

УДК 544.723 + 547.458

СОРБЦИЯ ЦИНКА (II) НАНОПОРИСТЫМИ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМАМИ

Л.А. Белякова, Д.Ю. Ляшенко*

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Изучена сорбция цинка (II) из слабокислых разбавленных растворов нитрата цинка нанопористыми кремнеземами, поверхность которых химически модифицирована функциональными производными β-циклодекстрина. С помощью элементного, химического и термогравиметрического анализа, УФ и ИК спектроскопии, а также сорбционных измерений установлено строение и химический состав поверхности нанопористых органо кремнезёмов. Определены активные центры сорбции катионов цинка, установлена связь сорбционного сродства поверхности β-циклодекстринсодержащих органо кремнезёмов и химической природы боковых функциональных заместителей широкого края привитых молекул β-циклодекстрина.

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы и их соединения как продукты техногенной деятельности человека являются основными загрязнителями окружающей среды [1–3]. Они являются неразлагающимися (небиodeградирующими) токсичными веществами [3], поэтому проблема их сорбционного извлечения по-прежнему актуальна. Другая, не менее важная задача, – разработка методик экспресс-анализа примесей тяжелых металлов в питьевой и сточных водах, почвах, биологических жидкостях, а также в пищевых продуктах животного и растительного происхождения, лекарствах, косметических продуктах и средствах гигиены.

Использование органических смол и неорганических ионообменников лишь частично решает проблему извлечения тяжелых металлов из воды и водных растворов, так как с уменьшением содержания токсичных примесей существенно снижается эффективность использования ионообменных материалов [4–6].

Перспективными для извлечения и химического анализа следовых количеств токсичных металлов могут быть адсорбенты, в основе действия которых лежат процессы комплексообразования [7, 8] и молекулярного распознавания [9–12]. Помимо высокой специфичности и прочности образующихся комплексов,

они должны иметь однородный химический состав функциональных групп и высокие кинетические параметры сорбции, а, следовательно, развитую сеть транспортных пор и ненабухающую в воде и органических растворителях структуру. Высокие требования предъявляются также к гидролитической, термической, бактериальной и радиационной устойчивости адсорбентов.

Дисперсные аморфные кремнеземы широко используются как исходные матрицы в синтезе комплексообразующих адсорбентов во многом благодаря соответствию перечисленным требованиям, а также высокой реакционной способности активных центров их поверхности [13–15]. Это открывает широкие возможности для направленного конструирования на поверхности кремнезёмов разнообразных функциональных групп и супрамолекулярных структур, обладающих высокой специфичностью и селективностью. Для этого все чаще используется химическая иммобилизация различных функциональных макроциклических соединений, например, краун-эфиров, каликсаренов, циклодекстринов [16–23].

В данной работе изучена сорбция цинка (II) из разбавленных слабокислых растворов нитрата цинка нанопористыми кремнеземами, химически модифицированными функциональными β-циклодекстринами.

* контактный автор isc412@ukr.net
ХФТП 2012. Т. 3. № 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β -Циклодекстринсодержащие органо-кремнеземы (β -CD-SiO₂) были синтезированы многостадийным химическим модифицированием поверхности аморфного кремнезема (схема) с удельной поверхностью 117 м²·г⁻¹ и средним диаметром пор 34 нм [24–26]. Характер химических превращений на поверхности кремнезема был установлен с помощью анализа продуктов реакций.

Для определения химического состава и строения поверхностного слоя β -циклодекстринсодержащих органокремнезёмов, а также их структурно-сорбционных параметров (табл. 1) использовали элементный и химический анализ, потенциометрическое титрование, данные ИК спектроскопии, термогравиметрии и низкотемпературной адсорбции азота.

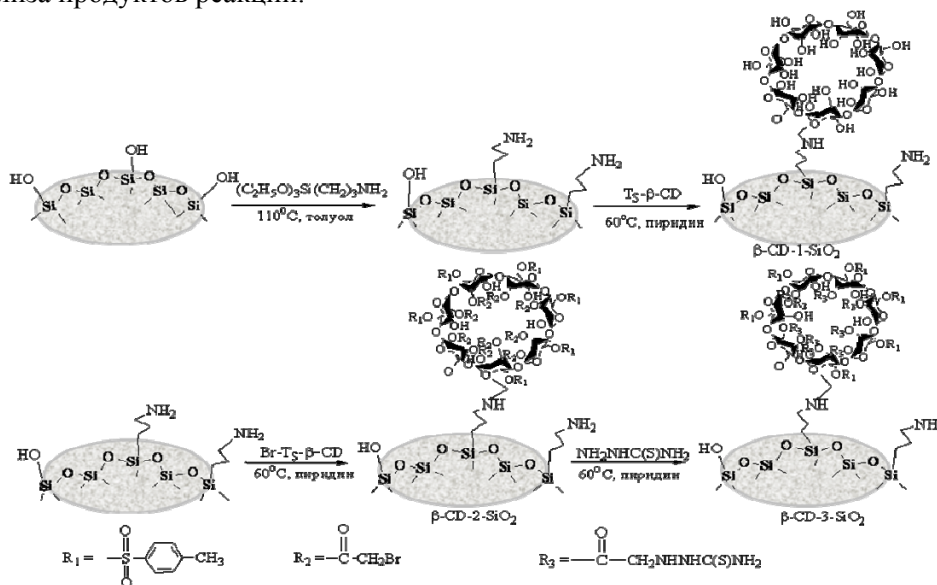


Схема. Строение поверхности нанопористых кремнезёмов, химически модифицированных функциональными β -циклодекстринами (*Br- β -циклодекстрин любезно предоставлен д.х.н. С.В. Рябовым*)

