнийсодержащих сорбентов, демонстрирующие

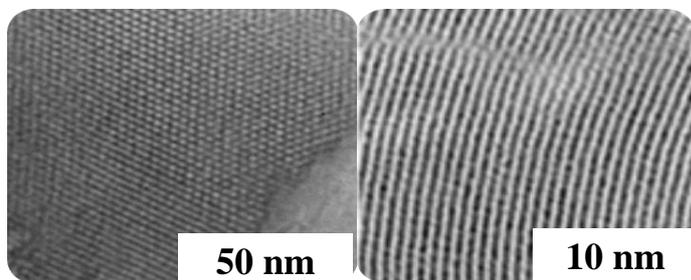


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения упорядоченного материала MMC-1 в поперечном и продольном сечениях

преимущества упорядоченных материалов (MCM-41, MMC-1, MMS-1) – большие значения удельной площади поверхности ($S_{уд}$) и объема пор (V_p) в сравнении с силикагелем. Показано, что изменение условий синтеза, природы темплата и силикатной основы способны значительно изменить как структуру матрицы (образование ламеллярной, кубической, гексагональной), так и

сорбционные свойства материала.

Таблица 1. Поверхностные и объемные свойства кремнийсодержащих материалов

Образец	$S_{уд}$ (ВЕТ), $м^2/г$	V_p , $см^3/г$	d_p (ВН), Å
Силикагель	244	0.62	102.0
МСМ-41	1100	0.80	27.2
ММС-1	930	1.01	26.8
ММС-1	730	0.90	61.6

ММС-1, ММС-1) имеют вид, соответствующий по классификации Джайлса S-форме (рис. 3), и относятся по номенклатуре IUPAC ко II типу, что свидетельствует о возможности полимолекулярного закрепления фосфолипида в фазе сорбента. Кривые сорбции фосфатидилхолина на силикагеле, в отличие от мезопористых материалов типа МСМ-41 (рис. 3), соответствуют I типу по классификации IUPAC, что предполагает мономолекулярный механизм удерживания сорбата.

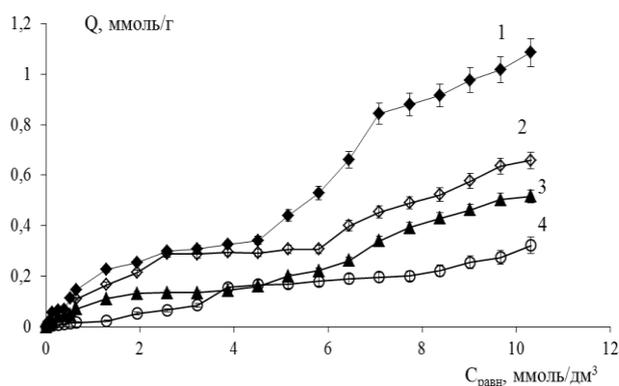


Рис. 3. Изотермы сорбции ФХ на: 1 – МСМ-41 (◆), 2 – ММС-1 (◇), 3 – ММС-1 (▲), 4 – силикагеле (○)

Для описания сорбционных равновесий в интервале концентраций, соответствующих монослойной сорбции ФХ, применяли уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха (табл. 2). Результаты сопоставления экспериментальных и теоретических кривых, а также линейаризация изотерм сорбции ФХ в координатах указанных уравнений ($R^2 > 0.95$) показали, что сорбция фосфолипида на кремнийсодержащих материалах описывается уравнением Ленгмюра (модель ограниченной адсорбции в монослое) и характеризуется однородностью сорбционных центров наноструктурированных материалов. Монослойное закрепление ФХ происходит за счет образования водородных связей силанольных групп сорбента с атомами кислорода фосфорнокислой группы фосфолипида. На изотермах сорбции ФХ наноструктурированными кремнийсодержащими материалами (рис. 3, кривые 1-3) из гексановых растворов наблюдается перегиб. Полимолекулярный характер сорбции фосфолипида при увеличении его концентрации в растворе обусловлен ассоциацией молекул ФХ в мезопорах сорбента. S-образная форма изотермы сорбции фосфатидилхолина интерпретируется с привлечением теории полимолекулярной сорбции БЭТ, адаптированной для жидких сред (табл. 3). Константа сорбционного равновесия при полимолекулярной сорбции (K_L), определенная в рамках указанной модели, значительно ниже, чем константа равновесия образова-

В четвертой главе изложены результаты исследования сорбции ФХ материалами различной природы. Выявлено влияние температуры, природы реакционных центров и их доступности на равновесные сорбционные характеристики фосфолипида кремнийсодержащими материалами различной степени упорядоченности.

