

Л.А. Белякова

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ПРИВИТЫХ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ НА СОРБЦИОННУЮ СПЕЦИФИЧНОСТЬ СИЛИКАГЕЛЕЙ

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

Цель данной работы – изучение влияния химической природы боковых функциональных групп привитых  $\beta$ -циклодекстринов на сорбционное сродство химически модифицированных силикагелей к катионам кадмия, свинца и меди как наиболее типичным загрязнителям воды. Путем химической иммобилизации моно-(6-О-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстринов на поверхности гранулированного мезопористого силикагеля синтезированы два органо-неорганических сорбента, отличающиеся только химической природой боковых функциональных групп широкого края привитых молекул  $\beta$ -циклодекстринов. Полученные функционализированные силикагели охарактеризованы с помощью ИК и УФ спектроскопии, химического, элементного и дериватографического анализа, рН-метрии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, а также сорбционных измерений. Результаты изучения сорбции катионов кадмия, свинца и меди из нитратных буферных растворов с рН = 2.0 проанализированы с помощью кинетической модели Лагергрена для процессов псевдопервого и псевдодвухго порядка, а результаты равновесной сорбции – в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для однородных и гетерогенных поверхностей. Установлено, что в сорбции катионов металлов принимают участие только  $\beta$ -циклодекстринсодержащие центры поверхности химически модифицированных силикагелей. При взаимодействии синтезированных силикагелей с буферными растворами нитратов кадмия, свинца и меди наблюдается одновременное образование комплексов включения привитых молекул  $\beta$ -циклодекстринов с нитрат-анионами раствора и смешанных комплексов катионов металлов с боковыми функциональными группами широкого края иммобилизованных циклических олигосахаридов. Сорбционное сродство  $\beta$ -циклодекстринсодержащего силикагеля с вторичными спиртовыми группами в структуре увеличивается в ряду  $Cd^{2+} < Pb^{2+} < Cu^{2+}$ . Для  $\beta$ -циклодекстринсодержащего силикагеля с боковыми тиосемикарбазидоэтильными группами последовательность сорбции катионов противоположная –  $Cu^{2+} < Pb^{2+} < Cd^{2+}$ . Изменение сорбционной специфичности функционализированных силикагелей по отношению к катионам металлов интерпретировано с позиций теории «мягких» и «жестких» кислот и оснований. Образование на поверхности химически модифицированных силикагелей комплексов включения « $\beta$ -циклодекстрин – нитрат-анион» состава 1:1 способствует сорбции катионов металлов. Полученные результаты позволяют прогнозировать сорбционную специфичность  $\beta$ -циклодекстринсодержащих кремнеземных материалов и направленное ее изменение посредством использования различных функциональных производных  $\beta$ -циклодекстрина.

**Ключевые слова:** силикагель,  $\beta$ -циклодекстрин, поверхность, химическое модифицирование, нитраты металлов, сорбция, комплексы включения типа «хозяин – гость»

### ВВЕДЕНИЕ

Химическое модифицирование неорганических материалов органическими функциональными соединениями является наиболее эффективным способом изменения сродства их поверхности по отношению к различным ионам и молекулам. Среди многочисленных способов химической иммобилизации сорбционно-активных соединений лучшие результаты, как правило,

дает химическое конструирование активных центров непосредственно на поверхности носителей, а также прививка веществ, в структуре которых уже присутствуют потенциальные активные центры со структурой и геометрическими размерами, обеспечивающими максимально выигрышное взаимодействие с адсорбатами. Такими соединениями являются, например, циклодекстрины (ЦД). Они имеют форму конусообразного тора с узкой и широкой

торцевыми поверхностями. На узкой поверхности расположены первичные, на широкой – вторичные спиртовые группы. Шестичленные *D*-глюкопиранозидные кольца соединены таким образом, что их поверхности направлены к центральной гидрофобной полости [1]. Именно наличие гидрофобной полости в молекулах ЦД в сочетании с гидрофильностью спиртовых групп придает циклодекстринам уникальную способность образования молекулярных соединений включения в растворах [1–5]. Сохранение способности циклодекстринов к образованию молекулярных соединений включения и супрамолекулярных структур после их иммобилизации на поверхности носителей наиболее вероятно в случае проведения химического закрепления ЦД на поверхности, поскольку только в этом случае можно ожидать образования поверхностных ЦД-структур одного и того же химического состава и строения [6–10]. Наиболее распространенными циклодекстринами, в том числе и для химической иммобилизации на поверхности носителей, являются  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -ЦД, в молекулах которых имеется шесть, семь и восемь *D*-глюкопиранозидных звеньев, соединенных 1,4-гликозидными связями [1, 3]. В качестве носителей для прививки циклодекстринов чаще всего используют высокодисперсные кремнеземы благодаря возможности проведения многочисленных химических реакций на их поверхности [11–13]. Закрепленные на высокодисперсных кремнеземах  $\beta$ -циклодекстрины сорбируют разнообразные ароматические органические соединения, образуя поверхностные комплексы включения типа «хозяин – гость» [14–19]. Обнаружено, что привитые циклодекстрины взаимодействуют с анионами и катионами растворов электролитов, образуя не только комплексы включения с внутренней гидрофобной полостью молекул циклических олигосахаридов, но и смешанные комплексы с боковыми функциональными группами свободной плоскости тора привитых  $\beta$ -циклодекстринов [20–26]. Можно ожидать, что замена спиртовых групп привитых молекул циклодекстринов на иные функциональные группы будет оказывать влияние на сорбционную специфичность ЦД-содержащих материалов.

Цель данной работы – изучение влияния химической природы боковых функциональных групп привитых  $\beta$ -циклодекстринов на сорбционное сродство химически модифицированных силикагелей к катионам кадмия, свинца и меди как наиболее типичным загрязнителям воды.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным кремнеземом для получения функциональных  $\beta$ -циклодекстринсодержащих материалов служил гранулированный силикагель (СГ) марки КСКГ-4, который был предварительно очищен от органических примесей, как описано в работе [26]. В качестве модификаторов были использованы два функциональных производных  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -ЦД) – моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрин и моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -тиосемикарбазидо-этил- $\beta$ -циклодекстрин. Все химические реактивы фирмы Merck имели степень чистоты не менее 97 %.

Химический состав и строение поверхностного слоя  $\beta$ -циклодекстринсодержащих силикагелей ( $\beta$ -ЦД-СГ), их структурно-сорбционные параметры были определены методом ИК спектроскопии (Thermo Nicolet NEXUS FT-IR spectrophotometer), химическим, элементным (Elemental Analyzer EA 1110) и термогравиметрическим (Derivatograph Q-1500D) анализом, потенциметрическим титрованием (Иономер И-120.1), низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота (Sorptometer Kelvin 1042).

