



УДК 544.723+547.458

<http://dx.doi.org/dopovidi2016.03.069>

Л. А. Белякова<sup>1</sup>, член-корреспондент НАН України В. Н. Беляков<sup>2</sup>,  
С. Л. Василюк<sup>2</sup>, А. Н. Швець<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхності ім. А. А. Чуйко НАН України, Київ

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

E-mail: mila.belyakova@gmail.com

## Влияние привитого $\beta$ -циклодекстрина на сорбционную активность силикагеля по отношению к ионам токсичных металлов

*Изучено поглощение катионов токсичных металлов (кадмия, свинца и меди) и оксианионов из нитратных, фосфатных и арсенатных водных растворов силикагелем, химически модифицированным  $\beta$ -циклодекстрином. Доказано, что процесс сорбции включает одновременное образование поверхностных супрамолекулярных структур “ $\beta$ -циклодекстрин – оксианион” и смешанных комплексов катионов металлов с боковыми функциональными группами привитого  $\beta$ -циклодекстрина. Установлено, что сорбция катионов коррелирует с электроотрицательностью элементов, а оксианионов – с комплексностью их размеров параметрам внутренней полости циклического олигосахариды.*

**Ключевые слова:** силикагель,  $\beta$ -циклодекстрин, сорбция, катион, оксианион.

Адсорбционные методы извлечения, концентрирования и утилизации токсичных веществ из разнообразных объектов окружающей среды, а также их использование для химического анализа питьевой воды, пищевых продуктов и лекарственных соединений позволяют решать многие проблемы эндо- и экзоекологии. Высокие требования, предъявляемые к современным адсорбционным материалам (селективность действия, скорость установления равновесия, химическая устойчивость и механическая прочность, нетоксичность, простота регенерации), обусловлены необходимостью их применения для обнаружения малых (следовых) количеств токсичных веществ и эффективного извлечения из растворов, а также экспресс-анализа и использования в качестве эндоинтоксикантов. Последние десятилетия адсорбционная наука интенсивно развивается в направлении синтеза новых функциональных материалов на основе уже хорошо зарекомендовавших себя природных и синтетических

© Л. А. Белякова, В. Н. Беляков, С. Л. Василюк, А. Н. Швець, 2016

неорганических адсорбентов путем комбинирования в одном композиционном материале органических и неорганических составляющих. Использование химического конструирования в матрицах центров сорбции, комплементарных к поглощаемым веществам, а также проявление адсорбционного синергизма позволяют направленно улучшать свойства синтезируемых материалов. Кремнеземы, обладающие развитой удельной поверхностью и пористостью, способностью вступать в многочисленные химические реакции модифицирования их поверхности, представляют значительный интерес как матрицы для синтеза новых нетоксичных, механически, гидролитически, химически и радиационно устойчивых материалов с сорбционной специфичностью к заданным веществам. Одним из эффективных способов придания функциональным органическим и неорганическим материалам сорбционной специфичности по отношению к заданным ионам и молекулам может быть иммобилизация на их поверхности органических соединений, работающих по принципу “ключ — замок”, “хозяин–гость”, например макроциклических соединений (краун-эфиров, каликсаренов, циклодекстринов). Интерес к циклодекстриносодержащим материалам обусловлен тем, что они способны к образованию комплексов включения как с разнообразными органическими молекулами, так и с ионами [1, 2].

Цель настоящего исследования — изучение сорбции катионов токсичных металлов и оксианионов  $\beta$ -циклодекстриносодержащим силикагелем, а также выяснение вклада различных активных центров поверхности модифицированного кремнезема в сорбционный процесс.

**Экспериментальная часть.** Модифицирование поверхности кремнезема  $\beta$ -циклодекстрином ( $\beta$ -ЦД), как было установлено [3, 4], наиболее эффективно протекает на поверхности нанопористых матриц, поэтому нами в качестве исходного кремнезема был выбран широкопористый силикагель КСКГ.  $\beta$ -Циклодекстриносодержащий силикагель ( $\beta$ -ЦД-КСКГ) синтезировали двухстадийным химическим модифицированием поверхности исходного кремнезема. Сначала получали аминопропилсиликагель NH<sub>2</sub>-КСКГ реакцией электрофильного замещения (110 °С, 4 ч, растворитель — толуол) между силанольными группами поверхности КСКГ, вакуумированного при 200 °С в течение 6 ч, и этоксигруппами 3-аминопропилтриэтоксисилана (схема 1).