Изотермы сорбции фосфатидилхолина упорядоченными кремнийсодержащими материалами (МСМ-41,

ния монослоя (K_s), что говорит о преобладающем влиянии взаимодействий сорбат-сорбент по сравнению с взаимодействиями сорбат-сорбат.

Таблица 2. *Равновесные параметры сорбции ФХ материалами различной природы, рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха*

Сорбент	Q_0 , ммоль/г	K_s , г/ммоль	R^2	K_F	R^2
Силика-гель	0.04	450	0.970	0.02	0.971
МСМ-41	0.50	800	0.985	0.03	0.935
ММС-1	0.56	420	0.995	0.05	0.957
ММС-1	0.30	400	0.998	0.08	0.955
«MN-102»	0.12	250	0.950	5.30	0.995
«MN-202»	0.14	400	0.890	1.20	0.987

генном MN-202 (табл. 2), что указывает на большее сродство фосфолипида к ионогенному сверхсшитому сорбенту.

Таблица 3. *Равновесные параметры сорбции ФХ на МСМ-41, ММС-1, ММС-1 и MN-102, рассчитанные по модели БЭТ*

Сорбент	Q_0 , ммоль/г	K_s , г/ммоль	K_L , г/ммоль	R^2
МСМ-41	0.42	250	25	0.995
ММС-1	0.33	400	45	0.989
ММС-1	0.25	350	40	0.990
«MN-102»	0.07	500	50	0.950

нию БЭТ. Большое сродство синтезированных композитов типа МСМ-41 к исследуемому фосфолипиду и усиление вклада взаимодействий типа сорбат-сорбат характеризуются большими значениями K_L в случае синтезированных композитов (ММС-1, ММС-1) по сравнению с МСМ-41 ($K_L=25$ г/ммоль).

Равновесные параметры сорбции ФХ в значительной степени зависят от температуры (рис. 4 а-б, кривые 1-5). Величина константы сорбционного равновесия (K_s) является формальной величиной, так как зависит от способа выражения концентрации. Так как сорбция ФХ протекает из разбавленных растворов, коэффициент сорбционного равновесия не изменяется при варьировании концентрации внешнего раствора, то неидеальностью фаз можно пренебречь, и в термодинамическом уравнении возможна подстановка константы K' , рассчитанной при нормировке относительно стандартных концентраций, равных 1 моль/дм³. По экспериментальным значениям K' оценивали термодинамические характеристики адсорбции фосфолипида. С понижением температуры наблюдается увеличение сродства наноструктурированных материалов типа МСМ-41 к ФХ. Рассчитаны термодинамические характеристики: изменение энтальпии (ΔH) и изменение энтропии (ΔS).

Изотермы сорбции ФХ сверхсшитыми полистиролами описываются уравнением Фрейндлиха, что указывает на большую энергетическую неоднородность сорбционных центров. Константа Фрейндлиха (K_F) при сорбции ФХ на ионогенном MN-102 в 4.5 раза больше, чем при закреплении сорбата на неионо-

Значения максимальной емкости монослоя (Q_0) и константы сорбционного равновесия образования монослоя (K_s) могут быть определены в рамках теории Ленгмюра и БЭТ. Учет взаимодействий сорбат-сорбат может быть реализован расчетом константы заполнения полислоев (K_L) по уравне-

