

УДК 543.544

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫМ ПОЛИ(МЕТИЛДИХЛОРСИЛИЛПРОПИЛ)КАРБОСИЛАНОМ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

С.А. Попов, В.В. Ирха, С.Г. Дмитриенко, Ю.А.Золотов, Е.В. Гетманова*,
А.М. Музафаров*

(кафедра аналитической химии; e-mail: dmitrienko@analyt.chem.msu.ru)

Синтезирован новый сорбент для селективного выделения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) из водных растворов – силикагель, модифицированный сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)карбосиланом с молекулярными отпечатками 2,4-Д (СГ–МО) и проведена оценка его удельной поверхности. В статическом режиме изучена сорбция 2,4-Д. На основании анализа изотерм сорбции показано, что СГ–МО обладает способностью к молекулярному распознаванию 2,4-Д. На примере структурно родственных соединений проведена оценка селективности синтезированного сорбента.

При решении задач селективного сорбционного выделения органических соединений в последнее время все чаще используют полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) [1–8]. Суть метода молекулярного импринтинга состоит в получении органических или неорганических материалов, способных распознавать молекулы, использованные в качестве молекулярных шаблонов (темплатных молекул) при их синтезе. Распознавание становится возможным благодаря присутствию в структуре таких матриц участков (так называемых молекулярных отпечатков), способных к специфическим (комплементарным) взаимодействиям с молекулами-шаблонами или близкими к ним по структуре соединениями [9, 10].

Большинство опубликованных работ в области молекулярного импринтинга посвящено полимерам, что объясняется относительно легким синтезом таких материалов, широким выбором мономеров и сшивающих агентов, а также устойчивостью ПМО к химическим и физическим воздействиям.

Методы получения молекулярно импринтированных полимеров достаточно хорошо отработаны. Схема синтеза включает несколько этапов: образование межмолекулярного предполимеризационного комплекса между молекулой мономера и темплата; полиме-

ризацию предполимеризационного комплекса в присутствии больших количеств сшивающего агента, обеспечивающего получение полимера с жесткой структурой; размельчение и просеивание полимера до нужного размера частиц; многократное промывание с помощью органических растворителей для удаления темплата [8–11]. Кроме того, полимерные слои, способные к молекулярному распознаванию, можно наносить на готовую подложку, в качестве которой используют неорганические оксидные носители, чаще всего силикагели. Возможность создания на поверхности кремнезёма упорядоченных структур обусловлена равномерным покрытием его гидроксильными группами. Как правило, на активированный силикагель наносится полимерное покрытие, затем в пространственную сетку полимера вводится молекула-теплат, с которой предполагается снять отпечаток, а на конечной стадии производится окончательное формирование полимерной сетки и вымывание целевой молекулы-темплата органическими растворителями [9, 12]. В основе еще одного (самого простого) метода получения химически модифицированных оксидных поверхностей, способных к молекулярному распознаванию, лежит реакция поликонденсации алкоксисиланов в порах или на поверх-

*Институт синтетических полимерных материалов РАН.

ности силикагеля, проводимая в присутствии молекулы-шаблона [9, 12]. Однако работ, посвященных синтезу неорганических матриц с молекулярными отпечатками, опубликовано сравнительно немного [9, 12 – 15].

В настоящей работе в качестве функционального слоя, пригодного для формирования молекулярных отпечатков на поверхности силикагеля, использованы сверхразветвленные карбосилановые полимеры, синтез которых, включая их хлорсилильные производные, достаточно хорошо отработан [16, 17]. Сверхразветвленные полимеры представляют собой глобулярные объекты с молекулярной массой 5–20 тыс. а.е.м. Важной особенностью этих полимеров является сочетание реакционноспособных функциональных групп и достаточно инертного карбосиланового скелета. Использование этой особенности с учетом высокого содержания функциональных групп в составе макромолекул позволяет рассматривать сверхразветвленные поликарбосиланы в качестве весьма перспективных полимерных матриц, способных к разнообразным химическим превращениям и, в частности, к формированию селективной темплатной оболочки на поверхности исходного силикагеля.