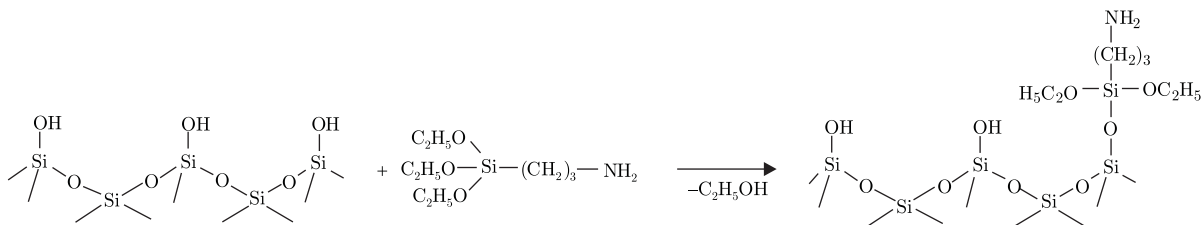


Схема 1. Синтез аминопропилсиликагеля

Химическое закрепление  $\beta$ -ЦД осуществляли с помощью реакции электрофильного замещения (60 °С, 6 ч, пиридин) между аминогруппами аминопропилсиликагеля и тозилъными группами моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина (схема 2).

Силикагель КСКГ перед использованием очищали от органических примесей [5].  $\beta$ -ЦД (“Fluka”, 99%), 3-аминопропилтриэтоксисилан и 4-толуолсульфонил хлорид (“Merck”, 99%) использовали без предварительной очистки.

Химический состав и строение поверхностного слоя  $\beta$ -ЦД-КСКГ, его структурно-сорбционные параметры определяли с помощью ИК спектроскопии (Thermo Nicolet NEXUS FT-IR

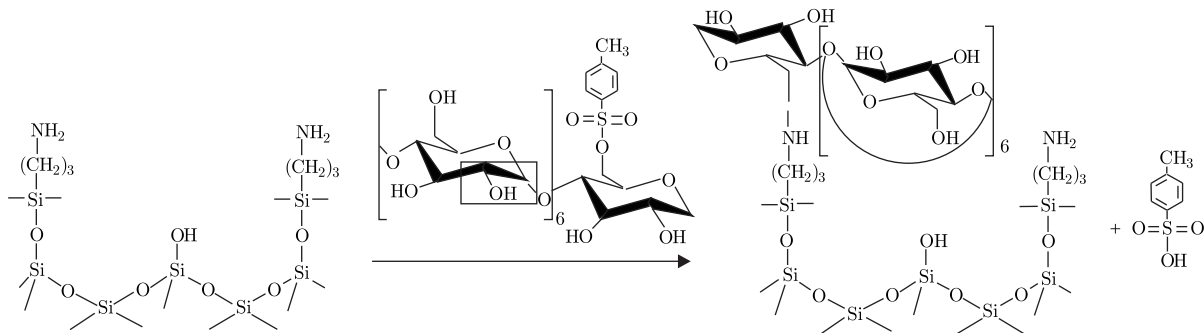


Схема 2. Химическая иммобилизация β-циклодекстрина на поверхности аминопропилсиликагеля

spectrophotometer), химического, элементного (Elemental Analyzer EA 1110) и термogrавиметрического (Derivatograph Q-1500D) анализа, потенциометрического титрования (Иономер И-120.1), низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (Sorptometer KELVIN 1042).

Изучение адсорбции солей из водных растворов с pH 2–4 в зависимости от времени и концентрации растворов ( $10^{-5}$ – $10^{-3}$  М) проводили методом отдельных навесок (0,1 г, 50 мл раствора) при 25 °С. Нитраты кадмия, свинца, меди, магния и кальция, а также азотную кислоту, ортофосфат натрия и арсенат натрия (“Merck”, 98%) использовали без дополнительной очистки.