Таблица 1. Химический состав поверхностного слоя и структурно-сорбционные параметры β -циклодекстринсодержащих органокремнезёмов

Органо-кремнезем	Содержание химических элементов, %					Концентрация β -CD-групп, ммоль·г ⁻¹	$S_{уд}$ (по БЭТ), м ² ·г ⁻¹	$V_{пор}$, см ³ ·г ⁻¹	d_{cp} , нм
	H	C	N	S	Br				
β -CD-1-SiO ₂	0.40	1.60	0.40	—	—	0.02	98	0.58	29
β -CD-2-SiO ₂	0.60	2.20	0.40	0.20	0.70	0.01	95	0.50	24
β -CD-3-SiO ₂	0.65	2.30	0.80	0.50	—	0.01	90	0.42	17

Инфракрасные спектры органокремнезёмов регистрировали на однолучевом ИК спектрофотометре с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet NEXUS в интервале частот 4000–500 см⁻¹. Для записи ИК спектров прессовали пластинки массой ~30 мг, давление прессования 10⁸ Па.

УФ спектры поглощения растворов нитрата цинка и азотной кислоты записывали в кварцевых кюветах на спектрофотометре Specord M-40 в интервале длин волн 250–350 нм.

Элементный анализ органокремнезёмов проводили на приборе Elemental Analyzer EA 1110.

Изотермы адсорбции азота записывали на приборе Sorptometer KELVIN 1042 (Costech Instruments).

Относительное содержание различных форм Zn(II) в водных растворах в интервале pH 1–12 в зависимости от концентрации свободных ионов NO₃⁻ оценивали, используя программу Chemical Equilibria in Aquatic System.

Сорбцию катионов Zn(II) изучали при 22 °С в статических условиях методом отдельных навесок из водных растворов нитрата цинка с pH = 5.5 в зависимости от времени контакта с органокремнеземами и концентрации равновесного раствора. При изучении кинетики сорбции Zn(II) к серии навесок органокремнезёмов добавляли по 10 мл 0.001 М раствора Zn(NO₃)₂, перемешивали и фильтрованием отделяли твердую фазу через 5, 10, 15, 30, 60, 120 и 240 мин. При изучении равновесной сорбции Zn(II) суспензии, содержащие 0.025 г органокремнезема и 10 мл раствора нитрата цинка с концентрацией $8.0 \cdot 10^{-4}$ – $1.0 \cdot 10^{-3}$ М, термостатировали в течение 4 ч при непрерывном встряхивании. Содержание Zn(II) в растворах определяли спектрофотометрически по полосе поглощения с $\lambda_{\max} = 570$ нм с применением ксиленолового оранжевого в качестве реагента [27] на приборе Specord M-40. Величины сорбции катионов цинка рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_o - C_t)V}{m},$$

где a – величина сорбции Zn(II), мг·г⁻¹; C_o и C_t – содержание катионов цинка в растворе до и после контакта с органокремнеземом, мг·л⁻¹; V – объем раствора нитрата цинка, л; m – навеска органокремнезема, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ионы Zn(II) в водном растворе нитрата цинка существуют в виде двухвалентных катионов в кислой области (до pH ~ 7), и в форме гидроксокомплексов различного химического состава в щелочной среде (рис. 1). Следовательно, из слабокислых растворов Zn(NO₃)₂ на поверхности β-CD-SiO₂ цинк (II) может сорбироваться только в виде двухвалентных катионов.

Сорбционное равновесие для органокремнезёмов β-CD-1-SiO₂ и β-CD-3-SiO₂ достигается в течение 1 ч, для β-CD-SiO₂ – за 2 ч (рис. 2). Рассчитанное из кинетических кривых молярное отношение [Zn²⁺] : [β-CD] составляет 7 : 1, 14 : 1 и 10 : 1 соответственно для β-CD-1-SiO₂, β-CD-2-SiO₂ и β-CD-3-SiO₂. Центрами сорбции катионов цинка могут быть функциональные группы привитых молекул β-циклодекстринов (табл. 2), внут-

ренняя полость олигосахарида и остаточные аминпропильные группы поверхности кремнезема. Вместе с тем, нами было установлено, что аминпропильные группы кремнезема в условиях эксперимента не поглощают катионы цинка, а после химической иммобилизации β-циклодекстринов не вносят никакого вклада в электропроводность поверхности органокремнезёмов так же, как и первичные спиртовые группы узкого края привитых молекул олигосахаридов [28, 29]. Таким образом, потенциальными центрами сорбции катионов цинка могут быть только боковые функциональные группы широкого края торообразных молекул и внутренняя полость β-циклодекстринов.