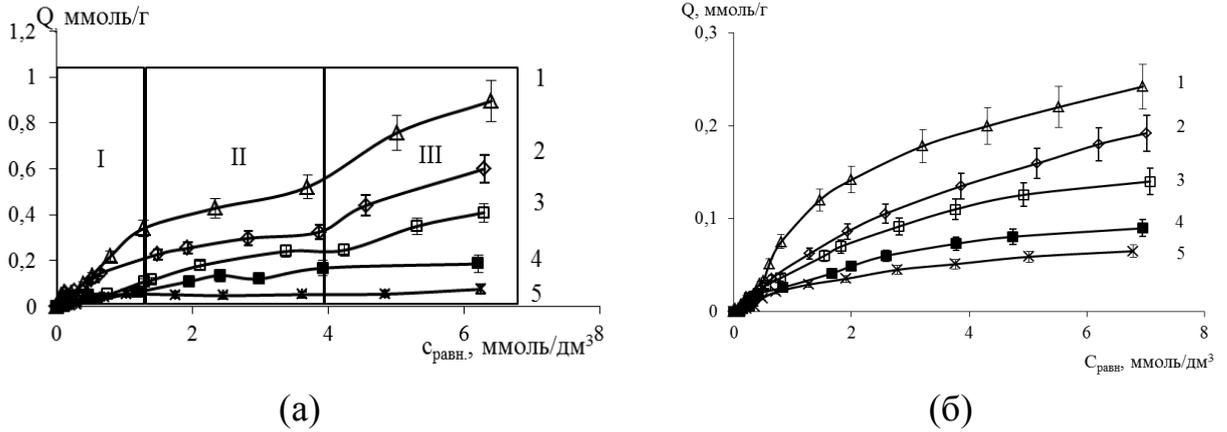


Рис. 4. Изотермы адсорбции ФХ на МСМ-41 (а) и силикагеле (б) при температурах: 1 – 283 К (Δ); 2 – 298 К (\diamond); 3 – 308 К (\square); 4 – 313 К (\blacksquare); 5 – 323 К (\times)

Анализ зависимости $\ln K'$ от $10^3 \cdot 1/T$, K^{-1} при сорбции ФХ кремнеземами показывает, что в случае силикагеля зависимость отклоняется от линейной с $R^2=0.86$ (рис. 5, кривая 3). Сложный вид зависимости обусловлен энергетической неравноценностью сорбционных центров неупорядоченного материала, что сказывается как на энтальпийной, так и на энтропийной составляющих процесса сорбции. При изменении температуры в интервале $323 \pm 2 \text{ К} \div 283 \pm 2 \text{ К}$ в 2.5 раза увеличивается сорбционная емкость МСМ-41.

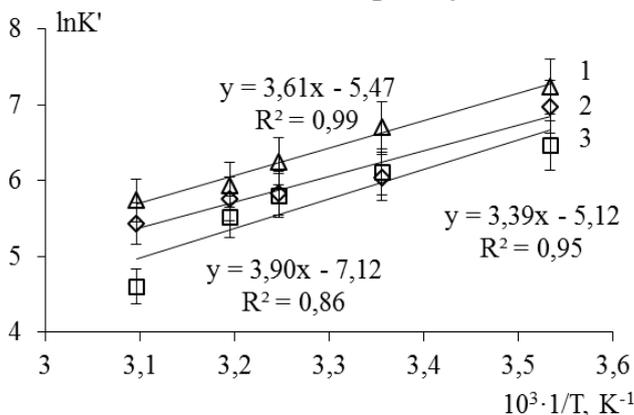


Рис. 5. Зависимость $\ln K'$ от T при сорбции ФХ: 1 - МСМ-41 (Δ), 2 - ММС-1 (\diamond) и 3 - силикагелем (\square) в интервале температур $283 \div 323 \text{ К}$

Отрицательные значения энтропии свидетельствуют об ассоциативном механизме закрепления фосфолипида наноструктурированными материалами типа МСМ-41. Наибольший вклад в энтропийную составляющую характерен для сорбентов с меньшей степенью упорядоченности.

Преимущество наноструктурированных материалов в большей мере связано с кинетикой сорбционного процесса (рис. 6). Показано, что сорбция фосфолипида наноструктурированными материалами типа МСМ-41 характеризуется смешанным режимом с сопоставимым вкладом объемной и поверхностной диффузии.

Для всех кремнийсодержащих материалов типа МСМ-41 процесс адсорбции ФХ является самопроизвольным и экзотермическим, о чем свидетельствуют отрицательные значения энергии Гиббса ($-\Delta G=14.4 \div 17.1 \text{ кДж/моль}$) и энтальпии ($-\Delta H=28.2 \div 30.0 \text{ кДж/моль}$). Значения энергии взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом находятся в интервале $14.4 \div 17.1 \text{ кДж/моль}$, что характерно для физической адсорбции ($10-40 \text{ кДж/моль}$).