Цель работы – синтез нового сорбента на основе силикагеля, модифицированного сверхразветвленным поли(метилдихлорсиллилпропил)карбосиланом с молекулярными отпечатками 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) и изучение его сорбционных свойств. Выбор молекулы-темплата обусловлен тем, что 2,4-Д является одним из широко распространенных пестицидов и поиск сорбентов для селективного выделения этого соединения из вод, почв и продуктов питания – актуальная задача.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Объектами исследования служили 2,4-дихлорфеноксиуксусная, 3,4-дихлорфеноксиуксусная и 4-гидроксibenзойная кислоты, а также фенол, 2-хлорфенол, 3-хлорфенол и 2,4-дихлорфенол. Исходные (0,01–0,001 М) растворы этих соединений (“х.ч.”) готовили растворением их точных навесок в дистиллированной воде. Рабочие растворы соединений готовили разбавлением исходных непосредственно перед использованием.

Синтез сорбента проводили в инертной атмосфере и абсолютированных растворителях. Органические растворители (гексан, толуол, тетрагидрофуран (ТГФ), метанол) подвергали дополнительной осушке и перегоняли над СаН₂. Метилдиаллил-, метилдихлор-

триметилхлорсиланы перегоняли непосредственно перед использованием. Для проведения реакции гидросилилирования использовали платиновый катализатор РС 072 (“Aldrich”) – комплекс нульвалентной платины с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном (раствор 2,1–2,4% Pt в ксилоле).

Использовали силикагель 60 (“Kieselgel 60”, СТ) с размером частиц 0,063–0,100 мм для колоночной хроматографии фирмы “Meck”.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе “Bruker WP-250 SY” (250,13 МГц). Внутренний стандарт – тетраметилсилан. Спектры поглощения и оптические плотности растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-103 (“Аквилон”), значения рН контролировали на иономере “Эксперт 001”.

Синтез сверхразветвленного поли(метилдиаллилсиллилпропил)карбосилана проводили по методике, описанной в [16]. В одnogорлой плотнозаткнутой колбочке, предварительно продутой аргоном, перемешивали на магнитной мешалке раствор 1,7 г метилдиаллилсилана в 2 мл гексана и 4 мкл платинового катализатора РС-072 в течение 24 ч. Реакционную смесь вакуумировали при 1 мм рт. ст. в течение 30 мин, в результате получали бесцветный вязкий полимер с выходом 100%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): –0.03 (т, 3H, SiCH₃); 0.5 (м, 4H, SiCH₂CH₂CH₂); 1.3 (м, 2H, CH₂); 1.52 (м, 2H, SiCH₂CH=CH₂); 4.82 (м, 2H, CH₂=); 5.85 (м, 1H, CH=).

Синтез сверхразветвленного поли(метилдихлорсиллилпропил)карбосилана (I). В одnogорлой плотнозаткнутой колбе, предварительно продутой аргоном, перемешивали на магнитной мешалке раствор 1,07 г сверхразветвленного поли(метилдиаллилсиллилпропил)карбосилана, 1,32 мл метилдихлорсилана в 2 мл гексана и 10 мкл платинового катализатора РС-072 в течение 48 ч. Окончание реакции определяли по исчезновению сигналов протонов при двойной связи в спектрах ЯМР ¹H проб реакционной смеси. Реакционную смесь вакуумировали при 1 мм рт. ст. в течение 30 мин для удаления избытка диметилхлорсилана, полимер растворяли в атмосфере аргона в 10 мл толуола и полученный раствор использовали в дальнейших реакциях.

Химическая активация поверхности силикагеля. К 3,36 г сухого силикагеля добавляли 0,188 г гидроксида натрия в 9 мл метанола, выдерживали в течение 5 ч, периодически помешивая, а затем полученную смесь вакуумировали на масляном насосе и сушили в вакуумном шкафу при температу-

ре $145 \pm 20^\circ\text{C}$ и давлении 6 мм рт. ст. до постоянной массы.