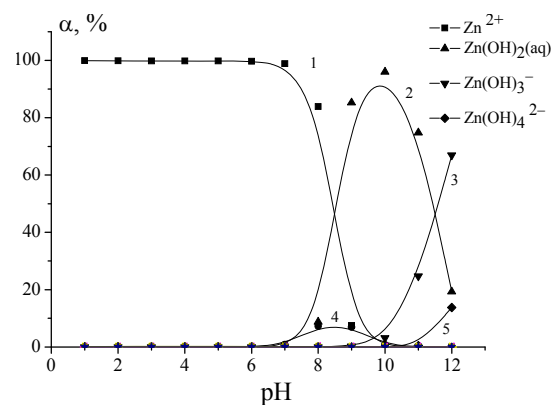


Рис. 1. Кривые распределения форм Zn(II) в 1.0 мМ водном растворе нитрата цинка в зависимости от pH

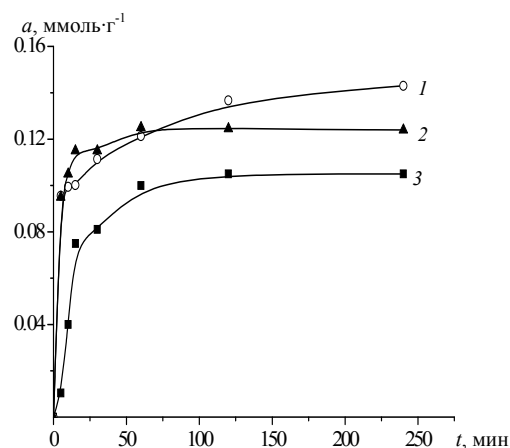


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции Zn(II) органокремнеземами β-CD-1-SiO₂–β-CD-3-SiO₂ (кривые 1–3 соответственно)

В электронных спектрах водных растворов нитрата цинка и азотной кислоты (рис. 3) регистрируется симметричная полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 302$ нм и $\varepsilon = 294$ л·моль⁻¹·см⁻¹,

которая принадлежит $n \rightarrow \pi^*$ переходу хромофора N=O в нитрат-ионе [30]. При добавлении к растворам $Zn(NO_3)_2$ и HNO_3 β -циклодекстрина, не имеющего характеристических полос поглощения в УФ области спектра, полоса поглощения $\lambda_{max}=302$ нм становится несимметричной, а ее интенсивность резко возрастает ($\epsilon=3100$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Содержание нитрат-ионов в равновесных растворах уменьшается, что в совокупности со спектральными изменениями полосы поглощения хромофора N=O свидетельствует о взаимодействии NO_3^- с β -циклодекстрином, а именно об образовании комплексов типа «хозяин – гость» в бинарных растворах, содержащих β -циклодекстрин и нитрат цинка (или азотную кислоту). Состав образующихся комплексов включения определяли методом изомолярных серий. Экспериментальные точки в обоих случаях ложатся на прямую линию для комплекса « β -циклодекстрин – нитрат-ион» состава 1 : 1 (рис. 4) в координатах уравнения Бенеша-Гильдебранда [31], а рассчитанные константы устойчивости имеют близкие значения ($K_s = 1020 \pm 51$ и

1000 ± 50 л·моль⁻¹ соответственно). Поскольку диаметр гидратированного нитрат-иона составляет 0.67 нм [32], диаметры узкого и широкого края внутренней полости молекулы β -циклодекстрина 0.52 и 0.78 нм соответственно [33], а диаметр полости на полувысоте тора равен 0.65 нм [34], нитрат-ион объемом 0.153 нм³ может входить в полость молекулы олигосахарида только через широкий край и размещаться в ее верхней части практически такого же объема (0.156 нм³), существенно затрудняя сорбцию цинка (II). Можно предположить, что внутренняя полость привитых к поверхности аминопропилкремнезема молекул олигосахарида по стерическим причинам не участвует в сорбции катионов цинка, равно как и боковые функциональные группы узкого края β -циклодекстрина, по которому проводили его химическую иммобилизацию (схема), и единственными центрами сорбции двухвалентных катионов цинка являются боковые функциональные группы широкого края молекул β -циклодекстринов.

Таблица 2. Строение поверхности функциональных β -циклодекстринсодержащих органокремнеземов

β -CD- Органокремнезем	Боковые функциональные группы широкого края молекул β -CD	Количество функциональных групп (на одну молекулу привитого β -CD)	Мольное отношение [Zn ²⁺] : [β -CD]
β -CD-1-SiO ₂	вторичные спиртовые	14	7:1
β -CD-2-SiO ₂	вторичные спиртовые, бromoацетильные	5 9	14:1
β -CD-3-SiO ₂	вторичные спиртовые, тиосемикарбазидоацетильные	5 9	10:1

