

СОВМЕСТИМЫЙ ПРЕКУРСОР ДЛЯ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ. МИНИ-ОБЗОР

© 2025 г. Ю. А. Щипунов

Институт химии ДВО РАН,
просп. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия
e-mail: yas@ich.dvo.ru

Аннотация. Коллоидные системы, используемые в качестве темплата в золь–гель синтезе, представляют большой интерес благодаря структурному разнообразию, однако, они весьма чувствительны к условиям проведения эксперимента. Введение прекурсора, выделение органического растворителя при гидролизе, введение каталитических добавок – кислоты или щелочи, нагрев приводят к перестройке и фазовым переходам. Поэтому окончательное состояние оказывается существенно измененным по сравнению с исходным, что не определяется *a priori*. Обзор посвящен прекурсорам с остатками этиленгликоля, которые в отличие от тетраэтооксисилана, используемого в традиционном золь–гель синтезе, гидрофильтры, растворимы в воде, гидролизуются в нейтральных водных растворах, не требуют добавления катализатора и нагрева. Кроме того, в отличие от этанола этиленгликоль в тех количествах, в которых выделяется при гидролизе, не приводит к трансформации коллоидных систем. В обзоре рассматривается получение прекурсоров, вопросы золь–гель химии и примеры формирования разнообразных функциональных материалов, которые синтезируются по более простому протоколу в одну стадию в условиях, определяемых минерализуемым темплатом, а не золь–гель процессом. Многие из них можно синтезировать только с помощью этиленгликоль–содержащих силанов.

Ключевые слова: этиленгликоль–содержащий силан, коллоидный темплат, золь–гель, монолит, бимодальный, нанокомпозит, супергидрофобный, квантовые точки, люминесцентный, фотонный материал

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института химии ДВО РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Соблюдение этических стандартов. В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

Поступила в редакцию 12.09.2025
После доработки 29.09.2025
Принята в печать 29.09.2025

COMPATIBLE PRECURSOR FOR SOL–GEL MINERALIZATION OF COLLOIDAL SYSTEMS. MINI-REVIEW

Yu. A. Shchipunov

Institute of Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

e-mail: yas@ich.dvo.ru

Abstract. Colloidal systems used as a template in sol–gel synthesis are of great interest owing to their structural diversity, however, they are very sensitive to the experimental conditions. The introduction of a precursor, the release of an organic solvent during hydrolysis, the addition of catalytic additives – acid or alkali, heating lead to rearrangement and phase transformations. As a result, the final state turns out to be significantly changed compared to the initial one, which is not determined *a priori*. The review is devoted to precursors with ethylene glycol residues, which, unlike tetraethoxysilane used in traditional sol–gel synthesis, are hydrophilic, completely soluble in water, hydrolyzes in neutral aqueous solutions, do not require the addition of a catalyst and heating. Furthermore, unlike ethanol, ethylene glycol, in the quantities in which it is released during hydrolysis, does not lead to the transformation of colloidal systems. The review covers the preparation of the precursors, the issues of sol–gel chemistry and examples of the formation of various functional materials that are synthesized using a simpler protocol in one step under conditions determined by the mineralized template, rather than the sol–gel process. Many of the mentioned silica materials can be synthesized only using ethylene glycol-containing silane.

Keywords: ethylene glycol-containing silane, colloidal template, sol–gel, monolith, bimodal, nanocomposite, superhydrophobic, quantum dots, luminescent, photonic

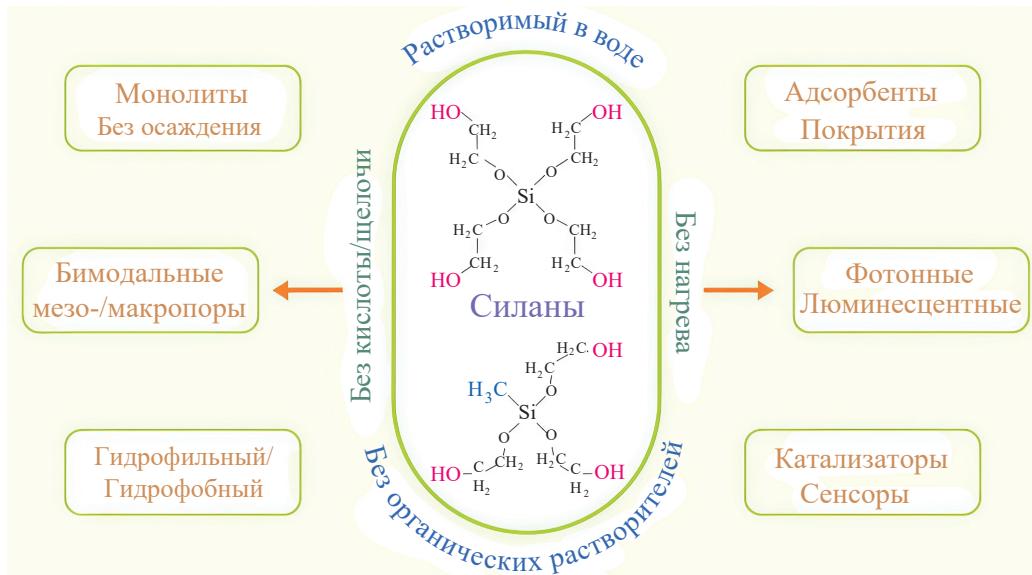
Funding. This work was funded by the budget of the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences. No additional grants have been received to conduct or direct this particular study.

Ethics declarations. There are no human or animal studies in this work.

Received September 12, 2025

Revised September 29, 2025

Accepted September 29, 2025



ВВЕДЕНИЕ

Золь–гель технология предоставляет уникальные возможности для формирования силикатных материалов с разнообразной структурой и пористостью, размерами и формой, оптическими и фотонными свойствами [1–6]. Коллоидные системы играют в этом важную роль, выступая в качестве темплата, определяющего структурную организацию и пористость на молекулярном и надмолекулярном уровнях [7–13]. Они могут быть представлены мицеллами, липосомами, эмульсиями и микроэмulsionями, монослоями, пленками, покрытиями и пенами, дисперсиями наночастиц и лиотропными жидкими кристаллами [14–18]. Их образование во всех случаях происходит при участии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и блочных сополимеров, которые обладают способностью концентрироваться на границах фаз и самоорганизовываться в объеме растворов, начиная от простых мицелл сферической формы до жидкокристаллических структур сложной топологии [16, 19–22]. Устойчивость и структурная организация коллоидных систем определяются балансом взаимодействий между ее компонентами и условиями – концентрациями, ионным составом, добавками органических растворителей и веществ, pH, температурой. Небольших изменений порой оказывается достаточно для структурных перестроек и фазовых изменений. Это часто наблюдается при золь–гель синтезе, для проведения которого вводится прекурсор, раствор подкисляется и нагревается для ускорения реакций, а органический растворитель выделяется в ходе гидролиза. Все в совокупности приводят к заметным изменениям условий, что обуславливает перестройку темплата, характер и конечный результат которых обычно не удается предсказать. Поэтому в результате золь–гель синтеза формируется материал со структурой, существенно отличающейся от той, которая была у темплата в исходном состоянии.

Хорошо известными примерами являются синтезы периодических мезопористых органосиликатных (Periodic Mesoporous Organosilicas) MCM-41 (Mobil Composition of Matter) [23, 24] и SBA-15 (Santa-Barbara Amorphous) [25, 26], осуществленные впервые в 1992 и 1998 годах соответственно. В качестве темплата в первом случае использовали ПАВ цетилtrimетиламмоний хлорид, а во втором – триблочный сополимер Pluronic P123 состава поли(этиленоксид)₂₀–поли(пропиленоксид)₇₀–поли(этиленоксид)₂₀. ПАВ и блок-сополимер в исходном растворе находились в виде сферических мицелл, а после проведения золь–гель синтеза был получен материал с порами в виде цилиндрических каналов, имеющих регулярную гексагональную упаковку. Это указывало на кардинальную перестройку темплата, происшедшую на какой-то стадии или стадиях процесса. Согласно модели “cooperative self-assembly”, предложенной Kresge с соавт. [23, 24], сферические мицеллы на начальной стадии ассоциировали в стержнеобразные агрегаты, а затем прошла их самоорганизация в гексагональную мезоструктуру. Для SBA-15 механизм был подтвержден визуализацией структур с помощью криогенной просвечивающей микроскопии в [27].

Столь кардинальные перестройки темплата в ходе золь–гель процесса не позволяют осуществить его подбор *a priori* в случае, если необходимо получение материала с заданной структурной организацией и пористостью. Одни из первых на указанную проблему обратили внимание Hoffmann с сотр. [28]. Они отметили, что традиционная золь–гель технология не позволяет провести минерализацию структур ПАВ или блок-сополимеров, не вызвав ее перестройки. Hoffmann с соавт., однако, не ограничились констатацией проблемы, а предложили ее решение. Оно заключалось в новом силиане. Вместо широко используемого тетраэтоксисилиана с остатками этилового спирта (Рис. 1а), был предложен прекурсор, в котором остатки этанола

были замещены на этиленгликоль (Рис. 1б). Последний обусловил полную растворимость силана в воде, и, что особенно важно, в его присутствии не происходили существенные изменения структур ПАВ. Это открыло новые широкие возможности для формирования силикатных мезопористых материалов.

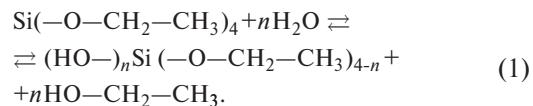
Настоящий обзор посвящен получению силанов с остатками этиленгликоля, свойствам и особенностям золь–гель химии. Приводится ряд примеров успешного синтеза мезопористых материалов и формирования разнообразных функциональных композитных структур. Основному рассмотрению предшествует информация о традиционном золь–гель методе и его недостатках, ограничивающих широкое применение в колloidной химии.

