

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРОСТОЙ СПОСОБ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ АЛЬДЕГИД-СИЛИКАГЕЛЕЙ**Д.Н. Коншина, И.А. Лупанова, С.Е. Ефименко, В.В. Коншин**

Джамия Наибовна Коншина (ORCID 0000-0001-6271-6563)*, Ида Александровна Лупанова (ORCID 0000-0003-4931-2032), Сергей Евгеньевич Ефименко, Валерий Викторович Коншин (ORCID 0000-0003-1864-531X)

Кафедра аналитической химии, Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, Российская Федерация, 350040

E-mail: jfox@list.ru*

Предложено два подхода к функционализации поверхности силикагеля, позволяющих получить материалы с ковалентно иммобилизованными высокореакционноспособными альдегидными группами. Ковалентная иммобилизация альдегидных групп в первом случае достигается за счет «клик»-реакции Si(I)-катализируемого азидо-алкинового циклоприсоединения 4-(проп-2-ин-1-илокси)бенальдегида и 3-азидопропил-силикагеля. Во втором случае модифицирование поверхности осуществляется за счет реакции алкилирования гидроксibenзальдегидов 3-хлорпропил-силикагелем. Полученные образцы силикагелей охарактеризованы данными ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа. Для характеристики полученных материалов разработана простая и надежная спектрофотометрическая методика определения альдегидных групп на поверхности силикагеля с использованием 2,4-динитрофенилгидразина (2,4-ДНФГ). В основе предложенной методики лежит реакция конденсации между привитыми на поверхности альдегидными группами и 2,4-ДНФГ. Количественную оценку содержания привитых альдегидных групп предложено рассчитывать по разности между исходным количеством 2,4-ДНФГ и оставшимся в растворе после проведения реакции. Установлена необходимость поддержания постоянства кислотности среды путем добавления H_2SO_4 . Показано, что при $\lambda = 340$ нм выполняется основной закон светопоглощения в диапазоне концентраций $2,5 \cdot 10^{-5} - 12,5 \cdot 10^{-5} M$. Проведена проверка правильности предложенной методики, с использованием процедуры оперативного контроля правильности результатов химического анализа. Данная процедура предусматривает определение альдегидных групп в модифицированном материале при кратном варьировании навески силикагеля, и использовании в качестве характеристики погрешности среднеквадратичного отклонения повторяемости результатов измерений. Предложенная методика определения альдегидных групп была апробирована на всех полученных образцах силикагеля. Показано, что при варьировании условий модифицирования поверхности можно получить материалы с различной функциональной емкостью по альдегидным группам.

Ключевые слова: силикагель, альдегидные группы, спектрофотометрия

SYNTHESIS AND SIMPLE METHOD OF CHARACTERIZATION OF ALDEHYDE-SILICA GEL**D.N. Konshina, I.A. Lupanova, S.E. Efimenko, V.V. Konshin**

Dzhamilya N. Konshina (ORCID 0000-0001-6271-6563)*, Ida A. Lupanova (ORCID 0000-0003-4931-2032), Sergey E. Efimenko, Valery V. Konshin (ORCID 0000-0003-1864-531X)

Department of Chemistry and High Technologies, Kuban State University, Stavropolskaya st., 149, Krasnodar, 350040, Russia

E-mail: jfox@list.ru*

Two approaches to the functionalization of the silica gel surface have been proposed, which make it possible to obtain materials with covalently immobilized highly reactive aldehyde groups. Immobilization of aldehyde groups in the first case is achieved by the click-reaction of azido-alkyne

cycloaddition of 4-(prop-2-in-1-yloxy)benzaldehyde and 3-azidopropyl silica gel. In the second case, surface modification is performed by the alkylation reaction of hydroxybenzaldehydes with 3-chloropropyl silica gel. The obtained silica gel samples were characterized by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis data. In IR spectra absorption bands determination of aldehyde groups on the silica gel surface using 2,4-dinitrophenylhydrazine has been proposed. The proposed method is based on the condensation reaction between the aldehyde groups grafted on the surface and 2,4-dinitrophenylhydrazine. The quantitative estimation of the grafted aldehyde groups is suggested to be calculated by the difference between the initial amount of 2,4-dinitrophenylhydrazine and the amount remaining in the solution after the reaction. The necessity of maintaining a constant acidity of the medium by adding H₂SO₄ was established. It is shown that at $\lambda = 315$ nm the Bouguer-Beer-Lambert Law is satisfied in the concentration range $2.5 \cdot 10^{-5}$ to $12.5 \cdot 10^{-5}$ M. The correctness of the proposed method was checked using the procedure of operative control of the correctness of the results of chemical analysis. This procedure provides the determination of aldehyde groups in the modified material by multiply varying the silica gel weight and using the root-mean-square deviation of the repeatability of measurement results as an error characteristic. The proposed method for determining the aldehyde groups was tested on all silica gel samples. It was shown that by varying the conditions of surface modification it is possible to obtain materials with different functional capacity for aldehyde groups.

Key words: silica gel, aldehyde groups, spectrophotometry

Для цитирования:

Коншина Д.Н., Лупанова И.А., Ефименко С.Е., Коншин В.В. Получение и простой способ характеристики альдегид-силикагелей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 84–92. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6731.

For citation:

Konshina D.N., Lupanova I.A., Efimenko S.E., Konshin V.V. Synthesis and simple method of characterization of aldehyde-silica gel. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 84–92. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6731.