Модификация силикагеля сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)карбосиланом (II). В двухгорлую колбу с обратным холодильником и током аргона помещали 3,41 г (0,0045 моля) химически активированного силикагеля, 20 мл ТГФ и 5,4 мл толуольного раствора, содержащего 1,09 г (0,0045 моля) сверхразветвленного поли(метилдихлорсилилпропил)карбосилана (I). Содержимое колбы периодически встряхивали в течение 4 дней при температуре 50°C . К реакционной смеси добавляли 10 мл толуола и отфильтровывали в токе аргона на фильтре Шотта. Модифицированный силикагель отделяли от непрореагировавшего полимера, промывая последовательно 50 мл толуола и 100 мл ТГФ, а затем высушивали в течение 10 мин. Полученный модифицированный силикагель разделяли на две части и использовали в дальнейших превращениях. После упаривания маточника, содержащего непрореагировавший полимер I, получили 0,47 г полимера, т.е. в реакцию модификации вступило 0,62 г поли(метилдихлорсилилпропил)карбосилана.

Получение силикагеля, модифицированного сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)карбосиланом с молекулярными отпечатками 2,4-Д (IV, СГ-МО). К 3,19 г силикагеля, модифицированного сверхразветвленным дихлоркарбосилановым полимером (часть 1), добавляли 10 мл ТГФ, 0,34 г 2,4-Д, 0,2 мл пиридина в качестве акцептора и нагревали при 50°C в течение 60 ч. Осадок (продукт III) отфильтровывали в токе аргона, промывали 50 мл ТГФ, помещали его в двухгорлую колбу и продували, периодически встряхивая, сухим аммиаком в течение 7 ч. Добавляли 20 мл смеси ТГФ с водой (1:1) и оставляли на 2 дня, периодически встряхивая. Модифицированный силикагель (IV, СГ-МО) отфильтровывали, промывали 50 мл ТГФ и сушили в вакуумном шкафу при температуре $145 \pm 20^\circ\text{C}$ и давлении 6 мм рт. ст. до постоянной массы.

Получение силикагеля, модифицированного сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)карбосиланом (образца сравнения, СГ-М). Для получения образца сравнения 2,17 г модифицированного силикагеля II (часть 2) в 7 мл ТГФ и 1 мл воды нагревали в односторонней колбе с обратным холодильником при 50°C в течение 60 ч. Осадок отфильтровывали в токе аргона, промывали 50 мл ТГФ и сушили в вакуумном шкафу при температуре $145 \pm 20^\circ\text{C}$ и давлении 6 мм рт. ст. до постоянной массы.

Методика сорбционного эксперимента. Сорбцию соединений проводили в статическом режиме. В сосуд с притертой пробкой, где находился исследуемый раствор (5 мл), помещали навеску сорбента ($0,040 \pm 0,001$ г) и встряхивали до установления сорбционного равновесия. После этого сорбент отделяли от раствора фильтрованием через складчатый бумажный фильтр и определяли концентрацию исследуемого соединения в равновесной водной фазе спектрофотометрически.

Значения степеней извлечения (R , %) рассчитывали по уравнению:

$$R, \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C_0 – концентрация определяемого соединения в водном растворе перед сорбцией, C – концентрация в растворе после сорбции.

Значения коэффициентов распределения (D) рассчитывали по уравнению:

$$D = \frac{R, \%}{(100 - R\%)} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2)$$

где V – объем анализируемого раствора (мл), m – масса навески сорбента (г).

Способность сорбента с молекулярными отпечатками 2,4-Д распознавать молекулу-темплат оценивали с помощью импринтинг-фактора:

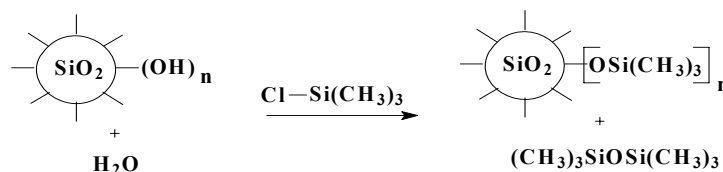
$$IF = \frac{D_{\text{СГ-МО}}}{D_{\text{СГ-М}}}, \quad (3)$$

где $D_{\text{СГ-МО}}$ – коэффициент распределения вещества на сорбенте с молекулярными отпечатками 2,4-Д, $D_{\text{СГ-М}}$ – коэффициент распределения вещества на образце сравнения.