Следует отметить, что силаны с остатками этиленгликоля и вопросы соответствующей золь–гель химии уже рассматривались в трех обзорах. Первый был опубликован в 2007 г. [29]. Статья вышла в журнале Accounts of Chemical Research, в согласии с правилами которого авторы представляют преимущественно собственные результаты. Две других обзорных работы опубликованы в 2008 и 2023 годах [30, 31]. Они обе посвящены биометрическим аспектам, касаясь только минерализации биополимеров, микроорганизмов и клеток. Коллоидно-химические аспекты в них не рассматриваются. Поэтому настоящий обзор можно считать дополнением предыдущих статей 2008 и 2023 годов.

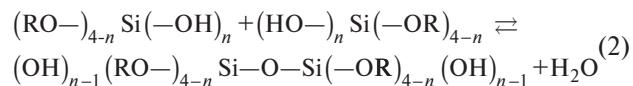
ОСНОВЫ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ ХИМИИ АЛКОКСИДОВ

В традиционной золь–гель химии чаще всего используется тетраэтоксисилан (ТЭОС) или тетраметоксисилан. Структурная формула первого приведена на Рис. 1а. ТЭОС и тетраметоксисилан являются сложными эфирами кремниевой или ортокремниевой кислоты и этилового или метилового спиртов. Они устойчивы только

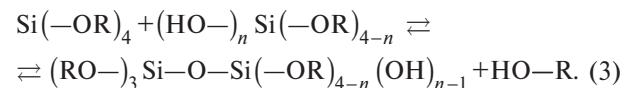
в сухой атмосфере. При контакте с влажным воздухом вода абсорбируется, инициируя гидролиз, что было установлено впервые Ebelmen [32]. Процесс протекает быстрее при растворении силана в воде в соответствии с реакцией:



В результате гидролиза ТЭОС выделяются этанол и ортокремневая кислота. Последняя может находиться в растворах только при небольших концентрациях – до ~ 0.002 М [33], а при более высоких кислота полимеризуется, вступая в реакции конденсации [1, 13, 34, 35]:



или



В результате многократного повторения реакций (2) и (3), в которые вовлекаются продукты конденсации, формируются поликремниевые кислоты. Они, собственно, и являются тем продуктом золь–гель синтеза, который обуславливает минерализацию колloidных систем, как бы делая слепок структуры, имеющейся в растворе или на границе фаз. Материал, получаемый в ходе золь–гель синтеза, представляет собой частично обезвоженные поликремниевые кислоты $\text{SiO}_2 \times x\text{H}_2\text{O}$, которые в англоязычной литературе принято называть силикой. Их иногда в русскоязычной литературе относят к кремнезему или силикату, что не совсем правильно.

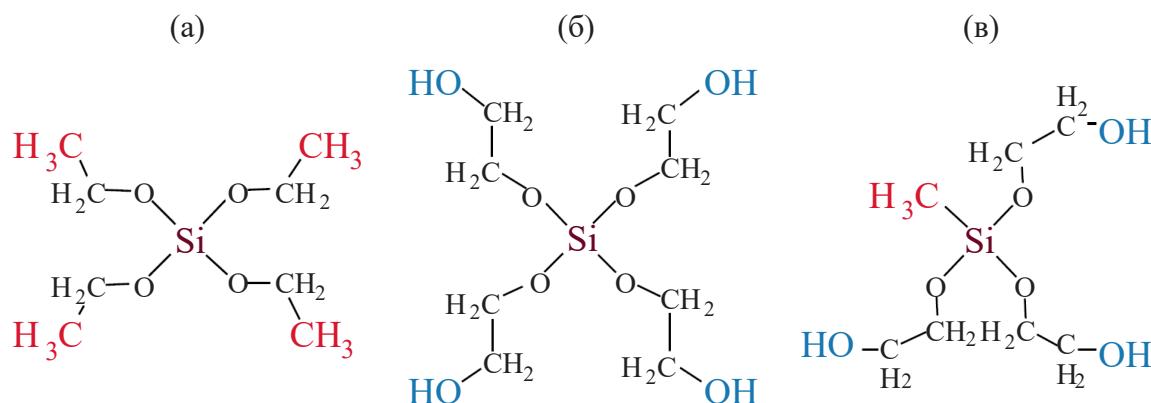


Рис. 1. Структурные формулы силанов: (а) тетраэтоксисилан (ТЭОС), (б) тетракис(2-гидроксиэтил)ортосиликат (THEOS), (в) три(2-гидроксиэтилокси)метилсилан (ТГЭМС).

Fig. 1. Structural formulas of silanes: (a) tetraethoxysilane (TEOS), (b) tetrakis(2-hydroxyethyl)orthosilicate (THEOS), (c) tris(2-hydroxyethoxy)methylsilane (THEMS).

ТЭОС при нормальных условиях является маловязкой прозрачной жидкостью. Если его контакт с воздухом не был полностью исключен, то со временем абсорбируется вода, что приводит к гидролизу (1) и реакциям конденсации (2) и (3). При этом наблюдается постепенное, медленное увеличение вязкости, а затем расслоение на затвердевшую часть, состоящую из поликремниевых кислот, и жидкость в виде водно-спиртовой смеси, отделившейся при протекании реакций гидролиза (1) и конденсации (2) и (3). Прозрачность в ходе указанных изменений сохраняется, что не позволяет порой отличить твердую и жидкую фазы друг от друга, наличие которых является свидетельством прошедшего золь–гель процесса и отсутствия силана в емкости.

Золь–гель процесс находится в значительной зависимости от условий его проведения. Это включает pH среды, присутствие неорганических солей и органических веществ, температурный режим. Кроме того, происходят изменения состава реакционной смеси, обусловленные протеканием реакций гидролиза и конденсации. Особо следует отметить следующие факторы:

— *Растворимость силанов.* Поверхность молекулы силанов является гидрофобной из-за ориентации спиртов алкильными радикалами наружу, поскольку они связаны сложноэфирной связью с атомом кремния, находящимся в центральном положении (Рис. 1а). Поэтому прекурсоры хорошо растворимы в органических средах и ограниченно растворимы в воде. В частности, ТЭОС при смешении с H₂O диспергируется в виде капель или отслаивается в виде отдельной фазы при введении значительных количеств. Чтобы полностью растворить прекурсор, добавляется органический растворитель — обычно этиловый спирт. Поэтому реакционная среда оказывается не водной, а водно-органической. Количество спирта, кроме того, увеличивается со временем из-за его выделения при гидролизе.

— *pH реакционной смеси.* Протекание реакций гидролиза (1) и конденсации (2) и (3) характеризуется противоположной зависимостью от pH. Оптимальными условиями для первой является кислая среда, для вторых — нейтральная и слабощелочная [13, 34, 35]. Если золь–гель синтез проводить в нейтральных растворах, то он настолько замедлен, что продолжается неделями [36]. Реакцию гидролиза обычно ускоряют, добавив кислоту, которая выступает в качестве катализической добавки. Смещение pH в кислую область, однако, резко замедляет реакции конденсации. Поэтому процесс в целом не ускоряется. Для его завершения практикуется смещение pH в щелочную сторону. В таком случае золь–гель синтез включает две основные стадии — начальную, проводимую в кислом растворе, и завершающую, осуществляемую в нейтральном или слабощелочном растворе [31, 37]. Подход в последнее время используется во многих работах, в которых проводятся золь–гель синтезы.

— *Температура.* Золь–гель процесс обратим из-за обратимости реакций гидролиза (1) и конденсации (2)

и (3). Он замедляется по мере формирования продуктов и тем значительнее, чем выше концентрация синтезированных поликремниевых кислот. Чтобы ускорить процесс и увеличить выход продуктов реакции, раствор подогревается [31, 36, 38].

НЕДОСТАТКИ ТРАДИЦИОННОГО ЗОЛЬ–ГЕЛЬ МЕТОДА

Недостатки выявляются из условий проведения золь–гель синтеза, рассмотренных в предыдущем разделе. Наиболее важными из них являются следующие:

— *Органический растворитель.* Его источником является силан, при гидролизе которого (1), а также в ходе реакции конденсации (3) происходит выделение спирта в качестве побочного продукта. Этанол, кроме того, добавляется для полного растворения ТЭОС, который ограниченно растворим в воде. В результате суммарное содержание органического растворителя в водном растворе, в котором проводится золь–гель синтез, оказывается весьма значительным. Оно может достигать 35% [31, 39]. Реакционная среда фактически является водно-спиртовой, физико-химические свойства которой отличаются весьма значительно от исходного водного раствора ПАВ или блок-сополимера. В частности, диэлектрическая постоянная смеси воды с 33.3 масс. % этанола составляет 59.16 по сравнению с 78.54 для H₂O (25°C) [40], т.е. она существенно менее полярна. Это сказывается на растворимости, гидрофобном эффекте и гидрофильно-липофильном балансе, которые являются определяющими в мицеллообразовании, структурообразовании и фазовом поведении в колloidных системах. Значительное воздействие этанола на структуры, формируемые ПАВ и блочными сополимерами, и их фазовое поведение показано во многих работах [16, 41–43]. Оно также проявляется при проведении золь–гель синтеза с ТЭОС, что впервые особо отметили Hoffmann с соавт. [28, 44], а также ряд других исследователей [45–50].

Следует отметить работу [51], в которой в качестве темплата взяли неионногенные ПАВ с полиэтиленгликоловой полярной областью, образующие при определенном соотношении с водой hexagonal phases (H₁). Метанол, выделившийся при гидролизе тетраметокси-силана, привел к ее разрушению, что не позволило синтезировать силикат с соответствующей структурой. Это удалось сделать только после восстановления исходного состояния, удалив спирт под вакуумом. Использованный метод является трудоемким, но в каких-то случаях его можно применять для решения поставленных задач.