Изучение сорбции нитратов кадмия, свинца и меди из водных растворов с pH = 2 в зависимости от времени и концентрации растворов было выполнено методом отдельных навесок (0.1 г, 50 мл раствора) при 25 °С.

Для определения содержания ионов в исходных и равновесных растворах были использованы стандартные спектрофотометрические методики (Specord M-40, Perkin-Elmer Lambda 35 spectrophotometer), а также атомно-абсорбционная спектрометрия (Pye Unicam SP-9).

Анализ кинетических кривых сорбции катионов был выполнен с использованием модели Лагергрена [27] 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 псевдодвотого порядка

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

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

Экспериментальные изотермы сорбции катионов были обработаны с помощью математической модели Ленгмюра для однородной поверхности [28]

$$C_{eq} / a_{eq} = 1 / (K_L \cdot a_m) + (1 / a_m) \cdot C_{eq},$$

где  $a_{eq}$  – равновесная сорбция, мг/г;  $K_L$  – константа Ленгмюра, характеризующая энергию сорбции, л/мг;  $C_{eq}$  – равновесная концентрация, мг/л;  $a_m$  – емкость сорбционного монослоя, мг/г и модели Фрейндлиха для гетерогенной поверхности [29]

$$\lg a_{eq} = \lg K_F + (1/n) \cdot \lg C_{eq},$$

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

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

$\beta$ -Циклодекстринсодержащие силикагели были синтезированы двухстадийным химическим модифицированием поверхности исходного кремнезема. Сначала был получен аминопропилсиликагель (NH<sub>2</sub>-СГ) взаимодействием предварительно вакуумированного при 200 °С 6 ч силикагеля с парами 3-аминопропилтриэтоксисилана (150 °С, 2 ч), а затем было выполнено химическое закрепление на его поверхности функциональных производных  $\beta$ -циклодекстрина путем реакции электрофильного замещения (60 °С, 6 ч, пиридин) между аминогруппами аминопропилсиликагеля и тозилными группами моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина (или моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))-тиосемикарбазидоэтил- $\beta$ -циклодекстрина).

Протекание реакций электрофильного замещения с участием поверхности аминопропилсиликагеля и функциональных производных  $\beta$ -циклодекстрина подтверждается данными ИК спектроскопии (табл. 1). В ИК спектре аминопропилсиликагеля присутствуют полосы поглощения валентных асимметричных и симметричных колебаний связей N–H в аминопропильных радикалах (3375 и 3330 см<sup>-1</sup>), полосы поглощения валентных (2930 и 2880 см<sup>-1</sup>) и деформационных (1465 и 1420 см<sup>-1</sup>) асимметричных и симметричных колебаний связей C–H в метиленовых группах, а также полоса деформационных колебаний связей N–H в первичных аминогруппах при 1620 см<sup>-1</sup> [30].

После взаимодействия аминопропилсиликагеля с моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрином в ИК спектре  $\beta$ -ЦД-СГ-1 появляется полоса поглощения с максимумом при 3290 см<sup>-1</sup> валентных колебаний связей O–H вторичных спиртовых групп  $\beta$ -ЦД, связанных водородными связями (C–2–ОН группа глюкопиранозидного кольца с C–3–ОН группой соседнего цикла) [31]. Отсутствие в ИК спектре  $\beta$ -ЦД-СГ-1 полосы поглощения первичных спиртовых групп  $\beta$ -ЦД свидетельствует об их участии в образовании водородных связей с аминопропильными группами поверхности силикагеля, которые не приняли участия в химическом закреплении функционального производного  $\beta$ -ЦД. Интенсивность всех полос поглощения связей C–H увеличивается, а полос поглощения первичных аминогрупп снижается. Кроме того, появляются полосы поглощения 3350, 3310 и 1550 см<sup>-1</sup>, принадлежащие валентным и деформационным колебаниям связей N–H вторичных аминогрупп, образующихся в результате химического взаимодействия тозилных групп моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина с первичными аминогруппами NH<sub>2</sub>-СГ (рис. 1).

В результате химического модифицирования поверхности аминопропилсиликагеля моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))-тиосемикарбазидоэтил- $\beta$ -циклодекстрином в ИК спектре  $\beta$ -ЦД-СГ-2 появляются интенсивные полосы поглощения валентных и деформационных колебаний связей N–H вторичных аминогрупп (3355, 3310 и

1550 см<sup>-1</sup>) тиосемикарбазидоэтильных заместителей верхнего края молекул моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))-тиосемикарбазидоэтил- $\beta$ -циклодекстрина и вторичных аминопропильных групп, образующихся в результате химической прививки функционального  $\beta$ -циклодекстрина по первичным аминопропильным группам поверхности аминопропилсиликагеля (рис. 1). Наличие в ИК спектре  $\beta$ -ЦД-СГ-2 интенсивных характеристических полос поглощения связей N–H первичных аминогрупп (3385, 3330 и 1630 см<sup>-1</sup>) обусловлено наличием остаточных аминопропильных радикалов и привитых тиосемикарбазидоэтильных групп функцио-

нального производного  $\beta$ -циклодекстрина. Характеристическая полоса поглощения валентных колебаний связей C=S тиосемикарбазида в ИК спектре аминопропилсиликагеля, модифицированного моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))-тиосемикарбазидоэтил- $\beta$ -циклодекстрином, проявляется при 1340 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения первичных спиртовых групп нижнего края молекулы моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))-тиосемикарбазидоэтил- $\beta$ -циклодекстрина отсутствуют из-за образования, как и в случае  $\beta$ -ЦД-СГ-1, водородных связей с аминопропильными группами поверхности силикагеля.

