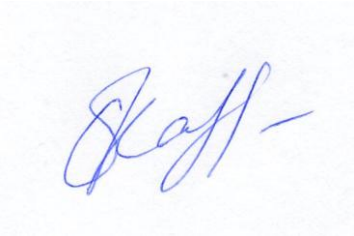
На правах рукописи



Карпов Сергей Иванович

КИНЕТИКА И ДИНАМИКА СОРБЦИИ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Воронеж – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Официальные оппоненты:

Иванов Владимир Александрович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра физической химии, научно-исследовательская лаборатория строения конденсированных систем, старший научный сотрудник.

Долгоносов Анатолий Михайлович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория сорбционных методов, ведущий научный сотрудник.

Онучак Людмила Артемовна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», химический факультет, кафедра физической химии и хроматографии, профессор.

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)»,** г. Москва.

Защита состоится «18» февраля 2021 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д.212.038.08 при Воронежском государственном университете, адрес: 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 «26» ноября 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук Сладкопевцев Б.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Развитие теоретических основ сорбционных процессов является одним из актуальных направлений современной физической химии. Сорбционные методы активно используются при извлечении физиологически активных веществ (ФАВ) из растительного сырья, а также при анализе физиологических жидкостей, веществ, широко используемых в производстве лекарств, функциональных продуктов, пищевых добавок и других областях. Особого внимания заслуживают мезопористые материалы (ММ). Появление наноструктурированных ММ (Kuroda, 1990; Beck, 1992), одним из которых является синтетический кремнезем МСМ-41, положило начало широкому спектру исследований материалов с удельной площадью поверхности ($S_{уд}$) более 1000 м^2/г и узким распределением пор по размеру. Выявленные ранее преимущества МСМ-41, по сравнению с силикагелями и полимерными сорбентами, при адсорбции аминокислот, белков (A. Vinu 2005) и жирорастворимых витаминов (M. Hartmann, 2005), демонстрируют возможность применения наноструктурированных кремнеземов при сорбционном выделении, концентрировании и разделении ФАВ. Новизна этих материалов, сочетающих свойства неорганических сорбентов с жесткой ненабухающей матрицей и полимерных сорбентов с высокой селективностью к молекулам сорбтива, предполагает анализ кинетики и динамики сорбции веществ.

На неупорядоченных полимерных материалах и силикагелях сорбция органических веществ часто характеризуется низкой степенью использования сорбционной емкости вследствие кинетических ограничений, что может приводить к малой эффективности динамического сорбционного выделения и концентрирования веществ. Упорядоченность сорбентов с гексагональной структурой мезопор дает основания предполагать большую доступность сорбционных центров, в том числе для молекул ФАВ, т.е. улучшение кинетики сорбции по сравнению с неупорядоченными силикагелями и полимерными сорбентами. Для увеличения эффективности использования сорбентов особо перспективно получение материалов с каркасной ненабухающей структурой, размер полостей которых лежит в нанометровом диапазоне, обладающих высокой специфичностью и механической прочностью при высоких давлениях, а также химической устойчивостью при варьировании pH. Физико-химические представления о взаимосвязи структуры упорядоченных аналогов МСМ-41 и их сорбционных свойств недостаточно сформированы.

Фундаментальная научная проблема, на решение которой направлена настоящая работа, состоит в установлении роли наноструктурированности в улучшении сорбционных свойств мезопористых кремнеземов. Учет характера влияния физико-химических показателей (структуры и химического состава сорбента, природы сорбата, равновесных и кинетических параметров процесса) на динамику сорбции имеет существенное значение для развития теории сорбционных процессов. Требуется детальный анализ механизма сорбции полифенольных веществ кремнеземами и композитами с привитыми функциональными группами. Улучшение сорбционных свойств ММ по сравнению с традиционными кремнеземами вследствие упорядоченной структуры материалов достигается развитой поверхностью пор, узким распределением пор по размеру, доступностью сорбционных центров, а также

изменением химического состава нанокомпозитов при модификации функциональными органосиланами. Как результат, все это позволяет выбирать рациональные условия сорбционного выделения, концентрирования и хроматографического разделения органических веществ. Появляется возможность достигать максимальной эффективности процесса за счет увеличения полноты использования сорбционной емкости вследствие влияния на кинетику и динамику сорбции состава и структуры материалов типа МСМ-41.

Степень разработанности темы исследования. Наиболее хорошо изучены сорбционные процессы на природных (цеолиты) и синтетических материалах (силикагели, полимерные ионообменники), реализуемые в динамических условиях (Тихонов А.Н., 1945; Рачинский В.В., 1964; Веницианов Е.В., 1980 и др.). Сорбция ионов и молекул полимерными материалами часто описывается с использованием положений диффузионных моделей кинетики и динамики сорбции (Тихонов А.Н., 1945; Boyd G.E., 1949; Туницкий Н.Н., 1956; Helfferich F., 1959, Сенявин М.М., 1978; Yoshida H., 1984 и др.). Формальные кинетические модели (Bohart G. S., 1920; Zeldowitsch J., 1934; Thomas H.C., 1944; Ho Y.S., 1998 и др.) применяются при описании динамики сорбции неорганических ионов кремнеземами. Однако, остается не ясным использование диффузионных моделей для описания сорбции наноструктурированными материалами полифенольных веществ. В связи с этим стоят задачи определения эффекта наноструктурированности, условий синтеза и модификации на сорбционные свойства кремнеземов и функциональных полимеров, на кинетику и динамику сорбции ФАВ материалами различной степени структурированности.

Моделирование процессов динамики сорбции с учетом стадий диффузии и адсорбции позволяет провести оптимизацию динамического сорбционного концентрирования и разделения физиологически активных веществ. Необходимо получение данных о кинетике и динамике сорбции полифенолов мезопористыми кремнеземами при варьировании их наноструктурированности. Важен поиск сорбентов с учетом их физико-химических свойств для эффективного выделения, концентрирования ФАВ и разделения веществ в динамических условиях.

Объекты исследования. Мезопористый материал МСМ-41 и его аналоги с узким распределением пор по размеру и развитой поверхностью характеризуются значительной доступностью сорбционных центров, что обусловливает их преимущества в кинетике сорбции по сравнению с силикагелями и гелевыми полимерными ионообменниками. Система пор ММ состоит из параллельных трубок, имеющих гексагональное строение с унифицированным диаметром мезопор d_p=3-4 нм. В зависимости от природы темплата и условий синтеза кремнезема возможно варьирование d_p от 2 до 10 нм при сохранении гексагональной структуры. Это позволяет отнести такие материалы к *наноструктурированным* [1], а кремнеземы с диаметром пор в интервале 2-50 нм дает основание характеризовать как мезопористые. Особенно важно исследование доступности сорбционных центров при сорбции органических веществ из жидких сред. Компоненты многокомпонентных растворов способны конкурентно адсорбироваться и влиять на кинетические и равновесные параметры сорбции целевых веществ. Не изучена

[1] ГОСТ Р 56085-2014/ISO/TS 80004-4:2011 Нанотехнологии. Часть 4. Материалы наноструктурированные. Термины и определения

способность материалов различной степени упорядоченности сорбировать ФАВ в зависимости от строения, структуры (пористости, диаметра и объема пор, их распределения по размеру) и поверхностных свойств (удельной площади поверхности $S_{уд}$). Гексагональная структура мезопор MCM-41, SBA-15 и их аналогов упрощает понимание особенностей модификации (прививки функциональных групп), а, следовательно, расширяет направления их использования. В то же время появляется необходимость изучения функциональных свойств таких сорбентов. Актуально рассмотрение влияния природы привитых групп органосиланов на механизм сорбции веществ.

Работы по изучению механизмов удерживания веществ различной полярности (полифенолы, фосфолипиды, жирорастворимые витамины групп A, D, E) малочисленны вследствие новизны ММ. Это ограничивает возможности применения наноструктурированных материалов MCM-41 в сорбционных процессах, затрудняет моделирование динамики сорбции ФАВ. Очевидно, при рассмотрении физико-химических основ процессов выделения, концентрирования и разделения ФАВ на упорядоченных материалах актуально изучение связи сорбционной способности нанокомпозитов с их строением, природой сорбата и состава раствора.

Работа выполнена при финансировании Совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (МК-1314.2005.3), совместных грантов DAAD (Германской службы академических обменов) и Минобрнауки РФ по программам «Михаил Ломоносов», «Михаил Ломоносов II» (2006-2007, 2008, 2011-2012 г.г.), в рамках целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (2006-2008 г.г.), (2009-2011 г.г.), направление № 2.2.2.3 «Развитие научной и академической мобильности в рамках международного сотрудничества» (РНП.2.2.2.3.9621), Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013 г.г.). Соглашение № 14.B37.21.0804.

Цель работы – получение и физико-химическое исследование наноструктурированных кремнеземов и моделирование динамики сорбции на них полифенольных веществ.

Задачи:

– изучение физико-химических особенностей наноструктурированных кремнеземов; разработка новых способов синтеза и химической модификации упорядоченных сорбентов ионогенными и неионогенными органосиланами для улучшения сорбционных свойств по сравнению с неупорядоченными силикагелями;

– исследование кинетики сорбции полифенолов кремнеземом MCM-41 и нанокомпозитами на его основе;

– моделирование процессов динамики сорбции полифенольных веществ на MCM-41 с учетом равновесных и кинетических свойств (параметров);

– оптимизация процессов динамического сорбционного концентрирования и разделения близких по физико-химическим свойствам ФАВ.

Научная новизна.

1. Узкое распределение пор по размеру и энергетическая однородность сорбционных центров наноструктурированного сорбента MCM-41 и его аналогов обуславливают улучшение сорбционных свойств по сравнению с неструктурированными традиционными силикагелями. При сорбции полифенольных

веществ большая удельная площадь поверхности ММ (более 1000 $м^2/г$) способствует многократному (в 3-15 раз) увеличению сорбционной емкости мезопористых аналогов МСМ-41 по сравнению с неупорядоченными кремнеземами и полимерными сорбентами. Химическая модификация МСМ-41 органосиланами дает возможность комбинировать преимущества полимерных ионообменнников и материалов с жесткой ненабухающей матрицей. Прививка ионогенных модификаторов к матрице кремнезема позволяет увеличить селективность композитов МСМ-41, повысить сорбционную емкость и величину коэффициентов распределения флавоноидов в системе раствор-сорбент. Прививка к матрице наноструктурированного ММ органосиланов позволяет дифференцировать сорбционные свойства флавоноидов, что способствует росту эффективности сорбционного разделения близких по природе ФАВ в динамических условиях.

2. Гексагональная структура мезопор МСМ-41 обуславливает преимущества в кинетике сорбции полифенольных веществ по сравнению с неупорядоченными кремнеземами (силикагелями) и полимерными сорбентами. Упорядоченность кремнезема МСМ-41 способствует более быстрому установлению равновесия сорбции флавоноидов. Модификация матрицы кремнезема неионогенными органосиланами обеспечивает рост сорбционной емкости при подавлении конкурентной адсорбции растворителя и увеличение кинетических коэффициентов сорбции полифенолов.

3. Модель смешанно-диффузионной динамики при выпуклых изотермах адаптирована для описания сорбции ФАВ на полимерных ионообменниках и упорядоченных аналогах МСМ-41. Решение обратной задачи динамики сорбции с использованием предложенной в работе системы асимптотических уравнений позволило в динамических условиях определять равновесные и кинетические параметры сорбции полифенолов сорбентами с различной степенью упорядоченности.

4. Сформулированы направления теоретического обоснования улучшения сорбционных свойств наноструктурированных аналогов МСМ-41 при сорбционном концентрировании полифенолов и хроматографическом разделении близких по физико-химическим свойствам веществ. Моделирование сорбции с учетом смешанно-диффузионного режима кинетики дает возможность оптимизировать динамическое сорбционное концентрирование ФАВ на новых нанокомпозитах. Для упорядоченных кремнеземов при сорбции полифенольных веществ обоснован эффект существенного увеличения эффективности сорбционного концентрирования *CE* (от 3 до 10 раз) и хроматографической эффективности слоя сорбента (более чем 100-кратный рост числа теоретических тарелок) по сравнению с неструктурированными силикагелями и полимерными ионообменниками.

Теоретическая и практическая значимость.

Теоретическая значимость работы состоит в формировании теоретических представлений о сорбционных свойствах наноструктурированных аналогов МСМ-41 и композитов с привитыми группами функционализированных органосиланов. Изучена взаимосвязь условий синтеза, химического состава и структуры с сорбционной способностью упорядоченных мезопористых материалов.

Прививка ионогенных и неионогенных модификаторов позволила улучшить сорбционные свойства наноструктурированных кремнеземов по сравнению с

неструктурированными кремнеземами, эффективно использовать композиты МСМ-41 в процессах сорбционного разделения и концентрирования ФАВ. С использованием комплекса физико-химических методов (низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, термогравиметрии, ИК-спектроскопии с приставкой *in situ* нагревания, экспериментальных методик оценки гидрофобности по конкурентной адсорбции воды и толуола и др.) раскрыт механизм модификации кремнеземов, учитывающий прививку органосиланов к поверхностным силанольным группам и снижение гидратации (сольватации) сорбционных центров; изучено влияние природы ионогенных и неионогенных органосиланов и условий модификации на сорбционные свойства композитов на основе МСМ-41. Установлена связь равновесных параметров сорбции флавоноидов с удельной площадью поверхности кремнезема, природой и удельной плотностью сорбционных центров на поверхности мезопор МСМ-41, составом раствора и конкурентной адсорбцией растворителя.

Исследованы кинетика и динамика сорбции ФАВ на наноструктурированном сорбенте МСМ-41 и его аналогах. Перераспределение сорбционных центров между объемом и поверхностью при существенном увеличении площади поверхности мезопористых аналогов МСМ-41, узкое распределение пор по размеру, а также рост доступности сорбционных центров наноструктурированных материалов по сравнению с традиционными силикагелями приводит к улучшению кинетических свойств и возрастанию эффективности сорбентов в динамических условиях. Определены лимитирующие стадии кинетики сорбции, доказана необходимость использования смешанно-диффузионной модели сорбции. Изучена связь кинетических коэффициентов сорбции полифенолов с упорядоченностью мезопор МСМ-41, его гексагональной структурой, условиями модификации и природой органосиланов. Установлено увеличение кинетических коэффициентов сорбции полифенолов при модификации мезопористых материалов неполярными органосиланами.

Доказана применимость теории динамики сорбции при выпуклых изотермах и смешанно-диффузионной кинетике для описания выделения, концентрирования и разделения полифенолов полимерными и неорганическими сорбентами. Решена обратная задача динамики сорбции в рамках смешанно-диффузионной модели и использована для определения физико-химических параметров сорбции. Обоснованы преимущества сорбционных свойств наноструктурированных материалов по сравнению с неупорядоченными кремнеземами и полимерными ионообменниками.

Установлена высокая эффективность аналогов МСМ-41 в процессах сорбционного концентрирования и хроматографического разделения близких по природе ФАВ в динамических условиях по сравнению с неструктурированными полимерами и силикагелями. Обосновано возрастание эффективности аналогов МСМ-41 в динамике сорбции полифенольных веществ при химической модификации органосиланами. Доказано увеличение динамической емкости и коэффициентов распределения при сорбции полифенолов аналогами МСМ-41 по сравнению с традиционными кремнеземами.

Развитые теоретические представления о сорбционных свойствах аналогов МСМ-41 являются основанием для целенаправленного практического использования наноструктурированных материалов в сорбционных процессах.

