

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Удмуртский государственный университет»

На правах рукописи



ГАЗИЗЯНОВА АЛИНА РАФАЕЛОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ НОСИТЕЛЕЙ
НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОВЕРХНОСТНО-
МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОСФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

1.4.1. Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент Кропачева Т.Н.

Ижевск - 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Список условных обозначений и сокращений.....	12
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1 Общая характеристика (гидр)оксидов алюминия. Синтез и физико-химические свойства бемита.....	14
1.1.1 Методы синтеза бемита.....	15
1.1.2 Физико-химические свойства бемита.....	19
1.2 Кислотно-основные и сорбционные свойства (гидр)оксидов алюминия.....	23
1.3 Химически модифицированные сорбенты на основе оксидных носителей.....	35
1.3.1 Основные понятия и термины.....	35
1.3.2 Оксиды алюминия химически модифицированные фосфоновыми кислотами.....	37
1.3.2.1 Строение привитого слоя.....	37
1.3.2.2 Химическое модифицирование.....	40
1.3.2.3 Свойства модифицированных носителей.....	44
1.4 Комплексообразующие сорбенты на основе оксидных носителей с привитыми комплексонами.....	48
1.4.1 Синтез и свойства комплексообразующих сорбентов.....	48
1.4.2 Применение комплексообразующих сорбентов.....	59
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	67
2.1 Объекты исследования.....	67
2.2 Методика проведения эксперимента и методы исследования.....	68
2.2.1 Синтез и химическое модифицирование бемита фосфоновыми комплексонами.....	68
2.2.2 Физико-химическое исследование сорбентов.....	69
2.2.3 Изучение сорбции ионов металлов на бемите и модифицированном бемите.....	72
2.2.4 Получение и исследование палладиевых катализаторов на основе бемита и модифицированного бемита.....	75
2.2.5 Математическая обработка экспериментальных результатов.....	76

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	77
3.1 Синтез бемита и его химическое модифицирование фосфоновыми комплексонами	77
3.2 Физико-химическое исследование бемита и модифицированного бемита	83
3.2.1 Рентгенофазовый анализ	83
3.2.2 Структурные характеристики	84
3.2.3 Электронная микроскопия	86
3.2.4 Инфракрасные спектры	88
3.2.5 Рентгенофотоэлектронные спектры	97
3.2.6 Термический анализ.....	103
3.2.7 Кислотно-основные свойства.....	105
3.3 Сорбционные свойства бемита и модифицированного бемита	114
3.3.1 Кинетика сорбции	114
3.3.2 Сорбция ионов металлов на бемите	120
3.3.3 Сорбция ионов металлов на бемите, модифицированном фосфоновыми комплексонами	124
3.3.3.1 Влияние природы металла на сорбцию	124
3.3.3.2 Влияние природы фосфонового комплексона на сорбцию	130
3.3.4 Сорбционная емкость бемита и модифицированного бемита.....	135
3.3.5 Механизм связывания ионов металлов модифицированным бемитом.....	138
3.4. Палладиевые катализаторы на основе бемита и модифицированного бемита.....	142
3.4.1 Изучение условий нанесения палладия на подложку бемита и модифицированного бемита.....	143
3.4.2 Физико-химическое исследование палладиевых катализаторов	145
3.4.3 Изучение активности палладиевых катализаторов в реакции аэробного окисления бензилового спирта	148
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	154
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Оксиды, оксигидроксиды и гидроксиды кремния, алюминия, железа, марганца, цинка, титана, циркония, олова находят широкое применение в качестве сорбентов, полупроводниковых материалов, подложек для нанесенных катализаторов, магнитных материалов, материалов фото/электрокатализаторов, химических сенсоров и пр. Свойства (гидр)оксидов (кристаллическая структура, размер частиц, удельная поверхность, пористость, химическая активность) зависят от способов их получения и режима обработки. С целью придания (гидр)оксидам новых полезных свойств во многих случаях используется дополнительное *химическое модифицирование их поверхности*, приводящее к появлению на поверхности новых функциональных групп в замену (или в дополнение) к существующим поверхностным гидроксо-группам [1–4]. Так, химическое модифицирование поверхности с помощью различных *комплексообразующих лигандов* создает на поверхности сильные координационно-активные центры, способные к более эффективному связыванию ионов различных металлов по сравнению с исходными гидроксо-группами поверхности. Это важно для решения таких задач как сорбционное концентрирование и разделение ионов металлов, создание новых материалов для жидкостной комплексообразовательной хроматографии, очистка от ионов металлов загрязненных водных сред, нанесение металлических и органометаллических катализаторов, разработка новых химических и биологических сенсоров, модифицированных электродов, адгезантов, антикоррозионных покрытий и пр [5–10].

Среди оксидов, используемых для химического модифицирования, несомненный приоритет принадлежит диоксиду кремния SiO_2 [6, 7, 11–14]. Однако, внимание исследователей также привлекают и *оксиды, оксигидроксиды и гидроксиды алюминия* ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-AlO(OH)}$, $\alpha\text{-AlO(OH)}$, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, $\alpha\text{-Al(OH)}_3$), достоинствами которых являются механическая прочность,

термическая и гидролитическая устойчивость, химическая инертность, большая удельная поверхность, простота получения и дешевизна [15–18]. Перспективными модификаторами оксидной поверхности, включая (гидр)оксиды алюминия, могут служить *фосфоновые кислоты и их производные*. Возможность применения этих соединений в роли модификаторов обусловлена уникальными якорными свойствами *фосфоновой группы* $-PO(OH)_2$. Способность к легкому образованию и гидролитическая устойчивость связи $M-O-P$ позволяют в определенных условиях формировать на поверхности оксидов монослойное покрытие путем замещения поверхностных гидроксо-групп на фосфоновые [19, 20].

Степень разработанности темы исследования

В литературе имеются сведения по химическому модифицированию поверхности (гидр)оксидов алюминия фосфоновыми кислотами и их производными, однако, в составе исследованных модификаторов отсутствовали комплексообразующие функциональные группы [5, 21, 22]. Перспективными комплексообразующими модификаторами поверхности (гидр)оксидов алюминия могут служить *фосфоновые кислоты*, которые помимо якорной фосфоновой группы, содержат и другие координационно активные центры, способные эффективно связывать ионы металлов [23, 24]. К числу таких фосфоновых кислот, называемых также *фосфовыми комплексонами*, относятся 1-гидроксиэтилидендифосфовая кислота (ОЭДФ), нитрилтри(метиленфосфовая) кислота (НТФ), этилендиамин-N,N,N,N-тетраметиленфосфовая кислота (ЭДФ), N-гидроксиэтилимино-N,N-ди(метиленфосфовая) кислота (ГЭИДФ), имино-N,N-диуксусная-N-метиленфосфовая кислота (ИДУМФ) и др. Большой ассортимент коммерчески доступных фосфовых комплексонов значительно упрощает синтез на их основе химически модифицированных (гидр)оксидов алюминия.

Цель и задачи работы

Получение нового типа комплексообразующих носителей на основе высокодисперсного оксигидроксида алюминия $\gamma-AlO(OH)$ (бемита), поверхностно-модифицированного фосфовыми кислотами (ОЭДФ, ГЭИДФ,

ИДУМФ, НТФ, ЭДТФ) и установление физико-химических закономерностей связывания ими ионов ряда металлов.

Для достижения цели исследования были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать метод лабораторного синтеза высокодисперсного оксигидроксида алюминия – бемита $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ путем щелочного гидролиза солей $\text{Al}(\text{III})$ и установить условия химического модифицирования его поверхности фосфоновыми комплексонами (ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ, НТФ, ЭДТФ).
2. Выявить условия и закономерности сорбции ионов различных металлов ($\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Mg}(\text{II})$) бемитом с привитыми фосфоновыми комплексонами. Провести моделирование сорбционных равновесий в системах ион металла – бемит и ион металла – модифицированный бемит с позиций теории комплексообразования на поверхности.
3. Установить механизмы связывания фосфоновых комплексонов на поверхности бемита и связывания ионов металлов с привитыми фосфоновыми комплексонами.
4. Оценить возможность применения модифицированного бемита для сорбционного извлечения и концентрирования ионов металлов.
5. Разработать метод получения нанесенных металлокатализаторов (на примере палладия) путем координационной гетерогенизации и установить преимущества использования модифицированного бемита в качестве подложки.

Научная новизна

Впервые проведено систематическое исследование процесса химического модифицирования поверхности высокодисперсного бемита $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ различными фосфоновыми комплексонами (ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ, НТФ, ЭДТФ). Выявлены факторы, влияющие на содержание и свойства поверхностно-закрепленных комплексонов. Впервые на основании теории поверхностного комплексообразования (ТПК) проведено количественное описание протолитических и сорбционно-координационных равновесий с участием ионов металлов ($\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Mg}(\text{II})$) и

модифицированного бемита. Предложена модель строения поверхностного слоя и механизм связывания ионов металлов бемитом, содержащим привитые группы фосфоновых комплексонов. Установлены закономерности комплексообразования на поверхности модифицированного бемита и взаимосвязь между комплексообразованием в растворах и на поверхности. Впервые показана перспективность применения бемита с привитыми группами фосфоновых комплексонов в качестве подложки для получения металлокатализаторов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработан простой метод синтеза комплексообразующих сорбентов на основе бемита, поверхностно-модифицированного различными фосфовыми комплексонами (ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ, НТФ, ЭДФ). Проведено сопоставление процессов комплексообразования с участием иона металла и фосфового комплекса в гомогенных (растворы) и гетерогенных (поверхность) системах. Установлены закономерности в изменении комплексообразующих свойств фосфовых комплексонов (состав и устойчивость комплексов) при переходе от раствора к поверхностно-закрепленному состоянию.

Показано, что полученные комплексообразующие носители на основе бемита, модифицированного фосфовыми комплексонами, пригодны для более эффективного сорбционного извлечения и концентрирования ионов тяжелых металлов из водных растворов, по сравнению с исходным немодифицированным бемитом. Модифицированный фосфовыми комплексонами бемит может применяться для селективной сорбционной очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов даже в условиях высокой жесткости воды. Синтезированы новые гетерогенные палладиевые катализаторы с использованием в качестве подложки бемита, модифицированного фосфовым комплексом. Продемонстрирована высокая каталитическая активность этих катализаторов в реакции аэробного окисления спиртов. Разработанный метод модифицирования поверхности (гидр)оксидов алюминия фосфовыми комплексонами может быть

с успехом применен для получения защитных антикоррозионных покрытий на алюминии, покрытом нативной оксидной пленкой.

Методология и методы исследования

Для решения поставленных задач в работе применялся комплекс современных химических и физико-химических методов исследования. Для определения кристаллической структуры и размера кристаллитов использовался метод РФА; элементный состав поверхности и электронное состояние атомов (Al, O, C, P, N, Pd) на поверхности исследовалось методом РФЭС; морфология и размер первичных частиц, их агрегатов и агломератов и элементный состав поверхности – методами СЭМ и ПЭМ; исследование функциональных групп поверхности и механизм их закрепления – методом ИК-спектроскопии; термическая устойчивость носителя и привитого слоя – методом термического анализа; пористость и удельная площадь поверхности – методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ); концентрация привитых групп – элементным анализом (C, N, P); кислотно-основные свойства поверхностных групп – потенциометрическим методом; сорбционный процесс – путем контроля изменения содержания сорбатов в растворе с использованием спектрофотометрического и потенциометрического (ион-селективные электроды) методов. Количественная математическая обработка результатов по протолитическим и сорбционным равновесиям проведена с использованием современных коммерчески- доступных компьютерных программ HyperSpec, Hyperquad 2008, Hyss. Структуры поверхностных комплексов построены при помощи программы ACD/ChemSketch.

Положения, выносимые на защиту:

1. Оптимальные условия для проведения поверхностного модифицирования бемита фосфоновыми комплексонами.
2. Данные о составе и устойчивости комплексов ионов металлов, образующихся на поверхности модифицированного бемита. Представления о механизмах связывания ионов металлов с функциональными группами модифицированных сорбентов.

3. Влияние природы иона металла на устойчивость поверхностных комплексов на бемите и бемите, модифицированном фосфоновыми комплексонами.
4. Влияние природы закрепленного фосфонового комплексона на устойчивость поверхностных комплексов ионов металлов.
5. Результаты сравнительного исследования каталитической активности нанесенных палладиевых катализаторов, на основе бемита и бемита, поверхностно-модифицированного фосфовым комплексоном.

Соответствие диссертационного исследования паспорту научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационное исследование по поставленным целям, решенным задачам и полученным результатам соответствует п.2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами»; п.5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы»; п.7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов».

Степень достоверности результатов

Исследования были проведены с применением современных физико-химических методов на современном аттестованном оборудовании. Достоверность также основывается на хорошей воспроизводимости результатов и проведенной статистической обработке полученных величин. Выводы, сформулированные в диссертации, логически следуют из результатов проведенных экспериментов, всестороннего анализа этих данных и сопоставления с результатами других научных исследований, представленных в современной литературе.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях: XXVIII–XXXI Российские молодежные научные конференции «Проблемы теоретической и

экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2018–2021); Всероссийская научная конференция «Конвергенция в сфере научной деятельности: проблемы, возможности, перспективы» (г. Ижевск, 2018); XXII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков с международным участием (г. Нижний Новгород, 2019); XVI Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (г. Туапсе, 2019); Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск, 2019); V Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 2020); Международная научная конференция «Современные проблемы медицины и естественных наук» (г. Йошкар-Ола, 2019); Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2020» (г. Москва, 2020); XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2021); XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Краснодарский край, с. Ольгинка, 2021); XLIX Итоговая студенческая конференция Удмуртского государственного университета (г. Ижевск, 2022); Всероссийская конференция по фундаментальной и прикладной химии «Химия-XXI век» (г. Ижевск, 2022); 60-я Международная научная студенческая конференция (г. Новосибирск, 2022).

Личный вклад автора

Автором проведён обзор и анализ литературных данных; спланирована и проведена экспериментальная работа; обработаны и интерпретированы результаты исследования; сформулированы выводы; подготовлены публикации в научных изданиях; материалы представлены автором в виде устных докладов на российских и международных научных конференциях.

Публикации

По результатам исследований опубликовано 5 *статей* в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК. Из них 2 *статьи* представлены в «Журнале неорганической химии» (переводная версия входит в базы данных Scopus и Web of Science) и 1 *статья* в журнале «Известие вузов. Химия и химическая технология» (входит в базы данных Scopus

и Web of Science). Результаты работы также отражены в *16 тезисах (материалах)* докладов международных и российских конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов работы, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 185 страницах, включает в себя 68 рисунков, 28 таблиц и 258 наименований работ отечественных и зарубежных публикаций.

Во *введении* обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и поставлены задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы, методология и методы исследования, представлены положения, выносимые на защиту.

В *обзоре литературы* приведены сведения о методах синтеза и физико-химических свойствах бемита, о химии поверхности (гидр)оксидов алюминия, включая данные по кислотно-основным и сорбционным свойствам (гидр)оксидов алюминия. Систематизированы данные о модифицировании (гидр)оксидов алюминия различными фосфоновыми кислотами. Представлены данные по механизму связывания фосфоновых групп с поверхностью (гидр)оксидов алюминия. Рассмотрены методы получения и свойства модифицированных фосфоновыми кислотами (гидр)оксидов алюминия. Описаны комплексообразующие свойства оксидных носителей, содержащих привитые группы различных комплексонов, и области их практического применения.

В *экспериментальной части* приведено описание объектов и методов исследования (синтез и химическое модифицирование бемита; физико-химическое исследование сорбентов, проведение сорбционных экспериментов, синтез и исследование металлокатализаторов на основе бемита). Описаны вычислительные программы, применяемые для обработки экспериментальных данных и моделирования процессов комплексообразования.

В разделе *результаты и обсуждения* представлены результаты по синтезу бемита и его поверхностному модифицированию фосфоновыми комплексонами.

Приведены данные по комплексному физико-химическому исследованию бемита и модифицированного бемита методами РФА, РФЭС, СЭМ, ПЭМ, ИК-спектроскопии, термического анализа, методами БЭТ, элементного анализа, кислотно-основного титрования. Представлены результаты исследования сорбции ионов металлов (Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Ca(II), Mg(II)) (кинетика сорбции, зависимость сорбции от кислотности среды, сорбционная емкость) на бемите и модифицированном бемите. Проанализировано влияние природы сорбируемого металла и закрепленного фосфонового комплексона на сорбцию. Представлены возможные схемы строения поверхностных комплексов. Представлены результаты изучения активности палладиевых катализаторов на подложке бемита и модифицированного бемита в реакции окисления бензилового спирта.

В заключительной части диссертационной работы сформулированы выводы и намечены перспективы дальнейшего развития тематики работы.

Список условных обозначений и сокращений

ФК – фосфоновый комплексон

НТФ – нитрилтри(метиленфосфовая) кислота

ОЭДФ – 1-гидроксиэтилидендифосфовая кислота

ГЭИДФ – N-гидроксиэтилимино-N,N-ди(метиленфосфовая) кислота

ИДУМФ – имино-N,N-диуксусная-N-метиленфосфовая кислота

ЭДТФ – этилендиамин-N,N,N,N-тетраметиленфосфовая кислота

ИДА – иминодиуксусная кислота

НТА – нитрилтриуксусная кислота

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

ЭДЗА – этилендиаминтриуксусная кислота

ДТПА – диэтилентриаминпентауксусная кислота

ФБТК – 2-фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота

АФК – аминокфосфовая кислота

АДФК – аминодифосфовая кислота

МИДФ – метилиминоди(метиленфосфоная) кислота

НТФ-бемит – бемит, модифицированный НТФ

ИДУМФ-бемит – бемит, модифицированный ИДУМФ

ОЭДФ-бемит – бемит, модифицированный ОЭДФ

ГЭИДФ-бемит – бемит, модифицированный ГЭИДФ

ЭДТФ-бемит – бемит, модифицированный ЭДТФ

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгенофотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ИК – спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

БЭТ – метод Брунауера-Эммета-Теллера

ЯМР – спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ЭИС – электрохимическая импедансная спектроскопия

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ТГ – термогравиметрия

ДСК – дифференциально сканирующая калориметрия

ТПК – теория поверхностного комплексообразования

$\equiv\text{AlOH}$ – поверхность (гидр)оксидов Al(III)

pK_a – показатель константы кислотности

$\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ – значение pH, соответствующее точке нулевого заряда поверхности

pH_{50} – значение pH, соответствующее 50% степени сорбции

q – величина сорбции

q_{max} – величина предельной сорбции

C – концентрация

R – степень сорбции

I – ионная сила

t – температура

τ – время

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общая характеристика (гидр)оксидов алюминия.

Синтез и физико-химические свойства бемита

Оксиды, оксигидроксиды и гидроксиды алюминия (далее по тексту – (гидр)оксиды) делятся на три основных класса: 1) тригидроксиды - гиббсит (гидраргиллит) ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), байерит ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), нордстрандит ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$); 2) оксигидроксиды - бемит ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), диаспор ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$); 3) оксиды - низкотемпературные ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и высокотемпературные - корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [15, 17]. В зависимости от условий данные модификации могут взаимно превращаться друг в друга (рисунок 1.1) [17, 25].

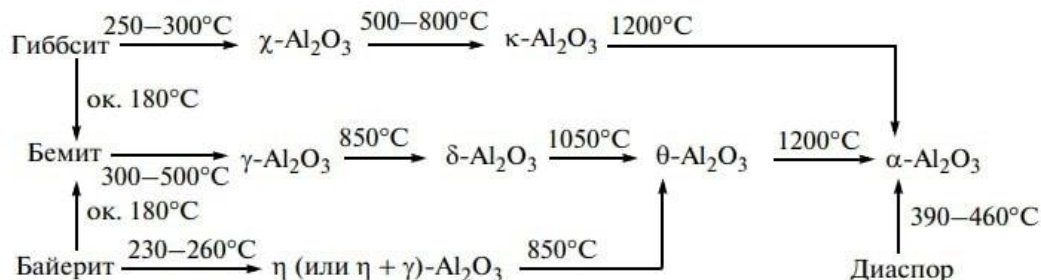


Рисунок 1.1 – Схема взаимных переходов в гидроксидах и оксидах алюминия [26]

Бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ – одна из модификаций оксигидроксида алюминия. Бемит получил свое название в честь немецкого минеролога И. Бема, который его открыл, проводя рентгенометрические исследования боксита [17]. Бемит широко распространен в природе и является основным компонентом бокситов. Данное соединение является осадочным минералом и может образовываться в коре выветривания, при разложении и гидролизе силикатов алюминия в условиях тропического климата.

Бемит ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) кристаллизуется в ромбической сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки: $a=2,87 \text{ \AA}$, $b=12,23 \text{ \AA}$, $c=3,70 \text{ \AA}$, пространственная решетка *Стет* [18]. В структуре бемита каждый ион алюминия окружен шестью ионами кислорода, которые расположены по вершинам искаженных октаэдров. При этом октаэдры связаны между собой, образуя двойные алюмогидроксильные слои. Данные слои связаны между собой водородными связями $\text{OH}\cdots\text{OH}$, образуя непрерывные зигзагообразные цепи.

Каждый ион O^{2-} , который примыкает к иону H^+ , связан с двумя ионами Al^{3+} и с двумя ионами H^+ , в связи с чем наступает полное насыщение валентности иона O^{2-} . Заряды ионов кислорода, находящиеся внутри двойного алюмогидроксильного слоя, полностью насыщены благодаря окруженным их четырех ионов Al^{3+} (рисунок 1.2) [17, 18].

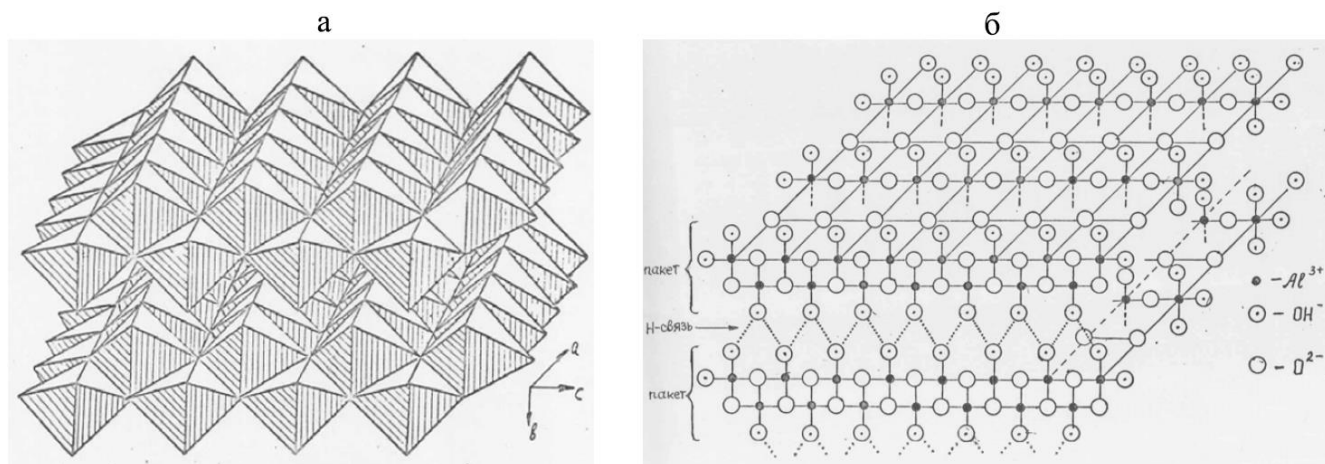


Рисунок 1.2 – Строение кристалла бемита в октаэдрах Полинга [17] (а); Строение поверхности бемита [17] (б)

В зависимости от размеров кристаллов различают следующие виды бемита: *кристаллический (окристаллизованный) и высокодисперсный (псевдобемит, нанобемит, наноразмерный бемит, мелкокристаллический бемит)*. Псевдобемит отличается от кристаллического γ - $AlO(OH)$ наличием в структуре дополнительной молекулы воды на каждую формульную единицу.

1.1.1 Методы синтеза бемита

Условия получения бемита сильно влияют на его морфологию. В зависимости от типа используемых для синтеза прекурсоров и реагентов, можно выделить следующие методы синтеза бемита: 1) подкисление раствора алюмината; 2) нейтрализация солей алюминия щелочью; 3) гидролиз алкоксидов (алкоголятов) алюминия; 4) термическое разложение гиббсита; 5) обработка гиббсита и оксидов алюминия кислотами.

1. Подкисления растворов алюмината

В работе [27] для получения бемита раствор алюмината натрия ($120 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ и $132 \text{ г/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$) был нагрет до температуры $30\text{--}90^\circ\text{C}$ и добавлен к нейтрализующему

агенту (HCl , HNO_3 , H_2SO_4). Бемит получен при температуре до 30°C при pH 7 и в условиях длительного старения; при 60°C наблюдалось образование чистого нанокристаллического бемита с размером кристаллитов 3–8 нм, а при более высокой температуре 90°C образование чистого нанокристаллического бемита с размером кристаллитов от 3 до 13 нм (при pH 5–7). Авторами [27, 28] показано, что при одинаковой температуре и времени выдержки размер кристаллитов бемита увеличивается с увеличением pH раствора.

В исследовании [29] получены нановолокна бемита длиной 100 нм и толщиной 8 нм при гидротермальной обработке смеси алюмината натрия (9,4 г NaAlO_2) и уксусной кислоты в присутствии ПАВ. Время выдержки суспензии в автоклаве составляло 12 ч, 24 ч, 48 ч и 72 ч, при этом температура поддерживалась 130°C и 180°C .

Авторами [30] псевдобемит был получен осаждением из алюминатного раствора (соотношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,93$) азотной кислотой при температуре 20°C и pH 8–8,5, при температуре старения 100°C .

2. *Нейтрализация солей алюминия щелочами*

Распространенным способом получения бемита является нейтрализация растворов солей алюминия щелочными реагентами [31–38].

В работе [31] описано получение наночастиц бемита путем нейтрализации водного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ раствором NaOH при различных температурах (25°C , 30°C , 45°C и 50°C) и ультразвуковой обработке. Полученная суспензия выдерживалась при температурах 25°C , 100°C , 220°C в течение 3–25 ч. Авторы установили, что количество реагентов влияет на превращение байеритовой фазы в бемит; оптимальные соотношения реагентов для получения бемита составляет $\text{Al}(\text{III}) : \text{OH}^- = 1 : 3-3,5$. Установлено, что чем выше концентрация раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, тем в меньшей степени происходит агломерация частиц бемита. Согласно СЭМ и ПЭМ исследованиям размер агломератов составляет 20–50 мкм, а размер наночастиц 15–30 нм. Показано, что ультразвук способствует разрушению крупных агломератов.

В работе [38] псевдобемит был получен путем нейтрализации раствора $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ аммиачной водой при температурах 35°C , 80°C , 85°C , 90°C . В

процессе нейтрализации был получен хлопьевидный осадок, который был высушен при 110°C в течение 24 ч. Процесс нейтрализации при 80°C и 85°C привел к образованию псевдобемита с цветкообразной структурой (монокристаллическими лепестками) [38, 39]. При повышении температуры нейтрализации до 90°C получены наночастицы бемита со средним размером кристаллов около 50 нм.

В исследовании [32] были получены образцы бемита с различными размерами кристаллитов путем смешивания раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 моль/дм³) с осадителем (5 моль/дм³ NaOH); при этом кислотность среды варьировалась в диапазоне pH 5–11. Полученный осадок выдерживался в течение 0,5–20 ч при температурах 22°C, 40°C, 60°C и 80°C и сушился при 60°C в течение 24 ч. Кристаллический бемит образовывался в диапазоне pH 7–10 и температуре 22–80°C. Установлено, что размер кристаллитов увеличивается при увеличении pH и повышении температуры раствора прекурсора, а также при длительном старении осадка.

В работе [36] нанокристаллы бемита были получены путем гидротермальной обработки гидроксида алюминия, образовавшегося при осаждении раствора AlCl_3 (1 моль/дм³) с раствором NH_4OH , при температуре 335°C и давлении 12,5 МПа в течение 3 ч.

В исследовании [35] наноразмерные волокна бемита (10–20 нм) были получены гидротермальным способом при температуре 105°C из суспензии, образовавшейся при обработке растворов нитрата и сульфата алюминия (0,03 моль/дм³ по алюминию) раствором NaOH (1 моль/дм³).

Авторами [30] псевдобемит был получен осаждением из раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1 моль/дм³) раствором NH_4OH (25 %) при температуре 20°C и pH 8,0–8,5; при этом температура старения составляла 100°C.

3. Гидролиз алкоксидов алюминия

В работах [40–42] описан метод получения бемита путем гидролиза различных алкоксидов алюминия. Авторы [40] для получения высокодисперсного псевдобемита

использовали золь-гель метод, в ходе которого изопрропилат алюминия был гидролизован и далее выдержан при температуре 110°C в течение 12 ч.

Показано, что при гидролизе изопрропилата алюминия в спиртовом растворе даже при большом избытке воды (соотношение $Al : H_2O = 1 : 227$) образуется бемит, при этом температура выдержки составляла 70°C, а время 24 ч. Данные электронной микроскопии показали высокую монодисперсность его частиц диаметром около 70 нм [41].

В работе [42] синтез гидрозолей бемита был проведен из различных алкоксидов (изопрропоксид, втор-бутоксид и изоамилат) алюминия. Было установлено, что область агрегативной устойчивости всех полученных зольей бемита достаточно узкий (рН 2,7–4,5). Наиболее концентрированные гидрозоли получены из втор-бутоксиде алюминия.

4. Термическое разложение гиббсита

Одним из важных методов синтеза бемита является термическое превращение гиббсита. Данный процесс основан на нагреве гиббсита до определенной температуры, что приводит к его структурному превращению и образованию бемита [43–46].

В работе [43] описан метод получения нанокристаллов хорошо окристаллизованного бемита путем гидротермальной обработки прекурсоров (гиббсит, байерит) в соотношении вода - алюминий 50:1 при температуре 200°C в течение 72 ч.

Авторами [44, 45] бемит был получен путем обжига гиббсита при температуре выше 250 °С в течение 2 ч. В этих условиях размер кристаллитов бемита составляет 40,5–50,5 нм, что немного меньше, чем размер кристаллов гиббсита. При дальнейшем увеличении температуры до 300–350°C образуется мелкокристаллический бемит.

Авторами [46] был использован гидротермальный метод для перехода гиббсита в бемит при температурах 200 и 250 °С. Установлено, что процесс образования бемита заканчивается в течение 1–2 ч и практически не зависит от давления. Повышение температуры от 200 до 250°C приводит к увеличению скорости превращения гиббсита в бемит.

5. Обработка гиббсита и оксидов алюминия кислотами

В работе [47] было рассмотрено применение гидротермального метода для получения бемита из гиббсита при температуре 200°C в кислых, щелочных и нейтральных средах. Установлено, что морфология и размер частиц синтезированного бемита, зависят от ряда параметров, включая концентрацию кислоты, влияние поверхностно-активной воды на структуру прекурсора, а также время и температуру гидротермальной обработки. Кислотная обработка (1,5% HCl) гиббсита в течение 4 ч приводит к образованию бемита в виде игольчатого габитуса с размером частиц 300–500 нм.

Авторы [48] описали гидротермальный способ получения наноразмерного порошка бемита из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в различных средах. Гидротермальная обработка была проведена как в воде, так и в 1,5% растворе HCl при 150°C (36 ч) и при 170°C (12 ч). Выявлено, что независимо от температуры гидротермальной обработки в кислотах, синтезированный бемит обладает схожими свойствами.

1.1.2 Физико-химические свойства бемита

Для установления фазового состава, кристаллической структуры и размера кристаллов бемита в первую очередь используется *метод рентгенофазового анализа (РФА)*. В работах [34, 43, 49–51] приведены рентгеновские дифрактограммы бемита. Для классификации образца хорошо закристаллизованного бемита все дифракционные пики должны быть острыми и интенсивными (рисунок 1.3).

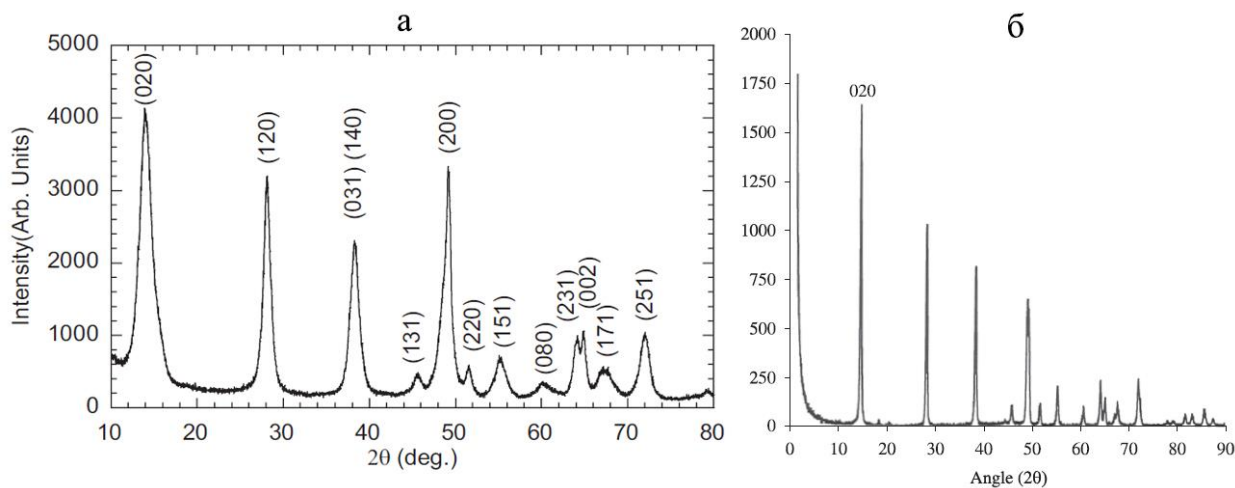


Рисунок 1.3 – Рентгеновские дифрактограммы кристаллического бемита [49] (а), [43] (б)

На дифрактограммах высокодисперсного бемита присутствуют дифракционные пики, расположение которых сходно с положением основных пиков кристаллического бемита (рисунок 1.4) [32, 40, 43, 47, 48, 52–58]. Рентгеновские дифрактограммы высокодисперсного бемита представляют собой уширенные рефлексы, при этом максимум 020 смещается в сторону меньших углов. Наблюдаемое уширение дифракционных пиков и изменение соотношений их интенсивностей обусловлено расширением кристаллической решетки высокодисперсного бемита в связи с наличием избыточной межслоевой воды, которая прочно связана водородными связями. Размер кристаллитов высокодисперсного бемита по данным РФА составляет 4–10 нм [43, 52, 55].

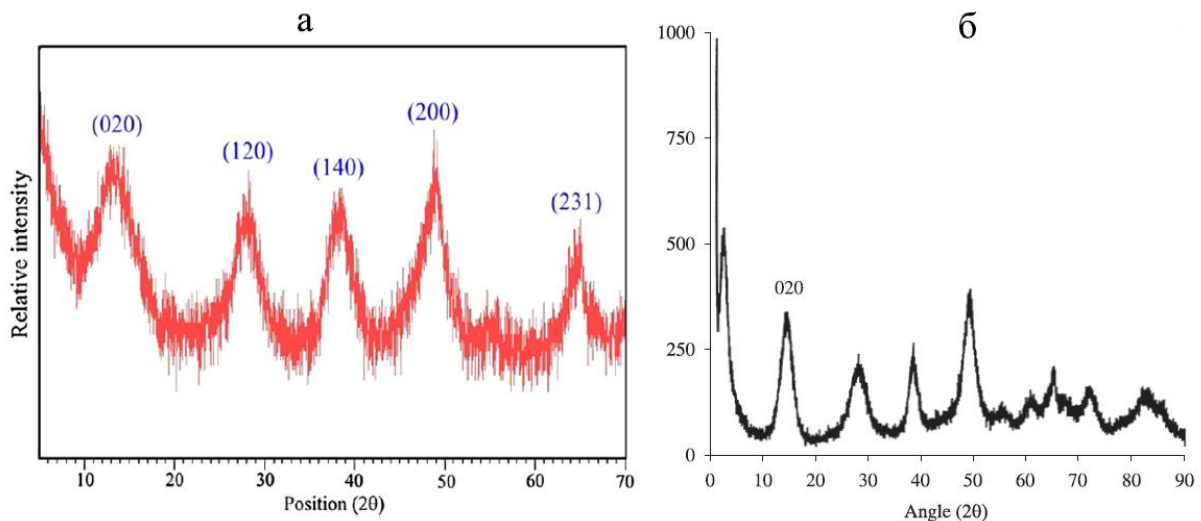


Рисунок 1.4 – Рентгеновские дифрактограммы высокодисперсного бемита [52] (а), [43] (б)

Для изучения морфологии частиц бемита широко используются *методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)* [36, 40, 43, 48, 54, 56, 58, 59]. По данным ПЭМ псевдобемит, полученный гидролизом изопрропилата алюминия, представляет собой агрегаты размером 100 нм, которые состоят из тонких разупорядоченных пластинчатых частиц толщиной 1–3 слоя [40]. Авторами работы [36] проведена оценка морфологии и размера нанокристаллических порошков бемита, полученных в гидротермальных условиях, которые представляют собой пластинки с морфологией грани близкой к квадрату и со стороной ребра около 166 нм. В

работе [54] представлены исследования образца нанокристаллического бемита, синтезированного путем гидролиза вторбутоксид алюминия. По данным ПЭМ наноразмерный бемит состоит из пластинок прямоугольной формы, волокон, а также листов размером 8–9 нм и толщиной 2–3 нм (рисунок 1.5).

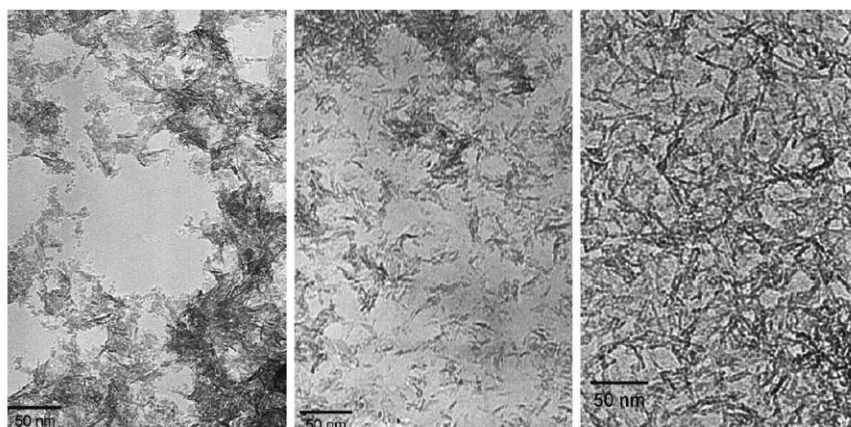


Рисунок 1.5 – ПЭМ изображения высокодисперсного бемита [54]

Исследования методом ПЭМ образцов хорошо окристаллизованного бемита показывают, что бемит может кристаллизоваться в микрокристаллы различной морфологии: в виде пластин с ромбической формой и шириной 0,17–0,33 мкм; в виде пластинчатых шестиугольников с шириной 0,05–0,12 мкм; в форме эллипсоидных пластин размером от 50 до 70 нм в длину (рисунок 1.6) [43].

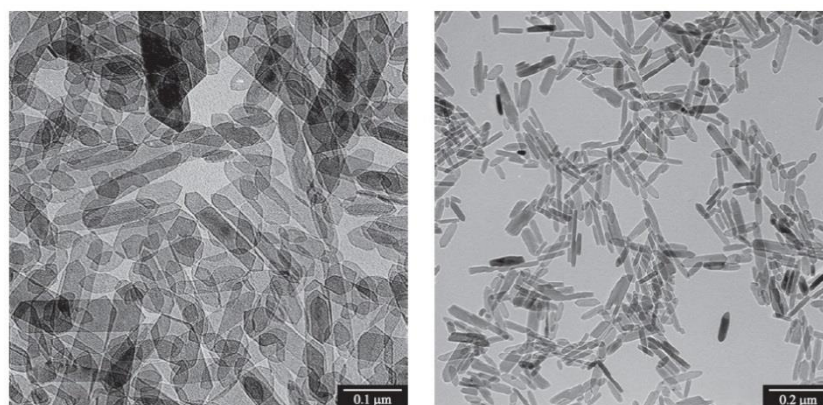


Рисунок 1.6 – ПЭМ изображения кристаллического бемита [43]

Авторы [55] показали, что независимо от изменений условий синтеза (рН, температура, время синтеза), метод быстрого гидролиза втор-бутоксид алюминия приводит к образованию высокодисперсного бемита. Результаты СЭМ свидетельствуют о значительных различиях в морфологии полученных образцов

нанобемита. Показано, что с увеличением pH, температуры и времени синтеза, размеры кристаллитов увеличиваются. В кислой среде существенно образуются волокнообразные наноразмерные кристаллы, а при pH 6 образуются игольчатые кристаллы. Образцы при pH 13,5 содержат агломераты мелких гранул бемита почти сферической формы, а также в виде пластин, в зависимости от температуры синтеза. В исследовании [60] получен высокодисперсный бемит гидролизом и пептизацией изопророксида алюминия. Согласно ПЭМ-изображениям псевдобемит может представлять собой волокнообразные кристаллы длиной 0,7–3 нм и толщиной 1 нм, стержнеобразные кристаллы толщиной 1,2–6 нм и длиной 4–5 нм, пластинчатые кристаллы диаметром 20–30 нм и толщиной 5–10 нм. Авторами [34] показано, что в ходе синтеза высокодисперсного бемита путем осаждения нитрата алюминия гидроксидом натрия, на морфологию конечного продукта влияют начальные условия осаждения (pH и температура). Согласно изображениям ПЭМ нанобемита, синтезированного при температуре 60°C и pH 9 в течение 2 ч, образуются волокнообразные наночастицы диаметром от 3 до 8 нм и длиной 100 нм. При гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором HCl полученный наноразмерный порошок бемита по данным СЭМ и ПЭМ представляет собой крупные агломераты с размером около 10 мкм, которые состоят из скопления мелких частиц с размером 7–20 нм со средним размером около 10 нм (рисунок 1.7) [48].

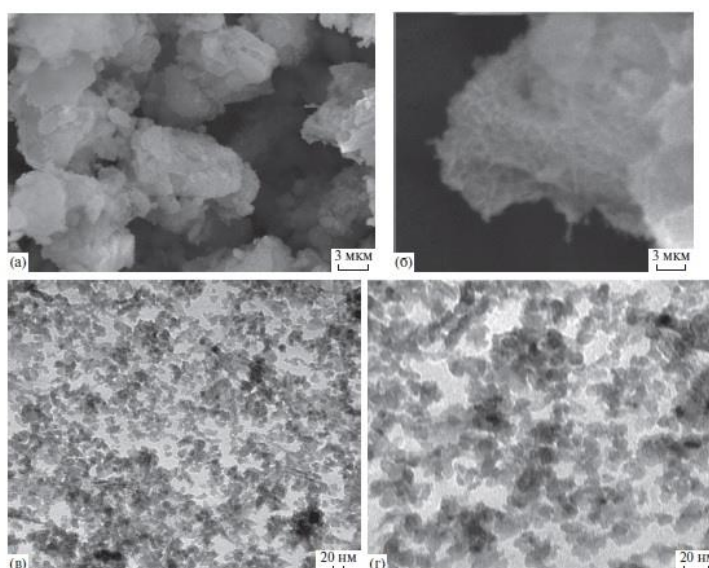


Рисунок 1.7 – СЭМ (а, б), ПЭМ (в, г) изображения высокодисперсного бемита [48]

Большое значение для характеристики (гидр)оксидов алюминия имеет метод ИК-спектроскопии. Изучению ИК-спектров кристаллического и высокодисперсного бемита посвящены работы [17, 31, 45, 49, 50, 53, 55, 56, 61, 62]. В ИК-спектре бемита присутствуют полосы поглощения при 735, 615 и 480 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям связи Al–O [17]. Аналогичные полосы (738, 615 и 479 см^{-1}) характерны для наноразмерного порошка бемита [48]. Для кристаллического бемита полоса поглощения, относящая к валентным колебаниям O–H связи, появляется при 3262–3290 см^{-1} [17, 31, 62]. ИК спектры нанобемита имеет интенсивную, хорошо разрешенную полосы поглощения при 3422 (3408) и 3090 (3092) см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям O–H связи межслоевых и внутрислоевых OH-групп [17, 55, 61]. Характерная для бемита узкая полоса при 1074 (1072) см^{-1} с плечом 1146 см^{-1} обусловлена симметричными и асимметричными деформационными колебаниями связи O–H межслоевых гидроксо-групп бемита, связанных водородными связями [17, 49, 50, 53, 55]. Молекулярно сорбированная вода проявляется деформационными колебаниями O–H при 1635 (1636, 1640) см^{-1} [45, 48, 55, 56, 61].

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что существует большое количество методов получения как кристаллического, так и высокодисперсного бемита с различной морфологией частиц, удельной поверхностью, пористостью, концентрацией активных центров. Эти результаты играют важную роль в дальнейшем развитии и оптимизации процессов синтеза бемита и его практического применения.

1.2 Кислотно-основные и сорбционные свойства (гидр)оксидов алюминия

Сорбционные и каталитические свойства (гидр)оксидов алюминия во многом определяется структурой гидроксильного покрова их поверхности. На поверхности (гидр)оксидов алюминия присутствуют апротонные кислотные активные центры: координационно-ненасыщенные атомы кислорода (основание Льюиса) и алюминия (кислота Льюиса). Структурные кислороды, которые в

водной среде из-за частичного протонирования превращены в гидроксильные, являются Бренстедовскими центрами, способными присоединять (основание Бренстеда) и отдавать (кислота Бренстеда) протоны [16, 63]. Структурные гидроксилы формируют вместе с катионами алюминия и/или анионами кислорода кристаллическую решетку (гидр)оксида.

На поверхности (гидр)оксида алюминия выделяют пять типов гидроксильных групп (рисунок 1.8). Типы гидроксильных групп различаются количеством связанных с ней атомов алюминия, а также координации атома алюминия (октаэдрическая или тетраэдрическая): терминальная, когда одна гидроксо-группа координирована с одним ионом Al^{3+} , мостиковая - когда гидроксо-группа связана с несколькими ионами Al^{3+} [17]. Наибольшей активностью обладают терминальные поверхностные гидроксильные группы, связанные с одним атомом алюминия в октаэдрической конфигурации.