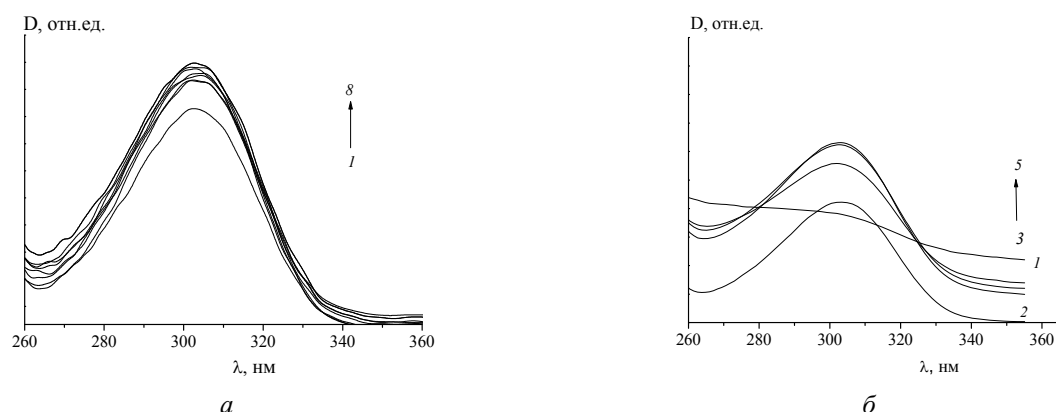


Рис. 3. УФ спектры поглощения водных растворов нитрата цинка (а) и азотной кислоты (б), а также их бинарных растворов с β -циклодекстрином (pH = 5.5, 22 °C): а – 1.0 mM $Zn(NO_3)_2$ (1), [β -CD]:[NO_3^-] = 1:1 (2), 1:2 (3), 1:6 (4), 2:3 (5), 1:5 (6), 1:8 (7), 1:9 (8); б – 0.0125 M раствор β -циклодекстрина (1), 0.1 M HNO_3 (2), [β -CD]:[NO_3^-] = 1 : 6 (3), 2 : 1 (4), 1 : 1 (5)

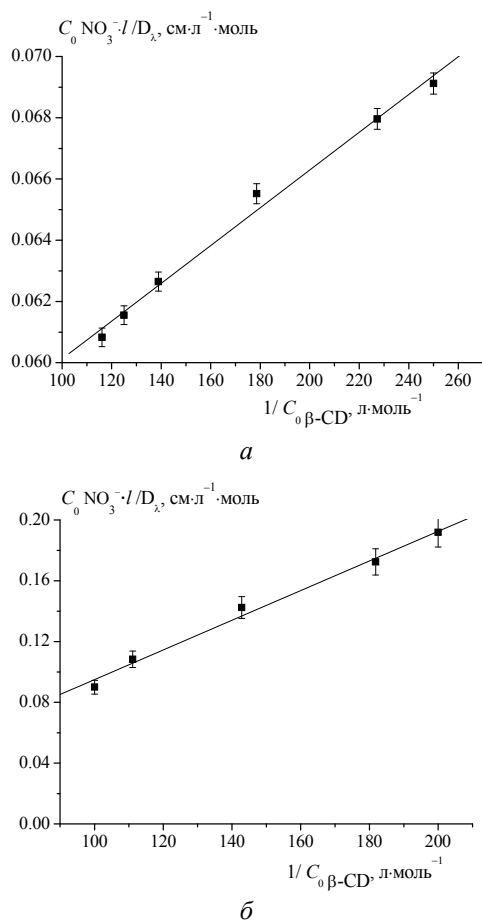


Рис. 4. Зависимость спектральных характеристик нитрат-иона от количества β -циклодекстрина в водных растворах нитрата цинка (а) и азотной кислоты (б) в координатах уравнения Бенеша-Гильдебранда для комплексов включения состава 1:1

При анализе кинетических кривых сорбции Zn(II) была использована модель Лагергрена (табл. 3) для процессов псевдопервого и псевдовторого порядка [35]. Для $\beta\text{-CD-2-SiO}_2$ кинетическая кривая хорошо спрямляется в координатах уравнения псевдовторого порядка (рис. 5, б), что может свидетельствовать о наличии двух типов активных в сорбции Zn(II) центров на его поверхности. Складывается с этим выводом и псевдопервый порядок кинетической кривой для органокремнезема $\beta\text{-CD-1-SiO}_2$ (рис. 5, а), у которого имеется только один тип сорбционно-активных функциональных групп – вторичные спиртовые группы широкого края привитых молекул β -циклодекстрина (табл. 2). Замена бромомоноацетильных групп на тиосемикарбазидоацетильные (при синтезе $\beta\text{-CD-3-SiO}_2$ – схема) приводит к уменьшению поглощения Zn(II) (табл. 2). Кинетическая кривая сорбции Zn(II)

для $\beta\text{-CD-3-SiO}_2$ имеет псевдопервый порядок (рис. 5, а). Следовательно, центрами сорбции катионов цинка в случае $\beta\text{-CD-1-SiO}_2$ являются вторичные спиртовые группы, для $\beta\text{-CD-2-SiO}_2$ – еще и бромомоноацетильные, для $\beta\text{-CD-3-SiO}_2$, по-видимому, только тиосемикарбазидоацетильные группы.

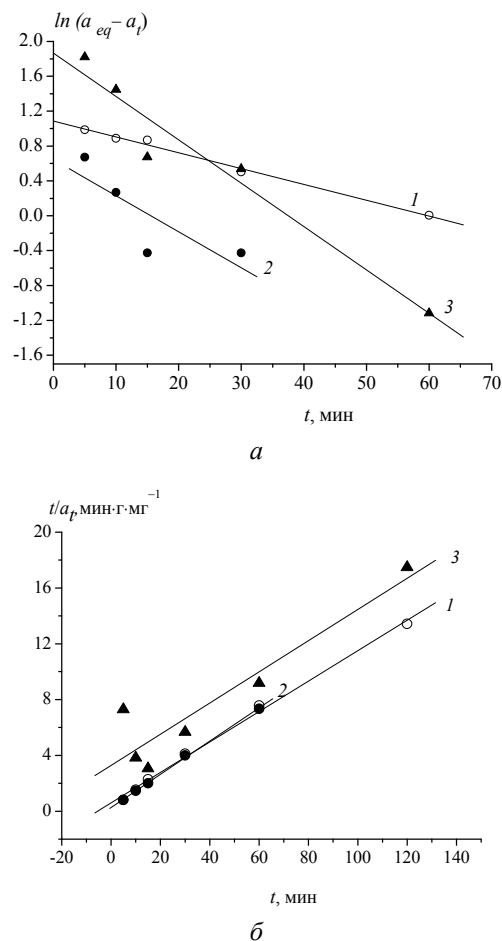


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции Zn(II) органо-кремнеземами $\beta\text{-CD-1-SiO}_2$ – $\beta\text{-CD-3-SiO}_2$ (кривые 1–3 соответственно) в координатах уравнения Лагергрена для процессов псевдопервого (а) и псевдовторого (б) порядка

