

PACS numbers: 75.50.Tt, 81.05.Rm, 81.07.Wx, 82.75.-z, 83.80.Gv, 87.15.M-, 87.50.C-

Пористые магнитные сорбенты на основе наночастиц Fe_3O_4 для селективного извлечения оптически активных молекул

С. В. Колотилов, А. В. Швец, И. В. Василенко, Н. В. Касьян,
В. В. Павлищук

*Институт физической химии имени Л. В. Писаржевского НАН Украины,
просп. Науки, 31,
03028 Киев, Украина*

Показано, что иммобилизация N-ацетил-*l*-аланина и N-ацетил-*l*-пролина на поверхности композита мезопористого молекулярного сита МСМ-41 с диаметром каналов около 3 нм и наночастиц Fe_3O_4 (МСМ-41/ Fe_3O_4) позволяет получить пористые магнитные материалы, способные сорбировать аминокислоты, моно- и дисахариды. Изучены изотермы сорбции изомеров лейцина полученными композитами; установлено, что композит N-ацетил-*l*-аланин/МСМ-41/ Fe_3O_4 обладает селективностью в сорбции *l*-лейцина по сравнению с *d*-лейцином при концентрациях лейцина до 8 г/л.

Показано, що іммобілізація N-ацетил-*l*-аланіна і N-ацетил-*l*-проліна на поверхні композиту мезопористого молекулярного сита МСМ-41 з діаметром каналів біля 3 нм і наночастинок Fe_3O_4 (МСМ-41/ Fe_3O_4) дозволяє одержати пористі магнетні матеріали, здатні сорбувати амінокислоти, моно- і дисахариди. Досліджено ізотерми сорбції ізомерів лейцину одержаними композитами; встановлено, що композит N-ацетил-*l*-аланін/МСМ-41/ Fe_3O_4 має селективність у сорбції *l*-лейцину у порівнянні з *d*-лейцином при концентраціях лейцину до 8 г/л.

As shown, the immobilization of N-acetyl-*l*-alanine and N-acetyl-*l*-proline on the surface of composite of mesoporous molecular sieve MCM-41 with channels' diameter of about 3 nm and Fe_3O_4 nanoparticles (MCM-41/ Fe_3O_4) makes possible to prepare porous magnetic materials capable to absorb aminoacids, mono- and disaccharides. Isotherms of leucine sorption by obtained composites are measured. As revealed, the N-acetyl-*l*-alanine/MCM-41/ Fe_3O_4 composite has selectivity in sorption of *l*-leucine compared to *d*-leucine at concentrations of leucine up to 8 g/l.

Ключевые слова: магнитные сорбенты, наночастицы Fe_3O_4 , оптически активные вещества, селективное выделение, аминокислоты.

(Получено 22 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Избирательное извлечение субстратов из многокомпонентных смесей представляет актуальную задачу аналитической химии, медицинской диагностики, биотехнологии и др. Такая задача может быть решена с помощью сорбентов, селективность которых достигается путем модификации поверхности функциональными группами или молекулами, связывающими определенные субстраты. В подавляющем большинстве случаев возможности использования сорбентов ограничиваются гомогенными средами, поскольку сорбент отделяется от смеси путем фильтрования. Однако при решении биотехнологических задач и задач медицинской диагностики часто возникает необходимость селективного экстрагирования определенных веществ из коллоидных растворов или суспензий, так как в этом случае реакционные среды часто содержат суспендированные частицы-клетки, протеины большого молекулярного веса и т.д. Использование магнитных сорбентов может позволить осуществлять отделение сорбента от реакционной смеси с помощью магнитного поля, без фильтрования раствора, что позволяет использовать такие сорбенты в гетерогенных системах [1–3]. Кроме того, в случае, если размер извлекаемого вещества или объекта сравним с размером «примесей» (например, выделение протеинов или клеток), фильтрование системы часто оказывается недопустимым, и применение магнитных сорбентов может представлять самый простой способ извлечения заданного субстрата.

