

Л.А. Белякова, Д.Ю. Ляшенко, Н.В. Роик, И.Н. Трофимчук, А.Н. Швец

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ИММОБИЛИЗАЦИИ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: mila.belyakova@gmail.com

Целью данной работы является изучение влияния способа иммобилизации β -циклодекстрина на сорбцию бензойной кислоты из водных растворов высокодисперсными аморфными кремнеземами. Кремнеземы с большой удельной поверхностью, высокой реакционной способностью функциональных групп, гидролитической, химической и радиационной стабильностью – широко используемые оксидные матрицы для синтеза новых материалов с заданной сорбционной специфичностью. Иммобилизация на поверхности органических соединений, которые образуют комплексы типа «ключ – замок» или «хозяин – гость», является одним из эффективных способов придания кремнеземам сорбционного средства по отношению к заданным веществам. Бензойная кислота и ее функциональные производные используются в синтезе гербицидов, пестицидов, полимеров, консервантов, смол, пластификаторов, красителей, лекарств и косметических средств. Они оказывают вредное воздействие на живые организмы даже при низких концентрациях в воде, поэтому извлечение следовых количеств ароматических органических веществ из объектов водного бассейна является важной задачей экологической науки.

Синтезированы адсорбционно и химически модифицированные β -циклодекстрином кремнеземы аэросил А-300, силохром С-120 и силикагель КСКГ-4. С помощью элементного, химического и термогравиметрического анализа, рН метрии, ИК спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, спектрофотометрии, сорбционных измерений охарактеризовано строение и физико-химические свойства полученных функциональных материалов. Обнаружено увеличение кислотности силанольных групп в ряду А-300 < С-120 < КСКГ-4 роста упорядоченности структуры аморфных кремнеземов. Установлено повышение сорбционного средства модифицированных кремнеземов по отношению к бензойной кислоте на два порядка, а коэффициентов распределения – в 30–150 раз. Результаты изучения сорбции бензойной кислоты проанализированы с помощью кинетической модели Лагергрена и моделей равновесной адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Идентифицированы процессы, происходящие при контакте β -циклодекстринсодержащих кремнеземов с растворами бензойной кислоты. Установлено, что десорбция β -циклодекстрина препятствует образованию комплексов включения в поверхностном слое кремнеземов. Не найдено корреляции между пористой структурой кремнеземов и прочностью удерживания β -циклодекстрина на их поверхности. Продемонстрирована возможность использования химически модифицированных β -циклодекстрином кремнеземов для извлечения бензойной кислоты и ее функциональных производных из водных растворов, в том числе в циклическом режиме сорбция-десорбция.

Ключевые слова: кремнезем, поверхность, модифицирование, β -циклодекстрин, бензойная кислота, сорбция

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование поверхности оксидов металлов сорбционно-активными органическими соединениями существенным образом изменяет физико-химические свойства получаемых материалов [1–3]. Для этого широко используется адсорбционное модифицирование (АМ) как наиболее простой и доступный способ изменения строения и химического состава поверхности [4, 5]. Считается, что путем АМ поверхности

пористых оксидов металлов можно синтезировать материалы, сорбционные свойства которых не будут изменяться продолжительное время, в отличие от их непористых разновидностей, свойства которых заметно ухудшаются в процессе эксплуатации.

Химическое модифицирование (ХМ) поверхности сорбционно-активными соединениями имеет явные преимущества по сравнению с АМ и позволяет получать

функциональные материалы с однородным химическим составом поверхности, высокой химической и гидролитической устойчивостью, сорбционным средством по отношению к заданным адсорбатам [2, 3, 6–8]. Химическое конструирование комплементарных центров сорбции и проявление сорбционного синергизма позволяют направленно улучшать свойства синтезируемых материалов [1, 6, 9, 10]. Такие материалы могут длительное время использоваться, в том числе и в циклических режимах работы, без снижения сорбционной активности [3, 6, 8].

Кремнеземы с развитой удельной поверхностью, высокой реакционной способностью функциональных групп, гидролитической, химической и радиационной устойчивостью широко используются для синтеза новых материалов с заданной сорбционной специфичностью [1–3, 6–12]. Одним из эффективных способов придания кремнеземам сорбционного свойства по отношению к заданным веществам является иммобилизация на их поверхности органических соединений, способных образовывать комплексы типа «ключ – замок» и «хозяин – гость», например, краун-эфиров, каликсаренов, циклодекстринов [9, 10, 13–17].

Бензойная кислота (БК) и ее функциональные производные применяются в синтезе гербицидов, пестицидов, полимеров, консервантов, смол, пластифицирующих добавок, красителей, лекарственных веществ и косметических средств [18–22]. Их вредное воздействие на живые организмы проявляется уже при низких содержаниях в воде и водных растворах [18, 23], поэтому извлечение следовых количеств ароматических органических веществ из объектов водного бассейна является важной задачей экологической науки. Под действием солнечного света гидроксипроизводные бензойной кислоты превращаются в иммунотоксичные и канцерогенные хиноны [18, 24]. Основными источниками попадания бензойной кислоты и ее производных в водный бассейн являются промышленные сточные воды, стоки сельскохозяйственных угодий и сбросы недостаточно эффективных очистных сооружений.

Цель настоящей работы – изучение влияния способа иммобилизации β -циклодекстрина на сорбцию бензойной кислоты из водных растворов высокодисперсными аморфными кремнеземами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных носителей для иммобилизации β -циклодекстрина (β -ЦД) были взяты три разновидности аморфного кремнезема – аэросил А-300, силохром С-120 и силикагель КСКГ-4. Перед модифицированием кремнезема вакуумировали при 200 °С в течение 6 ч для удаления органических примесей и воды. β -Циклодекстрин (Fluka, 99 %) предварительно прогревали в сушильном шкафу при 100 °С 2 ч, а 4-толуолсульфонил хлорид (Merk, 99 %) в вакууме при 100 °С 18 ч. Бензойную кислоту (Laboratorios Almiral SA, 99 %) использовали без предварительной очистки. Растворы NaOH, NaCl и HCl готовили из фиксаналов (Реахим).

Структурно-сорбционные параметры кремнезёмов вычисляли из данных низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (Sorptometer Kelvin 1042).

Концентрацию силанольных групп на поверхности кремнезёмов и их кислотность определяли рН титрованием водных суспензий кремнезёмов (Иономер И-120). Титрование выполняли методом отдельных навесок (0.2 г кремнезема, 50 мл раствора NaOH (HCl) + NaCl с постоянной ионной силой 0.1, но переменным количеством щелочи или кислоты, время контакта 1 сутки) при 25 °С в герметично закрытых тefлоновых бюксах и инертной атмосфере при периодическом перемешивании. Для растворов с рН > 9 вводили поправку на растворение кремнезема [1, 25]. Константы кислотной ионизации силанольных групп рассчитывали по уравнению Гендерсона-Гассельбаха [26]

$$pK_a = pH + \lg \frac{1-\alpha}{\alpha},$$

с графической экстраполяцией степени ионизации силанольных групп $\alpha \rightarrow 0$ [25, 27].

Иммобилизацию β -циклодекстрина на поверхности кремнезёмов проводили двумя методами – путем адсорбции β -ЦД из водных

растворов (адсорбционное модифицирование) и химическим закреплением моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрина на поверхности аминопропилкремнезёмов (химическое модифицирование). При АМ навески кремнезёмов выдерживали в водных растворах β -ЦД при 25 °С при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Затем твёрдую фазу отделяли от растворов центрифугированием. ХМ аминопропилкремнезёмов моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрином проводили при 60 °С 6 ч. Химически модифицированные кремнезёмы (ХМК) отмывали от продуктов реакции и избытка реагентов, сушили на воздухе и хранили в эксикаторе.

Модифицирование поверхности кремнезёмов контролировали методом ИК спектроскопии (Thermo Nicolet NEXUS FT-IR spectrophotometer) в интервале частот 4000–1200 см⁻¹. Спрессованные пластинки кремнезёмов (~ 30 мг) откачивали при 200 °С 2 ч и хранили в эксикаторе.

Химический состав и строение поверхностного слоя β -циклодекстрино-содержащих кремнезёмов определяли с помощью химического, элементного (Elemental Analyzer EA 1110), спектрофотометрического (Specord M-40, Perkin-Elmer Lambda 35) и термогравиметрического (Derivatograph Q-1500) анализа, а также рН титрования.

УФ спектры поглощения бензойной кислоты в воде и *n*-гексане, а также водных растворов БК, содержащих β -ЦД, записывали на спектрофотометре в интервале 200–350 нм в термостатируемых кварцевых кюветах ($l = 0.1$ см). Спектры отражения кремнезёмов, модифицированных β -ЦД, до и после взаимодействия с БК регистрировали с помощью приставки диффузного отражения.