На рис. 6 представлены изотермы сорбции Zn(II) на β -циклодекстринсодержащих органо-кремнеземах в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха [36, 37]. Для $\beta\text{-CD-1-SiO}_2$ и $\beta\text{-CD-3-SiO}_2$ экспериментальные изотермы хорошо описываются уравнением адсорбции Ленгмюра для однородных поверхностей, а для $\beta\text{-CD-2-SiO}_2$ – уравнением Фрейндлиха для адсорбции на гетерогенной поверхности (табл. 4). Полученные результаты согласуются с данными по кинетике сорбции Zn(II) . Таким образом, поверхность органокремнезема $\beta\text{-CD-1-SiO}_2$ и

β -CD-3-SiO₂ содержит один тип центров, которые могут сорбировать двухвалентные катионы цинка, а для β -CD-2-SiO₂ – два, поэтому

равновесная адсорбция хорошо описывается уравнением изотермы Фрейндлиха.

Таблица 3. Константы скорости k сорбции Zn(II) β -циклодекстринсодержащими органокремнеземами, рассчитанные в рамках кинетической модели Лагергрена* для процессов псевдопервого и псевдоторого порядка

Органокремнезем	Процесс псевдопервого порядка $\ln(a_{eq}-a_t) = \ln a_{eq} - k_1 t$		Процесс псевдоторого порядка $t/a_t = 1/(k_2 \cdot a_{eq}^2) + t/a_{eq}$	
	k_1 , мин ⁻¹	R^2	k_2 , г · мг ⁻¹ · мин ⁻¹	R^2
β -CD-1-SiO ₂	0.018±0.001	0.99	0.020±0.001	0.93
β -CD-2-SiO ₂	0.041±0.002	0.82	0.055±0.003	0.99
β -CD-3-SiO ₂	0.049±0.003	0.98	0.040±0.002	0.93

* a_t и a_{eq} – сорбция в момент времени t и при равновесии соответственно, мг·г⁻¹; k_1 и k_2 – константы скорости сорбции псевдопервого и псевдоторого порядка

Таблица 4. Параметры сорбции катионов цинка (II) в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для β -циклодекстринсодержащих органокремнезёмов

Органокремнезем	Изотерма Ленгмюра* $C_{eq}/a_{eq} = 1/(K_L \cdot a_m) + (1/a_m) \cdot C_{eq}$			Изотерма Фрейндлиха** $\lg a_{eq} = \lg K_F + (1/n) \cdot \lg C_{eq}$		
	a_m , мг · г ⁻¹	K_L , л · мг ⁻¹	R^2	K_F , мг · г ⁻¹	$1/n$	R^2
β -CD-1-SiO ₂	0.22±0.01	40.6±2.4	0.99	2.84±0.17	2.32	0.93
β -CD-2-SiO ₂	0.21±0.01	17.50±1.0	0.96	3.97±0.24	2.44	0.98
β -CD-3-SiO ₂	0.15±0.01	11.2±0.7	0.99	6.23±0.37	2.50	0.97

* a_{eq} – равновесная адсорбция, мг·г⁻¹; K_L – константа Ленгмюра, характеризующая энергию адсорбции; C_{eq} – равновесная концентрация адсорбтива, мг·л⁻¹; a_m – емкость адсорбционного монослоя.

** a_{eq} – равновесная адсорбция, мг·г⁻¹; K_F – константа Фрейндлиха, адсорбционная емкость; $1/n$ – константа Фрейндлиха, характеризующая интенсивность адсорбции; C_{eq} – равновесная концентрация адсорбтива в растворе, мг·л⁻¹.

Анализ изменения ИК спектров органо-кремнезёмов после сорбции цинка (II) (рис. 7) позволяет судить об участии тех или иных функциональных групп в поглощении катионов цинка. В случае β -CD-1-SiO₂ полоса поглощения валентных колебаний связи О–Н вторичных спиртовых групп (3290 см⁻¹) привитых молекул β -циклодекстрина [38–41] проявляется менее четко, что однозначно свидетельствует об их участии в сорбции цинка (II). Это согласуется с количественными данными (табл. 2) о неполном участии вторичных спиртовых групп в сорбции цинка (II). Кроме того, с помощью импедансной спектроскопии было установлено, что первичные спиртовые группы нижнего края привитых молекул β -циклодекстрина и остаточные аминогруппы поверхности не вносят вклада в электропроводность β -циклодекстринсодержащих органокремнезёмов [28, 29]. Для β -CD-2-SiO₂ после сорбции катионов цинка в ИК спектре не