Ранее нами был разработан метод получения пористых магнитных сорбентов на основе молекулярных сит МСМ-41 с инкорпорированными ферримагнитными наночастицами Fe_3O_4 (далее — МСМ/ Fe_3O_4) [4–6]. Исследование этого композита рядом методов, включая трансмиссионную и сканирующую электронную микроскопию, показало, что наночастицы Fe_3O_4 захватываются МСМ-41. Средний диаметр наночастиц (15 нм) существенно превышает средний диаметр каналов МСМ-41 (3 нм). Высокие значения площади поверхности обеспечиваются присутствием пористой кремнеземной компоненты (МСМ-41), а ферримагнитные свойства композита обусловлены наличием наночастиц Fe_3O_4 в его составе. Полученные композиты, в зависимости от содержания наночастиц Fe_3O_4 , характеризуются значениями удельной площади поверхности от 670 до 390 $\text{м}^2/\text{г}$ и значениями намагниченности насыщения (при 300 К) от 0,3 до 29 э.м.е./г, что достаточно для извлечения сорбента из жидкой реакционной смеси под действием магнитного поля постоянного магнита [5]. Преимущество композита МСМ/ Fe_3O_4 перед немо-

дифицированными магнитными частицами заключается в высоком значении площади поверхности, а преимуществом перед чистыми кремнеземными пористыми материалами является способность перемещаться под действием магнитного поля.

Цель настоящей работы заключалась в разработке метода нанесения активного слоя на пористый магнитный сорбент, способного к селективному взаимодействию с оптическими изомерами аминокислот.

В работе представлен метод синтеза магнитного сорбента, основанный на использовании мезопористого кремнеземного молекулярного сита МСМ-41 с инкорпорированными магнитными наночастицами Fe_3O_4 , поверхность которого была модифицирована производными оптически активных аминокислот.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Магнитная пористая матрица (МСМ-41/ Fe_3O_4) была синтезирована, как описано ранее [5]. N-ацетиламиноокислоты получали путем ацилирования соответствующих аминокислот по стандартной методике [7], а их хлорангидриды — путем взаимодействия с SOCl_2 , аналогично описанным методам [8].

С,Н,N-анализ проводился с использованием анализатора Carlo Erba 1106. Изотермы адсорбции метанола (290 К) определяли весовым методом, а сорбционную емкость по азоту (77 К) измеряли волюметрически.

Для синтеза композита N-ацетиламиноокислота/МСМ-41/ Fe_3O_4 суспензию, содержащую 1 г МСМ-41/ Fe_3O_4 в растворе 1 г хлорангидрида соответствующей N-ацетиламиноокислоты и 30 мг триэтиламина в 5 мл толуола, перемешивали два часа и оставляли на сутки, после чего осадок фильтровали, промывали сухим толуолом (3 раза по 10 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре. Анализ: N-ацетилаланин/МСМ-41/ Fe_3O_4 , найдено: С — 1,39%, Н — 0,17%, N — 0,32%, рассчитано для композита, содержащего 3,0 % N-ацетилаланина: С — 1,40%, Н — 0,16%, N — 0,33%; N-ацетипролин/МСМ-41/ Fe_3O_4 , найдено: С — 2,21%, Н — 0,26%, N — 0,36%, рассчитано для композита, содержащего 4,1% N-ацетилпролина: С — 2,20%, Н — 0,27%, N — 0,37%.

Для измерения изотерм адсорбции изомеров лейцина одинаковые навески сорбента выдерживали в водных растворах *d*- или *l*-лейцина соответствующих концентраций, после чего сорбент отделяли с помощью магнита и промывали водой.

Содержание лейцина в сорбенте после адсорбции определяли методом С,Н,N-анализа, по разнице содержания углерода и азота в образце и в исходном композите N-ацетиламиноокислота/МСМ-41/ Fe_3O_4 .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования композитов МСМ-41/ Fe_3O_4 показали, что с ростом содержания наночастиц Fe_3O_4 уменьшаются значения удельной площади поверхности (S) и объема пор (V), но растут значения намагниченности насыщения. Повышение содержания наночастиц Fe_3O_4 также приводит к разупорядочению структуры МСМ-41, что проявляется в уширении рефлексов на дифрактограммах этих образцов [5, 6]. Для исследования возможности создания сорбента для селективного извлечения оптически активных аминокислот был выбран композит МСМ-41/ Fe_3O_4 , содержащий 18% Fe_3O_4 , который характеризуется $S = 530 \text{ м}^2/\text{г}$, $V = 0,51 \text{ см}^3/\text{г}$ и намагниченностью насыщения 18 э.м.е./г при 300 К. Этот композит обладает, с нашей точки зрения, оптимальным сочетанием значений S , V и намагниченности насыщения при высокоупорядоченной структуре кремнеземной компоненты. Отметим, что магнитные характеристики композитов, подобных описанному в настоящей работе, практически полностью определяются природой и содержанием магнитных наночастиц в образце, и можно считать, что они не меняются при модификации поверхности кремнеземной составляющей (не считая уменьшения намагниченности насыщения, пропорционального «разбавлению» материала немагнитной составляющей — иммобилизованными органическими молекулами).