Разработка новых и усовершенствование существующих способов синтеза наноструктурированных аналогов МСМ-41, модификация нанокомпозитов позволили:

– определить перспективы практического использования высокоупорядоченных материалы типа МСМ-41 в качестве сорбентов для сорбционного выделения, концентрирования, хроматографического разделения и определения близких по физико-химическим свойствам полифенолов;

– разработать способы концентрирования и разделения флавоноидов, неполярных витаминов групп A, D, E на мезопористых аналогах МСМ-41 и их композитах;

– выбирать рациональные условия выделения ФАВ из отходов промышленных, сельскохозяйственных производств;

– сократить число стадий при динамическом сорбционном выделении и концентрировании веществ на упорядоченных материалах.

Увеличение степени концентрирования ФАВ на наноструктурированных кремнеземах способствует уменьшению затрат токсичных растворителей для выделения и концентрирования полифенолов.

Разработанные способы получения органо-неорганических материалов с привитыми функциональными группами, с молекулярными отпечатками кверцетина и (+)-катехина, а также методы разделения флавоноидов и получения антоцианового красителя, предложенные в настоящей работе, являются новыми, подтверждены патентами Российской Федерации (№№ RUS 2438780, 2491989, 2646805 и 2302436 соответственно).

На защиту выносятся положения.

1. Физико-химические особенности наноструктурированных кремнеземов (большая удельная площадь поверхности, узкое распределение пор по размерам, распределение силанольных групп по поверхности кремнезема) обусловливают улучшение сорбционных свойств по сравнению с неупорядоченными силикагелями. Химическая модификация МСМ-41 ионогенными и неионогенными органосиланами приводит к изменению механизма сорбции полифенолов. Прививка аминогрупп к матрице наноструктурированного материала многократно (в 20-100 раз) увеличивает сорбционную емкость. Прививка неполярных органосиланов повышает селективность композитов МСМ-41 к молекулам флавоноидов.

2. Наноструктурированность мезопористого материала МСМ-41 с узким распределением пор по размеру, реализуемая при их темплатном синтезе, приводит к увеличению скорости процессов массообмена на 1-2 порядка при сорбции полифенолов по сравнению с традиционными полимерными и неорганическими кремнеземами.

3 Модель смешанно-диффузионной динамики сорбции Х. Иошиды для прямоугольных изотерм, модифицированная с получением асимптотических решений для выпуклых изотерм, позволяет адекватно описывать сорбционное концентрирование полифенолов на полимерных и наноструктурированных материалах.

4. Оптимизация динамического сорбционного концентрирования показывает, что большая эффективность полученных производных МСМ-41 по сравнению с

традиционными кремнеземами состоит в более полном использовании сорбционной емкости при минимальных потерях сорбата.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и доложены на 22, 23 Deutsche Zeolith Tagung (Munich, 2010; Erlangen-Nürnberg, 2011, Germany), XVI International Zeolite Conference, VII International Mesostructured Materials Symposium Engineering of new micro- and meso-structured materials (Italy, Sorrento, 2010), V International Conference of Federal European Zeolite Associations 2011 (Spain, Valencia, 2011), III-V Всероссийских симпозиумах «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2011, 2014, 2017), Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (г. Краснодар, 2013), XVII International Zeolite Conference (Russia, Moscow, 2013), Втором съезде аналитиков России (Москва, 2013), Всероссийских симпозиумах «Кинетика и динамика обменных процессов» (Дивноморское, 2013; Воронеж, 2014; Сочи, 2016, 2017; Москва, 2019), XIII-XV конференциях «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» (Воронеж, 2014, 2017).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 34 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК Минобрнауки РФ, при этом 3 статьи в ведущих международных журналах, а 21 статья входит в базу данных Web of Science и Scopus. Результаты исследований подтверждены 4 патентами РФ.

Достоверность результатов настоящей работы определяется применением комплекса обоснованных и широко использованных физико-химических методов (низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, термогравиметрии, газовой, жидкостной хроматографии, рентгеновской спектроскопии, ИК-спектроскопии, растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и др.) на сертифицированном оборудовании. Представлены статистически достоверные результаты исследования при варьировании условий синтеза и модификации кремнеземов, при рассмотрении кинетики и динамики сорбции. Полученные автором данные по синтезу и модификации наноструктурированных материалов, кинетике и динамике сорбции веществ сравнивались с данными, опубликованными в профильных российских и международных научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Вклад автора работы состоит в постановке цели и задач, разработке подходов исследования, выполнении экспериментальных работ, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. В работе представлены результаты, полученные лично и в соавторстве.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа включает введение, семь глав, выводы, список литературы (589 наименований) и приложения, изложена на 388 страницах, содержит 103 рисунка и 40 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В **первой главе** обобщены данные литературы по физико-химическим основам сорбции физиологически активных веществ (полифенолов и неполярных жирорастворимых веществ) полимерными и неорганическими материалами.

Отмечено влияние структуры ионообменников и кремнеземов и природы функциональных групп на равновесные и кинетические параметры сорбции ФАВ в динамических условиях. Рассмотрены диффузионные и адсорбционные кинетические модели сорбции ионов и молекул полимерными и неорганическими материалами. Представлен анализ моделей динамики сорбции с учетом внешне-, внутри- и смешанно-диффузионной кинетики при линейной и нелинейных изотермах, их применимости для описания процессов сорбции органических веществ материалами различной степени упорядоченности.

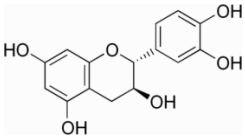
На основе литературных данных отмечено, что для описания сорбции ФАВ полимерными материалами наиболее применимы диффузионные кинетические модели. Для неупорядоченных неорганических кремнеземов описание кинетики и динамики сорбции часто проводится в рамках адсорбционных моделей. В последние годы отмечается необходимость учета кинетики адсорбции при рассмотрении сорбции минеральных ионов на мезопористых сорбентах типа МСМ-41. Определение кинетических параметров с использованием адсорбционных моделей может быть связано с более быстрым по сравнению с полимерными сорбентами массопереносом ионов и молекул. Новизна наноструктурированных ММ, комбинирующих свойства полимерных сорбентов и неорганических материалов, отсутствие экспериментальных исследований равновесия и кинетики сорбции ионов и молекул нанокомпозитами позволяют обосновать актуальность изучения сорбции органических веществ упорядоченными мезопористыми материалами, рассмотрения роли наноструктурированности в улучшении сорбционных свойств кремнеземов.

В первой главе показана актуальность получения композитов, принимая во внимание преимущества полимерных сорбентов и материалов с жесткой ненабухающей неорганической матрицей. С одной стороны, отмечена возможность снижения вклада диффузионного лимитирования кинетики благодаря быстрому массопереносу молекул при существенно более высокой, по сравнению с традиционными материалами, доступности сорбционных центров. С другой стороны, обоснована актуальность получение материалов, позволяющих регулировать селективность к сорбатам. Отмечена перспективность сочетания инертности сорбентов к молекулам аналитов с возможностью регулировать гидрофобно-гидрофильный баланс композитов. Уникальность свойств композитов на основе МСМ-41 может быть обусловлена узким распределением пор по размеру, большой удельной площадью поверхности, значительным объемом пор.

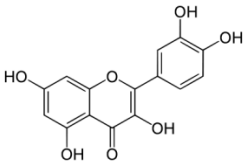
Учет равновесных и кинетических параметров сорбции веществ позволяет характеризовать особенности изменения эффективности сорбентов в динамических условиях и расширить использование сорбционных и хроматографических методов в анализе многокомпонентных систем. Структура кремнеземов типа МСМ-41 дает возможность регулировать селективность и сорбционную емкость материалов по отношению к аналитам с близкими физико-химическими свойствами. Публикации по теме исследования малочисленны вследствие новизны материала.

Во **второй главе «Объекты исследования»** представлен перечень использованных в работе реактивов и характеристика оборудования. В качестве сорбатов выбраны кверцетин, (+)-катехин, рутин и нарингин (рис.1), относящиеся к агликонам и гликозидам флавоноидов. Указанные вещества, извлекаемые из растительного сырья в виде многокомпонентных смесей, обладают близкими

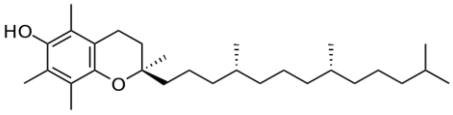
физико-химическими свойствами, что вызывает необходимость их разделения при совместном определении. При неселективном извлечении веществ из растительного сырья наряду с полифенольными веществами экстрагируются неполярные витамины групп A, D, E, фитостеролы, фосфолипиды, сапонины и др. Изучение механизма сорбции с определением кинетических и равновесных параметров необходимо для разделения близких по физико-химическим свойствам веществ (рис. 1).



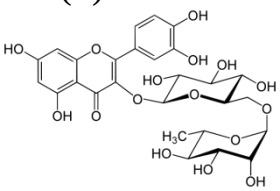
(+)-Катехин



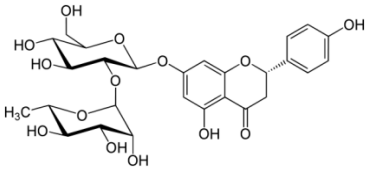
кверцетин



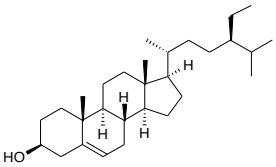
α-токоферол



рутин



нарингин



β-ситостерол

Рис.1. Структурные формулы сорбатов

Представлена общая характеристика сорбатов (полифенольных веществ, фосфолипидов и неполярных фитостеролов), способов их сорбционно-хроматографического выделения, концентрирования и разделения в различных объектах (растительное сырье, лекарственные формы, физиологические жидкости и др.) с использованием ионообменных смол и силикагелей. Традиционно в сорбционных процессах на стадиях извлечения, концентрирования полифенольных веществ активно используются различные твердофазные материалы. При сорбционном выделении, разделении физиологически активных веществ (аминокислот, белков, антиоксидантов) часто рассматриваются полимерные материалы и силикагели, а также их синтетические аналоги (модифицированные кремнеземы с привитыми октадецильными группами C18). Однако для указанных материалов существенным лимитированием использования в сорбционных процессах являются кинетические ограничения (медленная диффузия полифенолов, уширение фронта сорбции), что приводит к низкой их эффективности в процессах динамического сорбционного выделения, концентрирования и хроматографического разделения близких по физико-химическим свойствам сорбатов, указанных в главе 2. Для увеличения эффективности наноструктурированных кремнеземов при сорбции полифенолов в динамических условиях в главе 2 сформулирована необходимость более детального рассмотрения способов синтеза, модификации и изучения структуры новых упорядоченных материалов (глава 4), кинетики, равновесия (глава 5) и динамики сорбции ФАВ (глава 6) и применения аналогов MCM-41 в динамических сорбционных процессах (глава 7).

В **<u>третьей главе «Способы синтеза, модификации и методы исследования структуры и свойств сорбентов»</u>** рассмотрены способы получения кремнеземов, аналогов MCM-41. Для синтеза органо-неорганических сорбентов и их модификации использовали следующие реактивы: Ludox-HS-40 – 40%-ый водный раствор силиката («Sigma-Aldrich», США), бромид цетилтриметиламмония (99%, «Panreac», Испания – CTABr). Синтезированный мезопористый материал сравнивался с промышленным

образцом MCM-41 с упорядоченными мезопорами (Süd Chemie AG, Германия) при предварительной активации кремнезема в потоке азота при температуре 130 °С.

Для увеличения сродства сорбента к полифенольным веществам предложены способы синтеза аналога MCM-41 с молекулярными отпечатками кверцетина и (+)-катехина. Синтез упорядоченных материалов проводили по методике R.Ryoo [2] при использовании реакционной смеси с молярным соотношением 1.0 SiO_2:1.0 Na_2O:1.0 CTABr:100 H_2O:10^{-5} (10^{-4}) кверцетин – MQ_1 (MQ_2) или 1.0 SiO_2:1.0 Na_2O:1.0 CTABr:100 H_2O:10^{-5}(10^{-4})(+)-катехин – $МК_1$ ($МК_2$).

Для изменения гидрофобно-гидрофильного баланса сорбента MCM-41 модифицировали органосиланами: триметилхлорсиланом (ТМХС) («Aldrich»), диметоксидиметилсиланом (ДМОДМС) («Sigma-Aldrich»), триметоксиоктилсиланом (ОТМОС) («Sigma-Aldrich») и дихлорометилфенилсиланом (ДХМФС) («Sigma-Aldrich»). Увеличение сродства сорбента к полярным молекулам при прививке ионогенных групп к матрице осуществляли модификацией MCM-41 хлоридом N-триметоксисилил-пропил-N,N,N-триметиламмония (ТМТМАС) («Merck»).

В работе представлены методики изучения структурных характеристик мезопористого сорбента MCM-41 и композитов на его основе с использованием сорбционно-хроматографических, спектральных, термических методов анализа. Изучение объемных и поверхностных свойств проводили по данным адсорбции/десорбции азота при 77 К и относительном давлении в диапазоне p/p_0 10^{-5} –0.99 на анализаторе Tristar II 3020 (Micromeritics, США). Расчет удельной поверхности мезопористых материалов осуществлен с использованием уравнений Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ); распределение пор по размерам оценивалось методом Барретта-Джойнера-Халенда (Barrett-Joyner-Halenda – BJH).

Предложены способы контроля структуры, физико-химических свойств сорбентов спектральными методами анализа. Для подтверждения формирования и сохранения упорядоченной гексагональной структуры мезопор регистрировались спектры рентгеновской дифракции на дифрактометре ARL XTRA (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария), (CuKα излучение, λ = 1.541 Å). Использование термических методов анализа в совокупности с ИК-спектроскопией позволило в настоящей работе изучать термостабильность и степень прививки модифицированных образцов. В работе представлена методика термогравиметрического анализа сорбентов на термоанализаторе TGA/SDTA 851e (Mettler-Toledo GmbH, Германия) в диапазоне температур 25-1000 °С.

Результаты анализа ИК-спектров в совокупности с данными растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), термогравиметрии (ТГА), а также изучение сорбционных свойств нанокомпозитов по данным конкурентной адсорбции воды и толуола и других методов, позволили характеризовать структуру MCM-41 и его композитов, гидрофобно-гидрофильный баланс материала при сорбции ФАВ.

Методом ИК-спектроскопии изучены взаимодействия в системе *«сорбтив-растворитель-сорбент»*. ИК-спектры получали на спектрометре Bruker Equinox 55 с Фурье-преобразованием в режиме диффузного отражения (DRIFT) после

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

термостатирования образцов при t = 25-450°С. Нагревание сорбентов *in situ* позволило детально изучить процессы сольватации сорбата и сорбента, и их влияние на механизм сорбции.

Сорбционные свойства, гидрофобность МСМ-41 и его композитов в настоящей работе изучены по экспериментальным выходным кривым воды и толуола при их конкурентной адсорбции в режиме фронтальной хроматографии. Определены индексы гидрофобности мезопористых материалов при непрерывном пропускании азеотропной газовой смеси толуола и воды через колонку с сорбентом и *on-line* определении адсорбатов на газовом хроматографе Hewlett-Packard 5890 (HP-5890).

В главе 3 рассмотрены способы определения кинетических и равновесных параметров сорбции физиологически активных веществ сорбентами различной природы (полимерные ионообменники, силикагели, наноструктурированные материалы). Описаны способы газохроматографического определения флавоноидов, α-токоферола и β-ситостерола с предварительной дериватизацией с образованием летучих кремнийорганических производных. Количественное определение продуктов дериватизации проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографах Кристалл 2000М (Россия), HP-5890 (США). Определение флавоноидов, витаминов A, D, E проводили методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) на хроматографах «Аквилон» (Россия) с УФ-фотометрическим детектированием, «Accela» (Thermo Fisher Scientific, США) с поливолновым детектированием на фотодиодной матрице. Оценку правильности определения аналитов в растворах смеси хроматографическими методами проводили сопоставлением с результатами их спектрофотометрического определения с предварительным разделением методом препаративной ТСХ, и, независимо, на колонках, заполненных рассматриваемыми сорбентами.