ВВЕДЕНИЕ

Функционализированные силикагели являются одними из самых востребованных материалов в различных областях химии. Они используются как сорбенты, носители катализаторов, материалы для иммобилизации биологически активных соединений, в том числе ферментов, фазы для различных видов хроматографии, гетерогенные реагенты и полупродукты для синтеза твердофазных экстрагентов [1-10].

Традиционно для первичной функционализации силикагеля используются промышленно доступные карбофункциональные триалкоксисиланы, содержащие высокорекреакционноспособные группы – амино-, эпокси-, изоцианато- и др., и далее осуществляется конструирование требуемой функциональной группы на поверхности посредством различных химических реакций, приводящих к увеличению молекулярной сложности функционального фрагмента.

Наличие ковалентно закрепленной реакционноспособной альдегидной группы на поверхности матрицы, легко вступающей во взаимодействие с первичными аминогруппами биологических молекул, является ключевым моментом при

реализации различных биохимических протоколов, таких как: иммобилизация лекарств и клеточных органелл, синтез клеток в мембранных реакторах с иммобилизованными ядрами, закрепление ферментов (например, глюкоамилазы, трипсина к дрожжевым клеткам для гидролиза декстринов и белков) [11].

В литературе описано несколько подходов к функционализации поверхности силикагеля альдегидными группами: окисление функциональных групп, ковалентно иммобилизованных на силикагеле [12-14]; использование органотриалкоксисиланов, содержащих в карбофункциональном фрагменте молекулы альдегидную группу [15, 16]; ковалентная иммобилизация на предварительно функционализированный силикагель диальдегидов [17-19]. Описанные способы основаны либо на применении труднодоступных и дорогостоящих реагентов, либо на использовании диальдегидов, например глутарового альдегида, представляющего собой неустойчивое при хранении соединение, которое, во-первых неоднозначно реагирует с первичной аминогруппой на поверхности предварительно функционализированного силикагеля, во-вторых, при его ковалентном закреплении образуется относительно лабильная иминная связь,

способная разрушаться в определенных условиях и приводить к деградации полученного материала. Задачей данного исследования является разработка способов получения твердофазных материалов на основе силикагеля, функционализированных альдегидными группами, и простой, надежной методики определения иммобилизованных функциональных групп.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали силикагель Kiesegel 60 (0,040-0,063 мм) (Macherey-Nagel), из которого после предварительной активации получали 3-хлорпропил-силикагель [20] и 3-азидопропил-силикагель [20]. Гидроксibenзальдегиды являлись коммерческими продуктами Aldrich, а 4-(про-2-ин-1-илокси)бензальдегид получали по методике [21].

Термический анализ образцов силикагеля проводили на приборе STA 409 Luxx (Netzsch) в платиново-родиевых микротиглях в интервале температур 30-1000 °С в атмосфере воздуха (50 мл/мин), при скорости нагревания 10 °С /мин.

ИК спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре IR Prestige (Shimadzu) в диапазоне волновых чисел от 400 до 4200 см⁻¹, с использованием приставки отражения DRS-8000. Электронные спектры поглощения растворов регистрировали в УФ и видимой области (200-800 нм) на спектрофотометре UV-2401 PC (Shimadzu); длина оптического пути составляла 10,00 мм.

Раствор 2,4-динитрофенилгидразина с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ М готовили в мерной колбе на 50 мл растворением точной навески реагента $m = 0,4953$ г в этиловом спирте с добавлением 6 мл концентрированной H₂SO₄.

Функционализация силикагеля альдегидными группами с использованием «клик»-реакции.

В двугорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещают 40 мл диметилсульфоксида, 5 г 3-азидопропил-силикагеля, 0,8 г 4-(про-2-ин-1-илокси)бензальдегида, прибавляют 0,2 г аскорбата натрия и вносят раствор 0,125 г пентагидрата сульфата меди (II) в 0,5 мл воды. Полученную суспензию выдерживают при интенсивном перемешивании и температуре 50 °С 6 ч. После этого силикагель отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают ацетоном, водой, 2М соляной кислотой, водой и вновь ацетоном. Сушат при 55 °С в течение 12 ч и остаточном давлении 5 мм.рт.ст.

Функционализация силикагеля альдегидными группами с использованием реакции алкилирования.

В круглодонную колбу, снабженную магнитным перемешивающим элементом и обратным холодильником, помещают 50 мл толуола, 5 г 3-хлорпропил-силикагеля (емкость $\approx 1,1$ ммоль/г), 1,8 г 4-(3- или 2-)гидроксibenзальдегида, прибавляют 1,125 г (0,0075 моль) иодида натрия и 1,07 мл (0,0075 моль) триэтиламина. Полученную суспензию выдерживают при интенсивном перемешивании и температуре 80 °С 12 ч. После этого силикагель отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают ацетоном, водой, 2М соляной кислотой, водой и вновь ацетоном. Сушат при 55 °С в течение 12 ч и остаточном давлении 5 мм.рт.ст.

Определение альдегидных групп с KMnO₄ в кислой среде.

К навеске силикагеля 0,05 г приливают 25 мл предварительно стандартизированного 0,01 н KMnO₄ и 1 мл 25% H₂SO₄, нагревают в течение 10 мин, не допуская кипения, далее вносят эквивалентное количество H₂C₂O₄ (25 мл 0,01 н), нагревают до 90 °С и титруют 0,01 н раствором KMnO₄ до появления розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Определение альдегидных групп с использованием 2,4-динитрофенилгидразина.