**Таблица 1.** Строение поверхности синтезированных функциональных силикагелей (по данным ИК спектроскопии)

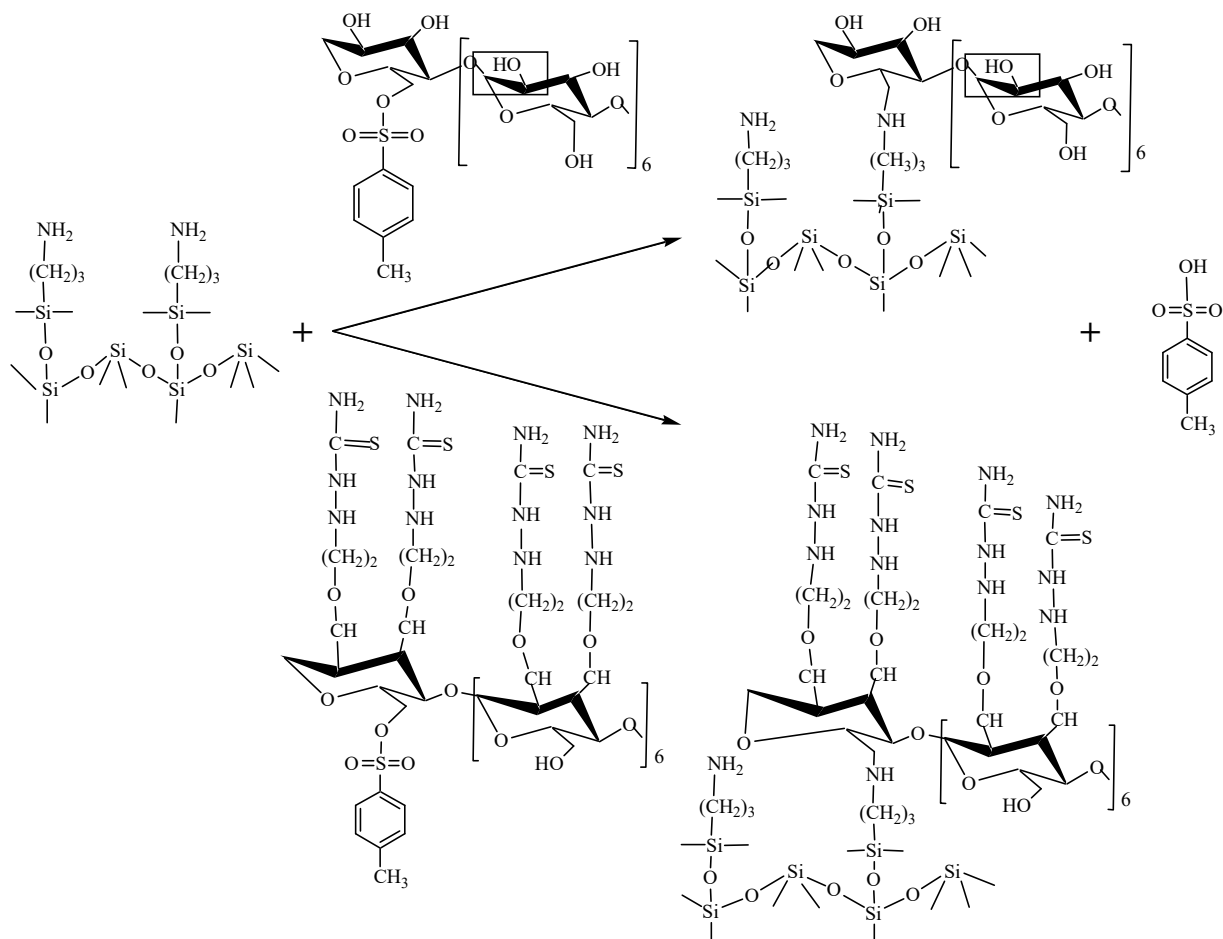
Силикагель	Характеристическая полоса поглощения в ИК спектре	Максимум полосы поглощения, см <sup>-1</sup>
СГ	$\nu(\text{SiO-H})$ – силанольные группы	3750
NH <sub>2</sub> -СГ	$\nu_{as}(\text{N-H})$ и $\nu_s(\text{N-H})$ – первичные аминогруппы	3375, 3330
	$\delta(\text{N-H})$ – первичные аминогруппы	1620
	$\nu_{as}(\text{C-H})$ и $\nu_s(\text{C-H})$ – метиленовые группы	2930, 2880
	$\delta_{as}(\text{C-H})$ и $\delta_s(\text{C-H})$ – метиленовые группы	1465, 1420
$\beta$ -ЦД-СГ-1	$\nu_{as}(\text{N-H})$ и $\nu_s(\text{N-H})$ – первичные аминогруппы	3385, 3325
	$\delta(\text{N-H})$ – первичные аминогруппы	1610
	$\nu_{as}(\text{N-H})$ и $\nu_s(\text{N-H})$ – вторичные аминогруппы	3350, 3310
	$\delta(\text{N-H})$ – вторичные аминогруппы	1550
	$\nu_s(\text{O-H})$ – вторичные спиртовые группы $\beta$ -ЦД	3290
	$\nu_{as}(\text{C-H})$ и $\nu_s(\text{C-H})$ – метиленовые группы	2940, 2895
	$\delta_{as}(\text{C-H})$ и $\delta_s(\text{C-H})$ – метиленовые группы	1470, 1430
$\beta$ -ЦД-СГ-2	$\nu_{as}(\text{N-H})$ и $\nu_s(\text{N-H})$ – первичные аминогруппы	3385, 3330
	$\delta(\text{N-H})$ – первичные аминогруппы	1630
	$\nu_{as}(\text{N-H})$ и $\nu_s(\text{N-H})$ – вторичные аминогруппы	3355, 3310
	$\delta(\text{N-H})$ – вторичные аминогруппы	1550
	$\nu(-\text{N-C-N-})$ – тиосемикарбазидные группы	1510
	$\nu(\text{C=S})$ – тиосемикарбазидные группы	1340
	$\nu_{as}(\text{C-H})$ и $\nu_s(\text{C-H})$ – метиленовые группы	2940, 2900
	$\delta_{as}(\text{C-H})$ и $\delta_s(\text{C-H})$ – метиленовые группы	1465, 1425

Химическое модифицирование силикагеля функциональными производными  $\beta$ -циклодекстрина приводит к небольшому уменьшению удельной поверхности, среднего диаметра пор и их суммарного объема (табл. 2). Силанольные группы силикагеля практически полностью вовлекаются в реакцию с 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Содержание химически закрепленных функциональных групп  $\beta$ -циклодекстринов в  $\beta$ -ЦД-СГ-1 и  $\beta$ -ЦД-СГ-2 составляет примерно

0.1 ммоль/г (табл. 2), в то время как максимальная степень прививки  $\beta$ -циклодекстрина с образованием плотного монослоя равна 0.15 ммоль/г [26]. Это связано с проведением твердофазных реакций химического модифицирования силикагелей в мягких условиях. Таким образом, в результате двухстадийного химического модифицирования поверхности гранулированного мезопористого силикагеля синтезированы два  $\beta$ -циклодекстрин-

содержащих кремнезема, которые отличаются химической природой функциональных заместителей широкого края привитых молекул циклических олигосахаридов – для  $\beta$ -ЦД-СГ-1 это 14 вторичных спиртовых групп, а для  $\beta$ -ЦД-СГ-2 – 14 тиосемикарбазидоэтильных групп (рис. 1,

табл. 2). Кроме того, на поверхности обоих  $\beta$ -циклодекстринодержащих силикагелей присутствует достаточное количество аминопропильных групп и незначительное количество остаточных силанольных групп (табл. 2).