Сорбцию ФАВ полимерными и наноструктурированными материалами в динамических условиях изучали на хроматографической установке, включающей насос для ВЭЖХ, емкости для растворов аналитов и элюентов, регуляторы направления потоков растворов, колонки (высота слоя 0.5-3.0 см) с исследуемым сорбентом. В качестве сорбентов использовали полимерные иониты АВ-17, силикагели: нормальные – silica («Имид», Россия) и обращенно-фазовые – C_{18} (Phenomenex, США), материалы типа МСМ-41 (Süd Chemie, Германия), а также синтезированные нами аналоги МСМ-41 и композиты на их основе.

<u>В четвертой главе «Упорядоченные мезопористые силикаты как сорбенты в хроматографии и ТФЭ»</u> указано, что первые работы [3] по изучению ММ с гексагональной структурой «наносот», к которым относится МСМ-41, показали их потенциальные преимущества по сравнению с традиционно используемыми силикагелями. Интерес к упорядоченным сорбентам связан с рядом их уникальных свойств: узким распределением пор по их размеру, значительными удельной площадью поверхности сорбента ($S_{уд}$ =1000-1700 м^2/г) и объемом пор ($V_р$ ~1.0 см^3/г). Наноструктурированность материалов, а также связь сорбционной способности со строением, структурой мезопористого материала МСМ-41 по сравнению с

[3] Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism / C.T. Kresge [et al.] // Nature. –1992. – Vol. 359. – P. 710-712.

традиционными сорбентами в настоящей работе подтверждена совокупностью современных адсорбционных и спектроскопических методов, в том числе с использованием техники низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, методами твердофазного рентгеноструктурного анализа, ПЭМ и др.

В настоящей работе рассмотрены физико-химические свойства новых сорбентов, изменение сорбционных свойств активных центров мезопористых материалов, а также возможность варьирования механизмов удерживания ФАВ при модификации кремнеземов функционализированными органосиланами. Методами ИК-спектроскопии и ТГА в работе было показано, что по химической природе MCM-41 и SBA-15 идентичны силикагелю. Удельная плотность силанольных групп для MCM-41 составляет 2.5-3.0 группы/нм^2, что в 2-2.5 раза меньше, чем на поверхности силикагеля (5.0-8.0 OH групп/нм^2). Снижение удельной плотности SiOH групп приводит к меньшему сродству MCM-41 к полярным молекулам растворителя по сравнению с силикагелями и позволяет использовать упорядоченный кремнезем для сорбции веществ из полярных сред, что особенно важно для извлечения, концентрирования и разделения полифенольных ФАВ. Отмеченные закономерности коррелируют с экспериментальными данными, приведенными в работах Вейткампа с соавт. на основе конкурентной адсорбции воды и неполярного н-октанола или толуола [4]. Авторами отмечено, что такие материалы характеризуются большим сродством к неполярным молекулам, чем к воде.

На основе данных ИК-спектроскопии, ТГА, низкотемпературной адсорбции азота, конкурентной адсорбции воды и толуола нами отмечено, что при использовании MCM-41 и его наноструктурированных аналогов необходимо:

- уменьшение количества силанольных групп (их удельной плотности на поверхности материала), адсорбирующих молекулы растворителя. Конкурентная сорбция молекул элюента снижает емкость по сорбату и приводит к изменению равновесных и кинетических параметров при сорбционном концентрировании и разделении ФАВ;

- учитывать способность органических веществ (в том числе флавоноидов, фосфолипидов, фитостеролов) участвовать в диполь-дипольных и неспецифических взаимодействиях. Образование водородных связей ФАВ с группами мезопористого материала MCM-41 может привести к необратимой адсорбции веществ и снизить возможность многократного использования сорбента.

Силанольные группы способны катализировать окислительные реакции с участием сорбатов, снижать антиоксидантную активность сорбатов, что ограничивает использование силикагеля и его упорядоченных аналогов при сорбционном концентрировании и хроматографическом разделении веществ с близкими физико-химическими свойствами. Стоит отметить особую роль конкурентной адсорбции растворителя в гидрофильной хроматографии. Уменьшение удерживания полярных растворителей, конкурирующих с сорбатами, возможно при блокировке OH-групп сорбента путем модификации кремнезема.

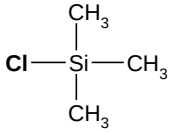
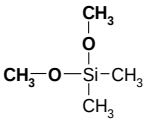
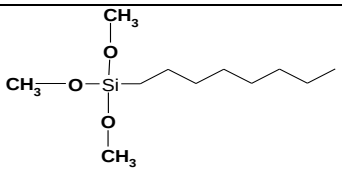
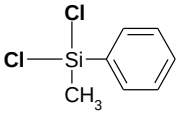
В настоящей работе отмечено, что доступность силанольных групп мезопористых сорбентов и возможность модификации (прививки органосиланов)

---

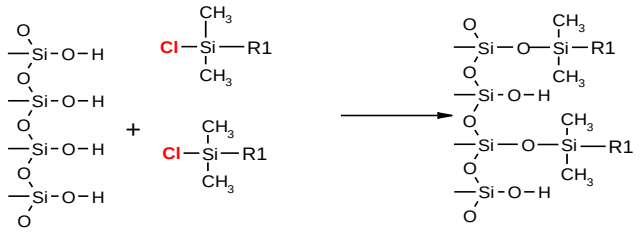
[4]Probing the Hydrophobic properties of the MCM-41-type materials by the hydrophobicity index / R. Glaeser [et al.] // Progress in Zeolite and Microporous Materials. Studies in Surface Science and Catalyst. – 1997. – Vol. 105. – P. 695-702.

позволяет варьировать природу и сорбционные свойства материалов. Химия органосиланов предлагает множество путей модификации при введении органических функций для изменения свойств поверхности (полярности, гидрофобно-гидрофильного баланса). Снижение удельной плотности поверхностных силанольных групп, варьирование гидрофобно-гидрофильного баланса материала в настоящей работе достигнуто двумя путями. Первый состоит в прививке к МСМ-41 органосиланов для уменьшения адсорбции молекул воды и полярных растворителей, препятствующих удерживанию веществ мезопористыми композитами. Второй – в получении материала со структурой, аналогичной МСМ-41, с молекулярными отпечатками сорбатов.

Таблица 1. Органосиланы, используемые при силилировании МСМ-41

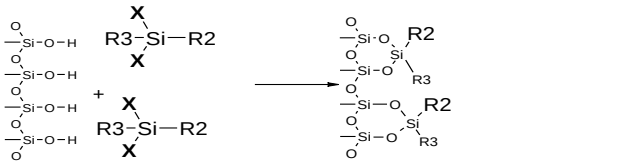
Органосилан	Триметил-хлорсилан (ТМХС)	Диметокси-диметилсилан (ДМОДМС)	Триметоксиоктилсилан (ОТМОС)	Дихлорометил-фенилсилан (ДХМФС)
Формула				
Обозначение	MMet	MC2	MC8	MDC

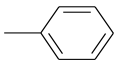
Модификацию мезопористого материала осуществляли органосиланами (табл.1) по схеме (1) и (2). При силилировании триметилхлорсиланом, диметоксидиметилсиланом, дихлорометилфенилсиланом и др. удается достигать более полной блокировки силанольной активности неорганической основы, чем при силилировании силикагелей, что подтверждается методом ИК-спектроскопии. Нами показано влияние модификации на сорбционные свойства кремнеземов по отношению к молекулам ФАВ.



MMet R1 = —CH_3

Схема 1.



MDC X = Cl R2 =  R3 = —CH_3

MC2 X = -OCH_3 R2 = R3 = —CH_3

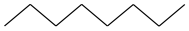
MC8 X = R3 = -OCH_3 R2 = 

Схема 2.

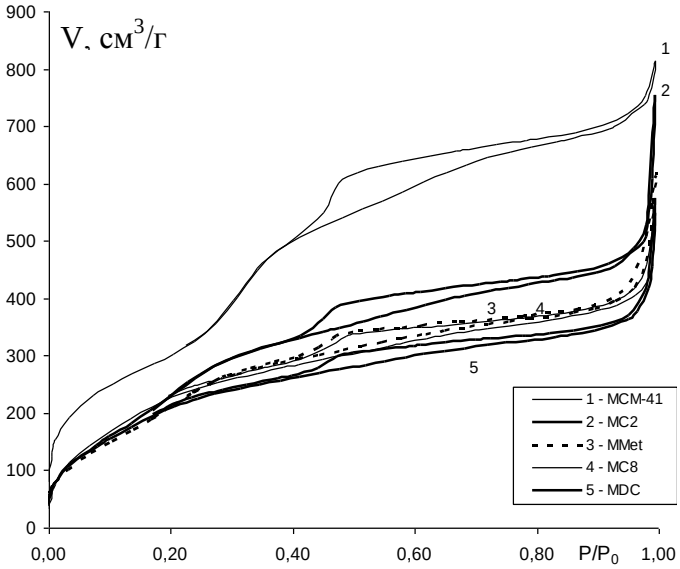


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной (77 К) адсорбции/десорбции азота для 1 – МСМ-41, 2 – МС2, 3 – ММет, 4 - МС8, 5 - MDC

Для эффективного использования материалов в сорбционно-хроматографических процессах важно сохранение упорядоченной структуры сорбента при модификации МСМ-41, что в работе подтверждено совокупностью данных рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии.

Таблица 2. Характеристика композитов на основе МСМ-41 по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота

Параметр	МСМ-41	MMet	MC2	MC8	MDC
$S_{уд}$, м²/г	1240	1075	895	950	890
$V_р$, см³/г	1.26	0.96	0.7	0.85	0.89
$d_р$, нм	4.5	3.0	3.5	3.6	4.0

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (рис. 1) на основе оценки поверхностных и объемных характеристик (удельная площадь поверхности $S_{уд}$, объем $V_р$ и диаметр пор $d_р$, табл. 2) показано, что при модификации упорядоченного кремнезема сохраняется его гексагональная структура мезопор. Удельная площадь поверхности композита МСМ-41 при прививке органосиланов незначительно уменьшается, $S_{уд}$ близка к 1000 м^2/г.

Изменение структуры, распределение силанольных и привитых групп органосилана на поверхности материала сказывается, как на полярности материала, так и его сорбционных свойствах, в частности на способности к удерживанию веществ. Методика оценки конкурентной адсорбции полярного (воды) и неполярного (толуола) адсорбата позволила характеризовать гидрофобно-гидрофильный баланс нанокомпозитов (табл. 3). Указанный подход предложен Вейткампом с соавт. [4]. Определение индексов гидрофобности материала (*HI*) проводили, используя метод газовой хроматографии, по формуле (1), на основе оценки количества адсорбированных слоем сорбента толуола Q_{tol} и воды Q_w (ммоль/г) из газовой фазы при температуре 328±2.5 К.

$$HI = Q_{tol} / Q_w \,, \qquad (1)$$

Адсорбция воды из смеси с толуолом позволила оценить особенности механизма удерживания веществ, их массопереноса в фазе сорбента, а также установить доступность пор для сорбата. Данные конкурентной адсорбции воды и толуола показали, что модификация МСМ-41 более равномерна и управляема по сравнению с силикагелями при прививке метильных и фенильных групп.

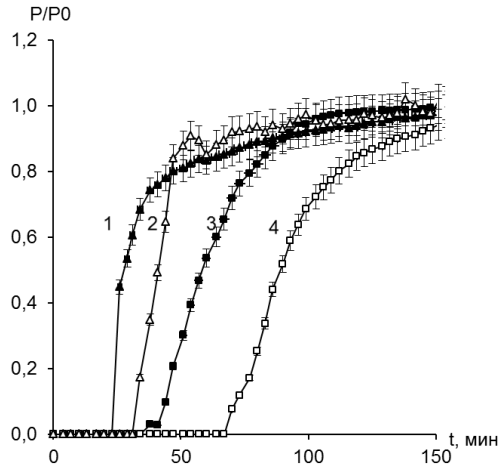


Рис. 2. Выходные кривые конкурентной адсорбции воды (1), (3) и толуола (2), (4) мезопористыми материалами: MMet (1), (2) и МСМ-41 (3), (4). Условия эксперимента представлены в тексте.

Гидрофобность образца увеличивается в большей степени при прививке групп хлородиметилфенилсилана и дихлорометилфенилсилана, что подтверждается снижением гидратации сорбента по данным ИК-спектроскопии. Сорбционная емкость для воды и неполярных органических соединений пропорциональна объему пор материала. Твердые фазы, имеющие б*о*льший объем пор, позволяют достигать значительной сорбционной емкости. Высокая удельная плотность привитых групп органосилана снижает проницаемость мезопористого материала, уменьшает

сорбционную способность объемных молекул (рис. 2, табл. 3). На выходных кривых первым наблюдается проскок воды. Для силикагелей же характерен обратный порядок выхода веществ и большее сродство к полярным молекулам. Можно говорить о б*о*льшей гидрофобности МСМ-41 по сравнению с нормально-фазовыми силикагелями.

Таблица 3. Конкурентная адсорбция воды и толуола мезопористым материалом типа МСМ-41 и ММet и индексы гидрофобности HI

Образец	Q_w, ммоль/г	Q_{tol}, ммоль/г	HI
МСМ-41	3.56	6.65	1.87
ММet	2.37	3.33	1.41

Гидратация кремнеземов негативно влияет на их сорбционную способность, что приводит к необходимости удаления молекул воды, занимающих те же адсорбционные центры, что и сорбаты. Регулирование степени прививки органосиланов позволило нам варьировать объем пор, доступных для удерживания органических веществ полифенольной природы.

Методом термогравиметрии показано, что прививка к МСМ-41 органосиланов способствует росту устойчивости неорганической матрицы к термическим воздействиям и агрессивным средам. Экранирование силикатной основы органосиланами позволяет увеличить ее гидротермальную стабильность и расширить круг анализируемых объектов, рассматривать возможность применения указанных материалов при сорбции как неполярных (фосфолипиды), так и более полярных (полифенолы) веществ.

Получение материалов с заданными свойствами является одним из перспективных направлений синтеза наноструктурированных материалов и композитов на их основе. Для увеличения селективности мезопористых материалов к молекулам аналитов изучена модификация мезопористого материала хлоридом N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония, что позволило функционализировать сорбент (MNM) по схеме 3 (патент РФ 2438780).

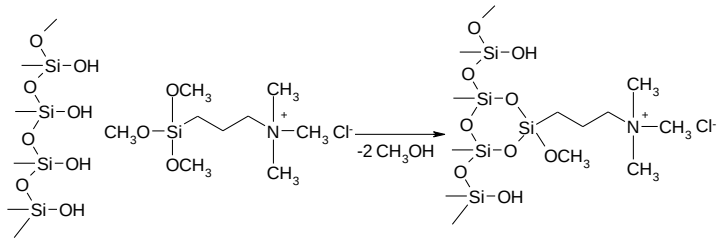


Схема 3. Модификация МСМ-41 хлоридом N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония в метанольной среде

Прививка органосилана с ионогенными четвертичными аминогруппами приводит к возрастанию роли электростатических и ион-дипольных взаимодействий, способствует росту селективности сорбентов по отношению к полифенолам и расширяет возможности использования сорбентов на основе МСМ-41 в полярных средах. Нами изучено аминирование МСМ-41 при варьировании природы растворителя (толуол, метанол, вода). Изменение условий модификации позволило в широких пределах варьировать удельную площадь поверхности, объем и диаметр пор, а также влиять на равновесные и кинетические параметры сорбции веществ. Изменение удельной площади поверхности пор в широком интервале значений (250-1000 м^2/г) сказывается на доступности сорбционных центров для молекул сорбатов и сорбционной емкости композитов. Расчет удельной плотности силанольных групп по данным ИК-спектроскопии и термогравиметрии позволил в настоящей работе определить количество силанольных групп упорядоченного материала, которое для

Таблица 4. Модификация MCM-41 в метаноле и толуоле

Образец	$S_{уд}$, м^2/г	$V_р$, см^3/г	Q_{mod}, ммоль/г	ν_{mod}/ν_{OH}
MCM-41	1240	1.25	-	-
MNM	1040	0.91	0.34	0.57
MNT	450	0.44	1.16	0.190

MCM-41 составляет 5.5-6.6 ммоль/г, при удельной плотности Si-OH групп (2.5-3.0 OH-групп/нм^2).