Навеску модифицированного силикагеля ($m = 0,1; 0,075; 0,05$ г) помещают в виалу с винтовой крышкой, вносят 10 мл $2,5 \cdot 10^{-5}$ М раствора 2,4-динитрофенилгидразина, нагревают в течение 10 мин, не допуская кипения, охлаждают, отбирают аликвоту, измеряют значение оптической плотности раствора при $\lambda = 340$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами предложено два варианта функционализации силикагелей альдегидными группами. Первый способ (рис. 1) основан на использовании «клик»-реакции Cu(I)-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения между 4-(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегидом и 3-азидопропил-силикагелем, в результате которой иммобилизация достигается за счет образования 1,2,3-триазольного цикла.

Второй предложенный нами способ (рис. 2) заключается в использовании реакции алкилирования гидроксibenзальдегидов 3-хлорпропил-силикагелем. Реакция протекает в среде толуола в присутствии эквимольного количества триэтиламина и иодида натрия при температуре 80 °С в течение 12 ч.

Наличие альдегидной группы в полученных функционализированных силикагелях подтверждалось качественной реакцией с раствором 2,4-динитрофенилгидразина, сопровождающейся

окрашиванием материала в оранжево-красный цвет. В ИК спектрах полученных функционализированных силикагелей присутствует широкая полоса поглощения в диапазоне 3200-3700 cm^{-1} , которая является результатом наложения полос валентных колебаний силанольных групп и валентных колебаний адсорбированных молекул воды. Широкая и интенсивная полоса поглощения в области 1090 cm^{-1} соответствует валентным антисимметричным колебаниям силоксановой связи, полоса 800 cm^{-1} – валентным симметричным колебаниям.

Полосы поглощения в области 1870-1970 cm^{-1} являются обертоном колебания остова [22]. В то же время в ИК спектрах наблюдаются полосы поглощения, соответствующие привитым функциональным группам: в спектрах присутствует полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы C=O при 1699 cm^{-1} , полосы поглощения в области 3030, 3090, 3129 cm^{-1} , отвечающие за валентные колебания C-H ароматического кольца, а также полосы поглощения при 1580 и 1600 cm^{-1} – за колебания $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ в ароматическом кольце.

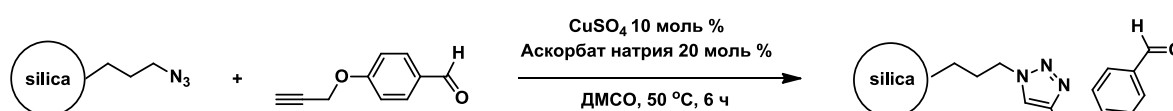


Рис. 1. Функционализация силикагеля альдегидными группами с использованием «клик»-реакции
Fig. 1. Functionalization of silica gel with aldehyde groups by the "click" reaction

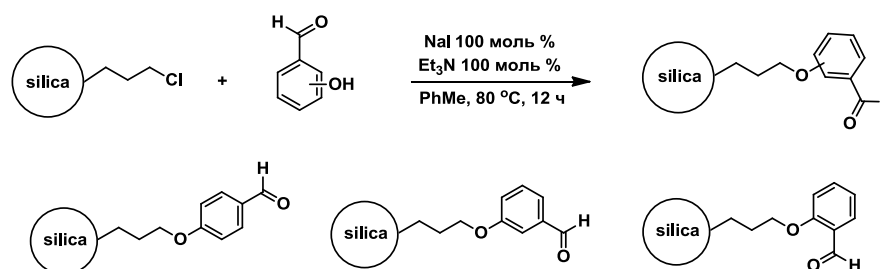


Рис. 2. Функционализация силикагеля альдегидными группами с использованием реакции алкилирования
Fig. 2. Functionalization of silica gel with aldehyde groups by alkylation reaction

Таблица 1

Результаты определения альдегидных групп в модифицированных силикагелях при варьировании массы навески ($n=5$, $P=0,95$)

Table 1. Results of determination of aldehyde groups in modified silica gels by varying sample mass ($n=5$, $P=0,95$)

№	Модифицированный силикагель	Емкость, ммоль/г $x \pm ts/\sqrt{n}$
1		0,577±0,011
2		0,537±0,005
3		0,363±0,009
4		0,215±0,011

Полученные модифицированные силикагели охарактеризованы данными термогравиметрического анализа. На термограммах всех образцов наблюдаются несколько этапов потери массы. На первом этапе при нагревании от 30 °C до 180 °C происходит удаление физически адсорбированной воды, которое сопровождается эндотермическим эффектом, что можно наблюдать на кривых ДСК. Дальнейшие этапы потери массы для всех образцов силикагеля в температурном интервале 180-600 °C сопровождаются пиками на ДСК кривой, демонстрирующими экзотермичность происходящих процессов, свидетельствующих о протекании термической деструкции привитого поверхностного органического слоя. Общая потеря массы для образцов силикагеля составила 12-14%.

Для приблизительной оценки содержания альдегидных групп во всех полученных материалах использовали методику, основанную на реакции окисления карбонильных групп KMnO_4 в кислой среде [23]. Количество израсходованного в ходе реакции KMnO_4 считали равным количеству функциональных групп на поверхности матрицы,

рассчитанные значения функциональной емкости представлены в табл. 1.