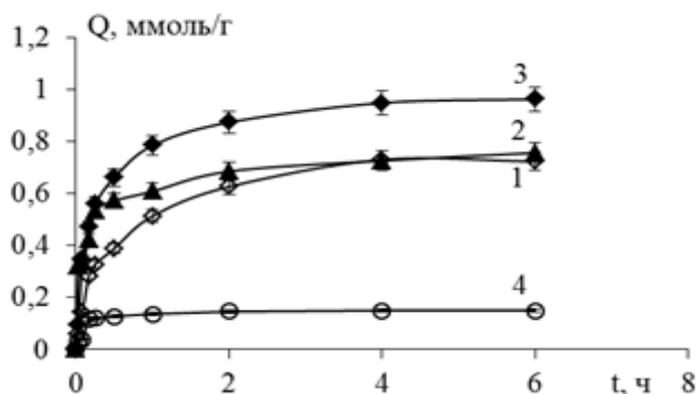


Рис. 6. Интегральные кинетические кривые сорбции ФХ ($c=2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) на: 1 – ММС-1 (◇), 2 – ММС-1 (▲), 3 – МСМ-41 (◆), 4 – силикагеле (○)

Кинетика сорбции ФХ упорядоченными мезопористыми материалами типа МСМ-41 характеризуется смешанно-диффузионным лимитированием. Наноструктурированность сорбента типа МСМ-41 и его синтезированных аналогов указывает на необходимость учета скоростей не только диффузии, но и скорости адсорбции. С применением структурированных материалов снижается роль диффузии в объеме твердой фазы и возрастает влияние стадии адсорбции и поверхностной диффузии на скорость сорбционного процесса.

Для выявления вклада сорбат-сорбатных взаимодействий при полимолекулярной адсорбции ФХ в общую скорость процесса применима модель адсорбционной кинетики (Хо и Маккей). В рамках модели кинетики адсорбции псевдвторого порядка рассчитаны константы скорости процесса (табл. 4). Высокие значения коэффициентов детерминации ($R^2=0.99$) указывают на адекватность применения модели псевдвторого порядка для описания кинетики адсорбции ФХ наноструктурированными материалами, а также для возможности учета межмолекулярных взаимодействий в исследуемых системах.

Таблица 4. Результаты обработки кинетических кривых адсорбции ФХ материалами различной природы в рамках модели кинетики псевдвторого порядка

Матрица сорбента	Сорбент	k_{p2} , г·мин ⁻¹ ·ммоль ⁻¹	R^2
Кремнезем	Силикагель	0.12	0.891
	МСМ-41	1.44	0.999
	ММС-1	3.32	0.995
	ММС-1	0.74	0.997
Полистирол	«MN-102»	0.76	0.986
	«MN-202»	0.42	0.970

температурах. Мицеллы фосфолипида значительно устойчивее прочих молекулярных ассоциатов. В связи с чем мицеллообразование можно рассматривать

Оценить вклад диффузионного процесса в кинетику сорбции ФХ исследуемыми материалами возможно с применением диффузионной модели Бойда. Анализ экспериментальных данных сорбции ФХ неупорядоченными материалами показал, что лимитирующей стадией поглощения фосфолипида сверхсшитыми полистиролами является преимущественно внутренняя диффузия.

Величины констант скорости адсорбции ФХ характеризуют более высокую скорость процесса сорбции наноструктурированными материалами в сравнении с неупорядоченными (табл. 4).

Установлены и объяснены закономерности адсорбции ФХ наноструктурированными материалами при различных тем-

как возникновение в растворе упорядоченных молекулярных структур, появление которых тем выгоднее энергетически, чем ниже температура проведения сорбционного процесса. Показано, что понижение температуры приводит к увеличению длительности процесса сорбции, что может быть связано не только с большими размерами молекул ФХ по сравнению с порами сорбента, но и образованием ассоциатов, число которых увеличивается при понижении температуры.

Таблица 5. Зависимость коэффициентов диффузии (D_S , $\text{см}^2/\text{с}$) и энергии активации диффузии ФХ (E_a , кДж/моль) от температуры сорбции

Сорбент	T , К	$D_S \times 10^8$, $\text{см}^2/\text{с}$	E_a , кДж/моль
Силикагель	283	9.5	92.3
	298	8.7	
	308	7.5	
	313	3.8	
	323	3.2	
МСМ-41	283	10.3	52.8
	298	3.9	
	308	2.3	
	313	1.9	
	323	1.2	
ММС-1	283	8.5	26.5
	298	4.6	
	308	3.8	
	313	2.3	
	323	1.5	

Кинетика сорбции фосфатидилхолина предполагает учет не только диффузии в объеме твердой фазы, но и стадии адсорбции, включающей поверхностную диффузию, в связи с чем были оценены коэффициенты диффузии – D_S (табл. 5). При сравнении D_S установлено, что данные кинетические характеристики уменьшаются при повышении температуры (табл. 5), что обусловлено влиянием целого ряда факторов, главным из которых является ассоциация сорбированных молекул фосфолипида. Уменьшение коэффициентов поверхностной диффузии D_S фосфолипида при сорбции силикагелем и увеличение энергии активации ФХ по сравнению с упорядоченными мезопористыми материалами (МСМ-41,

ММС-1) связаны с возрастанием энергетических барьеров, обусловленных неравноценностью сорбционных центров неупорядоченного материала.