Результаты ТГА для образцов, модифицированных органосиланом с четвертичными аминогруппами, позволили оценить количество модификатора на единицу массы твердого материала (Q_{mod}) и на 1 моль OH-групп ($\nu_{mod}/\nu OH$) (табл. 4). Данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и ИК-спектроскопии было показано, что при высокой степени прививки аминосиланов модификатор снижает объем пор настолько, что имеет место резкое возрастание сопротивления массопереноса молекул ФАВ, как это происходит в полимерных ионообменниках. Наиболее приемлемым композитом для дальнейшей сорбции полифенолов является материал после модификации в метанольной среде. В этом случае наряду с удовлетворительной (хотя меньшей, чем в толуоле) степенью прививки, сохраняется площадь поверхности кремнезема более 1000 м^2/г и объем пор выше 0.9 см^3/г (табл. 4). Кроме того, можно говорить о большей доступности для сорбата привитых функциональных групп, способных к специфическим взаимодействиям.

При сорбции флавоноидов на композите MNM наблюдается б*о*льшая сорбционная емкость сорбента к флавоноидам по сравнению с MCM-41 и MMet. Однако стоит отметить размывание фронта сорбции полифенола в динамических условиях. Очевидно, при сорбционно-хроматографическом концентрировании и разделении веществ необходимо учитывать равновесные и кинетические параметры сорбции, зависящие от структуры композита, доступности сорбционных центров.

Таблица 5. Поверхностные и объемные свойства MCM-41 и мезопористых материалов с молекулярными отпечатками флавоноидов

Образец	$S_{уд}$, м^2/г	$V_р$, см^3/г	$d_р$, нм	n_{H2O}, ммоль/г	n_{OH}, ммоль/г	HI
MCM-41	1025	0.70	2.74	17.	3.1	1.8
MK_1	1020	1.36	4.35	5.0	2.4	-*
MK_2	1056	0.96	3.02	8.4	3.2	-
MQ_1	1166	0.85	2.60	5.8	2.8	2.4
MQ_2	904	0.95	3.40	3.9	1.7	2.2

* - нет данных; n(H_2O) и n(OH) - удельное количество воды и силанольных групп (ммоль/г); Q(H_2O) и Q(C_7H_8) - удельное количество адсорбированных воды и толуола (ммоль/г).

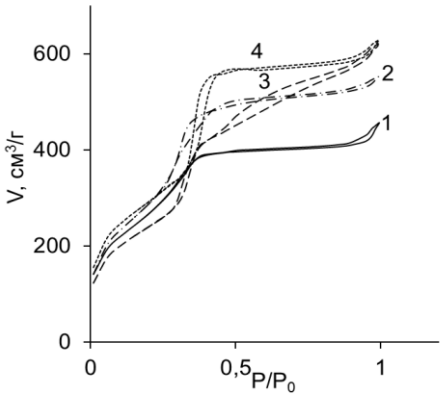


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота MCM-41 (1), MQ1 (2), MQ2 (3), MK2 (4)

Второй подход получения наноструктурированных материалов, представленный нами впервые, обеспечил получение сорбентов типа MCM-41 с молекулярными отпечатками сорбатов (патент РФ, №2491989). Формирование структуры, аналогичной MCM-41, подтверждено методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Поверхностные и объемные свойства изучены по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (рис. 3). Кремнеземы MQ и MK (синтез в присутствии кверцетина и (+)-катехина соответственно) имеют узкое

распределение пор по размерам ($d_р$=2.0-4.5 нм) с $S_{уд}$=900-1200 м^2/г. Отличительной особенностью этих материалов является уменьшение поверхностной плотности силанольных групп. Анализ данных о структуре и адсорбционных свойствах (табл. 5) синтетических аналогов МСМ-41 с отпечатками сорбатов показывает возможность в широких пределах варьировать удельную плотность силанольных групп (от 3.0 групп/нм^2 для МСМ-41 до 2.5-1.7 ОН групп/нм^2 для композитов). Снижение поверхностной плотности силанольных групп сопровождается изменением гидрофобно-гидрофильного баланса, что подтверждается падением сродства к молекулам воды на основе данных конкурентной адсорбции воды и толуола из газовой фазы по процедуре Вейткампа [4] (табл. 5).

Как результат, гидрофобность материала увеличивается по сравнению с исходным мезопористым материалом МСМ-41. Следует отметить, что добавка флавоноидов при синтезе наноструктурированных аналогов МСМ-41 позволяют увеличить селективность материала к полифенольным веществам, что особенно важно для их извлечения и сорбционного концентрирования.

В пятой главе «Кинетика и равновесие сорбции полифенольных веществ наноструктурированными мезопористыми материалами» на основе выявления связи кинетических и равновесных параметров сорбции ФАВ со структурой упорядоченного материала и его композитов представлены способы регулирования сорбционных свойств рассматриваемых наноструктурированных материалов, используемых для концентрирования и хроматографического разделения ФАВ. Если для неупорядоченных силикагелей удельная площадь поверхности мала (150 - 350 м^2/г), то для наноструктурированных материалов типа МСМ-41 $S_{уд}$ может достигать значений более 1000 м^2/г. Упорядоченное расположение пор в виде «наносот» и узкое распределение пор по размерам (2.0-4.5 нм) указывает на преимущества в кинетике сорбции молекул органических веществ благодаря меньшей дисперсии скоростей движения веществ в гексагональной системе мезопор.

Низкая эффективность и ограниченность использования традиционных материалов (силикагелей и полимерных сорбентов) при хроматографическом разделении близких по физико-химическим свойствам ФАВ, связана с длительным (нескольких часов, а иногда и суток) установлением сорбционного равновесия (рис.4). Медленный массоперенос сорбата в фазе традиционно используемых полимерных сорбентов приводит к значительному размыванию сорбционного фронта веществ и уменьшению динамической емкости материала "до проскока". Кроме того, в условиях сорбционного концентрирования неэффективно используется сорбционная емкость, и даже при относительно высоких значениях коэффициентов распределения коэффициент концентрирования принимает минимальные значения по сравнению с материалами, для которых сорбционные центры более доступны для молекул аналитов.

Б*о*льшая доступность поверхности мезопор упорядоченного мезопористого материала и более быстрый массоперенос ФАВ в сорбционной системе (рис.4) при размере частиц сорбента d=0.10-0.25 мм характеризуется коэффициентами диффузии кверцетина для МСМ-41 (10^{-7}-10^{-8} см^2/с) на 1-2 порядка более высокими по сравнению с полимерными ионообменниками и силикагелем (10^{-9}-10^{-10} см^2/с). Сорбционное равновесие в системе "*упорядоченный кремнезем – раствор ФАВ*" устанавливается в течение нескольких минут (рис. 4, кривая 3). В связи с этим для

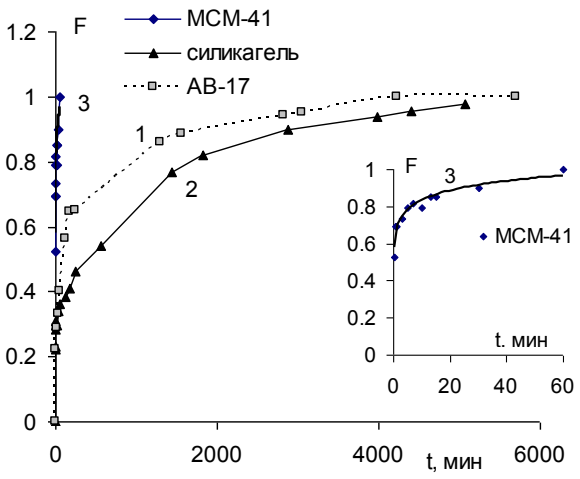


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции кверцетина анионитом АВ-17-8 (1), силикагелем (2), мезопористым материалом МСМ-41 (3); m=0.50 г, фракция гранул сорбента с d=0.10-0.25 мм

аналогов МСМ-41 и его композитов можно предполагать возможность адекватного использования квазиравновесных моделей для описания и моделирования динамики сорбции. Однако, в связи с новизной рассматриваемых наноструктурированных материалов, работы, в которых обсуждается кинетика и динамика сорбции, малочисленны. Это ограничивает моделирование сорбционных процессов и обоснование выбора сорбента для решения задач извлечения, концентрирования и разделения ФАВ.

Следует указать, что для МСМ-41, как и для силикагелей, традиционно используемых в твердофазной экстракции и хроматографии, важен учет конкурентной адсорбции растворителей, способных оказывать существенное влияние на кинетику сорбции ФАВ. Наименьшей конкуренцией обладают молекулы неполярных растворителей (например, гексан) при сорбции фосфолипидов и неполярных фитостеролов. Условия достижения равновесия сорбции флавоноидов мезопористыми материалами типа МСМ-41 ухудшаются при адсорбции молекул растворителя на тех же сорбционных центрах, что сопровождается снижением скорости сорбции. Следует отметить, что, если на силикагелях сорбция полифенолов из растворителей, таких как этанол, практически не происходит, то сорбционная способность МСМ-41, благодаря большей его гидрофобности позволяет извлекать кверцетин из этанольных растворов. Применение ацетонитрила и этилацетата, как менее полярных растворителей, дает возможность использовать мезопористые материалы в качестве сорбентов для флавоноидов с большей сорбционной емкостью по сравнению с неупорядоченными силикагелями.

Прививка триметилсилана с образованием ковалентной связи Si-O с участием поверхностных силанольных групп (схема 1) препятствует адсорбции растворителя. Это снижает конкуренцию молекул элюента за сорбционные центры, увеличивает скорость транспорта молекул сорбатов с одной стороны, а с другой – приводит к большей сорбционной емкости при росте селективности композита к молекулам полифенольных веществ.

Для учета вклада равновесных параметров, зависящих от природы материала, определены коэффициенты распределения флавоноидов при варьировании природы сорбента, состава подвижной фазы и кислотности среды (рис. 5). Наибольшее влияние на удерживание флавоноидов и порядок выхода сорбатов при хроматографическом разделении оказывает кислотность среды, из которой происходит сорбция. Определяющими в этом случае являются протонодонорные и протоноакцепторные взаимодействия молекул сорбата с силанольными группами сорбента. При этом степень диссоциации фенольных групп флавоноидов, различие в величинах показателей кислотности гидроксильных групп кверцетина (pK_{a1}=7.4) и

(+)-катехина (pK_{a1}=9.1) [5] обусловливает возможность дифференцирующего действия растворителя и сорбента при хроматографическом разделении веществ с близкими физико-химическими свойствами.

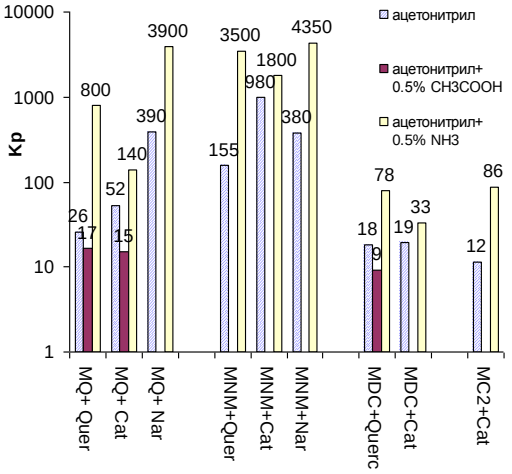


Рис. 5. Коэффициенты распределения K_p кверцетина (Quer), (+)-катехина (Cat) и нарингина (Nar) при сорбции мезопористым материалом MQ, синтезированным в присутствии кверцетина; аминированным MNM; силилированными MC2, MDC.
Сорбция из ацетонитрильных растворов (▨);в присутствии 0,5% CH_3COOH (■); 0.5% NH_3 (□). *m*=1.00 г, *d*=0.10-0.25 мм, T=295 K

Варьирование природы взаимодействий, возможность электростатических и специфических взаимодействий сорбата с функциональными группами сорбента позволяет регулировать сорбционные свойства мезопористого материала, в том числе его селективность к флавоноидам. Изменение кислотности растворов приводит к варьированию сродства мезопористых композитов к полифенольным веществам. Независимо от природы сорбента и флавоноида во всех случаях наблюдается снижение коэффициентов распределения (рис. 5) при увеличении кислотности среды (добавка уксусной кислоты) и резкое возрастание коэффициентов распределения в основной среде (например, в присутствии аммиака).

Описание динамики сорбции полифенолов невозможно без учета вида изотерм и определения равновесных параметров удерживания ФАВ. Для управления сорбцией веществ в динамических условиях необходимо учитывать механизм удерживания веществ, селективность к ним сорбентов. Вид изотермы сорбции в значительной степени зависит от природы и полярности ФАВ (рис. 6).

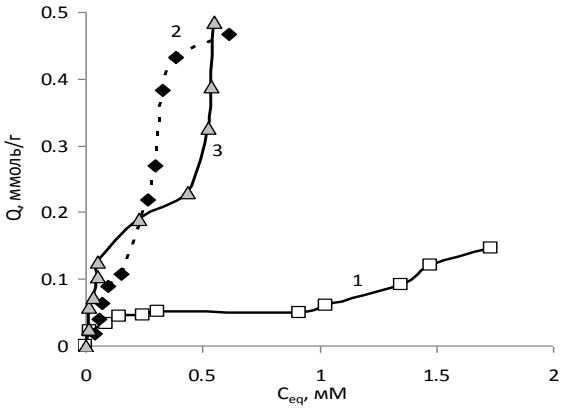


Рис. 6. Изотермы сорбции кверцетина из ацетонитрильных растворов на MCM-41 (1), MQ (2), MQ при 0.5% содержании NH_3 (3).
m=1.00 г, *d*=0.10-0.25 мм, *T*=295 K

Особый интерес вызывают аминированные сорбенты MNM, как материалы, со значительно более высокой селективностью к полифенольным веществам. Сродство к флавоноидам для таких композитов (рис. 5) резко увеличивается благодаря дополнительным ион-дипольным и диполь-дипольным взаимодействиям. Коэффициенты распределения флавоноидов в системе «*ацетонитрильный раствор ФАВ-сорбент*» достигают значений в несколько тысяч, а для растворов в этилацетате – десятков тысяч. Для рассматриваемых флавоноидов их сорбция силилированными материалами MC2 и MDC характеризуется снижением

[5] Золотарева Е.К. Сравнительное исследование протонирования полифенольных соединений с систематической вариацией структуры / Золотарева Е.К., Опанасенко В.К. // Свойства флавоноидов и их функции в метаболизме растительной клетки : сб. науч. тр.; под ред. А.К.Романова, Е.Н. Музафарова. – Пущино, 1986. – С. 22-38.