проявляются характеристические полосы поглощения связей С=О (1750 см⁻¹) и С–Br (680 см⁻¹) бромомоноацетильных групп [24–26], что является доказательством их участия (наряду с вторичными спиртовыми группами) в сорбции цинка (II). В ИК спектре β -CD-3-SiO₂ после контакта с растворами нитрата цинка не проявляется полоса поглощения 2470 см⁻¹ групп –SH, уменьшается интенсивность полос поглощения валентных колебаний связи С=О в группе –CO–CH₂–NH– (1540 см⁻¹), связей –N–C–N– (1460 см⁻¹) и С=S (1440 см⁻¹) тиосемикарбазида, что, в совокупности с данными количественного анализа поверхности органокремнезема после сорбции (табл. 2) и псевдопервым порядком этого процесса (табл. 3), дает основание для вывода об участии в поглощении цинка (II) только боковых тиосемикарбазидацетильных групп привитого β -циклодекстрина. Таким образом, в зависимости от химической природы боковых функциональных групп привитых

молекул β -циклодекстрина центрами сорбции катионов цинка выступают вторичные спиртовые группы, бромоацетильные и вторичные спиртовые группы либо тиосемикарбазидоацетильные группы.

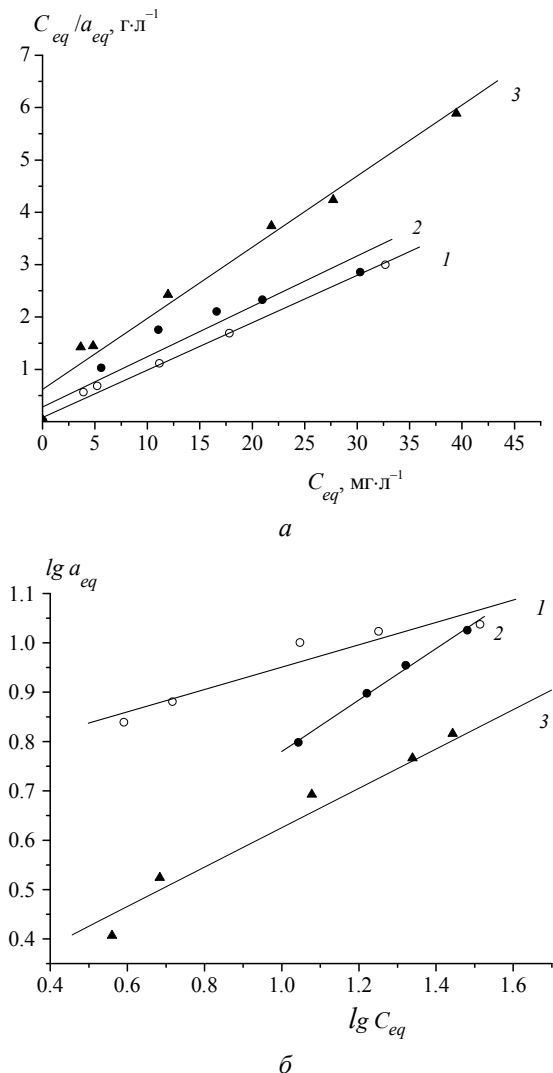


Рис. 6. Изотермы сорбции Zn(II) органокремнеземами β -CD-1-SiO₂ – β -CD-3-SiO₂ (кривые 1–3 соответственно) в координатах уравнений Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б)

Полученные результаты находят объяснение с позиций теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [42–44]. Двухвалентный катион цинка занимает промежуточное положение в ряду кислот (по теории Пирсона), а «мягкость» оснований увеличивается в ряду: спиртовый гидроксил < бромоацетил < тиосемикарбазидоацетил. Понятно, почему при одинаковом количестве боковых заместителей в привитых молекулах β -циклодекстринов наибольшая сорбция цинка (II) наблюдается для β -CD-2-SiO₂.

Наименьшее сродство двухвалентный катион цинка имеет к «жесткому» основанию (вторичным спиртовым группам). В случае β -CD-3-SiO₂ из возможных электронодонорных атомов азота, кислорода и серы в структуре боковых заместителей наиболее предпочтительной является «мягкая» группа C=S. Ряд сорбционного сродства β -циклодекстринодержащих органокремнеземов по отношению к цинку (II) выглядит следующим образом: β -CD-1-SiO₂ < β -CD-3-SiO₂ < β -CD-2-SiO₂. Нитрат-ион («жесткое» основание) образует прочные комплексы включения с полостью β -циклодекстринов не только из-за соответствия их геометрических размеров, но и в значительной степени благодаря кислородсодержащим фрагментам «жестких» кислот в составе гликозидных колец.