Сорбцию бензойной кислоты в зависимости от времени и концентрации растворов изучали методом отдельных навесок (0.2 г, 50 мл раствора) в буфере с рН 1.0. Для определения содержания БК в исходных и равновесных растворах использовали стандартные спектрофотометрические методики. Анализ полученных результатов выполняли, используя кинетическую модель Лагергрена [28] для процессов псевдопервого порядка

$$\lg(A_{eq} - A_t) = \lg A_{eq} - \frac{k_1}{2.303} t,$$

где A_t и A_{eq} – величины сорбции в момент времени t и при равновесии соответственно, мг/г; k_1 – константа скорости процесса псевдопервого порядка, 1/мин и псевдовторого порядка

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{(k_2 \cdot A_{eq}^2)} + \frac{t}{A_{eq}},$$

где k_2 – константа скорости процесса псевдовторого порядка, г/(мг·мин).

Экспериментальные изотермы сорбции БК анализировали с помощью математической модели Ленгмюра [29]

$$\frac{C_{eq}}{A_{eq}} = \frac{1}{(K_L \cdot A_m)} + \frac{C_{eq}}{A_m},$$

где A_{eq} – равновесная сорбция, мг/г; K_L – константа Ленгмюра, характеризующая энергию сорбции, л/мг; C_{eq} – равновесная концентрация, мг/л; A_m – ёмкость сорбционного монослоя, мг/г и модели Фрейндлиха [30]

$$\lg A_{eq} = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_{eq},$$

где K_F – константа Фрейндлиха, соответствующая сорбционной ёмкости, мг/г; $1/n$ – константа Фрейндлиха, которая характеризует интенсивность сорбции.

Состав комплексов включения « β -циклодекстрин – бензойная кислота» и константы их устойчивости определяли методом Бенеш-Гильдебранда [31].

Абсолютные ошибки определения параметров сорбции рассчитаны, как описано в работе [32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кремнезёмы, модифицированные β -циклодекстрином: пористая структура, химический состав и строение поверхности. В таблице 1 приведены структурно-сорбционные параметры исходных кремнезёмов, полученные из данных низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Концентрации силанольных групп кремнезёмов и константы их кислотной ионизации рассчитаны из данных рН

титрования водных суспензий. Наблюдаемое увеличение кислотности силанольных групп в ряду А-300 < С-120 < КСКГ-4 согласуется с увеличением в этой же последовательности упорядоченности структуры изученных аморфных кремнезёмов [33, 34]. После модифицирования кремнезёмов β -циклодекстрином наблюдается небольшое уменьшение их удельной поверхности и среднего диаметра пор (табл. 2). Количество β -ЦД на поверхности ХМК примерно равно монослою (молекула β -ЦД имеет посадочную площадку 3,4 нм², поэтому максимальное количество β -ЦД в монослое для А-300 и КСКГ-4 составляет ~ 0,15 ммоль/г, а для С-120 – 0,05 ммоль/г). При химическом модифицировании поверхности кремнезёмов β -ЦД рассчитывали также необходимую степень замещения силанольных групп аминопропильными (рис. 1), чтобы после их

взаимодействия с моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))- β -циклодекстрином (вторая стадия синтеза, рис. 1) на поверхности ХМК не оставалось непрореагировавших первичных аминопропильных групп. Твердофазную реакцию электрофильного замещения проводили в условиях, обеспечивающих 100 %-ный выход конечного продукта [15]. Как видно из таблицы 2, на поверхности кремнезёмов после химического закрепления β -ЦД нет первичных аминогрупп, а количество силанольных групп составляет ~ 80 % от исходного. Следовательно, для образования химически закрепленного монослоя β -ЦД достаточно ~ 20 % силанольных групп. Полученные результаты хорошо согласуются с расчетными данными для образования плотного монослоя β -ЦД на поверхности высокодисперсных кремнезёмов [35, 36].

Таблица 1. Химический состав поверхности и структурно-сорбционные параметры исходных кремнезёмов

Кремнезём	Содержание силанольных групп, ммоль/г (мкмоль/м ²)	Константа ионизации силанольных групп pK_a	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр пор, нм
Аэросил А-300	0.95±0.01 (3.17)	8.9±0.1	300	–
Силохром С-120	0.40±0.01 (3.39)	8.6±0.1	118	40
Силикагель КСКГ-4	1.05±0.01 (3.28)	7.2±0.1	320	20

Таблица 2. Химический состав поверхности и структурно-сорбционные параметры кремнезёмов, модифицированных β -циклодекстрином

Кремнезём	Содержание β -циклодекстрина, ммоль/г (мкмоль/м ²)	Содержание силанольных групп, ммоль/г (мкмоль/м ²)	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр пор, нм
АМ-А-300	0.18±0.01 (0.62)	0.95±0.01 (3.17)	280	–
АМ-С-120	0.07±0.01 (0.59)	0.40±0.01 (3.39)	98	38
АМ-КСКГ-4	0.20±0.01 (0.62)	1.05±0.01 (3.28)	295	15
ХМ-А-300	0.16±0.01 (0.53)	0.80±0.01 (2.64)	284	–
ХМ-А-120	0.05±0.01 (0.42)	0.35±0.01 (2.97)	108	38
ХМ-КСКГ-4	0.15±0.01 (0.47)	0.88±0.01 (2.81)	300	16

Модифицирование поверхности кремнезёмов β -циклодекстрином контролировали с помощью ИК спектроскопии (таблица 3). В ИК спектрах исходных кремнезёмов присутствует интенсивная полоса поглощения с максимумом при 3750 см⁻¹, которая относится к валентным колебаниям связи

О–Н в силанольных группах [5]. После адсорбции β -ЦД в ИК спектрах кремнезёмов регистрируется широкая полоса поглощения в интервале 3700–3000 см⁻¹ с максимумом при 3330 см⁻¹, которая имеется и в ИК спектре β -ЦД и принадлежит вторичным спиртовым группам, связанным водородными

связями (С-2-ОН группа одного глюкопиранозного цикла с С-3-ОН группой соседнего глюкопиранозного звена) [37, 38]. Кроме того, в ИК спектрах кремнезёмов после адсорбции β -ЦД появляются полосы поглощения валентных (2955 см^{-1}) и деформационных ($1424, 1364\text{ см}^{-1}$) колебаний связей С–Н в CH_2OH - и CHOH -группах β -ЦД. Уменьшение интенсивности полосы поглощения свободных гидроксильных групп поверхности кремнезёмов (3750 см^{-1}) указывает на образование водородных связей между силанольными группами и первичными спиртовыми группами адсорбированного β -ЦД. Следовательно, силанольные группы кремнезёмов являются центрами адсорбции β -циклодекстрина.

При химическом закреплении β -ЦД-групп на поверхности кремнезёмов в ИК спектрах (таблица 3) появляется полоса поглощения 3290 см^{-1} валентных колебаний связи О–Н вторичных водородносвязанных спиртовых групп β -ЦД. Отсутствие в ИК спектрах ХМК полосы поглощения первичных спиртовых групп β -ЦД и существенное уменьшение интенсивности полосы поглощения 3750 см^{-1} силанольных групп свидетельствует об их участии в

образовании водородных связей. Интенсивность всех полос поглощения связей С–Н увеличивается. В ИК спектрах ХМК нет полос поглощения первичных аминогрупп, но имеется полоса поглощения 1530 см^{-1} деформационных колебаний связи N–H вторичных аминогрупп, образовавшихся в результате химического взаимодействия функционального производного β -ЦД с аминопропильными группами поверхности кремнезёмов (рис. 1). Отсутствие полос поглощения первичных аминопропильных групп указывает на полное замещение протона первичных аминопропильных групп β -циклодекстрином. Доказательством протекания реакции электрофильного замещения между аминопропилкремнезёмом и функциональным производным β -ЦД является также отсутствие в ИК спектрах ХМК полос поглощения деформационных колебаний связи С–Н в CH_2 -группах замещенного бензольного кольца (1440 см^{-1}) и валентных асимметричных и симметричных колебаний связи S=O в $\text{R}_1\text{-O-SO}_2\text{-R}_2$ -группах (1320 и 1150 см^{-1} соответственно, таблица 3) моно-(6-*O*-(толуол-сульфонил))- β -циклодекстрина [39, 40].