Знание равновесных и кинетических характеристик системы позволяет определять рациональные условия проведения динамического сорбционного выделения и концентрирования ФХ. Оценка влияния равновесного (коэффициент распределения) и кинетического (коэффициент диффузии) факторов на режим динамики сорбции ФХ демонстрирует зависимость размывания фронта сорбции при варьировании природы сорбента и позволяет прогнозировать изменение сорбционной способности материалов. Представлены результаты исследования динамики сорбции ФХ на кремнийсодержащих материалах различной степени упорядоченности. Упорядоченное строение МСМ-41, узкое распределение пор по размерам, высокое значение площади поверхности ($> 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) позволяют увеличить доступность сорбционных центров и обеспечить облегченный транспорт исследуемого фосфолипида.

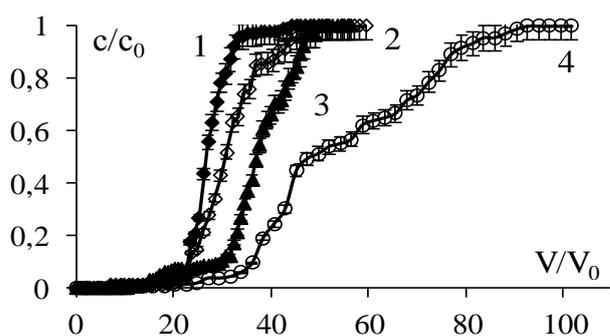


Рис. 7. Выходные кривые сорбции ФХ на: 1 – МСМ-41 (◆); 2 – ММС-1 (◇); 3 – ММС-1 (▲); 4 – силикагеле (○) из гексановых растворов ($c=2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $U=0.5$ см³/мин, $m=0.35$ г)

Возможность прогнозирования выходных кривых фосфолипида при его сорбции упорядоченными кремнийсодержащими материалами обусловлена адекватностью применения моделей динамики сорбции: адсорбционной (модель Томаса) и смешанно-диффузионной кинетики (асимптотическая модель). Соответствие экспериментальных данных расчетным значениям (рис. 8 а-б) подтверждает сделанные ранее предположения о механизме сорбции ФХ, а именно преимущественно физическую адсорбцию в монослое (модель Ленгмюра).

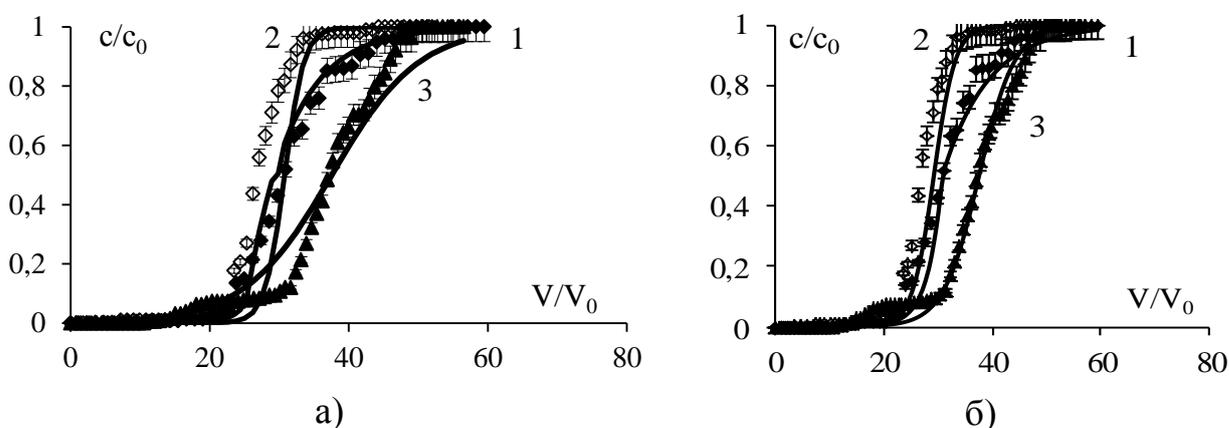


Рис. 8. Выходные кривые ФХ при сорбции: 1 - МСМ-41 (◆); 2- ММС-1 (◇); 3- ММС-1 (▲) (точки – экспериментальные данные, линия – теоретический расчет: а – с применением адсорбционной модели (модель Томаса); б – с применением асимптотической модели) из гексановых растворов