величины $K_р$ на 2-3 порядка по сравнению с МСМ-41 (рис. 5). При модификации кремнезема группами органосиланов наиболее существенного улучшения сорбционных свойств удается достигнуть в динамических условиях со значительным возрастанием эффективности хроматографических колонок (см. главу 6 и 7).

Таблица 6. Равновесные параметры сорбции α-токоферола, β-ситостерола из гексановых растворов и кверцетина из ацетонитрильных растворов композитами на основе МСМ-41

Сорбент	Модель Ленгмюра		Модель БЭТ [6]		
	Q_0, ммоль/г	K_S, г/ммоль	Q_0, ммоль/г	K_S, г/ммоль	K_L, г/ммоль
α-токоферол (раствор в гексане)					
МСМ-41	0.30	1260	0.23	1150	50±30
MMet	0.05	850	0.02	5800	125±70
MN	0.10	2000	-*	-	-
β-ситостерол (раствор в гексане)					
МСМ-41	1.04	1375	-	-	-
MMet	0.35	700	-	-	-
MN	0.07	9600	-	-	-
Кверцетин (раствор в ацетонитриле)					
МСМ-41	0.011	20000	0.005	10500	300±200
MMet	0.017	25000	0.008	8600	335±200
MQ**	0.092	11500	0.033	308000	1100±500

*- данные отсутствуют; ** - мезопористый материал MQ типа МСМ-41, синтезирован в присутствии кверцетина, сорбция из 0.5% аммиачного раствора в ацетонитриле.

Немонотонный характер изотерм сорбции (рис. 6) предполагает многостадийность процесса. Наличие участка с плато в области относительно малых концентраций сорбата в растворе на изотермах сорбции полифенолов свидетельствует о формировании монослоя сорбата в упорядоченных мезопорах, и сорбция ФАВ адекватно описывается уравнениями типа Ленгмюра. Величина констант равновесного заполнения монослоя указывают на высокую селективность сорбента к молекулам полифенолов (табл. 6). Однако с учетом формирования только монослоя сорбцию ФАВ в широком интервале концентраций описать не удается. Необходимо рассматривать взаимодействия сорбат-сорбат с возможностью полимолекулярной сорбции. В работе проведена оценка констант полимолекулярной сорбции по уравнениям БЭТ [5], адаптированным к описанию сорбции из жидких растворов. Для всех рассматриваемых ФАВ необходимо учитывать константу мономолекулярной адсорбции веществ K_S, которая по величине значительно больше константы K_L, характеризующей взаимодействие сорбат-сорбат (табл. 6).

Можно полагать, что удерживание рассматриваемых веществ мезопористыми сорбентами происходит преимущественно за счет их мономолекулярной адсорбции. Формирование полимолекулярных слоев наблюдается только после заполнения монослоя при относительно высоких концентрациях, что упрощает использование равновесных констант при описании сорбции ФАВ из растворов в области относительно малых концентраций.

В шестой главе «Динамика сорбции полифенольных веществ высокоосновными анионообменниками и наноструктурированными кремнеземами» рассмотрены теоретические основы сорбции полифенольных веществ полимерными сорбентами (ионообменниками) и кремнеземами в динамических условиях. Применение сорбентов в динамических процессах

[6] Ebadi A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? / A. Ebadi, J. S. Soltan Mohammadzadeh, A. Khudiev // Adsorption. – 2009. – №15. – P. 65–73.

сорбционного концентрирования и разделения ФАВ предполагает необходимость учета массопереноса вещества в контактирующих фазах. Для получения аналитических решений задач динамики сорбции важно знать характер изменения концентрации веществ в фазе сорбента $\bar{q}$ и в растворе $\varphi(c)$, учитывать вид изотермы. Для ионообменных и адсорбционных систем такие решения часто получают при линейных и прямоугольных изотермах. Для полифенольных веществ при их сорбции ионообменником АВ-17-8 из 70-%-ных этанольных растворов изотермы в широком интервале концентраций линейны (коэффициенты распределения постоянны) независимо от ионной формы (рис. 7, кривые 1, 3).

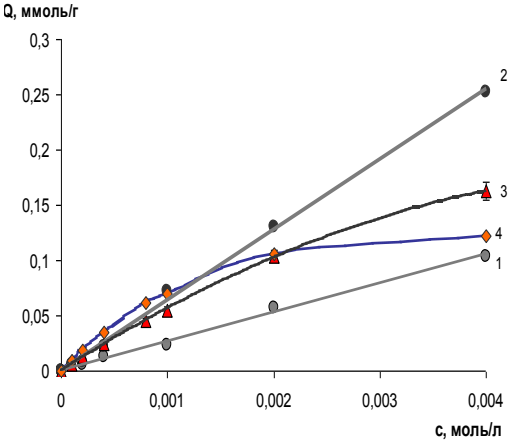


Рис. 7 Изотермы сорбции кверцетина из водно-этанольных растворов анионообменником АВ-17-8 в Cl-форме (1 – 70% этанол, 3 – 96% этанол), в ОН-форме (2 – 70% этанол, 4 – 96% этанол).

Следует отметить слабовыпуклый вид изотерм при сорбции из 96-%-ных этанольных растворов и необходимость учета неоднородности сорбционных центров и их ограниченной доступности для молекул сорбата.

Линейность или слабовыпуклый вид изотерм сорбции полифенолов анионитами АВ-17 (рис. 7) позволяет использовать классические модели динамики сорбции веществ, разработанные и хорошо описанные в работах А.Н. Тихонова, Е.В. Веницианова, А.И. Калиничева, П.П. Золотарева и др. Наиболее адекватно процессы в динамических условиях описывают модели, которые характеризуют скорость сорбции с учетом конвективно-диффузионного переноса сорбата в растворе у поверхности сорбента (внешнедиффузионный контроль) и диффузию внутри сорбента (внутридиффузионный контроль).

При описании динамики сорбции для пористых материалов часто используют модели однородной твердофазной диффузии и диффузии в порах. Вебер с соавт. [7] отметили, что выбор между этими моделями не имеет значения, если изотерма линейна. Более существенны различия в результатах расчетов в рамках двух моделей при нелинейной изотерме. Х.Иошида с соавт. [8] указали, что для адсорбционных и ионообменных систем с прямоугольными изотермами доступны аналитические решения для случаев массопереноса сорбата между раствором и сорбентом. Модель, учитывающая сопротивление массопереноса в "пленке" раствора и твердофазное сопротивление, позволяет описывать динамику сорбции для многих систем. В настоящей работе указанный подход представляется наиболее интересным и обоснованным для рассмотрения сорбции полифенольных веществ полимерными ионообменниками и мезопористыми аналогами МСМ-41.

Для моделирования сорбции веществ в динамических условиях рассмотрено решение задачи кинетики и неравновесной динамики сорбции при использовании

---

[7] Weber T. W. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers / T. W. Weber, R. K. Chakravorti // AIChE J. – 1974. – Vol. 20. – P. 228-238.

[8] Yoshida H. Analytical solution of the breakthrough curve for rectangular isotherm systems / H. Yoshida, T. Kataoka, D.M. Ruthven // Chemical Engeneering Science. – 1984. –Vol. 39, NO. 10. – P. 1489-1497.

метода фронтальной сорбции в неподвижном слое сорбента. Без учета продольной дисперсии баланс масс в колонне представляется в виде уравнения:

$$\upsilon\frac{\partial c}{\partial z}+\frac{\partial c}{\partial t}+\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\frac{\partial \overline{q}}{\partial t}=0\,.$$

Здесь c (моль/дм^3) – концентрация вещества в растворе; $\overline{q}$ (моль/дм^3) – концентрация в фазе адсорбента; υ (см/с) – линейная скорость подвижной фазы; ε – порозность слоя сорбента; z (см) – осевая координата по слою сорбента. Для описания массопереноса вещества в контактирующих фазах можно представить уравнение кинетики в виде

$$\frac{\partial \overline{q}}{\partial t}=\gamma(\varphi(c)-\overline{q})\,,$$

где $\gamma(\varphi(c)-\overline{q})-$ функция, учитывающая изменение концентрации вещества во внешней пленке раствора $\varphi(c)$ и в фазе сорбента $\overline{q}$.

Сорбция полифенольных веществ полимерными и неорганическими материалами в динамических условиях может быть описана в рамках диффузионных моделей с учетом внешне- и внутридиффузионного лимитирования. Наиболее простым при математическом описании и адекватным для совпадения экспериментальных и расчетных выходных кривых является вариант сорбции, учитывающий как внешнюю диффузию в "пленке", так и диффузию внутри частицы. Решение задачи динамики сорбции для описания сорбции органических веществ твердофазными материалами предполагает использование уравнений кинетики

$$\partial\overline{N}/\partial t=\beta\left(n-n^{'}\right),$$

$$\beta=3Dc/\delta^{*}\,R\overline{q}$$

и $Bi\left(n-n^{'}\right)=4\left(N-\overline{N}\right)$ [9], где n и N – мольные доли вещества в растворе и сорбенте, n' и $\overline{N}$ – на границе раствор-сорбент; $D,\overline{D}$ – эффективные коэффициенты диффузии в растворе и в сорбенте; δ^{*},R – толщина диффузионного слоя и радиус гранул. Критерий Био $Bi=DcR/\delta^{*}\overline{q}\,\overline{D},$ дает возможность учитывать смешанно-диффузионый характер сорбции веществ. Для выпуклых изотерм (при константе равновесия сорбции K>100) кинетический режим может быть учтен с использованием условия подобия [9] $\eta=\frac{n-n^{'}}{n_0}\Big/\frac{N-\overline{N}}{N_\infty}=\frac{4K}{Bi\left[1+(K-1)n_0\right]}$; в однокомпонентном приближении η=4/Bi.

При рассмотрении сорбции веществ пористыми материалами влияние сопротивления массопереноса сорбата как в жидкости, так и твердой фазе, в работе Х.Иошида с соавт. [8] представлено линеаризованными выражениями скоростей (линейной движущей силой скорости процесса):

$$\frac{\mathrm{d}\overline{q}}{\mathrm{d}t}=-k_f(c-c^{*})-k_P(q^{*}-\overline{q})\,,$$

где c^* и q^* – концентрация в контактирующем растворе и сорбенте соответственно на границе раствор-сорбент. Такая сорбция может быть охарактеризована с использованием аналитических решений. Решение задачи динамики сорбции при прямоугольной изотерме в работе Иошида с соавт. [8] успешно рассмотрено с учетом двух предельных случаев: $\delta=0$ (контроль диффузии в пленке) и $\delta=\infty$ (внутридиффузионный контроль).

---

[9] Кузьминых В.А. Теория приближенного расчета динамики ионного обмена и хроматографии при смешанно-диффузионной кинетике. Приближенная смешанно-диффузионная кинетическая модель / В.А. Кузьминых, В.Н. Мелешко // Журнал физической химии. - 1980. - №4. - С. 973-978.

$$\delta = \frac{k_f}{k_p}\frac{c_0}{\overline{q}_0},$$

где k_f (с$^{-1}$) – коэффициент массопереноса во внешнем растворе; $k_p = \frac{15\overline{D}_S}{R^2}$ – кинетический коэффициент при диффузии в твердой фазе; c_0 (моль/дм^3) – концентрация вещества в растворе; $\overline{q}_0$ (моль/дм^3) – концентрация в фазе адсорбента при насыщении; $\overline{D}_S$ (см^2/с) – эффективный коэффициент внутренней диффузии (поверхностной диффузии в порах); R (см) – радиус гранулы сорбента.

Учитывать вклад внутри- и внешнедиффузионного режимов можно при рассмотрении сорбции полимерными ионообменниками и пористыми материалами в рамках смешанно-диффузионной модели с привлечением диффузионного параметра δ (критерий Гельфериха), эквивалентного критерию Био (Bi).

Японскими учеными [8] отмечено, что для пористых сорбентов с удовлетворительной для практического использования точностью возможна аппроксимация выходных кривых при диффузионном критерии Гельфериха δ>10 выражением Купера [10] для внутридиффузионного контроля, а при δ<0.1 - решением Вермюлена с соавт. [11] при внешнедиффузионном контроле. При смешанно-диффузионном контроле ($\delta \to 1$) возникают существенные расхождения между экспериментальными и расчетными кривыми при концентрационных соотношениях c/c_0, характеризующих полноту использования сорбционной способности материала в условиях отсутствия кинетических ограничений.

Иошида с соавт. [8] отмечено, что с учетом вклада массопереноса сорбата между раствором и сорбентом может быть записано множество аналитических решений для соответствующих граничных условий, реализуемых в динамических условиях сорбции. Такие аналитические решения весьма громоздки, что ограничивает их использование, особенно при решении обратной задачи динамики сорбции, в том числе при определении физико-химических параметров сорбции (эффективных коэффициентов диффузии, сорбционной емкости и др.). В этих условиях возникают значительные сложности при изучении сорбционных свойств новых материалов, в том числе наноструктурированных кремнеземов.

В настоящей работе проведена адаптация аналитических решений, приведенных Иошида [8] для пористых материалов, при смешанно-диффузионном контроле ($\delta \to 1$). Вывод системы асимптотических уравнений для выходных кривых сорбции нами представлен методом характеристик, применяя уравнение $z = x - \upsilon t$ в отсутствие продольных эффектов, с использованием аналитических решений Иошида с соавт. [8]. Здесь z – функция координаты x в слое сорбента с учетом скорости движения концентрационных точек υ. Решение задачи динамики сорбции получено в виде системы (2) при граничных условиях: большом времени сорбции $(t \to \infty)$,

$$z \to \infty (x \to \infty), n = 0, \overline{N} = 0;$$

$$\text{И} \quad z \to -\infty (x = 0, t \to \infty), n = n_0, \overline{N} = N_\infty.$$

[10] Cooper R. S. Fixed-bed Adsorption Kinetics with Pore Diffusion Control / R. S. Cooper, D. A. Liberman //Ind. Eng. Chem. Fundamentals. - 1970. - Vol. 9. - P. 620.

[11] Vermeulen T. Theory of Irreversible and Constant-Pattern Solid Diffusion / T. Vermeulen // Ind. Eng. Chem. -1953. – Vol. 45. – P. 1664.

Здесь n, n', $\overline{N}$ и N_∞ – мольные доли сорбата в объеме раствора, на границе с сорбентом и в сорбенте при $(t \to \infty)$ соответственно. Указанные условия реализуются при сорбции ФАВ в колонках, для которых в большей степени характерна внешне- и внутридиффузионная кинетика.

Для слоев сорбента, позволяющих достигать режима параллельного переноса, концентрация вещества на выходе колонки $(F = c_L/c_0)$ при $x=L$ находится в зависимости от объема W пропущенного раствора как $W = Ut - \varepsilon SL = Es_\infty/c - (UR^2/15D_S)[\varphi(\lambda, n_0, B, \delta, F)] + C$ [12], где L, S – соответственно длина и площадь поперечного сечения колонки, $E = (1-\varepsilon)\overline{q}SL$ – полная обменная емкость ионита; $U = \varepsilon uS$ – объемная скорость пропускания раствора, $\lambda = z_A / z_B$, z_i. – заряд i-го компонента; $B = 1/\tilde{K}$, $\tilde{K} = K^{1/z_A}(\overline{q}/c)^{z_B/z_A - 1}$. При адсорбции без существенного вклада ионообменной сорбции выражение для объема пропущенного раствора по содержанию сорбата, эквивалентного используемой емкости (EN_∞), можно записать в виде $W = Ut - \varepsilon SL = Es_\infty/c - (UR^2/15D_S)[\varphi(n_0, \delta, F)] + C$. На экспериментальной выходной кривой объему раствора W соответствует концентрационная точка $F = c_L/c_0$, имитирующая движение равновесного фронта с прямым обрывом $x = \upsilon t, z = 0$ [12]. Здесь скорость движения концентрационных точек $\upsilon = u\dfrac{h}{1+h}$, где $h = \dfrac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\dfrac{cn_0}{\overline{q}N_\infty}$ – распределительное соотношение между фазами в состоянии равновесия, u – линейная скорость протекания раствора; ε – доля объема, приходящегося на межгранульное пространство.