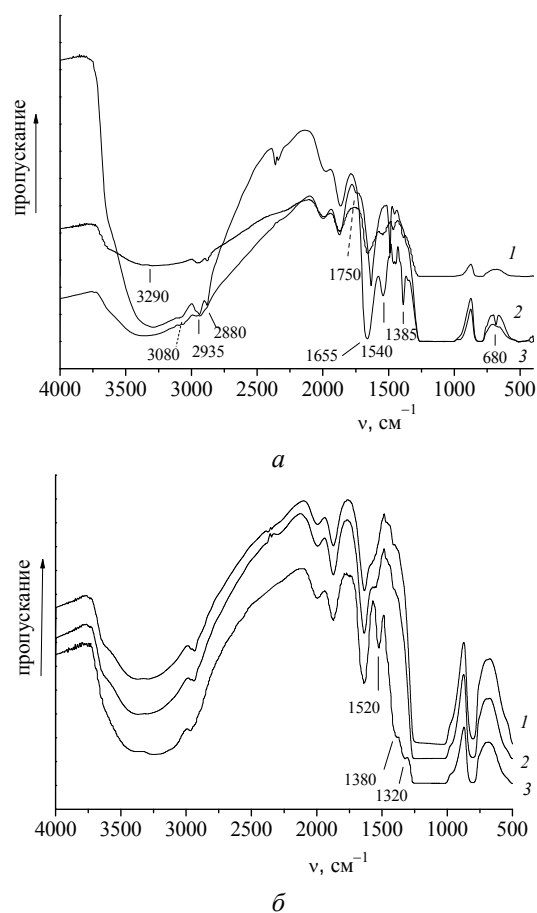


Рис. 7. ИК спектры β -циклодекстринодержащих органокремнеземов до (а) и после (б) контакта с растворами нитрата цинка

ВЫВОДЫ

Изучена сорбция цинка (II) из слабокислых разбавленных водных растворов нанопористыми органокремнеземами, отличающи-

мися химической природой боковых функциональных групп, привитых к поверхности β -циклодекстринов. Полученные сорбционные результаты проанализированы в рамках кинетической модели Лагергрена для процессов псевдопервого и псевдовторого порядка, а также моделей равновесной адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. На основании данных УФ и ИК спектроскопии, химического и элементного анализа синтезированных органокремнеземов, а также сорбционных измерений идентифицированы активные центры, ответственные за поглощение двухвалентных катионов цинка и нитрат-ионов. Показано, что сорбционное сродство органокремнеземов по отношению к цинку (II) зависит от химической природы боковых функциональных групп широкого края привитых молекул β -циклодекстринов и согласуется с теорией жестких и мягких кислот и оснований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rath R.K., Subramanian S. Adsorption, electrokinetic and differential flotation studies on sphalerite and galena using dextrin // *Int. J. Miner. Process.* – 1999. – V. 57. – P. 265–283.
2. Ho Y.S., Porter J.F., McKay G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems // *Water, Air, and Soil Pollution.* – 2002. – V. 141. – P. 1–33.
3. Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review // *Carbohydrate Polymers.* – 2004. – V. 55. – P. 77–93.
4. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. – Москва: Мир, 1966. – 154 с.
5. Marhol M. Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Their Properties and Use in Inorganic Chemistry. – Prague: Academia, 1982. – 520 p.
6. Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского и П.Г. Романкова. – Ленинград: Химия, 1982. – 416 с.
7. Myasoedova G.V., Savvin S.B. Chelating Sorbents. – Moscow: Nauka, 1984. – 172 p. (in Russian).
8. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. – 286 с.
9. Lehn J.M. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. – Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft, 1995. – 271 p.
10. Qin L., He X.W., Li W.Y., Zhang Y.K. Molecularly imprinted polymer prepared with bonded β -cyclodextrin and acrylamide on functionalized silica gel for selective recognition of tryptophan in aqueous media // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – V. 1187. – P. 94–102.
11. Akiyama T., Hishiya T., Asanuma H., Komiyama M. Molecular imprinting of cyclodextrin on silica gel support for the stationary phase of high-performance liquid chromatography // *J. Incl. Phenom. Macromol. Chem.* – 2001. – V. 41. – P. 149–153.
12. Bibby A., Mercier L. Adsorption and separation of water-soluble aromatic molecules by cyclodextrin-functionalized mesoporous silica // *Green Chem.* – 2003. – V. 5, N 1. – P. 15–19.
13. Iler R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. – New York: Wiley-Interscience, 1979. – 866 p.
14. Tertykh V.A., Belyakova L.A. Chemical Reactions with Participation of Silica Surface. – Kiev: Naukova Dumka, 1991. – 261 p. (in Russian).
15. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification on the Silica Surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 556 p.
16. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry. – Chichester-New York-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto: John Wiley and Sons, 2000. – 990 p.
17. Shiraishi S., Komiyama M., Hiray H. Immobilization of β -cyclodextrin on silica gel // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1986. – V. 59. – P. 507–511.
18. Kawaguchi Y., Tanaka M., Nakae M. et al. Chemically bonded cyclodextrin stationary phases for liquid chromatographic separation of aromatic compounds // *Anal. Chem.* – 1983. – V. 55, N 12. – P. 1852–1857.
19. Ng S.C., Ong T.T., Fu P., Ching C.B. Enantiomer separation of flavour and fragrance compounds by liquid chromatography using