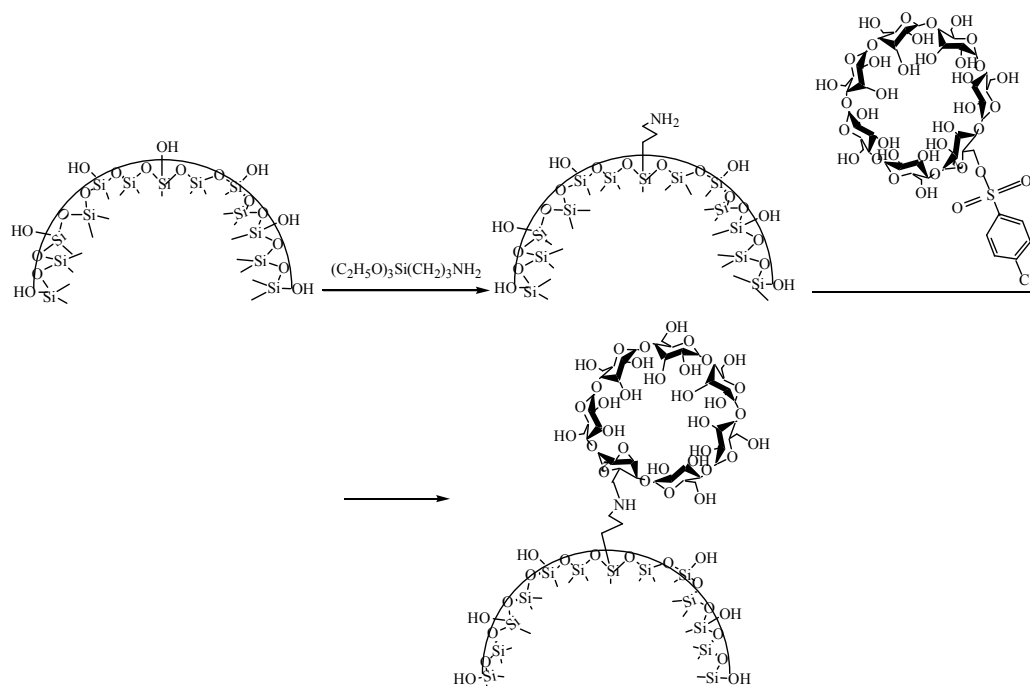


Рис. 1. Схема химического модифицирования β -циклодекстрином поверхности кремнезёмов

Таблица 3. Строение поверхности кремнезёмов, модифицированных β -циклодекстрином (по данным ИК спектроскопии)

Кремнезём	Характеристическая полоса поглощения в ИК спектре	Максимум полосы поглощения, см^{-1}
Исходный кремнезём	$\nu(\text{SiO-H})$ – силанольные группы	3750
Кремнезём, адсорбционно модифицированный β -ЦД	$\nu(\text{SiO-H})$ – силанольные группы	3750
	$\nu_s(\text{O-H})$ – вторичные спиртовые группы β -ЦД, связанные водородными связями	3330
	$\nu(\text{C-H})$ в $\text{CH}_2\text{OH-}$ и CНОH- группах β -ЦД	2955
	$\delta(\text{C-H})$ в $\text{CH}_2\text{OH-}$ и CНОH- группах β -ЦД	1424, 1364
Аминопропилкремнезём	$\nu(\text{SiO-H})$ – силанольные группы	3750
	$\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$ и $\nu_s(\text{N-H})$ – первичные аминогруппы	3375, 3310
	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ и $\nu_s(\text{C-H})$ – метиленовые группы	2930, 2880
	$\delta(\text{N-H})$ – первичные аминогруппы	1600
Кремнезём, химически модифицированный β -ЦД	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$ и $\delta_s(\text{C-H})$ – метиленовые группы	1455, 1395
	$\nu(\text{SiO-H})$ – силанольные группы	3750
	$\nu_s(\text{O-H})$ – вторичные водородносвязанные спиртовые группы β -ЦД	3290
	$\nu(\text{C-H})$ в $\text{CH}_2\text{OH-}$ и CНОH- группах β -ЦД	2930, 2880
β -Циклодекстрин	$\delta(\text{N-H})$ – вторичные аминогруппы	1530
	$\delta(\text{C-H})$ в $\text{CH}_2\text{OH-}$ и CНОH- группах β -ЦД	1420, 1370
	$\nu(\text{O-H})$ – первичные и вторичные спиртовые группы	3500, 3300
	$\nu(\text{C-H})$ в $\text{CH}_2\text{OH-}$ и CНОH- группах	2980, 2880
Моно-(6- <i>O</i> -толуолсульфонил)- β -циклодекстрин	$\delta(\text{O-H})$ в CОН- группах и молекулах воды	1647
	$\delta(\text{C-H})$ в $\text{CH}_2\text{OH-}$ и CНОH- группах	1400, 1424, 1364, 1335
	$\nu(\text{O-H})$ – первичные и вторичные спиртовые группы	3540, 3345
	$\nu(\text{C-H})$ в $\text{CH}_2\text{OH-}$ и CНОH- группах	2970, 2860
	$\delta(\text{C-H})$ в $\text{CH}_2\text{OH-}$ и CНОH- группах	1420, 1360
	$\delta(\text{C-H})$ в CH_2 -группах замещенного бензольного кольца	1440
	$\nu_{\text{as}}(\text{S=O})$ и $\nu_s(\text{S=O})$ – $\text{R}_1\text{-O-SO}_2\text{-R}_2$ -группы	1320, 1150

Взаимодействие β -циклодекстрина с бензойной кислотой в водных растворах с рН 1.0 и 4.0. Бензойная кислота в кислых растворах существует в молекулярной форме (рис. 2). С повышением рН происходит диссоциация карбоксильной группы и образование аниона БК.

В УФ спектрах водных растворов (0.1–1.0 ммоль/л) БК присутствуют две полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов замещенного бензола, которые смещены в коротковолновую область – $\lambda_1 = 224$ нм, $\epsilon_1 = 9332$ л/(моль·см) и $\lambda_2 = 273$ нм, $\epsilon_2 = 933$ л/(моль·см) по сравнению с их положением в *n*-гексане – $\lambda_1 = 232$ нм, $\epsilon_1 = 15849$ л/(моль·см) и $\lambda_2 = 275$ нм, $\epsilon_2 = 1514$ л/(моль·см). Это является следствием участия БК в образовании водородных связей в полярном растворителе [41]. Добавление β -ЦД к водным растворам

БК приводит к длинноволновому сдвигу обеих полос поглощения – $\lambda_1 = 229$ нм, $\epsilon_1 = 1047$ л/(моль·см) и $\lambda_2 = 275$ нм, $\epsilon_2 = 955$ л/(моль·см), что вызвано появлением у молекул БК гидрофобного окружения. Гидрофобным окружением может быть только внутренняя полость молекул β -ЦД, так как их внешняя поверхность гидрофильна [37, 42].

Экспериментальные данные, полученные методом изоляричных серий, в координатах уравнения Бенеша-Гильдебранда [31] хорошо ложатся на прямую линию для комплексов состава 1:1 (рис. 3). Комплексы включения β -ЦД с молекулярной формой БК (при рН 1.0) прочнее, чем с анионом бензойной кислоты; с повышением температуры величины констант устойчивости комплексов включения « β -ЦД – БК» уменьшаются (таблица 4).

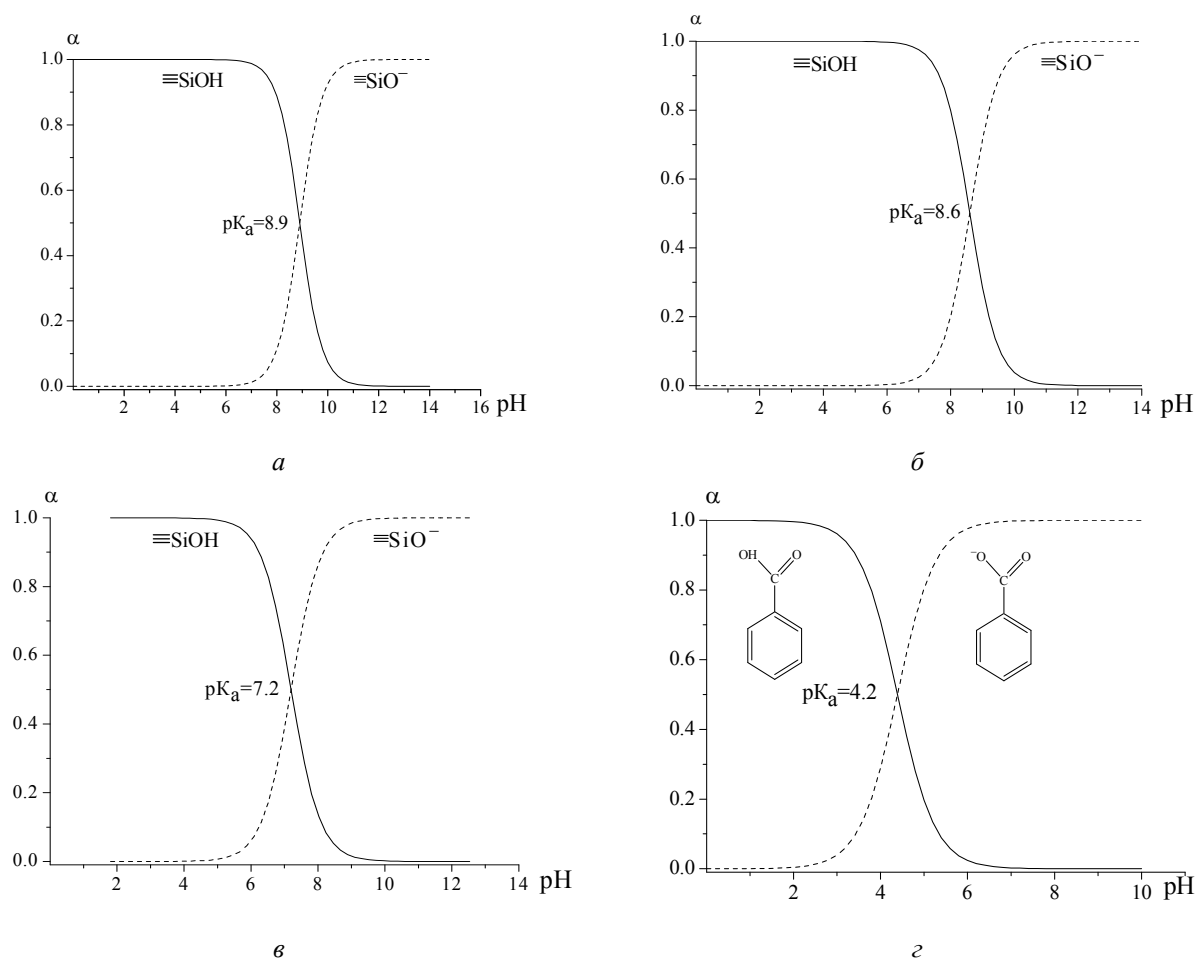


Рис. 2. Диаграммы распределения протолитических форм аморфных кремнезёмов и бензойной кислоты: а – аэросил А-300, б – силохром С-120, в – силикагель КСКГ-4, г – бензойная кислота