Ширина и форма стационарного фронта при $t \to \infty$, может быть записана в виде: $z = x - u\dfrac{h}{1+h}t = u\dfrac{h}{1+h}\dfrac{R^2}{15D_S}[\varphi(n_0, \delta, F) + C]$ [12], где зависимость φ от F определяется системой параметрических уравнений. Знание константы интегрирования C позволяет найти значение концентрации в точке стационарного фронта $\overline{F} = c/c_0$, перемещение которой подчиняется закону движения равновесного фронта с прямым обрывом $x = \upsilon t, z = 0$, характерным для выпуклых изотерм. Для этой точки концентрационные точки $F < \overline{F}$ опережают движение равновесного фронта с прямым обрывом ($x > \upsilon t, z > 0$) и наоборот, отстают при $F > \overline{F}$.

Таким образом, получено решение задачи динамики сорбции веществ пористыми материалами в виде системы уравнений (2) учитывающее, с одной стороны, сорбционную емкость E к сорбату, а с другой – вклад внутренней и внешней диффузии в кинетику процесса при смешанно-диффузионном контроле.

$$\frac{c}{c_0} = \begin{cases} \dfrac{1}{1+\delta}\exp\left(\dfrac{15D_S}{UR^2}\delta\left(W - \left(\dfrac{E}{c_0}\right)\right)\right), & \left(\dfrac{c}{c_0} \le \dfrac{1}{1+\delta}\right); \\ 1 - \dfrac{\delta}{1+\delta}\exp\left(-\dfrac{15D_S}{UR^2}\left(W - \left(\dfrac{E}{c_0}\right)\right)\right), & \left(\dfrac{c}{c_0} \ge \dfrac{1}{1+\delta}\right). \end{cases} \quad (2)$$

Сорбционную емкость E мезопористого материала к сорбату в этом случае можно характеризовать с учетом полноты использования сорбционной способности

[12] Кузьминых В.А. Теория приближенного расчета динамики ионного обмена и хроматографии при смешанно-диффузионной кинетике. VI Динамика обмена разновалентных ионов в режиме параллельного переноса / В.А. Кузьминых, Г.А. Чикин, Ю.В. Голицын //Журнал физической химии.- 1984. – Т. 58, №11. – С. 2778-2782.

материала в условиях отсутствия кинетических ограничений при концентрационных соотношениях $\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1+\delta}$.

Экспериментальная проверка адекватности асимптотической модели динамики сорбции для описания удерживания полифенольных веществ ионообменниками проведена на примере сорбции кверцетина анионообменником АВ-17 (рис. 8). Сопоставление экспериментальных и расчетных кривых сорбции с использованием уравнений (2) демонстрирует адекватную применимость асимптотической модели к описанию сорбции веществ в режиме фронтальной хроматографии на полимерных и наноструктурированных материалах, рассматриваемых в настоящей работе. Проскок аналита на выходных кривых сорбции и размывание фронта сорбции разделяемых веществ значительно зависят от соотношения вклада внешне- и внутридиффузионных стадий в кинетику поглощения веществ. Решение обратной задачи динамики сорбции с использованием системы уравнений (2) позволило в настоящей работе определять кинетические и равновесные параметры сорбции и в дальнейшем использовать их при моделировании процессов сорбционного разделения и концентрирования аналитов. Решение обратной задачи динамики сорбции флавоноидов анионообменником АВ-17, по экспериментальным кривым (рис. 8) показало, что δ принимает значения от 1 до 5 (Bi от 4 до 20), что указывает на смешанно-диффузионный характер кинетики сорбции со значительным вкладом внутридиффузионной стадии.

Расчет коэффициентов диффузии кверцетина с использованием уравнений (2) (табл. 7) показал зависимость $\overline{D}$ от концентрации полифенола, аналогичную отмеченной при рассмотрении кинетики сорбции. Учет влияния конкурентной адсорбции растворителя, сольватации функциональных групп и др. на массоперенос сорбата является сложными экспериментальными и теоретическими задачами. Очевидно, при таком подходе определяются эффективные коэффициенты диффузии.

Для определения физико-химических параметров сорбции ФАВ полимерными сорбентами и кремнеземами необходимо детальное рассмотрение особенностей массопереноса сорбатов с учетом факторов, определяющих кинетику сорбции ФАВ материалами различной степени упорядоченности. Одним из таких факторов является природа сорбента (ионная форма). Количество сорбированного вещества и степень извлечения кверцетина ОН-формой значительно выше, чем Cl-формой анионообменника АВ-17-8 в (рис. 8).

Вид выходных кривых в значительной степени зависит от природы растворителя (табл. 7). Сравнение коэффициентов диффузии кверцетина при его сорбции из 70%- и 96%-ных этанольных растворов (табл. 7), указывает на увеличение доступности ионогенных групп для молекул флавоноида в системе с большей гидратацией, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Б*о*льшие коэффициенты диффузии полифенола при его сорбции из в 70%-ных растворов могут быть связаны с набуханием сорбента. В фазе ионообменника с б*о*льшим набуханием при меньшей объемной доле этанола транспорт ФАВ протекает быстрее, чем в сорбенте, контактирующим с 96%-ным этанольным раствором флавоноида, что способствует уменьшению ширины фронта сорбции.

Таблица 7. Эффективные коэффициенты диффузии кверцетина при сорбции на АВ-17-8

c, моль/дм^3	$\overline{D}$ *10^8, см^2/с	
	96% этанол	70% этанол
4.0*10^{-5}	0.28	0.29
4.0*10^4	0.93	1.9
4.0*10^{-3}	2.6	5.6

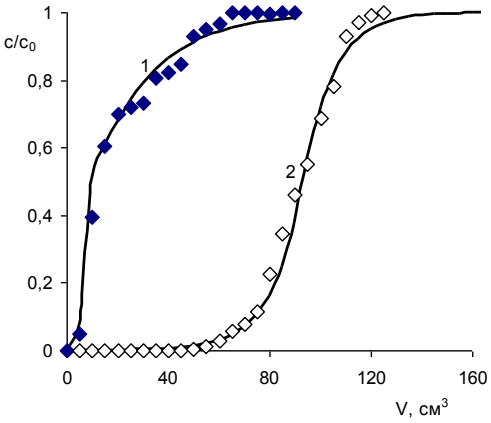


Рис. 8. Экспериментальные (◊, ◆) и расчетные (сплошные линии) выходные кривые кверцетина (c_0=4.0 мМ) при его сорбции на АВ-17-8 в Cl (1) и OH (2) форме. (Фракция R=0.10-0.25 мм, h=10.0 см, внутренний диаметр колонки $d_{кол}$= 1.0 см, U = 1.0 см^3/мин). Параметры расчета: R=0.1875 мм, $\overline{D}_{Quer}^{OH}$=3.0*10^{-8} см^2/с, $\overline{D}_{Quer}^{Cl}$=1.0*10^{-8} см^2/с, δ_{OH}=2, δ_{Cl}=1.25, E_{OH}=0.35 ммоль/г, E_{Cl}=0.070 ммоль/г.

Однако, независимо от состава раствора при сорбции полифенолов полимерными ионообменниками выходные кривые имеют сильное размывание. Доля использования в динамических условиях сорбционной емкости E_i ионообменника "до проскока" составляет 0.01-0.05 от максимально возможной, что говорит о низкой эффективности анионитов АВ-17 при сорбционном концентрировании ФАВ в динамических условиях.

Применение сорбентов в процессах выделения, концентрирования и хроматографических разделения ФАВ предполагает рассмотрение не только сорбции, но и десорбции аналитов для учета возможности регенерации сорбента. В процессах десорбции полифенольных веществ существенное влияние оказывает состав элюента (вытеснителя). Кверцетин в большей степени десорбируется 70%-ным этанольным раствором (табл. 8). Десорбция кверцетина из анионообменника возрастает с увеличением концентрации вещества (>10^{-4} М) в растворе, из которого проводилась сорбция. При указанных концентрациях, увеличивается вклад сорбат-сорбатных взаимодействий, что способствует росту полноты десорбции флавоноида. Однако, степень элюирования флавоноида из фазы ионообменника АВ-17 не превышает 60% (табл. 8), что ограничивает использование полимерных ионогенных материалов для разделения и выделения полифенольных ФАВ.

Таблица 8. Степень десорбции кверцетина из АВ-17-8 в Cl-форме

Элюент	Степень десорбция кверцетина (%)	
	4.0·10^{-5} М	4.0·10^{-3} М
70% этанол	17 ± 1	64 ± 4
96% этанол	15 ± 1	31 ± 2

Полнота извлечения ФАВ зависит также от структуры сорбента (гелевой, макропористой), исходной ионной формы и состава раствора. Анионообменник в Cl-форме сорбирует вещества с меньшей селективностью и сорбционной емкостью по сравнению с OH-формой. В то же время степень регенерации и полнота десорбции вещества превышает 50% именно на ионите в солевой форме. С одной стороны, сорбция флавоноидов ионообменником в OH-форме приводит к большему сродству сорбента, что обусловлено возможностью ион-ионных взаимодействий при диссоциации фенольных групп флавоноидов. С другой стороны, важно констатировать отсутствие десорбции флавоноида (<1%) из полимерного анионита в

ОН-форме, что ограничивает их использование в процессах сорбционного выделения и хроматографического разделения полифенольных веществ.

Применение неупорядоченных кремнеземов (силикагелей) в процессах динамического сорбционного выделения и концентрирования веществ ограничено вследствие их малой емкости при сорбции полифенолов. Низкая сорбционная способность при существенных диффузионных ограничениях скорости массопереноса молекул ФАВ в неподвижной фазе приводит к невысокому разрешению хроматографических зон разделяемых близких по природе веществ. В то же время, бо́льшая сорбционная емкость многих ионообменников по отношению к физиологически активным веществам, часто сопровождается медленным массопереносом молекул и ионов сорбата (см. рис. 4, кривая 1) и существенным размыванием фронта сорбции (низкой эффективностью слоя сорбента). Это ограничивает использование полимерных ионообменников и традиционных неупорядоченных кремнеземов в процессах динамического сорбционного концентрирования и хроматографического разделения полифенольных веществ.

В настоящей работе обосновывается выбор сорбентов с ненабухающей жесткой матрицей с упорядоченной системой пор и каналов. В этом отношении привлекательными являются мезопористые аналоги МСМ-41, получившие последнее время широкое распространение благодаря наноструктурированности. Анализ кинетических кривых сорбции флавоноидов (рис.4) указывает на существенное улучшение сорбционных свойств упорядоченных кремнеземов по сравнению с неструктурированными силикагелями. Равновесие в системе "*МСМ-41–раствор флавоноида*" устанавливается в течение нескольких минут. Следует отметить, что преимущества аналогов МСМ-41 с узким распределением пор по размеру в кинетике сорбции полифенолов позволяют предполагать увеличение эффективности наноструктурированных материалов в динамике сорбции ФАВ. Бо́льшая доступность сорбционных центров при их перераспределении между объемом и поверхностью может реализовываться в достаточно упорядоченной сорбционной системе с хорошо развитой поверхностью. Быстрая доставка сорбата к активному центру в совокупности со значительной сорбционной емкостью позволяет разделять вещества в хроматографических колонках с высокой эффективностью.

Результаты исследования динамики сорбции позволили прогнозировать процесс выделения и разделения флавоноидов на упорядоченных композитах на основе МСМ-41. Динамику сорбции флавоноидов рассматриваемыми структурированными кремнеземами можно описать системой уравнений (2) в рамках асимптотической модели смешанно-диффузионной динамики сорбции. Расчет кривых проводили с использованием следующих параметров: c_0=0,1мМ; U=1.0 см^3/мин; R=0.0875 мм; $\overline{D}$=10^{-8} см^2/с; $E=Q*m$, где m=0.20 г; Q см. табл. 9. Сопоставление экспериментальных и расчетных кривых (рис.10) показывает удовлетворительную адекватность описания сорбции полифенольных веществ полимерными и неорганическими сорбентами в рамках модели асимптотической смешанно-диффузионной динамики с использованием системы уравнений (2). Стоит отметить, что соответствие расчетных и экспериментальных кривых в этом случае значительно выше, чем при описании динамики сорбции в рамках адсорбционной модели Бохарта-Адамса, что более подробно описано в тексте диссертации.

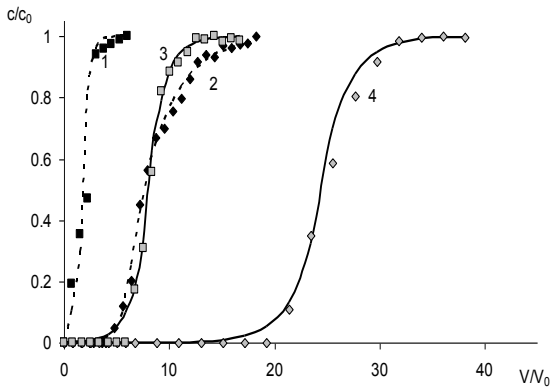


Рис. 10. Выходные кривые (+)-катехина (1), (3) и кверцетина (2), (4) (c_0=0,1мМ) при их сорбции силикагелем (1), (2) и мезопористым композитом МСМ-41 (3), (4) из ацетонитрильных растворов флавоноидов; $d_{кол}$=1.0 см, $h_{кол}$=1.5 см, фракция R=0.05-0.125 мм, U=1.0 см^3/мин. Параметры расчета по уравнениям (2) см. в тексте

Для нормально-фазового МСМ-41 (рис. 10, кривые 1 и 2) диффузионный параметр δ в уравнении (2), учитывающий вклад внутренней и внешней диффузии, принимает значения больше 1, что указывает на смешанно-диффузионный характер сорбции с существенным вкладом внутридиффузионного лимитирования. Можно отметить значительное размывание фронта сорбции при степенях завершенности процесса $\frac{c}{c_0} \geq \frac{1}{1+\delta}$.

На сорбенте с привитыми группами органосилана, способствующими подавлению адсорбции растворителя, наблюдается, с одной стороны, увеличение сорбционной способности кремнезема (табл. 9), с другой – уменьшение степени размывания фронта сорбции кверцетина и (+)-катехина (рис 10, кривые 3 и 4). Симметричный вид выходных кривых реализуется при преобладании более слабых гидрофобных взаимодействий сорбат-сорбент. В этом случае диффузионный параметр δ в системе уравнений (2) принимает значения 1.0-1.5, что указывает на смешанно-диффузионный характер сорбции флавоноидов при существенно меньшем влиянии растворителя на кинетический режим сорбции.

Эффективность использования наноструктурированных материалов в процессах сорбционно-хроматографического разделения полифенолов в настоящей работе охарактеризована общепринятым в хроматографии числом теоретических тарелок (ЧТТ) (табл. 9). Наименьшая эффективность слоя сорбента для извлечения физиологически активных веществ, сорбционного разделения близких по природе полифенольных веществ при использовании этанольных растворов отмечена для коммерчески доступных силикагелей. В этом случае сорбция флавоноидов на нормально-фазовом силикагеле практически отсутствует.