Результаты и их обсуждение

Получение сорбента на основе силикагеля, модифицированного сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)карбосиланом с молекулярными отпечатками 2,4-Д. Важным этапом подготовки силикагеля к модификации сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)карбосиланом является удаление следов воды и химическая активация его поверхности. Изучены различные способы удаления воды из силикагеля: простое высушивание в вакуумном шкафу при температуре $147 \pm 20^\circ\text{C}$ и давлении 6 мм рт. ст. до постоянной

Схема 1



массы (1 способ); высушивание с предварительной азеотропной отгонкой – обработка ТГФ с последующим высушиванием сначала на масляном насосе в течение 1,5 ч, а затем в вакуумном шкафу при температуре $147 \pm 20^\circ\text{C}$ и давлении 6 мм рт. ст. до постоянной массы (2 способ); кипячение в течение 4 ч с толуолом в колбе с насадкой Дина–Старка с последующим высушиванием в вакуумном шкафу при температуре $147 \pm 20^\circ\text{C}$ и давлении 6 мм рт. ст. до постоянной массы (3 способ).

Остаточные количества воды в силикагеле определяли анализом продуктов реакции гетерофункциональной конденсации силикагеля с триметилхлорсиланом (схема 1) методом спектроскопии ЯМР ^1H .

Группы SiOH, содержащиеся в силикагеле, взаимодействуют с триметилхлорсиланом с образованием силикагеля, модифицированного триметилсилильными группами. При этом вода, присутствующая в силикагеле, гидролизует триметилхлорсилан с образованием гексаметилдисилоксана. Полученная реакционная смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилоксана в спектрах ЯМР ^1H хорошо идентифицируется, а соотношение интегральных интенсивностей триметилсилильных протонов в этих соединениях позволяет определить количество образовавшегося гексаметилдисилоксана, а следовательно, и воды.

Было установлено, что наиболее эффективным способом удаления воды из силикагеля является кипячение в толуоле с насадкой Дина–Старка: остаточное содержание воды в силикагеле составляет 0,13 (1 способ), 0,12 (2 способ) и 0,08% (3 способ).

Химическую активацию поверхности силикагеля проводили обработкой высушенного силикагеля (СГ) раствором гидроксида натрия в метаноле, в результате которой на поверхности силикагеля вместо силанольных образовывались силанолятные группы.

Сорбент на основе силикагеля, модифицированного сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)-карбосилоном с молекулярными отпечатками 2,4-Д получали по схеме 2. На первой стадии активирован-

ный гидроксидом натрия силикагель модифицировали сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)-карбосилоном I. Соотношение активированного силикагеля и полимера I выбирали с таким расчетом, чтобы в реакции участвовала только половина из хлорсилильных группировок полимера.

После проведения реакции непрореагировавший полимер I вымывали растворителями и по разнице загруженного в реакцию и собранного в результате промывок полимера определяли степень модификации. В результате был получен модифицированный сверхразветвленным полимером силикагель II, содержащий в поверхностном слое активные хлорсилильные группы, способные к дальнейшим превращениям. Полученный силикагель II был разделен на две части: одну использовали для получения темплатного силикагеля с молекулярными отпечатками 2,4-Д (IV, СГ–МО), а другую – для получения образца сравнения (СГ–М).

Получение темплатного сорбента (СГ–МО) осуществляли следующим образом: вначале силикагель II с хлорсилильными группами обрабатывали темплатом – 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислотой, причем соотношение реагентов подбирали с таким расчетом, чтобы в реакцию вступала только половина хлорсилильных групп силикагеля II, а затем полученный продукт III обрабатывали сухим аммиаком. Такая операция позволяла решить две задачи: завершить формирование сшитого полимерного слоя, содержащего молекулы темплата, и одновременно разрушить химические связи темплата с полимером. Дальнейшая обработка силикагеля смесью ТГФ с водой завершала весь процесс формирования темплатного сорбента. В ходе этой обработки из сорбента вымывали отработанный темплат, в результате чего в сшитой сетчатой структуре поверхностного слоя происходила замена силановых сшивок на силосановые. Таким образом, в результате описанной последовательности операций в составе поверхностного слоя были сформированы полости, обладающие