**Рис. 1.** Схема химического взаимодействия поверхности аминопропилсиликагеля с моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))- и моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))-тиосемикарбазидоэтил- $\beta$ -циклодекстринами

**Таблица 2.** Химический состав поверхности и основные структурно-сорбционные параметры изученных силикагелей

Силикагель	Содержание функциональных групп, ммоль/г			Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, нм	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г
	[SiOH] <sup>1,4</sup>	[H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3,4</sup>	[ $\beta$ -ЦД] <sup>1,2,3</sup>			
СГ	1.05±0.01	–	–	320	20	1.30
NH <sub>2</sub> -СГ	0.06±0.01	1.00±0.01	–	310	18	1.25
$\beta$ -ЦД-СГ-1	0.04±0.01	0.90±0.01	0.11±0.01	300	16	1.20
$\beta$ -ЦД-СГ-2	0.04±0.01	0.88±0.01	0.10±0.01	295	15	1.10

1 – химический анализ, 2 – элементный анализ, 3 – термогравиметрический анализ, 4 – потенциометрическое титрование

Для выяснения возможного влияния химической природы привитых функциональных  $\beta$ -циклодекстринов на избирательность химически модифицированных силикагелей была изучена сорбция нитратов кадмия, свинца и меди из буферных растворов с  $\text{pH} = 2.0$ . В интервале  $\text{pH} = 1.0\text{--}4.0$  катионы существуют в виде  $\text{Cd}^{2+}$  (85 %),  $\text{Cd}(\text{NO}_3)^+$  (15 %),  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  (программа Chemical Equilibria in Aquatic System Software).

Выбор нитратных буферных растворов с  $\text{pH} = 2.0$  для проведения сорбционных опытов был обусловлен не только тем, что катионы свинца и меди существуют в слабокислых растворах в виде двухвалентных катионов, а примесь однозарядного катиона кадмия составляет всего 15 %, но, главным образом, тем, что при  $\text{pH} = 2.0$  привитые аминопропильные группы находятся в протонированном состоянии и силанольные – в неионизированном виде [11], а потому не будут принимать участия в сорбции катионов кадмия, свинца и меди. Таким образом, центрами сорбции на поверхности силикагелей, химически модифицированных функциональными производными  $\beta$ -циклодекстрина, будут только привитые молекулы циклических олигосахаридов.

При контакте  $\beta$ -ЦД-силикагелей с растворами нитратов кадмия, свинца и меди сорбционное равновесие устанавливается в течение 1 часа. Кинетические кривые сорбции были обработаны с помощью модели Лагергрена для реакций псевдопервого и псевдвторого порядка (табл. 3). Кинетика

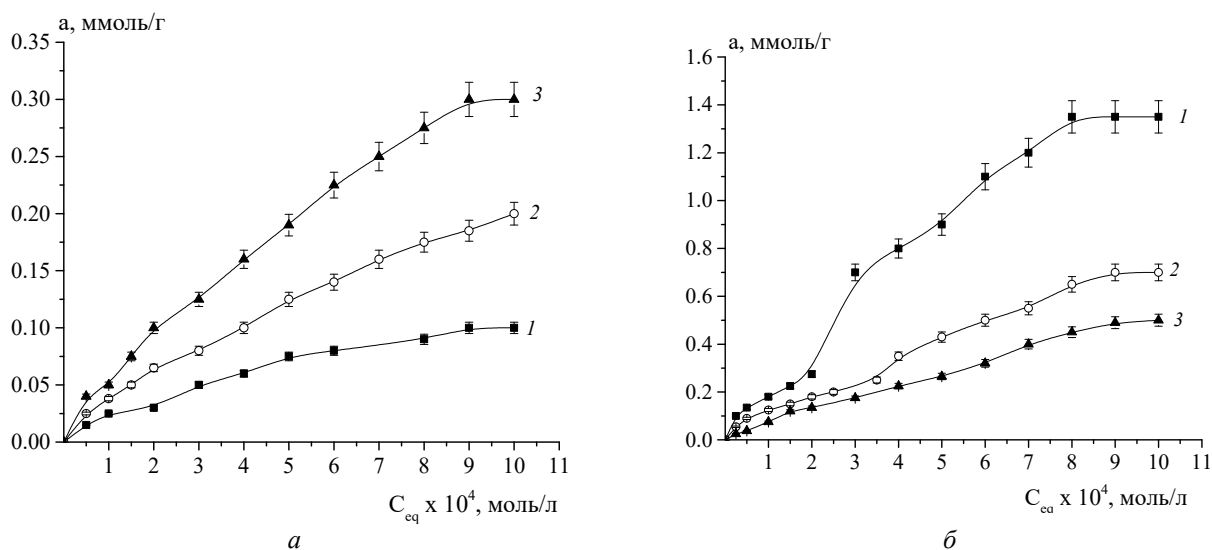
сорбции катионов кадмия, свинца и меди хорошо описывается уравнением скорости реакции псевдопервого порядка, что свидетельствует о протекании только одного сорбционного процесса на поверхности  $\beta$ -ЦД-силикагелей и подтверждает предположение о том, что катионы сорбируются только на  $\beta$ -ЦД-содержащих центрах поверхности химически модифицированных силикагелей, а аминопропильные и силанольные группы не участвуют в сорбции катионов при  $\text{pH} = 2.0$ .

На рис. 2 представлены изотермы сорбции катионов кадмия, свинца и меди. Сорбционная способность  $\beta$ -ЦД-СГ-2 во всей изученной концентрационной области выше (рис. 2 б), чем  $\beta$ -ЦД-СГ-1 (рис. 2 а); статическая сорбционная емкость (по  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ) увеличивается в 1.5, 3.5 и 5 раз соответственно (рис. 2). Коэффициенты распределения  $K_d$  для  $\beta$ -ЦД-СГ-1 изменяются в пределах 500–1000 мл/г, а для  $\beta$ -ЦД-СГ-2 в интервале 1000–2500 мл/г (табл. 4). Отличается и последовательность изменения основных сорбционных параметров: для  $\beta$ -ЦД-СГ-1 сорбция увеличивается в ряду  $\text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ , а для  $\beta$ -ЦД-СГ-2 в противоположной последовательности  $\text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$ . Поскольку центрами сорбции катионов являются только привитые молекулы  $\beta$ -ЦД, то причиной такого изменения сорбционной избирательности может быть замена вторичных спиртовых групп широкого края молекул циклического олигосахаридов ( $\beta$ -ЦД-СГ-1) на тиосемикарбазидоэтильные ( $\beta$ -ЦД-СГ-2).