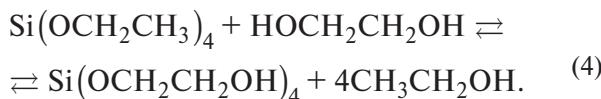
— *Temperatura и pH среды.* Золь–гель процесс проводится в определенных диапазонах pH и температуры, являющихся оптимальными. Они создаются добавлением кислоты или щелочи в реакционную смесь, которые ускоряют реакции гидролиза и конденсации. С этой же целью осуществляется ее нагрев [1, 13, 34, 35]. Смещение pH и повышение температуры могут привести к структурным перестройкам и фазовому состоянию темплата,

существенно изменив его структуру и осложнив таким образом синтез материалов с желаемой пористостью.

Особенно проблематичной для традиционных золь–гель синтезов является нейтральная область из-за крайне замедленного гидролиза силанов. Возможное решение заключается в проведении процесса в две стадии. Он начинается добавлением кислоты, в которой ускоряются реакции гидролиза, а затем pH сдвигается в нейтральную или слабощелочную область, являющуюся оптимальной для реакций конденсации. Это может являться частичным решением проблемы, так как выделившийся при гидролизе спирт остается в реакционной смеси, оказывая негативное воздействие на коллоидный темплат.

СОВМЕСТИМЫЙ ПРЕКУРСОР

Прекурсор, не вызывающий перестроек самоорганизующихся структур ПАВ и блок-сополимеров, был предложен Hoffmann с сотр. [28, 44]. Для его получения использовался ТЭОС, в котором остатки спирта заместили на этиленгликоль по реакции трансэтерификации:



В результате ее проведения сформировался силан тетракис(2-гидроксиэтил)ортосиликат (tetrakis(2-hydroxyethyl)orthosilica), известный под сокращением THEOS (Рис. 1б). Реакция является обратимой. Выделяющийся этиловый спирт в ходе синтеза необходимо удалять для увеличения выхода. При удалении выход основного продукта по разным данным достигает 86–99% [52, 53].

Следует отметить, что Кузнецова и Белоголовина синтезировали THEOS задолго до Hoffmann с сотр. в 1969 году [54], но их статья оказалась незамеченной. Это может объясняться ее публикацией не в столь популярном издании и преимущественным описанием процедуры синтеза. Авторы не уделили свойствам силана должного внимания. Подробно история получения THEOS и предложенные подходы рассмотрены в обзоре [31].

Свойства THEOS впервые были систематически исследованы Hoffmann с сотр. [28, 44]. Они выявили ряд существенных преимуществ в сравнении с ТЕОС и совместимость по отношению к коллоидным системам. В первую очередь была отмечена растворимость в воде, с которой THEOS смешивается в любых пропорциях. Это объясняется гидрофильностью молекул благодаря терминальным гидроксильным группам в остатках этиленгликоля (Рис. 1б). Поверхность ТЭОС закрыта метильными группами молекул этанола (Рис. 1а), которые придают силану гидрофобные свойства. Хорошая растворимость THEOS в воде не требует введения органического растворителя, как это делается в случае ТЭОС. Процесс проводится без его добавок.

Другое важное отличие, также отмеченное Hoffmann с сотр. [28, 44], заключается в побочном продукте гидролиза, которым является этиленгликоль, а не этиловый спирт. Оба растворителя значительным образом различаются по свойствам. Этанол, состоящий из полярной области в виде гидроксила и углеводородного радикала, проявляет поверхностно-активные свойства, сорбируясь на границах фаз и встраиваясь в структуры, образованные ПАВ и блок-сополимерами [16, 17, 42, 55]. Этиленгликоль ведет себя иначе: он сорбируется в области полярных групп, но из-за гидрофильности и отсутствия неполярных групп не имеет возможности проникать в неполярную область [28, 44, 49, 56]. Поэтому перестройка коллоидных структур не происходит. Это было показано с помощью малоуглового нейтронного и рентгеновского рассеяния, а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии в работах [28, 49]. В них исследованы, соответственно, минерализация мицеллярной системы бромида тетрадецилтриметиламмония и лиотропного жидкого кристалла со слоистой ленточной топологией R_1 , образованного ПАВ с полярной областью из остатков холестерина (Рис. 2а, 2б). В обоих случаях синтезированный материал воспроизводил структуру исходного темплата, т.е. его перестройка в ходе золь–гель процесса не происходила (Рис. 2б).

Важно также, что THEOS гидролизуется с высокой скоростью в нейтральных средах. Добавления катализатора – кислоты или щелочи – не требуется для проведения процесса. Это принципиальное отличие от ТЭОС также впервые было установлено Hoffmann с соавт. [28, 44]. Процесс, кроме того, протекает с высокой скоростью при комнатной температуре, а при необходимости и при пониженных, приближающихся к 0°C [57–59].

Отмеченные отличия THEOS от ТЭОС показывают, что этиленгликоль–содержащий силан должен лучше подходить для минерализации коллоидных систем. Он совместим с ними, не вызывает структурных перестроек и фазовых переходов. Воспроизведение исходной структуры темплата в синтезированном материале позволяет планировать эксперимент без проведения дополнительного поискового исследования. Перечисленное является несомненными достоинствами этиленгликоль–содержащего прекурсора.

В завершение данного раздела необходимо добавить, что список силанов с остатками этиленгликоля со временем был расширен. Первыми это сделали Hüsing с соавт. [48], которые синтезировали ряд этиленгликоль–содержащих производных по реакции трансэтерификации (4), взяв соответствующие силаны с остатками этилового или метилового спиртов. Аналогичный подход использован в [60] для получения силана, содержащего гидролитически неотделяемую метильную группу. Его структурная формула приведена на Рис. 1в. Как и THEOS, силан с метильной группой – три(2-гидроксиэтокси)метилсила (ТГЭМС) – имеет ряд сходных достоинств перед аналогами с остатками спиртов. Он растворим в воде в отличие от исходного метилтриэтоксисилана [60]. Растворимость ТГЭМС составляет 20–30 масс. %. После растворения какого-либо

видимого фазового расслоения со временем не наблюдается. Для проведения синтеза добавление катализатора – кислоты или щелочи – не требуется. Процессы протекают в нейтральных водных растворах. Они оказываются медленнее, чем синтезы с THEOS, из-за наличия только трех реакционных гидроксилов, остающихся после гидролитического отделения остатков этиленгликоля. Желирование реакционной смеси при проведении синтеза при комнатной температуре завершается через 15–18 ч после добавления 30 масс. % ТГЭМС. При нагреве реакции ускоряются.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Введение THEOS и ТГЭМС в золь–гель химию значительным образом расширило возможности метода для синтеза материалов. В первую очередь необходимо отметить получение монолитов (Рис. 2в, 2г) [28, 61, 62]. При проведении традиционного золь–гель синтеза происходит, как правило, выпадение осадка [13, 63, 64]. Получаемые порошки имеют весьма ограниченное применение, поскольку требуется их закрепление на какой-то основе или консолидация, что не всегда является простой задачей. Монолитам, синтезируемым с помощью THEOS и ТГЭМС, можно придать различную форму и геометрию (Рис. 2в, 2г), ориентируясь на определенное практическое использование.

Синтез силикатных материалов на коллоидных темплатах в первую очередь ориентирован на формирование регулярных мезопор с большой поверхностной площадью [6, 9, 10, 64, 68–71]. Использование THEOS позволяет достичь этой цели. Hoffmann с сотр. показали [65, 72], что силикаты с высокоразвитой поверхностью формируются даже в отсутствие темплата (Табл. 1). Согласно оценкам, поверхностная площадь пор диаметром 10–20 нм составила ~1000 м²/см³ [65]. Husing с сотр. в качестве темплата взяли блок-сополимер Pluronic P123 (Табл. 1), который используется для получения хорошо известного мезопористого SBA-15. В предварительном исследовании, в котором при подготовке образцов для сверхкритической сушки для замены растворителя использовали этанол, площадь поверхности пор получилась равной 510 м²/см³ [73], а при более детальном изучении, в котором экстракцию ПАВ провели в несколько ступеней – 1010 м²/см³ [47]. Диаметр пор, по данным малоуглового рентгеновского рассеяния, в обоих случаях составил 11 нм, по данным азотной порометрии – 7.8 нм. В статье [74], в которой использовали упрощенную постсинтетическую подготовку образцов, включающую отмытку этанолом и отжиг при 300 или 500°C, результат получился ближе к первому – ~550 м²/см³. Диаметр пор по данным азотной порометрии был также равен ~8 нм (Рис. 2д).

Важное достоинство THEOS, заключающееся в формировании монолитов, дополняется бимодальным характером пористости. Синтезированные силикаты наряду с регулярными мезопорами (Рис. 2д), как было установлено впервые Husing и сотр. [73],

содержат также макропоры (Рис. 2е) (Табл. 1). Их диаметр находится в пределах 0.45–1.0 мкм, а объем – 2.4–5.1 см³/г, что заметно больше объема мезопор (0.7–1.9 см³/г) [47, 74]. Hoffmann с сотр. затем показали [65], что макропористые силикаты можно синтезировать и в отсутствие темплата. Бимодальные иерархические материалы, сочетающие мезопоры с макропорами (Рис. 2д, 2е), представляют огромный интерес для создания высокоэффективных катализаторов и сорбентов, поскольку в их случае подход к функционально активным центрам, располагающимся в мезопорах во внутреннем объеме, облегчен из-за отсутствия диффузионных ограничений для поступающих реагентов и отвода продуктов реакций.