Сорбция фосфатидилхолина описывается уравнениями кинетики адсорбции псевдовторого порядка, в связи с чем обоснованным является применение адсорбционных моделей динамики сорбции (модель Томаса). Сопоставление экспериментальных и теоретических выходных кривых (рис. 8 а-б, кривые 1-3) указывает на большую адекватность описания сорбции ФХ наноструктурированными материалами в рамках смешанно-диффузионной модели динамики сорбции.

Выходная кривая фосфатидилхолина при сорбции на силикагеле резко ассиметрична. Неупорядоченность поверхности материала обуславливает существенное размывание фронта сорбции фосфолипида при степенях завершенности процесса $F > 0.5$, значительные потери целевого компонента и низкую долю используемой сорбционной емкости (рис. 7, кривая 4), что согласуется с данными кинетических экспериментов.

Мезопористые материалы типа МСМ-41 могут быть использованы как на стадиях сорбционного выделения и разделения БАВ, так и при динамическом коцентрировании аналита для его последующего определения. При выборе условий сорбционно-хроматографического процесса предполагается оптимизация параметров, влияющих на данный процесс: поверхностных и объемных свойств сорбента, объема заполнения колонки сорбентом, скорости пропускания раствора. Сравнение сорбционных систем в динамических условиях предполагает выбор критериев, характеризующих эффективность таких систем (табл. 6): коэффициента коцентрирования ($K_{конц}$), степени извлечения (R), динамической емкости «до проскока» (E), доли емкости сорбента израсходованной «до проскока» (α), эффективности коцентрирования (CE). При заданных метрологических требованиях, например, при уровне проскока в 0.05 или 0.1 можно оптимизировать сорбционное коцентрирование с учетом максимально возможного использования сорбционной емкости материала.

Таблица 6. Параметры сорбционного коцентрирования ФХ на сорбентах различной природы

Сорбент	$K_{конц}$	$R, \%$	$CE, \text{мин}^{-1}$	$E \times 10^4, \text{моль/г}$	α
Силикагель	4.0	30	0.06	1.5	0.35
МСМ-41	30.0	85	0.20	3.7	0.75
ММС-1	20.0	95	0.20	2.5	0.85
ММС-1	17.5	75	0.13	3.9	0.80
«MN-102»	1.8	65	0.05	5.6	0.50
«MN-202»	0.8	20	0.04	2.8	0.35

Результаты показывают, что кремнийсодержащие мезопористые материалы типа МСМ-41 значительно эффективнее сверхсшитых полистиролов (табл. 6). Максимально высокие значения R , $K_{конц}$, CE достигаются при использовании наноструктурированных кремнийсодержащих материалов по сравнению с силикагелем и сверхсшитыми полистиролами (табл. 6). Низкие значения динамической емкости до проскока и доли емкости сорбента, израсходованной «до проскока», для силикагеля связаны, в первую очередь, с низкой удельной площадью поверхности (табл. 1).

Таблица 7. Параметр регулярности процесса сорбции ФХ из гексановых растворов на материалах различной природы

Сорбент	Λ	
	$c_L/c_0 \leq \frac{\eta}{1+\eta}$	$c_L/c_0 \geq \frac{\eta}{1+\eta}$
Силикагель	0.59	0.18
МСМ-41	4.90	1.52
ММС-1	4.59	1.41
ММС-1	5.77	1.78
«MN-102»	0.97	0.36

Рассмотрение кинетики и динамики сорбции ФХ наноструктурированными материалами типа МСМ-41 и сверхсшитыми полистиролами указывает на то, что необходимо учитывать смешанно-диффузионный характер сорбции. При этом в качестве критерия регулярности динамического режима сорбции при смешанно-диффузионной кинетике и линейной или выпуклой изотерме сорбции может служить параметр Λ (табл. 7). Наноструктурированность материалов типа МСМ-41 приводит к реализации сорбции в *регулярном* и *квазиравновесном* режимах при снижении кинетических ограничений массопереноса ФХ.