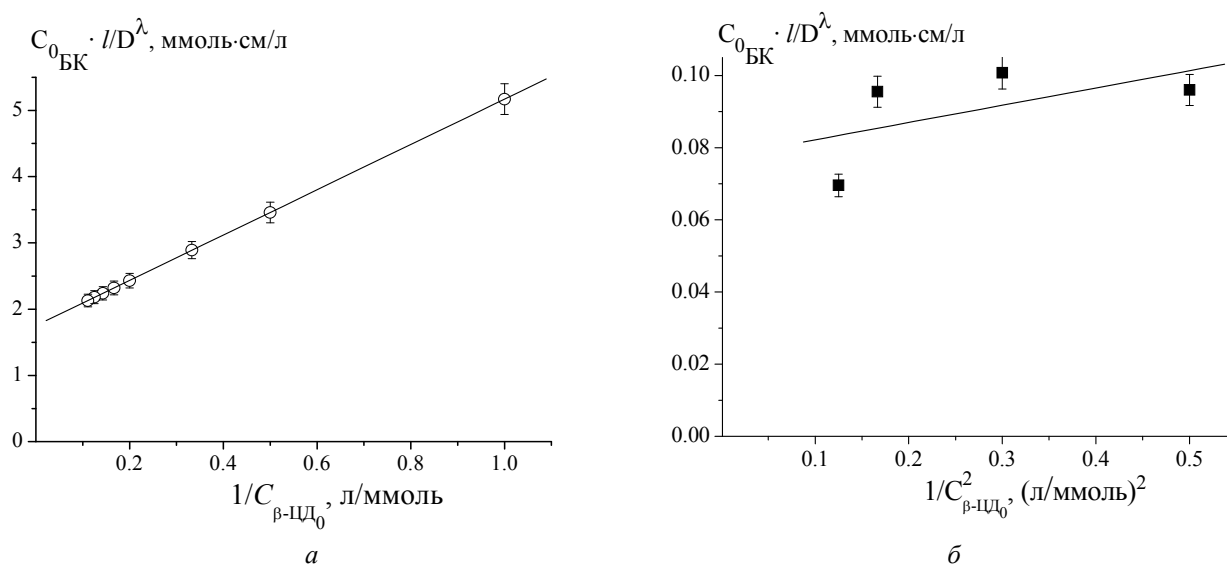


Рис. 3. Зависимость УФ спектральных характеристик бензойной кислоты от содержания β -циклодекстрина в водном растворе с pH 1.0 (в координатах уравнения Бенеша-Гильдебранда) для комплексов включения типа «хозяин – гость» состава 1:1 (а) и 2:1 (б)

Таблица 4. Константы устойчивости комплексов включения « β -циклодекстрин – бензойная кислота» состава 1:1

T, К	Константы устойчивости K_s , л/моль	
	pH 1.0	pH 4.0
289	158±8	124±6
293	133±7	120±6
298	124±6	108±5

Сорбция бензойной кислоты гидроксилированными и β -циклодекстрин-содержащими кремнеземами. Сорбцию бензойной кислоты изучали из водных растворов с pH 1.0. Сорбционное равновесие

на гидроксилированных кремнеземах устанавливается в течение 1 ч, для адсорбционно модифицированных кремнеземов (АМК) – через 20 мин, для ХМК – через 10 мин (рис. 4).

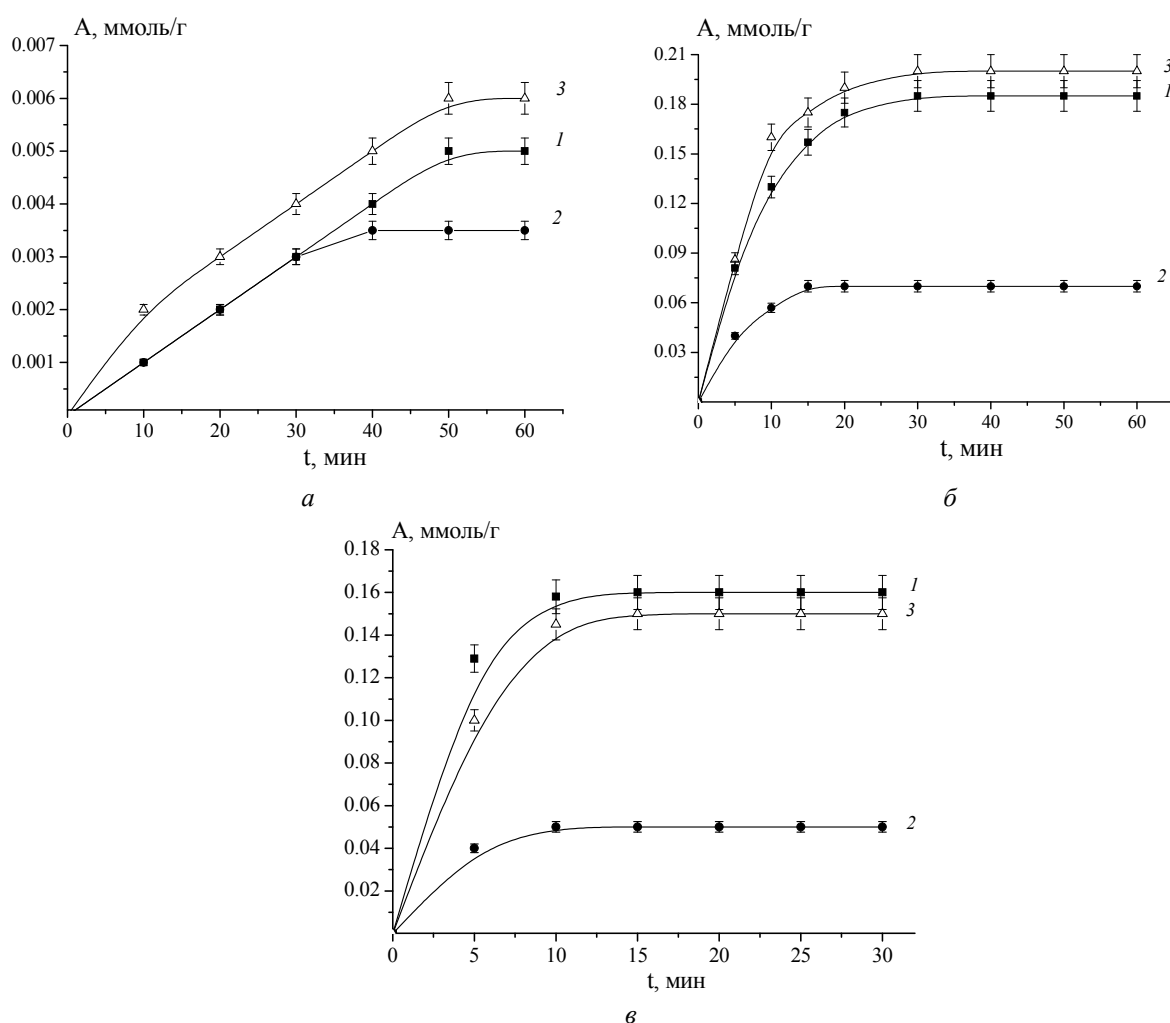


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции бензойной кислоты на кремнеземах А-300 (1), С-120 (2) и КСКГ-4 (3): а – исходные кремнеземы, б, в – адсорбционно и химически модифицированные β -циклодекстрином кремнеземы соответственно

Равновесная сорбция БК на гидроксилированных кремнеземах имеет невысокие значения (рис. 5). Коэффициенты распределения K_d сорбции бензойной

кислоты изменяются в пределах 13–33 мл/г (таблица 5). При pH 1.0 силанольные группы поверхности исходных кремнеземов находятся в неионизированном состоянии, а

бензойная кислота – в молекулярной форме (рис. 2), и сорбция БК происходит посредством образования водородных связей. Поглощение БК не превышает 4–5 % от количества силанольных групп, что свидетельствует о низком сорбционном сродстве поверхности гидроксированных кремнезёмов к бензойной кислоте.