Исследование времени желирования образцов, характеризующего золь–гель переход, выявило другое практически важное достоинство, заключающееся в протекании реакций гидролиза (1) и конденсации (2) и (3) с высокой скоростью в нейтральной области [65]. Ограничивающим фактором для традиционной золь–гель технологии является крайне медленный гидролиз при нейтральных значениях pH [31, 34, 63]. Установлено, что процесс протекает практически с одинаковой скоростью в диапазоне pH 4–10 [65]. Это, например, позволило провести иммобилизацию белков и ферментов в оптимальной для них нейтральной области, изготавлив высокоеффективные биокатализаторы [57, 59]. В [66] проведено включение люминофорного красителя люминола (5-амидо-2,3-дигидрофталазиниона-1,4) в оптически прозрачную силикатную матрицу (Рис. 2ж, 2з), который предварительно был солюбилизирован в мицеллах биосовместимого алкилполиглюкозида с небольшими добавками додецилсульфата натрия в нейтральном водном растворе. Люминесцентные свойства люминола сохранились в полном объеме (Рис. 2ж, 2з), а интенсивность люминесценции в солюбилизированном состоянии возросла в несколько раз, что представляется важным при использовании люминола в хемилюминесцентном анализе [66].

Другим примером успешного применения THEOS в нейтральной области может являться включение квантовых точек сульфида кадмия, стабилизованных меркаптоянтарной кислотой (Рис. 2и, 2к) [75]. Выделяющийся этиленгликоль в ходе гидролиза силана не привел к агрегации и осаждению квантовых точек, которые равномерно распределились в силикатной матрице. Их люминесцентные свойства полностью сохранились, а варьирование диаметра позволило регулировать цвет люминесценции (Рис. 2л).

В работах [67, 76] в качестве оптически активного компонента выступали наночастицы золота. Они были получены восстановлением HAuCl₄ с помощью сверхразветвленного полиглицидола (дендримера), содержащего многочисленные гидроксильные группы. Полиглицидол, кроме того, стабилизировал наночастицы, препятствуя их ассоциации, и служил в качестве темплата в золь–гель процессе. Синтезированный фотонный материал имел высокую оптическую прозрачность

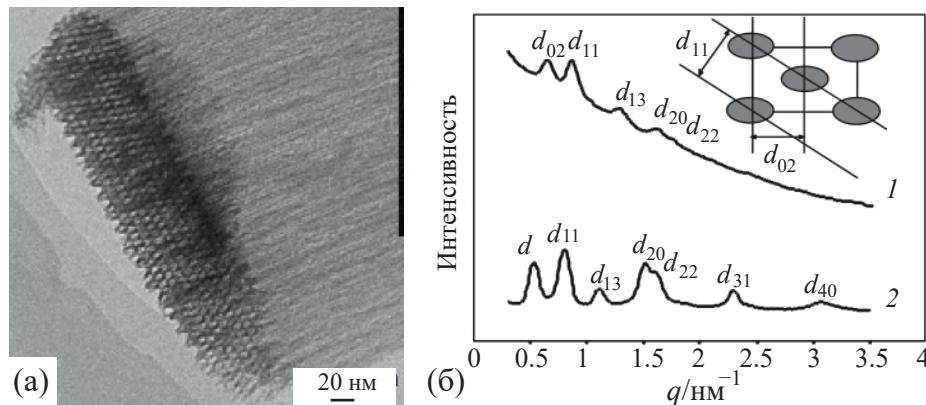


Рис. 2. Примеры темплатных синтезов. (а) Изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа, образца, синтезированного на темплате из ПАВ с функциональной группой в виде остатка холестерина. Упаковка параллельно расположенных цилиндрических пор показана схематично на соседнем рисунке справа. (б) Спектры малоуглового рентгеновского рассеяния (1) образца на изображении слева, и исходного лигроинового жидкого кристалла, использованного в качестве темплата (2). Данные работы [49]. (в) Фотография аэрогеля, синтезированного добавлением 50 масс. % THEOS в нейтральный водный раствор. Данные работы [65]. (г) Изображение полиметилсилесквиоксана в форме пузырька, из которого образец был вынут после проведения синтеза, осуществленного добавлением 30 масс. % ТГЭМС в раствор с 10 масс. % блок-сополимера Pluronic P123. Данные работы [60]. (д) Снимок, сделанный с помощью просвечивающего электронного микроскопа, образца, являющегося аналогом SBA-15. Геометрические построения поясняют расположение параллельных цилиндрических мезопор, гексагонально упакованных в силикатной матрице. Условия синтеза: 10 масс. % блок-сополимера Pluronic P123, 30 масс. % ТГЭОС, 20 масс. % глицерина, нейтральный раствор, температура комнатная. Данные работы [62]. (е) Электронно-микроскопическое изображение макропор в бимодальном образце. Условия синтеза: 10 масс. % блок-сополимера Pluronic P123, 21 масс. % THEOS, 9 масс. % ТГЭОС, 20 масс. % глицерина, нейтральный раствор, температура комнатная. Неопубликованные данные. (ж) Фотография гидрогеля, синтезированного добавлением 10 масс. % ТГЭОС в раствор с 0.9 масс. % алкилполиглюкозида, 0.1 масс. % додецилсульфата натрия и 0.001 масс. % люминола. Образец освещен УФ-лампой (352 нм). Данные работы [66]. (з) Фотолюминесцирующий аэрогель, приготовленный высушиванием гидрогеля (ж) в сверхкритических условиях. Неопубликованные данные. (и) Снимок квантовых точек CdS, полученный с помощью просвечивающего электронного микроскопа, и (к) схематический рисунок квантовой точки, окруженный меркаптоянтарной кислотой. Неопубликованные данные. (л) Изображение фотolumинесцирующих образцов квантовых точек CdS разного размера, освещенных УФ-лампой (352 нм). Неопубликованные данные. (м) Генерирование суперконтинуума (белого света), излучаемого в виде конуса в силикатном образце длиной 14 мм, и (н) исходящего конического луча с торца в виде радужного свечения, (о) спектры лазерного луча (1) и света, излучаемого образцами со сверхразветвленным полиглицидолом в отсутствии (2) и в присутствии наночастиц золота, синтезированных в растворе с 2.0×10^{-5} (3) и 3.8×10^{-5} М H₄AuCl₄ (4). Адаптировано из [67].

Fig. 2. Examples of template syntheses. (a) Transmission electron micrograph of a sample synthesized on a templating surfactant containing a cholesterol residue as a functional group. The packing of parallel cylindrical pores is shown schematically in the neighboring figure on the right. (b) Small-angle X-ray scattering spectra of (1) the sample depicted in the figure on the left and (2) the initial lyotropic liquid crystal used as a template. Data of [49]. (c) Photograph of aerogel synthesized by adding 50 wt % THEOS in a neutral aqueous solution. Data of [65]. (d) Image of polymethylsilsesquioxane in the form of a bubble from which a sample was removed after the synthesis carried out by adding 30 wt % THEMES to a solution with 10 wt % of the Pluronic P123 block copolymer. Data of [60]. (e) Transmission electron micrograph of a sample analogous to SBA-15. Geometric constructions explain the arrangement of parallel cylindrical mesopores hexagonally packed in a silicate matrix. Synthesis conditions: 10 wt % Pluronic P123 block copolymer, 30 wt % THEOS, 20 wt % glycerin, neutral solution, room temperature. Data of [62]. (f) Electron micrograph of macropores in a bimodal sample. Synthesis conditions: 10 wt % of Pluronic P123 block copolymer, 21 wt % THEOS, 9 wt % THEOS, 20 wt % glycerin, neutral solution, room temperature. Unpublished data. (g) Photograph of a hydrogel synthesized by adding 10 wt % THEOS to a solution with 0.9 wt % alkyl polyglucoside, 0.1 wt % of sodium dodecyl sulfate and 0.001 wt % luminol. The sample is illuminated with a UV lamp (352 nm). Data of [66]. (h) Photoluminescent aerogel prepared by drying hydrogel (g) under supercritical conditions. Unpublished data. (i) Transmission electron micrograph of a CdS quantum dot and (j) schematic representation of the quantum dot surrounded by mercaptosuccinic acid. Unpublished data. (k) Image of photoluminescent samples of CdS quantum dots with different sizes illuminated with a UV lamp (352 nm). Unpublished data. (l) Generation of a supercontinuum (white light) emitted as a cone in a silicate sample 14 mm long and (m) the conical beam outgoing from the end as a rainbow glow, and (n) spectra of (1) the laser beam and the light emitted by samples with hyperbranched polyglycidol (2) in the absence and in the presence of gold nanoparticles synthesized in a solution containing (3) 2.0×10^{-5} and (4) 3.8×10^{-5} M H₄AuCl₄. Adapted from [67].