Для создания материала, способного селективно сорбировать оптически активные изомеры органических соединений, поверхность композита МСМ-41/ Fe_3O_4 была модифицирована оптически-активными молекулами. Для модификации были выбраны *N*-ацетилпроизводные *l*-аланина и *l*-пролина (рис. 1). Выбор производных *l*-аминокислот в качестве оптически-активных молекул был обусловлен их доступностью. Поскольку метод иммобилизации включал получение хлорангидрида кислоты, использовались *N*-ацетиламинокислоты, при этом роль ацетильного остатка заключалась в защите аминогруппы. Среди *N*-ацетиламинокислот выбор *N*-ацетилаланина был обусловлен его малым размером (наименьшая молекула из оптически активных *N*-ацетиламинокислот); для определения влияния строения хирального центра на сорбционные свойства композитов была проведена иммобилизация *N*-ацетилпролина.

Ковалентная иммобилизация оптически-активных аминокислот на поверхности МСМ-41/ Fe_3O_4 осуществлялась путем взаимодействия хлорангидридов *N*-ацетиламинокислот с Si-OH группами на поверхности МСМ-41/ Fe_3O_4 , приводящему к образованию группировок Si-O-C(O)-*R* (где *R* — радикал *N*-ацетиламинокислоты, связанный с ее карбоксильной группой). Для связывания HCl, образующегося при реакции хлорангидрида карбоновой кислоты с Si-OH, в реакционную смесь добавлялся триэтиламин. Известно несколько методов иммобилизации аминокислот на кремнеземных

матрицах, например, адсорбция аминокислот на поверхности, химическое закрепление путем реакции $\text{Si}-\text{OH}$ с гидроксогруппой оксипролина с образованием группы $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$, и др. [9]. Довольно распространен метод иммобилизации органических молекул на поверхности через стадию ковалентного связывания кремнийорганического соединения, например, 3-аминопропилтриалкоксисилана [10, 11]. Однако, в случае использования промежуточного «связующего» на поверхности кремнеземной матрицы образуется довольно толстый слой, что может привести к существенному снижению диаметра пор при использовании мезопористых матриц типа МСМ-41. По этой причине в настоящей работе был использован метод иммобилизации непосредственно «активной» молекулы на поверхности, без промежуточных связующих элементов.

Содержание N-ацетиламино кислот в модифицированном композите определяли методом элементного (С,Н,Н) анализа. Образцы, представленные в настоящей работе, содержали 3,0% N-ацетил-*l*-аланина и 4,1% N-ацетил-*l*-пролина (по массе), что составляет 0,023 и 0,026 молей на 100 г композита, соответственно.

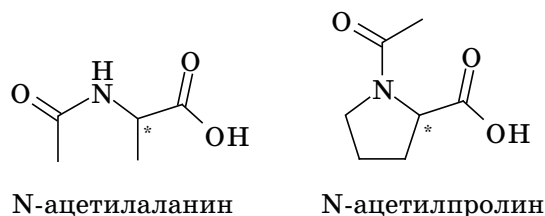


Рис. 1. Оптически активные вещества, использованные для модифицирования поверхности композита МСМ-41/ Fe_3O_4 .

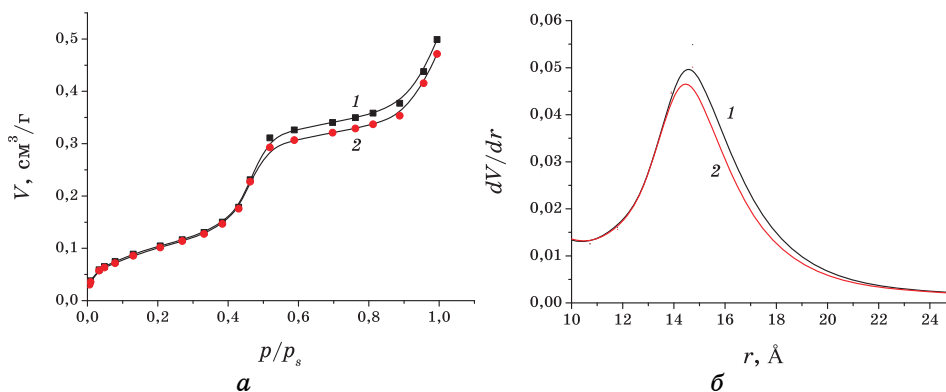


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров метанола (а) и распределение пор по радиусу (б) для композитов N-ацетилаланин/МСМ-41/ Fe_3O_4 (1) и N-ацетилпролин/МСМ-41/ Fe_3O_4 (2).