Наибольшее влияние на размывание выходных кривых, обусловливающее снижение эффективности (уменьшение ЧТТ) колонки, заполненной наноструктурированным материалом МСМ-41, оказывает природа и состав подвижной фазы (ПФ). При сорбции флавоноидов из этанольных растворов молекулы полярного растворителя препятствуют удерживанию полифенольных веществ в фазе мезопористого материала. Режим, наиболее близкий к квазиравновесному, реализуется только при сорбции флавоноидов из ацетонитрильных растворов. В этом случае растворитель в наименьшей степени конкурирует с молекулами аналита за сорбционные центры. При этом достигается снижение размывания хроматографических пиков и выходных кривых сорбатов.

Еще меньшее влияние растворителя на размывание фронта сорбции отмечено нами на модифицированном триметилхлорсиланом мезопористом материале MMet, для которого достигается увеличение ЧТТ по сравнению с МСМ-41. Прививка органосилана к силикатной упорядоченной матрице, способствует меньшему влиянию адсорбции растворителя на массоперенос сорбата в хроматографической

системе. Отмеченное снижение роли растворителя при прививке триметилсилана подтверждается методом ИК-спектроскопии и более подробно рассматривается в тексте диссертации.

Таблица 9. Эффективность хроматографической системы и параметры удерживания кверцетина и (+)-катехина при их сорбции мезопористыми материалами

Сорбент	Вещество	Q, мкмоль/г	V_R, см^3 *	σ_V, см^3		N, т.т/м	
				$\frac{c}{c_0} \le \frac{1}{1+\delta}$	$\frac{c}{c_0} \ge \frac{1}{1+\delta}$	$\frac{c}{c_0} \le \frac{1}{1+\delta}$	$\frac{c}{c_0} \ge \frac{1}{1+\delta}$
Силика-гель	Кверцетин	0.3	2.3	1.5	3.4	<80	130
	(+)-катехин	0.4	3.2	1.7	4.2	<15	<15
МСМ-41	кверцетин	3.6	21	4.1	4.9	1150	720
	(+)-катехин	0.5	4.2	2.3	14	<15	<15
MMet	кверцетин	13.1	59	7.0	9.9	3450	1700
	(+)-катехин	4.2	19	3.7	3.0	1260	2000

*m=0,35 г; c_0=0,1мМ; $d_{кол}$=1.0 см, фракция R=0.05-0.125 мм, U=1.0 см^3/мин

Таким образом, результаты сорбции полифенольных веществ кремнеземами различной степени упорядоченности указывают на существенное улучшение в динамических условиях сорбционных свойств наноструктурированного МСМ-41 по сравнению с неупорядоченными силикагелями (табл. 9). Максимальная эффективность слоя сорбента с минимальным размыванием сорбционного фронта вещества достигается на композите MMet при сорбции полифенольных веществ из ацетонитрильных растворов.

В седьмой главе «Сорбционное концентрирование, хроматографическое разделение и определение физиологически активных веществ» представлены данные определения близких по природе полифенолов методами ТСХ, ВЭЖХ и спектрофотометрии. Рассмотрено сорбционное извлечение, концентрирование и разделение физиологически активных веществ с использованием мезопористых материалов типа МСМ-41, композитов на его основе, а также материалов, синтезированных в присутствии аналитов. Комбинирование твердофазной экстракции (ТФЭ) полифенолов с последующим их спектрофотометрическим или хроматографическим определением в значительной мере способствует снижению затрат на пробоподготовку и дает возможность повысить точность определения ФАВ. Наиболее часто применяемыми материалами для ТФЭ являются силикагели с привитыми полярными и неполярными модификаторами. Ограничениями применения таких материалов являются невысокая степень выделения целевых компонентов, а также сложность интерпретации механизма удерживания и управления процессом извлечения, что связано с отсутствием информации о структуре и физико-химических свойствах сорбентов. Появление материалов группы МСМ-41 и их композитов, сочетающих высокую емкость, механическую прочность и химическую стабильность, развитую поверхность и, как следствие, высокую сорбционную емкость, обуславливает успехи сорбционного извлечения ФАВ. Простота контроля процесса модификации, прививки органосилановых групп особенно важна при варьировании селективности материала. Более того, поверхностная модификация дает возможность влиять на природу взаимодействий "*сорбент-растворитель-сорбат*".

Изменение удерживания близких по физико-химическим свойствам веществ достигается как варьированием природы сорбента (силикагель, МСМ-41, композиты на его основе), так и состава подвижных фаз. Доступность силанольных групп при регулировании степени поверхностной модификации органосиланами, их способности участвовать в дополнительных взаимодействиях с полифенольными группами сорбатов обуславливает повышение степени извлечения упорядоченными композитами на основе МСМ-41 полифенольных веществ (например, из экстрактов растительного сырья) (табл.10). Добавление в раствор флавоноидов аммиака, с учетом протолитических свойств сорбата, способствует усилению взаимодействий силанольных групп сорбента с фенольными группами сорбата. В работе показана возможность повышения степени извлечения (R,%) флавоноида мезопористым материалом, синтезированным в присутствии аналита, до 95%.

Таблица 10. Степень извлечения (R, %) и коэффициенты распределения ($K_р$) кверцетина при его сорбции кремнеземами

Сорбент	R,%	$K_р$
Силикагель	40±5	100
МСМ-41	60±6	130
MMet	74±5	270
MQ	78±5	350
MQ*	95±6	1360

*- 0.5% аммиачный раствор в ацетонитриле

Значительное возрастание коэффициентов распределения ($K_р$) флавоноидов наряду с высокой степенью извлечения (табл. 10) позволило концентрировать целевые компоненты при сокращении расхода растворителей. Степень извлечения и коэффициенты распределения кверцетина R возрастают в ряду силикагель<МСМ-41<MMet<MQ. Мезопористый материал MQ, синтезированный в присутствии кверцетина, обладает наибольшей, по сравнению с силикагелем и МСМ-41, избирательностью к близким флавоноидам по структуре и физико-химическим свойствам.

При динамическом сорбционном концентрировании важно достижение максимально возможного коэффициента концентрирования $K_{конц}$ за минимальное время при накоплении необходимого для последующего определения количества вещества. Степень концентрирования веществ в динамических условиях, реализуемых в сорбционно-хроматографических процессах, зависит от равновесных и кинетических параметров сорбции (глава 6). Выявленные закономерности изменения равновесных параметров от природы материала делают обоснованным использование материалов типа МСМ-41 при концентрировании ФАВ. Доля емкости сорбента η, характеризующая полноту ее использования к моменту окончания концентрирования (первый множитель в уравнении $K_{конц}=\eta K_р$[13]), определяется кинетикой сорбции. Коэффициент распределения $K_р$ характеризует сродство сорбента (равновесный параметр). Очевидно, наиболее существенный вклад параметра η будет при быстром установлении равновесия, что реализуется для упорядоченных материалов типа МСМ-41 и композитов на его основе.

Если при работе с силикагелями с низкой сорбционной емкостью используются только сильно разбавленные растворы ФАВ, то мезопористые материалы с большими $S_{уд}$ и $V_р$ расширяют интервал концентраций аналита. Доступность сорбционных центров МСМ-41, его аналогов и композитов позволяет значительно повысить вклад в величину коэффициента концентрирования доли полной емкости

[13] Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова . – Москва : Наука, 2007. – 320 с.

сорбента η. На мезопористых композитах на основе MCM-41 достигается 20-50 кратное концентрирование флавоноидов по сравнению с исходной концентрацией c_0 флавоноидов в растворе и 350-600 кратное увеличение концентрации полифенола (c_i/c_{sit}) относительно неполярных веществ (например β-ситостерола). Значительно снижается время десорбции, что связано с меньшей дисперсией скорости массопереноса ФАВ в системе мезопор наноструктурированных сорбентов. Уменьшение количества стадий пробоподготовки позволяет сократить время анализа физиологически активных веществ при их предварительной ТФЭ с последующим определением одним из физико-химических методов анализа.

При изучении динамики сорбции в рамках асимптотической смешанно-диффузионной модели при выпуклой изотерме нами показано, что аналитическое решение задачи динамики сорбции позволяет учесть преимущества наноструктурированных сорбентов при извлечении как неполярных молекул фосфолипидов из гексановых растворов, так и полярных полифенольных веществ из ацетонитрильных растворов. При рассмотрении сорбции ФАВ в рамках смешанно-диффузионной модели с использованием системы асимптотических уравнений (2) появляется возможность провести оптимизацию динамического сорбционного концентрирования. Ограничениями, накладываемыми на решение задачи оптимизации при динамическом концентрировании, могут быть доля использованной емкости сорбционного слоя в момент прекращения потока $\eta = \int_0^l \frac{a(x,t)}{K_p C_0} dx$ и "потери" целевого компонента $\chi = \frac{Q_b}{Q_0}$. Здесь Q_b (ммоль/г) – емкость до "проскока", Q_0 (ммоль/г) – количество поступившего в слой концентрированного компонента. В настоящей работе проведена оптимизация динамики сорбции с учетом смешанно-диффузионной кинетики. В качестве критерия оптимальности, как показано в работах Веницианова с соавт. [14], может использоваться параметр эффективности сорбционного концентрирования $CE = \frac{T_{опт} K_p}{X_{опт} t_0}$. Для определения оптимальных значений высоты слоя сорбента требуется нахождение $X_{опт}$ и оптимального времени концентрирования $T_{опт}$. При заданном уровне проскока (χ=0.05-0.1) в динамических условиях при внутридиффузионной кинетике можно оптимизировать сорбционное концентрирование с учетом максимально возможного использования сорбционной емкости материала. Величины $X_{опт}$ и $T_{опт}$ определены в точке пересечения линий η и χ при построении выходных кривых в виде зависимостей в координатах безразмерных параметров высоты слоя сорбента X и времени T. При внутридиффузионной кинетике безразмерные параметры X и T рассчитываются по формулам $X = x/\chi = \frac{x\overline{D}K_p}{\upsilon R^2}$ и $T = t/\tau = \frac{t\overline{D}}{R^2}$, учитывающим высоту слоя x и время сорбции t.

---

[14] Веницианов Е. В. Оптимизация динамического сорбционного концентрирования в аналитической химии / Е. В.Веницианов, И. А.Ковалев, Г. И. Цизин // Теория и практика сорбционных процессов. Межвузовский сб. науч. трудов. – Т. 23. – Воронежск. гос. университет Воронеж, 1998. — С. 24–40.

Проведенный расчет теоретических выходных кривых показал существенное влияние диффузионного критерия δ. Рост вклада внутридиффузионной составляющей (увеличение δ) способствует уменьшению величин безразмерных параметров высоты слоя сорбента $X_{опт}$ и времени $T_{опт}$.

Теоретические выходные кривые сорбции, рассчитанные с использованием системы уравнений (2), и их сопоставление с экспериментальными кривыми проскока флавоноидов показывают наибольшую эффективность динамического концентрирования ФАВ на наноструктурированных аналогах МСМ-41 с узким распределением пор по размеру. Как было показано выше, это достигается благодаря а) более высокой сорбционной способности упорядоченных материалов по сравнению с классическими силикагелями; б) большей доступности сорбционных центров и, как следствие; в) большей полноте использования сорбционной емкости. Стоит отметить значительное возрастание эффективности концентрирования на композитах MMet, позволяющих реализовать обращенно-фазовый вариант хроматографии (табл.11).

Таблица 11. Концентрирование кверцетина кремнийсодержащими сорбентами при высоте слоя сорбента L=1.9 см, $d_{кол}$=1.0 см, U=0.2 см^3/мин.

Сорбент	$K_{конц}$	R, %	CE, $мин^{-1}$	$E\times10^4$, моль/г
Силикагель*	19	73	0.057	0.025
МСМ-41**	52	78	0.19	0.061
MMet**	130	84	0.39	0.151

* m=0.8 г; **m=0.35 г

Многообразие полифенольных веществ, извлекаемых из растительного сырья в виде агликонов и гликозидов, требует их предварительного разделения. Одним из наиболее часто используемых методов определения флавоноидов в смеси с предварительным разделением является метод ТСХ. Однако не все полифенольные вещества удается разделить в условиях классической хроматографии в тонком слое сорбента в достаточной мере для их дальнейшего количественного определения. В работе показано, что при изменении объемной доли органического растворителя (бутанола, амилового спирта, этилацетата и др.) возможно варьирование относительной скорости перемещения R_f флавоноидов (табл.12).

Таблица 12. Разделение флавоноидов на пластинах «Polygram Polyamid 6» (n=3, P=0.95)

№	(+)-Катехин		Кверцетин		Рутин		Нарингин	
	R_f	N, ч.т.т./м	R_f	N, ч.т.т./м	R_f	N, ч.т.т./м	R_f	N, ч.т.т./м
1	0.04±0.02	4	0.07±0.03	8	0.56±0.03	1190	0.44±0.03	740
2	0.28±0.03	215	0.27±0.03	190	0.69±0.02	2800	0.81±0.02	3800
3	0.38±0.02	400	0.38±0.02	290	0.64±0.02	1540	0.51±0.02	1020
4	0.14±0.03	45	0.25±0.03	100	0.11±0.03	40	0.07±0.03	16

1 – этанол-вода (3:2) (полярность ПФ по Снайдеру P'=6.64); 2 - амиловый спирт-уксусная к-та-вода (50:25:25) (P'=5.80); 3 – этилацетат-уксусная к-та-вода (55:20:20) (P'=5.66); 4 – бензол-ацетон-этанол (4:3:3) (P'=3.9).

При этом условия разделения веществ зависят от природы взаимодействий в системе «*сорбент-растворитель-сорбтив*». При разделении флавоноидов в тонком слое силикагеля на пластинках «Sorbfil ПТСХ-П-А» для большинства рассмотренных ПФ рутин и нарингин удерживаются лучше (R_f=0.2-0.7), чем кверцетин и (+)-катехин (R_f=0.8-0.9). Близость сорбционных свойств флаванолов и флаван-3-олов, как агликонов флавоноидов, не позволяет разделить кверцетин и (+)-катехин методом

ТСХ. Их количественное определение данным методом становится практически невозможно вследствие значительных погрешностей.

Сложности разделения флаванолов и флаван-3-олов возникают и на других сорбентах, в том числе полиамиде, селективно сорбирующем указанные полифенолы. Относительная скорость перемещения агликонов флавоноидов снижается, уменьшается удерживание гликозидированных форм (табл.12.).

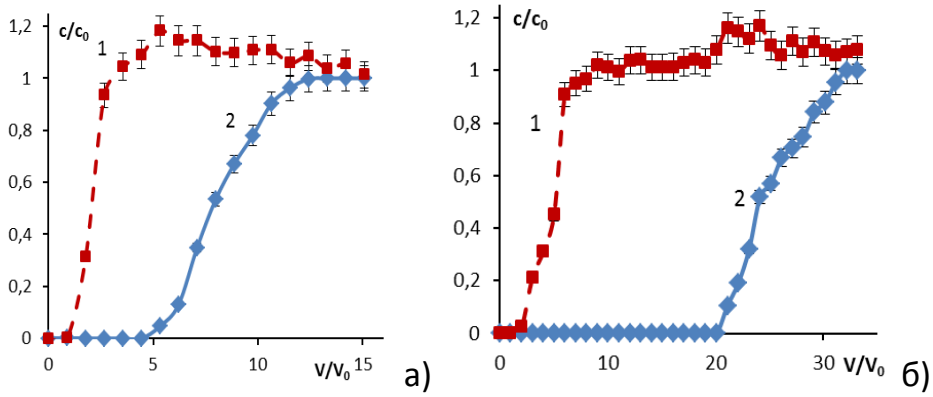


Рис. 11. Выходные кривые (+)-катехина (1) и кверцетина (2) при сорбции из ацетонитрильных растворов их смеси на МСМ-41 (а) и ММеt (б); $m_{сорб}$=0.35 г, $d_{кол}$=1.0 см, $h_{кол}$=1.9 см, U=0.2 см^3/мин, n=3.