**Таблица 3.** Константы скорости сорбции  $k$  катионов кадмия, свинца и меди из нитратных буферных растворов с  $\text{pH} = 2.0$  для  $\beta$ -ЦД-силикагелей, рассчитанные в рамках кинетической модели Лагергрена\*

Силикагель	Сорбируемый катион	Процесс псевдопервого порядка		Процесс псевдвторого порядка	
		$\ln(a_{\text{eq}} - a_t) = \ln a_{\text{eq}} - k_1 t$	$\ln(a_{\text{eq}} - a_t) = \ln a_{\text{eq}} - k_2 t$	$t/a_t = 1/(k_2 \cdot a_{\text{eq}}^2) + t/a_{\text{eq}}$	$R^2$
		$k_1, \text{мин}^{-1}$	$R^2$	$k_2, \text{г мг}^{-1} \text{мин}^{-1}$	$R^2$
$\beta$ -ЦД-СГ-1	$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}(\text{NO}_3)^+$	1.9±0.1	0.99	0.312±0.009	0.95
	$\text{Pb}^{2+}$	2.8±0.1	0.99	0.125±0.003	0.91
	$\text{Cu}^{2+}$	4.5±0.1	0.99	0.026±0.001	0.96
$\beta$ -ЦД-СГ-2	$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}(\text{NO}_3)^+$	5.1±0.1	0.99	0.380±0.007	0.87
	$\text{Pb}^{2+}$	3.2±0.1	0.98	0.132±0.004	0.94
	$\text{Cu}^{2+}$	4.9±0.1	0.98	0.032±0.001	0.93

\*  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости сорбции псевдопервого и псевдвторого порядка;  $a_1$  и  $a_{\text{eq}}$  – величина сорбции в момент времени  $t$  и при равновесии, мг/г



**Рис. 2.** Равновесная сорбции двухвалентных катионов кадмия (1), свинца (2) и меди (3) из нитратных буферных растворов с pH = 2.0 при 25 °С на  $\beta$ -ЦД-СГ-1 (а) и  $\beta$ -ЦД-СГ-2 (б)

**Таблица 4.** Параметры равновесной сорбции нитратов кадмия, свинца и меди  $\beta$ -циклодекстринодержащими силикагелями

Силикагель	Сорбируемый нитрат	Статическая емкость, ммоль/г		Коэффициент распределения $K_d$ , мл/г	
		катионы	нитрат-анион	катионы	нитрат-анион
$\beta$ -ЦД-СГ-1	$Cd(NO_3)_2$	$0.10 \pm 0.01$	$0.10 \pm 0.01$	500	1700
	$Pb(NO_3)_2$	$0.20 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$	750	1720
	$Cu(NO_3)_2$	$0.30 \pm 0.02$	$0.11 \pm 0.01$	1000	1710
$\beta$ -ЦД-СГ-2	$Cd(NO_3)_2$	$1.35 \pm 0.07$	$0.12 \pm 0.01$	2500	1730
	$Pb(NO_3)_2$	$0.70 \pm 0.04$	$0.12 \pm 0.01$	2000	1750
	$Cu(NO_3)_2$	$0.50 \pm 0.03$	$0.10 \pm 0.01$	1000	1700

Теория «мягких» и «жестких» кислот и оснований [32] классифицирует вторичные спиртовые группы как «жесткие» основания, поэтому их сродство должно быть выше по отношению к более «жестким» кислотам ( $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ ). Тиосемикарбазидоэтильные группы – это «мягкие» основания, имеющие более высокое сродство к «мягким» кислотам ( $Cd^{2+}$ ). Представленные данные наглядно демонстрируют не только возможность повышения сорбционной способности кремнезёмов в результате замены силанольных групп их поверхности химически закрепленными  $\beta$ -ЦД-группами, но и зависимость сорбционной специфичности химически модифицированных силикагелей от химической природы функциональных заместителей в циклических олигосахаридах.

В таблице 5 представлены результаты анализа равновесной сорбции катионов кадмия, свинца и меди с помощью моделей адсорбции на однородной (изотерма Ленгмюра) и неоднородной (изотерма Фрейндлиха) поверхностях.

Сорбция всех изученных катионов на  $\beta$ -ЦД-силикагелях хорошо описывается изотермой Ленгмюра для адсорбции на однородных поверхностях. Расчеты в рамках модели Фрейндлиха не соответствуют экспериментальным результатам и имеют низкие коэффициенты корреляции. Результаты анализа равновесной сорбции катионов кадмия, свинца и меди в рамках модели Ленгмюра согласуются с результатами математической обработки экспериментальных кинетических данных, а именно, поверхность  $\beta$ -ЦД-силикагелей

содержит только один тип активных центров, которые сорбируют двухвалентные катионы кадмия, свинца и меди из буферных нитратных растворов с  $\text{pH} = 2.0$ . Смещение характеристических полос поглощения вторичных спиртовых и тиосемикарбазидоэтильных групп в низкочастотную область и уменьшение их интенсивности в ИК спектрах  $\beta$ -ЦД-кремнеземов после сорбции катионов

тяжелых металлов является доказательством того, что центрами сорбции являются именно эти функциональные группы, расположенные на верхнем (свободном) широком крае привитых молекул  $\beta$ -циклодекстринов [22]. Присутствие однозарядного катиона кадмия  $\text{Cd}(\text{NO}_3)^+$  не вносит существенного вклада в суммарную сорбцию кадмия(II) при  $\text{pH} = 2.0$ .

**Таблица 5.** Параметры равновесной сорбции катионов кадмия, свинца и меди из нитратных буферных растворов с  $\text{pH} = 2.0$  в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для  $\beta$ -циклодекстринсодержащих силикагелей

Силикагель	Сорбируемый катион	Изотерма Ленгмюра*			Изотерма Фрейндлиха**		
		$C_{eq}/a_{eq} = 1/(K_L \cdot a_m) + (1/a_m) \cdot C_{eq}$			$\lg a_{eq} = \lg K_F + (1/n) \cdot \lg C_{eq}$		
		$a_m$ , мг/г	$K_L \cdot 10^{-4}$ , л/мг	$R^2$	$K_F$ , мг/г	$1/n$	$R^2$
$\beta$ -ЦД-СГ-1	$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}(\text{NO}_3)^+$	11.0±0.6	0.92±0.05	0.99	8.6±0.4	1.2	0.89
	$\text{Pb}^{2+}$	40±2	0.48±0.04	0.99	1.9±0.1	2.0	0.87
	$\text{Cu}^{2+}$	19±1	0.75±0.05	0.99	2.2±0.1	2.3	0.65
$\beta$ -ЦД-СГ-2	$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}(\text{NO}_3)^+$	157±8	86±4	0.99	45±2	1.9	0.91
	$\text{Pb}^{2+}$	290±14	24±1	0.99	16±1	2.0	0.93
	$\text{Cu}^{2+}$	89±4	51±3	0.99	6±1	2.5	0.97