Для определения концентрации ионов в исходных и равновесных растворах использовали стандартные спектрофотометрические методики (Specord M-40, Perkin-Elmer Lambda 35 spectrophotometer), а также атомно-абсорбционную спектрометрию (Pye Unicam SP-9).

Анализ полученных результатов проводили, используя кинетическую модель Лагергре на [6] и модели равновесной адсорбции на однородных (изотерма Ленгмюра) [7] и неоднородных (изотерма Фрейндлиха) [8] поверхностях.

**Результаты и их обсуждение.** Химическое модифицирование поверхности силикагеля изменяет его ИК спектр (табл. 1). Так, в ИК спектре аминопропилсиликагеля присутствуют полосы поглощения силанольных групп при  $3750\text{ см}^{-1}$ , валентных асимметричных и симметричных колебаний связей N–H в первичных аминогруппах при  $3375$  и  $3310\text{ см}^{-1}$ , полосы поглощения с максимумами при  $2930$  и  $2880\text{ см}^{-1}$  валентных асимметричных и симметричных колебаний связей C–H в аминопропильных группах, полоса при  $1590\text{ см}^{-1}$  дефор-

Таблица 1. Строение поверхности изученных силикагелей (по данным ИК спектроскопии)

Силикагель	Характеристическая полоса поглощения в ИК спектре	Максимум полосы поглощения, $\text{см}^{-1}$
КСКГ	$\nu(\text{SiO}-\text{H})$ – силанольные группы	3750
NH <sub>2</sub> -КСКГ	$\nu(\text{SiO}-\text{H})$ – силанольные группы	3750
	$\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_s(\text{N}-\text{H})$ – первичные аминогруппы	3375, 3310
	$\delta(\text{N}-\text{H})$ – первичные аминогруппы	1600
	$\nu_{as}(\text{C}-\text{H})$ и $\nu_s(\text{C}-\text{H})$ – метиленовые группы	2930, 2880
	$\delta_{as}(\text{C}-\text{H})$ – метиленовые группы	1455
β-ЦД-КСКГ	$\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_s(\text{N}-\text{H})$ – первичные аминогруппы	3375, 3310
	$\delta(\text{N}-\text{H})$ – первичные аминогруппы	1590
	$\delta(\text{N}-\text{H})$ – вторичные аминогруппы	1530
	$\nu_s(\text{O}-\text{H})$ – вторичные спиртовые группы β-ЦД	3290
	$\nu_{as}(\text{C}-\text{H})$ и $\nu_s(\text{C}-\text{H})$ – метиленовые группы	2930, 2880
	$\delta_{as}(\text{C}-\text{H})$ и $\delta_s(\text{C}-\text{H})$ – метиленовые группы	1455, 1395

мационных колебаний связей N–H в первичных аминогруппах и полосы при 1455 и 1395  $\text{см}^{-1}$  деформационных асимметричных и симметричных колебаний связей C–H в метиленовых группах [9].

После взаимодействия аминопропилсиликагеля с моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрином в ИК спектре появляется полоса поглощения с максимумом при 3290  $\text{см}^{-1}$  валентных колебаний связей O–H вторичных гидроксильных групп  $\beta$ -ЦД, связанных водородными связями (C–2–ОН группа глюкопиранозного кольца с C–3–ОН группой соседнего цикла) [10]. Отсутствие в ИК спектре полосы поглощения первичных спиртовых групп  $\beta$ -ЦД и существенное уменьшение интенсивности полосы поглощения 3750  $\text{см}^{-1}$  силанольных групп свидетельствует об их участии в образовании водородных связей. Интенсивность всех полос поглощения связей C–H увеличивается, а полос поглощения первичных аминогрупп снижается. Кроме того, наблюдается полоса поглощения 1530  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащая деформационным колебаниям связей N–H вторичных аминогрупп, образующихся в результате взаимодействия моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина с первичными аминогруппами  $\text{NH}_2$ -КСКГ (см. схему 2).