ТАБЛИЦА. Сорбционные характеристики композитов N-ацетиламино-кислота/МСМ-41/Fe₃O₄.

Образец	S (по CH ₃ OH), м ² /г, 290 К	S (по N ₂), м ² /г, 77 К	$V_{\text{микропор}}$, см ³ /г	$V_{\text{полный}}$, см ³ /г
N-ацетил- <i>l</i> -аланин/ /МСМ-41/Fe ₃ O ₄	265	260	0,035	0,40
N-ацетил- <i>l</i> -пролин/ /МСМ-41/Fe ₃ O ₄	343	245	0,035	0,38
МСМ-41/Fe ₃ O ₄	530	–	0	0,55

Сорбционные характеристики композитов с иммобилизованными аминокислотами проводили путем адсорбции паров метанола при 290 К (рис. 2, а). Также было измерено поглощение азота при 77 К и 1 атм., что дало возможность определить площадь поверхности по азоту. Сорбционные характеристики образцов приведены в таблице. Сходство изотерм адсорбции метанола для двух образцов (рис. 2) согласуется с близкими значениями содержания аминокислот.

По сравнению с исходным композитом, иммобилизация N-ацетиламино кислот приводит к снижению полного объема пор, удельной площади поверхности и к росту объема микропор, что согласуется с предположением о формировании слоя N-ацетиламино кислот на внутренней поверхности мезопор МСМ-41. Значения площади поверхности образца с иммобилизованным N-ацетил-*l*-аланином, определенные путем адсорбции метанола (при 290 К) и азота (при 77 К), близки, что может свидетельствовать об отсутствии специфического взаимодействия метанола с иммобилизованными аминокислотами. Однако для образца с N-ацетил-*l*-пролином определение площади поверхности по метанолу дало значение, превышающее в 1,4 раза значение площади поверхности, определенное по результатам измерения сорбционной емкости по азоту, что может свидетельствовать о взаимодействии молекул метанола с иммобилизованными органическими молекулами (то есть в случае сорбции метанола поверхность ведет себя не как инертная). После иммобилизации N-ацетиламино кислот средний диаметр мезопор МСМ-41 уменьшился на 0,4 нм по сравнению с исходным МСМ-41, и составляет 2,9 нм (рис. 2, б); в исходном композите МСМ-41/Fe₃O₄ средний диаметр мезопор был равен 3,3 нм). Уменьшение диаметра пор согласуется с предположением об образовании слоя иммобилизованных молекул на внутренней поверхности каналов МСМ-41, аналогичное уменьшение диаметра пор после иммобилизации органических молекул наблюдалось ранее [12–14].

Исследование адсорбционных свойств пористого композитного материала с инкорпорированными наночастицами Fe₃O₄ и иммобилизованными остатками N-ацетиламино кислот показало, что

формирование слоя органических молекул привело к некоторому уменьшению площади поверхности и объема пор по сравнению с исходным композитом МСМ-41/ Fe_3O_4 , однако эти характеристики достаточно высоки для потенциального использования полученных модифицированных композитов в качестве сорбентов.

Для определения того, существует ли селективность взаимодействия синтезированного сорбента с иммобилизованными N-ацетил-*l*-аминокислотами с оптически активными молекулами, была исследована сорбция *l*- и *d*-изомеров лейцина.

Использование систем, содержащих по отдельности *d*- или *l*-лейцин, позволило сравнить способность композитов N-ацетил-аминокислота/МСМ-41/ Fe_3O_4 сорбировать эти изомеры.