Однако окисление перманганатом калия в кислой среде не является селективной реакцией для определения альдегидных групп, особенно если принимать во внимание возможное участие в реакции окисления других функциональных фрагментов на поверхности силикагеля. Поэтому такая схема оценки функционализации может использоваться лишь как приблизительная. Поиск более селективной и надежной методики определения карбоксильных групп на поверхности матриц выявил несколько сообщений, которые можно разделить на две группы – первая – колориметрические полуколичественные методики определения, вторая – спектроскопическое количественное определение. В первой группе сообщений описывалась процедура проведения качественной хромофорной пробы на наличие альдегидных групп с использованием анисового альдегида [24], 4-амино-3-гидразино-5-меркапто-1,2,3-триазола [25], а также 2,4-динитрофенилгидразина [26]. Для качественного определения альдегидных групп, закрепленных на

поверхности матриц, использовали предварительно приготовленную цветовую шкалу для визуальной оценки. Вторая группа сообщений описывала спектроскопическое количественное определение карбонильных групп, в основе которого лежат реакции с производными гидразина - гидразидом 5-(диметиламино)-1-нафталинсульфоновой кислоты (дансил гидразин) [27] и 4-нитрофенилгидразином [28]. Схема анализа [28] предусматривала не только получение гидразона, но и дальнейшее гидролитическое его разрушение на исходные соединения и спектрофотометрическое определение выделившегося при этом 4-нитрофенилгидразина. Нами было предложено заменить 4-нитрофенилгидразин (рис. 3) на более доступный 2,4-динитрофенилгидразин, а также исключить стадию разложения, которая вносит дополнительные экспериментальные трудности и погрешность. Количественную оценку привитых альдегидных групп предложено рассчитывать по разности между исходным количеством 2,4-динитрофенилгидразина и оставшимся в растворе после проведения реакции.

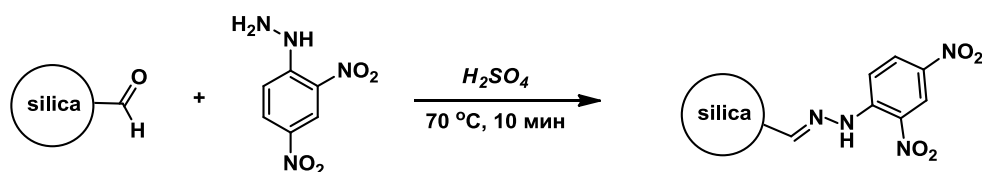


Рис. 3. Взаимодействие альдегид-силикагелей с 2,4-динитрофенилгидразином
Fig. 3. Reaction of aldehyde silica gels with 2,4-dinitrophenylhydrazine

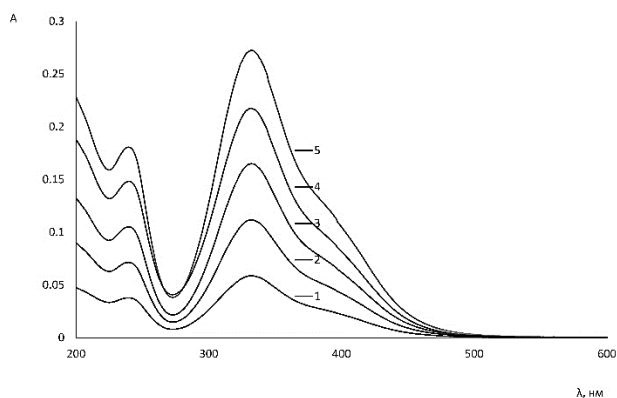


Рис. 4. Электронные спектры поглощения растворов 2,4-динитрофенилгидразина (1 – $2,5 \cdot 10^{-5}$ М, 2 – $5 \cdot 10^{-5}$ М, 3 – $7,5 \cdot 10^{-5}$ М, 4 – $1 \cdot 10^{-4}$ М, 5 – $1,25 \cdot 10^{-4}$ М)

Fig 4. Electronic absorption spectra of 2,4-dinitrophenylhydrazine solutions (1 – $2.5 \cdot 10^{-5}$ M, 2 – $5 \cdot 10^{-5}$ M, 3 – $7.5 \cdot 10^{-5}$ M, 4 – $1 \cdot 10^{-4}$ M, 5 – $1.25 \cdot 10^{-4}$ M)

При фиксированной концентрации серной кислоты были зарегистрированы электронные спектры поглощения раствора 2,4-динитрофенилгидразина и выбрана аналитическая длина волны

$\lambda = 340$ нм, при которой наблюдается выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера в диапазоне концентраций от $2,5 \cdot 10^{-5}$ - $12,5 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 4).

Остаточную концентрацию 2,4-динитрофенилгидразина в растворе после протекания реакции определяли по градуировочному графику, построенному по растворам, приготовленным растворением точной навески реагента (рис. 5).

Конденсация 2,4-динитрофенилгидразина с альдегидными группами на поверхности сопровождалась уменьшением интенсивности окраски раствора реагента и окрашиванием модифицированных силикагелей в ярко-оранжевый цвет. Количество непрореагировавшего 2,4-динитрофенилгидразина определяли спектрофотометрически, используя ранее полученные и усредненные градуировочные зависимости оптической плотности растворов самого реагента (рис. 5).