Химическое модифицирование силикагеля  $\beta$ -ЦД приводит к небольшому уменьшению его удельной поверхности (с 320 до 300  $\text{м}^2/\text{г}$ ), среднего диаметра пор (с 20 до 16 нм) и их суммарного объема (с 1,30 до 1,20  $\text{см}^3/\text{г}$ ). Молекула  $\beta$ -ЦД имеет посадочную площадку 3,4  $\text{нм}^2$ , поэтому максимальное количество  $\beta$ -ЦД в монослое на поверхности силикагеля КСКГ не может превышать 0,15 ммоль/г. При химической иммобилизации в мягких условиях путем электрофильного замещения между моно-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрином и аминопропильными группами поверхности степень прививки  $\beta$ -ЦД составляет 0,10 ммоль/г ( $\sim 70\%$  от максимально возможной).

Содержание различных форм катионов в зависимости от pH водных растворов оценивали, используя программу Chemical Equilibria in Aquatic System Software. В изученном интервале pH катионы существуют в виде  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . При контакте  $\beta$ -ЦД-КСКГ со слабокислыми растворами солей адсорбционное равновесие устанавливается уже через 1 час, в то время как для исходного силикагеля КСКГ — через 6–8 ч. При сорбции на КСКГ коэффициенты распределения для катионов кадмия, свинца и меди не превышают 4–5 мл/г. Для  $\beta$ -ЦД-КСКГ они увеличиваются в 25–50 раз и достигают 125–250 мл/г, при 100-кратном избытке солей жесткости (нитраты магния и кальция) преимущественная сорбция катионов кадмия, свинца и меди сохраняется (рис. 1), а кинетические параметры сорбции улучшаются. Сорбционная емкость по кадмию равна содержанию химически закрепленного  $\beta$ -ЦД, а для катионов свинца и меди она больше в два и три раза соответственно (см. рис. 1). В ИК спектре полоса поглощения, принадлежащая симметричным валентным колебаниям O–H связей вторичных спиртовых групп химически закрепленного на поверхности силикагеля  $\beta$ -ЦД, после сорбции катионов металлов сдвигается в низкочастотную область или вообще не проявляется. Это дает основание для вывода об участии боковых функциональных групп широкого края молекул  $\beta$ -ЦД в сорбции катионов кадмия, свинца и меди. Однако при этом остается невыясненной роль гидрофобной полости  $\beta$ -ЦД в адсорбции катионов.

Результаты, представленные в табл. 2 и 3, наглядно свидетельствуют о том, что сорбция катионов свинца и меди происходит с участием только одного типа активных центров поверхности  $\beta$ -ЦД-КСКГ (псевдопервый порядок реакции и равновесная адсорбция, описываемая изотермой Ленгмюра для однородных поверхностей). Этими центрами (с учетом данных ИК спектроскопии) являются вторичные спиртовые группы широкого края приви-

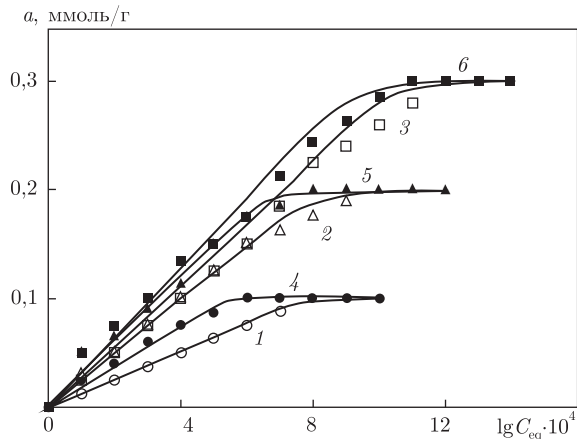


Рис. 1. Равновесная сорбция катионов кадмия (1), свинца (2) и меди (3) из водных нитратных растворов с pH 3 на  $\beta$ -циклодекстринсодержащем силикагеле, а также в присутствии 100-кратного избытка солей жесткости (4–6 соответственно)

тых молекул  $\beta$ -ЦД, которые после химической иммобилизации  $\beta$ -ЦД остаются доступными для контакта с ионами раствора (см. схему 2). Псевдвторой порядок кинетики сорбции катионов кадмия и соответствие равновесной сорбции Cd(II) изотерме Фрейндлиха для неоднородной поверхности указывают на параллельное протекание двух поверхностных реакций, а именно одновременное поглощение ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cd}(\text{NO}_3)^+$ .