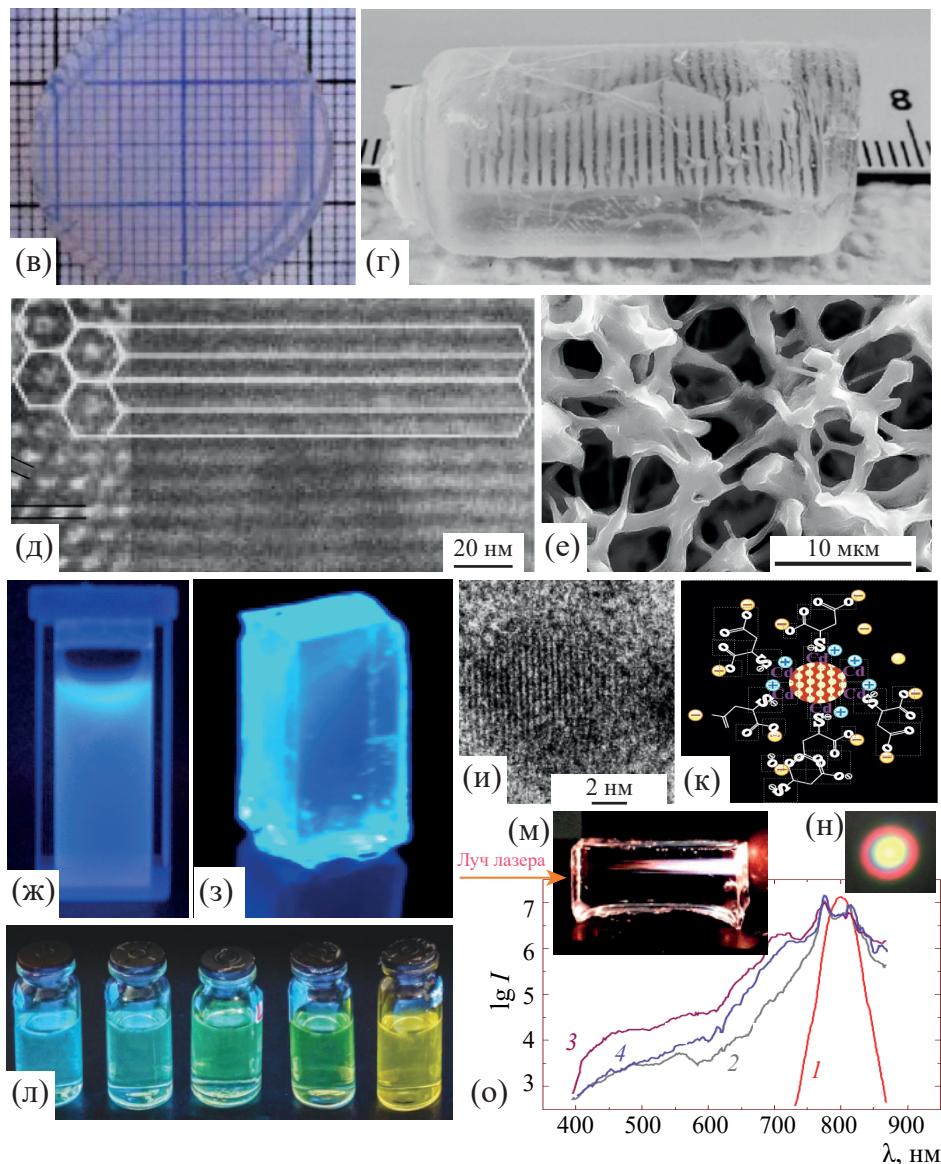


Рис.2. Окончание.
Рис.2. Ending.

и хорошие нелинейно-оптические свойства, благодаря которым при пропускании фемтосекундных лазерных импульсов длительностью 45 фс с частотой 100 Гц генерировалось яркое белое свечение (суперконтинуум) (Рис. 2м, 2н), обусловленное значительным уширением спектра (Рис. 2о).

При использовании силана с метильной группой открываются дополнительные возможности для формирования силикатных материалов. Неотделяемая гидролитически $-\text{CH}_3$ группа выстилает поверхность пор, что приводит к смене полярности с гидрофильной на гидрофобную. ТГЭМС позволил синтезировать в одну стадию супергидрофобный полиметилсилекскиксан, сочетающий мезо- и макропоры, который хорошо

абсорбировал органические растворители. В качестве темпата служил триблоксополимер Pluronic P123 [60].

Более расширенный ряд функциональных силикатных материалов, получаемых минерализацией коллоидных темплатов с помощью THEOS, а также ТГЭМС приведен в Табл. 1. Многие из них удается сформировать только благодаря отмеченным достоинствам силанов – растворимости в воде, проведению процессов при нейтральных значениях pH без добавления катализатора (кислоты/щелочи) и нагрева, этиленгликолю, гидролитически отщепляемому при гидролизе, который не приводит к перестройкам коллоидных структур и фазовым переходам. В числе материалов, представляющих практический интерес, можно отметить бимодальные аналоги SBA-15, MCM-41 и MCM-48 с высокоразвитой

Таблица 1. Силикатные материалы, синтезированные на коллоидных темплатах с помощью THEOS и ТГЭМС**Table 1.** Silicate materials synthesized on colloidal templates using THEOS and THEMCS

Силан/ Концентрация	Коллоидный темплат	Структура, свойство, функциональность силикатного материала	Примечания	Год публикации, ссылка
THEOS 10 масс. %	Бромид тетра-децилтри-метиламмония 10, 20, 30 масс. %	— Темплат в виде сферических мицелл. — Желирование реакционной смеси по фракタルному механизму.	— Первое исследование с THEOS. — Выявлены основные достоинства силана в сравнении с ТЭОС. — Доказано с помощью малоуглового нейтронного рассеяния отсутствие перестройки темплата в ходе золь/гель процесса.	1998 [28]
THEOS 7–50 масс. %	Бромид тетра-децилтри-метиламмония 20, 40 масс. %	— Сохранение исходной жидкокристаллической гексагональной структуры ПАВ (40 масс. %). — Желирование реакционной смеси по фракタルному механизму.	— Определена минимальная концентрация силана для желирования — 7 масс. %. — Изучена кинетика золь–гель процесса с помощью малоуглового нейтронного рассеяния. — Подтверждено отсутствие перестроек жидкокристаллического темплата в ходе синтеза.	1999 [44]
THEOS 1–3 масс. %	<i>N</i> -додеканоил-β-аланин 3 масс. % рН 6	— Фибриллы ПАВ, окруженные силикатной оболочкой.	— Сохранение фибриллярной структуры ПАВ в ходе синтеза, подтвержденное с помощью просвечивающего электронного микроскопа.	2005 [85]
THEOS ~31 масс. % ^a	Блок-сополимер Pluronic P123 20 масс. % ^a	— Поры ~11 нм. — Площадь поверхности мезопор ~510 м ² /г.	— Первый синтез аналога SBA-15. — Впервые синтезирован бимодальный монолит с макропорами и регулярными мезопорами.	2003 [85]
THEOS ^b	Блок-сополимер Pluronic P123	— Бимодальный материал с мезо- и макропорами. — Поры диаметром 7.8 нм и 0.45 мкм. — Площадь поверхности мезопор ~1010 м ² /г, объем — 1.9 см ³ /г. — Объем макропор — 5.1 см ³ /г.	— Исследование совокупностью физико-химических методов. — Установлено влияние кислотности среды на формирование, структуру и пористость. — Сравнительное изучение силанов с остатками этиленгликоля, пропан-1,2-диола и глицерина.	2005 [47]
THEOS 50 масс. %	Без темплата.	— Оптически прозрачные аэрогели (Рис. 2в). — Бимодальный материал. — Радиус мезопор 9.5–12.3 нм. — Площадь поверхности мезопор ~1 000 м ² /г.	— Синерезис – отделение раствора при уплотнении силиката во время старения сведено к минимуму добавлением до 5 масс. % <i>N</i> -[(trimethoxysilyl)-propyl]- <i>N,N,N</i> -trimethylammonium chloride. — Показано, что процесс протекает с высокой скоростью в диапазоне рН 4–10 на основании оценок времени золь–гель перехода.	2006 [65]
THEOS 30 масс. %	Блок-сополимер Pluronic P123 10 масс. %	— Бимодальный материал. — Поры ~8 нм и ~1 мкм. — Площадь поверхности мезопор ~550 м ² /г, объем — 0.7 см ³ /г.	— В реакционную смесь добавлялся глицерин (20 масс. %). — Синтез проведен в нейтральном водном растворе и без нагрева.	2013, 2015 [62, 74]

Таблица 1. Продолжение.

Силан/ Концентрация	Коллоидный темплат	Структура, свойство, функциональность силикатного материала	Примечания	Год публикации, ссылка
		— Площадь поверхности макропор $\sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$, объем — $2.4 \text{ см}^3/\text{г}$.	— Синтезирован бимодальный монолит с мезо- и макропорами. — Измерена площадь поверхности макропор с помощью ртутной порометрии.	
THEOS 0.005– 0.01 M	Цетилтри- метиламмоний бромид 0.012 M.	— Монодисперсные сферические частицы диаметром 0.1–0.2 мкм. ^д — Аналоги мезопористых MCM-41 и MCM-48 с регулярными порами диаметром 3.4–3.92 нм с гексагональной и кубической упаковкой, соответственно. — Большая площадь поверхности пор: $810–1170 \text{ м}^2/\text{г}$. — Формирование коллоидных фотонных кристаллов с регулируемой окраской.	— Синтез по методу Stöber: щелочной раствор метанол – вода или этанол – вода (40 : 60), интенсивное перемешивание. — Высокая скорость золь–гель процесса в сравнении с тетраметоксисиланом.	2009 [77]
THEOS 10 масс. %	Мицеллы алкилполиглюкозида (Glucopolygon 215-CS, 0,9 масс. %) с 0,1 масс. % додецилсульфата натрия и солюбилизированным люминолом ($10^{-5}–10^{-2}$ масс. %).	— Оптически прозрачная силикатная матрица с высокой интенсивной люминесценцией, обусловленной люминолом (Рис. 2ж, 2з). — Люминесцентный материал для хемилюминесцентного анализа.	Включение мицелл с солибилизированным красителем при нейтральных значениях pH.	2008 [66]
THEOS 20 и 50 масс. %	Квантовые точки сульфида кадмия (0,3 масс. %), стабилизированные меркаптоянтарной кислотой (Рис. 2и, 2к).	— Люминесцентный силикатный материал. — Увеличение оптической прозрачности и интенсивности люминесценции с ростом содержания THEOS в реакционной смеси.	— Первое сообщение по формированию люминесцентного силикатного материала с квантовыми точками.	2013, 2014 [75, 86]
THEOS 10–30 масс. %	Квантовые точки сульфида кадмия (0,1–0,3 масс. %), стабилизированные меркаптоянтарной кислотой.	— Силикаты с регулируемым цветом фотoluminesценции. — Новое явление: обратимый сдвиг фотoluminesценции, индуцируемый лазерным облучением. — Использование: создание фотонных материалов с регулируемыми свойствами.	Синтезированы квантовые точки разного диаметра и люминесценцией различного цвета (Рис. 2л).	2018 [82]
THEOS 5–50 масс. %	Сверхразветвленный полиглицидол ^в 1–5 масс. %	— Оптически прозрачные гидрогели из вещества, необразующего гелевые системы. — Нетоксичные гидрогели для биомедицины.	— Силан выступает в качестве нетоксичного сшивающего агента.	2013 [87]
THEOS 50 масс. %	Сверхразветвленный полиглицидол ^в 1 масс. % HAuCl_4 0,0008 масс. % pH 6	— Оптически прозрачные ксерогели, содержащие наночастицы золота, с нелинейными оптическими свойствами.	— Сверхразветвленный полиглицидол использован для синтеза наночастиц золота, их стабилизации и в качестве темплата в золь–гель процессе.	2012, 2014 [67, 76, 88]

Таблица 1. Окончание.