В случае композита с иммобилизованным N-ацетил-*l*-аланином, *l*-лейцин при концентрациях лейцина до 8 г/л при pH = 5 сорбируется лучше, чем *d*-лейцин. Разница в сорбционной емкости по *l*- и *d*-лейцину растет с увеличением концентрации лейцина в растворе, достигая максимума при концентрации лейцина около 4 г/л (при этом разница достигает 1,5 абсолютных процента). Изотерма адсорбции *l*-лейцина при этой концентрации выходит на участок насыщения, и дальнейшее повышение концентрации *l*-лейцина в растворе не приводит к повышению количества адсорбированного *l*-лейцина. В то же время в случае *d*-лейцина насыщение достигается при концентрации около 6 г/л, однако максимальное количество сорбируемого *d*-лейцина меньше, чем максимальное количество сорбируемого *l*-лейцина (рис. 3, а). Таким образом, при повышении концентрации лейцина в растворе до значений, превышающих 4 г/л, различие в сорбционной емкости композита N-ацетил-*l*-аланин/МСМ-41/ Fe_3O_4 по обоим изомерам лейцина снижается, но во всем диапазоне исследованных концентраций *l*-лейцин сорбиру-

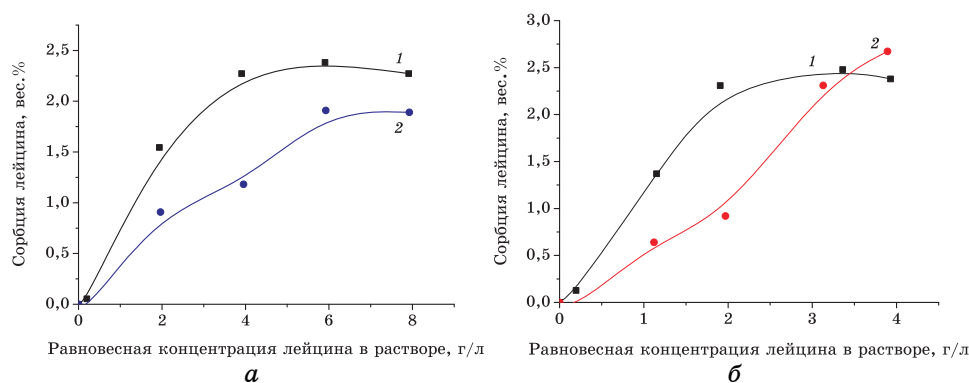


Рис. 3. Изотермы адсорбции *l*-лейцина (1) и *d*-лейцина (2) композитом МСМ-41/ Fe_3O_4 с иммобилизованным N-ацетилаланином (а) и N-ацетилпролином (б). Все данные получены при pH = 5.

ется лучше, чем *d*-лейцин. Максимальная разница в сорбции *l*- и *d*-лейцина достигается при мольном соотношении адсорбированного лейцина к иммобилизованного N-ацетил-*l*-аланину, равном 0,4 для *d*-изомера, тогда как максимальное (в исследованном диапазоне концентраций) количество адсорбированного *l*-лейцина соответствует соотношению лейцин/N-ацетил-*l*-аланин, равном 0,75.

Изотерма сорбции *l*-лейцина композитом N-ацетил-*l*-пролин/МСМ-41/Fe₃O₄ выходит на насыщение при концентрации *l*-лейцина в растворе, равной 2 г/л. При этой концентрации разница в сорбционной емкости композита по *l*- и *d*-изомерам лейцина составляет около 1,5 абсолютных процента, однако уже при концентрации лейцина в растворе около 3 г/л сорбционные емкости этого композита обоим изомерам лейцина становятся равными (рис. 2, б). Максимальная сорбционная емкость лейцина (обоих изомеров) композитом N-ацетил-*l*-пролин/МСМ-41/Fe₃O₄ соответствует адсорбции 0,65 молекул лейцина на иммобилизованную молекулу N-ацетил-*l*-пролина, что несколько меньше аналогичного значения для композита с иммобилизованным N-ацетил-*l*-пролином.