Схема 2

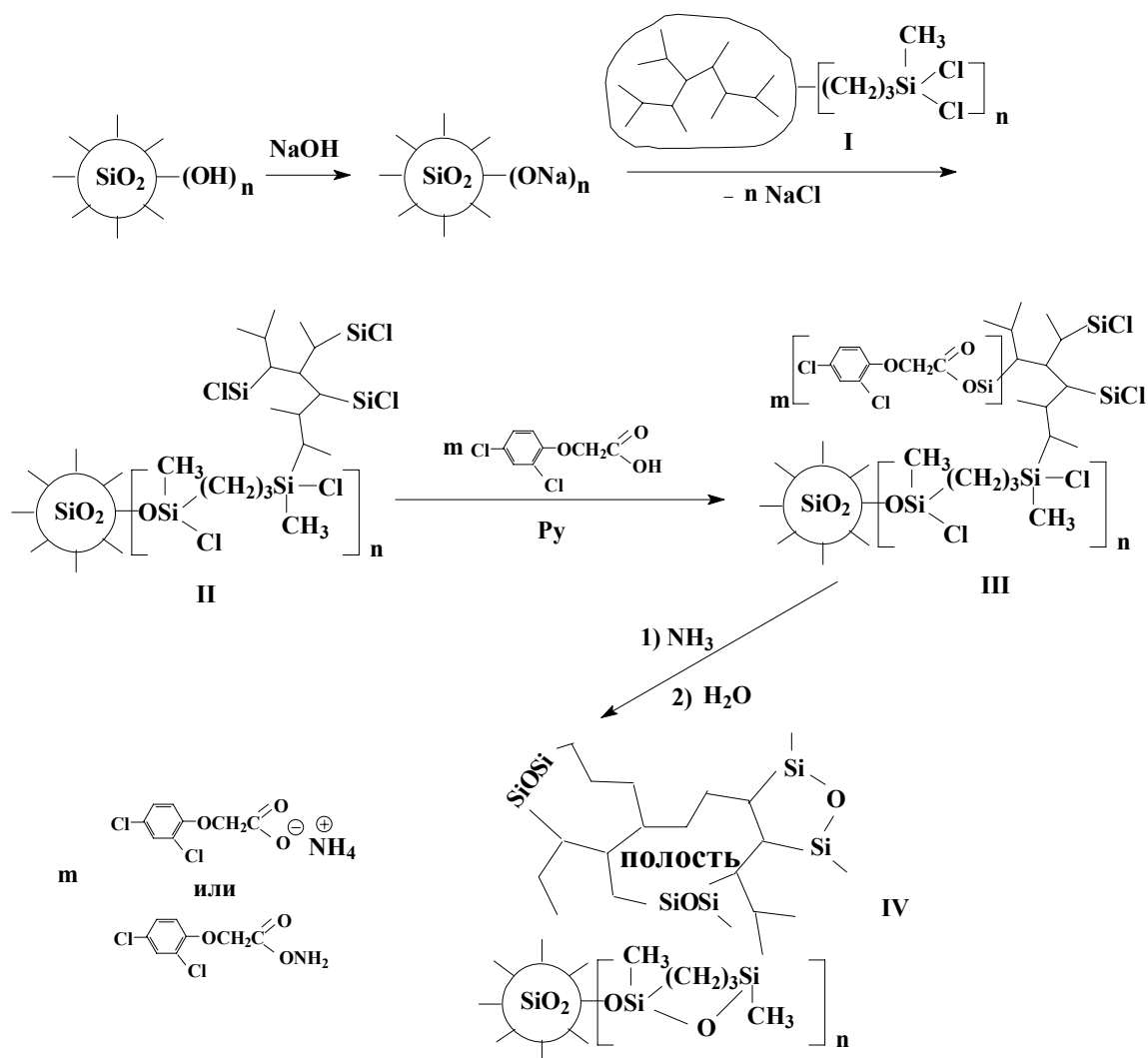
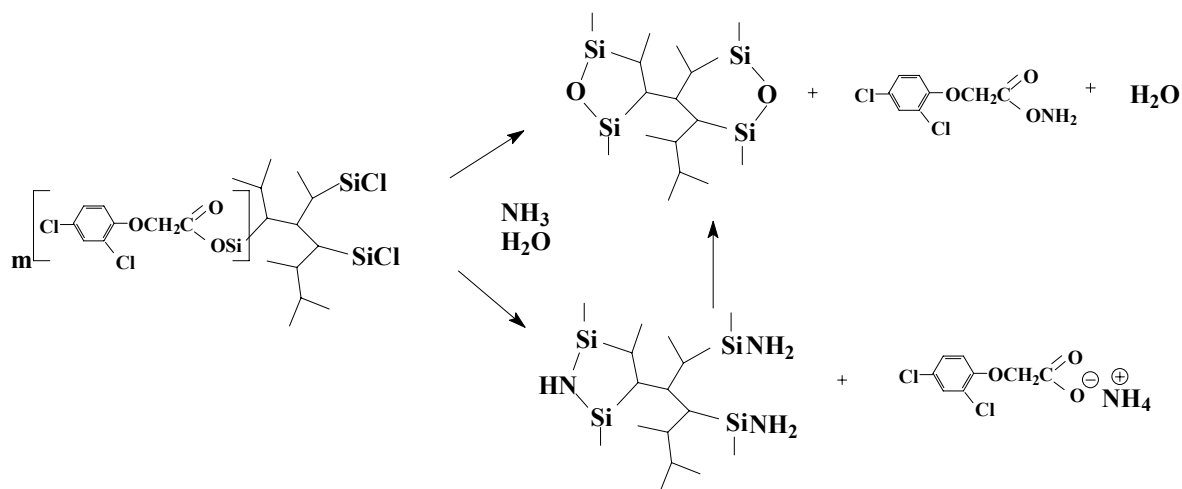