\*  $a_m$  – емкость адсорбционного моно слоя;  $K_L$  – константа Ленгмюра, характеризующая энергию адсорбции;  $a_{eq}$  – равновесная адсорбция, мг/г;  $C_{eq}$  – равновесная концентрация адсорбтива, мг/л

\*\*  $K_F$  – константа Фрейндлиха (адсорбционная емкость);  $1/n$  – константа Фрейндлиха, характеризующая интенсивность адсорбции

Одновременно с сорбцией катионов кадмия, свинца и меди уменьшается содержание нитрат-анионов в равновесных растворах. С помощью спектрофотометрии было установлено, что при добавлении  $\beta$ -циклодекстрина к разбавленным растворам азотной кислоты образуются комплексы включения типа «хозяин – гость» состава 1:1. По-видимому, то же самое происходит и при контакте нитратных растворов кадмия, свинца и меди с силикагелями, химически модифицированными  $\beta$ -циклодекстринами. Количество нитрат-анионов после контакта с  $\beta$ -ЦД-силикагелями уменьшается примерно на одну и ту же величину, которая соответствует содержанию химически закрепленных функциональных  $\beta$ -циклодекстринов (табл. 4). Можно утверждать, что на поверхности  $\beta$ -ЦД-силикагелей после контакта с водными растворами, содержащими нитрат-анионы, происходит образование супрамолекулярных структур – комплексов включения типа «хозяин –

гость». Химическая иммобилизация  $\beta$ -циклодекстринов на поверхности широкопористого силикагеля происходит по узкому краю циклического олигосахарида (рис. 1), а широкий вход во внутреннюю полость остается доступным для контакта с компонентами растворов. Молекула  $\beta$ -циклодекстрина имеет высоту тора 0.78 нм, диаметры (широкий, центральный и узкий) внутренней полости 0.78, 0.66 и 0.52 нм соответственно, а ее объем 0.262 нм<sup>3</sup> [1–3]. Диаметр нитрат-аниона равен 0.64 нм, а расстояния между атомами кислорода полости 0.73 нм. Поэтому нет стерических ограничений для образования комплексов включения между привитыми молекулами  $\beta$ -циклодекстринов и нитрат-анионами раствора путем вхождения  $\text{NO}_3^-$  через широкий диаметр полости молекулы  $\beta$ -ЦД одним атомом кислорода в сторону узкого ее края [26]. Коэффициент распределения для образования поверхностных супрамолекулярных структур « $\beta$ -ЦД –  $\text{NO}_3^-$ » составляет



~1700 мл/г. Образование комплексов включения « $\beta$ -ЦД –  $\text{NO}_3^-$ » на поверхности  $\beta$ -ЦД-силикагелей и возникновение отрицательного заряда на их поверхности может быть движущей силой сорбции двухвалентных катионов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью твердофазных химических реакций электрофильного замещения на поверхности гранулированного мезопористого силикагеля синтезированы  $\beta$ -циклодекстринсодержащие кремнеземные сорбенты, отличающиеся только химической природой боковых заместителей широкого края привитых молекул  $\beta$ -циклодекстрина.

При взаимодействии  $\beta$ -циклодекстринсодержащих силикагелей с буферными растворами нитратов кадмия, свинца и меди с  $\text{pH} = 2.0$  наблюдается одновременное образование комплексов включения « $\beta$ -циклодекстрин – нитрат-анион» состава 1:1 и смешанных комплексов катионов

металлов с боковыми функциональными группами широкого края привитых функциональных производных  $\beta$ -ЦД. Сорбционное сродство  $\beta$ -ЦД-СГ-1 к катионам увеличивается в ряду  $\text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ , для  $\beta$ -ЦД-СГ-2 в противоположной последовательности  $\text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$ , что находится в полном соответствии с теорией «мягких» и «жестких» кислот и оснований [32]. Результаты изучения сорбции нитратов кадмия, свинца и меди интерпретированы в рамках кинетической модели Лагергрена для процессов псевдопервого и псевдодругого порядка и моделей равновесной адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха.

Полученные результаты позволяют прогнозировать сорбционную специфичность  $\beta$ -циклодекстринсодержащих кремнеземных материалов и направленное ее изменение посредством использования различных функциональных производных  $\beta$ -циклодекстрина.

## Вплив хімічної природи функціональних груп прищеплених $\beta$ -циклодекстринів на сорбційну специфічність силікагелів

Л.О. Белякова

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

Мета цієї роботи – вивчення впливу хімічної природи бічних функціональних груп прищеплених  $\beta$ -циклодекстринів на сорбційну спорідненість хімічно модифікованих силікагелів до катіонів кадмію, свинцю і міді як найбільш типових забруднювачів води. Шляхом хімічної іммобілізації моно-(6-О-(толуолсульфоніл))- $\beta$ -циклодекстринів на поверхні гранульованого мезопористого силікагелю синтезовано два органо-неорганічних сорбенти, які різняться лише хімічною природою бічних функціональних груп широкого краю прищеплених молекул  $\beta$ -циклодекстринів. Одержані функціоналізовані силікагелі охарактеризовано за допомогою ІЧ і УФ спектроскопії, хімічного, елементного та дериватографічного аналізу, рН-метрії, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, а також сорбційних вимірювань. Результати вивчення сорбції катіонів кадмію, свинцю і міді з нітратних буферних розчинів з  $\text{pH} = 2.0$  проаналізовано за допомогою кінетичної моделі Лагергрена для процесів псевдопершого та псевдодругого порядку, а результати рівноважної сорбції – в рамках моделей Ленгмюра і Фрейндліха для однорідних та гетерогенних поверхонь. Встановлено, що в сорбції катіонів металів беруть участь тільки  $\beta$ -циклодекстринвмісні центри поверхні хімічно модифікованих силікагелів. При взаємодії  $\beta$ -циклодекстринвмісних силікагелів з буферними розчинами нітратів кадмію, свинцю і міді спостерігається одночасне утворення комплексів включення прищеплених молекул  $\beta$ -циклодекстринів з нітрат-аніонами розчину та змішаних комплексів катіонів металів з бічними функціональними групами широкого краю іммобілізованих циклічних олигосахаридів. Сорбційна спорідненість  $\beta$ -циклодекстринвмісного силікагелю з вторинними спиртовими групами в структурі збільшується в ряду  $\text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ . Для  $\beta$ -циклодекстринвмісного силікагелю з бічними тіосемікарбазидоетильними групами послідовність сорбції катіонів протилежна –  $\text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$ . Зміну сорбційної специфічності функціоналізованих силікагелів по відношенню до катіонів металів

інтерпретовано з позицій теорії «м'яких» та «жорстких» кислот і основ. Формування на поверхні хімічно модифікованих силікагелів комплексів включення « $\beta$ -циклодекстрин – нітрат-аніон» складу 1:1 сприяє сорбції катіонів металів. Отримані результати дозволяють прогнозувати сорбційну специфічність  $\beta$ -циклодекстринвмісних кремнеземних матеріалів і спрямовану її зміну за допомогою використання різних функціональних похідних  $\beta$ -циклодекстрину.