Содержание альдегидных групп в модифицированном силикагеле рассчитывали по формуле.

$$C_{(\text{CHO})} = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V_{\text{пробы}}}{m_{\text{силикагеля}}}$$

$C_{(\text{CHO})}$ – концентрация альдегидных групп на поверхности силикагеля, моль/г; C_1 – концентрация исходного раствора 2,4-динитрофенилгидразина, моль/л; C_2 – концентрация непрореагировавшего 2,4-динитрофенилгидразина, определенная по градуировочному графику, моль/л; $V_{\text{пробы}}$ – объем отобранной аликвоты надсадочной жидкости, л; $m_{\text{силикагеля}}$ – масса силикагеля, взятого для анализа, г.

Результаты определения альдегидных групп в модифицированных силикагелях, когда масса навески составляет 0,1 г, представлены в табл. 2.

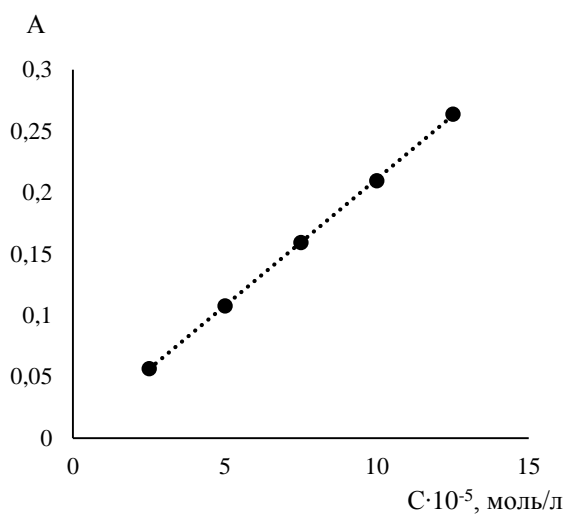


Рис. 5. Зависимость оптической плотности растворов 4-динитрофенилгидразина от концентрации
Fig 5. The dependence of the optical density of solutions of 4-dinitrophenylhydrazine on the concentration

Проверку правильности предложенной схемы определения альдегидных групп проводили, используя процедуру оперативного контроля правильности результатов химического анализа, которая предусматривает кратное варьирование навески и определение в каждом случае количества альдегидных групп, расчет характеристики погрешности определения, в качестве характеристики погрешности выступало среднее квадратичное отклонение повторяемости при выполнении параллельных измерений. Варьирование массы навески осуществляли таким образом, чтобы содержание альдегидных групп соответствовало диапазону определяемых концентраций – кратность варьирования навески модифицированного силикагеля составила – 1,3 и 2. Правильность определения альдегидных групп предложенной методикой оценивали на основании выполнения следующих условий, регламентированных в [29] (рис. 6).

Результаты определения альдегидных групп приведены в табл. 2.

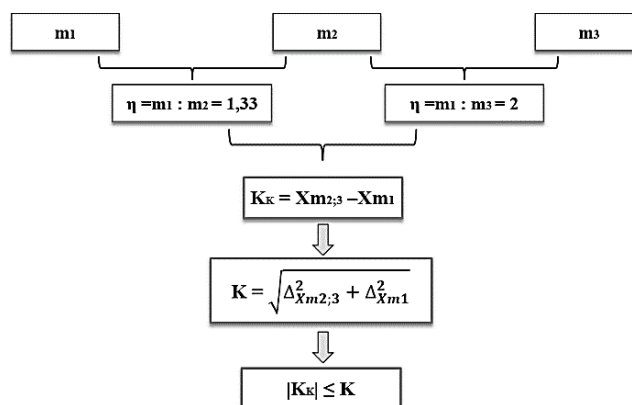


Рис. 6. Алгоритм оценки правильности определения альдегидных групп в модифицированных силикагелях методом варьирования навески, где m_1 m_2 m_3 – массы навесок модифицированного силикагеля $X_{m2,3}$ – результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе с измененной навеской; X_{m1} – результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе. $\Delta 2/(X_m)$ – значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа, установленное в лаборатории при реализации методики и соответствующее содержанию определяемого компонента в рабочей пробе (в рабочей пробе с измененной навеской)

Fig. 6. Algorithm for assessing the correctness of determining aldehyde groups in modified silica gels by varying the weight, where m_1 m_2 m_3 – masses of samples of modified silica gel $X_{m2,3}$ – the result of the control measurement of the content of the analyte in the working sample with a modified hitch; X_{m1} – the result of the control measurement of the content of the determined component in the working sample. $\Delta 2/(X_m)$ – the value of the interval estimate of the indicator of the accuracy of the analysis results, established in the laboratory when implementing the methodology and corresponding to the content of the analyte in the working sample (in the working sample with a changed sample)

Таким образом, для всех групп результатов определения альдегидных групп можно наблюдать выполнение критерия правильности.

ВЫВОДЫ

Предложено два подхода к функционализации поверхности силикагеля, позволяющих получить материалы с ковалентно иммобилизованными альдегидными группами. Ковалентная иммобилизация альдегидных групп в первом случае достигается за счет «клик»-реакции Cu(I)-катализируемого азидо-алкинового циклоприсоединения 4-(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегида и 3-азидопропил-силикагеля. Во втором случае модифицирование поверхности осуществляется за счет реакции алкилирования гидроксibenзальдегидов 3-хлорпропил-силикагелем.