Силан/ Концентрация	Коллоидный темплат	Структура, свойство, функциональность силикатного материала	Примечания	Год публикации, ссылка
		— Генерация суперконтинуума при пропускании фемтосекундных лазерных импульсов (Рис. 2м, 2н).	— Суперконтинуум — яркое белое свечение в области прохождения коротких лазерных импульсов.	
THEOS 5–50 масс. %	Дубильная кислота 1–5 масс. %.	— Мезопористый материал с узким распределением мезопор радиусом 2–4 нм, коррелирующим с размерами макромолекулы полифенола. — Наночастицы Au и Ag сформированы <i>in situ</i> восстановлением в порах с помощью дубильной кислоты. — Катализаторы.	— Дубильная кислота выступает в качестве темплата и восстановителя для получения наночастиц золота и серебра. — Синтез, проведенный при нейтральных значениях pH, позволил впервые получить монолитные нанокомпозиты различной формы, исключив осаждение полифенола.	2022 [83]
ТГЭМС ^г	Блок-сополимер Pluronic P123 10 масс. %	— Бимодальный полиметилсилесквиоксан с макро- и мезопорами, не имеющими регулярной структуры. — Значительный эффект pH раствора на протекание золь-гель процесса и структуру полиметилсилесквиоксана.	— Первый синтез силанов с тремя остатками этиленгликоля и алкильным радикалом, не отделяющимся при гидролизе. — Силан растворим в воде, несмотря на наличие гидрофобной метильной группы.	2006 [48]
ТГЭМС 30 масс. %	Блок-сополимер Pluronic P123 10 масс. %	— Бимодальный полиметилсилесквиоксан (Рис. 2г). — Поры ~4 нм и ~2.4 мкм. — Площадь поверхности мезопор ~70 м ² /г, объем — 0.16 см ³ /г. — Площадь поверхности макропор ~67 м ² /г, объем — 1.2 см ³ /г. — Супергидрофобный адсорбент, сорбирующий органические жидкости.	— Синтез проведен по аналогии с THEOS в нейтральном водном растворе и без нагрева. — Силан полностью растворился в реакционной смеси до концентрации 30 масс. %. — Регулярная структура в виде гексагонально упакованных параллельных мезопор не выявлена.	2015 [60, 74]
THEOS — ТГЭМС 30 масс. %	Блок-сополимер Pluronic P123 10 масс. %	Бимодальные материалы с регулируемой гидрофильтруемостью-гидрофобностью, мезо- и макропористостью.	Контроль над структурой, пористостью и свойствами осуществляется варьированием соотношения двух водорастворимых силанов.	2015 [74]
ТГЭМС 0.04 М	Аэрогели изnano-/ микрофибриллярной целлюлозы.	— Покрытие в виде лестничного полиметилсилесквиоксана. — Супергидрофобный композит, абсорбирующий органические растворители. — Антиприренные свойства.	— Простой одностадийный синтез лестничного полиметилсилесквиоксана из разбавленного раствора силана без добавления катализатора, органического растворителя и нагрева.	2025 [84]

^a Рассчитано на основании данных статьи, использующих мольное соотношение: Pluronic P123 : THEOS : H₂O = 0.03 : 1 : 23.

^б Удаление блок-сополимера и сушка проводились в несколько стадий: отмыка 10 масс. % раствором триметилхлорсилана в петролейном эфире, петролейным эфиром, этиловым спиртом, сушка при 200°C и отжиг при 450°C. При отмыке раствором триметилхлорсилана прошла силанизация поверхности пор.

^в Сверхразветвленный или гиперразветвленный полиглицидол относится к дендримерам со случайной топологией «branch-on-branch», содержащий алифатические полиэфирные цепи с многочисленными терминалными гидроксильными группами.

^г Концентрации указаны в виде соотношения Si/H₂O в синтезированном материале.

^д Численные значения параметров приведены для синтеза в смеси метанола с водой (40 : 60).

поверхностью макропор и регулярных мезопор [77, 78] в виде монолитов [62], пленок и покрытий [78–80], оптически прозрачные, люминесцентные, фотонные [67, 75, 76, 81, 82] и коллоидные кристаллы [77], катализитические и сорбционные, гидрофильные и супергидрофобные материалы [60, 83, 84].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение традиционного золь–гель подхода для формирования силикатных материалов на коллоидных темплатах сталкивается с главной проблемой, заключающейся в структурных перестройках и фазовых трансформациях структур ПАВ и блочных сополимеров в ходе их минерализации. Изменения обусловлены совокупностью взаимосвязанных факторов, включающих уменьшение полярности среды в результате добавления и выделения органического растворителя при гидролизе силанов, смещение pH, обусловленное добавлением кислоты на начальной стадии, а затем щелочи, нагрев, осуществляемый для ускорения кинетики реакций и увеличения выхода. Все в совокупности осложняет управление процессами и ограничивает формирование материалов с заданными структурой, пористостью и свойствами.

В обзоре рассмотрен альтернативный метод, основанный на использовании прекурсора, лучше совместимого с коллоидными системами. Совместимость объясняется рядом причин, обусловленных заменой остатков спиртов в силане на этиленгликоль. После замены на поверхности молекулы оказываются гидроксильные группы вместо метильных, что приводит к изменению полярности с гидрофобной на гидрофильную. Прекурсор становится полностью растворим в водных растворах, что исключает добавление органического растворителя. Кроме того, этиленгликоль, выделяющийся после гидролиза, не уменьшает полярность среды, как происходит в случае спиртов, а, кроме того, не обладает поверхностной активностью, которую проявляют спирты и благодаря которой они встраиваются в коллоидные структуры, приводя к их перестройке.

Этиленгликоль–содержащие силаны, что очень важно, гидролизуются в нейтральной области. Поэтому добавления кислоты, осуществляемого на начальной стадии, и последующего добавления щелочи не требуется. Золь–гель синтез проводится в одну стадию при pH, который оптимален для коллоидной системы. Реакции как гидролиза, так и конденсации протекают с высокой скоростью. Нагрев для ускорения кинетики процесса не требуется. В результате совокупности указанных факторов этиленгликоль–содержащие силаны проявляют хорошую совместимость с ПАВ и блочными сополимерами, не приводят к перестройке их структур и фазовым трансформациям в ходе золь–гель синтеза. Он проводится в одну стадию по более простому протоколу, так как нет необходимости в специальном контроле условий, которые в первую очередь задаются коллоидными системами, а не процессом минерализации.

Примеры, приведенные в обзоре, показывают, что этиленгликоль–содержащие прекурсоры вполне могут заменить силаны, используемые в традиционной золь–гель химии, и успешно применяться для получения различных функциональных силикатных материалов. Более того, условия синтеза существенно расширяются, что позволяет получать силикаты с новыми структурой, пористостью и функциями. В частности, с помощью силанов с остатками этиленгликоля формируются монолиты, которым можно придать различную форму и геометрию, а не осадки, как при традиционном золь–гель синтезе, что требует их дополнительного нанесения на подходящую основу или консолидации. Если во внимание принять совместимость этиленгликоль–содержащих силанов с биополимерами, ферментами, микроорганизмами и клетками, биомиметическая минерализация которых была рассмотрена в обзора [30, 31], то применение прекурсоров с остатками этиленгликоля на сегодняшний день для формирования функциональных материалов оказывается более обширным и разнообразным, чем традиционных с остатками спиртов. Они могут использоваться во многих областях, включая биомедицину, биотехнологию, фотонику, сенсорику и различные хай-тек приложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь–гель–технологии нанокомпозитов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”. 2007.
2. Ariga K., Hill J.P., Lee M.V., Vinu A., Charvet R., Acharya S. Challenges and breakthroughs in recent research on self-assembly // Sci. Technol. Adv. Mater. 2008. V. 9. № 1. P. 1–96.
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/1/014109>
3. Lu A.H., Zhao D., Wan Y. Nanocasting. A versatile strategy for creating nanostructured porous materials. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 2010.
4. Ariga K., Vinu A., Yamauchi Y., Ji Q., Hill J.P. Nanoarchitectonics for mesoporous materials // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2012. V. 85. № 1. P. 1–32.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.20110162>