Для кремнезёмов, модифицированных β -ЦД, сорбционная емкость по БК увеличивается на два порядка (рис. 5, 6), а коэффициенты распределения сорбции БК – в 30–150 раз (табл. 5). При эксплуатации в циклическом режиме у ХМК практически не изменяются параметры сорбции (табл. 5). Для АМК существенное уменьшение статической сорбционной емкости и коэффициентов распределения наблюдается уже во втором цикле сорбция-десорбция БК (табл. 5). Существенное увеличение сорбционной

способности модифицированных кремнезёмов по отношению к БК является следствием введения β -ЦД в поверхностный слой кремнезёмов и образования комплексов включения типа «хозяин – гость» состава 1:1. Величины сорбции БК (табл. 5) практически равны содержанию β -ЦД в модифицированных кремнезёмах (табл. 2), а УФ спектры отражения β -циклодекстрин-содержащих кремнезёмов после сорбции БК идентичны УФ спектрам комплексов включения « β -ЦД – БК», выделенным из растворов [43]. Полученные результаты были проанализированы с помощью кинетической модели Лагергрена и моделей равновесной адсорбции на однородной (изотерма Ленгмюра) и гетерогенной (изотерма Фрейндлиха) поверхностях (табл. 6, 7).

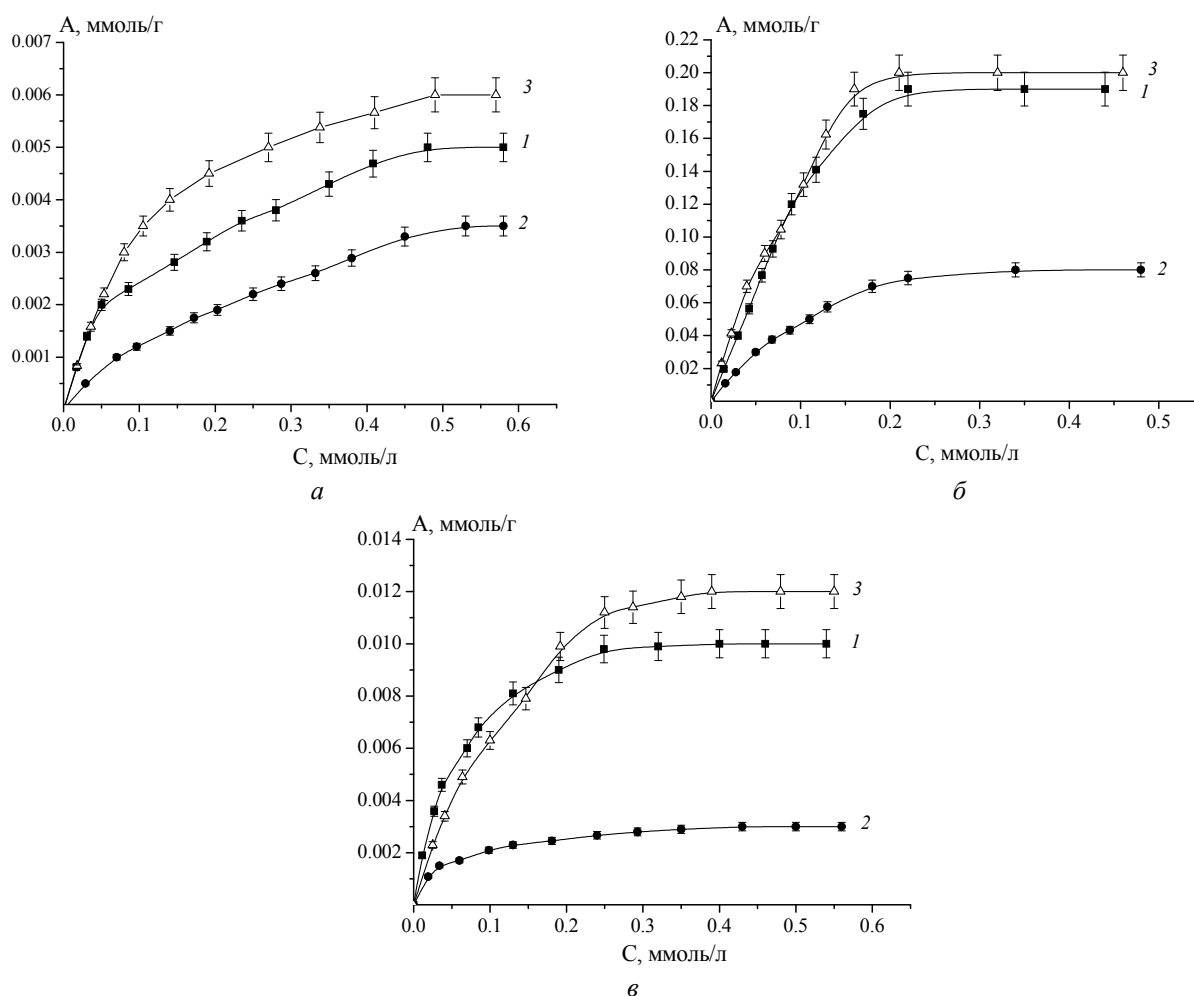


Рис. 5. Изотермы сорбции бензойной кислоты на кремнезёмах А-300 (1), С-120 (2) и КСКГ-4 (3): а – исходные кремнезёмы, б, в – адсорбционно модифицированные β -циклодекстрином кремнезёмы (первый и второй циклы сорбция-десорбция соответственно)

Таблица 5. Параметры сорбции бензойной кислоты для исходных и модифицированных β -циклодекстрином аморфных кремнезёмов

Кремнезём	Сорбционная емкость,	Коэффициент распределения K_d ,
	ммоль/г	мл/г
A-300	0.005±0.001	30±1
C-120	0.003±0.001	13±1
КСКГ-4	0.006±0.001	33±1
АМ-А-300	0.18±0.02 / 0.010±0.001 ¹	1200±60 / 110±6 ¹
АМ-С-120	0.07±0.02 / 0.030±0.002 ¹	450±22 / 40±2 ¹
АМ-КСКГ-4	0.20±0.02 / 0.010±0.001 ¹	1200±60 / 750±38 ¹
ХМ-А-300	0.16±0.01 / 0.15±0.01 ²	4400±220 / 3200±160 ²
ХМ-С-120	0.05±0.01 / 0.05±0.01 ²	1200±60 / 1200±60 ²
ХМ-КСКГ-4	0.15±0.01 / 0.15±0.01 ²	4000±200 / 3000±150 ²

¹ второй цикл сорбция-десорбция бензойной кислоты

² пятый цикл

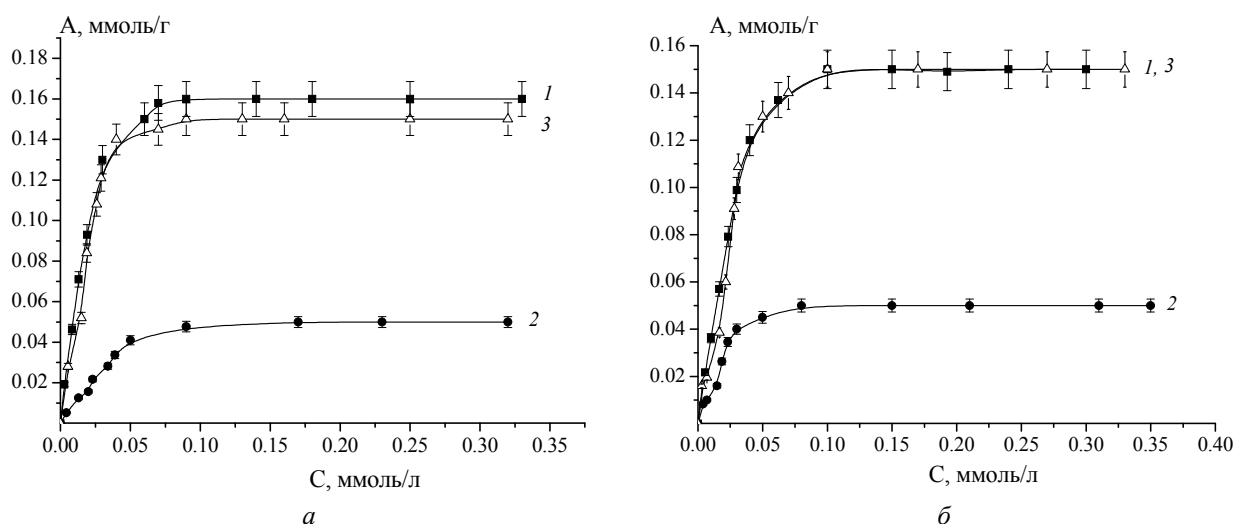


Рис. 6. Изотермы сорбции бензойной кислоты на химически модифицированных β -циклодекстрином кремнеземах А-300 (1), С-120 (2), КСКГ-4 (3): а, б – первый и пятый циклы сорбция-десорбция соответственно