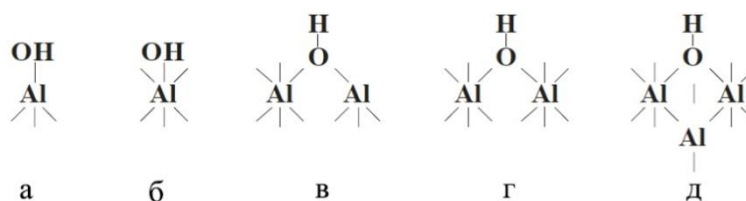


Рисунок 1.8 – Типы гидроксо-групп на поверхности Al_2O_3 : терминальная (а, б), мостиковая (в, г, д) координация ОН-группы [17]

Одной из важнейших характеристик поверхностных ОН-групп (гидр)оксидов алюминия являются их *кислотно-основные свойства*. Для описания закономерностей связывания протонов с функциональными гидроксо-группами поверхности (гидр)оксидов применяется множество моделей. Широкое распространение получила *теория образования поверхностных комплексов или теория поверхностного комплексообразования (ТПК) (Surface Complexation Modelling, SCM)* [64, 65].

Согласно ТПК, поверхность (гидр)оксидов алюминия ($\equiv Al-OH$) является амфотерной. В кислой среде поверхностные гидроксильные группы могут протонироваться:



а щелочной среде –депротонироваться:



Реакции протонирования и депротонирования характеризуются следующими константами кислотности (2 рК-модель) [15]:

$$K_{a1} = \frac{[\equiv \text{Al} - \text{OH}][\text{H}^+]}{[\equiv \text{Al} - \text{OH}_2^+]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\equiv \text{Al} - \text{O}^-][\text{H}^+]}{[\equiv \text{Al} - \text{OH}]}$$

Величины константы кислотности можно определить из экспериментальных результатов потенциометрического титрования образцов (гидр)оксидов алюминия с помощью различных компьютерных программ, которые могут учитывать и роль электростатического фактора, связанного с наличием заряда поверхности [66].

Полученные значения констант диссоциации для бемита и некоторых других (гидр)оксидов алюминия (таблица 1.1) указывают на слабые кислотные свойства ОН-групп ($\text{pK}_{a2} \approx 9-11$) и высокую склонность к протонированию ($\text{pK}_{a1} \approx 7-8$). Значения констант кислотности для бемита и псевдобемита отличаются друг от друга незначительно.

Важнейшей характеристикой поверхности (гидр)оксида является также *точка нулевого заряда поверхности*, которую можно вычислить по формуле:

$$\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}).$$

При значении водородного показателя ниже, чем $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, поверхность протонирована и заряжена положительно, а при значении водородного показателя выше, чем $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, поверхность заряжена отрицательно. По данным таблицы 1.1 точка нулевого заряда для (гидр)оксидов алюминия, включая бемит, лежит в слабощелочной среде ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} \approx 8-9$).

Еще одной важной характеристикой состояния поверхности (гидр)оксидов алюминия является *концентрация гидроксильных групп* (выраженная в ммоль/г, ммоль/м², нм⁻²): чем она больше, тем выше сорбционная емкость (гидр)оксида. Другой важной структурной характеристикой поверхности является *величина удельной поверхности* ($S_{\text{уд}}$), которая пропорциональна дисперсности или обратно

пропорциональна размеру частиц. В таблице 1.1 обобщены сведения по этим характеристикам для бемита и других (гидр)оксидов алюминия. Бемит и псевдобемит имеют высокую удельную поверхность ($S_{уд} \approx 100\text{--}300 \text{ м}^2/\text{г}$), которая, однако, может существенно варьировать в зависимости от метода их синтеза и обработки. В целом, высокодисперсный бемит обычно обладает значительно большей удельной поверхностью по сравнению с кристаллическим бемитом. Концентрация активных центров (ОН-групп) бемита варьируется в интервале $1\text{--}2 \text{ нм}^{-2}$.

Таблица 1.1 – Характеристики поверхностных гидроксо-групп (гидр)оксидов алюминия

Носитель	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	Концентрация ОН-групп	$\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$	pK		Литература
				pK_{a1}	pK_{a2}	
Бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	180	$1,7 \text{ нм}^{-2}$	-	$7,48 \pm 0,03$	$9,80 \pm 0,06$	[67]
	-	-	9,1-10,4	-	-	[15]
	220	-	-	7,48	9,8	[68]
	180	$1,71 \text{ нм}^{-2}$	-	$7,47 \pm 0,06$	$9,81 \pm 0,18$	[69]
	144,9	1,08 ммоль/г	-	-	-	[70]
	44	-	-	5,4 6,3	11,7 11,9	[71]
	184	$0,71 \text{ нм}^{-2}$	8,6	-	-	[72]
	180	$1,71 \text{ нм}^{-2}$	8,67	$7,46 \pm 0,04$	$9,87 \pm 0,12$	[73]
	200	$1,7 \text{ нм}^{-2}$	-	7,47	9,81	[74]
	107	-	$8,7 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,2$	$10,6 \pm 0,2$	[75]
	41,2	-	-	-	-	[76]
	136	-	9,1	-	-	[77]
	85,6	-	8,6	-	-	[78]
	147	-	7,7-9,4	-	-	[79]
Псевдобемит и $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	166	-	8,14	6,17	10,10	[58]
	240	-	7,8	-	-	[56]
	287	-	-	8,2	10,4	[80]
	283,6	-	-	-	-	[52]

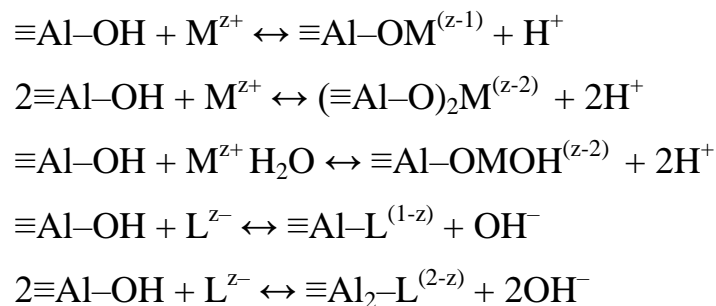
Продолжение таблицы 1.1

	265	-	-	-	-	[40]
	230,5	-	-	-	-	[81]
	124	-	8,6	-	-	[82]
	66,3	-	-	-	-	[48]
	67,5	-	-	-	-	[47]
	150	-	-	-	-	[47]
Оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	140	1,1 нм ⁻²	-	7,45±0,03	9,31±0,06	[67]
	206	1,17 нм ⁻²	-	7,17	8,87	[83]
	-	-	8,1-9,8	-	-	[15]
	140	1,03 нм ⁻²	-	7,51±0,09	8,87±0,11	[84]
	100-117	-	8,5	7,9	9,1	[85]
	80	-	8,4	6,8	10,1	[86]
	89	-	7,29	5,81	8,76	[58]
	100	3,2 мкмоль/м ²	7,77	6,94	8,59	[87]
	147,5	-	8,2	-	-	[88]
	100	320 мкмоль/г	9,0	7,5	10,5	[89]
	100	-	9,6	-	-	[90]
	123	-	-	-	-	[91]
Аморфный гидроксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	660	2,31 нм ⁻²	-	7,38	9,09	[92]
$\text{Al}(\text{OH})_3$	41	8,0 нм ⁻²	8,9	6,8	11,0	[93]
Гиббсит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	13	8,5 нм ⁻²	8,7	-	-	[94]
	58	-	7,8	-	-	[95]
	47	-	9,5	-	-	[95]
	29,5	-	9,0±0,2	8,49±0,01	9,62±0,01	[96]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9,54	-	8,7	-	-	[79]
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	100	1,6 мкмоль/м ²	7,30	5,83	8,77	[87]

Для описания механизма сорбции катионов металлов и лигандов на поверхности (гидр)оксидов в настоящее время также широко используется

теория поверхностного комплексообразования (ТПК) [64, 65]. Согласно ТПК, взаимодействие гидроксильных групп на поверхности (гидр)оксидов с компонентами раствора ведет к образованию внешнесферных или внутрисферных поверхностных комплексов. При формировании *внешнесферных комплексов* (неспецифическая адсорбция) частицы удерживаются слабыми электростатическими силами; между поверхностью сорбента и поглощаемым ионом находятся молекулы растворителя, препятствующие образованию ковалентных связей. При образовании *внутрисферных комплексов* (специфическая адсорбция) между поверхностью сорбента и компонентами раствора нет молекул растворителя, что дает возможность образованию прочных ковалентных связей.

Образование внутрисферных комплексов катионов металлов (M^{z+}) и анионов (L^{z-}) (гидр)оксидами алюминия протекает по следующим схемам [15]:



Данные по составу и константам равновесий образования комплексов двухзарядных ионов различных металлов состава $\equiv\text{Al}-\text{OM}^+$, $\equiv\text{Al}-\text{OM}(\text{OH})$, $(\equiv\text{Al}-\text{O})_2\text{M}$ на поверхности бемита и других (гидр)оксидов алюминия представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Равновесия образования поверхностных комплексов с участием ионов металлов и (гидр)оксидов алюминия

Сорбент	Металл	Реакция образования поверхностного комплекса	lgK	Литература
Бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	Cu(II)	$\equiv\text{AlOH} + M^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{OM}^+ + \text{H}^+$	-0,13	[97]
	Zn(II)		-1,54	
	Cd(II)		-2,44	

Продолжение таблицы 1.2

Бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	Ni(II)	$\equiv\text{AlOH} + \text{M}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{Al-OM}^+ + \text{H}^+$ $\equiv\text{AlOH} + \text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \equiv\text{Al-OM}(\text{OH}) + 2\text{H}^+$	-4,90; -13,76	[68]
Гиббсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	Ni(II)	$\equiv\text{AlOH} + \text{M}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{Al-OM}^+ + \text{H}^+$ $2\equiv\text{Al-OH} + \text{M}^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{Al-O})_2\text{M} + 2\text{H}^+$	-4,76; -12,85	[99]
Аморфный гидроксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu(II)	$\equiv\text{AlOH} + \text{M}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{Al-OM}^+ + \text{H}^+$ $2\equiv\text{Al-OH} + \text{M}^{2+} \leftrightarrow (\equiv\text{Al-O})_2\text{M} + 2\text{H}^+$	-2,1; -7,0	[100]
	Co(II)		-3,5; -11,6	
	Zn(II)		-3,1; -7,9	
	Ni(II)		-3,6; -9,2	
	Pb(II)		-2,2; -8,1	
	Cd(II)		-3,8; -10,0	
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Zn(II)	$\equiv\text{AlOH} + \text{M}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{Al-OM}^+ + \text{H}^+$	-4,76	[101]
Оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Cu(II)	$\equiv\text{AlOH} + \text{M}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{Al-OM}^+ + \text{H}^+$	-0,13	[83]
	Zn(II)		-1,50	
	Cd(II)		-3,34	
Оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Cd(II)	$\equiv\text{AlOH} + \text{M}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{Al-OM}^+ + \text{H}^+$	-0,96	[102]
Оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ca(II)	$\equiv\text{AlOH} + \text{M}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{Al-OM}^+ + \text{H}$	-5,43	[85]
	Mg(II)		-6,06	

(Гидр)оксиды алюминия являются эффективными сорбентами ионов тяжелых и щелочноземельных металлов. В работах авторов [68, 76, 78, 83, 85, 90, 91, 93, 97–100, 103–111] представлены сведения о сорбции ионов различных металлов (Cu(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Ca(II), Mg(II)) на (гидр)оксидах алюминия (бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, оксид алюминия $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, гиббсит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, аморфный гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$). Установлено, что на протекание сорбционных процессов влияет ряд факторов: температура и pH сорбционной среды, концентрация извлекаемого компонента (сорбата) и сорбента, ионная сила, время контакта сорбата с сорбентом.

С уменьшением кислотности водной фазы степень сорбции ионов металлов (гидр)оксидами алюминия закономерно возрастает; при этом кривые зависимости степени сорбции от pH имеют обычно сигмоидальную форму [68, 76, 78, 83, 89, 90, 93, 97–100, 103–107, 110–113]. Данное влияние связано со смещением равновесия реакций связывания катионов металлов в сторону образования

поверхностных комплексов и с увеличением отрицательного заряда поверхности по мере увеличения рН среды.

Сорбционная селективность (гидр)оксидов алюминия в отношении ионов различных металлов была охарактеризована на основании величины рН, соответствующей 50% степени сорбции (pH_{50}) [104, 110] и констант сорбционных равновесий (таблица 1.2) [68, 83, 85, 97–102]. Показано, что последовательность величин pH_{50} удовлетворительно коррелируется со значениями первой константы гидролиза ионов металлов и растворимостью их гидроксидов [104]. Полученные данные (таблица 1.3) показывают, что наиболее высокая сорбционная способность характерна для ионов Cu(II) и Pb(II) по сравнению с ионами других тяжелых металлов (Co(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Mn(II)). Замыкают ряды селективности ионы Mg(II) и щелочноземельных металлов (Ca(II), Sr(II), Ba(II)), для которых сорбция уменьшается с увеличением радиуса ионов.

Таблица 1.3 – Ряды селективности сорбции ионов металлов (гидр)оксидами алюминия

Сорбент	Ряд селективности	Литература
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Mn(II) > Co(II)	[105]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pb(II) > Zn(II) > Cd(II)	[114]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Mg(II) > Ca(II) > Sr(II) > Ba(II)	[85]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Co(II)	[111]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Cr(VI) > Pb(II) > Cd(II) > Ni(II)	[112]
$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	Cu(II) > Zn(II) > Mg(II)	[110]
Аморфный гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$	Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Co(II) > Ni(II) > Cd(II)	[100]
Аморфный гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$	Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Ni(II) > Co(II) > Cd(II) > Mg(II) > Sr(II) Mg(II) > Ca(II) > Sr(II) > Ba(II)	[104]

Один из основных критериев оценки сорбционных свойств сорбентов являются *изотермы сорбции*, которые характеризуют зависимость сорбции от концентрации сорбата в растворе в условиях равновесия при постоянной

температуре. В работах [68, 85, 89, 91, 99, 103, 106–108, 110, 113–117] было показано, что сорбция различных катионов (Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Ca(II), Mg(II)) на (гидр)оксидах алюминия удовлетворительно описывается изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха. Экспериментально полученные изотермы [68, 91, 103, 108, 114–117] были обработаны с помощью моделей Фрейндлиха и Ленгмюра. Получены следующие значения величины сорбционной емкости (q_{\max}), рассчитанные по последней модели с коэффициентом корреляции $R=0,95-0,99$: бемит $\gamma\text{-AlO(OH)}$ $q_{\max}(\text{Pb})=20$ мг/г (рН 5) [117]; бемит $\gamma\text{-AlO(OH)}$ $q_{\max}(\text{Ni})=41,7$ мг/г (рН 8,5) [68]; бемит $\gamma\text{-AlO(OH)}$ $q_{\max}(\text{Cd})=3,55$ мг/г (рН 6) [103]; оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $q_{\max}(\text{Cd})=5,34-8,24$ мг/г (рН 5), $q_{\max}(\text{Zn})=5,13-7,60$ мг/г (рН 5), $q_{\max}(\text{Pb})=9,86-13,11$ мг/г (рН 3) [114]; оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $q_{\max}(\text{Pb})=12,9$ мг/г (рН 4,5), $q_{\max}(\text{Pb})=13,7$ мг/г (рН 5), $q_{\max}(\text{Pb})=17,2$ мг/г (рН 5,4) [108]; активированный оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $q_{\max}(\text{Pb})=83,3$ мг/г (рН 5), $q_{\max}(\text{Cd})=35,06$ мг/г (рН 5) [115]; оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $q_{\max}(\text{Zn})=19,08$ мг/г (рН 6,5), $q_{\max}(\text{Cd})=8,25$ мг/г (рН 6,5) [116]; оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $q_{\max}(\text{Co})=4,6$ мг/г (рН 6,8), $q_{\max}(\text{Ni})=4,4$ мг/г (рН 6,3) [91]. Во всех выше перечисленных работах, кроме работы авторов [103], отмечается, что модель Ленгмюра лучше описывает изотермы по сравнению с моделью Фрейндлиха, то есть сорбция ионов металлов представляет собой монослойную сорбцию на однородных активных центрах бемита ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) и оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Величина q_{\max} увеличивается с уменьшением кислотности среды: для Pb(II) от 12,9 мг/г до 17,2 мг/г с повышением значения рН от 4,5 до 5,4 [108]; для Co(II) на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от 0,6 мг/г при рН 4,1 до 4,6 мг/г при рН 6,8; для Ni на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от 0,73 мг/г при рН 4,1 до 4,4 мг/г при рН 6,3 [91].

Авторами [98, 99, 118–120] изучено влияние ионной силы раствора на сорбцию ионов тяжелых металлов (Ni(II), Co(II), Cd(II)) на (гидр)оксидах алюминия. Установлено [99, 118, 119], что при сорбции Co(II) оксидом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Al_2O_3 , ионов Ni(II) гиббситом ионная сила (NaNO_3) практически не влияет на процесс сорбции. Коэффициент распределения (K_d) Co(II) практически не зависит от ионной силы в интервале 0,001–0,2 моль/дм³(NaNO_3) [119].

Аналогичные результаты были получены и при сорбции иона Ni(II) на гиббсите, где изменение ионной силы в диапазоне 0,001–0,1 моль/дм³ (NaNO₃) привело лишь к небольшому различию в рН₅₀ (около 0,2–0,4 ед. рН), что указывает на специфический механизм связывания катионов с поверхностью (гидр)оксидов алюминия [99]. При сорбции иона Co(II) на γ -Al(OH)₃ и Cd(II) на γ -Al₂O₃ наблюдается незначительное увеличение сорбции с ростом ионной силы (NaCl, NaClO₄) [98, 120].

В работах [89, 103, 121, 122] изучено влияние температуры на сорбцию ионов металлов (Cd(II), Zn(II), Ni(II), Sr(II)) (гидр)оксидами алюминия (γ -Al₂O₃, Al₂O₃, γ -AlO(OH)). Установлено, что с ростом температуры происходит увеличение количества сорбированных ионов металлов на поверхности (гидр)оксидов алюминия, при этом поверхностные реакции сопровождаются поглощением тепла. По данным [89] при рН 3,0 сорбция иона Ni(II) на γ -Al₂O₃ слабо зависит от температуры; при рН 3,5 – немного увеличивается (эндотермический процесс), а при рН 6,0 сорбция наоборот снижается (экзотермический процесс). В работе [103] сорбция Cd(II) на бемите при увеличении температуры от 20 до 50°С сорбция увеличивается, что указывает на то, что процесс сорбции эндотермичен. В работе [121, 122] сорбция ионов Cd(II), Zn(II) и Sr(II) оксидом алюминия также увеличивалась с повышением температуры.

В работах [112, 113, 115, 118, 123] изучено влияние содержания сорбента (γ -Al₂O₃) на величину сорбции ионов металлов Cr(VI), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Co(II), Zn(II). Авторами [113] показано, что при увеличении концентрации γ -Al₂O₃ от 0,4 до 2,2 мг/дм³ наблюдается рост сорбции ионов Zn(II) от 53 до 71 %. В работе [112] показано, что максимальная сорбция, составляющая 99% для иона Cr(VI) и 80% для иона Pb(II), достигается при использовании сорбента в количестве 0,2 г, при этом для ионов Cd(II) и Ni(II) увеличение дозы γ -Al₂O₃ от 0,05 г до 0,2 г практически не приводит к увеличению сорбции. Авторами [115] установлено, что увеличение количества сорбента (γ -Al₂O₃) от 1 до 5 г/дм³ приводит к значительному повышению сорбции Cd(II). Однако при дальнейшем увеличении

количества $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от 5 до 10 г/дм³ сорбция замедляется, а дальнейшее увеличение количества сорбента > 10 г/дм³ не приводит к повышению сорбции. При сорбции иона Pb(II) также было обнаружено, что сорбция резко возрастает при увеличении концентрации твердой фазы от 1 до 2,5 г/дм³, дальнейшее увеличение количества сорбента до 5 г/дм³ приводит к снижению скорости сорбции и за пределами этого значения сорбция остается постоянной [115]. В работе [115, 118] отмечается, что сорбция ионов Co(II) на оксиде алюминия снижается при увеличении количества сорбента.

Кинетические исследования сорбции ионов металлов (гидр)оксидами алюминия позволяют установить время установления сорбционного равновесия, которое зависит от ряда факторов, таких как, начальная концентрация иона в растворе, содержание сорбента, его пористость и размер частиц, кислотности раствора, температуры, скорости перемешивания и др. Изучение кинетики сорбции ионов металлов [78, 103, 105, 107, 108, 112, 113, 115, 117, 123] показало, что с течением времени сорбция катионов металлов возрастает до момента наступления равновесия, при это время установления сорбционного равновесия составляет от 20 минут до 1 месяца.

Математическая обработка кинетических кривых сорбции ионов металлов (гидр)оксидами алюминия проводится при помощи уравнений, учитывающих влияние внешней (пленочной), внутренней (гелевой) диффузии и стадии химической реакции, что позволяет сделать предположение о механизме сорбции, а также определить лимитирующую стадию. Наиболее применяемыми кинетическими моделями являются модель внутренней диффузии Бойда, модель псевдо-первого порядка Лагергрена, а также модель псевдо-второго порядка Хо и Маккей.

Авторами [115] установлено, что сорбция ионов Cd(II) и Pb(II) на оксиде алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ хорошо описывается моделью реакции псевдо-второго порядка ($R^2 > 0,99$). С увеличением начальной концентрации ионов Cd(II) и Pb(II) от 10 до 50 мг/дм³, значение константы скорости псевдо-второго порядка (k_2) меняется,

снижаясь от 12,273 до 2,341 г·мг⁻¹·мин⁻¹ в случае сорбции Cd(II) и от 19,642 до 3,884 г·мг⁻¹·мин⁻¹ при сорбции Pb(II).

В работе [123] показано, что в первые 10 мин происходит быстрая сорбция ионов Cd(II) и Pb(II) на γ -Al₂O₃, а равновесие для ионов Cd(II) и Pb(II) достигается за 30 и 20 мин, соответственно. Кинетика сорбции хорошо согласуется с уравнением псевдо-второго порядка. Значения константа скорости псевдо-второго порядка для ионов Cd(II) (0,0801 г·мг⁻¹·мин⁻¹) больше, чем для ионов Pb(II) (0,0729 г·мг⁻¹·мин⁻¹), что связано с меньшим радиусом иона Cd(II) (0,96 Å) по сравнению с ионов Pb(II) (1,19 Å).

Для описания кинетики сорбции Cd(II) на бемите использованы математические модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, модель Еловича и модель внутренней диффузии. Установлено, что кинетическая модель псевдо-второго порядка ($R^2 > 0,98$) и модель Еловича ($R^2 > 0,98$) хорошо описывает кинетику сорбции. Применимость обеих моделей свидетельствует о сложности процесса сорбции, который включает в себя более одного механизма [103].

Авторами [112] была установлено, что кинетика сорбции ионов Cr(VI), Pb(II) и Ni(II) на γ -Al₂O₃ хорошо описывается уравнением модели псевдо-второго порядка, со следующими значениями констант: $k_2 = 0,030$ г·мг⁻¹·мин⁻¹ Cr(VI); $k_2 = 12,4$ г·мг⁻¹·мин⁻¹ Pb(II), $k_2 = 0,005$ г·мг⁻¹·мин⁻¹ Ni(II). Для описания кинетики сорбции иона Cd(II) на оксиде алюминия наилучшей оказалась модель псевдо-первого порядка ($k_1 = 0,010$ мин⁻¹).

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что (гидр)оксиды алюминия являются эффективными сорбентами ионов тяжелых и щелочно-земельных металлов. Рассматриваемые (гидр)оксиды алюминия, в частности бемит, обладает достаточной высокой удельной поверхностью ($S_{уд} = 67-287$ м²/г), а также высокой концентрацией активных центров (1–2 нм⁻²). Эти свойства делают бемит и другие рассматриваемые (гидр)оксиды алюминия привлекательными для применения в процессах сорбции и удаления ионов металлов из различных сред.

1.3 Химически модифицированные сорбенты на основе оксидных носителей

1.3.1 Основные понятия и термины

Химическое модифицирование носителей является успешно развивающейся областью химической науки и технологии. Использование различных методов химического модифицирования носителей является эффективным способом контроля и регулирования поверхностных свойств материалов, что открывает новые перспективы для применения в различных областях науки и технологии.

Химическое модифицирование поверхности носителей – это химическое превращение поверхностных функциональных групп, не затрагивающее структуру носителя. *Носитель (матрица, подложка)* – это материал, на котором происходит химическое превращение. *Модификатором* называют прививаемое вещество (молекула, полимер, частица), которое реагирует с поверхностными функциональными группами носителя с целью изменения ее свойств. *Привитый слой* – это совокупность функциональных групп, привитых молекул, веществ, закрепленных на поверхности в результате химического превращения между модификатором и носителем [2, 5].

Несмотря на значительные различия в составе и структуре поверхностно-модифицированных материалов, существуют общие составляющие элементы, которые можно выделить в их строении (рисунок 1.9): *привитый слой* поверхностно-модифицированного носителя состоит из трех основных фрагментов: *функциональная группа* – определяет химические свойства (комплексообразующие, адсорбционные, каталитические и пр.) полученного поверхностно-модифицированного носителя, *якорная группа* – отвечает за образование прочных ковалентных связей между модификатором и поверхностными атомами подложки, *линкер (спейсер, ножка)* – ответственна за связывание якорной и функциональной группы в единую молекулу [2, 4, 5].

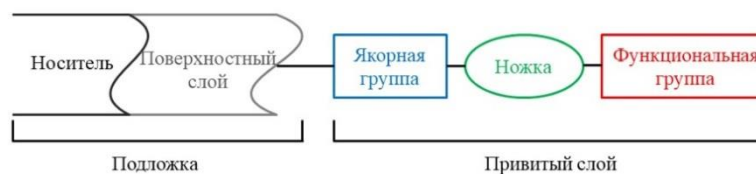


Рисунок 1.9 – Строение поверхности химически модифицированного носителя [5]

Для успешного проведения поверхностного модифицирования необходимо тщательно подобрать носитель с учетом требований, предъявляемых к его физико-химическим свойствам. При выборе носителя необходимо учитывать ряд общих и специальных требований к ним. К общим требованиям относятся такие физико-химические свойства, как жесткий каркас, ненабухаемость, стойкость к растворителям, термическая и гидролитическая стабильность, химическая инертность, также предъявляются специальные требования, такие как: наличие пор определённого размера, определённый размер и форма частиц, однородность по фракционному составу, степень насыщенности поверхности активными группами [2].

Оксидные носители получили наибольшее распространение для поверхностного химического модифицирования, среди которых материалы *на основе диоксида кремния (кремнезема) SiO_2* являются наиболее популярными. Однако, в последнее время круг минеральных носителей для химического модифицирования существенно расширяется за счет применения более перспективных подложек, таких как оксиды *алюминия, железа, титана, циркония, олова* [20, 97, 124, 125]. В случае модифицирования оксидных носителей закрепление модификатора происходит за счет электрофильного замещения иона водорода поверхностной гидроксо-группы якорной группой модификатора.

В качестве модификаторов поверхности носителя наиболее широкое распространение получили соединения, содержащие силановые, фосфорорганические, карбоксилатные, пирокатехинные, аминные, алкильные, алкельные группы (рисунок 1.10) [1].

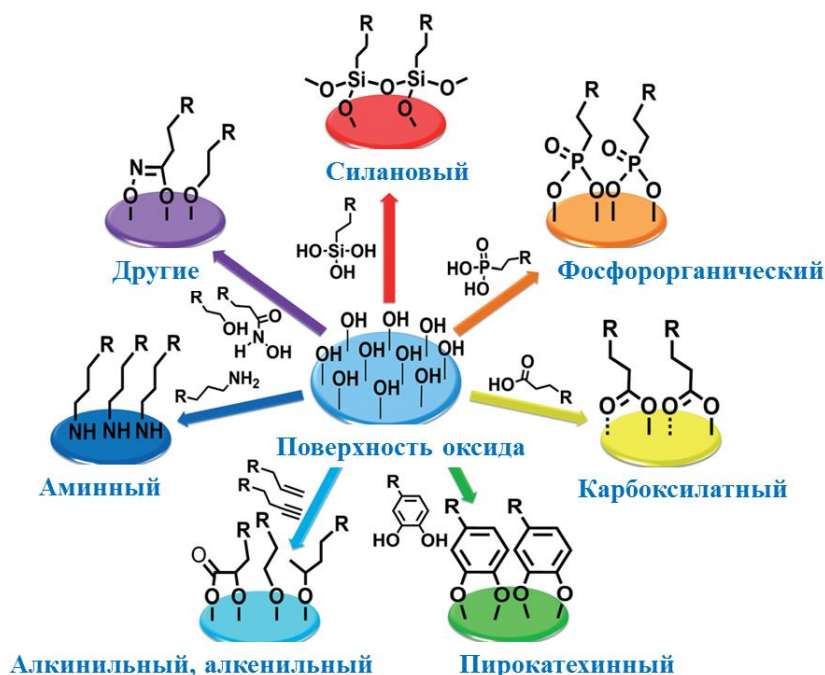


Рисунок 1.10 – Схемы связывания модификаторов с поверхностью оксидов [1]

Поверхность кремнезема (SiO_2) подвергается модифицированию различными органосиланами $\text{X}_4\text{-nSiR}_n$ ($\text{X} = \text{-Hal, -OR}$) с образованием прочной силоксановой связи Si-O-Si-C . В результате одностадийного синтеза (метод иммобилизации) или методом поверхностной сборки в состав привитого слоя могут быть введены лиганды с различными функциональными группами [2, 11]. Главное преимущество использования силанов является то, что образуется прочная ковалентная связь между поверхностными гидроксильными группами подложки и якорной группой модификатора, что позволяет легко проводить дальнейшую химическую модификацию без нарушения целостности поверхностно-модифицированного носителя [1]. Модифицирование поверхности кремнезема фосфоновыми кислотами значительно сложнее, чем органосиланами. Описаны лишь немногочисленные сорбенты на основе привитых к поверхности кремнезема фосфоновых кислот и их производных [6, 126–128].

1.3.2 Оксиды алюминия химически модифицированные фосфоновыми кислотами

1.3.2.1 Структура привитого слоя

Среди различных (гидр)оксидов металлов, для химического модифицирования поверхности часто используются оксиды, оксигидроксиды и гидроксиды алюминия ввиду их доступности, нетоксичности, большой удельной поверхности, химической устойчивости, высокой концентрации поверхностных активных центров, участвующих в связывании модификаторов.

Одними из относительно новых модификаторов оксидных поверхностей являются *фосфорорганические соединения* и, в первую очередь, *фосфоновые кислоты* [1, 2, 3, 5, 19–22, 129]. В настоящее время хорошо разработаны методы синтеза разнообразных органических соединений, содержащих в своем составе *фосфоновую группу (группы)*, краткий обзор которых представлен в [2, 20]. Возможность использования этих соединений в качестве модификаторов оксидных поверхностей обусловлена превосходными якорными свойствами фосфоновой группы ($-\text{PO}(\text{OH})_2$) [1, 5, 19, 20]. В работах [1, 19, 20, 129] обсуждается возможные механизмы связывания фосфоновой группы с поверхностью (гидр)оксидных носителей, включая (гидр)оксиды алюминия. Отмечается, что механизм связывания зависит от ряда факторов, таких как температура, кислотность среды, концентрация фосфонового модификатора, природа носителя. В случае, если носители относятся к сильным кислотам Льюиса, то первоначально происходит координация атома кислорода фосфорильной группы ($\text{P}=\text{O}$) фосфоновой кислоты к поверхности носителя (рисунок 1.11 а, б). Вследствие этого, атом Р становится более электрофильным и индуцирует последовательную гетероконденсацию с соседними поверхностными гидроксо-группами носителя, что приводит к образованию прочной ковалентной связи $\text{P}-\text{O}-\text{M}$ (рисунок 1.11 в, г). При связывании фосфоновой группы с поверхностью оксида металла, относящегося к слабым кислотам Льюиса, в связи с тем, что координация фосфорильного кислорода минимальна, происходит сначала гетероконденсация с поверхностными ОН-группами (рисунок 1.11 д, е, ж), а далее образуется водородная связь между фосфорильной группой и гидроксо-группой оксида металла (рисунок 1.11 з) [1, 19, 130, 131].

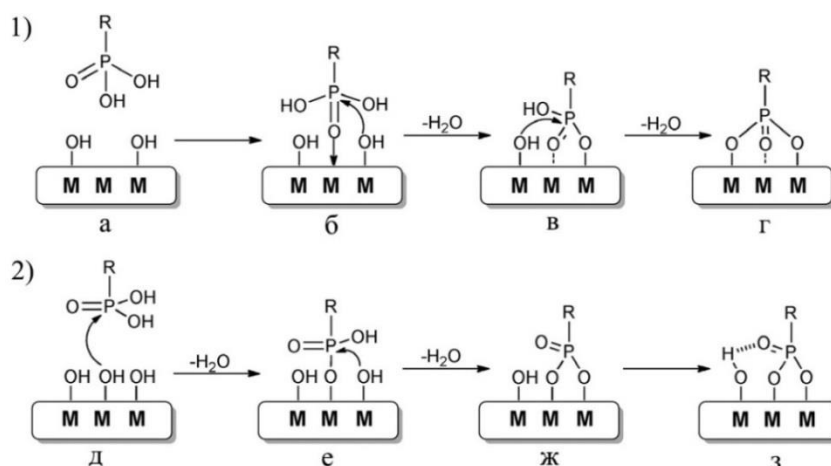


Рисунок 1.11 – Механизм связывания фосфоновой кислоты с оксидами металлов, относящихся к сильным кислотам Льюиса (1); к слабым кислотам Льюиса (2) [1, 130]

Наличие трех атомов кислорода в фосфоновой группе модификатора может приводить к образованию на поверхности оксида металла монодентатного комплекса с участием одного атома кислорода (рисунок 1.12 а, б), при участии двух атомов кислорода – мостиковые бидентатные комплексы (рисунок 1.12 в, г), при участии трех атомов кислорода – мостиковый тридентатный комплекс (рисунок 1.12 д). Возможно также связывание двух или трех атомов кислорода с одним и тем же атомом металла поверхности, приводящее к образованию хелатирующих бидентатных (рисунок 1.12 е, ж) и тридентатных (рисунок 1.12 з) поверхностных комплексов. В дополнении к этому, при взаимодействии фосфоновой группы может происходить образование водородных связей с участием фосфорильной группы $P=O$ и OH -групп поверхности (рисунок 1.12 к) или недиссоциированных фосфоновых групп и атомов кислорода поверхности (рисунок 1.12 л, м) [1, 19, 130, 131].

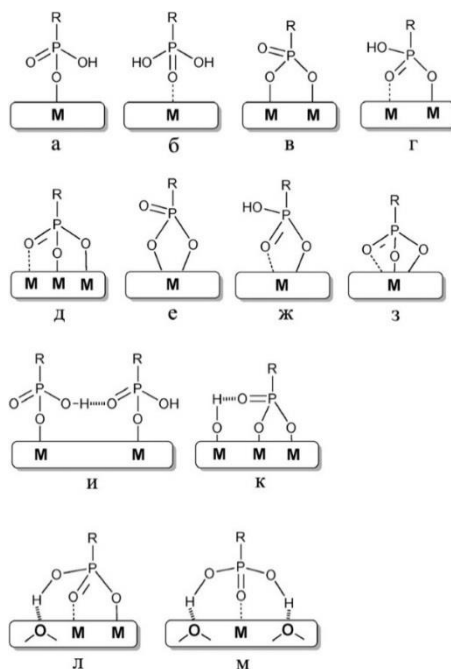


Рисунок 1.12 – Схемы возможного связывания фосфоновой группы $-\text{PO}(\text{OH})_2$ с поверхностью оксидов металлов.

Координация: монодентатная (а, б), мостиковая бидентатная (в, г), мостиковая тридентатная (д), хелатирующая бидентатная (е, ж), хелатирующая тридентатная (з), с образованием дополнительных водородных связей (и, к, л, м) [1, 130]

1.3.2.2 Химическое модифицирование

Наибольшее число исследований по модифицированию поверхности оксидов алюминия фосфоновыми кислотами проведено с использованием в качестве модификаторов алкилфосфоновых кислот (фенилфосфоновая $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$, децилфосфоновая $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{PO}_3\text{H}_2$, н-додецилфосфоновая $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO}_3\text{H}_2$, н-гексадецилфосфоновая $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{PO}_3\text{H}_2$, н-октадецилфосфоновая $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{PO}_3\text{H}_2$, октилфосфоновая $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO}_3\text{H}_2$, н-докозилфосфоновая $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{PO}_3\text{H}_2$ кислоты), и фторированных алкилфосфоновых кислот (12-пентафторфеноксидодецилфосфоновая $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{F}_5\text{O}_1\text{PO}_3\text{H}_2$, перфтордодецилфосфоновая кислоты $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{PO}_3\text{H}_2$) [125, 132–140]. В таблице 1.4 представлены данные по изучению оксидов алюминия, модифицированных фосфоновыми кислотами.

Таблица 1.4 – Исследования модифицированных фосфоновыми кислотами оксидов алюминия

Носитель	Модификатор	Проведенные исследования	Литература
сапфир Al_2O_3	н-октадецилфосфоновая кислота $C_{18}H_{37}PO_3H_2$	условия синтеза ИК-спектроскопия атомно-силовая спектроскопия (АСМ) гидрофобные свойства	[132]
SiO_2 , покрытый оксидной пленкой алюминия	н-докозилфосфоновая кислота $C_{22}H_{45}PO_3H_2$, н-гексадецилфосфоновая кислота $C_{16}H_{33}PO_3H_2$, $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_{11}PO_3H_2$	условия синтеза ИК-спектроскопия эллипсометрия гидрофобные свойства	[133]
SiO_2 , покрытый Al_2O_3	н-додецилфосфоновая кислота $C_{12}H_{25}PO_3H_2$, н-октадецилфосфоновая кислота $C_{18}H_{37}PO_3H_2$, 12-пентафторфеноксидодецилфосфоновая кислота $C_{18}H_{24}F_5O_1PO_3H_2$, перфтордодецилфосфоновая кислота $C_{10}F_{21}PO_3H_2$	условия синтеза РФЭС термическая устойчивость	[134]
Al(порошок)	НТФ $CH_3N(CH_2PO_3H_2)_2$	условия синтеза ИК-спектроскопия РФЭС термическая устойчивость гидрофобные свойства коррозионная стойкость	[135]
Al, алюми невый сплав	децилфосфоновая кислота $C_{10}H_{21}PO_3H_2$	условия синтеза РФЭС гидрофобные свойства	[136]
Алюми невый сплав	ЭДФ $C_6H_{20}N_2O_{12}P_4$	условия синтеза ИК-спектроскопия РФЭС СЭМ коррозионная стойкость	[137]
Al_2O_3	фенилфосфоновая кислота $C_6H_5PO_3H_2$	условия синтеза ИК-спектроскопия ЯМР-спектроскопия элементный анализ термическая устойчивость	[138]

Продолжение таблицы 1.4

Al ₂ O ₃	н-октадецилфосфоновая кислота C ₁₈ H ₃₇ PO ₃ H ₂	условия синтеза ИК-спектроскопия ЯМР-спектроскопия РФА	[125]
Al ₂ O ₃	НТФ N(CH ₂ PO ₃ H ₂) ₃	условия синтеза ИК-спектроскопия РФЭС коррозионная стойкость	[141]

Химическое модифицирование поверхности (гидр)оксидов алюминия (Al₂O₃, γ-AlO(OH)) фосфоновыми кислотами и их производными, а также свойства образующихся материалов было описано в работах [5, 21, 125, 132, 134, 138]. К этому же направлению можно отнести исследования по использованию фосфоновых кислот для обработки поверхности металлического алюминия, поскольку она всегда покрыта нативной оксидной пленкой [21, 129, 133, 135–137].

Модифицирование поверхности оксидов алюминия проводится путем их обработки растворами фосфоновых кислот или их эфиров (реже) в воде [135, 136, 139] или органических растворителях (тетрагидрофуран, этанол, водный метанол) [125, 132–134, 138]. Модифицирование поверхности фосфоновыми кислотами чаще всего проводится при комнатной температуре [132–139]; модифицирование при повышенных температурах встречается крайне редко [125]. Время модифицирования колеблется в широком диапазоне – от 1 мин до 4 недель [125, 132–139]. Отмечается, что при использовании фосфоновых кислот наряду с модифицированием поверхности, может происходить частичное растворение оксида с образованием на поверхности слоя фосфоната металла (рисунок 1.13).

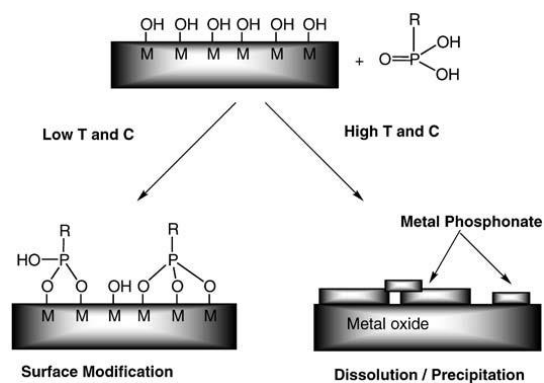


Рисунок 1.13 – Схема образования на поверхности оксида металла монослоя фосфонового модификатора и фосфоната металла [19]

Подобную нежелательную побочную реакцию, наряду с образованием самособирающегося монослоя, наблюдали в работах [19, 20, 129] и при модифицировании оксидов алюминия *n*-докозилфосфоновой и *n*-гексадецилфосфоновой [133], октадецилфосфоновой [125], фенилфосфоновой кислотами [138]. Образование фосфоната алюминия при использовании фосфоновых кислот приводит к резкому изменению гранулометрического состава – превращение крупных (100-200 мкм) частиц оксида в пыль частиц с диаметром около 2 мкм [22, 125, 142]. Применение эфиров фосфоновых кислот, а также уменьшение кислотности среды и использование органических растворителей позволяет избежать образования фазы объемного фосфоната алюминия.

В работе [129] также отмечается, что взаимодействие фосфоновой кислоты с поверхностью Al₂O₃ может приводить к растворению оксида с образованием в растворе фосфоната алюминия (путь А) или хемосорбцией ФК на поверхности с образованием моно- и бидентатных комплексов (путь В) (рисунок 1.14)

зависит от концевой группы ФК – для гидрофобных образцов она выше, чем для гидрофильных. В работах [134, 135, 138, 142] изучена термическая стабильность привитых монослоев фосфоновых кислот (НТФ, фенилфосфоновая, н-додецилфосфоновая, н-октадецилфосфоновая, 12-пентафторфеноксидодецилфосфоновая, перфтордодецилфосфоновая, хлорангидрид н-октилфосфоновая, диэтиловый эфир н-октилфосфоновая кислоты) на поверхности Al_2O_3 , алюминиевого порошка, SiO_2 , покрытого оксидной пленкой алюминия. При температурах 200–250°C происходит потеря массы за счет удаления воды или растворителей. При дальнейшем увеличении температуры происходит термодеструкция фосфонового комплексона с поверхности. Установлено, что термодеструкция зависит от природы фосфоновой кислоты [134], а также от времени модифицирования [135].

Полученные в результате модифицирования фосфоновыми кислотами оксиды алюминия были исследованы методами ИК-спектроскопии, РФЭС, ЯМР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгенофазового анализа (РФА) (таблица 1.4)

Метод ИК-спектроскопии широко используется для изучения наличия и состава фосфорорганических слоев на поверхности оксидов алюминия и механизма закрепления фосфоновых модификаторов [21, 125, 132, 133, 135, 137, 138, 141]. В таблице 1.5 приведены характеристические частоты ИК-спектров, характерных для самособирающихся фосфорорганических слоев на алюминии. По данным ИК-спектроскопии при модифицировании поверхности SiO_2 , покрытой пленкой оксида алюминия, фосфоновыми кислотами ($n-C_{22}H_{45}PO_3H_2$, $n-C_{16}H_{33}PO_3H_2$ и $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_{11}PO_3H_2$), отсутствуют полосы поглощения в области $AlOH$ -групп, что связано с их взаимодействием с OH -группами фосфоновой кислоты, сопровождающимся с образованием алюмофосфатов на поверхности [133]. Методом ИК-спектроскопии исследованы механизмы роста самособирающихся слоев фосфоновых кислот ($C_{18}H_{37}PO_3H_2$, $C_{16}H_{33}PO_3H_2$, $C_{22}H_{45}PO_3H_2$, $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_{11}PO_3H_2$) на поверхности оксида алюминия [132, 133]. В случае модифицирования н-октадецилфосфоновой кислотой $C_{18}H_{37}PO_3H_2$ при

комнатной температуре на поверхности сапфира образуются неупорядоченные слои модификатора, однако при увеличении времени модифицирования степень упорядоченности сильно возрастает [132]. Результаты ИК-спектроскопии образцов Al_2O_3 и алюминиевого порошка, модифицированных НТФ показывают появление дополнительных полос поглощения при $2500\text{--}2750\text{ см}^{-1}$, относящихся к P–ОН и полос поглощения при $1100\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, характерных P=O связям, которые становятся менее интенсивными, по сравнению с пиками препарата НТФ [135, 141].

Таблица 1.5 – Положение полос в ИК-спектрах фосфоновых кислот на алюминии [21]

Отнесение	Частота, см^{-1}
$\nu_s(\text{P-O})$	910–960
$\nu_{as}(\text{P-O})$	1000–1040
$\nu(\text{P=O})$	1100–1250
$\nu_s(\text{PO}_2^-)$	1000–1070
$\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$	~1160
$\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$	960–1060
$\nu_{as}(\text{PO}_3^{2-})$	1115–1140
$\nu(\text{P-OH})$	2500–2750

На основании анализа ИК-спектров было сделано предположение, что при взаимодействии фосфоновых кислот с поверхностью оксидов алюминия и алюминиевого порошка происходит бидентатное [135, 140, 146], тридентатное [138, 147, 148] или (реже) монодентатное связывание фосфоновой группы [149]. Представленные в работе [149] ИК-спектры показывают, что при модифицировании фосфоновой кислотой поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в случае моно- и бидентатно-связанных поверхностных комплексов присутствует полоса поглощения при 1320 и 1325 см^{-1} , характерная для валентных колебаний P=O связи. При наличии тридентатной связи валентные колебания P=O в ИК-спектре отсутствуют.

Для исследования элементного состава и электронного состояния атомов на поверхности алюминия применяется метод рентгенофотоэлектронной

спектроскопии (РФЭС), который доказывает наличие фосфора вследствие образования фосфорорганического покрытия, химически связанного с поверхностью алюминия [21, 135, 137–141]. Представленные в работе [135, 141] РФЭС данные по спектру $P2p$ для НТФ на поверхности алюминиевого порошка свидетельствуют о наличии фосфонатных групп с $E_{св}$ 133,3 эВ и фосфоновых групп с $E_{св}$ 134,2 эВ. Отмечается, что энергия связи, характерная для связи $P=O$ и $P-O-M$ отличается от энергии связи $P-OH$ и $P-OR$ [21, 135, 141]. В спектре $Al2p$ присутствуют спектральные компоненты с $E_{св}$ 73,3 эВ и 75,5 эВ, характерные для металлического алюминия и фосфоната алюминия, в спектре $N1s$ присутствуют три разных компонента с $E_{св}$ 400,5 эВ, 402,4 эВ и 403,1 эВ, что свидетельствует о наличии НТФ на поверхности алюминиевого порошка [135, 141].