**Ключові слова:** силікагель,  $\beta$ -циклодекстрин, поверхня, хімічне модифікування, нітрати металів, сорбція, комплекси включення типу «хазяїн – гість»

## Influence of the chemical nature of grafted $\beta$ -cyclodextrins functional groups on the silica gels sorption specificity

L.A. Belyakova

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

The aim of this work is to study the influence of the chemical nature of grafted  $\beta$ -cyclodextrins side functional groups on chemically modified silica gels sorption affinity for cadmium, lead, and copper cations as the most typical water pollutants. Two organo-inorganic sorbents that differ only in the chemical nature of side functional groups of grafted  $\beta$ -cyclodextrin molecules wide edge were synthesized by chemical immobilization of mono-(6-O-(toluenesulfonyl))- $\beta$ -cyclodextrins on the granular mesoporous silica gel surface. The obtained functionalized silica gels were characterized by IR and UV spectroscopy, chemical, elemental and derivatographic analysis, pH-metry, low-temperature nitrogen adsorption-desorption as well as sorption measurements. The results of studying the sorption of cadmium, lead, and copper cations from nitrate buffer solutions with pH = 2.0 were analyzed using the Lagergren kinetic model for pseudo-first and pseudo-second order processes, and the equilibrium sorption results were analyzed using the Langmuir and Freundlich models for homogeneous and heterogeneous surfaces. It has been found that only  $\beta$ -cyclodextrin-containing surface centers of chemically modified silica gels participate in the sorption of metal cations. The simultaneous formation of inclusion complexes of grafted  $\beta$ -cyclodextrin molecules with nitrate anions of the solution and mixed complexes of metal cations with side functional groups of the wide edge of immobilized cyclic oligosaccharides occurs during the interaction of synthesized silica gels with buffer solutions of cadmium, lead and copper nitrates. The sorption affinity of  $\beta$ -cyclodextrin-containing silica gel with secondary alcohol groups in the structure increases in the order  $Cd^{2+} < Pb^{2+} < Cu^{2+}$ . The cation sorption sequence is opposite –  $Cu^{2+} < Pb^{2+} < Cd^{2+}$  – for  $\beta$ -cyclodextrin-containing silica gel with side thiosemicarbazidoethyl groups. The change in the sorption specificity of functionalized silica gels to metal cations is interpreted from the standpoint of the theory of “soft” and “hard” acids and bases. The formation of “ $\beta$ -cyclodextrin – nitrate-anion” inclusion complexes with a composition of 1:1 on the surface of chemically modified silica gels promotes metal cations sorption. The results obtained make it possible to predict the sorption specificity of  $\beta$ -cyclodextrin-containing silica materials and its directed change using various functional derivatives of  $\beta$ -cyclodextrin.

**Keywords:** silica gel,  $\beta$ -cyclodextrin, surface, chemical modification, metal nitrates, sorption, “host – guest” inclusion complexes

### ЛИТЕРАТУРА

1. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry. – Chichester–New York–Weinheim–Brisbane–Singapore–Toronto: John Wiley & Sons, 2000. – 895 p.
2. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. – Weinheim–New York–Basel–Cambridge–Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft, 1995. – 271 p.
3. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // Chem. Rev. – 1998. – V. 98, N 5. – P. 1743–1752.
4. Dodziuk H. Cyclodextrins and Their Complexes. – Weinheim: Wiley-VCH GmbH&Co, 2006. – 489 p.

5. *Bilensoy E.* Cyclodextrins in Pharmaceuticals, Cosmetics, and Biomedicine. – Hoboken: Wiley, 2001. – 395 p.
6. *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.
7. *Crini G.* Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment // *Prog. Polym. Sci.* – 2005. – V. 30, N 1. – P. 38–70.
8. *Degoutin S., Bacquet M.* Novel porous organosilica containing amino and beta-cyclodextrin groups // *J. Porous Mater.* – 2013. – V. 20, N 4. – P. 663–671.
9. *Ebadi A., Rafati A.A.* Preparation of silica mesoporous nanoparticles functionalized with beta-cyclodextrin and its application for methylene blue removal // *J. Mol. Liq.* – 2015. – V. 209. – P. 239–245.
10. *Han Y.Q., Zhou W.J., Shen H.M. et al.* Progress in the immobilization of beta-cyclodextrin and their application in adsorption of environmental pollutants // *Chin. J. Org. Chem.* – 2016. – V. 36, N 2. – P. 248–257.
11. *Iler R.K.* The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. – New York–Chichester–Brisbane–Toronto: Wiley-Interscience Publication, 1979. – 866 p.
12. *Тертых В.А., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наукова думка, 1991. – 262 с.
13. *Vansant E.F., Van der Voort P., Vrancken K.C.* Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 556 p.
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. *Matias T., Marques J., Quina M.J. et al.* Silica-based aerogels as adsorbents for phenol-derivative compounds // *Colloids Surf. A.* – 2015. – V. 480. – P. 260–269.
16. *Mauri-Aucejo A.R., Ponce-Catala P., Belenguer-Sapina C., Amoros P.* Determination of phenolic compounds in air by using cyclodextrin-silica hybrid microporous composite samples // *Talanta.* – 2015. – V. 134. – P. 560–567.
17. *Mauri-Aucejo A., Amoros P., Moragues A. et al.* Comparison of the solid-phase extraction efficiency of a bonded and an included cyclodextrin-silica microporous composite for polycyclic aromatic hydrocarbons determination in water samples // *Talanta.* – 2016. – V. 156. – P. 95–103.
18. *Trofymchuk I.M., Roik N.V., Belyakova L.A.* β-Cyclodextrin-MCM-41 silica as promising adsorbent for the trace amounts removal of aromatics from water // *Chemistry, Physics, and Technology of Surface.* – 2016. – V. 7, N 4. – P. 421–431.
19. *Trofymchuk I.M., Roik N.V., Belyakova L.A.* Structural variety and adsorptive properties of mesoporous silicas with immobilized oligosaccharide groups // *Nanoscale Research Letters.* – 2017. – V. 12, N 1. – P. 307–320.
20. *Belyakova L., Kazdoba K., Belyakov V. et al.* Synthesis and properties of supramolecular systems based on silica // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 283, N 2. – P. 488–494.
21. *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.
22. *Belyakova L.A., Lyashenko D.Yu.* Nanoporous functional organosilicas for sorption of toxic ions // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2014. – V. 88, N 3. – P. 489–493.
23. *Dinker M.K., Kulkarni P.S.* Recent advances in silica-based materials for the removal of hexavalent chromium // *J. Chem. Eng. Data.* – 2015. – V. 60, N 9. – P. 2521–2540.
24. *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.
25. *Liu H.J., Jing P.F., Liu X.Y. et al.* Synthesis of beta-cyclodextrin functionalized silica gel and its application for adsorption of uranium(VI) // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2016. – V. 310, N 1. – P. 263–270.
26. *Белякова Л.А., Беляков В.Н., Василюк С.Л., Швець А.Н.* Влияние привитого β-циклодекстрина на сорбционную активность силикагеля по отношению к ионам токсичных металлов // *Доповіді НАН України.* – 2016. – № 3. – С. 69–77.
27. *Gupta S.S., Bhattacharyya K.G.* Adsorption of Ni(II) on clays // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 295, N 1. – P. 21–32.
28. *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.
29. *Freundlich H., Heller W.J.* The adsorption of cis- and trans-azobenzene // *J. Am. Chem. Soc.* – 1939. – V. 61, N 8. – P. 2228–2230.
30. *Smith A.L.* Applied Infrared Spectroscopy. – New York: John Wiley & Sons, 1982. – 328 p.
31. *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.
32. *Person R.G.* Hard and soft acids and bases // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. 85. – P. 3533–3539.