Обнаружено, что одновременно с сорбцией катионов кадмия, свинца и меди уменьшается содержание нитрат-анионов в равновесных растворах, причем их поглощение во всех

Таблица 2. Константы скорости ( $k$ ) сорбции катионов кадмия, свинца и меди для  $\beta$ -ЦД-КСКГ, рассчитанные в рамках кинетической модели Лагергрена\*

Сорбируемый катион	Процесс псевдопервого порядка $\ln(a_{\text{eq}} - a_t) = \ln a_{\text{eq}} - k_1 t$		Процесс псевдвторого порядка $t/a_t = 1/(k_2 a_{\text{eq}}^2) + t/a_{\text{eq}}$	
	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$R^2$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$R^2$
$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}(\text{NO}_3)^+$	$1,9 \pm 0,1$	0,96	$0,312 \pm 0,009$	0,99
$\text{Pb}^{2+}$	$2,8 \pm 0,1$	0,99	$0,125 \pm 0,003$	0,91
$\text{Cu}^{2+}$	$4,5 \pm 0,1$	0,99	$0,026 \pm 0,001$	0,96

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

Таблица 3. Параметры сорбции катионов кадмия, свинца и меди в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для  $\beta$ -ЦД-КСКГ

Сорбируемый катион	Изотерма Ленгмюра*			Изотерма Фрейндлиха**		
	$C_{\text{eq}}/a_{\text{eq}} = 1/(K_L \cdot a_m) + (1/a_m) \cdot C_{\text{eq}}$	$K_L \cdot 10^{-4}, \text{л/мг}$	$R^2$	$\lg a_{\text{eq}} = \lg K_F + (1/n) \cdot \lg C_{\text{eq}}$	$1/n$	$R^2$
$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}(\text{NO}_3)^+$	$8,8 \pm 0,2$	$0,94 \pm 0,02$	0,80	$11,2 \pm 0,2$	1,25	0,99
$\text{Pb}^{2+}$	$41,0 \pm 0,8$	$0,48 \pm 0,04$	0,99	$1,90 \pm 0,05$	1,98	0,87
$\text{Cu}^{2+}$	$19,0 \pm 0,1$	$0,75 \pm 0,05$	0,99	$2,15 \pm 0,05$	2,32	0,65

\*  $a_m$  — емкость адсорбционного монослоя;  $K_L$  — константа Ленгмюра, характеризующая энергию адсорбции;  $a_{\text{eq}}$  — равновесная адсорбция, мг/г;  $C_{\text{eq}}$  — равновесная концентрация адсорбтива, мг/л.

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

случаях превышает емкость  $\beta$ -ЦД-КСКГ по катионам примерно на одну и ту же величину (0,1 ммоль/г). На сорбционный механизм поглощения  $\text{NO}_3^-$  указывает также уменьшение содержания нитрат-ионов в разбавленных растворах азотной кислоты после контакта с  $\beta$ -ЦД-КСКГ.

В электронных спектрах водных растворов нитратов кадмия, свинца и меди, а также азотной кислоты регистрируется симметричная полоса поглощения с  $\lambda$  300–310 нм, которая принадлежит  $n \rightarrow \pi^*$  переходу хромофора N=O [11]. В присутствии  $\beta$ -ЦД, не имеющего характеристических полос поглощения в УФ области спектра, эта полоса становится несимметричной, а ее интенсивность на порядок возрастает. Это однозначно можно интерпретировать как образование в растворе комплексов включения типа “хозяин–гость” между нитрат-анионами и внутренней полостью молекул  $\beta$ -ЦД. Методом изомолярных серий [12] было установлено, что во всех случаях образующиеся комплексы включения имеют состав 1 : 1 и близкие по величине константы устойчивости. Аналогичным образом изменяются и спектры отражения  $\beta$ -ЦД-КСКГ после контакта с нитратами солей или азотной кислотой. Однако спектральная картина менее четкая из-за малой концентрации  $\beta$ -ЦД на поверхности модифицированного силикагеля (по сравнению с водными растворами). Тем не менее можно утверждать, что и на поверхности  $\beta$ -ЦД-КСКГ при контакте с водными растворами, содержащими нитрат-анионы, происходит образование супрамолекулярных структур — комплексов включения типа “хозяин–гость”.