Для силикагеля реализуется *нерегулярный* режим, который не позволяет использовать его в процессах концентрирования и разделения с близкими по природе веществами вследствие значительного размывания кривых сорбции. Очевидны и большие потери целевого компонента при использовании неупорядоченного сорбента. Таким образом, рациональным при сорбции фосфолипидов в динамических условиях является применение наноструктурированных мезопористых материалов.

Выводы

1. Применение мезопористых наноструктурированных сорбентов типа МСМ-41, характеризующихся рядом уникальных структурных и физико-химических свойств поверхности: узкое распределение пор по размерам, высокие значения удельной площади поверхности, наличие энергетически однородных сорбционных центров обуславливает более высокую сорбционную способность по отношению к фосфолипидам по сравнению с полимерными сверхсшитыми полистиролами и неупорядоченным силикагелем.

2. Равновесная сорбция фосфатидилхолина наноструктурированными мезопористыми материалами характеризуется полимолекулярным механизмом удерживания с образованием ассоциатов фосфатидилхолина в мезопористых участках сорбента в результате взаимодействия молекул сорбата. Закрепление фосфатидилхолина возможно за счет взаимодействия изолированных Si-OH-групп адсорбента с атомами кислорода фосфорнокислой группы фосфолипида.

3. Механизм сорбции фосфатидилхолина наноструктурированными кремнийсодержащими материалами можно считать многостадийным: общая скорость процесса сорбции фосфолипида оказывается под контролем кинетики адсорбционного процесса, и с максимальной вероятностью описывается уравнением кинетики адсорбции псевдвторого порядка. Меньшая адсорбция растворителя (гексана) повышает роль взаимодействий сорбат-сорбент и обуславливает большее влияние адсорбции на кинетику при сопоставимом с этанольными растворами сопротивлением массопереносу при учете диффузионной кинетики.

4. Определены термодинамические характеристики монослойного закрепления фосфолипида на упорядоченных мезопористых материалах из гексановых растворов. С увеличением температуры удерживание фосфатидилхолина на упорядоченных кремнийсодержащих материалах типа МСМ-41 уменьшается. Сопоставление энтальпии и энтропийной составляющей свидетельствует о схожести механизма сорбции фосфатидилхолина (физическая адсорбция) для наноструктурированных мезопористых материалов. Энтропийная составляющая (ΔS) уменьшается в ряду силикагель > ММС-1 > МСМ-41, в связи с чем с повышением температуры мера неупорядоченности в исследуемых системах сорбат-сорбент увеличивается.

5. Установлено влияние природы матрицы сорбента на сорбцию фосфатидилхолина в динамических условиях с учетом равновесных и кинетических параметров. Отмечается возрастание емкости до проскока сорбента по фосфо-

липиду в 4 раза и увеличение степени использования сорбента в 2.5 раза по сравнению с полимерными сверхсшитыми полистиролами. Снижение степени размывания фронта сорбции фосфолипида указывает на возможность более полного использования сорбционной емкости наноструктурированных материалов в динамических условиях. Протекание сорбционно-хроматографического процесса в наиболее выгодном – квазиравновесном режиме обеспечивает использование упорядоченных мезопористых материалов в качестве сорбентов при извлечении и разделении фосфолипидов из гексановых растворов.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Особенности массопереноса фосфатидилхолина при сорбции мезопористыми композитами на основе МСМ-41 / **Л. А. Синяева**, С. И. Карпов, Н. А. Беланова, F. Roessner, В. Ф. Селеменев // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – № 12. – С. 1923-1930.

2. Динамика сорбции фосфатидилхолина мезопористыми композитами на основе МСМ-41 / **Л. А. Синяева**, Н. А. Беланова, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, F. Roessner // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 11. – С. 1923-1930.

3. Сорбция фосфатидилхолина на высокоупорядоченных мезопористых материалах в статических условиях / А. С. Аскурава, **Л. А. Синяева**, Н. А. Беланова, С. И. Карпов, F. Roessner // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – Вып. 2. – С. 280-287.

4. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами / О. О. Крижановская, **Л. А. Синяева**, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, Е. В. Бородина, Ф. Рёсснер // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – Вып. 5. – С. 784-794.

5. Структура и гидратация органо-неорганических композитных материалов на основе МСМ-41 по данным ИК-спектроскопии / С. И. Карпов, F. Roessner, В. Ф. Селеменев, Л. С. Нечаева, Н. А. Беланова, Е. В. Бородина, А. Н. Харин, Ю. Д. Меркулова, Н. В. Белякова, **Л. А. Синяева** // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13. – Вып. 3. – С. 273-283.