Еще одним методом изучения механизма связывания фосфорорганических соединений с поверхностью оксида алюминия является *ЯМР-спектроскопия*, основанная на изучении ширины линии и сдвига в спектрах ЯМР ^{31}P . Результаты ЯМР показали, что модифицирование поверхности Al_2O_3 фенилфосфоновой кислотой при уменьшении кислотности среды от pH 4 до pH 6 дает возможность избежать образование фосфоната алюминия [138].

Исследование модифицированного *n*-октадецилфосфоновой кислотой сапфира *методом АСМ* установило, что на поверхности образуются структуры с нечеткими границами, которые растут при увеличении времени модифицирования [132]. По данным РФА серия острых дифракционных пиков, в области малых углов ($2\theta < 15^\circ$), наблюдаемых в дифрактограмме модифицированного октадецилфосфоновой кислотой оксида алюминия, подтверждает формирование объемных алюмофосфонатов.

Полученные в результате модифицирования длинноцепочечными алкилфосфоновыми кислотами оксиды алюминия обладают *гидрофобными свойствами* [5, 22, 132, 133, 136, 149]. Краевой угол смачивания водой сапфира, модифицированного *n*-октадецилфосфоновой кислотой при комнатной температуре в течение 1 мин, составляет 90° , далее при увеличении времени модифицирования краевой угол смачивания остается в пределах 92° . В случае,

если модификатором является н-гексадецилфосфоновая кислота, то краевой угол смачивания водой изменяется от 31° до 36° при увеличении времени обработки от 1 мин до 1 ч модификатором поверхности сапфира [132]. Модифицирование поверхности алюминия децилфосфоновой [136], н-докозилфосфоновой и н-гексадецилфосфоновой кислотами [133] придает ей высокогидрофобные свойства (краевой угол смачивания $110-122^\circ$). Отмечено, что при увеличении длины алкильного радикала модификатора гидрофобность покрытия повышается [22, 150, 151].

Пленки алкилфосфоновых кислот *предохраняют алюминий от коррозии* [135, 137, 141]. Методом СЭМ показано, что поверхность алюминия, модифицированного НТФ, существенно не изменяется после коррозионных испытаний [135, 137]. Результаты электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), проведенные в водном растворе NaCl в течение 300 дней, свидетельствует о том, что модифицирование алюминиевого сплава ЭДФ повышает его стойкость. Данные циклических ускоренных коррозионных испытаний также показали коррозионную стойкость модифицированного образца алюминиевого сплава (AA2024), при этом зона коррозии для модифицированного образца составляет 0,8%, для исходного образца 1,3% [137]. Результаты ЭИС показали, что при модифицировании алюминия с НТФ увеличивается коррозионная стойкость образца за счет образования ингибирующего слоя [135].

Таким образом, литературные данные показывают различные механизмы связывания фосфоновых кислот с поверхностью оксидов алюминия, описывают условия проведения химического модифицирования поверхности, свойства образующихся покрытий и их применение в качестве антикоррозионных и гидрофобных материалов. Исследований, связанных с комплексообразующими свойствами фосфоновых покрытий на оксидах алюминия нами не найдено.

1.4 Комплексообразующие сорбенты на основе оксидных носителей с привитыми комплексонами

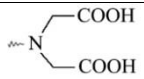
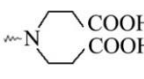
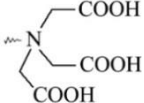
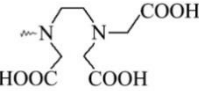
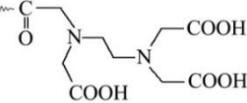
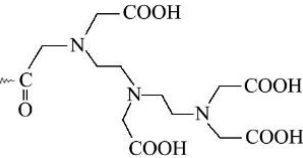
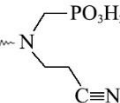
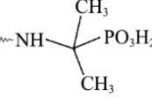
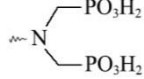
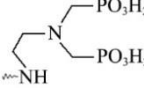
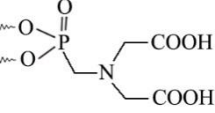
1.4.1 Синтез и свойства комплексообразующих сорбентов

Для получения комплексообразующих сорбентов в состав привитого слоя необходимо ввести функциональные группы, которые обладают комплексообразующими свойствами за счет наличия в них атомов азота, кислорода, серы, фосфора. В качестве матрицы (носителя) для комплексообразующих сорбентов наиболее часто применяется диоксид кремния (кремнезем) [6, 11–14, 127, 128] и значительно реже используются оксиды железа [152–154], оксиды алюминия [12, 155], оксиды титана, оксиды циркония [3].

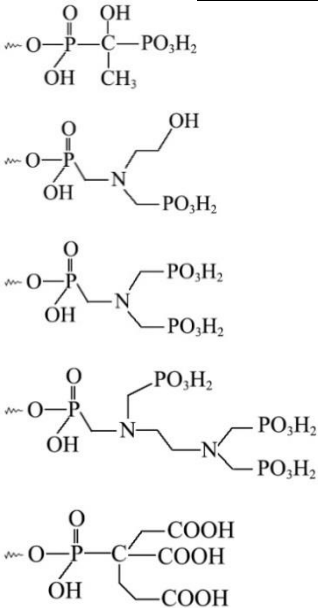
Наиболее простыми комплексообразующими группами, выступающими в качестве монодентатных лигандов по отношению к ионам металлов являются: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHC(O)R}$, $-\text{SH}$, $-\text{NHCS}_2$, $-\text{NHC(S)H}$. Широко используются также и *полидентатные комплексообразующие* группы, которые за счет наличия нескольких координационно активных центров способны к образованию с ионами металлов хелатных структур [126–128, 152, 153, 156–174].

Особую группу среди хелатных сорбентов составляют сорбенты *на основе комплексонов* – органических реагентов, содержащих несколько основных и кислотных групп, расположенных таким образом, чтобы при их взаимодействии с ионом металла замыкалось не менее двух циклов (определение термина «комплексон», приведенное в [23]). Высокая устойчивость комплексонов металлов, селективность комплексообразования, большое разнообразие доступных комплексонов делают этот класс комплексообразующих сорбентов особенно перспективным. В таблице 1.6 представлены сведения о комплексообразующих сорбентах, содержащих привитые к поверхности оксидов кремния и железа комплексоны, относящихся к ряду аминокарбоновых (ИДА, НТА, ЭДТА, ДТПА) и аминифосфоновых (АФ, АДФ) кислот.

Таблица 1.6 – Комплексообразующие сорбенты на основе оксидных носителей с привитыми комплексонами

Носитель	Структура привитой функциональной группы	Литература
SiO ₂		[156–163, 175, 176]
SiO ₂		[158]
SiO ₂		[168]
SiO ₂ , Fe ₃ O ₄		[167, 177]
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄		[164–166, 178]
SiO ₂ , Al ₂ O ₃		[164–166]
SiO ₂	 	[126, 128, 171]
SiO ₂	 	[126, 127]
Fe ₃ O ₄		[153, 172, 173]

Продолжение таблицы 1.6

Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		[152, 174]
---	---	------------

Для получения комплексообразующих сорбентов на основе оксидных носителей с привитыми комплексонами используется *метод поверхностной сборки*, который основан на последовательной иммобилизации различных компонентов на поверхности, при этой каждый следующий компонент добавляется с учетом предыдущих [2]. В качестве активных групп кремнеземов в методе поверхностной сборки используются амино-группы, галогенметильные группы и эпокси-группы.

К числу наиболее исследованных оксидных носителей, модифицированных комплексонами, относится диоксид кремния с привитыми группами простейшего представителя моноаминополикарбонновых комплексонов - *иминодиуксусной кислоты (ИДА-SiO₂)*.

В работе [157, 170] для получения ИДА-SiO₂ поверхность аминированного кремнезема была обработана хлоруксусной кислотой (рисунок 1.15).

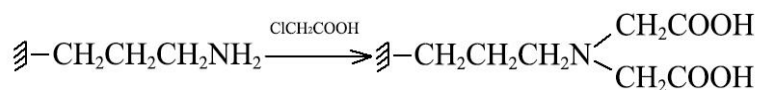


Рисунок 1.15 – Схема получения ИДА-SiO₂ [157, 170]

Авторами [158] ИДА-SiO₂ был синтезирован путем реакции хлорметирированного диоксида кремния с иминодиацетатом натрия (рисунок 1.16).

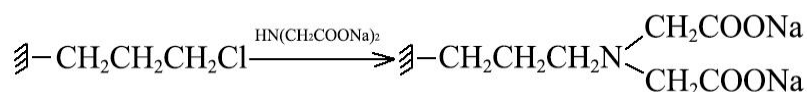


Рисунок 1.16 – Схема получения ИДА-SiO₂ [158]

Аналогичным образом авторами [156] для получения ИДА-SiO₂ диоксид кремния, модифицированный йодпропилем был обработан диэтилиминодиацетатом с последующим гидролизом соляной кислотой.

В работах [14, 157] ИДА была иммобилизована на поверхности диоксида кремния, предварительно модифицированного эпокси-группами (рисунок 1.17).

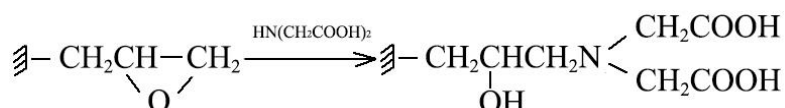


Рисунок 1.17 – Схема получения ИДА-SiO₂ [157]

Концентрация привитых ИДА-групп на силикагеле по данным различных авторов составляет: 1,22 ммоль/г [156], 0,08–0,60 ммоль/г [157], 0,16 ммоль/г [159], 0,11 ммоль/г [162], 0,2 ммоль/г [163], 0,15 ммоль/г [175].

Исследование кислотно-основных свойств ИДА-SiO₂ показало, что при закреплении иминодиуксусной кислоты на поверхности оксида кремния, константа диссоциации карбоксильной группы мало отличается от константы диссоциации неиммобилизованной ИДА (для ИДА-SiO₂ pK = 2,0–2,4; у аналога в растворе pK=2,1). Это свидетельствует о том, что процесс иммобилизации не оказывает влияния на кислотно-основные свойства кислоты [162, 169]. Определение второй ступенчатой константы диссоциации для сорбента ИДА-SiO₂ оказалось невозможным, поскольку при достижении достаточно высокого pH наблюдалось растворение самого диоксида кремния.

Сорбционные (комплексообразующие) свойства ИДА-SiO₂ были исследованы по отношению к ионам Cd(II), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II), Fe(III), Mg(II) [13, 156–163, 175, 176]. Установлена селективность сорбента

ИДА-SiO₂ по отношению к ионам металлов: Cu(II) > Fe(III) > Ni(II) > Co(II) > Mn(II) > Zn(II) [156], Pb(II) > Zn(II) > Cd(II) > Mn(II) > Mg(II) [157, 160], Cu(II) > Pb(II) > Ni(II) > Zn(II) >> Ca(II) > Mg(II) [161], Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) > Co(II) [158], V(V) > Ce(III) > Y(III) > Zn(II) > Mn(II) > Eu(III) > La(III) [13], Zn(II) > Co(II) > Ni(II) > Mn(II) [175], Fe(III) > Cu(II) > Pb(II) > Co(II) ~ Ni(II) > Zn(II) > Cd(II) > Mn(II) [176]. Сорбционная емкость ИДА-SiO₂ составляет: 1,0 ммоль/г (по Co(II)), 1,1 ммоль/г (по Ni(II)), 0,63 ммоль/г (по Zn(II)) [156], по Cu(II) 1,23 ммоль/г [156] и 0,15 ммоль/г [175].

Предполагается, что связывание ионов изучаемых металлов (M²⁺) с ИДА-SiO₂, закрепленной на поверхности силикагеля, приводит к образованию двух типов комплексов ≡MR и ≡MR₂, аналогичных тому, как это происходит в растворах [161, 162]. Сопоставление констант устойчивости закрепленных комплексов показывает, что прочность поверхностных комплексов для всех ионов металлов на ИДА-SiO₂ выше, чем комплексов с ИДА в растворах (таблица 1.7) [162, 170]. Координация иона металла с ИДА, закрепленной на поверхности диоксида кремния, осуществляется атомами кислорода двух карбоксильных групп и депротонированного атома азота с образованием двух пятичленных хелатных циклов [158, 159].

Таблица 1.7 – Состав и устойчивость комплексов ионов металлов с ИДА, закрепленной на поверхности SiO₂ и аналогов в растворе [13, 170]

Ион металла	lgK (M ²⁺ +R ²⁻ = MR)		lgK (M ²⁺ +2R ²⁻ = MR ₂ ²⁻)	
	На поверхности	Аналог в растворе	На поверхности	Аналог в растворе
Mn(II)	7,2 (I=0,1)			
Co(II)		7,63 (I=0,1)	17,3 (I=0,1)	13,91 (I=0,1)
Ni(II)		8,73 (I=0,1)	19,7 (I=0,1)	15,95 (I=0,1)
Cu(II)	10,7 (I=1) 11,3 (I=0)	11,09 (I=0,1)	18,37 (I=0,25)	17,92 (I=0,1)
Zn(II)		7,66 (I=0,1)	16,8 (I=0,1)	14,09 (I=0,1)

Близкими по природе комплексообразующих групп к ИДА-SiO₂, являются сорбенты на основе диоксида кремния с химически привитыми группами иминодипропионовой и фенилиминопропионовой кислот [158]. Для получения

этих сорбентов методом поверхностной сборки использовался аминированный/хлорметилированный диоксид кремния, который далее реагировал с акриловой кислотой, соответственно. Для этих сорбентов характерна повышенная селективностью к ионам Cu(II); в целом сорбционная способность изучаемых ионов металлов изменяется следующим образом: Cu(II) > Zn(II) >> Ni(II) ~ Co(II). При этом оптимальные интервалы pH сорбции ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) составляют 6,5–8,0, 6,0–7,0 и 4,0–5,0, соответственно. Емкость сорбента с привитой фенилиминопропионатной группой по отношению к ионам Cu(II), Co(II), Ni(II) составляет 0,127 ммоль/г, 0,068 ммоль/г и 0,003 ммоль/г, соответственно.

Из числа других полиаминополикарбонатов описаны сорбенты, содержащие привитые на диоксиде кремния группы НТА (НТА-SiO₂), ЭДТА (ЭДТА-SiO₂), ДТПА (ДТПА-SiO₂), ЭДЗА (ЭДЗА-SiO₂) [164–168] и привитые на магнетите группы ЭДТА (ЭДТА-Fe₃O₄) и ЭДЗА (ЭДЗА-Fe₃O₄) [177, 178].

НТА-SiO₂ получен путем реакции аминированного диоксида кремния с ангидридом НТА (рисунок 1.18).

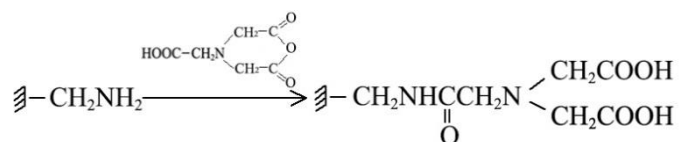
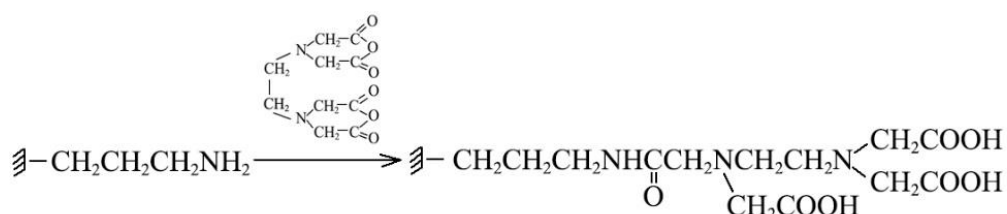


Рисунок 1.18 – Схема получения оксида НТА-SiO₂ [168]

Аналогичным образом, для получения ЭДТА-SiO₂ и ДТПА-SiO₂ предварительно полученный аминированный диоксид кремния обрабатывали ангидридами ЭДТА/ ДТПА (рисунок 1.19) [164–166]. ЭДЗА-Fe₃O₄ и ЭДТА-Fe₃O₄ получены путем реакции магнетита с (N-(триметоксисилил)пропил)этилендиаминтриацетатом натрия [177], этилендиаминтетрауксусной кислотой [178].

Рисунок 1.19 – Схема получения ЭДТА-SiO₂ [164–166]

Концентрация привитых НТА-групп на силикагеле по данным [168] составляет 1,36 ммоль/г. Концентрация привитых ЭДТА-групп составляет: для ЭДТА-SiO₂ и ЭДТА-Al₂O₃ 0,30 ммоль/г и 0,09 ммоль/г, соответственно, для ДТПА-SiO₂ и ДТПА-Al₂O₃ 1,29 ммоль/г и 1,22 ммоль/г, соответственно [164]. Концентрация привитых групп ЭДЗА-Fe₃O₄ составляет 0,32 ммоль/г [177]. Данные значения сопоставимы со значениями привитых групп на поверхности силикагеля других авторов, которые для ЭДТА-SiO₂ составляют 0,22 ммоль/г [165], 0,32 ммоль/г [166], а для ДТПА-SiO₂ 0,15 ммоль/г [165], 0,23 ммоль/г [166].

Сорбционная емкость НТА-SiO₂ составляет по иону Cu(II) 0,78 моль/г, по иону Co(II) 0,35 моль/г, по иону Ni(II) 0,55 моль/г, по иону Zn(II) 0,25 моль/г [168]. Сорбционная емкость ЭДТА-SiO₂ составляет по Cu(II) 0,07 моль/г [164]; по Co(II) 0,34 моль/г [165], 0,33 моль/г [166], 0,01 ммоль/г [164]; по Ni(II) 0,33 моль/г [165, 166], 0,06 ммоль/г [164]. Сорбционная емкость для ЭДЗА-Fe₃O₄ составляет 0,3 ммоль/г по Cu(II) и Cd(II) [177], для ЭДЗА-SiO₂ 0,161 ммоль/г [167]. Сорбционная емкость ДТПА-SiO₂ составляет 0,006 моль/г по Cu(II) [164]; по Co (II) 0,26 моль/г [165], 0,29 моль/г [166]; по Ni (II) 0,29 моль/г [165], 0,35 моль/г [166]. Значения сорбционной емкости ЭДТА-SiO₂, ДТПА-SiO₂ и ЭДЗА-Fe₃O₄ хорошо коррелируются со значениями концентрации привитых групп [165, 177].

Селективность НТА-SiO₂ по отношению к ионам металлов следующая: Cu(II) > Ni(II) > Zn(II) > Co(II) [168], для ЭДТА-SiO₂: Cu(II) > Ni(II) > Zn(II) > Co(II) > Mn(II) [164], для ЭДЗА-SiO₂: Cu(II) > Ni(II) > Pb(II) > Zn(II) > Co(II) > Cd(II) [167], для ЭДЗА-Fe₃O₄: Fe(III) > Cu(II) > Pb(II) > Cd(II) ~ Zn(II) [177]. Авторы [164, 177] отмечают, что наблюдается хорошее согласование между порядком селективности ЭДТА-SiO₂ и ЭДЗА-Fe₃O₄ по отношению к ионам

металлов и порядком констант устойчивости комплексов металл-ЭДТА/ЭДЗА в водных растворах.

В литературе описаны сорбенты на основе силикагеля с привитыми группами аминофосфоновых комплексонов - аминофосфоновой кислоты (АФК-SiO₂) и аминодифосфоновой кислоты (АДФК-SiO₂) [126–128, 169–171, 179].

Для синтеза АФК-SiO₂ и АДФК-SiO₂ была использована реакция аминированного диоксида кремния с солью фосфорноватистой кислоты и формальдегидом (рисунок 1.20) [128, 171], с ортофосфорной кислотой и формальдегидом (рисунок 1.21) [179].

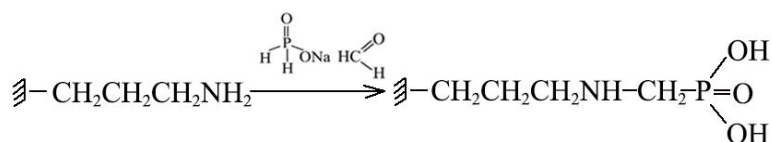


Рисунок 1.20 – Схема получения АФК-SiO₂ [171]

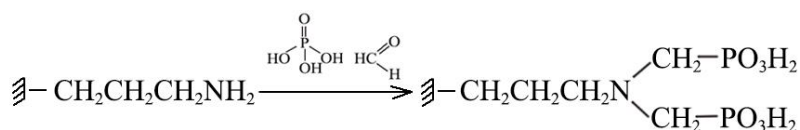


Рисунок 1.21 – Схема получения АДФК-SiO₂ [179]

Концентрация привитых функциональных групп АФК-SiO₂ составляет 0,24 ммоль/г [169], 0,1 ммоль/г [128, 171]. Концентрация привитых АДФК-групп образца АДФК-SiO₂ по данным различных авторов составляет: 0,16 ммоль/г [127], 0,25 ммоль/г, 0,45 ммоль/г, 0,56 ммоль/г [169].

Исследование протолитических свойств АФК-SiO₂ показало, что закрепление АФК на поверхности мало влияет на константу диссоциации фосфоновой группы (на поверхности $pK_1 = 5,4, 6,7$, в растворе $pK_1 = 5,3$) [126, 169, 170]. Константы диссоциации фосфоновых групп закрепленной АДФК заметно отличаются от соответствующих значений констант в растворе, причем, отличие тем больше, чем выше степень диссоциации (таблица 1.8). Привитая АДФК ведет себя как более слабая кислота, чем ее аналог в растворах [126, 169, 170].

Таблица 1.8 – Константы диссоциации АДФК на поверхности SiO_2 и в растворе [127, 169, 170, 179]

	АДФК- SiO_2	АДФК в растворе
pK_2	5,80; 4,57; 4,53; 5,88; 5,4	4,6 – 5,5
pK_3	8,09; 8,34; 8,39; 8,56; 7,9	5,9 – 7,7

Селективность сорбции ионов металлов на АФК- SiO_2 характеризуется следующими рядами: $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$ и $\text{Ca(II)} > \text{Mg(II)} > \text{Sr(II)} > \text{Ba(II)}$ [128]; $\text{Cd(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Mg(II)} > \text{Ni(II)}$ (pH 1) и $\text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$ (pH 3–4) [171]; $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)}$ [126]. Для АДФК- SiO_2 ряды селективности следующие: $\text{Fe(III)} > \text{Pb(II)} \approx \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$ [127]; $\text{Co(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)}$ [126]; $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Ca(II)} > \text{Sr(II)}$ и $\text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ca(II)} > \text{Sr(II)}$ [179]. Сорбционная емкость АДФК- SiO_2 составляет 0,6 ммоль/г по Na(I) , 0,3 ммоль/г по Cu(II) [127].

В работах [126–128, 169–171, 179] исследованы сорбционные (комплексобразующие) свойства с АФК- SiO_2 и АДФК- SiO_2 по отношению к ионам Pb(II) , Cd(II) , Cu(II) , Zn(II) , Co(II) , Ni(II) , Fe(II) , Ca(II) , Mg(II) , Sr(II) , Ba(II) . Установлено, что состав комплексов, образующихся на поверхности АФК- SiO_2 , аналогичен составу комплексов в растворах и существенно изменяется в зависимости от кислотности раствора: в кислой среде ($1 \leq \text{pH} \leq 6$) образуются комплексы состава $\equiv \text{MHR}$ и $\equiv \text{MR}$, при $6 \leq \text{pH} \leq 9$ – $\equiv \text{M(HR)}_2$, в щелочной среде ($9 \leq \text{pH} \leq 11$) – $\equiv \text{MR}_2$. При исследовании комплексообразования ионов металлов на поверхности АДФК- SiO_2 установлено образование нескольких типов комплексов $\equiv \text{MH}_2\text{R}$, $\equiv \text{M(H}_2\text{R)}_2$, $\equiv \text{MHR}$, $\equiv \text{M(HR)}_2$, $\equiv \text{MR}$ (таблица 1.9). Полученные данные [126, 127] свидетельствуют о более высокой устойчивости комплексов с ионами металлов Cu(II) , Pb(II) , Zn(II) , Cd(II) , Co(II) , Ni(II) , образующихся на поверхности АДФК- SiO_2 , по сравнению с их гомогенными аналогами.

Таблица 1.9 – Состав и устойчивость комплексов ионов металлов с АДФК, закрепленной на поверхности SiO₂ и аналогов в растворе [127, 170, 179]

Ион металла	lgK (M+H ₂ R ²⁻ = MH ₂ R)		lgK (M+HR ³⁻ = MHR)	
	На поверхности	Аналог в растворе	На поверхности	Аналог в растворе
Ca(II)	3,01; 2,85	-	5,80; 5,75	-
Cu(II)	3,14	-	8,50; 8,3; 8,5;8,71	6,7
Ni(II)	4,38; 4,46	-	7,60; 7,51	-
Pb(II)	4,27; 4,41	-	8,79; 8,3; 8,95	6,2
Zn(II)	-	-	6,8	4,7
Cd(II)	2,71	-	6,6	4,5
Sr(II)	2,84	-	4,87	-

Помимо диоксида кремния, в качестве носителя для закрепления фосфоновых комплексонов были использованы оксиды железа – магнетит Fe₃O₄ [152, 153, 172–174] и маггемит γ-Fe₂O₃ [152, 174]. Для модифицирования поверхности были использованы ФБТК, ОЭДФ, ГЭИДФ, НТФ, ЭДФ [152, 174], ИДУМФ [153, 172, 173]. Синтез был проведен путем обработки оксидов железа водными растворами фосфоновых комплексонов в оптимальных условиях (рисунок 1.22).

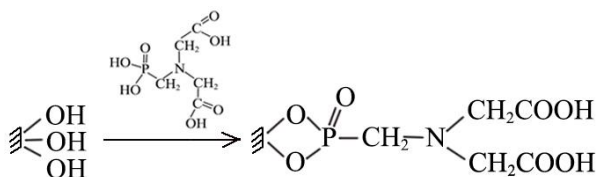


Рисунок 1.22 – Схема получения ИДУМФ-Fe₃O₄ [172]

Концентрация привитых фосфоновых групп на поверхности оксидов железа варьируется в диапазоне от 0,1–0,2 ммоль/г [174], 0,5–0,65 ммоль/г [172].

При закреплении фосфоновых комплексонов (НТФ, ОЭДФ) на поверхности оксидов железа (Fe₃O₄) происходят изменения их кислотно-основных свойств. Основность фосфоновых комплексонов, закрепленных на поверхности уменьшается по сравнению с растворами, ввиду участия в связывании с поверхностью одной из фосфоновых групп комплекса. Авторами [174]

определены константы диссоциации привитых к поверхности магнетита групп НТФ и ОЭДФ. Исследование комплексообразующих свойств сорбентов на основе оксидов железа с поверхностно-закреплёнными фосфоновыми комплексонами (НТФ, ОЭДФ) по отношению к ионам Cu(II), Cd(II), Ni(II) показало, что связывание ионов металлов модифицированными носителями значительно увеличивается по сравнению с исходными [152, 174].

Таким образом, разработанные методы синтеза сорбентов на основе оксидных носителей с поверхностно привитыми комплексонами в сочетании с проведенными исследованиями их комплексообразующих свойств, являются основой для получения новых перспективных материалов для эффективного сорбционного разделения и извлечения металлов из водных растворов.

1.4.2 Применение комплексообразующих сорбентов

Практическое применение носителей, содержащих привитые группы комплексонов, связано с их способностью связывать ионы металла, находящиеся в водных или водно-органических растворах. Ниже представлены основные направления практического использования таких носителей.

Сорбционное концентрирование, разделение и извлечение ионов металлов

При анализе содержания микроэлементов, а также их выделения из различных сред, часто используют сорбционные методы для их предварительного концентрирования и разделения. Для этого широко применяются комплексообразующие сорбенты, включая сорбенты с привитыми группами комплексонов. Сорбционное концентрирование и разделение, которое может быть проведено как в статическом, так и в динамическом режимах, характеризуется рядом параметров, важных для оценки его эффективности: степень извлечения (R), коэффициент распределения (D), коэффициент концентрирования ($K_{\text{конц}}$), коэффициент разделения (S) [9].

Комплексообразующие сорбенты находят применение для концентрирования и разделения ионов металлов, благодаря возможности широкого выбора функциональных групп, обладают рядом необходимых свойств,

таких как: высокая эффективность, специфичность, высокая скорость сорбции, возможность десорбции и пр. Все это позволяет адаптировать комплексообразующие сорбенты под конкретные задачи концентрирования ионов металлов, содержащихся в разнообразных объектах. Для пост-концентрационного определения ионов металлов с использованием комплексообразующих сорбентов используются различные методы – атомно-эмиссионная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, спектрофотометрия и др. К числу факторов, влияющих на процесс концентрирования ионов металлов, относятся: концентрация ионов металлов в растворе, кислотность среды, ионная сила, время контакта сорбента с раствором, скорость перемешивания (для статических условий), скорость потока раствора через колонку (для динамических условий).

В работах [156, 158, 159, 161, 163, 175, 176] исследована сорбционная способность и селективность ИДА-SiO₂ по отношению к ионам металлов: Cu(II), Pb(II), Fe(III), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II). Показано, что ИДА-SiO₂ проявляет высокую селективность в извлечении ионов Cu(II) [156, 161]. Было установлено, что для ионов Cu(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) значения коэффициента распределения имеют высокие значения ($\lg D > 4,0$) в то время как для Mg(II) и Ca(II) значения D на 3–4 порядка ниже [161]. В работе [176] также установлено, что ИДА-SiO₂ извлекает ион Cu(II) из водных растворов с высоким коэффициентом распределения ($D=10^4$ см³/г) в широком диапазоне pH > 1,3. Наличие ионов щелочноземельных металлов в концентрациях, превышающих концентрации тяжелых металлов примерно в 100 раз, не оказывало значительного влияния на их сорбцию на ИДА-SiO₂ [161]. При этом на определение ионов Cu(II) не влияет 100-кратный избыток ионов Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) [163]. Установлено, что при твердофазной экстракции ионов Fe(III), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), Mn(II) с концентрирующим патроном на основе ИДА-SiO₂ коэффициент концентрирования достигает значения 99 [176]. Подобраны условия группового и избирательного концентрирования и разделения на ИДА-SiO₂ изученных металлов. При pH 1,5–3,5 возможно отделить ионы

Fe(III), Cu(II), Pb(II), Ni(II) и Zn(II) от больших количеств ионов Co(II), Cd(II) и Mn(II). При этом изменяя pH, можно отделить ионы Fe(III), Cu(II), Pb(II) от Co(II), Ni(II) и Zn(II). Сорбированные на ИДА-SiO₂ ионы металлов могут быть полностью десорбированы 0,5 моль/дм³ раствором HNO₃ или HCl.

Авторами [168] разработаны сорбенты на основе НТА-SiO₂ для эффективного извлечения двухвалентных Cu(II), Co(II), Zn(II), Ni(II) и трехвалентных ионов Ga(III), Fe(III), Eu(III), Al(III) из растворов с низкой кислотностью среды с последующим определением методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Сорбент НТА-SiO₂ демонстрирует высокую эффективность в процессе извлечения указанных ионов из растворов. Обнаружено, что с помощью НТА-SiO₂ возможно селективно извлечь ионы Cu(II) из раствора, содержащего ионы Ni(II).

Сорбент ЭДЗА-SiO₂ был использован для предварительного 100-кратного концентрирования ионов тяжелых металлов (Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II)) из морской воды с последующим определением методом атомно-эмиссионной спектрометрии [167]. В работе [177] извлечению ионов Fe(III) с ЭДЗА-Fe₃O₄ при pH 1–1,5 не мешают ионы Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) и Ca(II). При этом ионы Cu(II) и Pb(II) эффективно извлекаются в интервале pH 2–4, а ионы Cd(II) и Zn(II) сорбируются при pH > 4. Ионы Fe(III) не мешают извлечению ионов Cu(II) и Zn(II) при совместном присутствии, а при сорбции ионов Pb(II) оказывает конкурентное влияние ионы Cd(II). Наличие иона Ca(II) при 10-кратном избытке не влияет на полноту извлечения ионов Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II).

Были проведены исследования по извлечению и разделению ионов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II) с использованием сорбента на основе оксидов кремния и алюминия, модифицированных ЭДТА и ДТПА [164]. Установлено, что данные сорбенты проявляют высокую эффективность при pH 1–2, однако, их активность падает при pH > 4. При разделении ионов металлов на колонках, заполненных ЭДТА-SiO₂, наблюдаются сложности в разделении ионов Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), тогда как отделение ионов Cu(II) от других ионов может быть

осуществлено эффективно [164]. Сорбированные ионы металлов могут быть полностью десорбированы обработкой ЭДТА-SiO₂ разбавленным раствором HCl и HNO₃ [164, 165]. После первого цикла регенерации, сорбционная емкость ЭДТА-SiO₂ по иону Co(II) и Ni(II) уменьшилась менее, чем на 1 % [165]. В исследованиях [165, 166] представлены данные по статической сорбции ионов Co(II) и Ni(II) из загрязненных водных сред на ЭДТА-SiO₂ и ДТПА-SiO₂. Эффективность удаления ионов металлов с помощью этих сорбентов в оптимальных условиях составляет 95–98%. Максимальная сорбция ионов Co(II) и Ni(II) достигается в диапазоне pH 2–3, при более высоком pH наблюдается десорбция привитых групп с поверхности диоксида кремния.

Авторами [127] изучена сорбция ионов Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) из природных вод на АДФК-SiO₂. Наличие высоких концентраций макрокомпонентов в воде (100-кратные избытки Ca(II), Mg(II) и 10000- кратные Na(I), K(I)) не препятствует эффективной сорбции ионов тяжелых металлов, для которых коэффициент распределения достигает $D=10^4$ см³/г. Предварительное групповое концентрирование Cu(II), Zn(II), Fe(III) с использованием АДФК-SiO₂ было успешно применено при анализе речной и морской воды в условиях высокой минерализации и сложного фонового состава. В работе [126] была определена перспективность применения АДФК-SiO₂ для сорбционного разделения ионов. Было установлено, что при pH 4,5 сорбция ионов Co(II) составляет более 95%, в то время как для ионов Ni(II) она менее 5%. Эффективность разделения Zn(II) и Cd(II) менее значительна: при равных концентрациях этих ионов в растворе сорбируется до 80% ионов Zn(II) и до 20% ионов Cd(II).

В настоящее время на рынке представлен ряд промышленных сорбентов на основе привитых комплексонов, таких как ИДА, НТА, ЭДТА. Российская компания ЗАО «БиоХимМак» (<https://www.biochemmack.ru/catalog/element/14183/26352/>) выпускает концентрирующие патроны под названием «ДИАПАК ИДК» на основе диоксида кремния с привитой ИДА. Данные патроны позволяют осуществлять как

индивидуальное, так и групповое концентрирование ионов переходных металлов путем варьирования рН анализируемого раствора, так как закрепленный ИДА образует комплексы различной устойчивости с широким спектром ионов. Основным преимуществом патронов «ДИАПАК ИДК» является слабая зависимость эффективности извлечения ионов металлов от ионной силы раствора. Кроме того, щелочноземельные металлы из-за низкого сродства к «ДИАПАК ИДК» практически не влияют на эффективность извлечения переходных ионов металлов в слабокислой среде.

Зарубежная компания Bioclone Inc. (<https://www.bioclone.us/EDTA-modified-magnetic-beads-particle-resin-matrix.html>) выпускает сорбент «BcMag™ EDTA Magnetic Beads» на основе магнитных оксидов железа, покрытые диоксидом кремния с привитой ЭДТА для хелатирования ионов Ni(II), Co(II) и пр. Другая компания CD Bioparticles (<https://www.cd-bioparticles.com/product/functional-silica-particles-list-199.html>) производит сорбенты «DiagNano™ NTA Silica Particles», «DiagNano™ EDTA Silica Particles» на основе диоксида кремния с закрепленной НТА и ЭДТА для сорбции ионов Cu(II), Ni(II), Fe(III), Co(III) и радиоактивных металлов.

Жидкостная комплексообразовательная хроматография

Одним из перспективных направлений в области ВЭЖХ ионов тяжелых и переходных металлов является комплексообразовательная хроматография, основанная на использовании в качестве неподвижной фазы комплексообразующих сорбентов, предназначенных для хроматографического разделения ионов металлов. В сравнение с традиционно применяемыми сорбентами-ионообменниками, использование комплексообразующих сорбентов представляет ряд преимуществ и обеспечивает возможность прогнозирования и целенаправленной оптимизации селективности разделения путем изменения функциональных групп сорбента. Применение жидкостной комплексообразовательной хроматографии позволяет значительно расширить спектр анализируемых образцов и снизить пределы обнаружения металлов [6].

В работе [160] описывается простой, быстрый и селективный способ разделения ионов Co(II) , Zn(II) , Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) методом ВЭЖХ на колонке с ИДА- SiO_2 . Для этих ионов отмечается увеличение времени удерживания с увеличением рН в диапазоне 2–5, что объясняется образованием стабильных гидроксокомплексов на поверхности сорбента. Эффективность колонок с ИДА- SiO_2 , рассчитанные из хроматографических пиков ионов Zn(II) , Pb(II) , Co(II) , Cd(II) составили 1300, 2700, 900, 4000 теор.т./м., соответственно. Время удерживания ионов Co(II) и Cd(II) составляет 5,7 и 6,6 мин, соответственно, а для ионов Zn(II) и Pb(II) оно несколько ниже (2,9 и 3,7 мин, соответственно). Метод обладает низким пределом обнаружения (0,1 до 1 мг/см³). Показано, что 50-кратный избыток ионов щелочных и щелочноземельных металлов не мешают определению ионов Co(II) , Zn(II) , Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) . Предложенный метод может применяться для анализа маломинерализованных и некоторых видов сточных вод (максимальная минерализация 1-2 г/дм³) [160].

Авторы [157] предложили метод разделения ионов металлов с использованием ВЭЖХ на колонке, заполненной ИДА- SiO_2 . Время удерживания ионов металлов на ИДА- SiO_2 увеличивалось в ряду: $\text{Li(I)} < \text{Na(I)} < \text{NH}_4\text{(I)} < \text{Mg(II)} < \text{Ca(II)} < \text{Ba(II)} < \text{Co(II)} < \text{Cd(II)} < \text{Zn(II)}$. Наблюдается линейная корреляция удерживания катионов металлов с константами устойчивости соответствующих иминодиацетатных комплексов в водных растворах, что свидетельствует о доминировании комплексообразования на поверхности. Разделение стандартной смеси РЗЭ с использованием HNO_3 в качестве элюента показало, что эффективно разделить можно только легкие лантаноиды (La(III) , Ce(III) , Pr(III) , Nd(III) , Y(III)), а остальные лантаноиды (Sm(III) , Eu(III) , Tb(III) , Dy(III) , Ho(III) , Er(III) , Tm(III) , Yb(III) , Lu(III)) элюируются двумя широкими размытыми хроматографическими пиками, а Sc(III) вообще не элюируется в данных условиях. Наблюдается сильное влияние ионной силы элюента на удерживания ионов щелочноземельных металлов (Sr(II) , Ca(II) , Ba(II)) и Mg(II) . Оптимальная ионная сила элюента в ВЭЖХ составляет 0,5–0,7 моль/дм³. Было установлено, что эффективность удерживания ионов Bi(II) , Zn(I) , U(VI) , Cu(II) и Ni(II) зависит от

концентрации элюента, в частности дипиколиновой кислоты, в то время как для ионов Fe(III), Co(II), Mn(II), Cd(II) и In(III) эта зависимость менее выражена.

В работе [179] описывается способ разделения ионов Fe(III), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Mg(II), Ca(II) методом ВЭЖХ на колонке с ИДА-SiO₂. Время удерживания увеличивалось в ряду: Fe(III) < Co(II) < Zn(II) < Cd(II) < Pb(II). Макроколичества ионов Mg(II) и Ca(II) не мешают определению ионов Fe(III), при этом катионы Cu(II) и Fe(III) достаточно прочно удерживаются на ИДА-SiO₂. В ходе анализа образца воды, взятого в районе металлургического завода Азовского моря, была обнаружена концентрация металлов в диапазоне 0,005-0,05 мг/дм³.

Авторами [128, 171] сорбент АФК-SiO₂ был использован для предварительного концентрирования на колонке с последующим ионно-хроматографическим разделением ионов Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) и пр. из водных сред. Эффективность колонки с АФК-SiO₂ была оценена на основе хроматографического пика иона Cu(II) и составила 10000 теор.т./м., что сопоставимо с эффективностью для образцов промышленно выпускаемых ионообменников. Время удерживания увеличивалось в ряду: Ni(II) < Co(II) < Zn(II) < Fe(III) < Cu(II) < Cd(II) < Pb(II). Сродство аминофосфоновых функциональных групп к ионам щелочных металлов низкое, что позволяет использовать АФК-SiO₂ для извлечения ионов щелочноземельных металлов (Ca(II), Sr(II) и Ba(II)) и Mg(II) в присутствии повышенных концентраций ионов щелочных металлов (Li(I), Na(I), K(I)) в исследуемых средах [128].

В работе [171] показано, что сорбент АФК-SiO₂ показывает высокую эффективность разделения ионов Ba(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Cu(II) при pH 2,3, где время удерживания Cu(II) наибольшее. Установлено, что при использовании элюента с высокой ионной силой (KNO₃, 0,5–1,0 моль/дм³) селективность АФК-SiO₂ к ионам переходных металлов заметно меняется с увеличением pH элюента. Порядок элюирования щелочноземельных металлов возрастает в ряду: Ba(II) < Sr(II) < Ca(II) < Mg(II) и не изменяется при изменении ионной силы и pH элюента в диапазоне 1–5,4, также данный ряд хорошо

коррелируется с констант устойчивости комплексов металлов с аминофосфоновой кислотой.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что оксидные носители, модифицированные комплексонами, обладают широким спектром практического применения. Они эффективно концентрируют и разделяют ионы металлов, применяются для сорбционной очистки загрязненных вод и используются в качестве неподвижной фазы для ВЭЖХ.

Заключение по литературному обзору

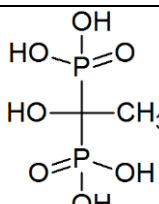
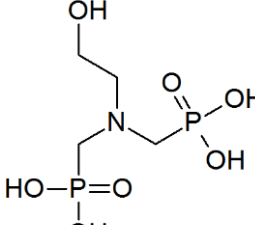
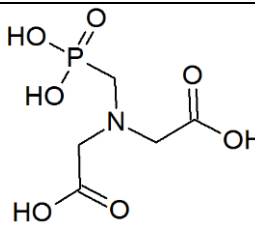
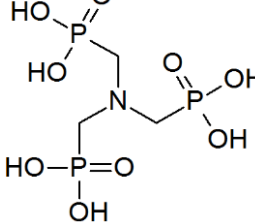
Проведенный анализ литературных данных показывает, что (гидр)оксиды алюминия, в том числе бемит, могут быть перспективными носителями для химического модифицирования их поверхности фосфоновыми соединениями. В литературе имеется информация о функционализации поверхности (гидр)оксидов алюминия различными фосфоновыми кислотами, однако, нет сведений, касающихся модифицирования поверхности фосфоновыми соединениями с комплексообразующими свойствами, такими как фосфоновые комплексоны. На основе (гидр)оксидов алюминия, модифицированных фосфоновыми комплексонами, возможно создание нового типа комплексообразующих носителей и сорбентов, способных взаимодействовать с ионами различных металлов. Как и другие комплексообразующие сорбенты, они могут найти применение в различных областях, включая сорбционное концентрирование и разделение ионов металлов, очистку природных и промышленных сточных вод от ионов металлов, химический анализ, гетерогенный металлокатализ и пр. Все это делает актуальным дальнейшие исследования по получению (гидр)оксидов алюминия с привитыми фосфоновыми комплексонами и систематическое изучение их свойств, в особенности комплексообразующих.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

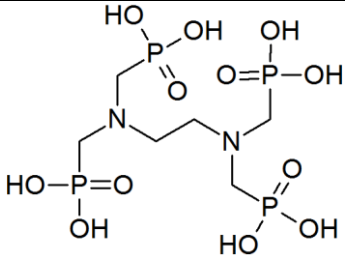
2.1 Объекты исследования

В работе в качестве основного сорбента (носителя, подложки) был использован полученный нами в результате синтеза препарат мелкодисперсного оксигидроксида алюминия γ -AlO(OH) (бемит). Химическое модифицирование поверхности бемита было проведено с использованием коммерческих препаратов нескольких фосфоновых комплексонов (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Фосфоновые комплексоны, использованные для химического модифицирования поверхности γ -AlO(OH)

Название комплексона (рус., англ.)	Аббревиатура (рус., англ.)	Формула
1-Гидроксиэтилидендифосфовая кислота 1-Hydroxyethane(1,1-diphosphonic) acid	ОЭДФ HEDP HEDPA	
N-Гидроксиэтилимино-N,N-ди(метиленфосфовая) кислота N-Hydroxyethylimino-N,N-di(methylenephosphonic) acid	ГЭИДФ HEIDPH	
Имино-N,N-диуксусная-N-метиленфосфовая кислота N-(Phosphonomethyl)iminodiacetic acid	ИДУМФ PMIDA	
Нитрилтри(метиленфосфовая) кислота Nitrilotris(methylenephosphonic) acid	НТФ NTMP NTP ATMP	

Продолжение таблицы 2.1

Этилендиамин-N,N,N,N-тетраметилепоновая кислота	ЭДФ	
1,2-Diaminoethanetetakis(methylenephosphonic) acid	EDTMP EDTP	

Изучение сорбционных свойств синтезированных носителей было проведено по отношению к следующим ионам металлов: Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pd(II), Ca(II), Mg(II).

2.2 Методика проведения эксперимента и методы исследования

2.2.1 Синтез и химическое модифицирование бемита

фосфоновыми комплексопами

Синтез бемита

Бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ был синтезирован методом низкотемпературного щелочного гидролиза соли алюминия по методике, предложенной в работе [31]. Для этого к водному раствору $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (20,0 г в 50 см³ H₂O) по каплям добавляли раствор NaOH (6,49 г в 30 см³ воды) (соотношение Al(III): OH⁻ = 1: 3,04) при постоянном перемешивании со скоростью ~3 см³/мин. Полученный аморфный осадок гидроксида алюминия выдерживали в течение 4 ч при температуре 90°C. Далее осадок многократно промывали дистиллированной водой методом декантации (до отрицательной реакции на NO₃⁻-ионы), отфильтровывали через бумажный фильтр, сушили на воздухе при 20°C и далее в сушильном шкафу при температуре 220°C в течение 4 ч.