Химическая иммобилизация  $\beta$ -ЦД на поверхности широкопористого силикагеля происходит по узкому краю циклического олигосахариды (см. схему 2), а широкий вход во внутреннюю полость остается доступным для контакта с компонентами растворов. Молекула  $\beta$ -ЦД имеет высоту тора 0,78 нм, диаметры внутренней полости — широкий, центральный и узкий 0,78, 0,62 и 0,52 нм соответственно, а ее объем 0,262 нм<sup>3</sup> [1, 10]. Диаметр нитрат-аниона равен 0,64 нм, а расстояние между атомами кислорода составляет 0,73 нм (табл. 4). Поэтому нет стерических ограничений для образования комплексов включения между привитым  $\beta$ -ЦД и нитрат-анионами раствора путем вхождения  $\text{NO}_3^-$  через широкий диаметр полости молекулы  $\beta$ -ЦД одним атомом кислорода в сторону узкого ее края. Однако плоская треугольная структура нитрат-аниона [13], скорее всего, не будет обеспечивать эффективное взаимодействие с искривленной внутренней поверхностью полости циклического олигосахариды, и вклад геометрического соответствия молекул “хозяина” и “гостя” при образовании супрамолекулярных структур будет минимальным. Вместе с тем в V группе Периодической системы имеются элементы, которые так же, как и азот, образуют оксианионы с зарядом +5 на центральном атоме, но имеют тетраэдрическую структуру — ортофосфат  $\text{PO}_4^{3-}$  и ортоарсенат  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Есть все основания полагать, что эти оксианионы будут образовывать более прочные комплексы включения с полостью молекулы  $\beta$ -ЦД.

Таблица 4. Размеры оксианионов и параметры их сорбции на поверхности  $\beta$ -ЦД-КСКГ

Оксианион	Структура аниона	Диаметр оксианиона, нм	Расстояние O=O в оксианионе, нм	Скорость установления сорбционного равновесия, мин	Коэффициент распределения, мл/г
$\text{NO}_3^-$	Плоский треугольник	0,64	0,73	40	1700
$\text{PO}_4^{3-}$	Тетраэдр	0,63	0,77	10	4500
$\text{AsO}_4^{3-}$	Тетраэдр	0,64	0,78	10	5100

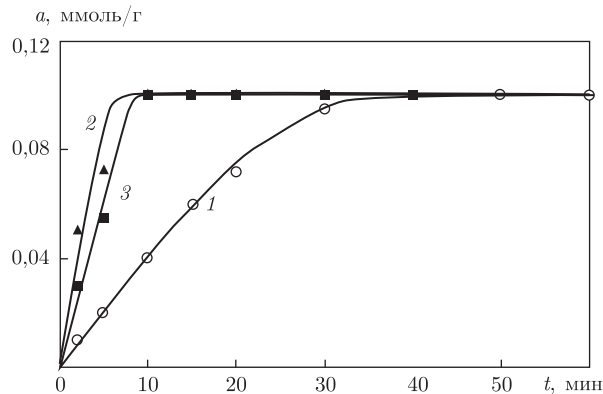


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции оксианионов из  $2 \cdot 10^{-4}$  М растворов нитрата (1), фосфата (2) и арсената (3) натрия