Таблица 6. Константы скорости (k) сорбции бензойной кислоты на кремнеземах, модифицированных β -циклодекстрином (кинетическая модель Лагергрена)

Кремнезём	Процесс псевдопервого порядка		Процесс псевдвторого порядка	
	k_1 , 1/мин	R^2	k_2 , ммоль/(г·мин)	R^2
АМ-А-300	0.016±0.001	0.998	0.0014±0.0001	0.756
АМ-С-120	0.013±0.001	0.945	0.0011±0.0001	0.737
АМ-КСКГ-4	0.015±0.001	0.909	0.0025±0.0001	0.787
ХМ-А-300	0.034±0.002	0.990	0.0050±0.0002	0.888
ХМ-С-120	0.026±0.001	0.990	0.0024±0.0001	0.866
ХМ-КСКГ-4	0.034±0.002	0.978	0.0040±0.0002	0.895

Таблица 7. Параметры равновесной сорбции бензойной кислоты на кремнеземах, модифицированных β -циклодекстрином (модели Ленгмюра и Фрейндлиха)

Кремнезем	Цикл сорбции-десорбции бензойной кислоты	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндлиха		
		a_m , мг/г	K_L , л/мг	R^2	K_F , мг/г	$1/n$	R^2
АМ-А-300	1	30.3±1.5	0.08±0.01	0.827	1.9±0.1	0.79	0.850
	2	1.3±0.1	0.27±0.01	0.870	0.50±0.02	0.27	0.813
АМ-С-120	1	12.1±0.6	0.09±0.01	0.824	1.1±0.1	0.66	0.875
	2	0.40±0.02	0.16±0.01	0.894	0.20±0.01	0.22	0.830
АМ-КСКГ-4	1	29.7±1.5	0.11±0.01	0.845	2.9±0.1	0.66	0.886
	2	1.7±0.1	0.10±0.01	0.898	0.30±0.01	0.41	0.838
ХМ-А-300	1	19.8±0.9	2.13±0.11	0.999	12.3±0.6	0.23	0.968
	5	18.8±0.9	1.45±0.07	0.999	9.8±0.5	0.26	0.969
ХМ-С-120	1	6.2±0.3	1.31±0.06	0.999	3.9±0.2	0.08	0.854
	5	6.2±0.3	1.99±0.10	0.999	4.7±0.2	0.08	0.819
ХМ-КСКГ-4	1	18.5±0.9	3.66±0.18	0.999	15.1±0.8	0.19	0.979
	5	18.7±0.9	1.43±0.07	0.999	10.7±0.5	0.21	0.963

Как видно из таблицы 6, взаимодействие всех модифицированных кремнезёмов с бензойной кислотой хорошо описывается кинетическим уравнением Лагергрена для процессов псевдопервого порядка: независимо от способа модифицирования при контакте β -циклодекстринсодержащих кремнезёмов с растворами БК имеет место только один процесс.

Равновесная сорбция бензойной кислоты на ХМК хорошо описывается изотермой Ленгмюра для монослойной адсорбции на однородной поверхности (табл. 7). Основные параметры сорбции БК и коэффициенты корреляции в первом и пятом цикле сорбция-десорбция имеют близкие значения. На поверхности ХМК, кроме функциональных групп β -ЦД, присутствует большое количество силанольных групп (рис. 1, табл. 2). Однако существенное увеличение сродства поверхности гидроксильированных кремнезёмов к БК после химического закрепления β -ЦД, близкие величины статической емкости по БК и количества привитого β -ЦД, псевдопервый порядок скорости процесса и соответствие экспериментальных изотерм модели Ленгмюра однозначно свидетельствует об определяющем вкладе β -циклодекстринсодержащих функциональных групп в сорбцию бензойной кислоты.

Для АМК взаимодействие с БК происходит иначе. Во втором цикле сорбция-

десорбция бензойной кислоты резко уменьшаются величины сорбции и коэффициенты распределения. Несмотря на то, что кинетические кривые сорбции БК на АМК хорошо описываются уравнением Лагергрена для процессов псевдопервого порядка, параметры равновесной сорбции имеют близкие и невысокие коэффициенты корреляции и для модели Ленгмюра, и для модели Фрейндлиха. Для первого цикла сорбция-десорбция БК экспериментальные результаты лучше согласуются с моделью Фрейндлиха, а для второго цикла – с изотермой Ленгмюра. Возможно, это связано с десорбцией β -ЦД с поверхности АМК в процессе их контакта с водными растворами БК.

Было установлено, что десорбция β -ЦД с поверхности АМК (рис. 7) происходит в заметной степени уже через 10–20 мин контакта с буферным раствором (рН 1.0), а через 1.5 ч β -циклодекстрин практически полностью переходит в раствор. Следовательно, комплексы включения « β -ЦД – БК» образуются не на поверхности АМК, а в растворе. Строго говоря, процессы, происходящие при контакте адсорбционно модифицированных кремнезёмов с растворами бензойной кислоты, не могут быть отнесены к сорбционным. По-видимому, подобное явление может иметь место не только в случае модифицирования поверхности кремнезёмов β -цикло-

декстрином, но и для многих других модификаторов, адсорбированных на поверхности оксидных матриц. Утверждение о том, что пористая структура кремнезёмов и других оксидных носителей способствует более прочному удерживанию адсорбиро-

ванного модификатора, не находит подтверждения в представленных в данной работе результатах. Поэтому АМК вряд ли могут быть эффективными адсорбентами для извлечения органических веществ из растворов.

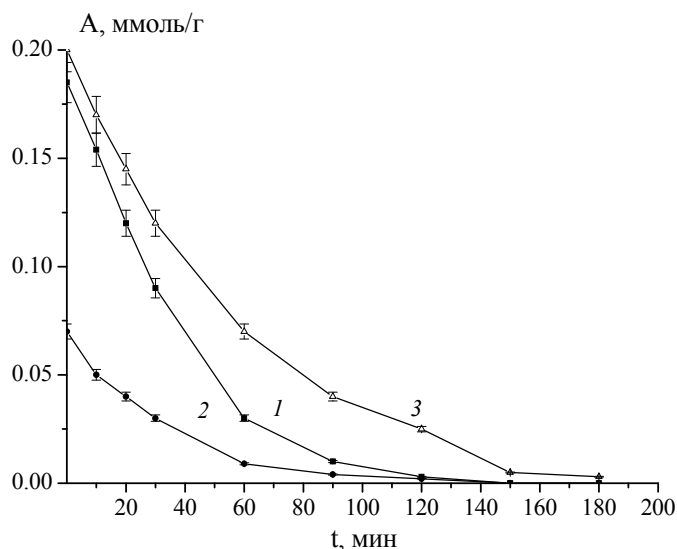


Рис. 7. Кинетика десорбции β -циклодекстрина с поверхности адсорбционно модифицированных кремнезёмов А-300 (1), С-120 (2), КСКГ-4 (3)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью элементного, химического и термогравиметрического анализа, рН метрии, ИК спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, спектрофотометрии, сорбционных измерений изучено строение и физико-химические свойства аморфных кремнезёмов аэросила А-300, силохрома С-120 и силикагеля КСКГ-4 и β -циклодекстринсодержащих кремнезёмных материалов, полученных на их основе. Установлено увеличение кислотности силанольных групп в ряду А-300 < С-120 < КСКГ-4, который совпадает с последовательностью роста упорядоченности структуры аморфных кремнезёмов. Сопоставлена сорбция бензойной кислоты на исходных и модифицированных β -циклодекстрином кремнезёмах. Установлено повышение сорбционного сродства модифицированных кремнезёмов по отношению к бензойной кислоте на два порядка, а коэффициентов распределения сорбции в 30–150 раз. Результаты изучения сорбции бензойной кислоты проанализи-

рованы с помощью кинетической модели Лагергрена и моделей равновесной адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Идентифицированы процессы, происходящие при контакте β -циклодекстринсодержащих кремнезёмов с растворами бензойной кислоты. Доказано, что центрами сорбции бензойной кислоты являются внутренние гидрофобные полости молекул β -циклодекстрина. Не обнаружено взаимосвязи между пористой структурой кремнезёмов и прочностью удерживания адсорбированного модификатора на их поверхности. Установлено, что десорбция адсорбированного β -циклодекстрина препятствует образованию комплексов включения типа «хозяин – гость» в поверхностном слое адсорбционно модифицированных кремнезёмов. Продемонстрирована возможность использования химически модифицированных β -циклодекстрином кремнезёмов для извлечения бензойной кислоты и ее функциональных производных из водных растворов, в том числе и в циклическом режиме сорбция-десорбция.