Химическое модифицирование бемита

Модифицирование поверхности бемита проводилось путем его обработки водными растворами следующих *фосфоновых комплексопов (ФК)*:

- НТФ (Zschimmer and Schwarz, продукт AP 1, серия Cublen[®] A)
- ОЭДФ (Zschimmer and Schwarz, продукт K 60, серия Cublen[®] A)

- ГЭИДФ (Zschimmer and Schwarz, продукт R 60, серия Cublen[®] A)
- ИДУМФ (Sigma-Aldrich, продукт 477826)
- ЭДФ (Zschimmer and Schwarz, продукт E 3115, серия Cublen[®] A).

Для этого к навеске бемита добавляли раствор ФК (соотношение 1 ммоль ФК/ 1 г бемита) при рН 2 и выдерживали при температуре 20°C в течение 6 ч. После проведения модифицирования осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при 60°C в течение 2 ч. Определение содержания ФК на поверхности бемита проводили путем: 1) определение остаточной концентрации ФК в фильтрате после модифицирования; 2) определение ФК в растворе после десорбции ФК с поверхности модифицированного бемита. Окисление ФК до фосфатов в полученных растворах проводили с использованием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в кислой среде. Для этого раствор разбавляли водой и к раствору объемом 50 см³ добавляли 1 см³ H₂SO₄ (30%), 0,4 г кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и медленно в течение 2 ч упаривали на водяной бане до объема 10 см³. Далее аликвоту раствора переносили в колбу на 50 см³ и определяли концентрацию фосфат-ионов спектрофотометрическим методом по реакции взаимодействия с молибдатом аммония с образованием фосфорномолибденовой сини.

2.2.2 Физико-химическое исследование сорбентов

Для характеристики полученных образцов использовались методы рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК-спектроскопии, термического анализа, метод БЭТ (низкотемпературной адсорбции азота), элементного анализа, кислотно-основного титрования.

Кристаллическая структура была определена с помощью рентгенографического метода на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматическом FeK_α излучении ($\lambda=0.193735$ нм), в интервале брэгговских углов 12–105° в режиме пошагового сканирования с шагом 0,1° с временем экспозиции в точке 10 с. Для

идентификации фаз использовали картотеку ICPDS и базу данных Open Crystallography Data Base (<http://www.crystallography.net/cod/>). Для оценки среднего размера кристаллитов (t) использовали формулу Дебая-Шеррера: $t = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$, где K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), $K = 0,94$; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, в единицах 2θ); θ – угол дифракции (брэгговский угол).

Элементный состав поверхности и электронное состояние атомов (Al, O, C, P, N, Pd) на поверхности исследовали методом РФЭС. Рентгенофотоэлектронные спектры регистрировали на электронном спектрометре SPECS с использованием возбуждающего MgK_{α} –излучения ($h\nu=1253,6$ эВ) в режиме постоянной энергии пропускания 15 эВ энергоанализатора Phoibos-150. Измерения проведены при остаточном давлении в камере анализатора $2 \cdot 10^{-9}$ Торр с использованием безмаслянного насоса при температуре 293 К. Исследуемые порошки наносились тонким слоем на поверхность чистого индия и устанавливались на молибденовом держателе таким образом, что в зону РФЭС анализа попадала только поверхность исследуемого порошка (окружность пятна анализа диаметром 5 мм). Калибровка шкалы энергии связи спектрометра проведена по положению линии $Au4f_{7/2}$ ($E_{св} = 84,0$ эВ). Погрешность в измерении энергии связи составляет $\pm 0,1$ эВ. Обработка результатов проведена с использованием программного обеспечения CasaXPS. Линии спектров при разложении на компоненты аппроксимировались смешанной функцией Гаусса-Лоренца.

Морфология и размер частиц образцов, их агрегатов и агломератов исследовали методом электронной микроскопии. СЭМ изображения получали на сканирующем электронном микроскопе CAMSCAN-S2 (Cambridge Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ, фокусном расстоянии 10 мм в режиме регистрации вторичных электронов. На образцы порошков напылялось золото-палладиевое или углеродное покрытие. Элементный состав поверхности образцов получили с применением сканирующего электронного

микроскопа FEI INSPECT S50 (FEI Company, США) с системой рентгеновского дисперсионного микроанализа. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на приборе Jem-1011 (JEOL Ltd, Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Образцы наносили на углеродные пленки путем ультразвукового распыления водной суспензии.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье спектрофотометре ФСМ-2201(ООО «ИНФРАСПЕК», Россия) в диапазоне частот 400–4000 см^{-1} (шаг 2 см^{-1}). Спектры твердых препаратов снимались в таблетках, полученных путем прессования с KBr (1 мг образца на 250 мг KBr). Для измерения ИК-спектров водных суспензий и хлороформных растворов использовали приставку МНПВО-36 в интервале 650-4000 см^{-1} .

Термический анализ образцов был проведен на дериватографе Shimadzu DTG-60H (Япония). Образцы массой 10 мг нагревали на воздухе со скоростью 5°С/мин в температурном интервале 30–500°С.

Удельную поверхность и пористость сорбентов определяли на основании изотерм низкотемпературной сорбции/десорбции азота (метод БЭТ) на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе поверхности и пористости TriStar 3020 (Micromeritics, США). Перед измерением образцы подвергались дегазации в вакууме при остаточном давлении 10^{-2} атм при температуре 230°С в течение 5 ч (бемит) и 80°С в течение 48 ч (НТФ-бемит). Расчет величины удельной поверхности проводился пятиточечным методом БЭТ по сорбционной ветви изотермы в интервале парциальных давлений $P/P^0 = 0,1-0,4$. Распределение пор по размерам было рассчитано системой обработки данных анализатора по десорбционной ветви изотермы по методике ВЈН.

Элементный анализ CHNS/O выполнен на анализаторе Flash 2000 (Thermo Scientific, США). Анализ основан на сжигании навески образца в присутствии особо чистого кислорода с последующим разделением смеси газообразных компонентов хроматографическим методом (газ-носитель гелий) с покомпонентным детектированием.

Кислотно-основные свойства поверхностных групп сорбентов были изучены потенциометрическим титрованием методом одной навески. Для этого суспензия сорбента (25 мл, 1 г/дм³) титровалась раствором KOH (0,01 моль/дм³) при температуре 20±1 °С и постоянной ионной силе раствора (I=0,1 моль/дм³, KNO₃).

Гидролитическая стабильность бемита и привитого слоя комплексонов на модифицированном бемите была изучена путем обработки суспензии (1 г/дм³) водным раствором HNO₃/KOH при постоянной ионной силе раствора (I=0,1 моль/дм³, KNO₃) в течение 2 ч (бемит, модифицированный бемит) и 30 мин, 24 ч (бемит). Далее сорбенты отфильтровывали, промывали, сушили и определяли остаточное содержание комплексона на поверхности по вышеописанной методике. Содержание ионов Al(III), перешедших в раствор в результате растворения бемита, определяли спектрофотометрически по реакции образования комплексного соединения с алюминоном.

2.2.3 Изучение сорбции ионов металлов на бемите и модифицированном бемите

Приготовление и стандартизация растворов

Исходные растворы солей металлов с концентрацией ~0,1 моль/дм³ приготовили растворением точных навесок препаратов Cu(NO₃)₂·3H₂O, Pb(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O, Ca(NO₃)₂·4H₂O, MgCl₂·6H₂O (все марки х.ч.) в дистиллированной воде с добавлением небольшого количества концентрированной азотной кислоты для предотвращения гидролиза. Стандартизация полученных растворов проводилась методом комплексометрического титрования с помощью ЭДТА. Раствор Pd(II) с концентрацией 0,05 моль/дм³ приготовили путем растворения навески PdCl₂ (х.ч.) в растворе HCl (0,1 моль/дм³). Стандартизация полученного раствора проводилась гравиметрическим методом путем осаждения диметилглиоксимата Pd(II).

Растворы фосфоновых комплексонов НТФ, ОЭДФ, ГЭИДФ, ЭДФ и ИДУМФ с концентрацией $\sim 0,1$ моль/дм³ готовили растворением точных навесок препаратов в дистиллированной воде с последующей стандартизацией растворов методом потенциометрического титрования раствором КОН.

Сорбционный эксперимент

Сорбция ионов металлов из водных растворов проводилась в статическом режиме при постоянном перемешивании при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 2 ч (Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Ca(II), Mg(II)) или 24 ч (Pd(II)). Время установления сорбционного равновесия определяли в ходе предварительных кинетических экспериментов. Исследование зависимости сорбции ионов металлов от кислотности среды проводилось при постоянной концентрации иона металла ($0,1$ ммоль/дм³) и постоянной ионной силе раствора ($I=0,1$ моль/дм³, KNO₃) при варьировании pH исходного раствора с помощью растворов HNO₃/KOH.

После окончания сорбции сорбент удалялся с помощью центрифугирования (2000 об/мин, 10 мин, центрифуга Опн-8УХЛ4.2, Россия) и измерялось равновесное значение pH центрифугата с помощью иономера И-160МИ (ООО «Измерительная техника», Россия). В качестве электрода сравнения применяли хлорсеребряный электрод ЭСр-10103, в качестве рабочего – стеклянный электрод ЭС-10603/7 (электроды производства ООО «Измерительная техника», Россия). Абсолютная погрешность измерения pH составляла $\pm 0,01$ ед.

Статическая сорбционная емкость определялась на основе изотерм сорбции Cu(II) при варьировании исходной концентрации иона металла в диапазоне $0,1\text{--}5,0$ ммоль/дм³ при постоянной ионной силе раствора ($I=0,1$ моль/ дм³, KNO₃) и при постоянном значении кислотности среды (pH $4,0\text{--}5,0$).

Сорбционное концентрирование Cu(II) проводилось в статическом режиме. Для этого к 100 см³ раствора с концентрацией Cu(II) $0,01$ ммоль/дм³ было добавлено 10 мг сорбента (НТФ-бемит) при $I=0,1$ моль/дм³ (KNO₃) и pH $8,0\text{--}8,5$. Суспензия перемешивалась в течение 1 ч, далее надосадочная жидкость удалялась и сорбент обрабатывался 2 см³ раствора HNO₃ с концентрацией $0,01$ моль/ дм³.

Изучение кинетики сорбции (для Cu(II), Pb(II), Cd(II)) проводилось в статическом режиме путем измерения потенциала ион-селективных электродов (ИСЭ) в растворе в ходе сорбции. Были использованы ИСЭ производства ООО «НИКО АНАЛИТ» (Россия): медь-селективный электрод (Элит-227), кадмий-селективный электрод (Элит-241), свинец-селективного электрода (Элит-231). В ходе опыта в раствор соли металла с концентрацией 0,1 ммоль/дм³ при pH~7 и постоянной ионной силе раствора (I=0,1 моль/дм³, KNO₃) вносили сорбент (1 г/дм³) и фиксировали изменение потенциала ИСЭ при постоянном перемешивании в течение 2,5 ч. Предварительно была проведена градуировка всех ИСЭ по стандартным растворам Cu(II), Pb(II), Cd(II). После проведения сорбции сорбент отделяли путем центрифугирования и измеряли pH равновесного раствора.

Определение остаточной концентрации сорбатов в растворах

Остаточную концентрацию ионов металлов в растворах после сорбции определяли спектрофотометрическим методом по реакциям образования окрашенных комплексов Cu(II) с диэтилдитиокарбаматом, Ni(II), Zn(II), Co(II), Cd(II) и Ca(II) – с пиридилазорезорцином (ПАР), Pd(II) – с нитрозо-R-солью, Mg(II) – с кислотным хром темно-синим (КХТС), Pb(II) с сульфарсазеном. Предварительно для всех методик были построены градуировочные графики. Относительная погрешность определения концентрации ионов металлов составляет ~5%. Оптическую плотность растворов с точностью до ±0,001 измеряли на спектрофотометре UNICO 1201. Использовали кюветы с длиной поглощающего слоя от 10 до 50 мм.

Содержание фосфоновых комплексонов в растворах после сорбции определяли спектрофотометрическим методом по реакции взаимодействия фосфат-ионов с молибдатом аммония с образованием фосфорномолибденовой сини как это было описано ранее.

Определение содержания гидроксо-групп на поверхности сорбентов

Для определения содержания гидроксо-групп на поверхности бемита была использована реакция их замещения фторид-ионами

$\equiv\text{AlOH} + \text{F}^- \leftrightarrow \equiv\text{Al-F} + \text{OH}^-$ [15]. Для этого навеска бемита 0,05 г обрабатывалась растворами NaF с концентрацией 0,5–5,0 ммоль/дм³ при температуре 20 ±1°C в течение 24 ч при постоянном перемешивании. После проведения реакции сорбент отфильтровывали и определяли остаточную концентрацию фторид-ионов в растворе с помощью фторид-селективного электрода ЭЛИТ 221 (ООО «НИКО АНАЛИТ», Россия). Предварительно была проведена калибровка F⁻-ИСЭ по стандартным растворам NaF.

Расчет сорбционных характеристик

Сорбцию ионов металлов (q) рассчитывали по формуле: $q \text{ (ммоль/г)} = V \cdot (C^0 - C) / m$, где C⁰ и C – исходная и равновесная концентрация раствора, ммоль/дм³, соответственно; V – объем раствора при сорбции, дм³, m – масса навески сорбента, г.

Степень сорбции (R, %) ионов металлов определяли по формулам: $R = 100 \cdot (C^0 - C) / C^0$.

2.2.4 Получение и исследование палладиевых катализаторов на основе бемита и модифицированного бемита

Синтез палладиевых катализаторов

Образцы катализаторов получали методом пропитки. Для этого навеску 0,25 г образца носителя (бемит, модифицированный бемит) обрабатывали 25 см³ раствором PdCl₂(II) с концентрацией 7 ммоль/дм³ при pH 6,3 и постоянной ионной силе раствора (I=0,1 моль/дм³, KCl) при 20°C в течение 24 ч при постоянном перемешивании. Полученные образцы отделяли от раствора путем центрифугирования, промывали дистиллированной водой, сушили при 20°C в течение 24 ч. Содержание ионов Pd(II) в катализаторе определяли путем растворения навески катализатора в HNO₃ и последующим спектрофотометрическим определением ионов Pd (II).

Для восстановления Pd(II) до металлического палладия катализаторы обрабатывали водным раствором формиата калия. Для этого катализатор массой ~0,5 г обрабатывался водным формиата калия (20 см³ с концентрацией ~

1 моль/ дм³ с рН 6) в течение 5 мин. Полученные катализаторы отделяли от раствора путем фильтрования, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 20°C в течение 24 ч.

Изучение активности палладиевых катализаторов

Реакцию химического окисления бензилового спирта до бензальдегида проводили по методике [181]. Для этого в двухгорлую круглодонную колбу с обратным холодильником помещали 20 см³ водного раствора бензилового спирта (4 об.%) и навеску бихромата калия 0,8 г (рН ~7). Реакционную смесь кипятили в течение 1 ч, при этом окраска смеси изменилась от оранжевой до грязно-зеленой. После окончания реакции реакционная смесь отфильтровывали и катализатор промывали дистиллированной водой. Фильтрат, содержащий продукты реакции, экстрагировали 2 см³ хлороформа для последующего анализа на содержание бензальдегида и бензилового спирта методом ИК-спектроскопии.

Каталитическое окисление бензилового спирта проводили в двухгорлой круглодонной колбе с обратным холодильником, помещенную в водяную баню с температурой 60°C, путем непрерывной продувки реакционной смеси (20 см³ водный раствор спирта (4 об.%) с катализатором) током воздуха (скорость 140 дм³/ч) в течение 1 ч. Далее катализатор отделяли от продукта реакции путем фильтрования, полученный фильтрат экстрагировали 2 см³ хлороформа для последующего анализа методом ИК-спектроскопии.

2.2.5 Математическая обработка экспериментальных результатов

Математическую обработку результатов экспериментов и расчет констант сорбционных равновесий производили с помощью компьютерных программ HypSpec, Hyperquad 2008, Hyss [182, 183].

Программа HySS (свободное программное обеспечение) дает возможность рассчитывать равновесные составы для координационных и кислотно-основных равновесий с известными константами устойчивости образующихся частиц [182]. Программа Hyperquad 2008 (коммерческое программное обеспечение) позволяет

обрабатывать данные по протолитическим и координационным равновесиям в растворах, полученные в ходе потенциометрических исследований, включая рН-метрические. Константы равновесия для выбранной модели рассчитываются на основании минимальных расхождений между расчетными и экспериментальными данными измеряемого параметра согласно алгоритму, приведенному в [182]. Программа NupSpec (коммерческое программное обеспечение) позволяет моделировать координационные равновесия на основании зависимости оптической плотности от выбранного параметра (рН, длина волны). Программа была адаптирована нами с учетом возможности замены значений оптической плотности на степень сорбции. Последовательное варьирование набора частиц и значений констант их устойчивости приводится до минимального расхождения экспериментальных и теоретических данных.

Для математической обработки результатов, построения диаграмм и графиков пользовались программами MS Excel 2013, Origin 7.5. Для обработки СЭМ-изображений использовали программу Image J (свободное программное обеспечение). Химические формулы, 2D и 3D структуры создавали в программе ACD/ChemSketch (свободное программное обеспечение).

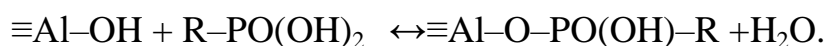
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Синтез бемита и его химическое модифицирование фосфоновыми комплексами

Среди существующих многообразных лабораторных методов получения бемита $\gamma\text{-AlO(OH)}$, отличающихся используемыми прекурсорами (алюминий, соли алюминия, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, гиббсит (гидраргиллит) $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, байерит $\alpha\text{-Al(OH)}_3$) и условиями синтеза (температура, давление, концентрация реагентов, время и пр.) [36, 43, 47, 48], одним из наиболее простых является низкотемпературный щелочной гидролиз солей Al(III) с последующим терморазложением осадка ($\text{Al(OH)}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-Al(OH)}_3 \rightarrow \gamma\text{-Al(OH)}_3 \rightarrow \gamma\text{-AlO(OH)}$) [17, 31], который и был использован нами в работе. Изучение свойств полученного в ходе синтеза

препарата (смотри далее) подтверждает, что он является мелкодисперсным бемитом.

Возможность получения плотных монослоев фосфоновых кислот на поверхности оксидов, включая оксиды алюминия, обусловлена уникальными якорным свойствами фосфоновой группы [5, 20]. Модифицирование поверхности бемита проводили методом иммобилизации путем замещения поверхностных ОН-групп бемита на фосфоновые:



При этом следует учитывать, что при проведении модифицирования оксидов металлов фосфоновыми кислотами в водных растворах, наряду с образованием на поверхности монослойного покрытия, может происходить частичное растворение оксида с образованием многослойных структур или фосфоната металла [5, 19]. Этим нежелательным реакциям напрямую способствует повышение кислотности среды, температуры и концентрации фосфоновой кислоты.

Для установления оптимальных условий модифицирования поверхности бемита фосфоновыми комплексами было исследовано влияние ряда факторов (время, температура, концентрация и кислотность водного раствора) на содержание ФК на поверхности (рисунок 3.2). Для определения содержания ФК на поверхности бемита (в относительных единицах) проводили численное интегрирование полосы поглощения фосфоновых групп ($1000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) в ИК-спектрах модифицированного носителя и вычиталось фоновое поглощение в этой области самого бемита.

Перед проведением модифицирования была предварительно исследована устойчивость бемита в условиях различной кислотности среды (рисунок 3.1) Исследования показали, что в условиях кислой реакции среды рН 2–4 при комнатной температуре (20°C) в течение 2 ч растворяется 0,5–1,0 % бемита, а за 24 часа 1,0–2,0 %. При увеличении кислотности среды до рН 1 растворимость бемита увеличивается до 2% (2 ч) и 7% (24 ч). В условиях щелочной реакции среды при рН 8–9 растворимость бемита не превышает 0,5–1% (2 ч).

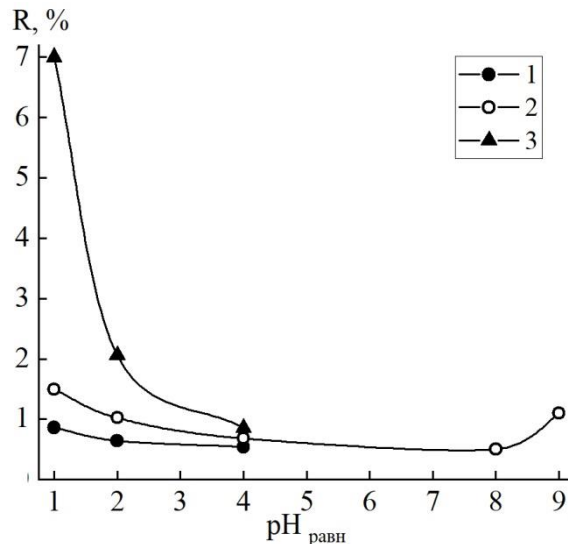


Рисунок 3.1 – Зависимость степени растворения бемита от кислотности среды. Время растворения 0,5 ч (1); 2 ч (2); 24 ч (3)

С учетом этого, по мере возможности следует минимизировать как кислотность раствора ФК, так и время воздействия на бемит. Было установлено, что в ходе модифицирования при 20°С (рН 1,6–2,1) содержание ФК (НТФ, ОЭДФ) на поверхности бемита достигает предельного значения в течение 6 ч и далее, вплоть до 24 ч, не изменяется (рисунок 3.2 а). Для минимизирования побочных процессов, связанных с растворением бемита в кислой среде, увеличивать время модифицирования не целесообразно. Увеличение температуры с 20°С до 40°С приводит к небольшому увеличению степени связывания обоих ФК (рисунок 3.2 б), однако, дальнейший рост температуры до 60–80°С не дает положительного эффекта, и может привести лишь к увеличению растворимости бемита и образованию фосфонатной фазы. Модифицированию поверхности способствует повышение кислотности раствора комплексона в интервале рН 3,0–1,0. В более щелочной среде связывания ФК с бемитом вообще не происходит (рисунок 3.2 в). Подобное влияние кислотности среды закономерно следует из механизма связывания фосфоновых кислот – замещение поверхностных ОН-групп, чему способствует снижение рН раствора. Однако, следует учитывать, что с понижением рН возрастает вероятность протекания побочных процессов. Повышение концентрации ФК в кислых растворах вплоть до соотношения ФК: бемит = 1 ммоль : 1 г способствует увеличению содержания ФК на бемите

(рисунок 3.2 г). С дальнейшим ростом концентрации модификатора в растворе происходит снижение его содержания на поверхности, что вероятно связано с частичным растворением бемита с образованием в растворе фосфонатов алюминия.

Таким образом, совокупность полученных результатов показывает, что оптимальными условиями модифицирования поверхности бемита являются применение водных растворов НТФ/ОЭДФ с концентрацией 1 ммоль ФК/ г бемита при $\text{pH} \sim 2$. Модифицирование следует вести при постоянном перемешивании при температуре 20–40°C в течение 2–6 ч.

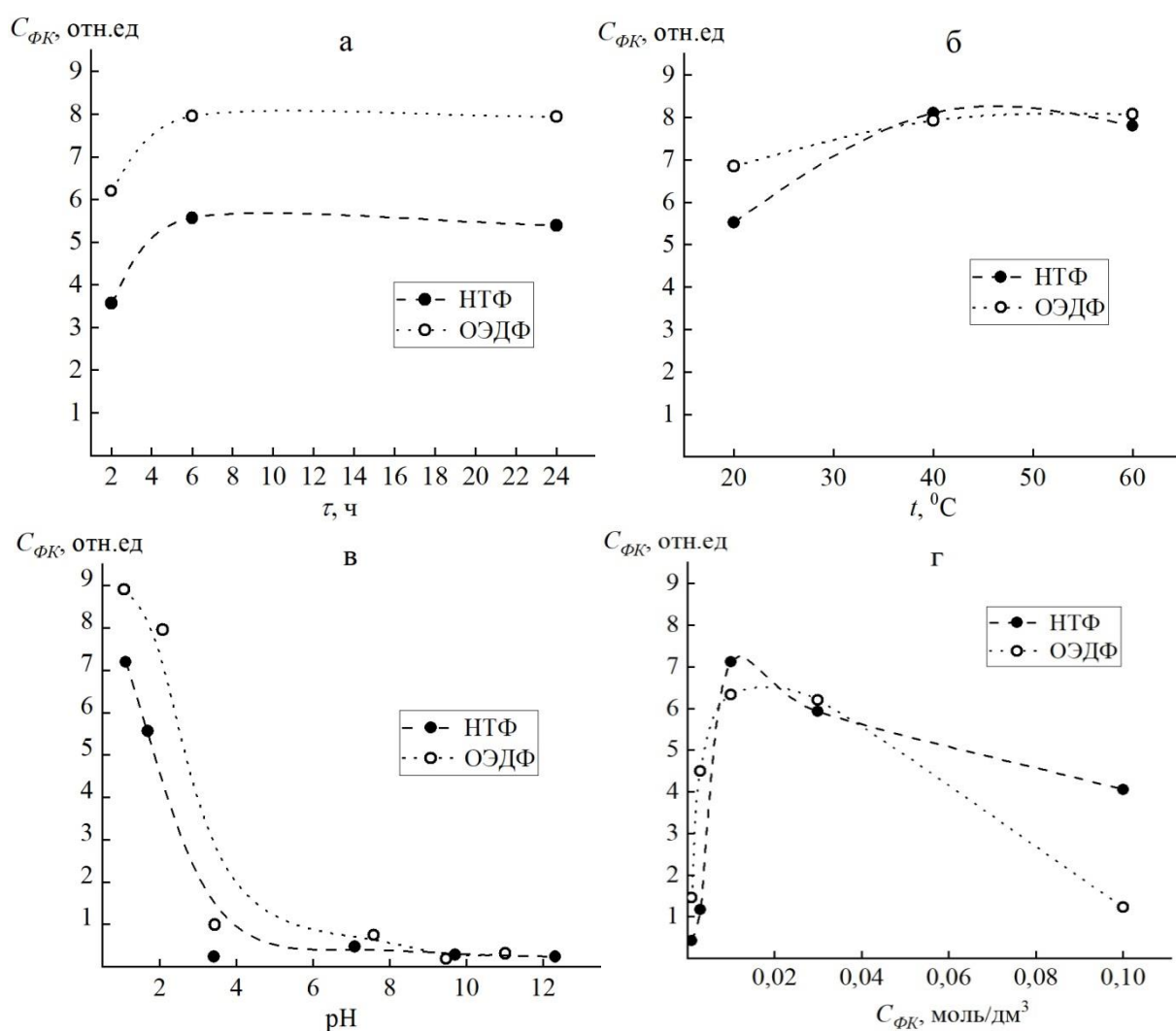


Рисунок 3.2 – Содержание фосфоновых комплексонов на бемите в зависимости от условий модифицирования: время реакции (а), температура реакции (б), кислотность исходного раствора комплексона (в), исходная концентрация раствора комплексона (г).

Условия опытов: содержание бемита 10 г/дм³ (во всех опытах); $t=20^\circ\text{C}$; $C_{\text{ФК}}=0,01$ моль/дм³; pH 1,6–2,1 (а); $\tau=6$ ч; $C_{\text{ФК}}=0,01$ моль/дм³; pH 1,6–2,1 (б); $t=20^\circ\text{C}$; $\tau=6$ ч; $C_{\text{ФК}}=0,01$ моль/дм³ (в); $t=20^\circ\text{C}$; $\tau=6$ ч; pH 1,2–3,1 (г)

Продолжение таблицы 3.1

ОЭДФ-бемит		0,69±0,09
ГЭИДФ-бемит		0,58 ±0,04
НТФ-бемит		0,77±0,07 (0,57±0,05*)
ИДУМФ- бемит		0,53±0,06 (0,61±0,04*)
ЭДФ- бемит		0,56±0,09

*по данным элементного анализа на углерод

Исследование гидролитической стабильности фосфонового слоя на бемите показывает, что степень десорбции комплексонов (НТФ, ИДУМФ, ГЭИДФ) при обработке в течение 2 ч водными растворами с рН 2–9 (в конце обработки рН 3–7) составляет не более 2 %, за исключением ОЭДФ- покрытия, для которого степень десорбции в этих условиях выше (10–15 %) (рисунок 3.3). Более низкая прочность связывания ОЭДФ с бемитом вероятно связана с возможным частичным растворением твердой фазы вследствие образования устойчивых водорастворимых комплексов Al(III) с ОЭДФ, в то время как комплексоны Al(III) с НТФ в воде не растворимы [23]. При исходном значении рН 10–12 (равновесное значение рН 7,3–9,5) десорбция ФК с поверхности бемита увеличивается и достигает 10% (НТФ, ГЭИДФ). В этих же условиях десорбция

ИДУМФ более значительная, вплоть до 35%. Неустойчивость сорбированного состояния фосфоновых комплексонов на оксидах железа в условиях щелочной среды была также установлена ранее ввиду протекания реакции: $\equiv\text{Al}-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})-\text{R} + \text{OH}^- \rightarrow \equiv\text{Al}-\text{OH} + \text{R}-\text{PO}(\text{OH})\text{O}^-$ [124].

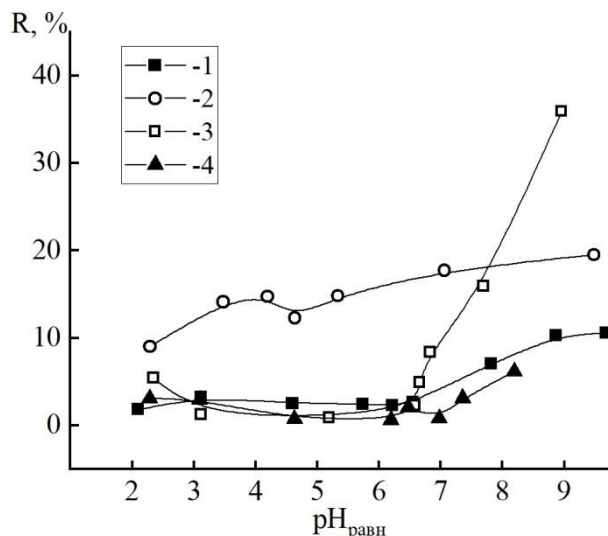


Рисунок 3.3 – Зависимость степени десорбции комплексона с поверхности от кислотности среды: НТФ-бемит (1), ОЭДФ-бемит (2), ИДУМФ-бемит (3), ГЭИДФ-бемит (4).

$C_{\text{сорбент}}=1 \text{ г/дм}^3$, $\tau=2 \text{ ч}$, $t=20^\circ\text{C}$, $I=0,1 \text{ моль/дм}^3 (\text{KNO}_3)$

Таким образом, привитой слой фосфоновых комплексонов на бемите стабилен в водных растворах в интервале pH 2–8 (равновесное значение) при времени воздействия 2 ч.

3.2 Физико-химическое исследование бемита и модифицированного бемита

3.2.1 Рентгенофазовый анализ

Результаты рентгенофазового анализа образца показывают (рисунок 3.4), что кристаллическая структура полученного в ходе синтеза препарата соответствует бемиту $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ (JCPDS card 5-190). Наблюдаемое уширение дифракционных пиков и изменение соотношений их интенсивностей по сравнению с данными хорошо-окристаллизованного бемита [43, 49, 50], указывает на то, что в ходе синтеза образуется высокодисперсный бемит, часто называемый также псевдобемитом или нанобемитом [32, 40, 43, 52, 53–55, 58]. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов бемита имеют

сходство с дифрактограммами высокодисперсного бемита, приведенными в [32, 43, 52, 55].

Средний размер кристаллитов для синтезированного бемита, рассчитанный по формуле Дебая-Шеррера (по полуширине линий 021, 130, 002), составляет $5,6 \pm 0,9$ нм. Химическое модифицирование бемита (НТФ- бемит, ОЭДФ-бемит) не приводит к изменению его кристаллической структуры и не влияет на размер кристаллитов ($5,0 \pm 0,5$ нм) (рисунок 3.4) [184, 186].

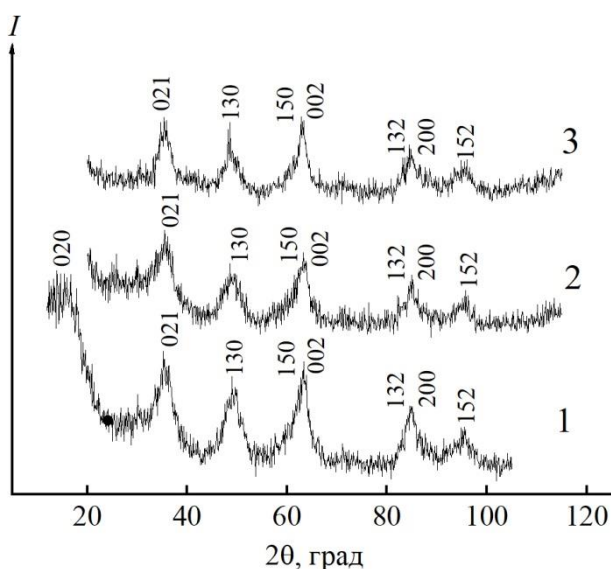


Рисунок 3.4 – Рентгеновские дифрактограммы синтезированных сорбентов: бемит (1), НТФ-бемит (2), ОЭДФ-бемит (3)

3.2.2 Структурные характеристики

Основными структурными характеристиками сорбента являются удельная площадь и пористость поверхности для изучения которых широко применяется метод низкотемпературной сорбции азота (метод БЭТ). Удельная площадь поверхностей различных образцов синтезированного бемита, определенная на основании изотерм сорбции азота (четырёхточечный метод БЭТ) (рисунок 3.5), находится в пределах $S_{уд} = 230 - 250$ м²/г [184]. Это близко к значениям удельной поверхности псевдобемита, определенной различными авторами: 240 м²/г [56, 80]; 265 м²/г [40]; 283,6 м²/г [52]; 230,5 м²/г [81]; 237,5 м²/г [187]; 184 м²/г [72]. При этом удельная поверхность синтезированного нами мелкодисперсного

бемита значительно выше, чем для образцов крупнокристаллического бемита: 136 м²/г [77]; 44 м²/г [71]; 107 м²/г [75], 41,2 м²/г [76]; 85,6 м²/г [78].

Модифицирование бемита фосфоновыми комплексонами приводит к уменьшению его удельной поверхности: для различных образцов НТФ-бемита она составляет $S_{уд} = 90\text{--}100$ м²/г.

Изучение изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на бемите и НТФ-бемите (рисунок 3.5) показывает наличие характерной петли гистерезиса в области парциальных давлений $P/P^0 > 0,4$, что указывает на мезопористую структуру носителей [184]. Образцы бемита и НТФ-бемита имеет общий объем пор в диапазоне $V_{п} = 0,11\text{--}0,12$ см³/г и средний размер пор в диапазоне $d_{п} = 4\text{--}6$ нм, что сопоставимо с литературными данными для псевдобемита: $V_{п} = 0,16\text{--}0,48$ см³/г, $d_{п} = 5,0\text{--}14,3$ нм [57]; $V_{п} = 1,37$ см³/г, $d_{п} = 9$ нм [188]; $V_{п} = 1\text{--}4$ см³/г, $d_{п} \sim 10$ нм [189]; $V_{п} = 0,84$ см³/г [190]; $V_{п} = 1,05$ см³/г, $d_{п} = 17,7$ [187]; $V_{п} = 0,34\text{--}0,82$ см³/г, $d_{п} = 4,8\text{--}10,4$ нм [191]; $V_{п} = 0,69$ см³/г, $d_{п} = 2\text{--}5$ нм [192], $V_{п} = 0,030\text{--}0,033$ см³/г, $d_{п} = 1,89$ нм [48].

Таким образом, синтезированные образцы бемита и модифицированного бемита являются мезопористыми материалами с высокой удельной поверхностью, что является важным фактором для их использования в качестве сорбентов.

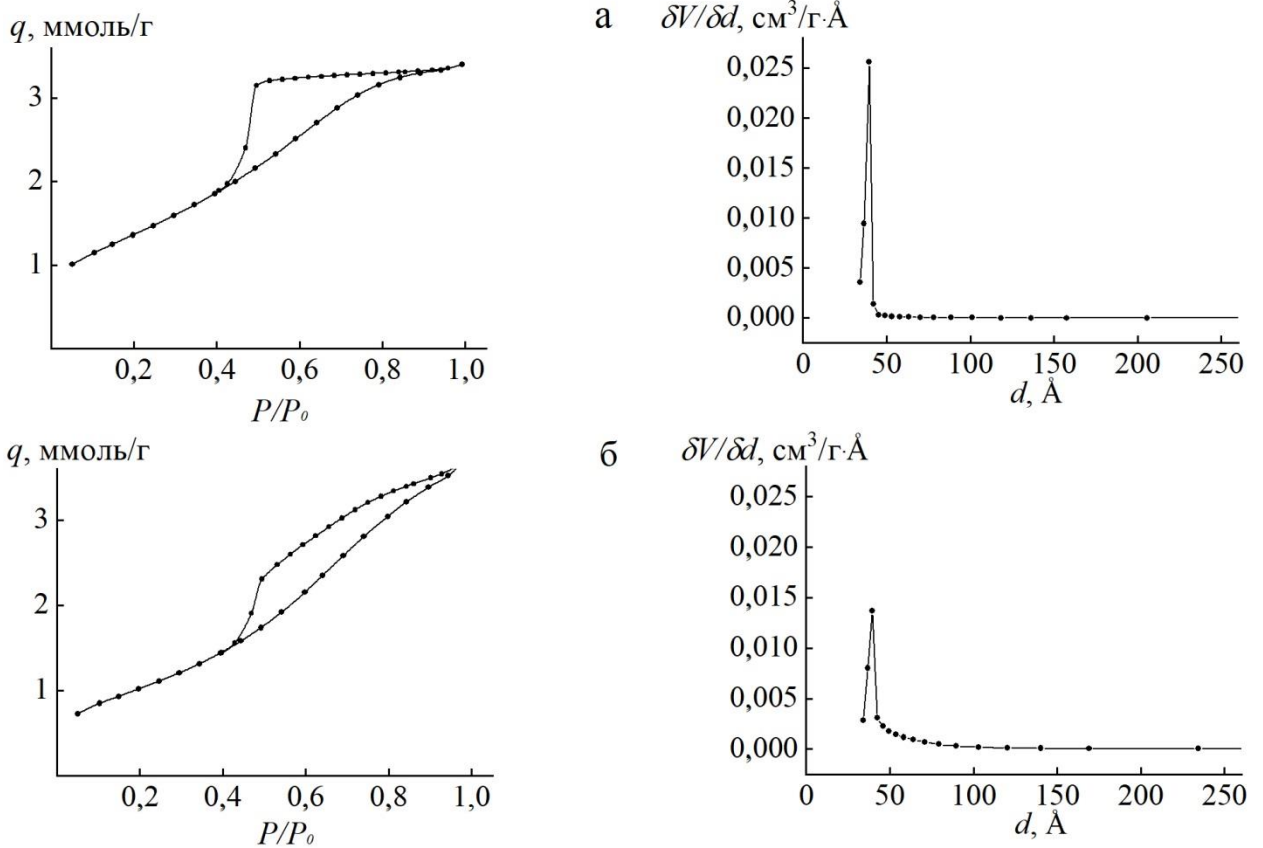


Рисунок 3.5 – Изотермы сорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам: бемит (а), НТФ- бемит (б)

3.2.3 Электронная микроскопия

Данные СЭМ показывают, что образцы синтезированного бемита содержат агломераты размерами в диапазоне от 0,5 до 400 мкм, с максимальным количеством размером 2–4 мкм (рисунок 3.6 а, б, д). По данным ПЭМ частицы бемита состоят из пластинок эллипсоидной формы размером менее 10 нм, собранных в ленты (рисунок 3.6 в, г) [184, 193]. В целом, полученные СЭМ и ПЭМ-микрофотографии согласуются с результатами авторов [58, 54–56]. Данные локального энергодисперсионного анализа (ЭДА) бемита показывают содержание основных элементов: О (42 ат.%) и Al (57 ат.%) (рисунок 3.6 е) [184].

Модифицирование бемита приводит к разрушению крупных агломератов (> 50 мкм) и увеличению дисперсности (максимальное количество агломератов имеет размер 1–2 мкм); при этом форма и размер наноразмерных частиц остаются неизменными (рисунок 3.7 а–д). По данным ЭДА для НТФ-бемита доля

кислорода увеличивается и появляется сигнал фосфора (O (54 ат.%), Al (38 ат.%)
и P (8 ат.%)), что доказывает наличие НТФ на поверхности бемита (рисунок 3.7 е)
[184].