При контакте  $\beta$ -ЦД-КСКГ с водными растворами ортофосфата или ортоарсената натрия наблюдается сорбция анионов  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ , максимальная величина которой, как и в случае  $\text{NO}_3^-$ , равна содержанию  $\beta$ -ЦД в силикагеле. Логично предположить, что ортофосфат- и ортоарсенат-анионы также образуют на поверхности  $\beta$ -ЦД-КСКГ комплексы включения с  $\beta$ -ЦД состава 1 : 1, подобно тому, как это происходит в случае нитрат-аниона. Вместе с тем сорбционное равновесие для ортофосфат- и арсенат-анионов устанавливается гораздо быстрее, а максимальная статическая емкость достигается уже в разбавленных растворах (рис. 2). С позиций теории мягких и жестких кислот и оснований [14] сорбционное средство  $\beta$ -ЦД к оксианионам должно возрастать в ряду  $\text{AsO}_4^{3-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{NO}_3^-$ . Однако экспериментальные результаты (см. табл. 4, рис. 2) свидетельствуют о противоположной зависимости —  $\text{NO}_3^- \ll \text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}$ . Вероятно, это является следствием определяющего вклада геометрического соответствия структуры активных центров  $\beta$ -ЦД-КСКГ силикагеля и сорбируемых оксианионов в процесс образования супрамолекулярных структур в поверхностном слое кремнезема.

Коэффициенты распределения сорбции оксианионов для  $\beta$ -ЦД-КСКГ (см. табл. 4) существенно выше, чем катионов кадмия, свинца и меди (130, 350 и 460 мл/г соответственно). Можно предположить, что поглощение оксианионов является движущей силой повышения сродства поверхности  $\beta$ -ЦД-КСКГ к катионам металлов. Действительно, высокая концентрация нитрат-анионов в растворах, моделирующих жесткую воду, и, как следствие, существенный отрицательный заряд поверхности  $\beta$ -ЦД-КСКГ заметно повышают эффективность сорбции катионов кадмия, свинца и меди.

Таким образом, при взаимодействии  $\beta$ -ЦД-КСКГ с растворами солей наблюдается одновременное образование комплексов включения “ $\beta$ -циклодекстрин-оксианион” и смешанных комплексов катионов металлов с боковыми функциональными группами широкого края привитого  $\beta$ -ЦД. Сорбционное сродство  $\beta$ -ЦД-КСКГ к катионам увеличивается в ряду  $\text{Cd(II)} < \text{Pb(II)} < \text{Cu(II)}$ , который соответствует изменению электроотрицательности элементов [14]. Ряд сродства к оксианионам  $\text{NO}_3^- \ll \text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}$  наглядно свидетельствует о влиянии комплементарности размеров сорбируемых анионов параметрам внутренней полости циклического олигосахарида на процесс комплексообразования. Полученные результаты позволяют прогнозировать сорбционные свойства  $\beta$ -циклодекстринсодержащих кремнеземных материалов и направленное изменение их специфичности посредством использо-

вания функциональных производных  $\beta$ -ЦД, изменения химического состава и кислотности анализируемых растворов.

## Цитированная литература

1. Steed J. W., Atwood J. L. Supramolecular Chemistry. – Chichester: Wiley, 2000. – 895 p.
2. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. – Weinheim: VCH, 1995. – 271 p.
3. 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**. – P. 18–26.
4. 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**. – P. 643–656.
5. Iler R. K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. – New York: Wiley, 1979. – 866 p.
6. Gupta S. S., Bhattacharyya K. G. Adsorption of Ni(II) on clays // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – **295**. – P. 21–32.
7. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // J. Am. Chem. Soc. – 1918. – **40**. – P. 1361–1403.
8. Freundlich H., Heller W. J. The adsorption of cis- and trans-azobenzene // J. Am. Chem. Soc. – 1939. – **61**. – P. 2228–2230.
9. Smith A. L. Applied Infrared Spectroscopy. – New York: Wiley, 1982. – 328 p.
10. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // Chem. Rev. – 1998. – **98**. – P. 1743–1752.
11. Rao C. N. R. Ultra-Violet and Visible Spectroscopy Chemical Applications. – London: Butterworth, 1961. – 264 p.
12. Wen X., Tan F., Jing Z., Liu Z. Preparation and study the 1:2 inclusion complex of carvediol with  $\beta$ -cyclodextrin // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2004. – **34**. – P. 517–523.
13. Slabaugh W. H., Parsons T. D. General Chemistry. – New York: Wiley, 1976. – 550 p.
14. Person R. G. Hard and soft acids and bases // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – **85**. – P. 3533–3539.