Вплив способу іммобілізації β -циклодекстину на сорбційні властивості модифікованих кремнеземів

Л.О. Белякова, Д.Ю. Ляшенко, Н.В. Роїк, І.М. Трофимчук, О.М. Швець

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, mila.belyakova@gmail.com

Метою даної роботи є вивчення впливу способу іммобілізації β -циклодекстину на сорбцію бензойної кислоти з водних розчинів високодисперсними аморфними кремнеземами. Кремнеземи з великою питомою поверхнею, високою реакційною здатністю функціональних груп, гідролітичною, хімічною і радіаційною стабільністю широко використовуються як оксидні матриці для синтезу нових матеріалів із заданою сорбційною специфічністю. Іммобілізація на поверхні органічних сполук, які утворюють комплекси типу «ключ - замок» або «господар - гість», є одним з ефективних способів надання кремнезему сорбційної спорідненості до заданих речовин. Бензойну кислоту і її функціональні похідні використовують у синтезі гербіцидів, пестицидів, полімерів, консервантів, смол, пластифікаторів, барвників, ліків і косметичних засобів. Вони мають шкідливий вплив на живі організми навіть при низьких концентраціях у воді, тому вилучення слідових кількостей ароматичних органічних речовин з об'єктів водного басейну є важливим завданням екологічної науки.

Синтезовано адсорбційно та хімічно модифіковані β -циклодекстрином кремнеземи аеросил А-300, силохром С-120 і силікагель КСКГ-4. За допомогою елементного, хімічного і термогравіметричного аналізу, рН-метрії, ІЧ-спектроскопії, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, спектрофотометрії та сорбційних вимірювань охарактеризовано будову і фізико-хімічні властивості одержаних функціональних матеріалів. Виявлено збільшення кислотності силанольних груп в ряду А-300 < С-120 < КСКГ-4 зростання впорядкованості структури аморфних кремнеземів. Встановлено підвищення сорбційної спорідненості модифікованих кремнеземів до бензойної кислоти на два порядки, а коефіцієнтів розподілу – в 30–150 разів. Результати вивчення сорбції бензойної кислоти проаналізовано за допомогою кінетичної моделі Лагергрена і моделей рівноважної адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха. Ідентифіковано процеси, що відбуваються при контакті β -циклодекстринмісних кремнеземів з розчинами бензойної кислоти. Встановлено, що десорбція β -циклодекстину перешкоджає утворенню комплексів включення у поверхневому шарі кремнеземів. Не знайдено кореляції між пористою структурою кремнеземів і міцністю утримування β -циклодекстину на їх поверхні. Продемонстровано можливість використання хімічно модифікованих β -циклодекстрином кремнеземів для вилучення бензойної кислоти та її функціональних похідних з водних розчинів, у тому числі в циклічному режимі сорбція-десорбція.

Ключові слова: кремнезем, поверхня, модифікування, β -циклодекстрин, бензойна кислота, сорбція

Influence of β -cyclodextrin immobilization method on sorption properties of modified silicas

L.A. Belyakova, D.Yu. Lyashenko, N.V. Roik, I.M. Trofymchuk, O.M. Shvets

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, mila.belyakova@gmail.com

The purpose of this work is to study the influence of β -cyclodextrin immobilization method on the sorption of benzoic acid from aqueous solutions by highly dispersed amorphous silicas. Silicas with large specific surface area, high reactivity of functional groups, hydrolytic, chemical and radiation stability are widely used oxide matrices for synthesis of new materials with predicted sorption specificity. The surface immobilization of organic compounds that form “key-lock” or “host-guest” complexes is one of the effective ways to make the silica sorption affinity for specific substances. Benzoic acid and its functional derivatives are used in the synthesis of herbicides, pesticides, polymers, preservatives, resins, plasticizers, dyes, drugs, and cosmetics. They have a harmful effect on living organisms even at low concentrations in water. Therefore the extraction of trace amounts of aromatic organic

substances from aqueous objects is an important task of environmental science. Silicas modified by β -cyclodextrin adsorption and its chemical fixing on the surface of aerosil A-300, silochrome C-120 and silica gel KSKG-4 were synthesized. Using elemental, chemical and thermogravimetric analysis, pH-metry, IR spectroscopy, low-temperature nitrogen adsorption-desorption, spectrophotometry, and sorption measurements, the structure and physicochemical properties of resulting functional materials were characterized. An increase in the acidity of silanol groups in the series A-300 < C-120 < KSKG-4 with silica structure ordering was found. The sorption affinity of modified silicas to benzoic acid grows by two orders of magnitude, and the distribution coefficients – in 30–150 times. The results of benzoic acid sorption studies were analyzed using the Lagergren kinetic model and the Langmuir and Freundlich equilibrium adsorption models. The processes that occur when β -cyclodextrin-containing silicas contact with benzoic acid solutions were identified. It has been shown that desorption of β -cyclodextrin prevents the formation of inclusion complexes in the surface layer of silicas. No correlation was found between porous structure of silicas and strength of β -cyclodextrin retention on their surface. The use of silicas chemically modified with β -cyclodextrin for extraction of benzoic acid and its functional derivatives from aqueous solutions, including that in cyclic sorption-desorption mode, was demonstrated.

Keywords: silica, surface, modification, β -cyclodextrin, benzoic acid, sorption

ЛИТЕРАТУРА

1. Iler R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. – New York: John Wiley & Sons, 1979. – 866 p.
2. Киселев А.В., Древинг В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – Москва: Издательство МГУ, 1973. – 448 с.
3. Vansant E.F., Van der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 556 p.
4. Чуйко А.А. (ред.) Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. – Киев: Наукова думка, 2003. – 417 с.
5. Kiselev A.V., Lygin V.I. Infrared Spectra of Surface Compounds. – New York, Toronto: John Wiley & Sons, 1975. – 384 p.
6. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наукова думка, 1991. – 262 с.
7. Ласкорин Б.Н., Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Денисов В.И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение. – Москва: Атомиздат, 1977. – 303 с.
8. Unger K.K. Porous Silica, Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography. – Amsterdam: Elsevier, 1979. – 336 p.
9. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. – 895 p.
10. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. – Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1995. – 271 p.
11. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. – Москва: Физматлит, 2003. – 592 с.
12. Sadegh H., Ali G.A.M., Gupta V.K. et al. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment // J. Nanostruct. Chem. – 2017. – V. 7, N 1. – P. 1–14.
13. 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.
14. Roik N.V., Belyakova L.A. Interaction of supramolecular centers of silica surface with aromatic amino acids // J. Colloid Interface Sci. – 2011. – V. 362, N 1. – P. 172–179.
15. Shvets O.M., Belyakova L.A. Synthesis, characterization and sorption properties of silica modified with some derivatives of β -cyclodextrin // J. Hazard. Mater. – 2015. – V. 283. – P. 643–656.
16. Trofymchuk I.M., Roik N.V., Belyakova L.A. Structural variety and adsorptive properties of mesoporous silicas with immobilized oligosaccharide groups // Nanoscale Res. Lett. – 2017. – V. 12, N 1. – P. 307–320.
17. Roik N.V., Belyakova L.A., Trofymchuk I.M. et al. Mesoporous silicas with covalently immobilized β -cyclodextrin moieties: synthesis, structure, and sorption properties // J. Nanopart. Res. – 2017. – V. 19, N 9. – P. 317–332.
18. Azrague K., Pradines V., Bonnefille E. et al. Degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid by vacuum UV process in aqueous solution: kinetic, identification of intermediates and reaction pathway // J. Hazard. Mater. – 2012. – N 237–238. – P. 71–78.

19. Tao Y., Han L., Han Y., Liu Z. A combined experimental and theoretical analysis on molecular structure and vibrational spectra of 2,4-dihydroxybenzoic acid // *Spectrochim. Acta A.* – 2015. – V. 137. – P. 1078–1085.
20. Vecchio S., Brunetti B. Thermochemical study of 2,4-, 2,6- and 3,4-dihydroxybenzoic acids in the liquid phase using a TG apparatus // *Thermochim. Acta.* – 2011. – V. 515. – P. 84–90.
21. Carrott P.J.M., Marques L.M., Ribeiro Carrott M.M.L. Core-shell polymer aerogels prepared by copolymerisation of 2,4-dihydroxybenzoic acid, resorcinol and formaldehyde // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2012. – V. 158. – P. 170–174.
22. McLachlan J., Craigie J.S. Antialgal activity of some simple phenols // *J. Phycol.* – 1966. – V. 2, N 4. – P. 133–135.
23. Chou C.-H. Comparative phytotoxic nature of leachate from four subtropical grasses // *J. Chem. Ecol.* – 1989. – V. 15, N 7. – P. 2149–2158.
24. Benfeito S., Rodrigues T., Garrido J. et al. Host-guest interaction between herbicide oxadiargyl and hydroxypropyl- β -cyclodextrin // *The Scientific World Journal.* – 2013. – V. 13. – P. 1–6.
25. Белякова Л.А., Ильин В.Г. Ионообменные свойства кристаллических поликремневых кислот // *Теоретическая и экспериментальная химия.* – 1975. – Т. 11, № 3. – С. 337–341.
26. Helfferich F.G. Ion Exchange. – New York: McGraw-Hill, 1962. – 624 p.
27. Schindler G.K., Kamber H.R. Die Acidität von Silanolgruppen. Vorläufige Mitteilung // *Helvetica Chimica Acta.* – V. 51, N 7. – P. 1781–1786.
28. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Adsorption of Ni(II) on clays // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 295, N 1. – P. 21–32.
29. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Am. Chem. Soc.* – 1918. – V. 40, N 9. – P. 1361–1403.
30. Freundlich H., Heller W.J. The adsorption of cis- and trans-azobenzene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1939. – V. 61, N 8. – P. 2228–2230.
31. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. – Ленинград: Химия, 1985. – 248 с.
32. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Ленинград: Химия, 1984. – 168 с.
33. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. – Ленинград: Наука, 1968. – 348 с.
34. Noll W. The silicate bond from the standpoint of electronic theory // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1963. – V. 2, N 2. – P. 73–80.
35. 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.
36. Белякова Л.А., Беляков В.Н., Василюк С.Л., Швец А.Н. Влияние привитого β -циклодекстрина на сорбционную активность силикагеля по отношению к ионам токсичных металлов // *Доповіді НАН України.* – 2016. – № 3. – С. 69–77.
37. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98, N 5. – P. 1743–1754.
38. Belyakov V.N., Belyakova L.A., Varvarin A.M. et al. Supramolecular structures on silica surfaces and their adsorptive properties // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 285, N 1. – P. 18–26.
39. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1963. – 592 с.
40. Smith A.L. Applied Infrared Spectroscopy. – New York: John Wiley and Sons, 1982. – 328 p.
41. Rao C.N.R. Ultra-violet and Visible Spectroscopy. Chemical Applications. – London: Butterworths, 1961. – 264 p.
42. Uekata K., Hirayama F., Irie T. Cyclodextrin drug carrier systems // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98, N 5. – P. 2045–2076.
43. Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю., Гребенюк А.Г., Дзюбенко Л.С. Комплексы включения “ β -ЦД – бензолкарбоновая кислота”: стехиометрия, термодинамика комплексообразования, устойчивость // *Сб. Поверхность.* – 2009. – Вып. 1(16). – С. 58–69.