5. *Van Der Voort P., Esquivel D., De Canck E., Goethals F., Van Driessche I., Romero-Salguero F.J.* Periodic mesoporous organosilicas: From simple to complex bridges; a comprehensive overview of functions, morphologies and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 9. P. 3913–3955.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35222B>
6. *Duan L., Wang C., Zhang W., Ma B., Deng Y., Li W., Zhao D.* Interfacial assembly and applications of functional mesoporous materials // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. № 23. P. 14349–14429.
<https://doi.org/doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00236>
7. *Bockstaller M.R., Mickiewicz R.A., Thomas E.L.* Block copolymer nanocomposites: Perspectives for tailored functional materials // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. № 11. P. 1331–1349.
<https://doi.org/10.1002/adma.200500167>
8. *Yang X.Y., Li Y., Lemaire A., Yu J.G., Su B.L.* Hierarchically structured functional materials: Synthesis strategies for multimodal porous networks // *Pure Appl. Chem.* 2009. V. 81. № 12. P. 2265–2307.
<https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-05-06>
9. *Han L., Che S.* Anionic surfactant templated mesoporous silicas (AMSSs) // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 9. P. 3740–3752.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35297D>
10. *Zhao D., Wan Y., Zhou W.* *Ordered Mesoporous Materials*. Weinheim: Wiley-VCH. 2013.
11. *Yang X.Y., Chen L.H., Li Y., Rooke J.C., Sanches C., Su B.L.* Hierarchically porous materials: Synthesis strategies and structure design // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 2. P. 481–558.
<https://doi.org/10.1039/c6cs00829a>
12. *Edler K.J.* Formation of ordered mesoporous thin films through templating // *Handbook of Sol-gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications* / Ed. by Klein L., Aparicio M., Jitianu A. Cham: Springer, 2018. P. 917–983.
13. *Pierre A.C.* *Introduction to Sol-gel Processing*. Boston : Kluwer. 2020.
14. *Schwuger M. J., Stickdorn K., Schomacker R.* Microemulsions in technical processes // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. № 4. P. 849–864.
15. *Mayer D.* Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications. New York: Wiley-VCH. 1999.
16. *Jonsson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B.* Surfactants and polymers in aqueous solutions. Chichester: John Wiley. 2002.
17. *Birdi K.S.* Surface and Colloid Chemistry. Principles and Applications. Boca Raton, FL: CRC Press. 2010.
18. *Goodwin J.W.* Colloids and interfaces with surfactants and polymers – An Introduction. Chichester: Wiley. 2004.
19. *Davies J.T., Rideal E.K.* Interfacial phenomena. New York: Academic Press. 1961.
20. *Hadjichristidis N., Pispas S., Floudas G.* Block copolymers. Synthetic strategies, physical properties, and applications. Hoboken, NJ: Wiley. 2003.
21. *Kim J.K., Yang S.Y., Lee Y., Kim Y.* Functional nanomaterials based on block copolymer self-assembly // *Prog. Polym. Sci.* 2010. V. 35. № 11. P. 1325–1349.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.06.002>
22. *Pashley R.M., Karaman M.E.* Applied colloid and surface chemistry. Hoboken, NJ: Wiley. 2021.
23. *Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature*. 1992. V. 359 . P. 710–712.
<https://doi.org/10.1038/359710a0>
24. *Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L.* A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 27. P. 10834–10843.
<https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
25. *Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores // *Science*. 1998. V. 279. № 5350. P. 548–552.
<https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
26. *Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D.* Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 24. P. 6024–6036.
<https://doi.org/doi: 10.1021/ja974025i>

27. *Ruthstein S., Schmidt J., Kesselman E., Talmon Y., Goldfarb D.* Resolving intermediate solution structures during the formation of mesoporous SBA-15 // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 10. P. 3366–3374.
<https://doi.org/10.1021/ja0559911>
28. *Sattler K., Gradzielski M., Mortensen K., Hoffmann H.* Influence of surfactant on the gelation of novel ethylene glycol esters of silicic acid // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1998. V. 102. № 11. P. 1544–1547.
29. *Hartmann S., Brandhuber D., Husing N.* Glycol-modified silanes: Novel possibilities for the synthesis of hierarchically organized (hybrid) porous materials // *Acc. Chem. Res.* 2007. V. 40. № 9. P. 885–894.
<https://doi.org/10.1021/ar6000318>
30. *Shchipunov Y.A.* Entrapment of biopolymers into sol–gel-derived silica nanocomposites // *Bio-inorganic hybrid nanomaterials* / Ed. by Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y. Weinheim. Wiley-VCH Verlag, 2008. P. 75–117.
31. *Shchipunov Y.* Biomimetic sol–gel chemistry to tailor structure, properties, and functionality of bionanocomposites by biopolymers and cells // *Mater.* 2024. V. 17. № 1. P. 224.
<https://doi.org/10.3390/ma17010224>
32. *Ebelmen J.J.* Untersuchungen über die verbindungen der borsäure und kieselsäure mit aether // *Liebigs. Ann. Chem.* 1846. V. 57. № 3. P. 319–355.
<https://doi.org/10.1002/JLAC.18460570303>
33. *Clark S.G., Holt P.F., Went C.W.* The interaction of silicic acid with insulin, albumin and nylon monolayers // *Trans. Faraday Soc.* 1957. V. 53. № 0. P. 1500–1508.
<https://doi.org/10.1039/TF9575301500>
34. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol–gel science. The physics and chemistry of sol–gel processing. Boston: Academic Press, 1990.
35. *Hench L.L.* Sol–gel silica. Properties, processing and technology transfer. Westwood, NJ: Noyes Publications, 1998.
36. *Esposito S.* Sol–gel synthesis strategies for tailored catalytic materials. Cham : Springer, 2023.
37. *Johnson P., Whateley T.L.* On the use of polymerizing silica gel systems for the immobilization of trypsin // *J. Colloid Interface Sci.* 1971. V. 37. № 3. P. 557–563.
38. *Hench L.L., West J.K.* The sol–gel process // *Chem. Rev.* 1990. V. 90. № 1. P. 33–72.
<https://doi.org/10.1021/cr00099a003>
39. *Sui X.H., Cruz-Aguado J.A., Chen Y., Zhang Z., Brook M.A., Brennan J.D.* Properties of human serum albumin entrapped in sol–gel-derived silica bearing covalently tethered sugars // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 5. P. 1174–1182.
<https://doi.org/10.1021/cm048166c>
40. *Wyman J.* The dielectric constant of mixtures of ethyl alcohol and water from –5 to 40° // *J. Am. Chem. Soc.* 1931. V. 53. № 9. P. 3292–3301.
<https://doi.org/10.1021/ja01360a012>
41. *Tanford C.* The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes. New York: Wiley-Interscience, 1980.
42. *Zana R.* Aqueous surfactant-alcohol systems: A review // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1995. V. 57. P. 1–64.
[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(95\)00235-i](https://doi.org/10.1016/0001-8686(95)00235-i)
43. *Alexandridis P., Ivanova R., Lindman B.* Effect of glycals on the self-assembly of amphiphilic block copolymers in water. 2. Glycol location in the microstructure // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 8. P. 3676–3689.
<https://doi.org/10.1021/la9912343>
44. *Sattler K., Hoffmann H.* A novel glycol silicate and its interaction with surfactant for the synthesis of mesoporous silicate // *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1999. V. 112. P. 40–44.
https://doi.org/10.1007/3-540-48953-3_9
45. *Brook M. A., Chen Y., Guo K., Zhang Z., Brennan J. D.* Sugar-modified silanes: Precursors for silica monoliths // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. № 9. P. 1469–1479.
<https://doi.org/10.1039/B401278J>
46. *Wong M.S., Knowles M.V.* Surfactant-templated mesostructured materials: Synthesis and compositional control // Nanoporous materials. Science and Technology / Ed. by Lu G. Q., Zhao X. S. London. Imperial College Press, 2004. P. 125–164.
47. *Brandhuber D., Torma V., Raab C., Peterlik H., Kulak A., Husing N.* Glycol-modified silanes in the synthesis of mesoscopically organized silica monoliths with hierarchical porosity // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 16. P. 4262–4271.
<https://doi.org/10.1021/cm048483j>