## References

1. Steed J. W., Atwood J. L. Supramolecular Chemistry, Chichester: Wiley, 2000.
2. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives, Weinheim: VCH, 1995.
3. 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. J. Colloid Interface Sci., 2005, **285**: 18–26.
4. Shvets O. M., Belyakova L. A. J. Hazard. Mater., 2015, **283**: 643–656.
5. Iler R. K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica, New York: Wiley, 1979.
6. Gupta S. S., Bhattacharyya K. G. J. Colloid Interface Sci., 2006, **295**: 21–32.
7. Langmuir I. J. Am. Chem. Soc., 1918, **40**: 1361–1403.
8. Freundlich H., Heller W. J. J. Am. Chem. Soc., 1939, **61**: 2228–2230.
9. Smith A. L. Applied Infrared Spectroscopy, New York: Wiley, 1982.
10. Szejtli J. Chem. Rev., 1998, **98**: 1743–1752.
11. Rao C. N. R. Ultra-Violet and Visible Spectroscopy Chemical Applications, London: Butterworth, 1961.
12. Wen X., Tan F., Jing Z., Liu Z. J. Pharm. Biomed. Anal, 2004, **34**: 517–523.
13. Slabaugh W. H., Parsons T. D. General Chemistry, New York: Wiley, 1976.
14. Person R. G. J. Am. Chem. Soc., 1963, **85**: 3533–3539.

Поступило в редакцию 08.10.2015



Л. О. Бєлякова<sup>1</sup>, член-кореспондент НАН України В. М. Бєляков<sup>2</sup>,  
С. Л. Василюк<sup>2</sup>, О. М. Швець<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, Київ

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

E-mail: mila.belyakova@gmail.com

## Вплив прищепленого $\beta$ -циклодекстину на сорбційну активність силікагелю щодо іонів токсичних металів

*Вивчено поглинання катіонів токсичних металів (кадмію, свинцю та міді) і оксіаніонів з нітратних, фосфатних та арсенатних водних розчинів силікагелем, хімічно модифікованим  $\beta$ -циклодекстрином. Доведено, що процес сорбції включає одночасне утворення поверхневих супрамолекулярних структур “ $\beta$ -циклодекстрин-оксіаніон” та змішаних комплексів катіонів металів з бічними функціональними групами прищепленого  $\beta$ -циклодекстину. Встановлено, що сорбція катіонів корелює з електронегативністю хімічних елементів, а оксіаніонів — з комплементарністю їх розмірів параметрам внутрішньої порожнини циклічного олігосахариду.*

**Ключові слова:** силікагель,  $\beta$ -циклодекстрин, сорбція, катіон, оксіаніон.

L. A. Belyakova<sup>1</sup>, Corresponding Member of the NAS of Ukraine V. N. Belyakov<sup>2</sup>,  
S. L. Vasilyuk<sup>2</sup>, O. M. Shvets<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

<sup>2</sup>Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: mila.belyakova@gmail.com

## Influence of grafted $\beta$ -cyclodextrin on the sorbing activity of silicagel to ions of toxic metals

*The uptake of cations of toxic metals (cadmium, lead, and copper) and oxyanions from nitrate, phosphate, and arsenate aqueous solutions by silica chemically modified with  $\beta$ -cyclodextrin is studied. It is proved that the sorption process involves the simultaneous formation of surface supramolecular structures “ $\beta$ -cyclodextrin — oxyanion” and mixed complexes of metal cations with the side functional groups of grafted  $\beta$ -cyclodextrin. It is found that the adsorption of cations correlates with the electronegativity of chemical elements, and the adsorption of oxyanions — with the complementarity of their sizes to parameters of the internal cavity of the cyclic oligosaccharide.*

**Keywords:** silica gel,  $\beta$ -cyclodextrin, sorption, cation, oxyanion.