Отличие в поведении сорбента с иммобилизованным N-ацетил-*l*-аланином и N-ацетил-*l*-пролином можно объяснить разным строением этих аминокислот. Эти молекулы отличаются, в первую очередь, типом атома азота (вторичный и третичный, соответственно), и жесткостью молекулы (линейная и циклическая, соответственно). Адсорбция аминокислот на поверхности композита N-ацетил-аминокислота/МСМ-41/Fe₃O₄, по-видимому, протекает с образованием ассоциата адсорбата (лейцина) с оптически активной молекулой на поверхности. В таком случае, селективность сорбции, вероятно, обусловлена различиями констант устойчивости таких ассоциатов с разными изомерными формами лейцина. Более низкая селективность композита N-ацетил-*l*-пролин/МСМ-41/Fe₃O₄ по отношению к изомерам лейцина по сравнению с композитом N-ацетил-*l*-аланин/МСМ-41/Fe₃O₄ может быть объяснена меньшей разницей констант устойчивости ассоциатов лейцина с остатком N-ацетилпролина, иммобилизованным на поверхности МСМ-41. Отметим, что повышение рН раствора до 9 (при этом значении рН лейцин переходит в анионную форму) приводит к исчезновению различия в сорбции *l*- и *d*-лейцина сорбентом с иммобилизованным N-ацетил-*l*-аланином. Поскольку при адсорбции анионной формы разница между адсорбцией *l*- и *d*-изомеров нивелируется, можно предположить, что при формировании такого ассоциата образуются водородные связи между молекулой лейцина и N-ацетил-*l*-аланина. Устойчивость такого ассоциата (прочность связывания адсорбированной аминокислоты) может зависеть от взаимного пространственного соответствия (комплементарности) обоих компонентов.

Часть лейцина, скорее всего, сорбируется другими путями, которые могут включать физическую адсорбцию на поверхности SiO₂,

образование водородных связей по другим схемам и т.п. Такие процессы, которые идут без необходимости наличия комплементарной компоненты, дают вклад в адсорбцию обоих изомеров аминокислоты и могут быть факторами, приводящими к снижению селективности адсорбции одного изомера по сравнению с другим изомером.

Выдерживание сорбентов со связанным *l*-лейцином в воде (0,5 мл/1 мг сорбента) приводит к практически полной (более 90%) десорбции лейцина, что свидетельствует об обратимости адсорбции.

Как отмечалось выше, пористая матрица МСМ-41 представляет кремнеземный материал с каналами диаметром около 3 нм. С целью исследования доступности пор в МСМ-41 для субстратов разного размера были измерены изотермы сорбции моносахарида *d*-глюкозы и дисахаридов *d*-лактозы и *d*-мальтозы композитом N-ацетил-*l*-аланин/МСМ-41/ Fe_3O_4 (рис. 4).

Установлено, что *d*-глюкоза сорбируется в количестве до 2,2% (0,012 моля на 100 г сорбента, или приблизительно 0,5 моля на 1 моль иммобилизованного N-ацетил-*l*-аланина), при этом сорбционная емкость по дисахаридам (лактозе и мальтозе) приблизительно в два раза ниже, чем по моносахариду глюкозе, что согласуется с различием их эффективного размера. Отметим, что на рисунке приведено весовое поглощение, в отличие от молярного, но с учетом близости молекулярных масс структурных блоков эти цифры позволяют сравнивать сорбцию этих сахаров без дополнительного перерасчета. В случае максимально плотного заполнения пор и отсутствия какой-либо избирательности адсорбции моно- или дисахаридов, можно было бы ожидать, что весовые сорбционные емкости композита по моно- и дисахаридам будут близки, а молярная емкость по дисахариду будет приблизительно вдвое ниже, чем весовая

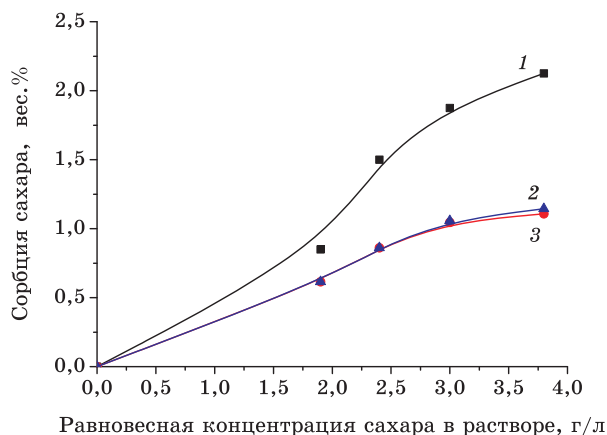


Рис. 4. Изотермы адсорбции *d*-глюкозы (1), *d*-мальтозы (2) и *d*-лактозы (3) композитом N-ацетилаланин/МСМ-41/ Fe_3O_4 .