48. *Husing N., Brandhuber D., Kaiser P.* Glycol-modified organosilanes in the synthesis of inorganic-organic silsesquioxane and silica monoliths // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2006. V. 40. № 2–3. P. 131–139.
<https://doi.org/10.1007/s10971-006-8802-z>
49. *Takahashi S., Ikkai Y., Rodriguez-Abreu C., Aramaki K., Ohsuna T., Sakamoto K.* Application of a water soluble alkoxysilane for the formation of mesoporous silica from nonionic surfactant micelles bearing cholesterol // *Chem. Lett.* 2007. V. 36. № 1. P. 182–183.
<https://doi.org/10.1246/cl.2007.182>
50. *Shchipunov Y., Postnova I.* Cellulose mineralization as a route for novel functional materials // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. № 27. P. 1705042.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201705042>
51. *Attard G.S., Glyde J.C., Göltner C.G.* Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica // *Nature*. 1995. V. 378. № 6555. P. 366–368.
<https://doi.org/10.1038/378366a0>
52. *Wang G. H., Zhang L.M.* A biofriendly silica gel for in situ protein entrapment: Biopolymer-assisted formation and its kinetic mechanism // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 9. P. 2688–2694.
<https://doi.org/10.1021/jp810736v>
53. *Bravo-Flores I., Melendez-Zamudio M., Guerra-Contreras A., Ramirez-Oliva E., Alvarez-Guzman G., Zarraga-Nunez R., Villegas A., Cervantes J.* Revisiting the system silanes-polysaccharides: The cases of THEOS-chitosan and MeTHEOS-chitosan // *Macromol. Rapid Commun.* 2023. V. 42. P. 2000612.
<https://doi.org/10.1002/marc.202000612>
54. *Kuznetsova V.P., Belogolovina G.N.* Synthesis of hydroxyalkoxysilanes and urethans derived from them // *J. General Chem. USSR Eng. Transl.* 1969. V. 39. № 3. P. 515–517.
55. *Alexandridis P., Holmqvist P., Lindman B.* Poly(ethylene oxide)-containing amphiphilic block copolymers in ternary mixtures with water and organic solvent: effect of copolymer and solvent type on phase behavior and structure // *Colloid Surf. A*. 1997. V. 129–130. P. 3–21.
56. *Ivanova R., Lindman B., Alexandridis P.* Effect of glycols on the self-assembly of amphiphilic block copolymers in water. 1. Phase diagrams and structure identification // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 8. P. 3660–3675.
<https://doi.org/doi: 10.1021/la991235v>
57. *Shchipunov Y.A., Karpenko T.Y., Bakunina I.Y., Burtseva Y., Zvyagintseva T.N.* A new precursor for the Immobilization of enzymes inside sol–gel derived hybrid silica nanocomposites containing polysaccharides // *J. Biochem. Biophys. Methods*. 2004. V. 58. № 1. P. 25–38.
[https://doi.org/10.1016/S0165-022X\(03\)00108-8](https://doi.org/10.1016/S0165-022X(03)00108-8)
58. *Shchipunov Y.A., Burtseva Y.V., Karpenko T.Y., Shevchenko N.M., Zvyagintseva T.N.* Highly efficient immobilization of endo-1,3- β -D-glucanases (laminarinases) from marine mollusks in novel hybrid polysaccharide/silica nanocomposites with regulated composition // *J. Mol. Catal. B. Enzym.* 2006. V. 40. № 1–2. P. 16–23.
<https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2006.02.002>
59. *Бакунина И.Ю., Недашковская О.И., Звягинцева Т.Н.* Иммобилизация а-галактозидазы в гибридных нанокомпозитах, содержащих полисахариды // *ЖПХ* 2006. Т. 79. № 5. С. 839–844.
60. *Постнова И.В., Chen L.J., Щипунов Ю.А.* Одностадийный синтез монолитного макропористого полиметилсилесквиоксана, абсорбирующего нефть // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. № 2. С. 262–264.
<https://doi.org/10.7868/S0023291215020147>
61. *Shchipunov Y.A.* Sol–gel derived biomaterials of silica and carrageenans // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 268. № 1. P. 68–76.
[https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00457-0](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00457-0)
62. *Постнова И.В., Chen L.J., Щипунов Ю.А.* Синтез монолитного мезопористого силиката с регулярной структурой (SBA-15) и макропорами в нейтральном водном растворе при комнатной температуре // *Коллоид. журн.* 2013. Т. 75. № 2. С. 255–257.
<https://doi.org/10.7868/S0023291213020146>
63. *Iler R. K.* *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surfaces Properties, and Biochemistry*. New York: Wiley. 1979.
64. *Corriu R., Anh N.T.* Molecular chemistry of sol–gel derived nanomaterials. 2009.
65. *Hoffmann H., Meyer M., Zeitler I.* Control of morphology inside the mesoporous gel-structure in silica-gels // *Colloid Surf. A*. 2006. V. 291. № 1–3. P. 117–127.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.07.032>

66. Щипунов Ю.А., Крекотень А.В., Петухова М.В. Люминесцентный нанокомпозитный материал, синтезированный золь–гель методом в мицеллярном растворе алкилполиглюкозида с солюбилизированным люминолом // Колloid. журн. 2008. Т. 70. № 6. С. 855–862.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X08060185>
67. Postnova I., Bezverbny A., Golik S., Kulchin Y., Li H., Wang J., Kim I., Ha C.S., Shchipunov Y. Tailored hybrid hyperbranched polyglycidol-silica nanocomposites with high third-order nonlinearity // Int. Nano Lett. 2012. V. 2. № 1. P. 13–17.
<https://doi.org/10.1186/2228-5326-2-13>
68. Ciesla U., Schuth F. Ordered mesoporous materials // Micropor. Mesopor. Mater. 1999. V. 27. № 2–3. P. 131–149.
69. Soler-Illia G. J.A.A., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J. Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 11. P. 4093–4138.
<https://doi.org/10.1021/cr0200062>
70. Wan Y., Zhao D.Y. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 7. P. 2821–2860.
<https://doi.org/10.1021/cr068020s>
71. Chircov C., Spoiala A., Paun C., Craciun L., Ficai D., Ficai A., Andronescu E., Turculeț L.C. Mesoporous silica platforms with potential applications in release and adsorption of active agents // Molecules. 2020. V. 25. № 17. P. 3814.
<https://doi.org/10.3390/molecules25173814>
72. Meyer M., Fischer A., Hoffmann H. Novel ringing silica gel that do not shrink // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 7. P. 1528–1533.
<https://doi.org/10.1021/jp013371q>
73. Husing N., Raab C., Torma V., Roig A., Peterlik H. Periodically mesostructured silica monoliths from diol-modified silanes // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 14. P. 2690–2692.
<https://doi.org/doi: 10.1021/cm034036c>
74. Shchipunov Y., Postnova I., Sarin S. Bimodal SBA-15 and polymethylsilsesquioxane monoliths with regulated mesoporous structure and macroporosity // Colloid Polym Sci. 2015. V. 293. № 11. P. 3369–3380.
<https://doi.org/10.1007/s00396-015-3745-y>
75. Сергеева К.М., Постнова И.В., Щипунов Ю.А. Включение квантовых точек в силикатную матрицу с помощью совместимого прекурсора // Колloid. журн. 2013. Т. 75. № 6. С. 779–765.
<https://doi.org/10.7868/S0023291213060153>
76. Proschenco D., Mayor A., Bokin O., Golik S., Chekhlenok A., Postnova I., Shchipunov Y.A., Kulchin Y. Interaction of the femtosecond laser pulses with the new silica nanocomposites containing Au and CdS // Adv. Mat. Res. 2014. V. 835–836. № 1. P. 60–63.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.834-836.60>
77. Nakamura T., Yamada H., Yamada Y., Gurtanyel A., Hartmann S., Husing N., Yano K. New strategy using glycol-modified silane to synthesize monodispersed mesoporous silica spheres applicable to colloidal photonic crystals // Langmuir. 2009. V. 26. № 3. P. 2002–2007.
<https://doi.org/doi: 10.1021/la902498p>
78. Постнова И.В., Chen L.J., Щипунов Ю.А. Формирование макропор в бимодальном силикате, синтезированном на темплате из блочного сополимера Р123 // Колloid. журн. 2019. Т. 81. № 2. С. 224–231.
<https://doi.org/10.1134/S0023291219020137>
79. Kohler J., Feinle A., Waitzinger M., Husing N. Glycol-modified silanes as versatile precursors in the synthesis of thin periodically organized silica films // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2009. V. 51. № 3. P. 256–263.
<https://doi.org/10.1007/s10971-009-1947-9>
80. Postnova I., Sarin S., Silant'ev V., Shchipunov Y. Evolution of block copolymer template structure during the synthesis of ordered mesoporous silica // Colloid Polym. Sci. 2017. V. 295. № 4. P. 549–554.
<https://doi.org/10.1007/s00396-017-4043-7>
81. Sergeev A.A., Voznesensky S.S., Galkina A.N., Kuznetsova Y.V., Popov I.D., Rempel A.A., Postnova I.V., Shchipunov Y.A. Nanocomposites based on CdS quantum dots for laser control devices // Solid State Phenomena. 2016. V. 245. № 1. P. 67–71.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.245.67>

82. *Postnova I., Voznesenskiy S., Sergeev A., Galkina A., Kulchin Y., Shchipunov Y.* Photonic materials prepared through the entrapment of quantum dots into silica // *Colloid Surf. A.* 2018. V. 536. P. 3–9.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.09.020>
83. *Postnova I., Shchipunov Y.* Tannic acid as a versatile template for silica monoliths engineering with catalytic gold and silver nanoparticles // *Nanomater.* 2022. V. 12. № 23. P. 4320.
<https://doi.org/10.3390/nano12234320>
84. *Postnova I., Khlebnikov O., Sarin S., Shchipunov Y.* Nano/microfibrillated cellulose as a structure-directing template for one-stage synthesis of ladder polysilsesquioxane in diluted aqueous solutions at ambient conditions // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2025. V. 7. № 7. P. 4177–4182.
<https://doi.org/10.1021/acsapm.4c03776>
85. *Mitra A., Imae T., Shchipunov Y.A.* Fibrous silica composite fabricated by the sol–gel processing on aggregates of amino acid surfactant // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2005. V. 34. P. 127–130.
<https://doi.org/10.1007/s10971-005-1331-3>
86. *Voznesensky S.S., Sergeev A.A., Galkina A.N., Kulchin Y., Shchipunov Y., Postnova I.V.* Laser-induced photodynamic effects at silica nanocomposite based on cadmium sulphide quantum dots // *Opt. Express.* 2014. V. 22. № 2. P. 2105–2110.
<https://doi.org/10.1364/OE.22.002105>
87. *Postnova I., Silantev V., Kim M.H., Song G.Y., Kim I., Ha C.S., Shchipunov Y.* Hyperbranched polyglycerol hydrogels prepared through biomimetic mineralization // *Colloid Surf. B.* 2013. V. 103. P. 31–37.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.10.026>
88. *Proschchenko D., Mayor A., Bukin O., Golik S., Postnova I., Shchipunov Y., Kulchin Y.* Determination of nonlinear refractive index and two-photon absorption coefficients of new nanocomposite materials based on biosilicates using Z-scan method // *Adv. Mat. Res.* 2014. V. 1025–1026. P. 776–781.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1025-1026.776>