Предложена простая и надежная спектрофотометрическая методика определения альдегидных групп на поверхности силикагеля с использованием 2,4-динитрофенилгидразина. Проведена проверка правильности предложенной методики,

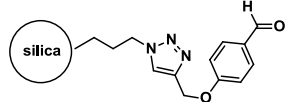
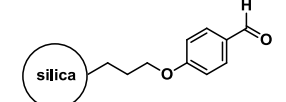
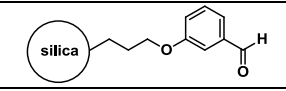
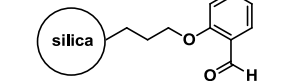
используя процедуру оперативного контроля правильности результатов химического анализа, которая предусматривает кратное варьирование навески и использование в качестве характеристики погрешности среднеквадратичного отклонения пов-

торяемости результатов измерений. Показано, что при варьировании условий модифицирования поверхности можно получить материалы с различной функциональной емкостью по альдегидным группам.

Таблица 2

Результаты определения альдегидных групп в модифицированных силикагелях при варьировании массы навески (n=5, P=0,95)

Table 2. Results of determination of aldehyde groups in modified silica gels by varying sample weight (n=5, P=0.95)

Модифицированный силикагель	Емкость, ммоль/г $x \pm ts / (m = 100 \text{ мг})$	S_r	Емкость, ммоль/г $x \pm ts / \sqrt{n} (m = 75 \text{ мг})$	S_r	Емкость, ммоль/г $x \pm ts / \sqrt{n} (m = 50 \text{ мг})$	S_r
	0,277±0,011	0,0291	0,292±0,015	0,03316	0,301±0,014	0,0276
	0,174±0,005	0,0183	0,173±0,005	0,01907	0,171±0,004	0,0150
	0,124±0,007	0,0427	0,128±0,006	0,0401	0,126±0,0040	0,0337
	0,093±0,007	0,0502	0,085±0,009	0,0537	0,0917±0,006	0,0411

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства Науки и Высшего образования России № FZEN-2020-0022.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of Russia N FZEN-2020-0022.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

- Лисичкин Г.В., Сердан А.А., Кудрявцев Г.В., Староверов С.М., Юффа А.Я. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М.: Химия. 1986. 247 с.
- Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. К.: Наукова думка. 1991. 261 с.
- Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Х.: Фолио. 2000. 288 с.
- Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б. Химия привитых поверхностных соединений М.: Физматлит. 2003. 592 с.
- Pujari S.P., Scheres L., Marcelis A.T.M., Zuilhof H. Covalent surface modification of oxide surfaces. *Angew. Chem. Internat. Ed.* 2014. V. 53. N 25. P. 6322-6356. DOI: 10.1002/anie.201306709.
- Price P.M., Clark J.H., Macquarrie D.J. Modified silicas for clean technology. *J. Chem. Soc. Dalton Transact.* 2000. V. 2. P. 101-110. DOI: 10.1039/a905457j.

REFERENCES

- Lisichkin G.V., Serdan A.A., Kudryavtsev G.V., Staroverov S.M., Yuffa A.Ya. Modified silicas in sorption, catalysis and chromatography. M.: Khimiya. 1986. 247 p. (in Russian).
- Tertykh V.A., Belyakova L.A. Chemical reactions involving the silica surface. K.: Naukova dumka. 1991. 261 p. (in Russian).
- Kholin Yu.V. Quantitative physicochemical analysis of complex formation in solutions and on the surface of chemically modified silicas: meaningful models, mathematical methods and their applications. Kh.: Folio. 2000. 288 p. (in Russian).
- Lisichkin G.V., Fadeev A.Yu., Serdan A.A., Nesterenko P.N., Mingalev P.G., Furman D.B. Chemistry of grafted surface compounds M.: Fizmatlit. 2003. 592 p. (in Russian).
- Pujari S.P., Scheres L., Marcelis A.T.M., Zuilhof H. Covalent surface modification of oxide surfaces. *Angew. Chem. Internat. Ed.* 2014. V. 53. N 25. P. 6322-6356. DOI: 10.1002/anie.201306709.
- Price P.M., Clark J.H., Macquarrie D.J. Modified silicas for clean technology. *J. Chem. Soc. Dalton Transact.* 2000. V. 2. P. 101-110. DOI: 10.1039/a905457j.