(так как молярная масса дисахарида примерно в два раза выше, чем моносахарида). Однако, поскольку весовая сорбционная емкость по дисахаридам оказалась примерно в два раза ниже, чем по моносахариду, можно заключить, что молекулы дисахаридов не заполняют поры настолько плотно, насколько их заполняет моносахарид. В определенной мере МСМ-41 играет роль структурного ограничителя сорбируемых молекул по размеру, что позволяет осуществлять селективную сорбцию молекул, размер которых соответствует структурным характеристикам пористой матрицы. Разная адсорбция молекул мезопористыми ситами в зависимости от их размера наблюдалась ранее [14, 15].

4. ВЫВОДЫ

В результате выполнения настоящей работы установлено, что иммобилизация N-ацетил-*l*-аланина на поверхности пористой матрицы МСМ-41/Fe₃O₄ позволяет создать слой, сорбирующий *l*-изомер лейцина лучше, чем *d*-изомер в диапазоне концентраций от 0 до 8 г/л (при pH = 5), при этом наибольшее различие в способности сорбировать эти изомеры наблюдается при концентрации лейцина 4 г/л. В случае композита N-ацетил-*l*-пролин/МСМ-41/Fe₃O₄ при концентрации лейцина 2 г/л наблюдается различие в сорбционной емкости по *l*- и *d*-изомерам (при pH = 5), однако при повышении концентрации лейцина до 3 г/л сорбционные емкости композита N-ацетил-*l*-пролин/МСМ-41/Fe₃O₄ по обоим изомерам выравниваются. Селективность сорбции, вероятно, связана с образованием ассоциатов адсорбата с иммобилизированной молекулой на поверхности, которые формируются с участием водородных связей адсорбат-адсорбент. Пористая матрица МСМ-41 может играть роль структурного ограничителя сорбируемых молекул, что проявляется в различии значений сорбционной емкости композита N-ацетил-*l*-аланин/МСМ-41/Fe₃O₄ по моно- и дисахаридам.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Song, S. Zhao, P. Tchounwou, and Y.-M. Liu, *J. Chromatogr. A*, **1166**: 79 (2007).
2. A. del Campo, T. Sen, J.-P. Lellouche, and I. J. Bruce, *Journ. Magn. Magn. Mater.*, **293**: 33 (2005).
3. С. В. Колотилов, П. Н. Болтовец, Б. А. Снопок, В. В. Павлицук, *Теор. эксперим. химия*, **42**, № 4: 204 (2006).
4. С. В. Колотилов, А. В. Швец, Н. В. Касьян, В. Г. Ильин, В. В. Павлицук, *Способ приготовления магнитного сорбента на основе пористых матриц с инкорпорированными магнитными наночастицами* (Патент 17038 U Украина. B01J20/02, B01J20/30 Бюл.: 9 (2006)).
5. S. V. Kolotilov, O. Shvets, O. Cadot, N. Kasian, V. G. Pavlov, L. Ouahab, V. G.

- Ильин, and V. V. Pavlishchuk, *J. Solid State Chem.*, **179**, No. 8: 2426 (2006).
6. С. В. Колотилов, А. В. Швец, Н. В. Касьян, В. Г. Ильин, В. В. Павлищук, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **3**, вып. 4: 1033 (2005).
 7. *Синтезы органических препаратов* (Москва: Иностранная литература: 1949), с. 69.
 8. *Синтезы органических препаратов* (Москва: Иностранная литература: 1952), с. 24.
 9. В. А. Тертых, Л. А. Белякова, *Химические реакции с участием поверхности кремнезема* (Киев: Наукова думка: 1991), с. 195.
 10. D. P. Serrano, J. Aguado, and C. Vargas, *Applied Catalysis A: General*, **335**: 172 (2008).
 11. Y. Liu and H. Zou, *Journal of Chromatography A*, **1178**: 118 (2008).
 12. S. Sahoo, P. Kumar, F. Lefebvre, and S. B. Halligudi, *Journal of Catalysis*, **254**: 91 (2008).
 13. H. M. Hultman, M. de Lang, M. Nowotny, I. W. C. E. Arends, U. Hanefeld, R. A. Sheldon, and T. Maschmeyer, *Journal of Catalysis*, **217**: 264 (2003).
 14. Z. Mehraban and F. Farzaneh, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **88**: 84 (2006).
 15. K. S. W. Sing and R. T. Williams, *Part. Part. Syst. Charact.*, **21**: 71 (2004).