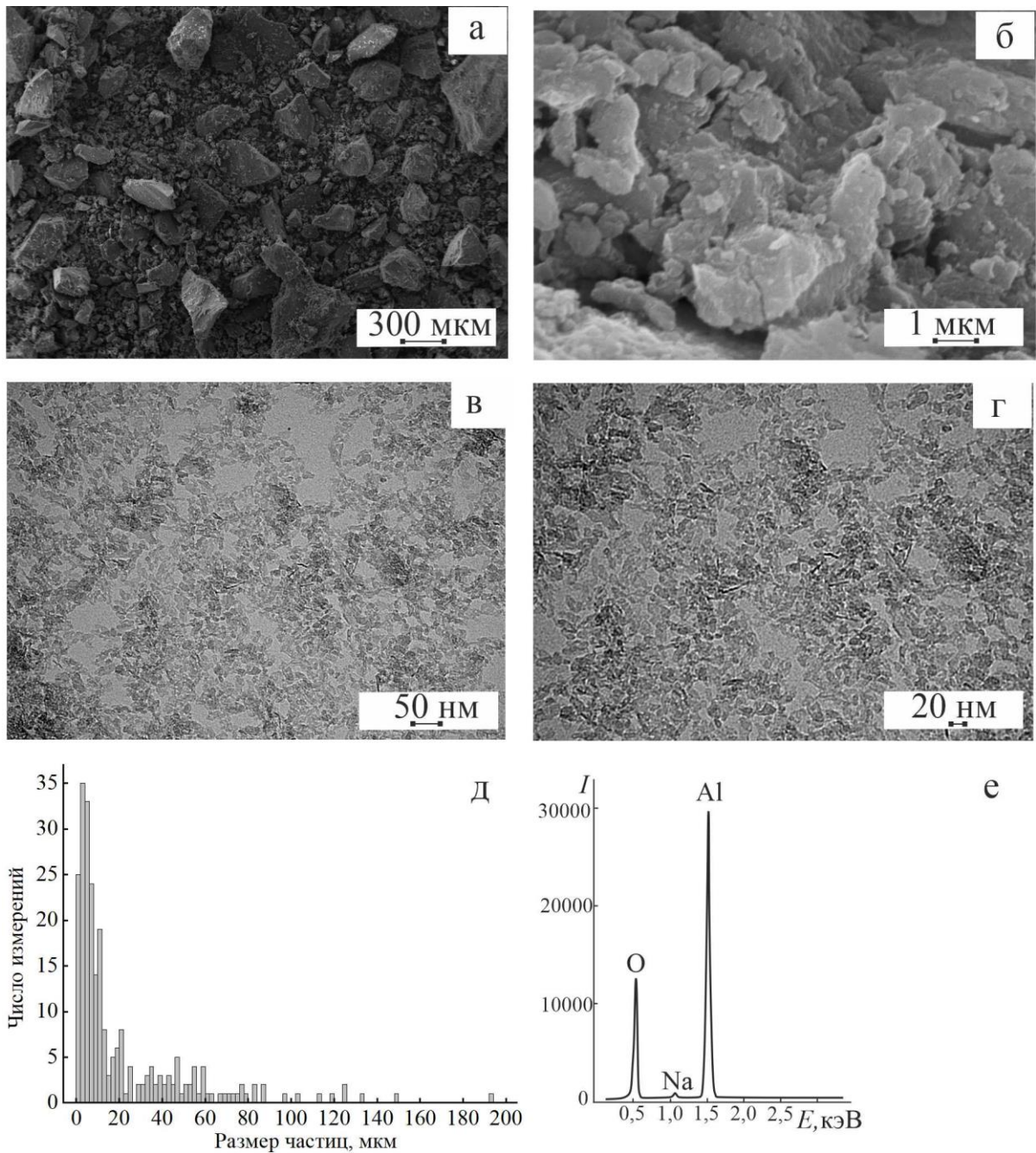


Рисунок 3.6 – СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) изображения, распределение агломератов по размерам (д), спектр рентгеновского энергодисперсионного анализа (е) бемита

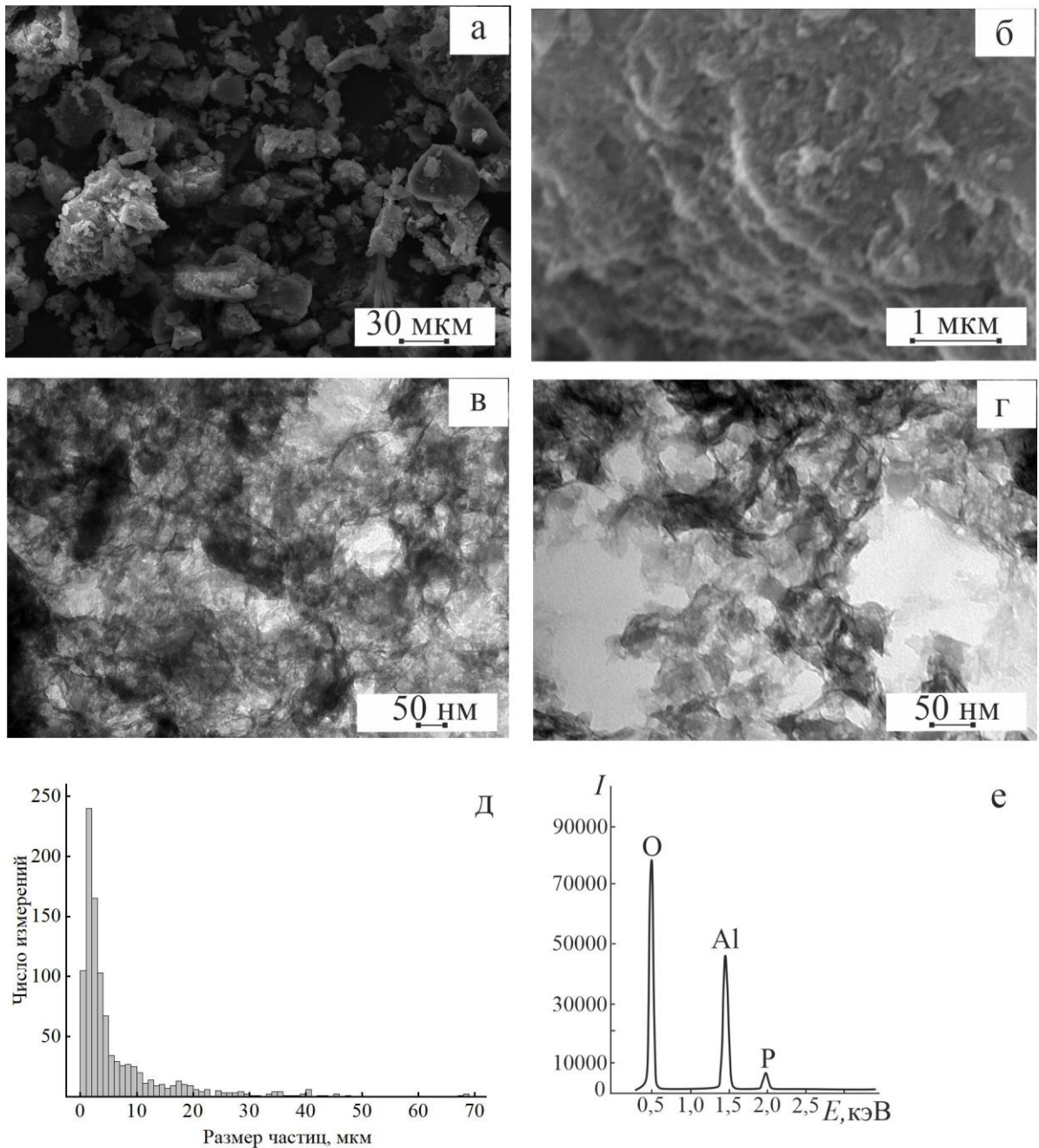


Рисунок 3.7 – СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) изображения, распределение агломератов по размерам (д), спектр рентгеновского энергодисперсионного анализа (е) НТФ- бемита

3.2.4 Инфракрасные спектры

В ИК-спектре синтезированного бемита (рисунок 3.8) присутствуют полосы поглощения 477 , 623 и 735 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связи Al–O, где катион алюминия находится в октаэдрической координации [17, 184, 186, 194]. Полосы в области 3430 см^{-1} и 1635 см^{-1} относятся, соответственно, к валентным и деформационным колебаниям O–H связи, характерные для

поверхностных ОН-групп и адсорбированных молекул воды. Наиболее характерные для бемита узкая полоса 1072 см^{-1} с плечом 1150 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями связи О–Н межслоевых гидроксо-групп бемита, связанных водородными связями [17, 31, 47, 48, 49, 50, 53, 55, 56, 117]. Узкая полоса в области 1384 см^{-1} связана с адсорбцией на поверхности бемита NO_3^- - ионов, поскольку прекурсором его синтеза является $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ [31, 49, 50, 53, 55]. В целом, полученный ИК-спектр синтезированного бемита хорошо согласуется со спектрами бемита и псевдобемита, представленными в литературе [17, 31, 49, 50, 53, 55, 56, 117]

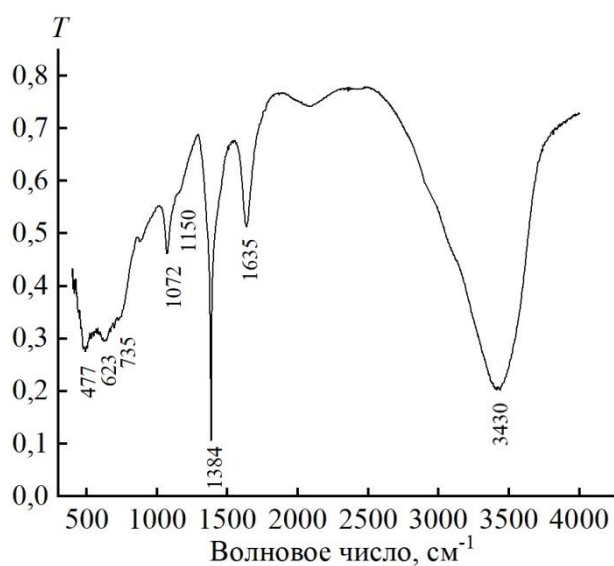
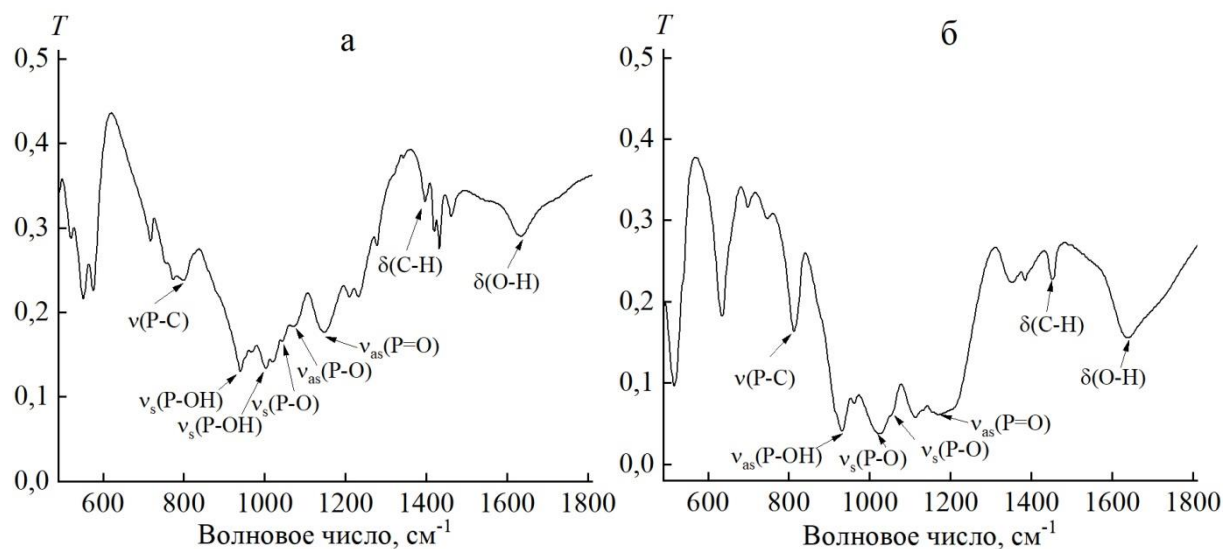


Рисунок 3.8 – ИК-спектр бемита

ИК-спектры кристаллических препаратов фосфоновых комплексонов, использованных для модифицирования бемита, представлены на рисунке 3.9.



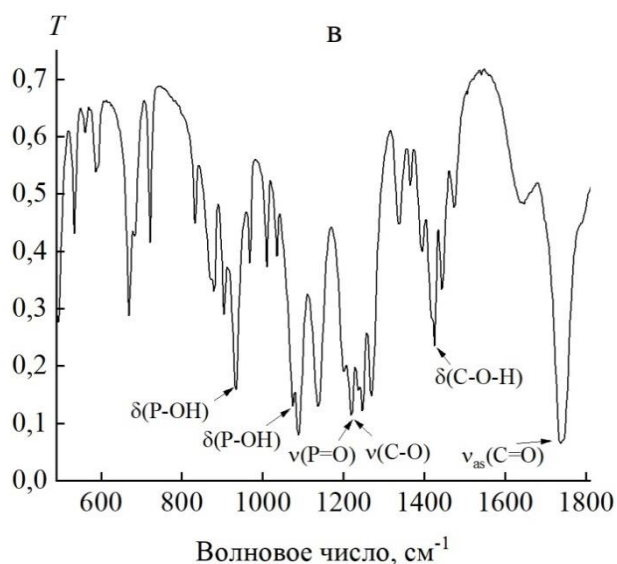


Рисунок 3.9 – ИК-спектры: НТФ (а), ОЭДФ (б), ИДУМФ (в)

В спектрах всех комплексонов в области $900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ присутствует характеристическая полоса поглощения группы $\text{PO}(\text{OH})_2$, имеющая сложную тонкую структуру. Наиболее высокочастотную составляющую этой полосы в литературе связывают с валентными колебаниями свободной фосфорильной группы ($\text{P}=\text{O}$), более низкочастотные компоненты относят к валентным колебаниям связи $\text{P}-\text{O}$ депротонированной PO_3^{2-} и монопротонированной HPO_3^- фосфоновой группы, а также к колебаниям $\text{P}-\text{OH}$ дипротонированной фосфоновой группы H_2PO_3 [141, 153, 173, 195, 196]. Отнесение отдельных компонентов этой полосы для изучаемых комплексонов представлено в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Характеристические частоты в ИК-спектрах поглощения

Частота, см^{-1}		Отнесение	
Бемит			
3600–3000 (3430)		$\nu(\text{O}-\text{H})$	
1635		$\delta(\text{O}-\text{H})$	
1384		$\nu(\text{NO}_3^-)$	
1072		$\delta_s(\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H})$	
1150		$\delta_{as}(\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H})$	
477, 623, 735		$\nu(\text{Al}-\text{O})$	
НТФ		НТФ-бемит	
2316	$\nu(\text{P}-\text{OH})$	1641	$\delta(\text{O}-\text{H})$

Продолжение таблицы 3.2

1635	δ (O–H)	1151	ν (P=O) PO(OH)
1396	δ (C–H)	1072	δ_s (O–H \cdots O–H)
1231	δ (P–OH) HPO_3^-		
1147	ν_{as} (P=O)		
1072	ν_{as} (P–O)		
1047	ν_s (P–O)		
1002	ν_s (P–OH)		
937	ν_s (P–OH) HPO_3^-		
798	ν (P–C)		
Комплексонат Al(III)-НТФ			
		1163	ν (PO ₂) ν (PO–Al) POO(OH)
		950	ν (P–OH)
		763	ν (P–C)
		561	
ОЭДФ		ОЭДФ- бемит	
2293	ν (P–OH)	1640	δ (O–H)
1640	δ (O–H)	1150	ν (P=O) PO(OH)
1450	δ (C–H)	1070	δ_s (O–H \cdots O–H)
1170	ν_{as} (P=O)		
1112	ν_{as} (P–O) PO_3^{2-}		
1060	ν_s (P–O) HPO_3^-		
1024	ν_s (P–O) HPO_3^-		
961	ν_s (P–O) PO_3^{2-}		
931	ν_{as} (P–OH) HPO_3^-		
813	ν (P–C)		
ИДУМФ		ИДУМФ- бемит	
2455	ν (P–OH)	1637	δ (O–H)
1737	ν_{as} (C=O)	1404	ν_{as} (C=O)
1423	δ (C–O–H)	1386	ν (NO ₃ ⁻), ν_s (C=O)
1218	ν (P=O) + ν (C–O)	1156	ν (P=O) PO(OH)
1073	δ (P–OH)	1070	δ_s (O–H \cdots O–H)
933	δ (P–OH)		
ГЭИДФ		ГЭИДФ- бемит	
		1638	δ (O–H)
		1150	ν (P=O) PO(OH)
		1075	δ_s (O–H \cdots O–H)

В ИК-спектре кристаллического препарата НТФ (рисунок 3.9 а) полоса поглощения при 937 см^{-1} характерна для валентного колебания связи Р–ОН протонированных фосфоновых групп. В спектре присутствуют полоса 1147 см^{-1} колебания фосфорильной группы Р=О, протонированных фосфоновых групп (валентные симметричные колебания (Р–ОН) при 1002 см^{-1}). В области 1072 см^{-1} и 1047 см^{-1} присутствуют ассиметричные и симметричные валентные колебания связи Р–О, соответственно. Узкая малоинтенсивная полоса, наблюдаемая при 798 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям связи Р–С. Полученный ИК-спектр кристаллического НТФ сопоставим с ИК-спектрами НТФ, приведенными в работах [135, 141, 195].

В ИК-спектре чистого препарата ОЭДФ (рисунок 3.9 б) присутствует полоса поглощения при 931 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связи Р–ОН протонированных фосфоновых групп. Валентным колебаниям связей Р=О фосфорильной группы соответствуют пики при 1170 см^{-1} . В области 1112 см^{-1} , 1060 см^{-1} и 1024 см^{-1} присутствуют валентные колебания связи Р–О, соответственно. При 813 см^{-1} наблюдается полоса, характерная для валентных колебаний связи Р–С. В целом, полученный ИК-спектр препарата ОЭДФ согласуется с литературными данными [197–199].

ИК-спектр кристаллического препарата ИДУМФ (рисунок 3.9 в) характеризуется прежде всего наличием полос, связанных с колебаниями карбоксильной группы –СООН. Их отнесение было сделано с учетом данных авторов по ИК спектрам кристаллических препаратов ИДУМФ и ИДУМФ на поверхности Fe_3O_4 [153]. Интенсивная полоса при 1737 см^{-1} , обусловленная ассиметричными валентными колебаниями связи С=О. Полоса при 1423 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связи С–О–Н карбоксильной группы –СООН. Полоса поглощения при 1218 см^{-1} одновременно соответствует валентным колебаниям связи С–О и валентным колебаниям связи Р=О фосфоновой группы. Полосы при 1073 см^{-1} и 933 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям связи Р–ОН. В целом, ИК-спектр ИДУМФ согласуется с литературными данными [153, 173, 200].

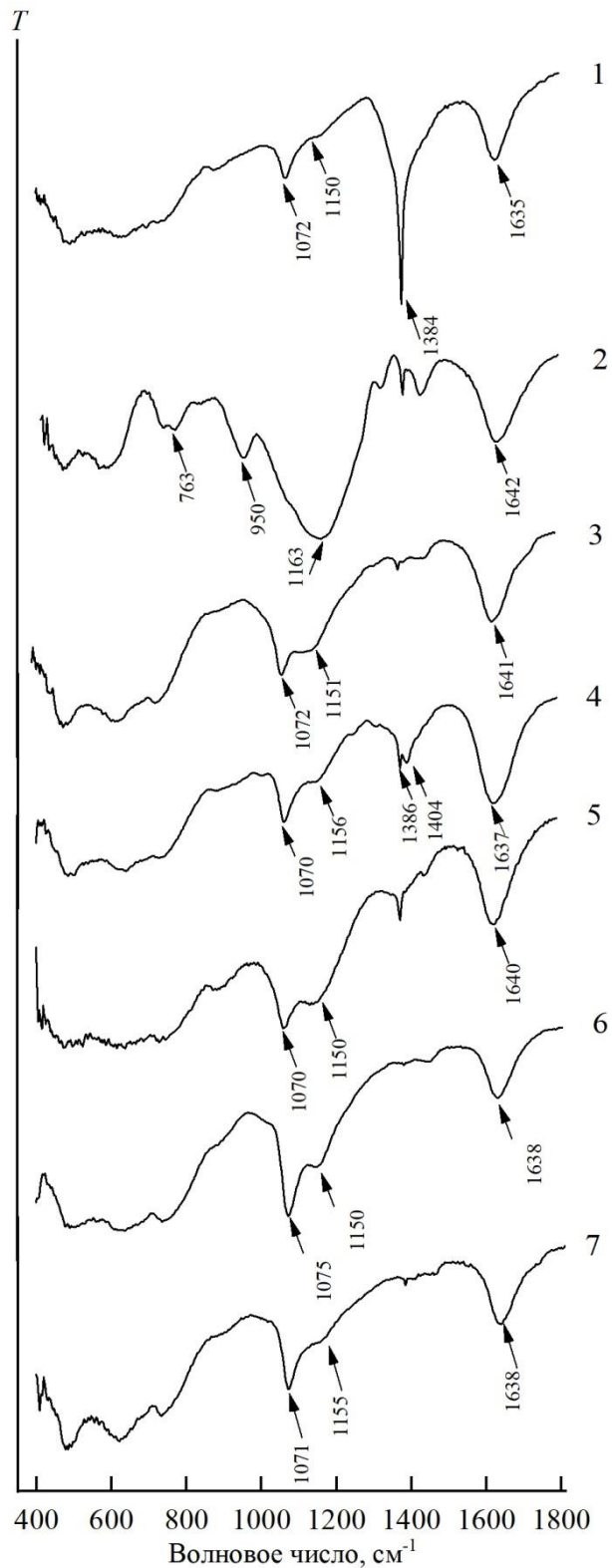


Рисунок 3.10 – ИК-спектры: бемит (1), НТФ-комплексонат (2), НТФ-бемит (3), ИДУМФ-бемит (4), ОЭДФ-бемит (5), ГЭИДФ-бемит (6), ЭДФ-бемит (7)

Закрепление фосфоновых комплексонов на бемите приводит к усилению поглощения в ИК-спектрах в области $900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ по сравнению с исходным бемитом, что однозначно указывает на появление поверхностных фосфоновых

групп (рисунок 3.10) [184, 186, 201]. Наличие значительного поглощения в этой области самого бемита затрудняет интерпретацию полос поглощения, связанных с присутствием комплексонов. Интенсивный пик поглощения связи О–Н межслоевых ОН-групп самого бемита накладывается на поглощение фосфоновых групп, однако, дифференциальный ИК-спектр (модифицированный бемит - бемит) показывает, что полоса поглощения, связанная с фосфоновой группой комплексонов находится в области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. В отличие от кристаллических препаратов, для всех ФК, закрепленных на бемите, эта полоса не имеет выраженной тонкой структуры, также как и для образца синтезированного нами комплексоната Al(III) с НТФ, который характеризуется широкой бесструктурной полосой в области (рисунок 3.10). Отсутствие тонкой структуры полосы поглощения фосфоновой группы при закреплении НТФ на поверхности оксидов железа и алюминия также отмечали в работах [141, 202]. Подобные изменения указывают на более равноценное состояние P–O в фосфоновой группе при образовании связи с атомами алюминия поверхности. Однако, сделать однозначный вывод о моно-, би- или тридентатном механизме связывания ФК с поверхностью нельзя [1, 20].

В ИК-спектре ИДУМФ-бемита (рисунок 3.10), помимо полосы поглощения фосфоновой группы, присутствуют полосы, характерные для карбоксильной группы –COOH, как это ранее наблюдалось для ИДУМФ на поверхности магнетита [153]. В ИК-спектре ИДУМФ-бемита полоса поглощения при 1737 см^{-1} свободного комплексона расщепляется на полосы, относящиеся ассиметричным (1637 см^{-1}) и симметричным валентным (1386 см^{-1}) колебаниям связи –COO⁻. Подобное расщепление наблюдалась и при иммобилизации ИДУМФ на магнетите [153, 173], на наночастицах суперпарамагнитного оксида железа [200]. Связывание ИДУМФ с поверхностью бемита, как и других ФК, происходит только за счет фосфоновой группы, а карбоксильные группы ИДУМФ не участвуют во взаимодействии с поверхностью.

Таким образом, ИК-спектры модифицированного бемита доказывают присутствие фосфоновых комплексонов на поверхности и указывают на то, что

при закреплении комплексонов происходит изменение в состоянии их фосфоновых групп.

Информация о состоянии фосфоновых комплексонов на поверхности бемита не только для сухих образцов, но и при их контакте с водным раствором является важной с точки зрения того, что именно в этих условиях будут исследоваться протолитические и сорбционные равновесия. ИК-спектроскопия с использованием приставки МНПВО для исследования реакций протонирования/депротонирования фосфоновых комплексонов (ОЭДФ, НТФ, N,N-бис(2-гидроксиэтил)аминометиленфосфоновая кислота) в водных растворах и при их сорбции на поверхности бемита была использована ранее в работах [196, 201]. Аналогичный подход был применен и нами для характеристики полученных образцов модифицированного бемита.

ИК-спектры НТФ в водных растворах при различных значениях кислотности среды (рисунок 3.11а) показывают, что в наиболее щелочной среде при рН 9 в ИК-спектре присутствуют две интенсивные полосы при 1102 см^{-1} и 969 см^{-1} , характерные асимметричным и симметричным валентным колебаниям Р–О связей, соответственно, депротонированных PO_3^{2-} групп. Согласно диаграмме распределения при данном значении рН НТФ присутствует в форме LN^{5-} , где все фосфоновые группы депротонированы. Полоса при 1102 см^{-1} объясняется цвиттер-ионной структурой, включающий внутримолекулярные водородные связи между Р–О и NH^+ группами. При увеличении кислотности среды до рН 5, происходит протонирование фосфоновых групп НТФ и в растворе преобладает форма LN_3^{3-} . В ИК спектре появляется новая полоса при 1176 см^{-1} , соответствующая асимметричному валентному колебанию Р–О связей протонированных HPO_3^- групп. Полоса при 1080 см^{-1} и характерны симметричным валентным колебаниям Р–О связи PO_3^{2-} групп, и симметричным валентным колебаниям связи Р–О HPO_3^- групп. Малоинтенсивная полоса 922 см^{-1} характеризует колебания Р–ОН HPO_3^- групп. Таким образом, ИК-спектры водных растворов НТФ отражают процесс протонирования фосфоновых групп комплексона.

На ИК-спектрах водной суспензии бемита (рисунок 3.11 б), также как и для сухих образцов, имеется пик при 1072 см^{-1} , характерный для деформационных колебаний связи О-Н межслоевых гидроксо-групп НТФ-бемита. Его интенсивность с ростом рН уменьшается вследствие разрушения водородных связей, вызванных депротонированием ОН-групп. В спектрах суспензии НТФ-бемита (рисунок 3.11 в) пик, связанный с НТФ, располагается при 1151 см^{-1} , также как и для сухого образца НТФ-бемита. При рН 9 этот пик отсутствует, что связано с десорбцией НТФ с поверхности в щелочной среде. В целом, ИК-спектры водной суспензии НТФ-бемита в диапазоне рН 5–9 не несут информацию о состоянии фосфоновых групп комплексона на поверхности.

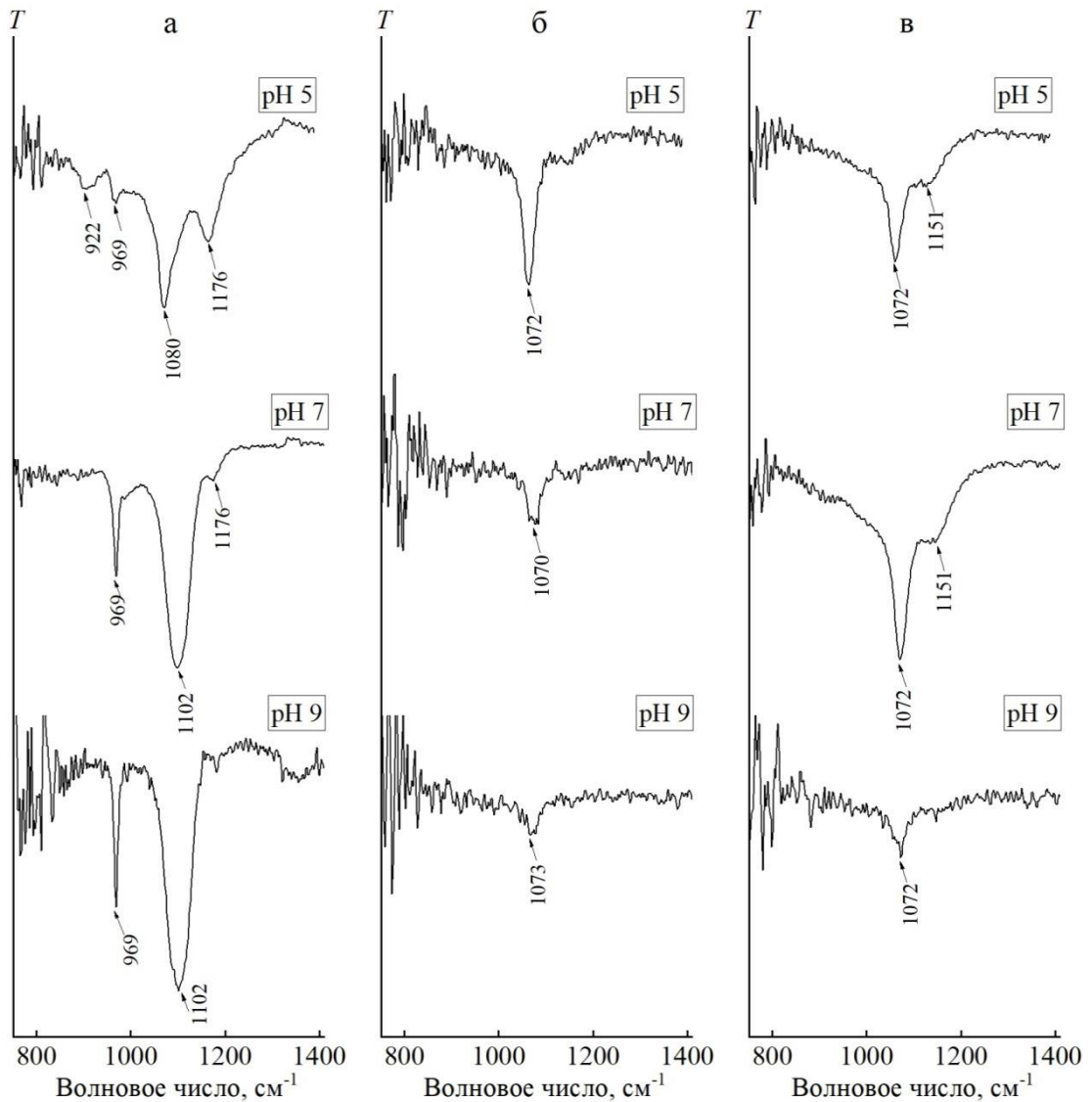


Рисунок 3.11 – ИК –спектры при разных значениях рН: водный раствор НТФ (а), водная суспензия бемита (б), водная суспензия НТФ-бемита (в)

3.2.5 Рентгенофотоэлектронные спектры

На рисунке 3.12 представлены обзорные РФЭ-спектры исследованных образцов и их разложение на отдельные компоненты, отнесение которых приведено в таблице 3.3.

В РФЭ-спектре (рисунок 3.12) бемита наблюдаются линии, соответствующие алюминию ($Al2p$), кислороду ($O1s$), азоту ($N1s$) [186]. В спектре $Al2p$ присутствует один спектральный компонент с энергией связи $E_{св}$ 74,3 эВ, характерный для связи Al–O в оксидах [21, 203, 204]. Спектр $O1s$ состоит из двух компонентов, характерные для связей Al–O (531,2 эВ) и Al–O–H (532,8 эВ) [21, 135, 141, 203]. Полоса $N1s$ содержит компонент при $E_{св}$ 407,8 эВ, который относится к азоту примесных хемосорбированных NO_3^- -ионов.

Обзорный РФЭ-спектр свободной НТФ содержит линии, соответствующих углероду ($C1s$), кислороду ($O1s$), фосфору ($P2p$) и азоту ($N1s$) (рисунок 3.12). Аналогичные линии имеются и в спектре НТФ-модифицированного бемита, что доказывает наличия модификатора на поверхности (рисунок 3.12).

Спектр $Al2p$ для НТФ-бемита показывает наличие дополнительного спектральный компонент с энергией связи $E_{св}$ 75,1 эВ, характерной для связи Al–OP в дополнении к компоненту, характерному для связи Al–O в оксидах

Спектр $P2p$ препарата НТФ содержит один компонент с $E_{св}$ 134,1 эВ, связанной с наличием эквивалентного состояния атомов фосфора во всех трех фосфоновых группах молекулы НТФ. Для НТФ, закрепленной на поверхности бемита, спектр $P2p$ содержит два компонента с приблизительно равным вкладом: в дополнении к компоненту с $E_{св}$ 134,1 эВ (P–OH) появляется компонент с $E_{св}$ 133,3 эВ. Аналогичный компонент с $E_{св}$ 133,1 эВ присутствует в спектре комплексоната алюминия с НТФ, что однозначно позволяет отнести его к связи PO–Al. Таким образом, спектр $P2p$ указывает на наличие на поверхности НТФ-бемита как свободных протонированных фосфоновых групп, так и фосфоновых групп, связанных с поверхностью [186]. Авторами работы [141] получены для НТФ сорбированной на поверхности алюминия спектры $P2p$ с

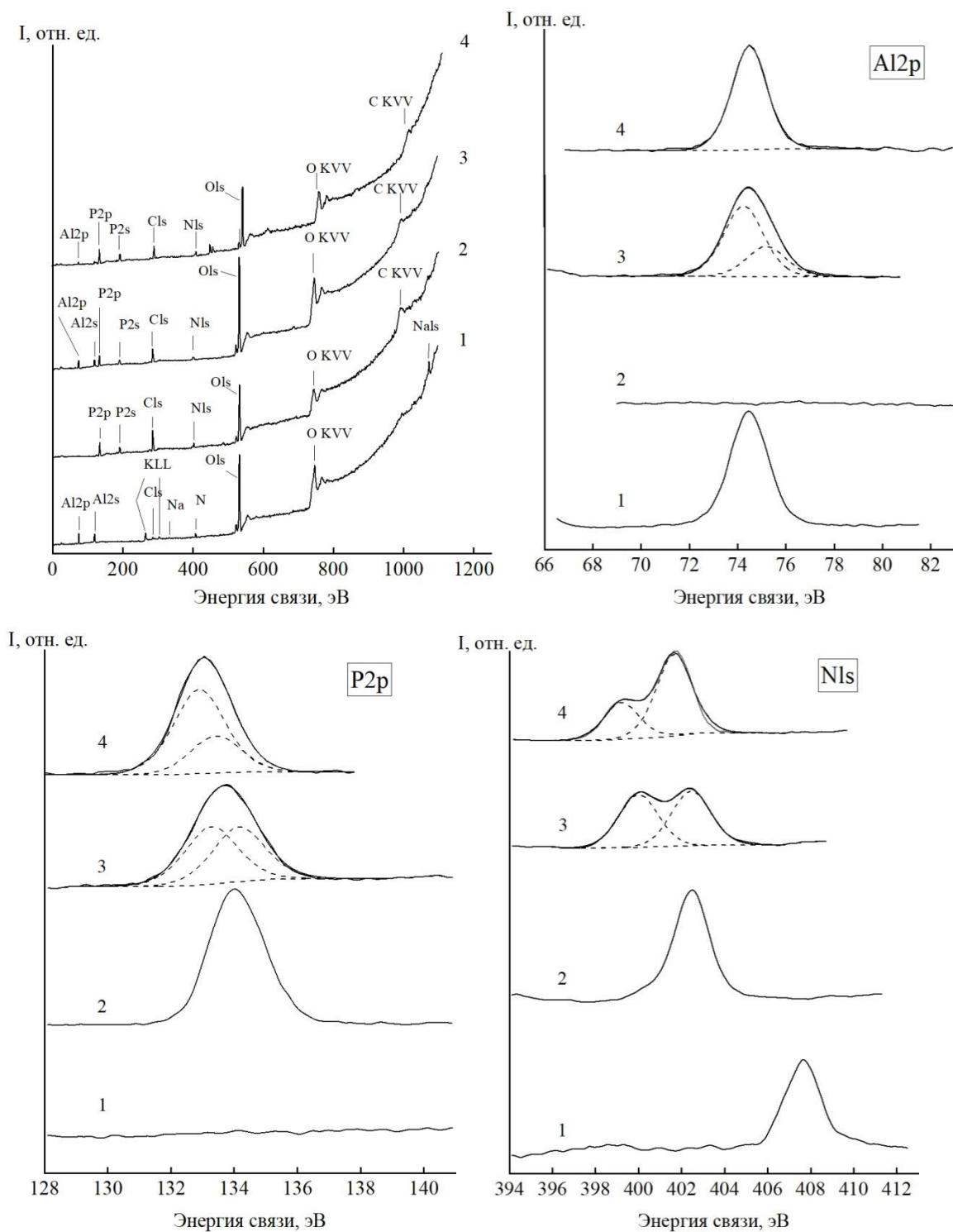
близкими по положению двумя пиками с $E_{\text{св}}$ 134,2 эВ и $E_{\text{св}}$ 133,3 эВ. Спектр $P2p$ с близкими по положению двумя пиками представлен в работах для глицин-N,N-ди(метиленфосфоновой) кислоты на стали [205], для имино-N, N-диуксусная-N-метиленфосфоновой кислоты на Fe_3O_4 [200], для НТФ на лизардите $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ [206].

Спектр N1s для препарата НТФ содержит один компонент с $E_{\text{св}}$ 402,5 эВ, который относится к бетаиновой структуре кристаллического комплексона, в котором протонированный атом азота образуют внутримолекулярную водородную связь с атомом кислорода одной из диссоциированных фосфоновых групп. В случае НТФ, закрепленной на поверхности бемита в спектре $N1s$ присутствуют два компонента с $E_{\text{св}}$ 402,5 эВ и 400,1 эВ. Схожий по положению компонент с $E_{\text{св}}$ 399,3 эВ присутствует в спектре фосфоната алюминия. Появление более низкоэнергетического компонента, по сравнению со свободной НТФ, указывает на ослабление водородной связи, вызванное участием фосфоновой группы в связывании с атомом алюминия при взаимодействии с поверхностью или при образовании фосфоната. В работе [135, 141] при сорбции НТФ на поверхности алюминия спектры $N1s$ содержали три компонента с $E_{\text{св}}$ 403,1 эВ, $E_{\text{св}}$ 402,4 эВ и $E_{\text{св}}$ 400,5 эВ.

Спектр C1s для чистого препарата НТФ выделено несколько компонентов, главный из которых 285,1 эВ отвечает метиленовым CH_2 группам НТФ, а компоненты 286,5 эВ и 288,9 эВ связаны с присутствием C–O, C=O состояний (загрязнение поверхности углеродсодержащими соединениями).

Спектр O1s для бемита содержит два компонента с энергией связи 531,2 эВ (Al–O) и 532,8 эВ (Al–OH). Два неэквивалентных состояния кислорода фиксируются для препарата НТФ 531,2 эВ (P=O) и 533,0 эВ (P–OH). Основная компонента спектра $O1s$ для НТФ-бемита с $E_{\text{св}}$ 532,5 эВ вероятно связана с образованием на поверхности носителя новой связи PO–Al, при этом остальные компоненты отвечают связям P–OH (533,4 эВ) и Al–O (531,2 эВ). Образование связи P–O–Al (532,1 эВ) в фосфонате алюминия приводит к смещению компонента, характерной для связи PO–H в более низкоэнергетическую область.

Таким образом, результаты сравнительного анализа РФЭ- спектров бемита, НТФ, НТФ-бемита, комплексоната алюминия с НТФ (спектры $Al2p$, $O1s$, $P2p$, $N1s$) однозначно доказывают участие фосфоновых групп НТФ в связывании с поверхностью бемита с образованием связи $P-O-Al$. В образце НТФ-бемита присутствуют как свободные от взаимодействия с поверхностью, так и закрепленные на поверхности фосфоновые группы.



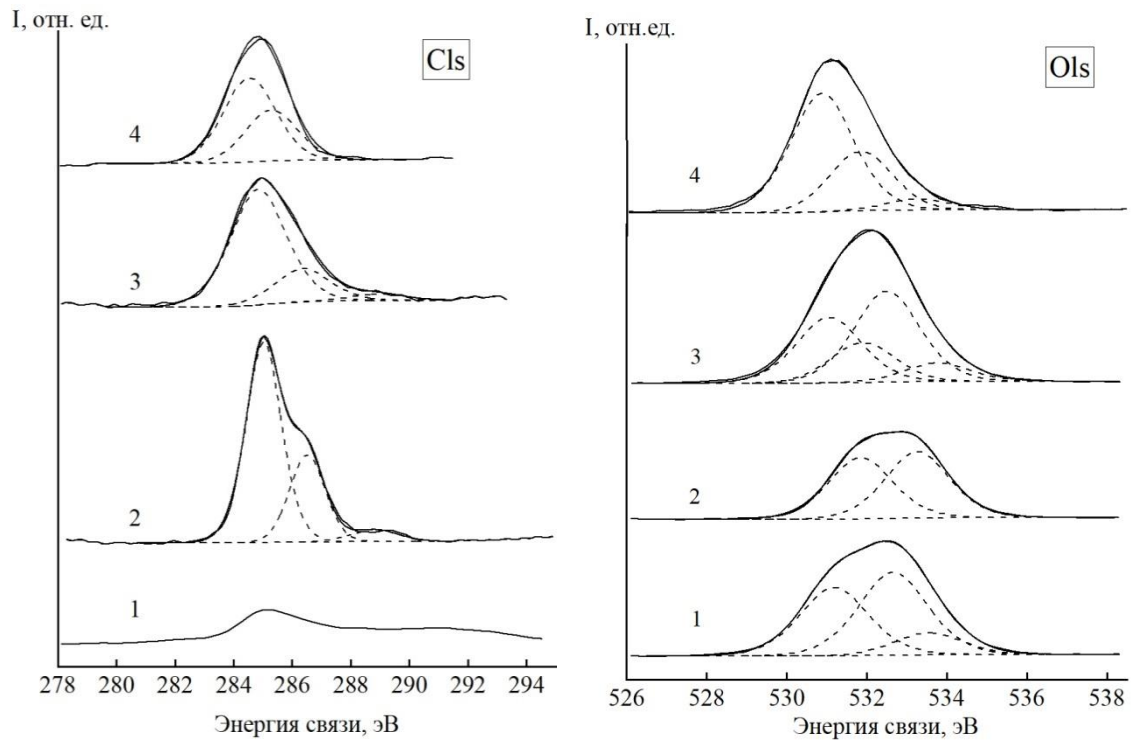


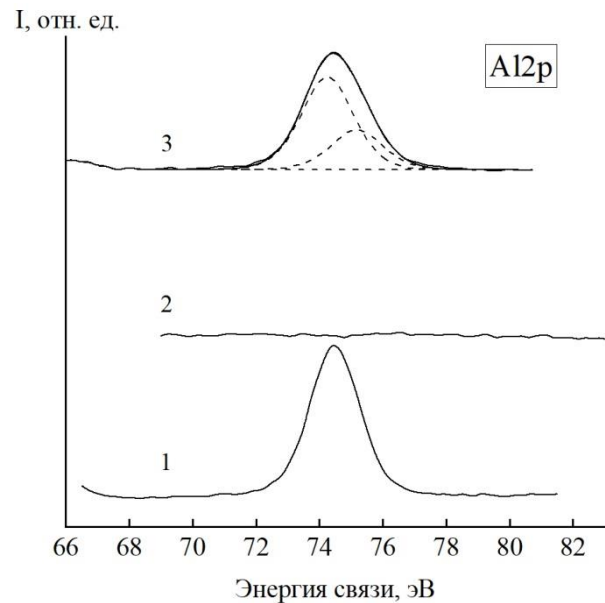
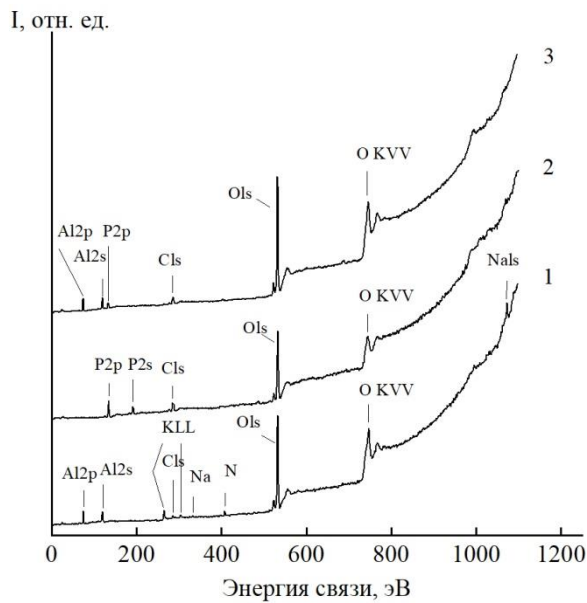
Рисунок 3.12 – РФЭ спектры и их разложение на компоненты: бемит (1), НТФ (2), НТФ-бемит (3), комплексонат Al(III)-НТФ (4)

Таблица 3.3 – Результаты разложения РФЭ-спектров

Элемент	НТФ			Комплексонат Al(III)-НТФ			НТФ-бемит			Бемит		
	Е _{св} , эВ	%	Отнесение	Е _{св} , эВ	%	Отнесение	Е _{св} , эВ	%	Отнесение	Е _{св} , эВ	%	Отнесение
Al2p				74,5	100		74,3	80	Al-O	74,3	100	Al-O
							75,1	20	Al-OP			
O1s	531,2	48	P=O	531,1	63	P=O	531,2	32	Al-O	531,2	42	Al-O
				532,1	31	PO-Al	532,5	57	PO-Al	532,8	50	Al-O-H
	533,0	52	P-OH	533,5	6	H ₂ O	533,4	11	PO-H	533,5	8	H ₂ O
P2p				133,1	100	PO-Al	133,3	52	PO-Al			
	134,1	100	P-OH				134,1	48	P-OH			
N1s				399,3	38	=N-	400,1	49	=N-			
	402,5	100	=NH ⁺ -	401,7	62	=NH ⁺ -	402,5	51	=NH ⁺ -			

На рисунке 3.13 приведены обзорные РФЭ-спектры ОЭДФ и ОЭДФ-бемит и их разложение на отдельные компоненты, отнесение которых приведено в таблице 3.4. При закреплении ОЭДФ на поверхности наблюдается появление характерных линий, соответствующих фосфору (P2p) (рисунок 3.13). В спектре Al2p для ОЭДФ-бемита присутствуют два спектральных компонента с энергией

связи 75,1 эВ, характерной для связи Al–OP, также компонент (74,3 эВ) характерный для связи Al–O самой подложки. В спектре фосфора P2p чистого препарата ОЭДФ присутствует один компонент с $E_{св}$ 134,1 эВ, связанный с наличием эквивалентного состояния атомов фосфора во всех трех фосфоновых группах молекулы ОЭДФ. На порошке ОЭДФ-бемит спектр фосфора P2p (133,9 эВ) менее интенсивнее. Данный спектр состоит из двух составных компонентов связи (P–OH, PO–Al), однако параметры спектра не позволили провести его устойчивое разложение на два пика. При разложении спектра кислорода O1s для чистого ОЭДФ фиксируется два неэквивалентным состояний кислорода с энергиями связи 531,5 эВ и 533,0 эВ, характерные для связей P=O и P–OH, соответственно. Для ОЭДФ, закрепленной на поверхности бемита, спектр O1s содержит три компонента с $E_{св}$ 533,4 эВ (P–OH), 532,3 эВ (PO–Al) и 531,2 эВ (Al–O).



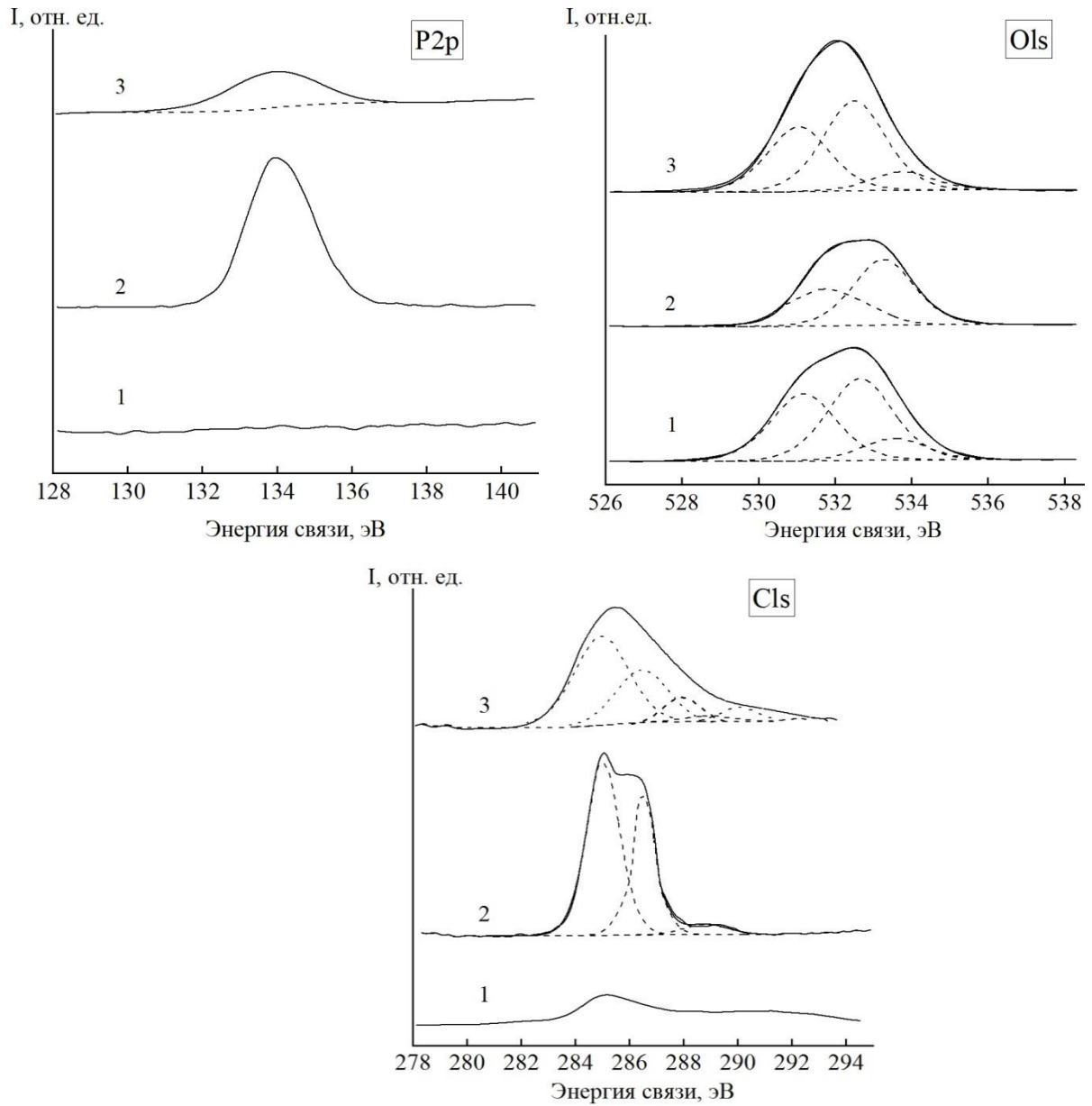


Рисунок 3.13 – РФЭ-спектры и их разложение на компоненты: бемит (1), ОЭДФ (2), ОЭДФ-бемит (3)

Таблица 3.4 – Результаты разложения РФЭ-спектров

Элемент	ОЭДФ			ОЭДФ-бемит		
	$E_{св}$, эВ	%	Отнесение	$E_{св}$, эВ	%	Отнесение
Al2p				74,3	~85	Al–O
				75,1	~15	Al–OP
O1s	531,5	39	P=O	531,2	36	Al–O
				532,3	48	PO–Al
	533,0	61	P–OH	533,4	16	PO–H
P2p	133,9	100	P–OH	134,1	100	P–OH

3.2.6 Термический анализ

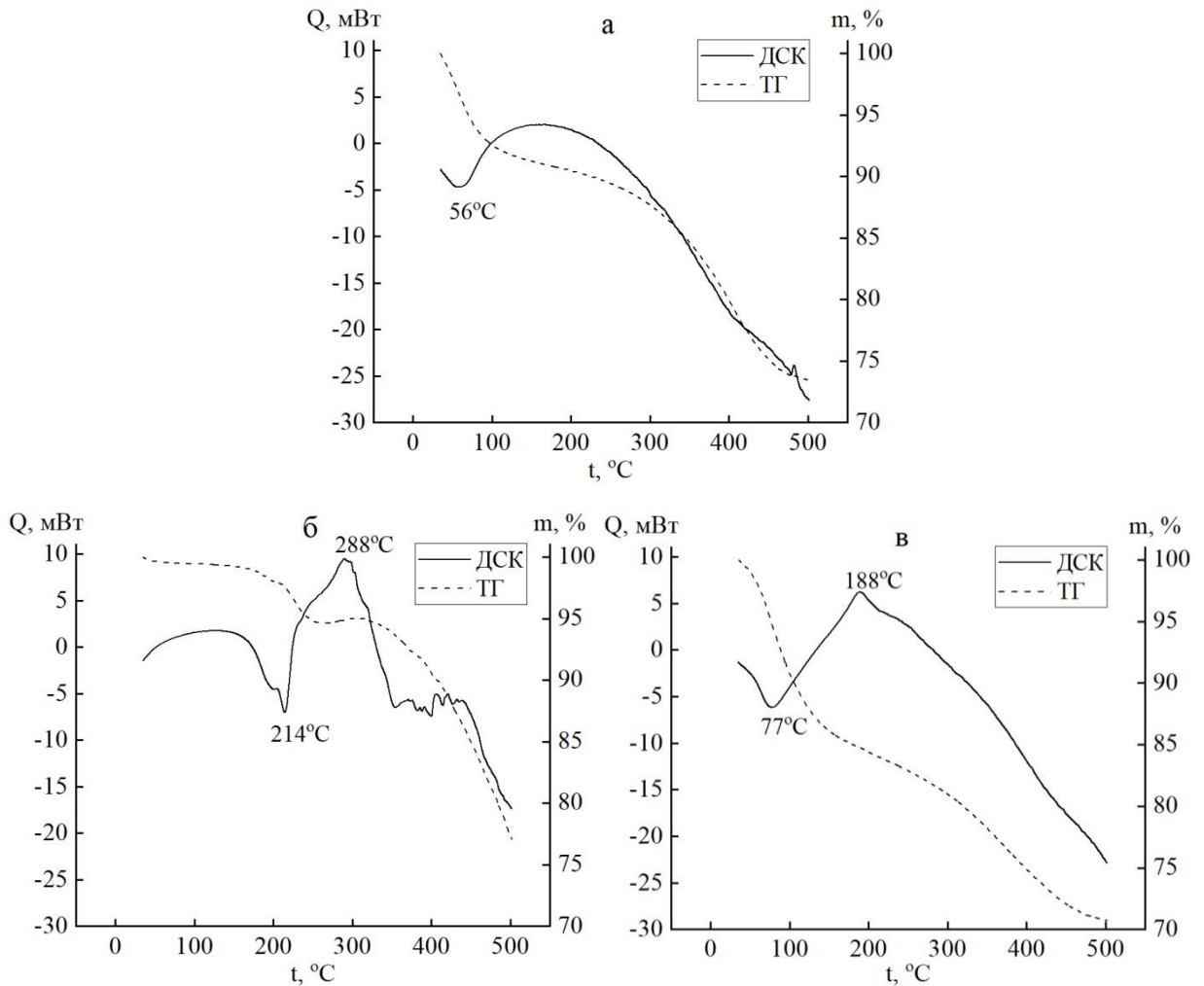
Результаты термогравиметрического (ТГ) анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) бемита (рисунок 3.14 а) показывают первоначально незначительное уменьшение массы бемита на ~5% (эндоэффект при 56°C), что связано с удалением физически сорбированной (слабосвязанной) воды. Дальнейшее нагревание образца до температуры 500°C приводит к потере массы (~16%), что обусловлено эндотермическим переходом бемита в низкотемпературные оксиды алюминия: $2 \gamma\text{-AlO(OH)} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (расчетная потеря массы 15%) [41, 51, 207, 208].