Схема 3



Степени извлечения ($R, \%$) 2,4- и 3,4-дихлорфеноксиуксусных кислот, 4-гидроксибензойной кислоты, 2,4-дихлорфенола, 2-хлорфенола, фенола и 4-хлорфенола на силикагеле 60 (СГ), силикагеле, модифицированном сверхразветвленным дихлоркарбосилановым полимером (СГ-М), и силикагеле, модифицированном сверхразветвленным дихлоркарбосилановым полимером с отпечатками 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (СГ-МО). $C_C = 1 \times 10^{-4}$ М, $C_{\text{HCl}} = 0,01$ М, $V = 5$ мл, $m_s = 0,040 \pm 0,001$ г, $t = 60$ мин, $n = 5$, $P = 0,95$

Соединение	$R, \%$ ($S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$)		
	СГ (534)	СГ-М (544)	СГ-МО (415)
2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота	2,0±0,8	31±2	61±4
3,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота	2,0±0,8	35±2	50±3
2,4-Дихлорфенол	7±2	23±1	24±2
2-Хлорфенол	3±1	7,0±0,9	8,0±0,9
4-Хлорфенол	3±1	8,0±0,9	7±1
Фенол	2,0±0,8	1,0±0,2	1,0±0,2
4-Гидроксибензойная кислота	1,0±0,4	10±1	8±1

памятью на форму и структуру темплата и закрепленные в жесткой сетчатой структуре. Процесс разрушения химических связей темплата с силикагелем III приведен на схеме 3.

Для проведения сравнительной оценки сорбционной способности синтезированного сорбента необходимо было получить силикагель, модифицированный сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)карбосиланом, но не содержащий молекул темплата. Для этого вторую часть силикагеля II обрабатывали смесью ТГФ с водой с целью получения на поверхности силикагеля сетки силоксановых связей. Сетка получается в результате гидролиза хлорсилильных групп, содержащихся в полимерной части, и последующей конденсации. Полученный таким образом образец сравнения был аналогичен по своему химическому строению силикагелю IV, модифицированному сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)карбосиланом с молекулярными отпечатками 2,4-Д.

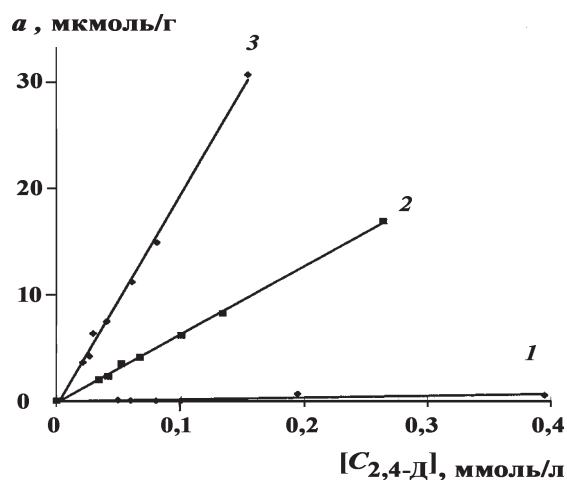


Рис. 1. Изотермы сорбции 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на силикагеле (1), силикагеле, модифицированном сверхразветвленным дихлоркарбосилановым полимером (2), и силикагеле, модифицированном сверхразветвленным дихлоркарбосилановым полимером с отпечатком 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (3) ($C_{\text{HCl}} = 0,01$ М, $V = 5$ мл, $m_s = 0,04 \pm 0,001$ г, $t = 60$ мин)