7. **Dash S., Mishra S., Patel S., Mishra B.K.** Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 140. N 2. P. 77-94. DOI: 10.1016/j.cis.2007.12.006.
8. **Vlasova N.N., Oborina E.N., Grigoryeva O.Yu., Voronkov M.G.** Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents. *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. N 5. P. 449-464. DOI: 10.1070/rc2013v082n05abeh004301.
9. **Vlasova N.N., Oborina E.N., Grigoryeva O.Y., Voronkov M.G.** Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents. *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. N 5. P. 449-464. DOI: 10.1070/rc2013v082n05abeh004301.
10. **Бугаева А.И., Слизов Ю.Г.** Модифицирование силикагеля комплексами никеля (II) с азот-и кислородсодержащими органическими лигандами для газовой хроматографии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 1. С. 59-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6299.
11. **Brüning C., Grobe J.** Aldehyde-functionalized ethoxysilanes as new enzyme immobilization reagents. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. V. 22. P. 2323-2324. DOI: 10.1039/C39950002323.
12. **Congiusta C., Granleese J.Y., Graiver D., Hoffman L., Mathew S., Clarke D., Johnston M., Clarke S.R.** Novel grafting onto silica via aldehyde functionality. *Silicon.* 2009. V. 1. P. 29 - 36. DOI: 10.1007/s12633-009-9008-0.
13. **Alagöz D., Çelik A., Yildirim D., Tükeld S. S., Binaye B.** Covalent immobilization of *Candida methylca* formate dehydrogenase on short spacer arm aldehyde group containing supports. *J. Molec. Catal. B: Enzymatic.* 2016. V. 130. P. 40-47. DOI: 10.1016/j.molcatb.2016.05.005.
14. **Ruhn P.F., Garver S., Hage D.S.** Development of dihydrazide-activated silica supports for highperformance affinity chromatography. *J. Chromatogr. A.* 1994. V. 669. P. 9 - 19. DOI: 10.1016/0021-9673(94)80332-3.
15. **Tian Z., Xu Y., Zhu Y.** Aldehyde-functionalized dendritic mesoporous silica nanoparticles as potential nanocarriers for pH-responsive protein drug delivery. *Mater. Sci. Eng. C.* 2017. V. 71. P. 452 - 459. DOI: 10.1016/j.msec.2016.10.039.
16. **Yang L., Guo Y., Zhan W., Guo Y., Wang Y., Lu. G.** One-pot synthesis of aldehyde-functionalized mesoporous silica-Fe₃O₄ nanocomposites for immobilization of penicillin G acylase. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. V. 197. P. 1 - 7. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.05.044.
17. **Kim H., Kim M.-S., Paik H., Chung Y.-S., Hong I. S., Suh J.** Effective artificial proteases synthesized by covering silica gel with aldehyde and various other organic groups. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2002. V. 12. P. 3247-3250. DOI: 10.1016/S0960-894X(02)00724-2.
18. **Sattari E., Moazzen E., Amini M.M., Ebrahimzadeh H., Heravi M.R.P.** Chromate removal using novel modified MCM-41 nanoporous silica: synthesis and characterization of novel terpyridine-modified MCM-41. *Acta Chimica Slovenica.* 2013. V. 60. P. 124 - 130.
19. **Amini M. M., Feiz A., Dabiri M., Bazgir A.** Silica-supported terpyridine palladium(II) complex as an efficient and reusable catalyst for Heck and Suzuki cross-coupling reactions. *Appl. Organometal. Chem.* 2014. V. 28. P. 86-90. DOI: 10.1002/aoc.3084.
20. **Schlossbauer A., Schaffert D., Kecht J., Wagner E., Bein T.** Click chemistry for high-density biofunctionalization of mesoporous silica. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. N 38. P. 12558-12559. DOI: 10.1021/ja803018w.
21. **Dulog L., Breitenbücher J.** Darstellung eines (diphenylverdazylphenyl)propargylethers. *Liebigs Annalen Der Chemie.* 1993. V. 2. P. 201-202. DOI: 10.1002/jlac.199319930135.
7. **Dash S., Mishra S., Patel S., Mishra B.K.** Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 140. N 2. P. 77-94. DOI: 10.1016/j.cis.2007.12.006.
8. **Vlasova N.N., Oborina E.N., Grigoryeva O.Yu., Voronkov M.G.** Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents. *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. N 5. P. 449-464. DOI: 10.1070/rc2013v082n05abeh004301.
9. **Vlasova N.N., Oborina E.N., Grigoryeva O.Y., Voronkov M.G.** Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents. *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. N 5. P. 449-464. DOI: 10.1070/rc2013v082n05abeh004301.
10. **Bugaeva A.I., Slizhov Yu.G.** Silica gel modification by nickel(II) complexes with nitrogen- and oxygen-containing organic ligands for gas. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 1. P. 59-66 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6299.
11. **Brüning C., Grobe J.** Aldehyde-functionalized ethoxysilanes as new enzyme immobilization reagents. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. V. 22. P. 2323-2324. DOI: 10.1039/C39950002323.
12. **Congiusta C., Granleese J.Y., Graiver D., Hoffman L., Mathew S., Clarke D., Johnston M., Clarke S.R.** Novel grafting onto silica via aldehyde functionality. *Silicon.* 2009. V. 1. P. 29 - 36. DOI: 10.1007/s12633-009-9008-0.
13. **Alagöz D., Çelik A., Yildirim D., Tükeld S. S., Binaye B.** Covalent immobilization of *Candida methylca* formate dehydrogenase on short spacer arm aldehyde group containing supports. *J. Molec. Catal. B: Enzymatic.* 2016. V. 130. P. 40-47. DOI: 10.1016/j.molcatb.2016.05.005.
14. **Ruhn P.F., Garver S., Hage D.S.** Development of dihydrazide-activated silica supports for highperformance affinity chromatography. *J. Chromatogr. A.* 1994. V. 669. P. 9 - 19. DOI: 10.1016/0021-9673(94)80332-3.
15. **Tian Z., Xu Y., Zhu Y.** Aldehyde-functionalized dendritic mesoporous silica nanoparticles as potential nanocarriers for pH-responsive protein drug delivery. *Mater. Sci. Eng. C.* 2017. V. 71. P. 452 - 459. DOI: 10.1016/j.msec.2016.10.039.
16. **Yang L., Guo Y., Zhan W., Guo Y., Wang Y., Lu. G.** One-pot synthesis of aldehyde-functionalized mesoporous silica-Fe₃O₄ nanocomposites for immobilization of penicillin G acylase. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. V. 197. P. 1 - 7. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.05.044.
17. **Kim H., Kim M.-S., Paik H., Chung Y.-S., Hong I. S., Suh J.** Effective artificial proteases synthesized by covering silica gel with aldehyde and various other organic groups. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2002. V. 12. P. 3247-3250. DOI: 10.1016/S0960-894X(02)00724-2.
18. **Sattari E., Moazzen E., Amini M.M., Ebrahimzadeh H., Heravi M.R.P.** Chromate removal using novel modified MCM-41 nanoporous silica: synthesis and characterization of novel terpyridine-modified MCM-41. *Acta Chimica Slovenica.* 2013. V. 60. P. 124 - 130.
19. **Amini M. M., Feiz A., Dabiri M., Bazgir A.** Silica-supported terpyridine palladium(II) complex as an efficient and reusable catalyst for Heck and Suzuki cross-coupling reactions. *Appl. Organometal. Chem.* 2014. V. 28. P. 86-90. DOI: 10.1002/aoc.3084.
20. **Schlossbauer A., Schaffert D., Kecht J., Wagner E., Bein T.** Click chemistry for high-density biofunctionalization of mesoporous silica. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. N 38. P. 12558-12559. DOI: 10.1021/ja803018w.
21. **Dulog L., Breitenbücher J.** Darstellung eines (diphenylverdazylphenyl)propargylethers. *Liebigs Annalen Der Chemie.* 1993. V. 2. P. 201-202. DOI: 10.1002/jlac.199319930135.