На ДСК кривой кристаллического препарата НТФ присутствует эндо-пик при 214°C, связанный с потерей массы (~5%) за счет удаления неструктурной воды и интенсивные пики экзо-процесса разложения НТФ при температурах 250–350°C (максимум 28°C), сопровождающиеся дальнейшей потерей массы (~22%) (рисунок 3.14 б). Согласно данным [23, 195, 209, 210], в составе продуктов термолитического разложения кристаллической НТФ при 40–750°C (в атмосфере азота) присутствуют вода, формальдегид, аммиак, диаминоэтан, метаноламин, метилфосфин, триметиламин, триметилфосфин, триметилфосфиноксид, фосфорная кислота, аминотриэтилфосфоновая кислота, метиламиноди(метиленидифосфоновая) кислота, гидроксиметиленидифосфоновая кислота.

Для НТФ-модифицированного бемита наблюдается первоначальная значительная потеря массы (~15%) с эндотермическим эффектом при 77°C за счет удаления сорбированной воды, содержание которой больше, чем для исходного бемита. При температурах 200–500°C потеря массы составляет ~15% и сопровождается экзотермическими эффектами при температурах 150–250°C (максимум 188°C), что обусловлено термодеструкцией закрепленной НТФ (рисунок 3.14 в). Разложение НТФ на поверхности происходит при более низких температурах, чем для кристаллического комплексона.

Для препарата кристаллической ОЭДФ эндо-пик, наблюдаемый при 95°C (потеря массы $\sim 5\%$), связан с удалением слабосвязанной воды. Уменьшение массы еще на $\sim 5\%$ (эндоэффект при 195°C) связан с частичным разложением ОЭДФ до воды, уксусной кислоты и пирофосфорных кислот (рисунок 3.14 г). Интенсивный экзотермический пик при температуре и 285°C , сопровождающийся большой потерей массы ($\sim 30\%$), связан с разложением ОЭДФ до ацетальдегида, триэтилфосфин оксида и пирофосфорных кислот [197, 209].

На ДСК кривой ОЭДФ-модифицированного бемита при температуре 77°C фиксируется эндо-пик, который связан с удалением слабосвязанной воды, при этом потеря массы составляет $\sim 5\%$ (рисунок 3.14 д). При дальнейшем повышении температуры до $150\text{--}500^{\circ}\text{C}$ общая потеря массы составляет $\sim 29\%$, что несколько больше по сравнению бемитом. Вероятно, это связано термическим разложением ОЭДФ на поверхности бемита [197].



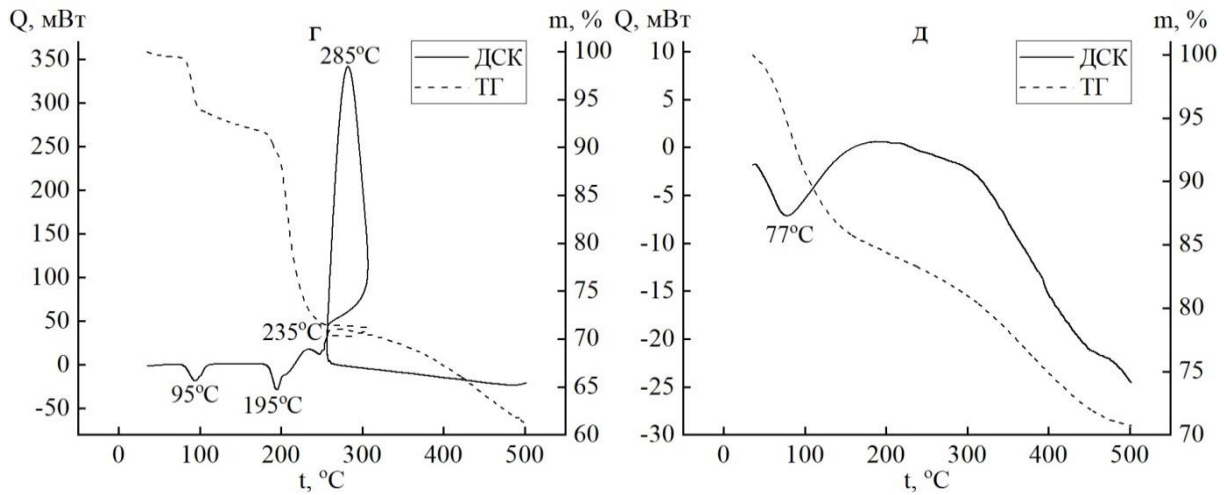


Рисунок 3.14 – Кривые термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии: бемит (а), НТФ (б), НТФ-бемит (в), ОЭДФ (г), ОЭДФ-бемит (д)

Таким образом, данные термического анализа показывают, что верхняя температурная граница устойчивости бемита, модифицированного фосфоновыми комплексами (НТФ-бемит, ОЭДФ-бемит), составляет около 150°C . Дальнейшее увеличение температуры приводит к термодеструкции комплекса на поверхности.

3.2.7 Кислотно-основные свойства

Одной из важнейших характеристик сорбентов является протолитические свойства поверхностных функциональных групп, которые изучаются методом потенциометрического (кислотно-основного) титрования. При определении констант диссоциации поверхностных ОН-групп различных (гидр)оксидов используют электростатические модели двойного электрического слоя (ДЭС), такие как модель постоянной емкости, диффузная модель, основная модель Штерна, трехслойная модель [64, 65]. Расчеты в этом случае проводятся с использованием специализированных программ, таких как FITEQL. Другой более простой подход состоит в расчете кажущихся констант диссоциации при различных значениях степени ионизации привитых групп и экстраполяции полученных значений на нулевой заряд поверхности. Для минимизации влияния электростатического фактора на константы диссоциации необходимо

использовать высокие значения ионной силы раствора, что приводит к экранированию заряда привитых групп ионами электролита. В этом случае определение констант диссоциации поверхностных ОН-групп проводится аналогично тому, как это делается для растворов.

В настоящей работе математическая обработка кривой кислотно-основного титрования бемита раствором щелочи была проведена без учета электростатического фактора. Амфотерные свойства поверхностных ОН-групп бемита ($\equiv\text{Al-OH}$) описываются реакциями:



Рассчитанные константы этих равновесий, а также изоэлектрическая составляющая: $\text{pK}_{a1}=7,2\pm 0,1$, $\text{pK}_{a2}=9,8\pm 0,1$, $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=8,5\pm 0,2$ [186, 194]. Полученные значения хорошо согласуются с данными, представленными в литературе (таблица 1.1).

Знание кислотно-основных свойств привитых соединений имеет большое значение для оценки комплексообразующих и сорбционных свойств носителей. Расчет констант диссоциации функциональных групп соединений, закрепленных на поверхности, является еще более сложной задачей, чем описание протолитических свойств (гидр)оксидов. В литературе исследованы протолитические равновесия привитых к поверхности кремнеземов соединений, содержащих амино-группы, карбоксильные группы, фосфоновые группы. При этом большое внимание уделяется сопоставлению констант диссоциации привитых групп с их аналогами в растворах (гомогенные аналоги). Наблюдаемые различия могут быть связаны с различными причинами, приведенными в [13].

В настоящей работе моделирование кривых кислотно-основного титрования бемита, модифицированного фосфоновыми комплексонами, проведено с использованием простейшей неэлектростатической модели поверхности. Подобная «псевдогомогенная» модель используется в литературе для описания протолитических свойств различных носителей. Кислотно-основные свойства исследуемых ФК в водных растворах хорошо известны [211–217], что позволяет провести сопоставление свойств свободных и закрепленных соединений.

Кривые потенциометрического титрования водных растворов фосфоновых комплексонов (НТФ, ОЭДФ, ИДУМФ) раствором щелочи приведены на рисунках 3.15–3.17. Сопоставление полученных констант диссоциации фосфоновых комплексонов (таблица 3.5–3.7) с литературными данными показывает их хорошую сходимость [211–217]. НТФ в растворе является шестиосновой кислотой (H_6L), в процессе диссоциации которой происходит последовательное депротонирование фосфоновых групп (pK_1 – pK_5) и далее атома азота бетаиновой структуры комплексона (pK_6). ОЭДФ является четырехосновой кислотой (H_4L) за счет последовательной диссоциации двух фосфоновых групп (pK_1 – pK_4). ИДУМФ в растворе также ведет себя как четырехосновная кислота (H_4L), для которой последовательность диссоциации следующая: карбоксильные группы (pK_1 , pK_2), фосфоновая группа (pK_3), бетаиновый атом азота (pK_4) [218].

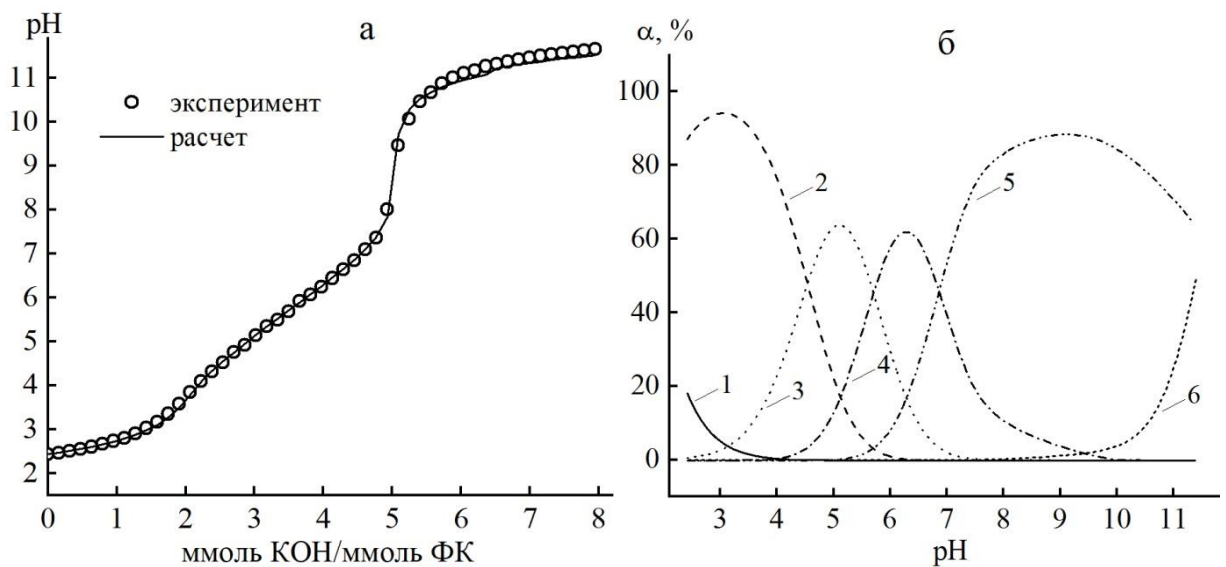


Рисунок 3.15 – Кривая потенциометрического титрования НТФ в растворе (а) и диаграмма долевого распределения (α , %). LH_5 (1), LH_4 (2), LH_3 (3), LH_2 (4), LH (5), L (6) (б). Линии проведены на основании рассчитанных значений констант диссоциации

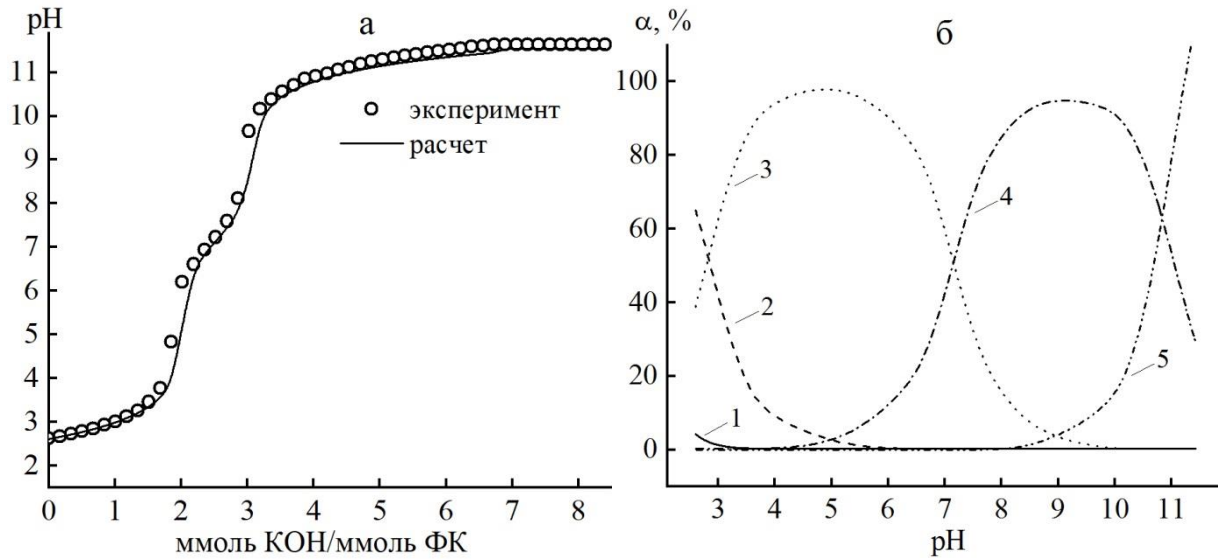


Рисунок 3.16 – Кривая потенциметрического титрования ОЭДФ в растворе (а) и диаграмма долевого распределения (α , %). LNH_4 (1), LNH_3 (2), LNH_2 (3), LNH (4), L (5) (б). Линии проведены на основании рассчитанных значений констант диссоциации

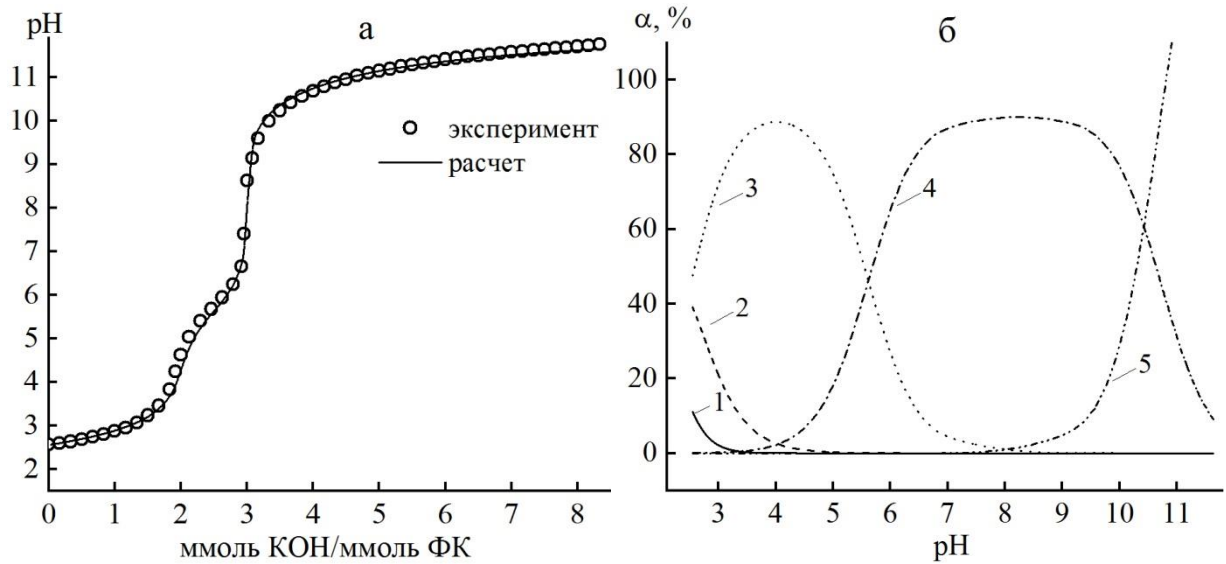


Рисунок 3.17 – Кривая потенциметрического титрования ИДУМФ в растворе (а) и диаграмма долевого распределения (α , %). LNH_4 (1), LNH_3 (2), LNH_2 (3), LNH (4), L (5) (б). Линии проведены на основании рассчитанных значений констант диссоциации

Таблица 3.5 – Ступенчатые константы диссоциации (рК) НТФ в растворе

Равновесие (Заряды частиц H_nL опущены)	Ступенчатые константы диссоциации (рК) ($I=0,1$ моль/дм ³ , 20 ± 1 °С)	
	наст. работа	лит. данные [211, 216, 217]
$H_6L \leftrightarrow H_5L + H^+$	не опред.	0,50
$H_5L \leftrightarrow H_4L + H^+$	$1,8 \pm 0,1$	1,4; 1,60; 1,66
$H_4L \leftrightarrow H_3L + H^+$	$4,6 \pm 0,1$	4,59; 4,63; 4,93
$H_3L \leftrightarrow H_2L + H^+$	$5,7 \pm 0,1$	5,89; 5,90; 6,16
$H_2L \leftrightarrow HL + H^+$	$6,9 \pm 0,1$	7,15; 7,22; 7,36
$HL \leftrightarrow L + H^+$	$11,8 \pm 0,1$	11,08; 12,50; 12,80

Таблица 3.6 – Ступенчатые константы диссоциации (рК) ОЭДФ в растворе

Равновесие (Заряды частиц H_nL опущены)	Ступенчатые константы диссоциации (рК) ($I=0,1$ моль/дм ³ , 20 ± 1 °С)	
	наст. работа	лит. данные [211–213]
$H_4L \leftrightarrow H_3L + H^+$	$1,4 \pm 0,1$	0,91; 1,60
$H_3L \leftrightarrow H_2L + H^+$	$2,8 \pm 0,1$	2,45; 2,70; 2,8
$H_2L \leftrightarrow HL + H^+$	$7,2 \pm 0,1$	6,77; 6,90; 7,01
$HL \leftrightarrow L + H^+$	$11,1 \pm 0,1$	10,87; 11,00; 11,1

Таблица 3.7 – Таблица Ступенчатые константы диссоциации (рК) ИДУМФ в растворе

Равновесие (Заряды частиц H_nL опущены)	Ступенчатые константы диссоциации (рК) ($I=0,1$ моль/дм ³ , 20 ± 1 °С)	
	наст. работа	лит. данные [212, 214, 215, 218, 219]
$H_4L \leftrightarrow H_3L + H^+$	$2,0 \pm 0,1$	1,2; 1,23; 1,4; 1,48; 1,7
$H_3L \leftrightarrow H_2L + H^+$	$2,5 \pm 0,1$	2,29; 2,30; 2,31; 2,33; 2,44
$H_2L \leftrightarrow HL + H^+$	$5,6 \pm 0,1$	5,47; 5,52; 5,55; 5,57; 5,62
$HL \leftrightarrow L + H^+$	$10,8 \pm 0,1$	10,11; 10,29; 10,52; 10,54; 10,74

На рисунок 3.19–3.21 представлены кривые потенциметрического титрования бемита, модифицированного фосфоновыми комплексами, которые отличаются от кривой титрования исходного бемита (рисунок 3.18). Бемит, модифицированный НТФ и ИДУМФ, показывают наличие на поверхности функциональных групп, обладающих более сильными кислотными свойствами, чем гидроксо-группы исходного бемита. При математической обработке кривых титрования ФК-бемита, исходя из предлагаемого нами механизма связывания комплексов с поверхностью (таблица 3.1), учитывалось, что основность

закрепленного на поверхности комплексона понижается на одну единицу вследствие участия одной из фосфоновых групп во взаимодействии с поверхностью. В этом случае НТФ на поверхности ведет себя как пятиосновная кислота ($\equiv\text{Al}-\text{LH}_5$), а ОЭДФ и ИДУМФ – как трехосновные ($\equiv\text{Al}-\text{LH}_3$) [186, 194]. Аналогичный подход к рассмотрению кислотно-основных свойств был использован ранее для различных ФК (ОЭДФ, НТФ, ЭДФ и др.), закрепленных на поверхности гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$) и бемита [74, 97, 124].

Полученные в результате моделирования константы диссоциации привитых фосфоновых комплексонов приведены в таблицах 3.8–3.10. Сопоставление полученных констант диссоциации для комплексонов, закрепленных на поверхности бемита, с соответствующими константами для раствора показывает, что при связывании с поверхностью способность к диссоциации свободных от взаимодействия с поверхностью фосфоновых и карбоксильных групп НТФ, ОЭДФ, ИДУМФ уменьшается (pK увеличивается на 2–5 единиц). Напротив, депротонирование атома азота связанных с поверхностью НТФ и ИДУМФ облегчается по сравнению с растворами (pK уменьшается на 1–2 единицы). Аналогичное, хотя и менее значительное, уменьшение констант диссоциации фосфоновых групп по сравнению с их аналогами в растворах наблюдали ранее для аминифосфоновых и аминодифосфоновых кислот, привитых к поверхности кремнезема (таблица 1.8) [2, 126, 127, 170], N-пропиламиноди–(метиленфосфоновых) кислот [128, 171, 220]. В то же время было отмечено, что константа диссоциации карбоксильной группы иминодиуксусной кислоты не изменяются при ее закреплении на поверхности [13, 162, 170]. В литературе отсутствуют данные по изменению константы протонирования азота в аминифосфоновых и аминокислотах при их закреплении на поверхности кремнезема, что связано с невозможностью проведения исследования диссоциации в сильнощелочной среде из-за остаточных силанольных группы поверхности.

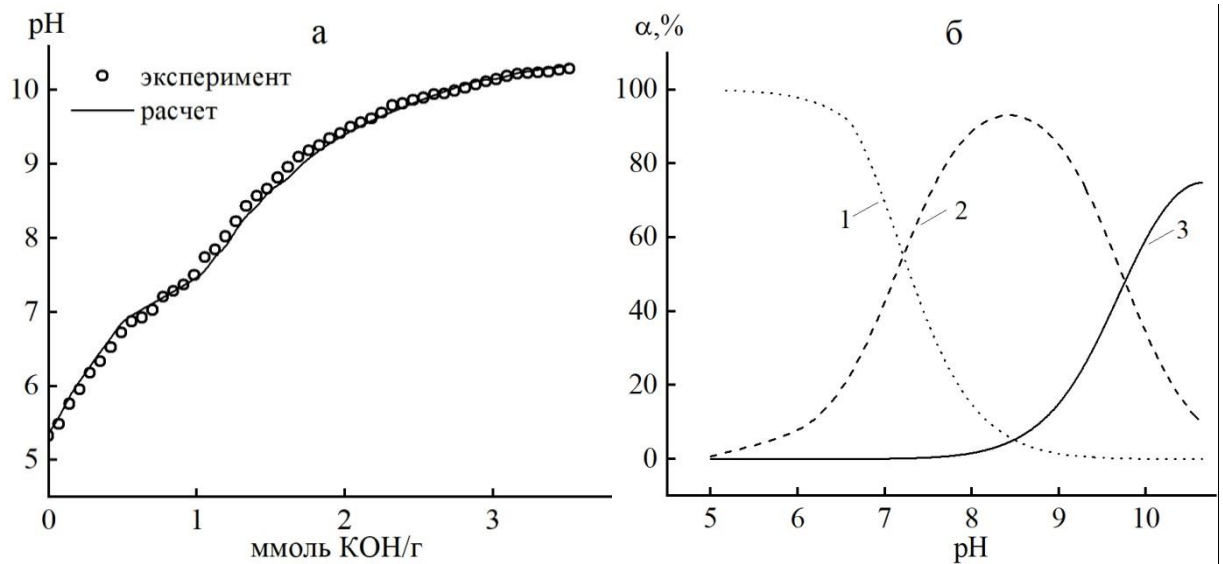


Рисунок 3.18 – Кривая потенциметрического титрования бемита (а) и диаграмма распределения различных форм поверхностных групп ($\alpha, \%$). $\equiv\text{AlOOH}_2^+$ (1), $\equiv\text{AlOOH}$ (2), $\equiv\text{AlOO}^-$ (3) (б).

Линии проведены на основании рассчитанных значений констант диссоциации

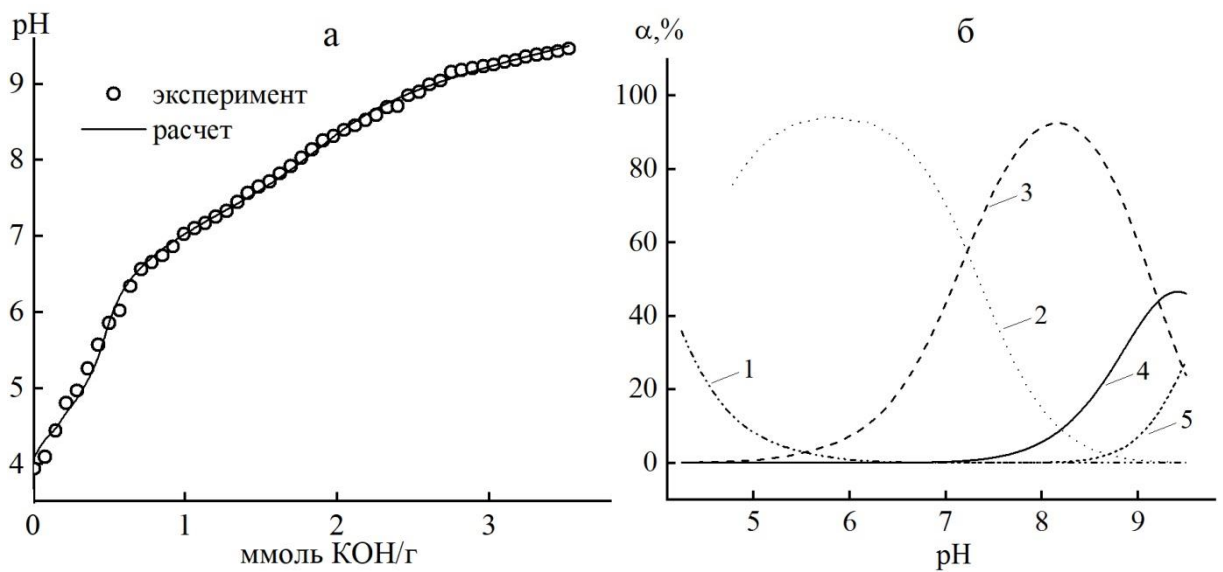


Рисунок 3.19 – Кривая потенциметрического титрования НТФ-бемита (а) и диаграмма распределения различных форм поверхностных групп ($\alpha, \%$). $\equiv\text{Al-LH}_4$ (1), $\equiv\text{Al-LH}_3$ (2), $\equiv\text{Al-LH}_2$ (3), $\equiv\text{Al-LH}$ (4), $\equiv\text{Al-L}$ (5) (б).

Линии проведены на основании рассчитанных значений констант диссоциации

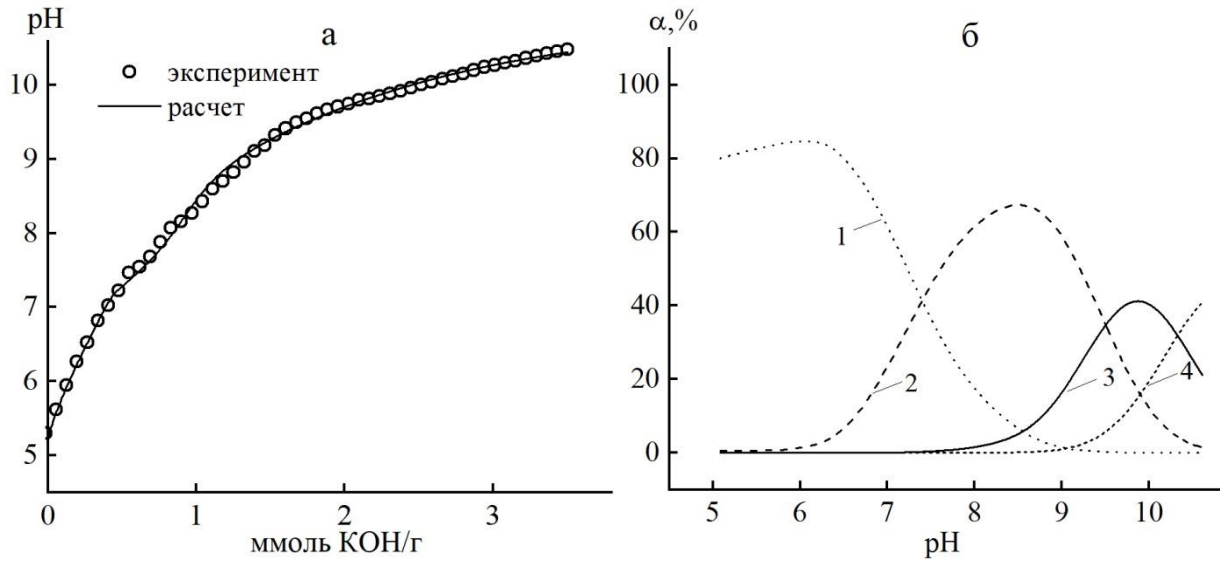


Рисунок 3.20 – Кривая потенциметрического титрования ОЭДФ-бемита (а) и диаграмма распределения различных форм поверхностных групп ($\alpha, \%$). $\equiv\text{Al-LH}_3$ (1), $\equiv\text{Al-LH}_2$ (2), $\equiv\text{Al-LH}$ (3), $\equiv\text{Al-L}$ (4) (б).

Линии проведены на основании рассчитанных значений констант диссоциации

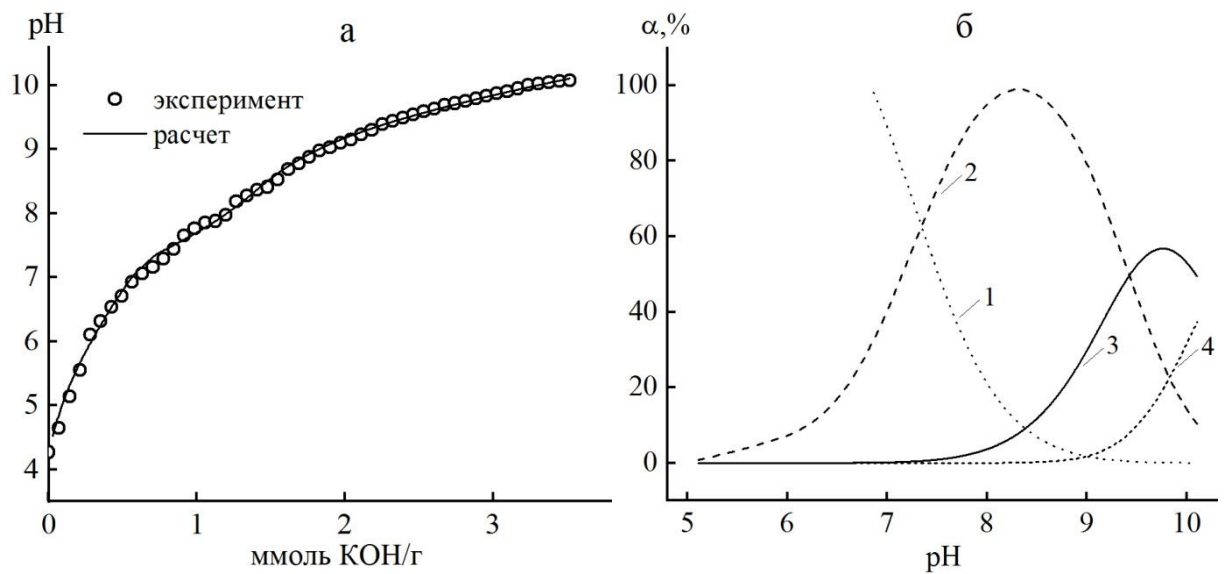


Рисунок 3.21 – Кривая потенциметрического титрования ИДУМФ-бемита (а) и диаграмма распределения различных форм поверхностных групп ($\alpha, \%$). $\equiv\text{Al-LH}_3$ (1), $\equiv\text{Al-LH}_2$ (2), $\equiv\text{Al-LH}$ (3), $\equiv\text{Al-L}$ (4) (б).

Линии проведены на основании рассчитанных значений констант диссоциации

Таблица 3.8 – Ступенчатые константы диссоциации (рК) НТФ на поверхности бемита и в растворе

Равновесие (Заряды частиц $\equiv\text{Al-LH}_n$ и H_nL опущены)	Функциональная группа	НТФ-бемит $\equiv\text{Al-LH}_5$ наст. работа	НТФ-раствор H_6L наст. работа
$\equiv\text{Al-LH}_6 \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_5 + \text{H}^+$ $\text{H}_6\text{L} \leftrightarrow \text{H}_5\text{L} + \text{H}^+$	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	---	не опред
$\equiv\text{Al-LH}_5 \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_4 + \text{H}^+$ $\text{H}_5\text{L} \leftrightarrow \text{H}_4\text{L} + \text{H}^+$	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	не опред	$1,8 \pm 0,1$
$\equiv\text{Al-LH}_4 \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_3 + \text{H}^+$ $\text{H}_4\text{L} \leftrightarrow \text{H}_3\text{L} + \text{H}^+$	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	$3,8 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$
$\equiv\text{Al-LH}_3 \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_2 + \text{H}^+$ $\text{H}_3\text{L} \leftrightarrow \text{H}_2\text{L} + \text{H}^+$	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	$7,3 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,1$
$\equiv\text{Al-LH}_2 \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH} + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{L} \leftrightarrow \text{HL} + \text{H}^+$	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	$9,2 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,1$
$\equiv\text{Al-LH} \leftrightarrow \equiv\text{Al-L} + \text{H}^+$ $\text{HL} \leftrightarrow \text{L} + \text{H}^+$	$=\text{NH}^+ -$	$9,7 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,1$

Таблица 3.9 – Ступенчатые константы диссоциации (рК) ОЭДФ на поверхности бемита и в растворе

Равновесие (Заряды частиц $\equiv\text{Al-LH}_n$ и H_nL опущены)	Функциональная группа	ОЭДФ -бемит $\equiv\text{Al-LH}_3$ наст. работа	ОЭДФ -раствор H_4L наст. работа
$\equiv\text{Al-LH}_4 \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_3 + \text{H}^+$ $\text{H}_4\text{L} \leftrightarrow \text{H}_3\text{L} + \text{H}^+$	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	---	$1,4 \pm 0,1$
$\equiv\text{Al-LH}_3 \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_2 + \text{H}^+$ $\text{H}_3\text{L} \leftrightarrow \text{H}_2\text{L} + \text{H}^+$	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	$7,3 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$
$\equiv\text{Al-LH}_2 \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH} + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{L} \leftrightarrow \text{HL} + \text{H}^+$	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	$9,4 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,1$
$\equiv\text{Al-LH} \leftrightarrow \equiv\text{Al-L} + \text{H}^+$ $\text{HL} \leftrightarrow \text{L} + \text{H}^+$	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	$10,3 \pm 0,1$	$11,1 \pm 0,1$

Таблица 3.10 – Ступенчатые константы диссоциации (рК) ИДУМФ на поверхности бемита и в растворе

Равновесие (Заряды частиц $\equiv\text{Al-LH}_n$ и H_nL опущены)	Функциональная группа	ИДУМФ-бемит $\equiv\text{Al-LH}_3$ наст. работа	ИДУМФ -раствор H_4L наст. работа
$\equiv\text{Al-LH}_4 \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_3 + \text{H}^+$ $\text{H}_4\text{L} \leftrightarrow \text{H}_3\text{L} + \text{H}^+$	$-\text{COOH}$	---	$2,0 \pm 0,1$
$\equiv\text{Al-LH}_3 \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_2 + \text{H}^+$ $\text{H}_3\text{L} \leftrightarrow \text{H}_2\text{L} + \text{H}^+$	$-\text{COOH}$	$7,5 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$
$\equiv\text{Al-LH}_2 \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH} + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{L} \leftrightarrow \text{HL} + \text{H}^+$	$-\text{POO}(\text{OH})^-$	$9,4 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$
$\equiv\text{Al-LH} \leftrightarrow \equiv\text{Al-L} + \text{H}^+$ $\text{HL} \leftrightarrow \text{L} + \text{H}^+$	$=\text{NH}^+ -$	$10,2 \pm 0,1$	$10,8 \pm 0,1$

Таким образом, закрепление фосфоновых комплексонов на поверхности бемита оказывает влияние на кислотно-основные свойства их функциональных групп.

3.3 Сорбционные свойства бемита и модифицированного бемита

3.3.1 Кинетика сорбции

Кинетика сорбционного процесса с участием комплексообразующих носителей является неотъемлемой частью характеристики новых сорбентов, позволяющая оптимизировать условия их применения. Математическая обработка кинетических зависимостей позволяет сделать предположение о механизме сорбции, определить лимитирующую стадию, а также позволяет сделать вывод о целесообразности и перспективности использования сорбента для решения практических задач. Кинетика сорбционного процесса в общем случае зависит от начальной концентрации сорбата в растворе, от количества сорбента, его удельной поверхности, пористости и размера частиц, кислотности раствора, температуры, скорости перемешивания и др.

Изучение кинетики сорбции ионов металлов проводилось на основании изменения их концентрации в растворе, которое определялось по изменению потенциала соответствующего ион-селективного электрода.

На рисунке 3.22 представлены кинетические данные, полученные при изучении кинетики сорбции Cu(II) на бемите. При внесении в раствор Cu(II) (в начальный момент времени) навески бемита потенциал медь-ИСЭ электрода уменьшается во времени (рисунок 3.22 а). С учетом градуировочной характеристики Cu-ИСЭ (рисунок 3.22 б), изменение потенциала может быть пересчитано на изменение концентрации Cu(II) в растворе в ходе сорбции (рисунок 3.22 с) и далее на кинетическую кривую сорбции Cu(II) на бемите (рисунок 3.22 г).

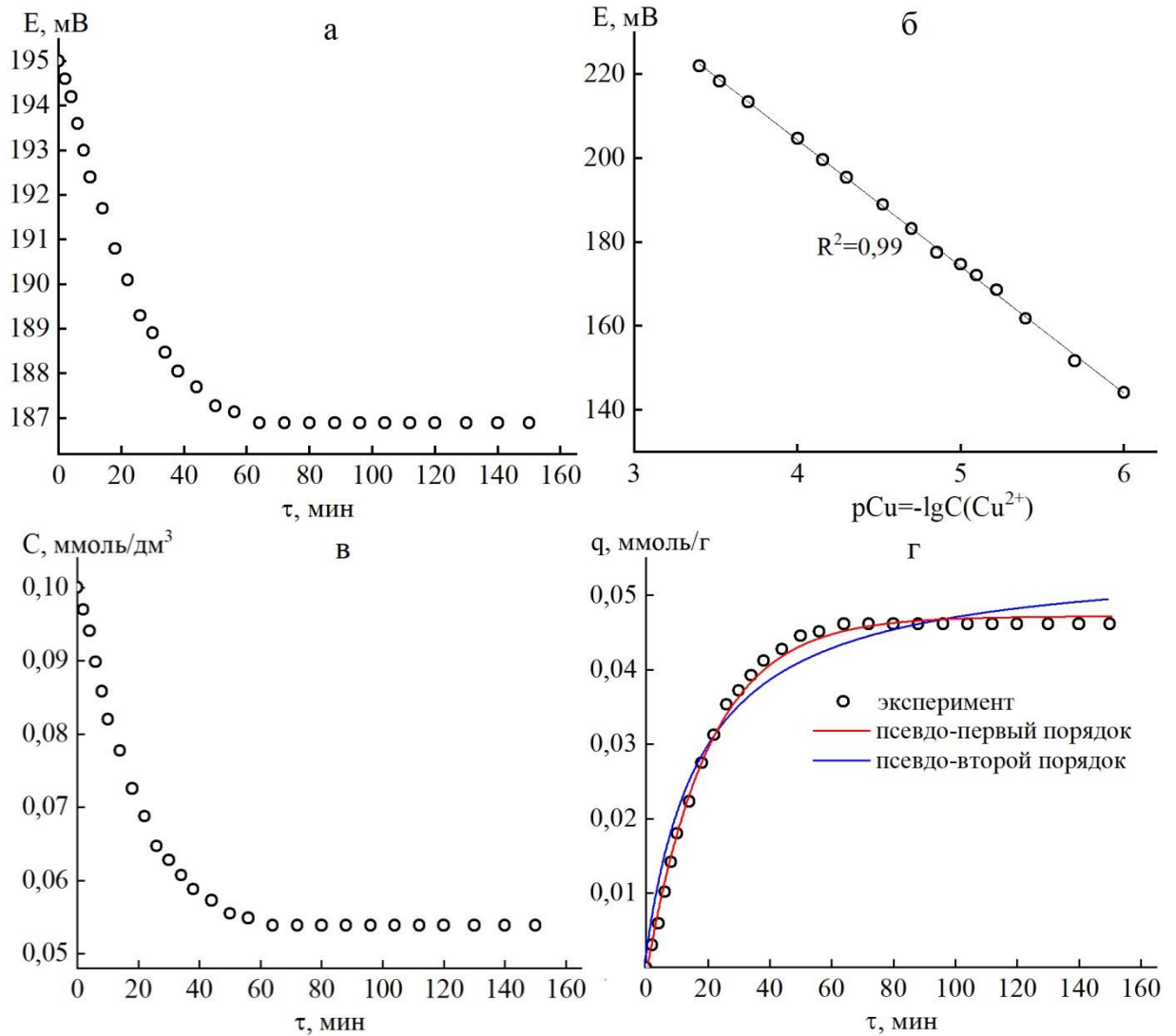


Рисунок 3.22 – Изменение потенциала Cu-ИСЭ в ходе сорбции на бемите $pH_{исх/равн} 7,3/6,0$.
 $C_{Cu(II)} = 0,1$ ммоль/дм³, $C_{сорбент} = 1$ г/дм³ (а);
 Градуировочная кривая Cu-ИСЭ (б);
 Изменение концентрации Cu(II) в растворе в ходе сорбции на бемите (в);
 Кинетическая кривая сорбции Cu(II) на бемите. Линии проведены на основании кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо- второго порядков (г)

Аналогичным образом были получены кинетические кривые сорбции Cu(II) на бемите, модифицированном различными фосфоновыми комплексонами, которые представлены на рисунке 3.23.