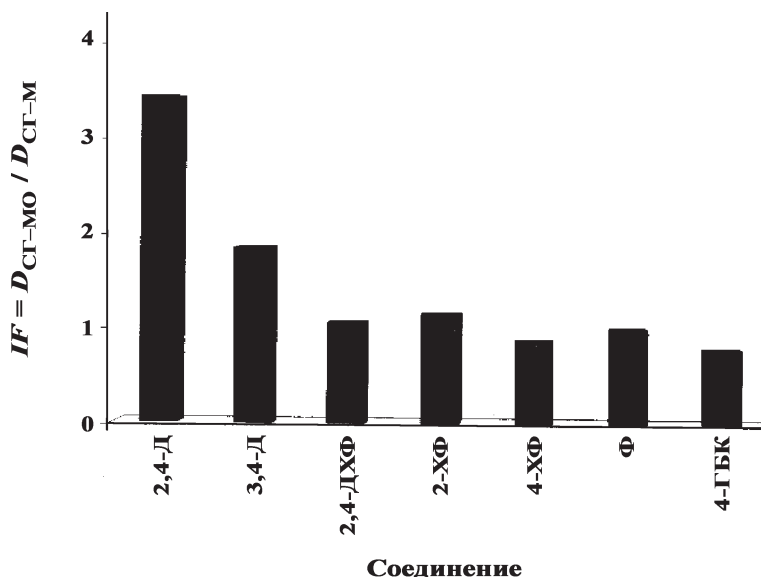


Рис. 2. Значения импринтинг-факторов различных органических соединений на силикагеле, модифицированном сверхразветвленным дихлоркарбосилановым полимером с отпечатком 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты ($C_C = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{HCl} = 0,01$ М, $V = 5$ мл, $m_s = 0,04 \pm 0,001$ г, $t = 60$ мин)

Исследование свойств сорбента на основе силикагеля, модифицированного сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)карбосиланом с молекулярными отпечатками 2,4-Д.

Удельная поверхность. Удельную поверхность образцов определяли из низкотемпературной адсорбции азота методом тепловой десорбции. Установлено, что СГ–МО имеет менее развитую поверхность по сравнению с СГ–М (соответственно 415 и 544 м²/г). Удельная поверхность исходного образца силикагеля, после удаления следов воды, составила 534 м²/г.

Сорбционные свойства. Проведена сравнительная оценка сорбционной способности исходного силикагеля 60 (СГ), силикагеля, модифицированного сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)карбосиланом, (СГ–М), и силикагеля, модифицированного сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)карбосиланом с отпечатками 2,4-Д (СГ–МО). Для определения времени, необходимого для установления сорбционного равновесия, изучены зависимости степеней извлечения 2,4-Д на СГ, СГ–М и СГ–МО от времени контакта фаз. Установлено, что для всех трех сорбентов время достижения сорбционного равновесия не превышает 60 мин.

2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота ($pK_a = 2,98 \pm 0,20$) может находиться в растворе как в молекулярной, так и в ионизированной форме, поэтому одним из факторов, оказывающих влияние на ее сорбцию, является рН раствора. Характер зависимости степени извлечения 2,4-Д от рН свидетельствует о

том, что это соединение извлекается в молекулярной форме. Всеми сорбентами 2,4-Д максимально извлекается в кислой области (рН 1 – 2), где карбоксильная группа не диссоциирована, с увеличением рН сорбция падает и при рН > 5 вещество практически не сорбируется. Значения степеней извлечения 2,4-Д в интервале рН 1–2 (указаны в скобках, %) возрастают в ряду: СГ (2±1) < СГ–М (31±2) < СГ–МО (61±1) ($n = 5$, $P = 0,95$). Различие в сорбционном поведении 2,4-Д на разных сорбентах проявляется в широком диапазоне концентраций кислоты (от 5×10^{-5} до 4×10^{-4} М), что видно из сравнения изотерм сорбции (рис. 1). Наклон изотерм сорбции возрастает при переходе от СГ к СГ–М и далее к СГ–МО, что свидетельствует о возрастании в этой последовательности эффективности изученных сорбентов.