- novel urea-covalent bonded methylated β-cyclodextrins on silica // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – V. 968, N 1–2. – P. 31–40.
20. *Glennon J.D., O'Connor K., Srijaranai S. et al.* Enhanced chromatographic selectivity for sodium(1+) ions on a calixarene-bonded silica phase // *Anal. Proc.* – 1993. – V. 26. – P. 153–159.
21. *Hu W., Li J.S., Feng Y.Q. et al.* Preparation and characterization of p-tert-butyl-calix[6]arene-bonded silica gel stationary phase for high-performance liquid chromatography // *Chromatographia.* – 1998. – V. 48. – P. 245–250.
22. *Jal P.K., Patel S., Mishra B.K.* Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions // *Talanta.* – 2004. – V. 62. – P. 1005–1028.
23. *Phan T.N.T., Bacquet M., Morcellet M.* The removal of organic pollutants from water using new silica-supported β-cyclodextrin derivatives // *React. Funct. Polym.* – 2002. – V. 52. – P. 117–125.
24. *Belyakova L.A., Kazdobin K.A., Belyakov V.N. et al.* Synthesis and properties of supramolecular systems based on silica // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 283, N 2. – P. 488–494.
25. *Belyakova L.A., Shvets O.M., Lyashenko D.Yu.* Nanosized centers for mercury (II) ions adsorption on a surface of modified silica // *Cent. Eur. J. Chem.* – 2008. – V. 6, N 4. – P. 581–591.
26. *Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю., Швец А.Н.* Влияние строения поверхности β-циклодекстринсодержащих кремнезёмов на адсорбцию нитрата ртути из разбавленных растворов // *Журн. физ. химии.* – 2010. – Т. 84, № 4. – С. 741–746.
27. *Studlar K., Janousek I.* The photometric determination of zink with xylenol orange // *Talanta.* – 1961. – V. 8, N 4. – P. 203–208.
28. *Белякова Л.А., Дзязько Ю.С.* Электропроводность нанопористого кремнезема, химически модифицированного β-циклодекстрином // *Укр. хим. журнал.* – 2010. – Т. 76, № 5. – С. 25–29.
29. *Дзязько Ю.С., Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю.* Диагностика поверхности функциональных органокремнезёмов методом импедансной спектроскопии // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2011. – Т. 2, № 3. – С. 242–248.
30. *Rao C.N.R.* Ultra-Violet and Visible Spectroscopy Chemical Applications. – London: Butterworth, 1961. – 264 p.
31. *Wen X., Tan F., Jing Z., Liu Z.* Preparation and study the 1:2 inclusion complex of carvediol with β-cyclodextrin // *J. Pharm. Biomed. Analysis.* – 2004. – V. 34. – P. 517–523.
32. *Chamberlain II R.V., Slowinska K., Majda M. et al.* Electrostatically-induced inclusion of anions in cyclodextrin monolayers on electrodes // *Langmuir.* – 2000. – V. 16, N 3. – P. 1388–1396.
33. *Szejtli J.* Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98, N 5. – P. 1743–1752.
34. *Belyakova L.A., Shvets O.M., Lyashenko D.Yu.* Formation of the nanostructure on a silica surface as mercury (II) ions adsorption sites // *Inorganica Chimica Acta.* – 2009. – V. 362, N 7. – P. 2222–2230.
35. *Gupta S.S., Bhattacharyya K.G.* Adsorption of Ni(II) on clays // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 295. – P. 21–32.
36. *Langmuir I.* The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Am. Chem. Soc.* – 1918. – V. 40. – P. 1361–1403.
37. *Freundlich H., Heller W.J.* The adsorption of cis- and trans-azobenzene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1939. – V. 61. – P. 2228–2230.
38. *Duncan A.B.F., Gordy W., Jones R.N.* Chemical Applications of Spectroscopy. – New York: Interscience Publishers, 1956. – 300 p.
39. *Smith A.L.* Applied Infrared Spectroscopy. – New York: John Wiley and Sons, 1982. – 328 p.
40. *Bellamy L.J.* Advances in Infrared Group Frequencies. – Methuen: London, 1968. – 350 p.
41. *Belyakov V.N., Belyakova L.A., Varvarin A.M. et al.* Supramolecular structures onto silica surface and their adsorption properties // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 285, N 1. – P. 18–26.
42. *Pearson R.G.* The theory of soft and hard acids and bases // *J. Chem. Educ.* – 1963. – V. 45. – P. 581–587.

43. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – V. 85, N 22. – P. 3533–3539.
44. Pearson R.G. Chemical hardness and density functional theory // J. Chem. Sci. – 2005. – V. 117, N 5. – P. 369–377.

Поступила 25.05.2012, принята 25.06.2012

Сорбція цинку (II) нанопористими β -циклодекстринвмісними органокремнеземами

Л.О. Белякова, Д.Ю. Ляшенко

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, isc412@ukr.net

Вивчено сорбцію цинку (II) зі слабокислих розведених розчинів нітрата цинку нанопористими кремнеземами, поверхня яких хімічно модифікована функціональними похідними β -циклодекстину. За допомогою елементного і хімічного аналізу, УФ та ІЧ спектроскопії, а також сорбційних вимірювань встановлено будову і хімічний склад поверхні нанопористих органокремнеземів. Визначені активні центри сорбції катіонів цинку, встановлено зв'язок сорбційної спорідненості поверхні β -циклодекстринвмісних органокремнеземів та хімічної природи бічних функціональних замісників широкого краю прищеплених молекул β -циклодекстину.

Zinc (II) sorption on nanoporous β -cyclodextrin-containing organosilicas

L.A. Belyakova, D.Yu. Lyashenko

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, isc412@ukr.net

Zinc (II) sorption on a surface of nanoporous silicas chemically modified with functional derivatives of β -cyclodextrin from slightly acidic dilute solutions of zinc nitrate has been studied. Structure and chemical composition of nanoporous organosilica surfaces have been revealed by elemental and chemical analysis, UV and IR spectroscopy, and also sorption measurements. Active sites for zinc cation sorption has been identified. The relationship has been found between the sorption affinity of β -cyclodextrin-containing organosilica surfaces and the chemical nature of side functional substituents of wide ring of grafted β -cyclodextrin molecules.