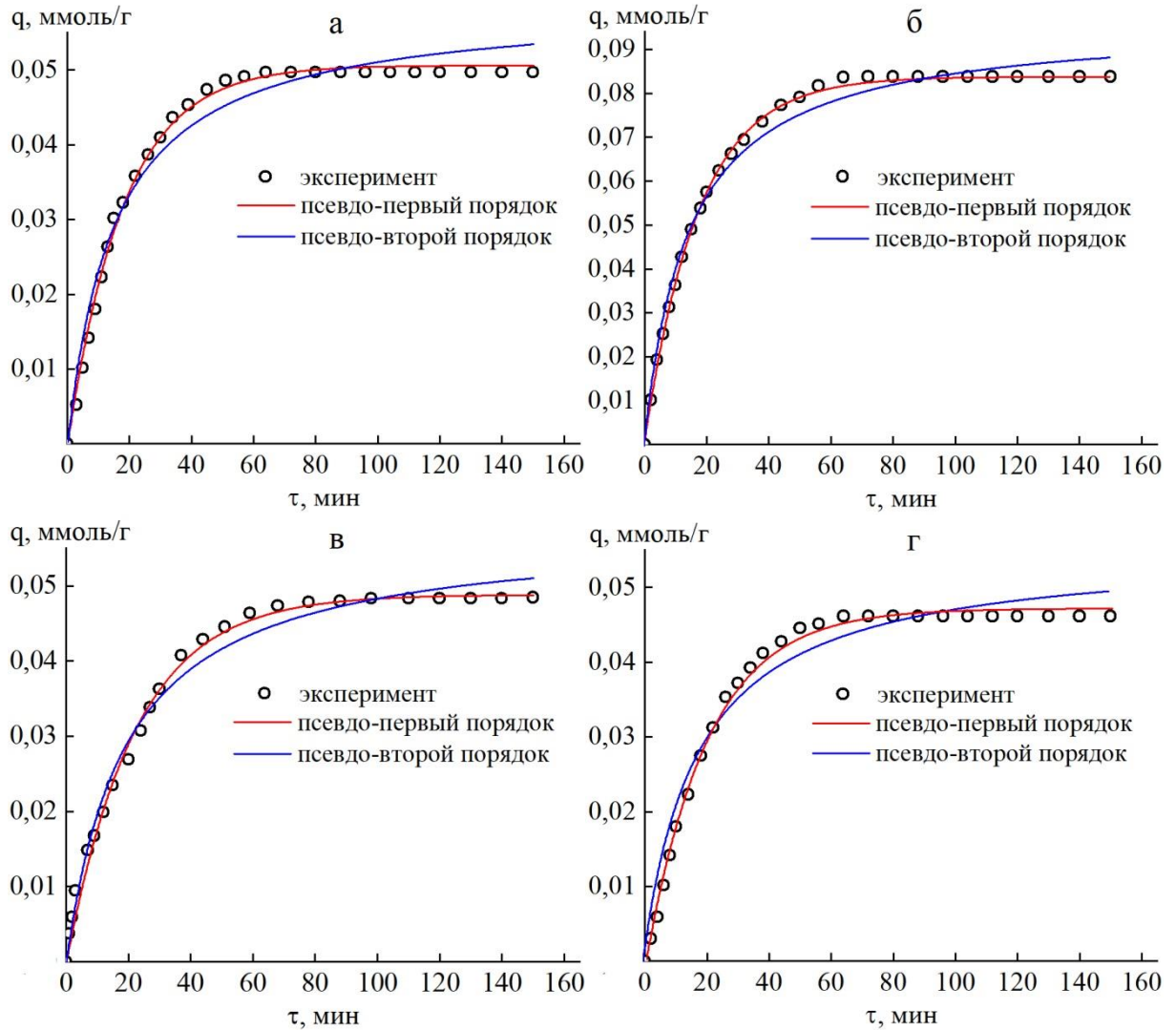


Рисунок 3.23 – Кинетическая кривая сорбции Cu(II) на модифицированном бемите: НТФ-бемит, $\text{pH}_{\text{исх/равн}} 7,2/5,7$ (а), ИДУМФ-бемит, $\text{pH}_{\text{исх/равн}} 7,2/5,0$ (б), ОЭДФ-бемит, $\text{pH}_{\text{исх/равн}} 7,3/5,4$ (в), ГЭИДФ-бемит, $\text{pH}_{\text{исх/равн}} 7,3/5,4$ (г). Линии проведены на основании кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков.

$$C_{\text{Cu(II)}} = 0,1 \text{ ммоль/дм}^3, C_{\text{сорбент}} = 1 \text{ г/дм}^3$$

В общем случае скорость сорбционного процесса обусловлена протеканием следующих последовательных стадий [170, 221]:

1. Перенос сорбата из объема раствора к сорбенту.
2. Диффузия сорбата к внешней поверхности сорбента–внешняя диффузия (диффузия через жидкую пленку, окружающую частицы сорбента, пленочная диффузия).
3. Диффузия сорбата внутри пор сорбента (внутренняя диффузия, гелевая диффузия).

4. Химическая реакция на поверхности. Взаимодействие сорбата с сорбционными центрами поверхности.

Определяющую кинетику сорбционного процесса является скорость самой медленной из стадий (лимитирующая стадия). При описании кинетики сорбции очень часто используют упрощенный подход, основанный на формальной кинетике, рассматривающий сорбцию как реакцию псевдо-первого или псевдо-второго порядка по отношению к сорбционным центрам поверхности.

В случае модели псевдо-первого порядка (модель Лагергрена) скорость сорбционного процесса описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = k_1(q_{\text{равн}} - q),$$

где $q_{\text{равн}}$ – равновесная величина сорбции, ммоль/г; q – значение величины сорбции в данный момент времени, ммоль/г; k_1 – константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка, мин⁻¹.

Преобразование этого уравнения позволяет получить интегральное уравнение зависимости сорбции от времени:

$$q = q_{\text{равн}}(1 - \exp(-k_1 \cdot \tau)),$$

которое можно также представить и в линейной форме:

$$\ln(q_{\text{равн}} - q) = \ln q_{\text{равн}} - k_1 \cdot \tau$$

Модель псевдо-второго порядка (модель Хо и Маккей) в дифференциальной форме описывается следующим уравнением:

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = k_2(q_{\text{равн}} - q)^2,$$

где $q_{\text{равн}}$ – равновесная величина сорбции, ммоль/г; q – значение величины сорбции в данный момент времени, ммоль/г; k_2 – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка, г·ммоль⁻¹·мин⁻¹.

При интегрировании уравнение принимает следующий вид:

$$q = \frac{\tau}{\frac{1}{k_2 \cdot q_{\text{равн}}^2} + \frac{\tau}{q_{\text{равн}}}}$$

В линейной форме это уравнение может быть представлено следующим образом:

$$\frac{\tau}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_{\text{равн}}^2} + \frac{\tau}{q_{\text{равн}}}$$

Полученные кинетические кривые сорбции на бемите и модифицированном бемите были обработаны с использованием уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков (рисунок 3.22 г, 3.23, таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Обработка кинетических кривых сорбции Cu(II) по уравнению псевдо-первого и псевдо-второго порядков $C_{\text{Cu(II)}} = 0,1$ ммоль/дм³, $C_{\text{сорбент}} = 1$ г/дм³

Сорбент	pH в ходе сорбции (нач./кон.)	$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2
Бемит	7,3/6,0	0,052±0,001	0,99	1,04±0,08	0,97
НТФ-бемит	7,2/5,7	0,056±0,001	0,99	1,11±0,07	0,96
ИДУМФ-бемит	7,2/5,0	0,057±0,001	1,00	0,73±0,05	0,98
ОЭДФ-бемит	7,3/5,4	0,048±0,001	0,99	0,91±0,08	0,96
ГЭИДФ-бемит	7,3/5,4	0,035±0,001	0,99	0,49±0,05	0,96

Как видно из полученных данных (рисунок 3.22 г, 3.23, таблица 3.11), все кинетические кривые сорбции Cu(II) лучше аппроксимируется уравнением псевдо-первого порядка по сравнению с псевдо-вторым [184].

Полученные нами кинетические данные можно сопоставить с результатами по исследованию кинетики сорбции ионов металлов другими комплексообразующими сорбентами. Так, было показано, что сорбция ионов Co(II) и Ni(II) на ЭДТА-SiO₂, ДТПА-SiO₂ хорошо описывается уравнением псевдо-второго ($R^2=1,0$), но не псевдо-первого ($R^2=0,7-0,8$) порядка [165]. Полученные значения k_2 варьировались в диапазоне 0,001–0,006 г·мг⁻¹·мин⁻¹ и зависели от начальной концентрации иона металла и размера частиц сорбента (рост k_2 с уменьшением размера). При этом не наблюдалось значимого различия в значениях k_2 , полученных для Co(II) и Ni(II) на одном и том же сорбенте, а природа привитых групп также не влияла на значения k_2 . По данным [222], сорбция ионов Cu(II), Cd(II), Pb(II) на НТА-SiO₂, также лучше описывается уравнением псевдо-второго порядка ($R^2=1$), а не псевдо-первого ($R^2=0,7-0,9$).

Причем, ионы Pb(II) характеризуется значительно более высокой скоростью сорбции ($k_2=3,73 \text{ г}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$) по сравнению с Cu(II) ($k_2=0,25 \text{ г}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$) и Cd(II) ($k_2=0,06 \text{ г}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$). Определенное нами время установления сорбционного равновесия при сорбции ионов Cu(II) на модифицированном бемите составляет 50-70 минут, что можно сопоставить с данными для SiO₂, модифицированного аминополикарбоксилатами, где оно варьировалось от 10 мин до 24 ч [156, 222, 223].

Описание кинетики сорбции уравнениями формальной химической кинетики не позволяет установить вклад диффузии и химической реакции в общую скорость сорбционного процесса. При использовании уравнений формальной химической кинетики реакций псевдо-первого и псевдо-второго порядков полученные значения констант скорости являются по существу условными величинами, которые зависят от условий сорбции – от исходной концентрации иона металла, от предельной сорбции, pH, температуры [224]. Корректное сопоставление констант скорости для различных сорбционных систем возможно лишь для идентичных условий проведения эксперимента. Известно, что в случае пористых сорбентов в большинстве случаев лимитирующей стадией сорбционного процесса является диффузия (внутренняя и внешняя), по сравнению с которой химическая реакция на поверхности является быстрой. Только в случае непористых сорбентов с медленно протекающей поверхностной реакцией последняя может быть скоростью-определяющей.

Наблюдаемая нами невысокая скорость сорбционного процесса ионов тяжелых металлов на бемите, модифицированном фосфоновыми комплексонами, связана не с медленной химической реакцией комплексообразования на поверхности, а с диффузионными ограничениями при использовании высокодисперсного узкопористого сорбента.

Природа сорбируемого металла оказывает влияние на кинетику сорбции. Результаты расчетов (таблица 3.12) показывают, что значения констант скоростей сорбции различных ионов металлов на НТФ-бемите изменяются в ряду: Cd(II) \approx Cu(II) > Pb(II), что, однако, не коррелирует с радиусом гидратированных ионов.

Таблица 3.12 – Обработка кинетических кривых сорбции Cu(II), Cd(II), Pb(II) на НТФ-бемите по уравнению псевдо-первого и псевдо-второго порядков

$$C_{M(II)} = 0,1 \text{ ммоль/дм}^3, C_{\text{сорбент}} = 1 \text{ г/дм}^3$$

Ион металла	r (гидр), нм	k ₁ , мин ⁻¹	R ²	k ₂ , г·ммоль ⁻¹ ·мин ⁻¹	R ²
Cu(II)	0,419	0,056± 0,001	0,99	1,17 ±0.07	0,96
Cd(II)	0,426	0,057± 0,001	0,99	1,44±0,02	0,99
Pb(II)	0,401	0,045± 0,001	0,99	0,67±0,02	0,99

Таким образом, кинетика сорбции ионов металлов на бемите и модифицированном бемите может быть описана уравнениями формальной химической кинетики реакций первого и второго порядка.

3.3.2 Сорбция ионов металлов на бемите

Сорбционные свойства бемита были исследованы по отношению к ряду наиболее распространенных и практически значимых двухзарядных ионов тяжелых металлов: Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II). Одним из важнейших факторов, влияющим на сорбционный процесс, с участием поверхностных ОН-групп различных сорбентов, является кислотность среды. Полученная зависимость степени сорбции ионов изучаемых металлов на бемите от кислотности среды (рисунок 3.24) показывает, что с увеличением рН раствора происходит увеличение сорбции, как это наблюдалось ранее при исследовании сорбции ионов металлов на (гидр)оксидах алюминия [15, 68, 78, 83, 89, 91, 93, 97, 100, 103–107, 110].

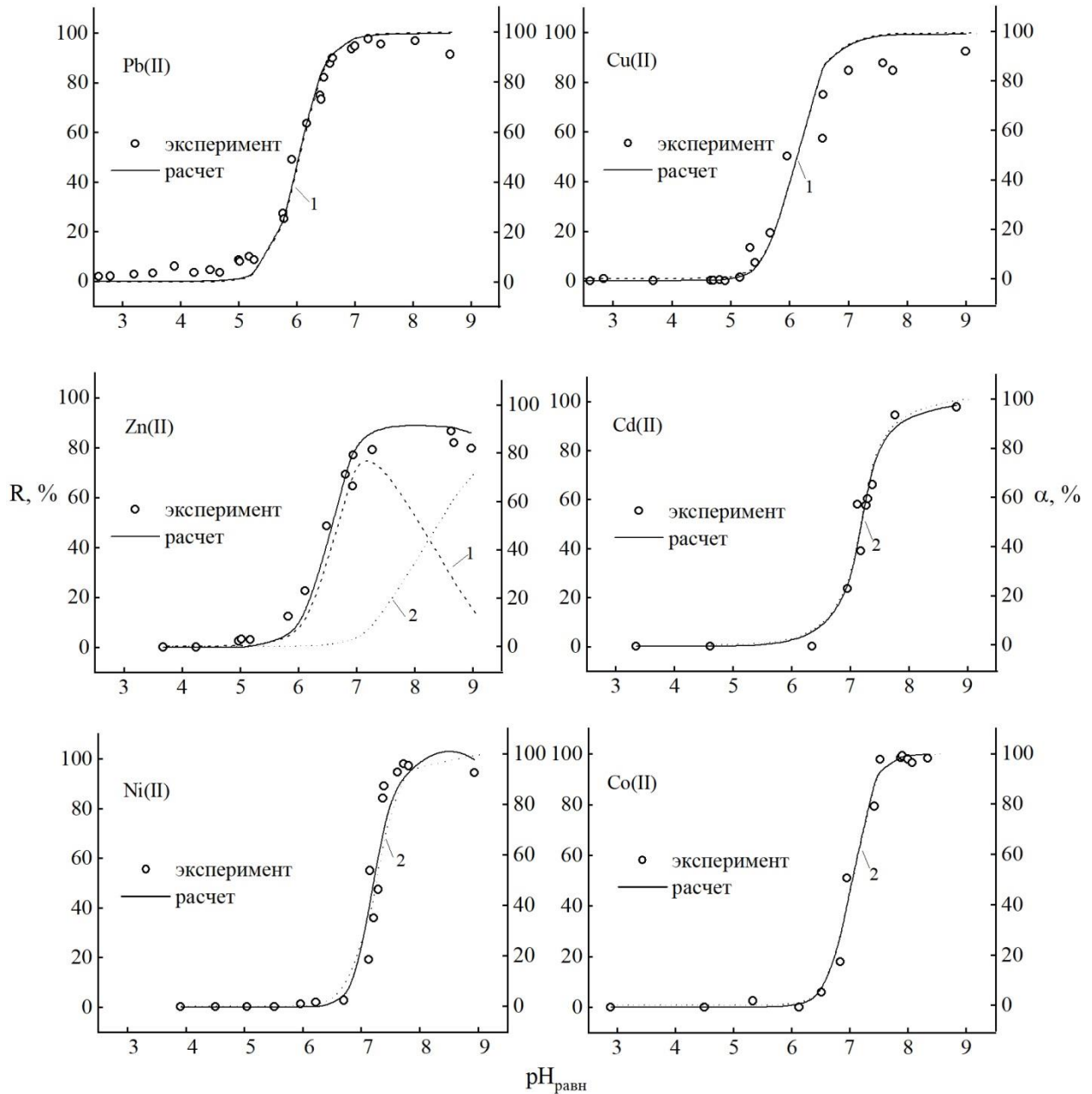
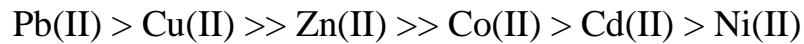


Рисунок 3.24 – Зависимость степени сорбции ионов металлов бемитом от кислотности среды (R , %) и диаграмма распределения комплексов (α , %) на поверхности. $\equiv\text{Al}-\text{OM}^+$ (1), $\equiv\text{Al}-\text{OM}(\text{OH})$ (2).

Линии проведены на основании рассчитанных констант образования поверхностных комплексов. $C_{\text{M(II)}} = 0,1$ ммоль/дм³, $C_{\text{сорбент}} = 1$ г/дм³, $I = 0,1$

Для простейшей количественной оценки сорбционной способности ионов металлов часто используется величина pH раствора, соответствующая 50% степени сорбции (pH_{50}). При этом, чем ниже pH_{50} , тем прочнее связывание иона металла с поверхностью сорбента. В ряду исследуемых металлов их сорбционная способность на бемите, основанная на величине pH_{50} (таблица 3.13), изменяется следующим образом:



Этот ряд в целом согласуется с литературными сведениями по сорбционной способности ряда металлов на (гидр)оксидах алюминия (таблица 1.3).

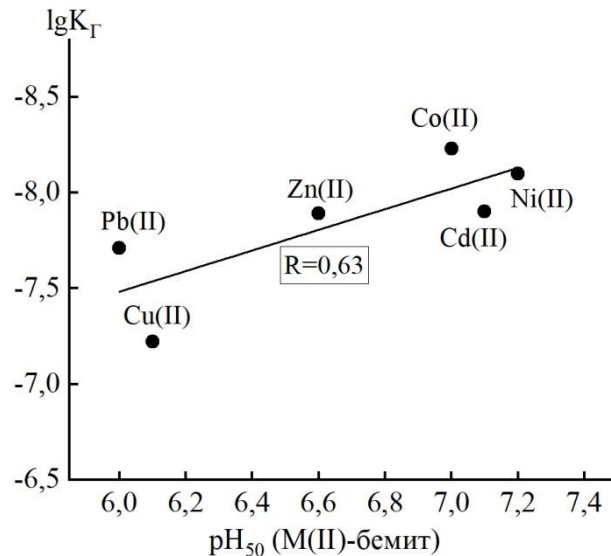
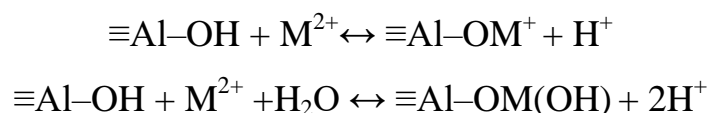


Рисунок 3.25 – Корреляция между величинами pH₅₀ при сорбции ионов металлов на поверхности бемита и первой константой гидролиза ионов металлов в водном растворе

Полученная последовательность величин pH₅₀ (рисунок 3.25) удовлетворительно коррелирует с величинами первых констант гидролиза ($\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{MOH}^+ + \text{H}^+$) этих же ионов в водном растворе, так как в обоих случаях в основе лежит реакция взаимодействия ионов металлов с OH-группами. Подобная закономерность была отмечена и в работах [104, 182, 225] при изучении сорбции различных ионов металлов на (гидр)оксидах алюминия.

Полученные экспериментальные данные по связыванию ионов металлов бемитом были рассмотрены с позиции теории комплексообразования на поверхности (Surface Complexation Modelling, SCM) для неэлектростатической модели поверхности (Non-Electrostatic Model, NOM), которая, наряду с электростатическими моделями, применяется для описания сорбционных процессов с участием различных оксидов и ионов металлов [64]. Согласно [15] при сорбции ионов двухзарядных металлов на (гидр)оксидах алюминия возможно протекание следующих поверхностных реакций:



В ходе моделирования кривых зависимости степени сорбции от рН были использованы полученные нами ранее экспериментальные значения концентрации и констант диссоциации поверхностных ОН-групп бемита (таблица 3.1). Значения констант гидролиза ионов металлов в водных растворах (при I=0,1 моль/л) были взяты из литературных источников [182].

Полученные в ходе моделирования результаты представлены в таблице 3.13 и на рисунке 3.24. Было установлено, что резкий рост сорбции при увеличении рН в случае наиболее сильно сорбирующихся ионов Pb(II), Cu(II), Zn(II) связан с образованием комплексов состава $\equiv\text{Al}-\text{OM}^+$ (рисунок 3.24). Сорбция же катионов Ni(II), Co(II), Cd(II), протекающая в более щелочной среде, хорошо описывается образованием на поверхности гидроксокомплекса состава $\equiv\text{Al}-\text{OM}(\text{OH})$ [186, 194].

Аналогичные по составу поверхностные комплексы были использованы при описании сорбции ионов металлов (Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II)) на поверхности аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ [100], бемита [68, 97] и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [83, 85, 105]. Полученные константы сорбционных равновесий на поверхности бемита можно сопоставить с приведенными в литературе значениями для различных (гидр)оксидов алюминия (таблица 1.2).

Таблица 3.13 – Состав и устойчивость поверхностных комплексов ионов металлов с бемитом (I=0,1 моль/дм³ (KNO₃), 20°C)

Равновесие	lgK					
	Pb(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Ni(II)	Co(II)
	pH ₅₀ =6,0	pH ₅₀ =6,1	pH ₅₀ =6,6	pH ₅₀ =7,1	pH ₅₀ =7,2	pH ₅₀ =7,0
$\equiv\text{AlOH} + \text{M}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{OM}^+ + \text{H}^+$	-1,8±0,1	-1,9±0,1	-2,9±0,1	--	--	--
$\equiv\text{AlOH} + \text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{OM}(\text{OH}) + 2\text{H}^+$			-11,1±0,1	-11,0±0,1	-11,1±0,1	-10,6±0,1

Таким образом, ионы исследуемых тяжелых металлов сорбируется бемитом в условиях слабокислой среды (рН 5-7), а их полная сорбция происходит при рН > 7–8. При этом наблюдаются различия в сорбционной способности ионов

металлов, обусловленные различной прочностью связи М–О в образующихся поверхностных комплексах.

3.3.3 Сорбция ионов металлов на бемите, модифицированном фосфоновыми комплексонами

3.3.3.1 Влияние природы металла на сорбцию

Механизм взаимодействия ионов металлов с закрепленными комплексообразующими соединениями связан с образованием на поверхности комплексов, т.е. с комплексообразованием в фазе сорбента [2, 126, 127]. Известно [23, 182], что в водных растворах НТФ (H_6L) образует комплексы с двухзарядными ионами исследуемых металлов ($Cu(II)$, $Pb(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Ca(II)$, $Mg(II)$) с мольным соотношением 1:1 с различной степенью протонирования MH_iL^{i-4} ($i=0-4$). Можно предположить, что в случае НТФ, привитой к поверхности бемита, связывание ионов металлов происходит аналогичным образом с образованием поверхностных комплексов состава $\equiv Al-LH_iM^{i-3}$. Аналогичный подход был использован при рассмотрении совместной сорбции НТФ с ионами $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ на бемите [97], ионов $Ca(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ на гетите [226].

На рисунок 3.26 представлена зависимость степени сорбции ионов различных металлов на НТФ-бемите от кислотности среды. Степень сорбции увеличивается с ростом рН раствора, т.е. так же, как и для исходного немодифицированного бемита. При этом в случае НТФ-бемита, по сравнению с бемитом (рисунок 3.24), наблюдается отчетливое смещение сорбционных кривых в сторону более низких значений рН: величина pH_{50} уменьшается в зависимости от природы металла на 0,5–1,5 единиц рН (рисунок 3.27) [184, 186, 194]. Это указывает на более высокую устойчивость поверхностных комплексов с участием функциональных групп НТФ по сравнению с комплексами с поверхностными ОН-группами бемита.

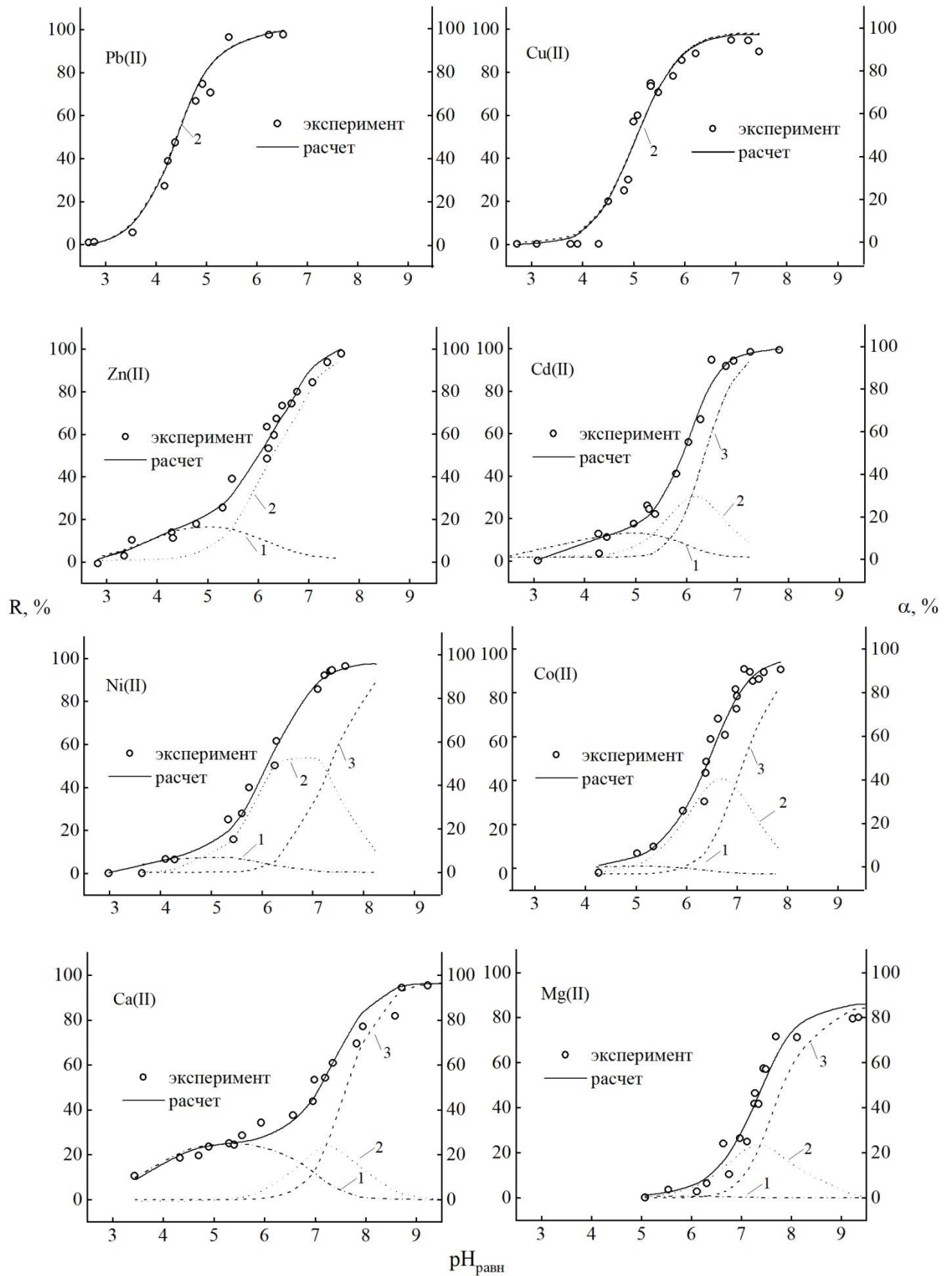


Рисунок 3.26 – Зависимость степени сорбции ионов металлов на НТФ-бемите от кислотности среды (R , %) и диаграмма распределения комплексов (α , %) на поверхности. $\equiv\text{Al-LH}_3\text{M}$ (1), $\equiv\text{Al-LH}_2\text{M}^-$ (2), $\equiv\text{Al-LHM}^{2-}$ (3). Линии проведены на основании рассчитанных констант образования поверхностных комплексов. $C_{\text{M(II)}} = 0,1$ ммоль/дм³, $C_{\text{сорбент}} = 1$ г/дм³, $I = 0,1$

Сопоставление устойчивости поверхностных комплексов ионов различных металлов на НТФ-бемите на основании величины pH_{50} (рисунок 3.27), дает следующий ряд сорбционной активности ионов:

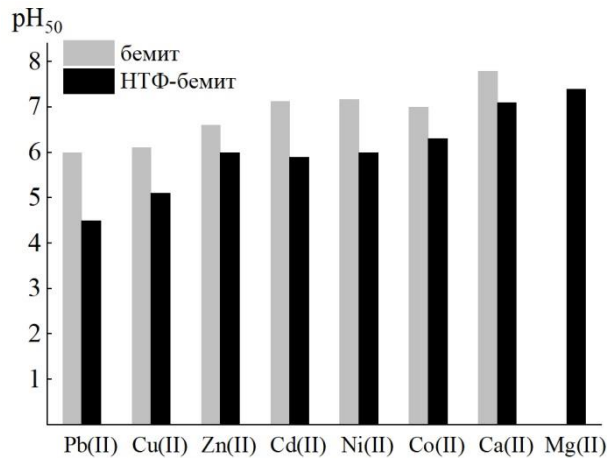
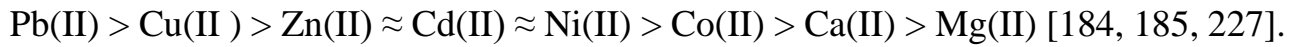


Рисунок 3.27 – Значения pH, соответствующие 50% степени сорбции ионов различных металлов на бемите и НТФ-бемите

Моделирование сорбционных кривых на НТФ-бемите было проведено с позиции теории комплексообразования на поверхности для неэлектростатической модели поверхности. Для моделирования были использованы константы диссоциации НТФ, закрепленной на поверхности бемита, определенные нами ранее (таблица 3.8) и литературные значения констант гидролиза ионов металлов [182]. Полученные результаты (таблица 3.14, рисунок 3.26) показывают, что сорбционные кривые ионов металлов на НТФ-бемите могут быть хорошо описаны образованием набора поверхностных комплексов состава $\equiv Al-LH_iM^{i-3}$ ($i=1-3$) [186, 193, 194]. Результаты моделирования сорбции показывают, что резкий рост сорбции ионов Pb(II) и Cu(II) при pH 4–6 связан с образованием на поверхности дипротонированного комплексов состава $\equiv Al-LH_2M$. При связывании с поверхностью ионов Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II), Ca(II) и Mg(II) первоначально (pH 5–6) в небольшом количестве образуется трипротонированный комплекс $\equiv Al-LH_3M$, а область резкого подъема сорбционной кривой (pH 6–7) отвечает образованию дипротонированного $\equiv Al-LH_2M$ и монопротонированного $\equiv Al-LHM^{2-}$ комплексов (рисунок 3.26).

Полученные данные по составу поверхностных комплексов согласуются с результатами моделирования сорбции ионов металлов (Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II)) на силикагеле с привитыми группами аминодифосфоновой кислоты (АДФК-SiO₂) [126, 127], а также при совместной сорбции НТФ с ионами Cu(II), Zn(II), Cd(II) на бемите, показавшем наличие на поверхности комплексов состава $\equiv\text{MH}_2\text{R}$, $\equiv\text{MHR}$, $\equiv\text{MR}$ [97].

Таблица 3.14 – Состав и устойчивость комплексов ионов металлов на поверхности НТФ-бемита и с НТФ в растворах

Равновесие*	lgK							
	Pb(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Ni(II)	Co(II)	Ca(II)	Mg(II)
	pH ₅₀ =4,5	pH ₅₀ =5,1	pH ₅₀ =6,0	pH ₅₀ =5,9	pH ₅₀ =6,0	pH ₅₀ =6,3	pH ₅₀ =7,1	pH ₅₀ =7,4
$\equiv\text{Al-L}^{5-} + \text{M}^{2+} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_3\text{M}$	---	---	28,6±0,1	28,4±0,1	28,2±0,2	27,8±0,2	28,8±0,1	27,1±0,1
$\equiv\text{Al-L}^{5-} + \text{M}^{2+} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_2\text{M}^+$	24,9±0,1	24,2±0,1	23,2±0,1	23,0±0,1	23,1±0,1	22,8±0,1	22,1±0,3	21,9±0,1
$\equiv\text{Al-L}^{5-} + \text{M}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al-LHM}^{2+}$	---	---	---	16,9±0,2	15,8±0,3	15,8±0,2	14,8±0,3	14,5±0,1
$\text{L}^{6-} + \text{M}^{2+} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{MH}_2\text{L}^{2-} \text{**}$	27,7±0,1	28,5±0,1	27,6±0,1	24,9±0,1	25,2±0,1	25,1±0,1	23,1±0,1	23,0±0,1

*I=0,1 моль/дм³ (KNO₃), 20°C

** I=0,1 моль/дм³, 20-25°C [182]

Представляет большой интерес сопоставление полученных констант устойчивости комплексов ионов металлов с НТФ на поверхности бемита с константами устойчивости их гомогенных аналогов. Поскольку в координации ионов металлов на поверхности НТФ-бемита участвуют только две свободные группы НТФ, то, помимо самой НТФ, в качестве гомогенных аналогов целесообразно также использовать дифосфоновые кислоты – иминоди(метиленфосфоновую) (ИДФ) и метилиминоди(метиленфосфоновую) (МИДФ). Сопоставление полученных констант устойчивости показывает, что прочность поверхностных комплексов для всех ионов металлов на НТФ-бемите ниже, чем с НТФ в растворах, что логично объясняется понижением дентатности НТФ при связывании с поверхностью. Однако, по сравнению с комплексами ИДФ и МИДФ в растворах, устойчивость поверхностных комплексов оказалась выше,

несмотря на то, что во всех этих системах в комплексообразовании могут принимать участие по две фосфоновые группы комплексонов (рисунок 3.28). Полученный результат согласуется с данными [126, 127], также показавшими более высокую устойчивость закрепленных комплексов Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) на АДФК-SiO₂ по сравнению с гомогенными аналогами.

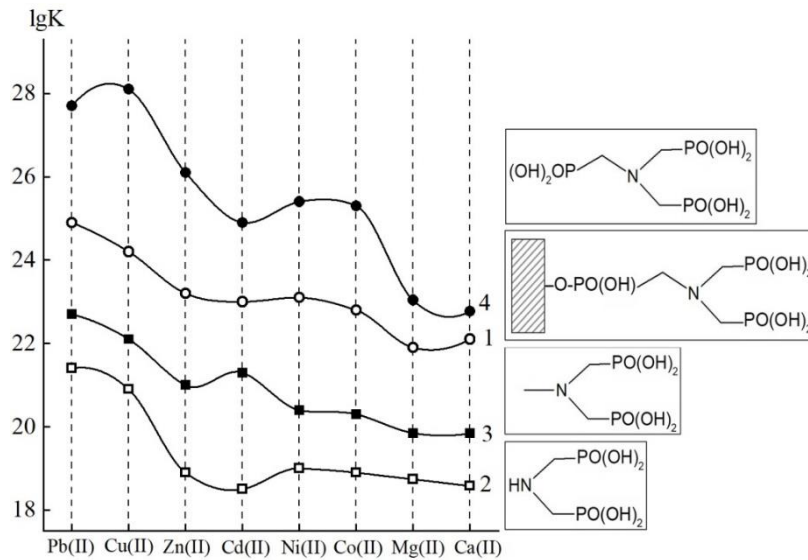
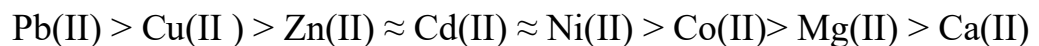


Рисунок 3.28 – Константы устойчивости комплексов состава MN_2L с НДФ на поверхности бемита (1) и с ИДФ (2), МИДФ (3), НДФ (4) в водных растворах [182]

Установленный порядок изменения констант устойчивости поверхностных комплексов состава MN_2L на НДФ-бемите:



в целом согласуется с последовательностью констант устойчивости комплексов с НДФ, МИДФ и ИДФ в растворах (рисунок 3.28).

Наблюдается хорошая корреляция между устойчивостью поверхностных комплексов ионов металлов на НДФ-бемите с устойчивостью этих комплексов с НДФ в растворах (рисунок 3.29). Установленная селективность НДФ-бемита по отношению к изучаемым ионам металлов может быть сопоставлена с рядами селективности для аминфосфоновых носителей, представленными в литературе (раздел 1.3.3). Так, значительно более высокая сорбционная способность ионов Cu(II) и Pb(II) на НДФ-бемите по сравнению с другими исследованными ионами,

согласуется с данными многих авторов (раздел 1.3.3). В большинстве исследованных системах, также как и для НТФ-бемита, замыкают ряд селективности ионы Ca(II) и Mg(II) .

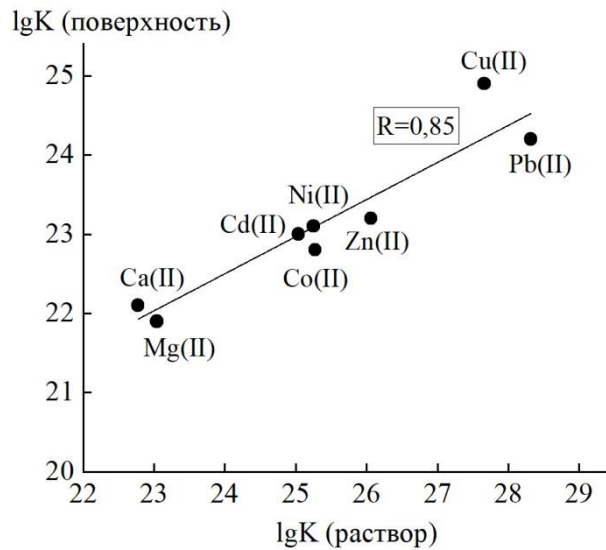


Рисунок 3.29 – Корреляция между значениями констант устойчивости комплексов состава MH_2L с НТФ на поверхности бемита и с НТФ в водных растворах

Более высокая сорбционная способность ионов Pb(II) на НТФ-бемите по сравнению с ионами Ca(II)/Mg(II) обуславливает возможность селективного извлечения ионов Pb(II) из жестких природных и техногенных вод, в которых содержание Ca(II)/Mg(II) может превышать концентрацию тяжелого металла в 10–1000 раз. Данные рисунка 3.30 показывают, что даже 100-кратный избыток Ca(II)/Mg(II) не оказывает мешающего действия на сорбцию Pb(II) на НТФ-бемите, что может быть использовано для сорбционного извлечения ионов тяжелого металла из жестких вод [193, 228]. Полученные результаты согласуются с данными [127] по сорбции Cu(II) и Zn(II) на АДФК- SiO_2 при большом избытке ионов Ca(II)/Mg(II) .

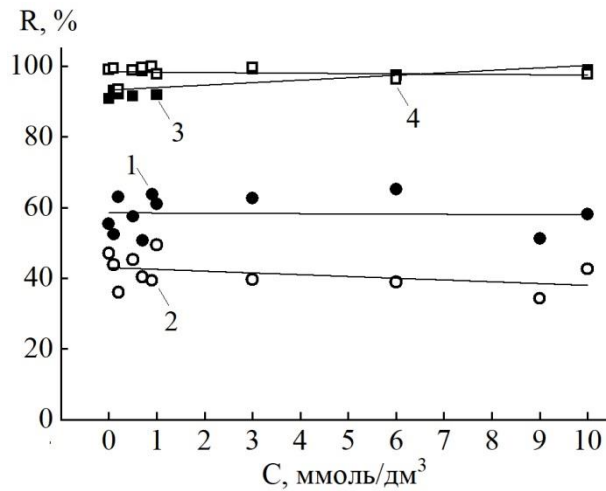


Рисунок 3.30 – Влияние концентрации Mg(II) (1, 3) и Ca(II) (2, 4) на сорбцию ионов Pb(II) на НТФ-бемите при pH 4,5 (1, 2) и pH 8,0 (3, 4). $C_{Pb(II)} = 0,1$ ммоль/дм³, $C_{НТФ-бемит} = 1$ г/дм³

Эффективное извлечение ионов тяжелых металлов НТФ-бемитом при pH >7 и отсутствие сорбции в кислой среде (pH < 3) (рисунок 3.26) являются основой для сорбционного концентрирования ионов металлов. Так, было установлено, при концентрировании Cu(II) на НТФ-бемите в статическом режиме при pH 8 с последующей десорбцией под действием 0,01 моль/ дм³ HNO₃, коэффициент концентрирования иона достигает 50. Многократное повышение концентрации иона металла позволяет повысить чувствительность его последующего аналитического определения.

Таким образом, комплексообразующая способность НТФ в растворе по отношению к ряду двухзарядных катионов металлов выше, чем у НТФ, закрепленной на поверхности бемита, при том, что селективность комплексообразования остается неизменной при переходе от раствора к поверхности.

3.3.3.2 Влияние природы фосфонового комплексона на сорбцию

Влияние природы функциональной поверхностной группы привитого фосфонового комплексона на устойчивость сорбционных комплексов было изучено для ионов Ni(II) и Cu(II) и ряда сорбентов – НТФ-бемит, ИДУМФ-бемит, ОЭДФ-бемит, ГЭИДФ-бемит, ЭДФ-бемит. На рисунке 3.31 представлены

зависимости степени сорбции этих ионов от кислотности среды для различных сорбентов.

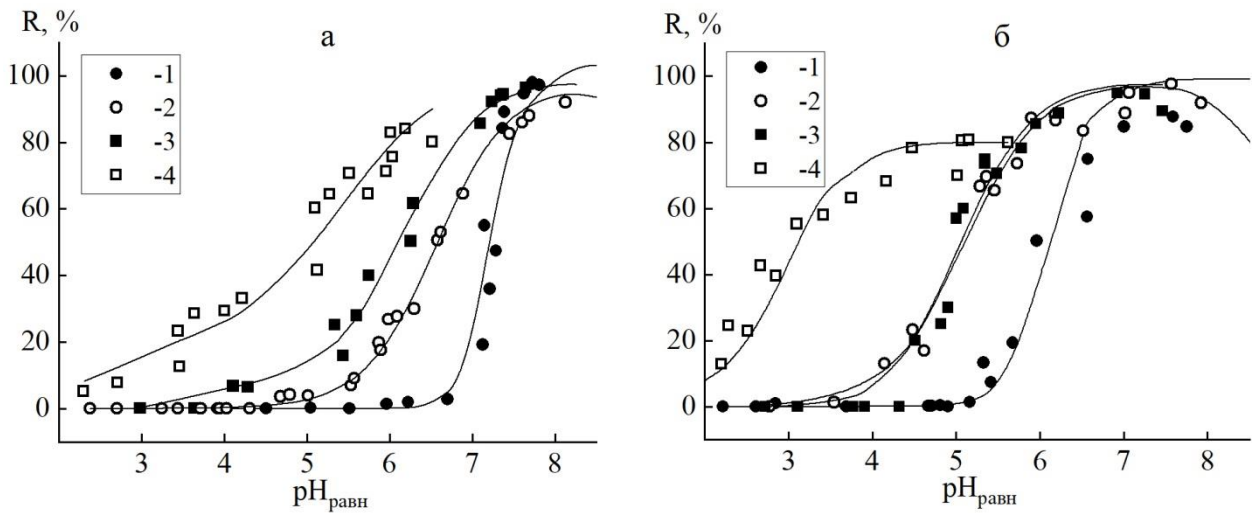


Рисунок 3.31 – Зависимость степени сорбции ионов Ni(II) (а) и Cu(II) (б) на бемите (1), ОЭДФ-бемите (2), НТФ-бемите (3), ИДУМФ-бемите (4) от кислотности среды.

Линии проведены на основании рассчитанных констант образования поверхностных комплексов. $C_{M(II)} = 0,1$ ммоль/дм³, $C_{сорбент} = 1$ г/дм³

Сопоставление комплексообразующей способности привитых комплексонов, проведенное на основании величины pH_{50} , показывает, что для обоих ионов Ni(II) и Cu(II) она уменьшается в ряду:

ИДУМФ-бемит > ЭДФ-бемит > НТФ-бемит > ОЭДФ-бемит > ГЭИДФ-бемит. (рисунок 3.32) [184, 185]. Наиболее прочное связывание ионов Ni(II) и Cu(II) наблюдается в случае закрепленной на поверхности бемита иминодиацетатной группы (ИДУМФ-бемит). Фосфоновый аналог ИДУМФ-бемита, содержащий иминоди(метиленфосфоновую) группу (НТФ-бемит), связывает ионы металлов слабее, а замена одной из метиленфосфоновой группы на гидроксипропановую (ГЭИДФ-бемит) еще в большей степени снижает комплексообразующую способность привитого комплексона.

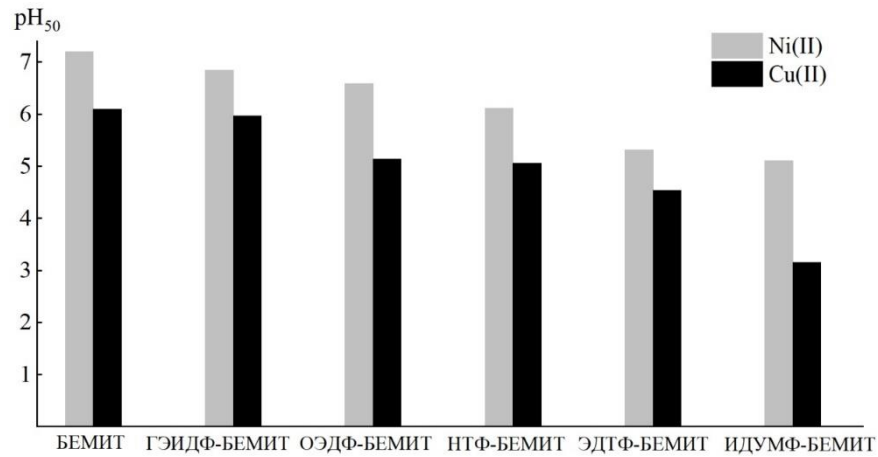


Рисунок 3.32 – Значения pH, соответствующие 50% степени сорбции ионов металлов, на бемите и модифицированном бемите

Для сопоставления процесса комплексообразования на поверхности и в растворе были использованы величины pH_{50} для связывания иона металла на поверхности и в растворе (рисунок 3.33). Из рисунка 3.33 видно, что в ряду изучаемых комплексонов устойчивость поверхностно-связанного состояния Ni(II) и Cu(II) удовлетворительно коррелирует с устойчивостью их гомогенных комплексов: ИДУМФ > ЭДТФ > НТФ > ОЭДФ > ГЭИДФ. При этом для всех модифицированных сорбентов связывание Cu(II) происходит сильнее, чем Ni(II), аналогично тому, как это имеет место в растворах (рисунок 3.33).