Для оценки селективности СГ–МО сравнивали сорбцию на нем структурно родственных соединений: 3,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (3,4-Д), 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ), 2- и 4-хлорфенола (2-ХФ, 4-ХФ), фенола (Ф), 4-гидроксibenзойной кислоты (4-ГБК). Сравнение проводили по отношению к СГ и СГ–М. В таблице приведены значения степеней извлечения соединений, а на рис. 2 – значения импринтинг-факторов. Как видно из экспериментальных данных, сорбент с молекулярными отпечатками лучше всего сорбирует молекулу-темплат 2,4-Д. Этот сорбент способен различать и структурные аналоги, хотя эти соединения (например, 3,4-Д или 2,4-ДХФ) сорбируются на нем хуже.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что сверхразветвленные поликарбосиланы можно использовать в качестве перспективных полимерных модификаторов силикагелей с целью получения новых материалов, способных к молекулярному распознаванию.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 05-03-32639а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Olsen J., Martin P., Wilson I.D. // *Anal. Commun.* 1998. **35**. P. 13.
2. Sellergren B. // *Trends Anal. Chem.* 1999. **18**. P. 164.
3. Ferrer I., Barcelo D. // *Trends Anal. Chem.* 1999. **18**. P. 180.
4. Masque N., Marce R.M., Borrul F. // *Trends Anal. Chem.* 2001. **20**. P. 477.
5. Martin-Esteban A. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. **370**. P. 795.
6. Andersson L.I. // *Bioseparation.* 2002. **10**. P. 353.
7. Haginaka J. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. **379**. P. 332.
8. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова А.Ю., Золотов Ю.А. // *ЖАХ.* 2004. **59**. С. 902.
9. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. // *Усп. хим.* 2006. **75**. С. 998.
10. Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. // *Усп. биол. хим.* 2006. **46**. С. 149.
11. Cameron A., Andersson H.S., Andersson L.I., Ansell R.A. // *J. Mol. Recognit.* 2006. **19**. P. 106.
12. Лисичкин Г.В., Новоторцев Р.Ю., Бернадюк С.З. // *Коллоид. журн.* 2004. **66**. С. 437.
13. Makote R., Collinson M.M. // *Chem. Commun.* 1998. P. 425.
14. Collinson M.M. // *Trends Anal. Chem.* // 2002. **21**. P. 30.
15. Turiel E., Martin-Esteban A. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. **378**. P. 1876.
16. Музафаров А.М., Горбачев О.Б., Ребров Е.А., Игнатьева Г.М., Ченская Т.Б., Мякушев В.Д., Булкин А.Ф., Папков В.С. // *Высокомолек. соед. А.* 1993. **35**. С. 1867.
17. Drohman C., Müller M., Gorbatsevich O.B., Muzafarov A.M. // *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2000. **38**. P. 741.

Поступила в редакцию 26.04.07

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF SILICA GEL SORBENT MODIFIED SUPERBRANCHED POLY(METHYLDICHLORSILYLPROPYL)CARBOSILANE WITH MOLECULAR PRINTS OF 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID

S.A. Popov, V.V. Irkha, S.G. Dmitrienko, Yu.A. Zolotov, E.V. Getmanova,
A.M. Muzafarov

(Division of Analytical Chemistry)

The new sorbent for selective sorption 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water solutions was synthesized. This material is silica gel modified superbranched poly(methyldichlorsilylpropyl)carbosilane with molecular prints 2,4-D (SG-MP). The specific surface area of this sorbent was estimated. The sorption of 2,4-D was studied in the static mode. On the basis of analysis of adsorption isotherms it is shown, that SG-MP possesses ability to molecular recognition 2,4-D. On an example of structurally related compounds the selectivity of the synthesized sorbent was estimated.