Таблица 13. Результаты определения флавоноидов в реальных объектах при сорбционном концентрировании на мезопористом материале MQ

Объект исследования	Введено, мг	Найдено после концентрирования, мг	S_r
«Трансверол»	25	23±2	0.05
Экстракт семян винограда	170*	167±4	0.02

* определение методом ВЭЖХ с фотометрическим детектированием

Сохраняются близкие значения параметров удерживания как (+)-катехина, так и кверцетина, что значительно ограничивает определение флаванолов и флаван-3-олов при совместном присутствии. Определение кверцетина и (+)-катехина в многокомпонентных растворах возможно при условии предварительного разделения, например на колонке заполненной мезопористым материалом МСМ-41 или его композитом ММеt. Бо*л*ьшая сорбция кверцетина на наноструктурированных материалах позволяет определить содержание (+)-катехина с кверцетином после разделения в условиях фронтальной хроматографии. Наличие на выходной кривой (+)-катехина максимума при c/c_0>1 (рис. 11, кривая 1) указывает на частичное вытеснение кверцетином, к которому сорбент (МСМ-41 или ММеt) проявляет наибольшее сродство, сорбата с большим коэффициентом диффузии, но меньшим коэффициентом распределения.

В главе 7 рассмотрено применение материалов с молекулярными отпечатками флавоноидов при ТФЭ кверцетина из фармацевтического препарата «Трансверол» и флаван-3-олов из семян винограда (табл. 13). Правильность и прецизионность определения веществ подтверждены методом «введено-найдено». Использование упорядоченных мезопористых материалов типа МСМ-41 и его аналогов позволило определять содержание флавоноидов в растительных объектах с удовлетворительной точностью и правильностью (табл. 13).

Выводы.

1. Установлена взаимосвязь сорбционной способности наноструктурированных кремнеземов с их строением и условиями получения. Улучшение сорбционных свойств мезопористого материала МСМ-41 обусловлено его высокой удельной поверхностью, узким распределением пор по размеру, объемом пор более 1.0 $см^3/г$ и энергетической однородностью упорядоченных сорбционных центров. Разработаны способы синтеза мезопористых материалов, обеспечивающие более высокую емкость сорбентов к молекулам физиологически активных веществ и улучшение кинетических параметров по сравнению с неупорядоченными силикагелями. Предложены принципы управления сорбционными свойствами нанокомпозитов на основе МСМ-41 путем прививки групп органо- и органофункциональных силанов. Показано, что модификация наноструктурированного кремнезема позволяет варьировать его селективность к полярным и неполярным ФАВ. Прививка неионогенных органосиланов к матрице МСМ-41 обеспечивает рост сорбционной емкости при подавлении конкурентной адсорбции растворителя и увеличение кинетических коэффициентов сорбции полифенолов.

2. Доказано, что упорядоченность кремнезема МСМ-41 с гексагональной структурой мезопор, узкое распределение пор по размеру обуславливают преимущества в кинетике сорбции полифенольных веществ по сравнению с неупорядоченными кремнеземами (силикагелями) и полимерными сорбентами. Показано, что перераспределение сорбционных центров между объемом и поверхностью кремнезема обеспечивают более быстрое установление равновесия сорбции флавоноидов. Увеличение сорбционной емкости при высокой доступности сорбционных центров повышает эффективность извлечения, концентрирования и разделения веществ в динамических условиях. Подавление конкурентной адсорбции растворителя при модификации способствует увеличению коэффициентов диффузии полифенолов при их сорбции из растворов в полярных растворителях, что позволяет проводить хроматографическое разделение близких по природе флавоноидов.

3. Разработана асимптотическая модель смешанно-диффузионной динамики сорбции при выпуклой изотерме и обосновано ее применение для описания сорбции ФАВ нанокомпозитами на основе МСМ-41. Путем решения обратной задачи найдены параметры этой модели, подтверждающие эффективность композитов МСМ-41 в процессах сорбционного выделения полифенолов, фитостеролов, фосфолипидов, их концентрирования и хроматографического разделения с близкими по природе веществами.

4 Доказана перспективность практического использования наноструктурированных аналогов МСМ-41 при сорбционном концентрировании и хроматографическом разделении близких по физико-химическим свойствам веществ на базе теоретических представлений кинетики и динамики сорбции. Обоснованы критерии оптимизации и найдены некоторые оптимальные режимы при динамическом сорбционном концентрировании ФАВ с использованием разработанной модели динамики сорбции. Показано, что оптимальные режимы реализуются в динамических условиях за счет значительного увеличения динамической сорбционной емкости "до проскока" по сравнению с неупорядоченными силикагелями. В наноструктурированных сорбентах типа МСМ-41 доля сорбционных центров, участвующих в удерживании веществ,

составляет 80-90%. В гелевых сорбентах она менее 30%. В первом случае потери целевого компонента при сорбционном концентрировании существенно ниже.

Отмечено повышение эффективности наноструктурированных сорбентов при хроматографическом разделении близких по свойствам физиологически активных веществ за улучшения кинетики. Число теоретических тарелок при этом на 1-2 порядка выше, чем для полимерных сорбентов и силикагелей. Разработаны способы разделения полифенолов с близкими физико-химическими свойствами на наноструктурированных материалах.

Автор выражает искреннюю благодарность Заслуженному деятелю науки РФ, д.х.н., профессору Селеменеву В.Ф. за ценные замечания при обсуждении результатов, а также заведующему кафедрой промышленной химии Ольденбургского университета им. К. Оссецки профессору Ф. Рёсснеру за помощь в проведении исследований в рамках гранта DAAD и Минобрнауки РФ по проекту «Михаил Ломоносов» в 2006-2012 гг., за ценные замечания при обсуждении результатов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Фронтальная динамика сорбции молекул мезопористыми материалами типа MCM-41 / Б. М. Даринский, **С. И. Карпов**, В. Ф. Селеменев, О. О. Крижановская // Журнал физической химии. – 2019. – Т.93. – № 9. – С. 1385–1391. DOI: 10.1134/S0044453719090048.
2. Хроматографическое разделение и концентрирование кверцетина и (+)-катехина с использованием мезопористых композитов на основе MCM-41 / **С. И. Карпов** [и др.] // Журнал физической химии. – 2015. – Т.89. – № 5. – С.855–860. DOI: 10.7868/S0044453715050179.
3. Разделение и концентрирование (+)-катехина и кверцетина на мезопористых композитах MCM-41. Динамика сорбции флавоноидов / **С. И. Карпов**, Е. О. Корабельникова // Журнал физической химии. 2015. – Т.89. – № 6. – С.1030-1037. DOI: 10.1134/S0036024415060151.
4. Особенности массопереноса фосфатидилхолина при сорбции мезопористыми композитами на основе MCM-41 / Л. А. Синяева, **С. И. Карпов** [и др.] // Журнал физической химии. – 2015. – Т.89. – № 12. – С. 1923-1930. DOI: 10.7868/S0044453715120298.
5. Динамика сорбции фосфатидилхолина мезопористыми композитами на основе MCM-41 / Л. А. Синяева, Н. А. Беланова, **С. И. Карпов**, [и др.] // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 11. – С. 1701-1709. DOI: 10.1134/S003602441611025X.
6. Полярность поверхности модифицированного метильными и фенильными группами адсорбента MCM-41 по данным газовой хроматографии / Д. А. Сухарева, В. Ю. Гуськов, **С. И. Карпов** [и др.] // Журнал физической химии. – 2016. – Т.90. – № 2. – С. 285-289. DOI: 10.7868/S0044453716020291.
7. Surface and texture properties of mesoporous silica materials modified by silicon-organic compounds containing quaternary amino groups for their application in base-catalyzed reactions / E. V. Borodina, **S. I. Karpov**, [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – Vol. 203. – N.2. – P. 224-231. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.10.009.
8. Karpov S.I. Studies on functionalized mesoporous materials. Part I: characterization of silylized mesoporous material of type MCM-41 / **S. I. Karpov**, F. Roessner, V. F. Selemenev // Journal of Porous Materials. – 2014. – Vol. 21. – N. 4. – P. 449-457. DOI: 10.1007/s10934-014-9791-x.
9. Karpov S.I. Studies on functionalized mesoporous materials. Part 2. Characterization of sulphonated inorganic–organic composite materials based on mesoporous MCM-41 / **S. I. Karpov**, F. Roessner, V. F. Selemenev // Journal of Porous Materials. – 2016. – Vol. 23. – N. 2. – P. 497–505. DOI: 10.1007/s10934-015-0103-x.
10. Сорбционное концентрирование фосфатидилхолина наноструктурированными мезопористыми материалами в динамических условиях / Л. А. Синяева, Н. А. Беланова,

С. И. Карпов, [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73. – № 9. – С. 663-670. DOI: 10.1134/S0044450218090141.

11. Влияние флавоноидов на пористость и структуру мезопористых материалов типа SBA-15 при их синтезе / Н. А. Беланова, **С. И. Карпов**, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018 . – Т. 18. – № 2. – С. 160-169.
12. Оценка однородности поверхности мезопористого сорбента МСМ-41 и его модифицированных аналогов по данным обращённой газовой хроматографии / Д. А. Сухарева, В. Ю. Гуськов, Ф. Х. Кудашева, **С. И. Карпов**, Ф. Рёсснер // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – № 2. - С. 183-190.
13. 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. – № 2. – С. 280-286.
14. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами / О. О. Крижановская, Л. А. Синяева, **С. И. Карпов**, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – № 5. – С. 784-794.
15. Определение жирорастворимых витаминов в пищевых продуктах, витаминно-минеральных комплексах, комбикормах, премиксах и сыворотке крови методом ОФ ВЭЖХ / В.А. Чиркин, **С.И. Карпов**, В.Ф. Селеменев, Н.И. Шумский // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. – № 8. – С. 820–825. DOI: 10.7868/S0044450213080045.
16. Влияние состава элюента на удерживание некоторых водорастворимых витаминов в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии / В. А. Чиркин, **С. И. Карпов**, В. Ф. Селеменев // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. – № 4. – С. 369–375. DOI: 10.1134/S1061934813020056.
17. Структура, гидрофобность и гидротермостабильность органо-неорганических мезопористых силикатов МСМ-41, силилированных диметоксидиметилсиланом и дихлорометилфенилсиланом / **С. И. Карпов**, [и др.] // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 11. – С. 1917–1924. DOI: 10.1134/S0036024413110125.
18. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) / **С. И. Карпов**, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т.13. – Вып. 2. – С.125-140.
19. Гидротермостабильность и объемные свойства мезопористых органо-неорганических композитных материалов на основе МСМ-41 по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и рентгеноструктурного анализа / **С. И. Карпов**, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы – 2012. – Т.12. – № 5. – С. 752-763.
20. Сорбция альфа-токоферола и бета-ситостерола на МСМ-41 и органо-неорганических композитах на его основе в равновесных условиях / О.О. Крижановская, Е.В. Бородина, **С. И. Карпов**, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – №4. - С. 583-591.
21. Термодинамика сорбции водорастворимых витаминов в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии / В. А. Чиркин, **С. И. Карпов**, В. Ф. Селеменев // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 12. – С. 2036-2041. DOI: 10.1134/S0036024412120060.
22. Определение катехинов методами ТСХ и УФ-спектрофотометрии / Н. А. Беланова, **С. И. Карпов**, [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2011. - Т. 77. – № 12. - С. 21-23.
23. Оптимизация разделения некоторых флавоноидов методом ТСХ / Н. А. Беланова, **С. И. Карпов**, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2011. - Т. 11– №6. - С. 905-912.

24. Microemulsion method for producing hydroxyapatite / Н. И. Пономарева, Т. Д. Попрыгина, **С. И. Карпов**, [и др.] // Журнал общей химии. 2010. – Т. 80. – № 5. – С. 735-738. DOI: 10.1134/S1070363210050063.
25. Синтез и характеристика органо-неорганических композитных материалов с четвертичными аммониевыми группами на основе мезопористого силиката MCM-41 / Е. В. Бородина, Ф. Рёсснер, **С. И. Карпов**, В. Ф. Селеменев // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – № 11-12. – С. 98-103. DOI: 10.1134/S1995078010110091.
26. Определение параметров удерживания флавоноидов методом тонкослойной хроматографии / Н. А. Беланова, **С. И. Карпов**, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2010. - Т. 10. – Вып. 4. - С. 577-580.
27. Конкурентная адсорбция воды и толуола на ионообменнике КУ-2-8 в присутствии ароматических аминокислот / **С. И. Карпов**, [и др.] // Журнал физической химии. 2010. – Т. 84. – № 1. – С. 64-70. DOI: 10.1134/S0036024410010127.
28. Сорбция додецилсульфата натрия высокоосновными анионообменными смолами / Е. В. Бондарева, **С. И. Карпов**, [и др.] // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – № 12. – С. 2339-2346. DOI: 10.1134/S0036024409120243.
29. Сорбция кверцетина высокоосновными анионообменниками / Н. А. Удалова, **С. И. Карпов**, В. Ф. Селеменев, И. А. Шармар // Журнал физической химии. 2009. – Т. 83. – № 6. – С. 1143-1149. DOI: 10.1134/S0036024409060235.
30. Кинетические и равновесные параметры сорбции кверцетина анионообменниками / Н. А. Удалова, **С. И. Карпов**, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8. – № 2. – С. 304-313.
31. Интерпретация батохромного и гипсохромного сдвига колебательных частот катионообменника / Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник, А. М. Бутырский, Ю. Д. Меркулова, А. Г. Рожкова, **С. И. Карпов** // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 10. – С. 1034-1039. DOI: 10.1134/S106193480710005X.
32. Особенности кинетики селективного многоионного обмена / В. А. Кузьминых, **С. И. Карпов**, В. Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т. 1. – № 4. – С. 650-657.
33. Состояние воды в мембранах на основе ароматических полиамидов / В. В. Котов, С. А. Соколова, Г. А. Нетесова, **С. И. Карпов**, И.В. Кузнецова // Журнал физической химии. – 2005. – Т. 79. – № 10. – С. 1896-1901.
34. Смещение равновесия на межфазной границе при обмене разноподвижных ионов на ионитах / В. А. Кузьминых, **С. И. Карпов**, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. – Т. 5. – № 2. – С. 169-179.

Работы 1–34 опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК РФ; 1-10, 15-17, 21, 24, 25, 27-29, 31, 33 индексируются Web of Science и Scopus

Патенты

35. Способ концентрирования и разделения флавоноидов / Н. А. Беланова, **С. И. Карпов**, В. Ф. Селеменев, Ф. Рёсснер, Е. О. Макаревич // патент на изобретение RUS 2646805 (Заявка 2016149469, 15.12.2016. Опубл.: 07.03.2018, Бюл. № 7).
36. Способ получения органо-неорганического высокоосновного анионообменника / Е. В. Бородина, Ф. Ресснер, **С. И. Карпов**, В. Ф. Селеменев // патент на изобретение RUS 2438780 (Заявка № 2010106672/05, 24.02.2010. Опубл.: 10.01.2012).
37. Способ получения мезопористого сорбента типа MCM-41 с молекулярными отпечатками кверцетина и (+)-катехина / Н. А. Беланова, **С. И. Карпов**, В. Ф. Селеменев, Ф. Рёсснер // патент на изобретение RUS 2491989 (Заявка 2012118008/05, 02.05.2012: Опубл.: 10.09.2013, Бюл. № 25).
38. Способ получения антоцианового красителя / В. М. Болотов, Т. С. Ломова, В. Ф. Селеменев, **С. И. Карпов**, О. Б. Рудаков // патент на изобретение RUS 2302436 (Заявка 2005132873/04, 25.10.2005: Опубл.: 10.07.2007, Бюл. № 19).