REFERENCES

1. Per R.K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica.* (New York: John Wiley & Sons, 1979).
2. Kiselev A.V., Dreving V.P. *Experimental Methods in Adsorption and Molecular Chromatography.* (Moscow: Moscow University Publ., 1973). [in Russian].
3. Vansant E.F., Van der Voort P., Vrancken K.C. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface.* (Amsterdam: Elsevier, 1995).

4. Chuiko A.A (Ed.) *Medical Chemistry and Clinical Application of Silicon Dioxide*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2003). [in Russian].
5. Kiselev A.V., Lygin V.I. *Infrared Spectra of Surface Compounds*. (New York, Toronto: John Wiley & Sons, 1975).
6. Tertykh V.A., Belyakova L.A. *Chemical Reactions Involving Silica Surface*. (Kyiv: Naukova Dumka, 1991). [in Russian].
7. Laskorin B.N., Strelko V.V., Strazhesko D.N., Denisov V.I. *Sorbents Based on Silica in Radiochemistry. Chemical Properties. Application*. (Moscow: Atomizdat, 1977). [in Russian].
8. Unger K.K. *Porous Silica. Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*. (Amsterdam: Elsevier, 1979).
9. Steed J.W., Atwood J.L. *Supramolecular Chemistry*. (Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000).
10. Von Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*. (Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1995).
11. Lisichkin G.V. *Chemistry of Grafted Surface Compounds*. (Moscow: Fizmatlit, 2003). [in Russian].
12. Sadegh H., Ali. G.A.M., Gupta V.K., Makhlof A.S.H., Shahryari-ghoshekandi R., Nadagouda M.N., Sillanpää M., Megiel E. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. *J. Nanostruct. Chem.* 2017. **7**(1): 1.
13. 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. **6**(4): 581.
14. Roik N.V., Belyakova L.A. Interaction of supramolecular centers of silica surface with aromatic amino acids. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. **362**(1): 172.
15. Shvets O.M., Belyakova L.A. Synthesis, characterization and sorption properties of silica modified with some derivatives of β -cyclodextrin. *J. Hazard. Mater.* 2015. **283**: 643.
16. Trofymchuk I.M., Roik N.V., Belyakova L.A. Structural variety and adsorptive properties of mesoporous silicas with immobilized oligosaccharide groups. *Nanoscale Res. Lett.* 2017. **12**(1): 307.
17. Roik N.V., Belyakova L.A., Trofymchuk I.M., Dziuzko M.O., Oranska O.I. Mesoporous silicas with covalently immobilized β -cyclodextrin moieties: synthesis, structure, and sorption properties. *J. Nanopart. Res.* 2017. **19**(9): 317.
18. Azrague K., Pradines V., Bonnefille E., Claparols C., Maurette M.T., Benoit-Marquie F. Degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid by vacuum UV process in aqueous solution: kinetic, identification of intermediates and reaction pathway. *J. Hazard. Mater.* 2012. **237–238**: 71.
19. Tao Y., Han L., Han Y., Liu Z. A combined experimental and theoretical analysis on molecular structure and vibrational spectra of 2,4-dihydroxybenzoic acid. *Spectrochim. Acta A.* 2015. **137**: 1078.
20. Vecchio S., Brunetti B. Thermochemical study of 2,4-, 2,6- and 3,4-dihydroxybenzoic acids in the liquid phase using a TG apparatus. *Thermochim. Acta.* 2011. **515**: 84.
21. Carrott P.J.M., Marques L.M., Ribeiro Carrott M.M.L. Core-shell polymer aerogels prepared by copolymerisation of 2,4-dihydroxybenzoic acid, resorcinol and formaldehyde. *Microporous Mesoporous Mater.* 2012. **158**: 170.
22. McLachlan J., Craigie J.S. Antialgal activity of some simple phenols. *J. Phycol.* 1966. **2**(4): 133.
23. Chou C.-H. Comparative phytotoxic nature of leachate from four subtropical grasses. *J. Chem. Ecol.* 1989. **15**(7): 2149.
24. Benfeito S., Rodrigues T., Garrido J., Borges F., Garrido E.M. Host-guest interaction between herbicide oxadiargyl and hydroxypropyl- β -cyclodextrin. *The Scientific World Journal.* 2013. **13**: 1.
25. Belyakova L.A., Il'in V.G. Ion-exchange properties of crystalline polysilicic acids. *Theor. Exp. Chem.* 1976. **11**(3): 278.
26. Helfferich F.G. *Ion Exchange*. (New York: McGraw-Hill, 1962).
27. Schindler G.K., Kamber H.R. Die Acidität von Silanolgruppen. Vorläufige Mitteilung. *Helv. Chim. Acta.* 1968. **51**(7): 1781.
28. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Adsorption of Ni(II) on clays. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. **295**(1): 21.
29. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1918. **40**(9): 1361.
30. Freundlich H., Heller W.J. The adsorption of cis- and trans-azobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* 1939. **61**(8): 2228.
31. Sverdlova O.V. *Electronic Spectra in Organic Chemistry*. (Leningrad: Nauka, 1985). [in Russian].
32. Charykov A.K. *Mathematical Processing of Chemical Analysis Results*. (Leningrad: Chemistry, 1984). [in Russian].
33. Lazarev A.N. *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*. (Leningrad: Nauka, 1968). [in Russian].
34. Noll W. The silicate bond from the standpoint of electronic theory. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1963. **2**(2): 73.

35. Belyakova L.A., Kazdobin K.A., Belyakov V.N., Ryabov S.V., Danil de Namor A.F. Synthesis and properties of supramolecular systems based on silica. *J. Colloid Interface Sci.* 2005. **283**(2): 488.
36. Belyakova L.A., Belyakov V.N., Vasilyuk S.L., Shvets O.M. The influence of grafted β -cyclodextrin on the sorption activity of silica gel to toxic metal ions. *Reports of NAS of Ukraine.* 2016. **3**: 69. [in Russian].
37. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chem. Rev.* 1998. **98**(5): 1743.
38. Belyakov V.N., Belyakova L.A., Varvarin A.M., Khora O.V., Vasilyuk S.L., Kazdobin K.A., Maltseva T.V., Kotvitsky A.G., Danil de Namor A.F. Supramolecular structures on silica surfaces and their adsorptive properties. *J. Colloid Interface Sci.* 2005. **285**(1): 18.
39. Bellamy L.J. *Advances in Infrared Group Frequencies.* (London: Methuen, 1968).
40. Smith A.L. *Applied Infrared Spectroscopy.* (New York: John Wiley & Sons, 1982).
41. Rao C.N.R. *Ultra-violet and Visible Spectroscopy. Chemical Applications.* (London: Butterworths, 1961).
42. Uekama K., Hirayama F., Irie T. Cyclodextrin drug carrier systems. *Chem. Rev.* 1998. **98**(5): 2045.
43. Belyakova L.A., Lyashenko D.Yu., Grebenyuk A.G., Dzyubenko L.S. " β -Cyclodextrine – benzene carboxylic acid" inclusion complexes: stoichiometry, thermodynamics of complexation, stability. *Surface.* 2009. **1**(16): 58. [in Russian].

Получена 01.02.2019, принята 21.05.2019