22. **Costa T. M. H., Gallas M. R., Benvenuti E. V., Da Jornada, J. A. H.** Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders. *J. Non-Crystal. Solids*. 1997. 220(2-3). P. 195-201. DOI: 10.1016/S0022-3093(97)00236-6.
23. **Сиггиа С., Ханна Дж.Г.** Количественный органический анализ по функциональным группам. М.: Химия. 1983. 672 с.
24. **Vazquez J., Albericio F.** A useful and sensitive color test to monitor aldehydes on solid-phase. *Tetrahed. Lett.* 2001. V. 42. P. 6691-6693. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01372-7.
25. **Cournoyer J.J., Kshirsagar T., Fantauzzi P.P., Figliozzi G.M., Makdessian T., Yan B.** Color test for the determination of resin-bound aldehyde in solid-phase combinatorial synthesis. *J. Combinator. Chem.* 2002. V. 4. P. 120-124. DOI: 10.1021/cc010060g.
26. **Tummalapalli M., Gupta, B.** A UV-vis spectrophotometric method for the estimation of aldehyde groups in periodate-oxidized polysaccharides using 2,4-dinitrophenyl hydrazine. *J. Carbohydr. Chem.* 2015. V. 34. N 6. P. 338-348. DOI: 10.1080/07328303.2015.1068793.
27. **Yan B., Li W.** Rapid fluorescence determination of the absolute amount of aldehyde and ketone groups on resin supports. *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. P. 9354-9357. DOI: 10.1021/jo9712512.
28. **Gosnell M.C., Mottola H.A.** Determination of reactive aldehyde groups immobilized on silica using (p-nitrophenyl)hydrazine as a chromophoric probe. *Analit. Chem.* 1986. V. 58. N 3. P. 631-638. DOI: 10.1021/ac00294a032.
29. РМГ 7 6 -2014 Рекомендации по межгосударственной стандартизации Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М. Изд-во Стандарт.
22. **Costa T. M. H., Gallas M. R., Benvenuti E. V., Da Jornada, J. A. H.** Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders. *J. Non-Crystal. Solids*. 1997. 220(2-3). P. 195-201. DOI: 10.1016/S0022-3093(97)00236-6.
23. **Siggia S., Hanna G.J.** Quantitative organic analysis by functional groups. New York: Wiley. 1979. 883 p.
24. **Vazquez J., Albericio F.** A useful and sensitive color test to monitor aldehydes on solid-phase. *Tetrahed. Lett.* 2001. V. 42. P. 6691-6693. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01372-7.
25. **Cournoyer J.J., Kshirsagar T., Fantauzzi P.P., Figliozzi G.M., Makdessian T., Yan B.** Color test for the determination of resin-bound aldehyde in solid-phase combinatorial synthesis. *J. Combinator. Chem.* 2002. V. 4. P. 120-124. DOI: 10.1021/cc010060g.
26. **Tummalapalli M., Gupta, B.** A UV-vis spectrophotometric method for the estimation of aldehyde groups in periodate-oxidized polysaccharides using 2,4-dinitrophenyl hydrazine. *J. Carbohydr. Chem.* 2015. V. 34. N 6. P. 338-348. DOI: 10.1080/07328303.2015.1068793.
27. **Yan B., Li W.** Rapid fluorescence determination of the absolute amount of aldehyde and ketone groups on resin supports. *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. P. 9354-9357. DOI: 10.1021/jo9712512.
28. **Gosnell M.C., Mottola H.A.** Determination of reactive aldehyde groups immobilized on silica using (p-nitrophenyl)hydrazine as a chromophoric probe. *Analit. Chem.* 1986. V. 58. N 3. P. 631-638. DOI: 10.1021/ac00294a032.
29. RMG 61-2003. Recommendations on interstate standardization. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of determination. М.: Izd-vo Standart. (in Russian).

Поступила в редакцию 26.09.2022

Принята к опубликованию 16.01.2023

Received 26.09.2022

Accepted 16.01.2023