6. Сорбция фосфатидилхолина неионогенными сорбентами «MN-102» и «MN-202» / **Л. А. Синяева**, А. А. Назарова, В. Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13. – Вып. 2. – С. 182-187.

7. Влияние pH на сорбцию фосфатидилхолина на неионогенном сорбенте «Стиросорб» / **Л. А. Синяева**, А. А. Назарова, В. Ф. Селеменев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – Вып. 3. – С. 339-343.

8. Кинетические модели при описании сорбции фосфолипидов полимерными и высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами / **Л. А. Синяева**, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, Ф. Ресснер // Сорбционные и ионообменные процессы в нано- и супрамолекулярной химии: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, г. Белгород, 22-24 сент. 2014 г. – Белгород, 2014. – С. 92-96.

9. Особенности массопереноса фосфолипидов при их сорбции сверхсшитыми макропористыми полимерными и высокоупорядоченными мезопористыми материалами / В. Ф. Селеменев, **Л. А. Синяева**, С. И. Карпов // Разделение и концентрирование в

аналитической химии и радиохимии: материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием, г. Краснодар, 28 сент.- 04 окт. 2014 г. – Краснодар, 2014. – С. 71.

10. Сорбционное концентрирование фосфатидилхолина полимерными и неорганическими мезопористыми материалами / **Л. А. Синяева**, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием, г. Краснодар, 28 сент.- 04 окт. 2014 г. – Краснодар, 2014. – С. 72.

11. Равновесные и кинетические параметры в оптимизации динамики сорбции полифенольных и жирорастворимых веществ мезопористыми материалами / С. И. Карпов, Н. А. Беланова, Е. О. Корабельникова, О. О. Крижановская, **Л. А. Синяева**, В. Ф. Селеменев, Ф. Ресснер // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов ИОНИТЫ-2014 и Кинетика и динамика обменных процессов: сборник материалов XIV конференции и Третьего Всероссийского симпозиума с международным участием, г. Воронеж, 9-14 окт. 2014 г. – Воронеж, 2014. – С. 136-138.

12. Исследование механизма кинетики сорбции фосфолипидов полимерными и неорганическими силикатными материалами типа МСМ-41 / **Л. А. Синяева**, С. И. Карпов, Н. А. Беланова, Е. О. Корабельникова, О. О. Крижановская, А. С. Аскурава, В. Ф. Селеменев, Ф. Ресснер // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов ИОНИТЫ-2014 и Кинетика и динамика обменных процессов: сборник материалов XIV конференции и Третьего Всероссийского симпозиума с международным участием, г. Воронеж, 9-14 окт. 2014 г. – Воронеж, 2014. – С. 276-279.

13. Сорбционное концентрирование фосфатидилхолина мезопористыми композициями в динамических условиях / **Л. А. Синяева**, А. С. Аскурава, О. О. Крижановская, С. И. Карпов, F. Roessner, В. Ф. Селеменев // Теория и практика хроматографии: Всероссийская конференция с международным участием, посвященная памяти проф. М.С. Вигдергауза: тезисы докладов. – Самара, 2015. – С. 200.

14. ИК-спектроскопия в исследовании процессов сорбции фосфолипидов / В. Ф. Селеменев, **Л. А. Синяева**, С. И. Карпов, О. Б. Рудаков, F. Roessner // II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы конференции. – Краснодар, 2015. – С. 211.

15. Сорбционное разделение и концентрирование неполярных физиологически активных веществ мезопористыми материалами типа МСМ-41 в динамических условиях / **Л. А. Синяева**, С. И. Карпов, Н. А. Беланова, В. Ф. Селеменев, F. Roessner // IV Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» Вклад российских ученых в создание приборов и методов для SEPARATION SCIENCE – Сочи, 2015. – С. 120-121.

16. Полимерные и кремнийсодержащие материалы в процессах разделения и концентрирования неполярных биологически активных веществ / А. С. Аскурава, **Л. А. Синяева**, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, F. Roessner // VII Всероссийская конференция «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ – ФАГРАН-2015» – Воронеж, 2015. – С. 428-429.

Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., проф. Даванкову В. А. и проф. Ф. Ресснеру за предоставление образцов свершистых полистиролов и упорядоченного мезопористого материала МСМ-41.