## REFERENCES

1. Steed J.W., Atwood J.L. *Supramolecular Chemistry*. (Chichester–New York–Weinheim–Brisbane–Singapore–Toronto: John Wiley & Sons, 2000).
2. Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*. (Weinheim–New York–Basel–Cambridge–Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft, 1995).
3. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chem. Rev.* 1998. **98**(5): 1743.
4. Dodziuk H. *Cyclodextrins and Their Complexes*. (Weinheim: Wiley-VCH GmbH&Co, 2006).
5. Bilenoy E. *Cyclodextrins in Pharmaceuticals, Cosmetics, and Biomedicine*. (Hoboken: Wiley, 2001).
6. Bibby A., Mercier L. Adsorption and separation of water-soluble aromatic molecules by cyclodextrin-functionalized mesoporous silica. *Green Chem.* 2003. **5**(1): 15.
7. Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 2005. **30**(1): 38.
8. Degoutin S., Bacquet M. Novel porous organosilica containing amino and beta-cyclodextrin groups. *J. Porous Mater.* 2013. **20**(4): 663.
9. Ebadi A., Rafati A.A. Preparation of silica mesoporous nanoparticles functionalized with beta-cyclodextrin and its application for methylene blue removal. *J. Mol. Liq.* 2015. **209**: 239.
10. Han Y.Q., Zhou W.J., Shen H.M., Liu Q.P., Yu W.Y., Ji H.B., She Y.B. Progress in the immobilization of beta-cyclodextrin and their application in adsorption of environmental pollutants. *Chin. J. Org. Chem.* 2016. **36**(2): 248.
11. Iler R.K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. (New York–Chichester–Brisbane–Toronto: Wiley-Interscience Publication, 1979).
12. Tertykh V.A., Belyakova L.A. *Chemical Reactions Involving Silica Surface*. (Kyiv: Naukova Dumka, 1991). [in Russian].
13. Vansant E.F., Van der Voort P., Vrancken K.C. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*. (Amsterdam: Elsevier, 1995).
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. Matias T., Marques J., Quina M.J., Gando-Ferreira L., Valente A.J.M., Portugal A., Duraes L. Silica-based aerogels as adsorbents for phenol-derivative compounds. *Colloids Surf. A.* 2015. **480**: 260.
16. Mauri-Aucejo A.R., Ponce-Catala P., Belenguer-Sapina C., Amoros P. Determination of phenolic compounds in air by using cyclodextrin-silica hybrid microporous composite samples. *Talanta.* 2015. **134**: 560.
17. Mauri-Aucejo A., Amoros P., Moragues A., Guillem C., Belenguer-Sapina C. Comparison of the solid-phase extraction efficiency of a bonded and an included cyclodextrin-silica microporous composite for polycyclic aromatic hydrocarbons determination in water samples. *Talanta.* 2016. **156**: 95.
18. Trofymchuk I.M., Roik N.V., Belyakova L.A.  $\beta$ -Cyclodextrin-MCM-41 silica as promising adsorbent for the trace amounts removal of aromatics from water. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2016. **7**(4): 421.
19. Trofymchuk I.M., Roik N.V., Belyakova L.A. Structural variety and adsorptive properties of mesoporous silicas with immobilized oligosaccharide groups. *Nanoscale Research Letters.* 2017. **12**(1): 307.
20. Belyakova L., Kazdobin K., Belyakov V., Ryabov S., Danil de Namor A.F. Synthesis and properties of supramolecular systems based on silica. *J. Colloid Interface Sci.* 2005. **283**(2): 488.
21. 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. **362**(7): 2222.
22. Belyakova L.A., Lyashenko D.Yu. Nanoporous functional organosilicas for sorption of toxic ions. *Russ. J. Phys. Chem.* 2014. **88**(3): 489.
23. Dinker M.K., Kulkarni P.S. Recent advances in silica-based materials for the removal of hexavalent chromium. *J. Chem. Eng. Data.* 2015. **60**(9): 2521.
24. Shvets O.M., Belyakova L.A. Synthesis, characterization and sorption properties of silica modified with some derivatives of  $\beta$ -cyclodextrin. *J. Hazard. Mater.* 2015. **283**: 643.
25. Liu H.J., Jing P.F., Liu X.Y., Du K.J., Sun Y.K. Synthesis of beta-cyclodextrin functionalized silica gel and its application for adsorption of uranium(VI). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. **310**(1): 263.
26. Belyakova L.A., Belyakov V.N., Vasilyuk S.L., Shvets O.M. The influence of grafted  $\beta$ -cyclodextrin on the sorption activity of silica gel to toxic metal ions. *Reports of NAS of Ukraine.* 2016. **3**: 69.
27. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Adsorption of Ni(II) on clays. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. **295** (1): 21.
28. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1918. **40**(9): 1361.
29. Freundlich H., Heller W.J. The adsorption of cis- and trans-azobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* 1939. **61**(8): 2228.
30. Smith A.L. *Applied Infrared Spectroscopy*. (New York: John Wiley & Sons, 1982).

31. 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 onto silica surface and their adsorption properties. *J. Colloid Interface Sci.* 2005. **285**(1): 18.
32. Person R.G. Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.* 1963. **85**: 3533.

Получена 23.10.2019, принята 14.02.2020