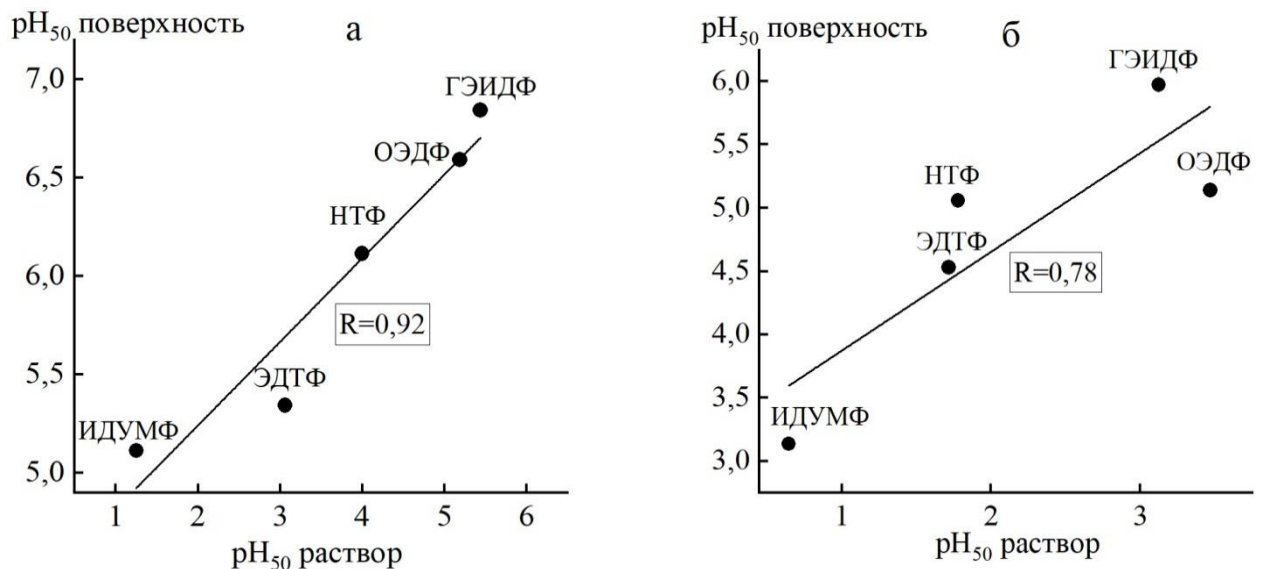


Рисунок 3.33 – Корреляция между значениями pH_{50} при сорбции Ni(II) (а) и Cu(II) (б) на поверхности ФК-бемита и значениями pH_{50} при образовании комплексов Ni(II) и Cu(II) с ФК в водных растворах. Значения pH_{50} для растворов были рассчитаны на основании литературных данных по константам устойчивости [24, 211, 216, 229]

Результаты моделирования сорбционных кривых для ИДУМФ-бемита и ОЭДФ-бемита с позиции теории комплексообразования на поверхности, проведенного аналогично тому, как это было описано ранее для НТФ-бемита, показывают, что на поверхности образуются комплексы состава $\equiv\text{Al-LH}_i\text{M}^{i-2}$ ($i=1, 2$) (рисунок 3.34). Значения констант устойчивости этих комплексов представлены в таблице 3.15.

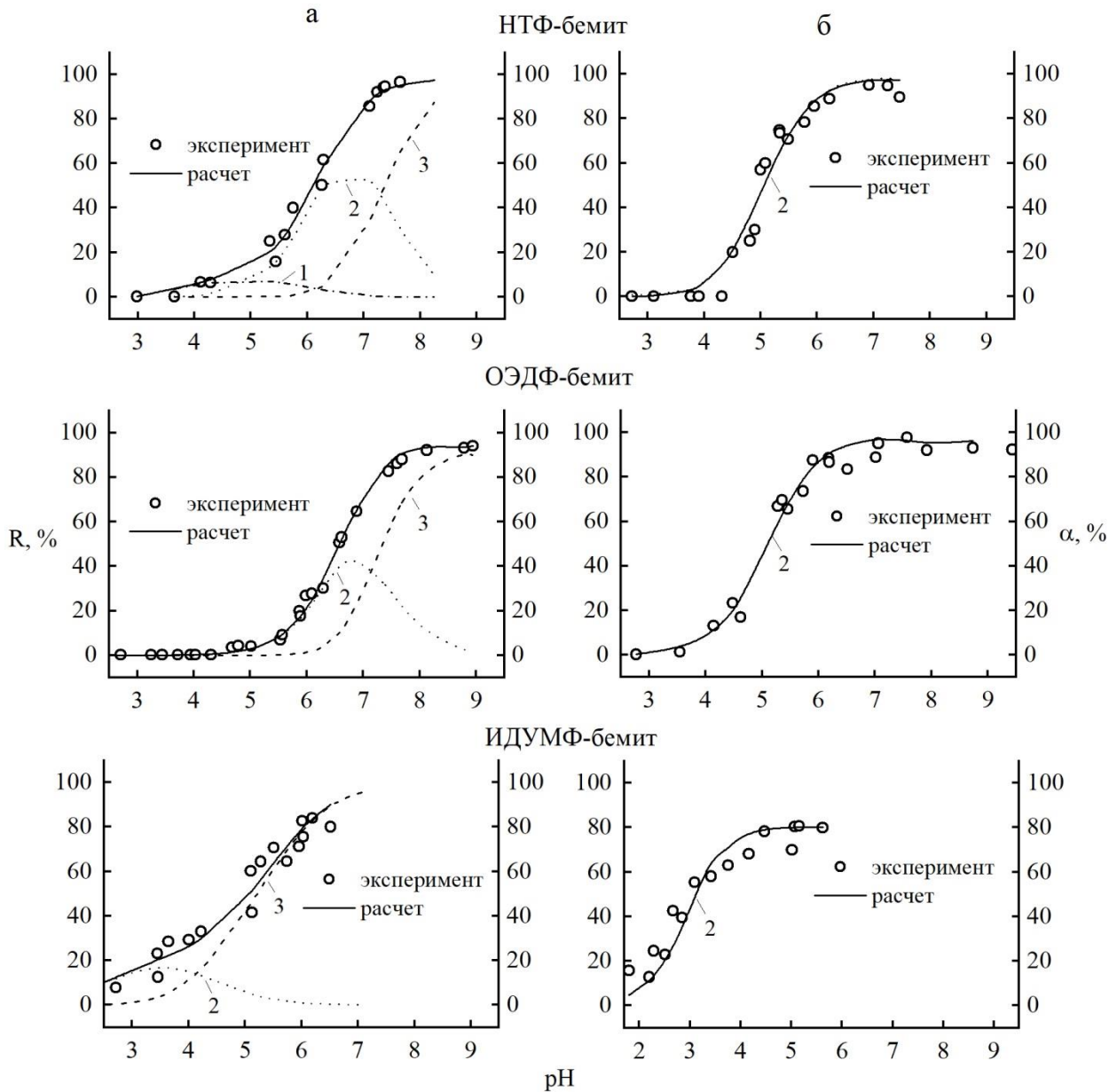


Рисунок 3.34 – Зависимость степени сорбции ионов Ni(II) (а) и Cu(II) (б) на НТФ-бемите, ОЭДФ-бемите, ИДУМФ-бемите от кислотности среды (R, %) и диаграмма распределения комплексов (α , %) на поверхности. $\equiv\text{Al-LH}_3\text{M}$ (1), $\equiv\text{Al-LH}_2\text{M}^{2-}$ (2), $\equiv\text{Al-LHM}^{2-}$ (3).

Линии проведены на основании рассчитанных констант образования поверхностных комплексов. $C_{\text{M(II)}} = 0,1$ ммоль/дм³, $C_{\text{сорбент}} = 1$ г/дм³, $I=0,1$

Таблица 3.15 – Состав и устойчивость комплексов ионов металлов с НТФ, ИДУМФ, ОЭДФ, закрепленных на поверхности бемита ($I=0,1$ моль/дм³ (KNO₃), 20°С)

Равновесие	НТФ-бемит	
	lgK	
	Ni(II)	Cu(II)
	pH ₅₀ =6,0	pH ₅₀ =5,1
$\equiv\text{Al-L}^{5-} + \text{M}^{2+} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_3\text{M}$	28,2±0,2	
$\equiv\text{Al-L}^{5-} + \text{M}^{2+} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_2\text{M}^-$	23,1±0,1	24,2±0,1
$\equiv\text{Al-L}^{5-} + \text{M}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al-LHM}^{2-}$	15,8±0,3	
Равновесие	ИДУМФ-бемит	
	lgK	
	Ni(II)	Cu(II)
	pH ₅₀ =5,1	pH ₅₀ =3,2
$\equiv\text{Al-L}^{3-} + \text{M}^{2+} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_2\text{M}$	27,2±0,1	27,0±0,1
$\equiv\text{Al-L}^{3-} + \text{M}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al-LHM}^-$	23,0±0,1	
Равновесие	ОЭДФ-бемит	
	lgK	
	Ni(II)	Cu(II)
	pH ₅₀ =6,6	pH ₅₀ =5,2
$\equiv\text{Al-L}^{3-} + \text{M}^{2+} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_2\text{M}$	23,5±0,1	24,9±0,1
$\equiv\text{Al-L}^{3-} + \text{M}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al-LHM}^-$	16,3±0,2	

Сопоставление устойчивости одинаковых по составу комплексов ($\equiv\text{Al-LH}_2\text{M}$, $\equiv\text{Al-LHM}^-$) показывает, что наилучшее связывание ионов Ni(II) и Cu(II) наблюдается в случае закрепления на бемите иминодиацетатной группы (ИДУМФ-бемит), по сравнению с НТФ-бемитом и ОЭДФ-бемитом.

Устойчивость комплексов Ni(II) и Cu(II) с НТФ на поверхности значительно (на 2–6 порядка) ниже, чем для их аналогов в растворе (таблица 3.16). В то же время закрепленные на поверхности комплексы Ni(II) и Cu(II) с ОЭДФ и ИДУМФ имеют более высокую устойчивость, чем аналогичные комплексы в растворах (таблица 3.16).

Для всех модифицированных носителей (НТФ-бемит, ОЭДФ-бемит, ИДУМФ-бемит) устойчивость комплексов Cu(II) выше, чем Ni(II), подобно тому, как это имеет место в растворах.

Таблица 3.16 – Состав и устойчивость комплексов ионов металлов с НТФ, ИДУМФ, ОЭДФ в водном растворе (I=0,1 моль/дм³ (KNO₃), 20°C) [24, 211, 216, 229]

Равновесие	НТФ	
	lgK	
	Ni(II)	Cu(II)
$L^{6-} + M^{2+} + 3H^+ \leftrightarrow LH_3M^{\ominus}$	28,65; 28,87	31,78; 31,56
$L^{6-} + M^{2+} + 2H^+ \leftrightarrow LH_2M^{2-}$	25,25; 25,37	28,32; 28,06
$L^{6-} + M^{2+} + H^+ \leftrightarrow LHM^{3-}$	19,58; 19,81	23,75; 23,53
Равновесие	ИДУМФ	
	lgK	
	Ni(II)	Cu(II)
$L^{4-} + M^{2+} + 2H^+ \leftrightarrow LH_2M$	21,06	22,22
$L^{4-} + M^{2+} + H^+ \leftrightarrow LHM^{\ominus}$	18,66	20,02
Равновесие	ОЭДФ	
	lgK	
	Ni(II)	Cu(II)
$L^{4-} + M^{2+} + 2H^+ \leftrightarrow LH_2M$	20,86; 20,3	24,11; 20,1; 20,69; 23,6
$L^{4-} + M^{2+} + H^+ \leftrightarrow LHM^{\ominus}$	14,78; 15,6	19,31; 17,3; 15,43

Таким образом, закономерности, касающиеся влияния природы фосфонового комплексона на процесс комплексообразования, не изменяются при переходе от водных растворов комплексонов к их поверхностно-закрепленным аналогам.

3.3.4 Сорбционная емкость бемита и модифицированного бемита

Важнейшей характеристикой любого сорбента является его сорбционная емкость (СЕ) – максимальное количество сорбата, которое может в данных условиях связаться с сорбентом. Знание СЕ является важным при использовании сорбентов в процессах разделения и концентрирования. Сорбционная емкость зависит от концентрации поверхностных функциональных групп, участвующих в сорбции, от возможности их участия в связывании с сорбатом в данных условиях, от стерической доступности групп для сорбата и пр. Сорбционная емкость

комплексообразующих сорбентов определяется по отношению к ионам металлов при их высоких концентрациях в растворе для достижения предельной степени насыщения сорбента. В качестве тестового иона для определения СЕ комплексообразующих сорбентов часто используется ион Cu(II) [127, 156, 161, 223, 230].

Сорбционная емкость полученных сорбентов (бемит и ФК-бемит) была определена на основании изотерм сорбции ионов Cu(II) при исходной концентрации Cu(II) в растворе в диапазоне 0,1–5,0 ммоль/дм³ и при постоянном значении кислотности среды (рН 4–5), т.е. в условиях, при которых наблюдается достаточная степень сорбции Cu(II) и не происходит гидролиз иона металла (рисунок 3.35). Математическая обработка полученных изотерм показала, что они хорошо описываются уравнением изотермы Ленгмюра (таблица 3.17). Это указывает на образование монослоя сорбата на поверхности, содержащей энергетически равноценные сорбционные центры. Рассчитанная величина предельной сорбции (q_{max}) представляет сорбционную емкость по ионам Cu(II) (таблица 3.17)

Полученное значение СЕ по ионам Cu(II) для исходного бемита составляет 0,85 ммоль/г, что совпадает с концентрацией поверхностных ОН-групп бемита (0,86 ммоль/г). Таким образом, в оптимальных условиях все ОН-группы поверхности участвуют в образовании поверхностного комплекса мольного состава 1:1. Для ОЭДФ-бемита СЕ по ионам Cu(II) составляет 0,62 ммоль/г, что близко к концентрации привитых групп (0,69 ммоль/г) и свидетельствует об образовании на поверхности комплекса с мольным составом $\text{M:L} = 1:1$. Найденные значения СЕ для НТФ-бемита (1,15 ммоль/г) и ИДУМФ-бемита (1,20 ммоль/г) выше, чем концентрация привитых комплексонов (0,88 ммоль/г для НТФ-бемита и 0,53 ммоль/г для ИДУМФ-бемита). Для этих сорбентов при избытке ионов металла наряду с комплексами эквимолярного состава, на поверхности образуются и комплексы состава $\text{M:L} = 2:1$, в которых одна функциональная группа связывает два иона металла [186, 194].

Полученные значения СЕ бемита, модифицированного фосфоновыми комплексонами, сопоставимы со значениями для силикагелей, содержащих привитые иминодиацетатные и аминодифосфоновые группы: 0,3–0,4 ммоль/г (Cu(II), Pb(II), Ni(II) на ИДА-SiO₂) [161], 1,23 ммоль/г (Cu(II) на ИДА-SiO₂) [223], 0,09–0,14 ммоль-экв/г (Zn(II) на ИДА-SiO₂) [157], 0,3 ммоль/г (Cu(II) на АДФК-SiO₂) [127].

Таким образом, полученные значения сорбционной емкости модифицированного бемита (0,6–1,2 ммоль/г) указывают на то, что в связывании ионов металлов могут принимать участие все привитые к поверхности группы фосфоновых комплексонов.

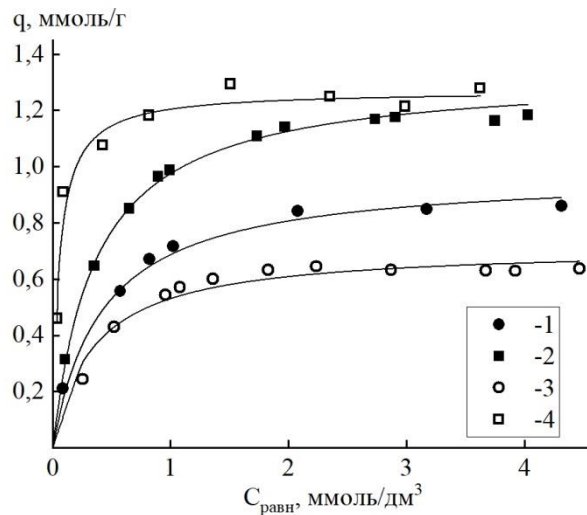


Рисунок 3.35 – Изотермы сорбции Cu(II) на бемите (1), НТФ-бемите (2), ОЭДФ-бемите (3), ИДУМФ-бемите (4).

$pH_{равн}$ 4,8 (1); 4,5 (2); 4,5 (3); 4,4 (4). $C_{сорбент} = 1 \text{ г/дм}^3$.

Линии проведены на основании рассчитанных констант уравнения Ленгмюра.

Таблица 3.17 – Параметры изотерм сорбции ионов Cu(II) на бемите и ФК-бемите

Сорбент	Параметры уравнения Ленгмюра		
	$q = q_{max} \cdot K_L \cdot C / (1 + K_L \cdot C)$		
	q_{max} , ммоль/г	K_L , дм ³ /ммоль	R^2
бемит	0,85±0,11	2,37±0,82	0,95
НТФ-бемит	1,15±0,10	2,74±0,43	0,95
ОЭДФ-бемит	0,62±0,08	2,90±0,47	0,94
ИДУМФ-бемит	1,20±0,08	3,14±0,82	0,95

3.3.5 Механизм связывания ионов металлов модифицированным бемитом

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что для всех изученных комплексонов в связывании с поверхностью бемита принимает участие только одна фосфоновая группа. Ее взаимодействие с поверхностью происходит по моноядерному монодентатному механизму, т.е. путем связывания одного атома алюминия поверхности с одним атомом кислорода фосфоновой группы (Al–O–P связь). Подобный механизм связывания фосфоновых комплексонов был предложен авторами [74, 97] на основании исследования сорбции НТФ и ОЭДФ на бемите (γ -AlO(OH)), а также при изучении связывания НТФ, ОЭДФ, ЭДФ, ДТДФ гетитом (α -FeO(OH)) [124], НТФ и ОЭДФ – магнетитом (Fe_3O_4) и маггемитом (γ - Fe_2O_3) [152].

Свободные от взаимодействия с поверхностью функциональные группы комплексонов могут принимать участие в координационном взаимодействии с ионами металлов. Предположение о строении поверхностных комплексов ионов металлов с закрепленными на поверхности бемита фосфоновыми комплексонами можно исходя из литературных сведений основываясь:

- 1) на строении фосфонатов металлов, образующихся в водных растворах [23, 231];
- 2) на механизме связывания ионов металлов с поверхностью полимерных носителей и силикагелей с привитыми амино(ди)фосфоновыми [232] и аминодиацетатными группами [171, 233].

НТФ-бемит

Образование поверхностных комплексов иона металла с НТФ-бемитом возможно с участием двух атомов кислорода одной фосфоновой группы с замыканием четырехчленного цикла (рисунок 3.36 а) [184, 186]. Подобный механизм связывания допускается авторами в отношении аминифосфоновых групп, связанных с полимерной матрицей [230, 232, 233] и силикагелем [171].

Поскольку для НТФ в растворе характерно одновременное участие в комплексообразовании трех фосфоновых групп [23], то в случае НТФ на

поверхности связывание иона металла может происходить за счет двух соседних фосфоновых групп с замыканием малоустойчивого восьмичленного цикла (рисунок 3.36 б) [186].

В условиях щелочной реакции НТФ в растворе образует нормальные (средние) комплексы с участием депротонированного атома азота [234–236]. Можно допустить, что и в случае НТФ на поверхности могут образовываться комплексы аналогичного строения с образованием двух пятичленных металлоциклов с участием атомов кислорода двух фосфоновых групп и депротонированного атома азота (рисунок 3.36 в) [184]. Подобный механизм связывания был предложен для аминофосфоновых групп, закрепленных на полимерном носителе [233], магнетите Fe_3O_4 и маггемите $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [174].

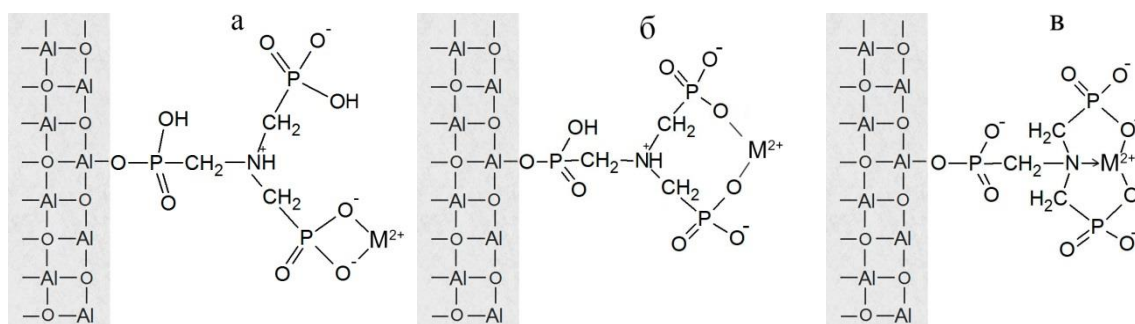


Рисунок 3.36 – Предполагаемые схемы связывания иона металла с поверхностью НТФ-бемита

ИДУМФ- бемит

Комплексообразующие свойства ИДУМФ-бемита связаны с наличием на поверхности свободной иминодиацетатной группы. Этот сорбент является аналогом комплексообразующих сорбентов на основе силикагеля или полимеров с привитыми группами иминодиуксусной кислоты [158, 159, 223].

В кислой среде связывание иона металла ИДУМФ-бемитом возможно за счет двух карбоксильных групп с образованием восьмичленного цикла (рисунок 3.37.а), как это допускается авторами при закреплении ИДА на полимерном носителе [223, 237]. В условиях более щелочной реакции среды закрепленный на поверхности иминодикарбоновый комплексон может более прочно связывать ион металла за счет образования двух пятичленных хелатных

металлоциклов с участием атома кислорода карбоксильных групп и депротонированного атома азота (рисунок 3.37 б), как это имеет место в растворах [238]. Подобный механизм связывания ионов предполагается для ИДУМФ- Fe_3O_4 [173], а также для ИДА- SiO_2 [158, 159] и ИДА-полимер [233, 237].

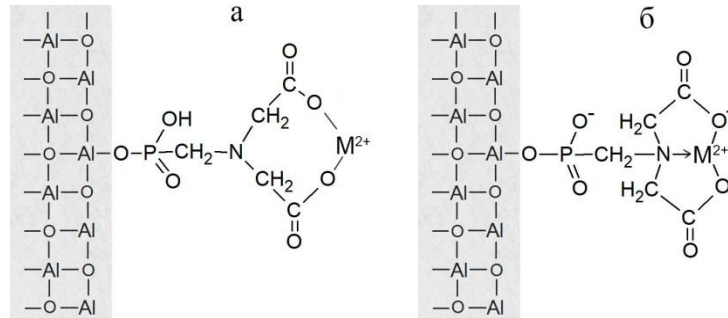


Рисунок 3.37 – Возможные схемы связывания иона металла с поверхностью ИДУМФ-бемита

ОЭДФ- бемит

Комплексообразующие свойства ОЭДФ-бемита связаны с наличием на поверхности одной свободной фосфоновой группы. Учитывая известные сведения о строении комплексонов металлов с ОЭДФ в растворах [239, 240], можно предположить, что связывание иона металла на поверхности ОЭДФ-бемит происходит за счет образование четырехчленного цикла с участием двух атомов кислорода фосфоновой группы комплексона (рисунок 3.38) [184].

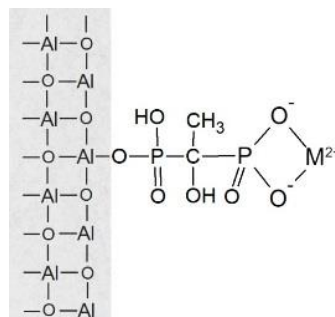


Рисунок 3.38 – Возможные схемы связывания иона металла с поверхностью ОЭДФ-бемита

ГЭИДФ-бемит

Связываясь с поверхностью бемита одной из фосфоновых групп, молекула ГЭИДФ за счет оставшейся аминфосфоновой группы координирует ион металла с замыканием четырехчленного цикла за счет двух атомов кислорода фосфоновой группы (рисунок 3.39 а) [184]. В условиях более щелочной реакции среды координация иона металла может происходить за счет замыкания пятичленного металлоцикла с участием атома кислорода фосфоновой группы и депротонированного атома азота (рисунок 3.39 б). Аналогичный механизм связывания ионов металлов встречается в работах, где аминфосфоновая группа связано с полимерной матрицей [230, 232, 233] и силикагелем [171].

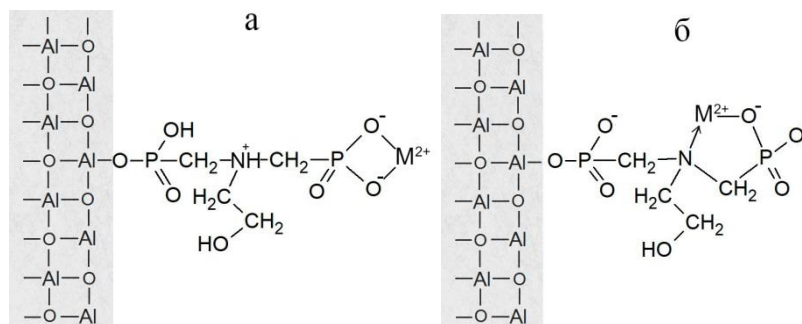


Рисунок 3.39 – Возможные схемы связывания иона металла с поверхностью ГЭИДФ-бемита

ЭДФ-бемит

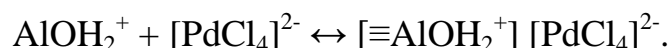
Из всех изученных сорбентов, ЭДФ-бемит характеризуется наибольшим разнообразием возможных механизмов связывания иона металла. Наряду с уже описанными ранее схемами (рисунок 3.40 а, б, в), в щелочной среде во взаимодействии с ионом металла могут принимать участие одновременно два депротонированных атома азота с замыканием устойчивого пятичленного цикла, наряду с координацией соседних фосфоновых групп (рисунок 3.40 г), подобно тому, как это происходит при образовании комплексонов металлов с ЭДФ в растворах [241, 242].

стабилизации палладиевого катализатора на поверхности, предотвращению его десорбцией и агломерацией, что в итоге может способствовать повышению его каталитической активности.

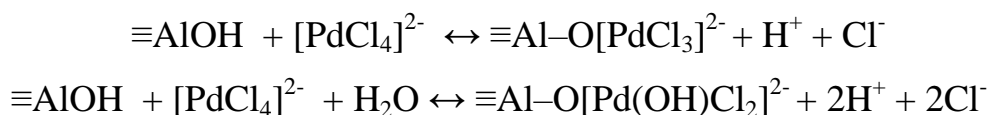
3.4.1 Изучение условий нанесения палладия на подложку бемита и модифицированного бемита

Для получения нанесенных палладиевых катализаторов методом пропитки носителей (бемит, НТФ-бемит) первоначально было исследовано влияние кислотности среды на сорбцию ионов Pd(II). Сорбция проводилась из растворов PdCl₂ в условиях постоянной ионной силы растворов, содержащих высокую концентрацию хлорид-ионов (0,1 моль/дм³), в которых доминирующей формой палладия являются ионы PdCl₄²⁻.

С уменьшением кислотности среды степень сорбции Pd(II) на бемите увеличивается (рисунок 3.41 а). Основываясь на данных [245, 246] по механизму сорбции Pd(II) на оксидах алюминия, в ходе моделирования было установлено, что в кислой среде сорбция Pd(II) на бемите носит электростатический характер вследствие взаимодействия анионов [PdCl₄]²⁻ с положительно-заряженной поверхностью бемита (pH_{изт} = 8,5) [247]:



При дальнейшем уменьшении кислотности среды возможно более прочное связывание Pd(II) за счет частичного замещения хлорид-ионов гидроксо-группами бемита [247]:



На рисунке 3.42 а представлена предполагаемая структура поверхностного комплекса $\equiv\text{Al-O}[\text{PdCl}_3]^{2-}$ на бемите, доминирующего на поверхности при получении нанесенного катализатора (pH 6,3)

Известно, что в водных растворах в системе [PdCl₄]²⁻ - НТФ в зависимости от кислотности среды в растворе существуют комплексы состава PdH₃LCl₂³⁻, PdH₂LCl₂⁴⁻, PdHLCl₂⁵⁻, PdLCl₂⁶⁻ [248]. Аналогичный по составу набор комплексов

был использован при моделировании взаимодействия Pd(II) с закреплённой на поверхности НТФ: $\equiv\text{AlLH}_5 + [\text{PdCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \equiv\text{AlLH}_{5-i}\text{PdCl}_2^{2-i} + i\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$. Полученные результаты показывают, что сорбционная кривая Pd(II) на НТФ-бемите может быть удовлетворительно описана образованием набора комплексов $\equiv\text{Al-LH}_i\text{PdCl}_2^{i-5}$, где $i=3-0$ (рисунок 3.41 б). В условиях нанесения Pd(II) на НТФ-бемит ($\text{pH} \sim 5$) при получении катализатора на поверхности образуется комплекс состава $\equiv\text{Al-LH}_3\text{PdCl}_2^{2-}$. На основании исследования строения комплексов Pd(II) с НТФ в растворах [248] можно предположить, что в этом комплексе реализуется бидентатная координация НТФ через атом азота и атом кислорода одной из фосфоновых групп НТФ, а оставшиеся координационные места занимают хлорид-ионы (рисунок 3.42 б).

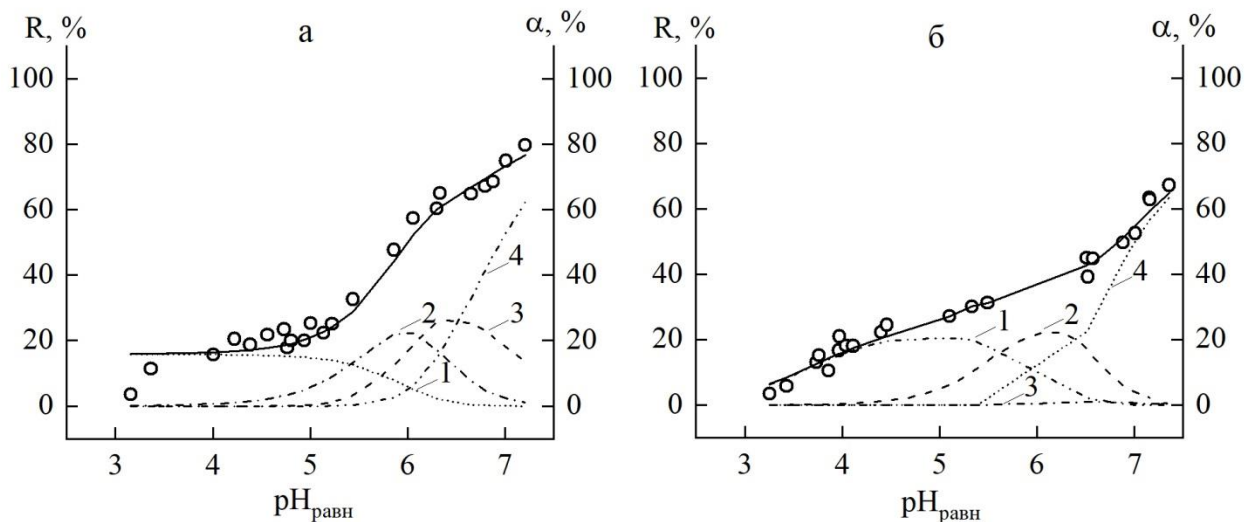


Рисунок 3.41 – Зависимость степени сорбции Pd(II) на бемите (а) и НТФ-бемите (б) от кислотности среды и диаграмма распределения поверхностных комплексов.

(а): 1- $[\equiv\text{AlOH}_2^+][\text{PdCl}_4]^{2-}$, 2- $\equiv\text{Al-OH}[\text{PdCl}_3]$, 3- $\equiv\text{Al-O}[\text{PdCl}_3]^{2-}$, 4- $\equiv\text{Al-O}[\text{PdCl}_2]\text{OH}$;

(б): 1- $\equiv\text{Al-LH}_3\text{PdCl}_2^{2-}$, 2- $\equiv\text{Al-LH}_2\text{PdCl}_3^{3-}$, 3- $\equiv\text{Al-LHPdCl}_4^{4-}$, 4- $\equiv\text{Al-LPdCl}_5^{5-}$

$$C_{\text{Pd(II)}} = 0,1 \text{ ммоль/дм}^3, C_{\text{сорбент}} = 1 \text{ г/дм}^3$$

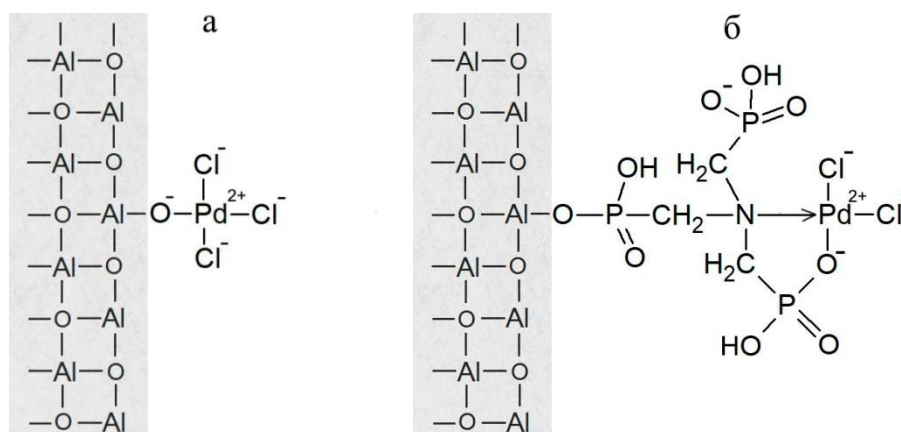


Рисунок 3.42 – Схемы связывания ионов Pd(II) с поверхностью бемита (а) и НТФ-бемита (б)

3.4.2 Физико-химическое исследование палладиевых катализаторов

Палладиевые катализаторы, были получены методом пропитки, бемита и НТФ-бемита. Изначально полученный катализатор содержит палладия в ионной форме в составе поверхностных комплексов, обозначаемых далее как Pd(II)/бемит и Pd(II)/НТФ-бемит. Восстановление ионов Pd(II) до металлического палладия Pd(0) было проведено с использованием водного раствора формиата калия при комнатной температуре. Этот метод значительно проще, чем использование в качестве восстановителя водорода [243], и он не дает побочных трудноудаляемых продуктов, как это происходит при использовании в качестве восстановителя NaBH₄ [244]. Полученные в результате восстановления катализаторы обозначаются далее как Pd(0)/бемит и Pd(0)/НТФ-бемит.

Полученные катализаторы на основе бемита содержат палладий в количестве 2,8–3,8 мас.% Pd, а содержание палладия в катализаторах на основе НТФ-бемита несколько ниже 1,7–2,4 мас.%. Это сопоставимо с данными по известным коммерческим катализаторам, таким как Pd/γ-AlOOH (Sigma, 0,5 мас.% Pd), Pd/Al₂O₃ (Presious Metal Corporation, 5 мас. % Pd), а также другим катализаторам на основе оксидов алюминия, содержащим 1,8 мас. % Pd [249], 5 мас. % Pd [250, 251].

Результаты рентгенофазового анализа образца катализатора Pd(0)/бемит (рисунок 3.43 а) показывают, что носителем является высокодисперсный бемит.

На дифрактограмме отсутствуют рефлексы, относящиеся к кристаллической форме палладия, вероятно из-за его низкого содержания в образце. По данным СЭМ образец катализатора Pd(0)/НТФ-бемит состоит преимущественно из агломератов размером 20–50 мкм, так же как исходный носитель НТФ-бемит (рисунок 3.43 б). Результаты рентгенодисперсионного анализа Pd(0)/НТФ-бемит показывают наличие на поверхности атомов О (25 ат.%), Al (67 ат.%), Р (6 ат.%), которые относятся к подложке НТФ-бемит и атомов Pd (2 ат. %) (рисунок 3.43 в). Результаты картирования методом СЭМ-ЭДА свидетельствуют о равномерном распределении палладия по поверхности подложки (рисунок 3.43 г).

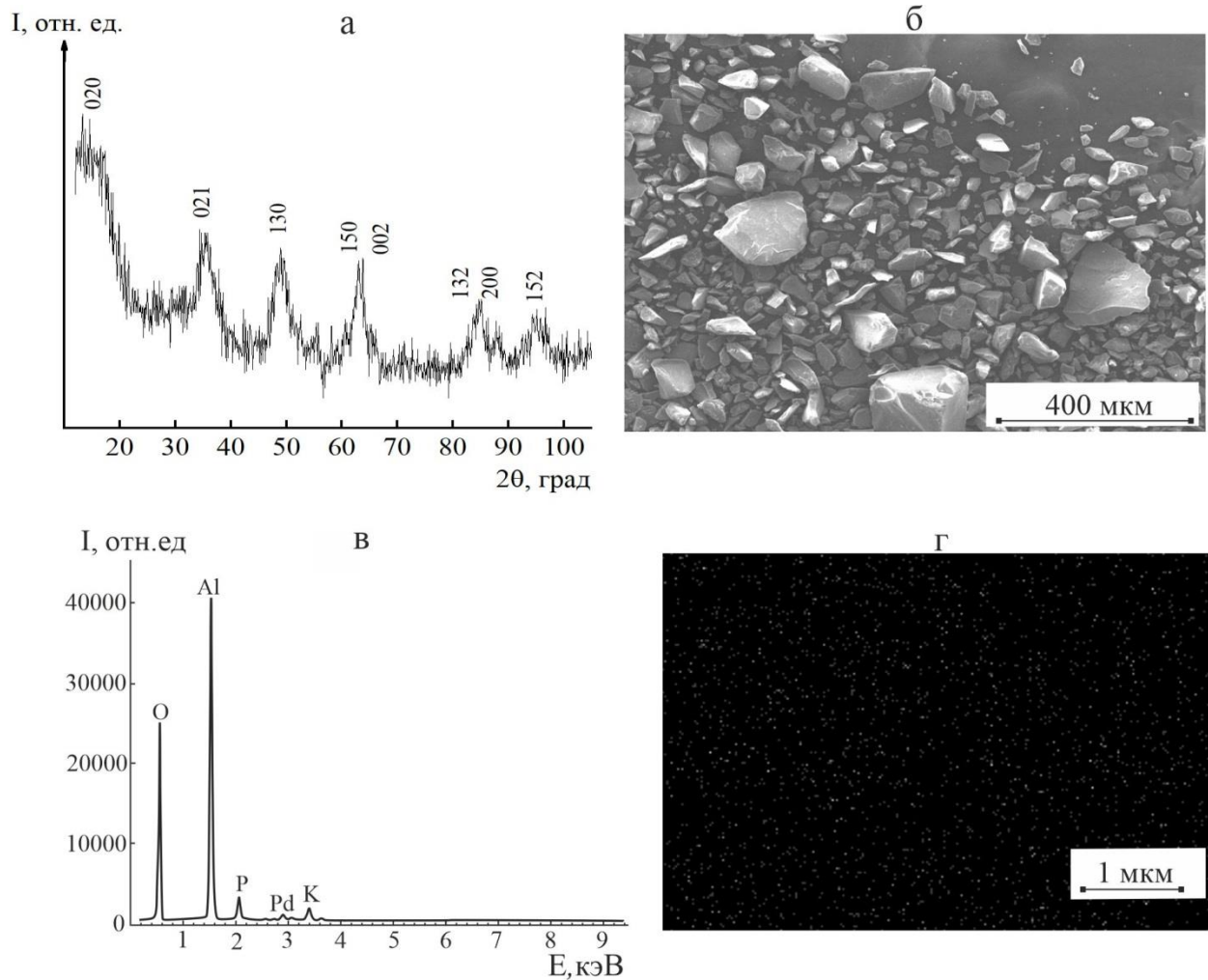


Рисунок 3.43 – Порошковая дифрактограмма (а), СЭМ изображение (б), рентгеновский энергодисперсионный спектр (в), карта распределение Pd на поверхности (г) Pd(0)/НТФ-бемит

В обзорном РФЭ-спектре катализатора Pd(0)/НТФ-бемит по сравнению с НТФ-бемитом, наблюдается появление новых характерных линий, соответствующих палладию (Pd3d) (рисунок 3.44 а).

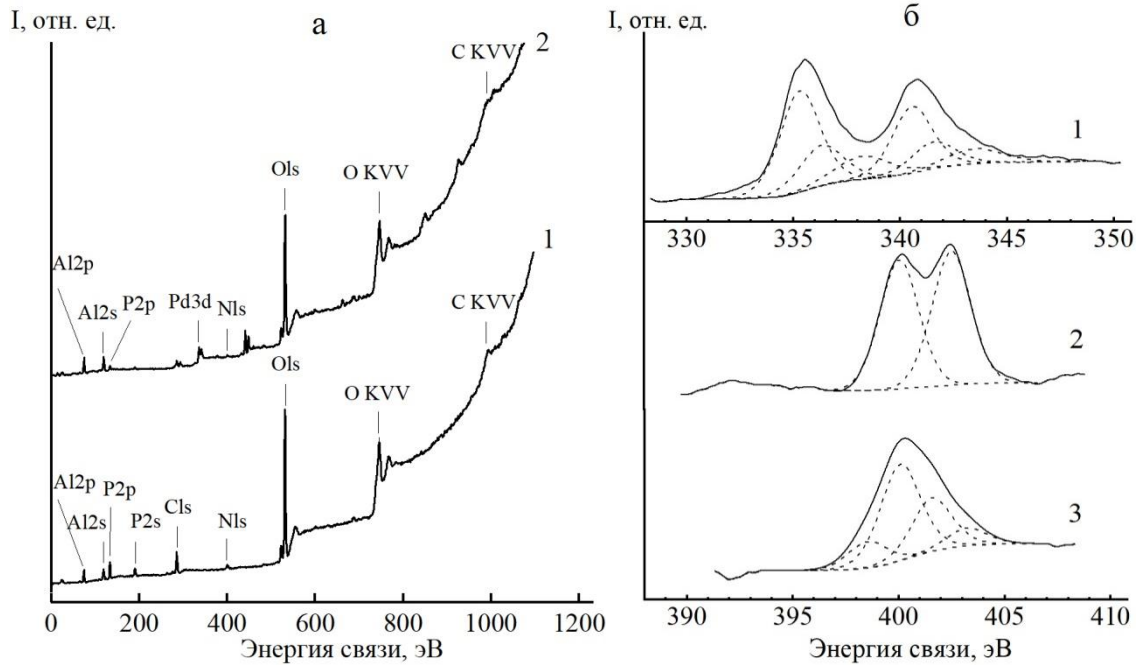


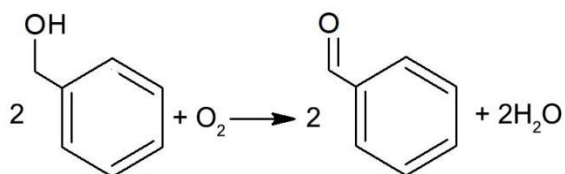
Рисунок 3.44 – Обзорные РФЭ-спектры: НТФ- бемит (1), Pd(0)/НТФ- бемит (2) (а). РФЭ-спектры Pd3d образца Pd(0)/НТФ-бемит (1), N1s образца НТФ-бемит (2), N1s образца Pd(0)/НТФ-бемит (3) (б)

Спектр Pd3d состоит из спин орбитальных дублетов $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ (рисунок 3.44 б). При разложении спектра Pd3d на компоненты оказывается, что каждый дублет состоит из трех компонентов, характерных для электронейтрального (металлического) палладия Pd(0) ($E_{св}$ 340,5 эВ и 335,3 эВ) и ионного состояния палладия Pd(II) ($E_{св}$ 341,7 эВ и 336,5 эВ) [252–255], образующего связь Pd–O с атомами кислорода фосфоновых групп НТФ. В спектре также присутствует высокоэнергетический компонент, характерный для ионного состояния Pd(II) ($E_{св}$ 343,6 эВ и 338,3 эВ), за счет связи Pd–N с атомом азота НТФ. Связывание палладия с поверхностью НТФ-бемит отражается в появлении в спектре N1s двух новых спектральных компонентов, вероятно относящихся к азоту, связанному с атомом Pd(0) ($E_{св}$ 401,7 эВ) и к азоту, связанному с ионной формой Pd(II) ($E_{св}$ 403,3 эВ). При этом в спектре Pd(0)/НТФ-бемит отсутствует компонент, относящийся к протонированному атому азота. Таким образом, результаты

исследований РФЭ-спектров показывают, что катализатор Pd(0)/НТФ-бемит содержит палладий в металлической форме и ионной форме, связанный с атомами кислорода и азота НТФ, как это показано на рисунке 3.42 б.

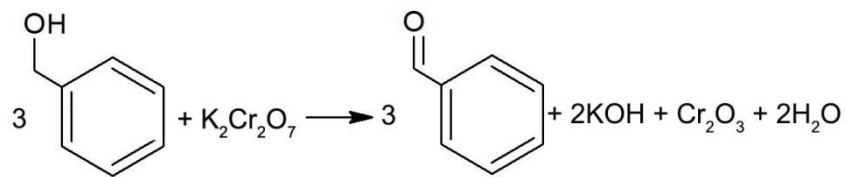
3.4.3 Изучение активности палладиевых катализаторов в реакции аэробного окисления бензилового спирта

Каталитическая активность полученных катализаторов была исследована в реакции окисления бензилового спирта до бензальдегида, которая часто используется в качестве модельной при исследовании активности различных катализаторов, включая палладиевые [243, 244, 257].



Контроль за процессом окисления бензилового спирта проводили путем измерения ИК-спектров поглощения хлороформных растворов, полученных в результате экстракции реакционной водной смеси, как это описано в разделе 2.2.3 ИК-спектр хлороформа имеет полосы поглощения 760 см^{-1} ($\delta_{\text{C-Cl}}$), 1215 см^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$), 3020 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$). В ИК-спектрах бензилового спирта и бензальдегида в хлороформе присутствуют одинаковые по положению полосы поглощения при 1205 см^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$), 1440 и 1510 см^{-1} ($\nu_{\text{C-C, ap}}$), 3073 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$). Различие в ИК-спектрах бензилового спирта и бензальдегида связано с наличием у спирта широкой полосы в области $3100\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{O-H}}$), а у альдегида узкой интенсивной полосы карбонильной группы 1700 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$). В ходе окисления спирта наблюдается уменьшение интенсивности полосы $3100\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$ с одновременным появлением полосы 1700 см^{-1} (рисунок 3.45). Интенсивности полосы 1700 см^{-1} была использована для количественного контроля эффективности окисления бензилового спирта до альдегида. Содержание бензальдегида в реакционной смеси, полученной в результате каталитической реакции, было выражено в относительных единицах, по отношению к содержанию бензальдегида, полученного путем химического окисления спирта с использованием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, как это описано в разделе 2.2.3.

Результаты исследования каталитической активности различных катализаторов представлены в таблице 3.18. Было установлено, что химическое окисление бензилового спирта дихроматом калия дает более высокое содержание альдегида в реакционной смеси по сравнению со всеми каталитическими процессами. Однако, недостатком химического метода синтеза бензальдегида является использование в качестве окислителя высокотоксичных соединений Cr(VI) и образование побочного продукта реакции Cr_2O_3 , который необходимо отделять и утилизировать. Также для этого процесса необходима высокая температура (кипячение при 100°C).



Таким образом, процесс химического окисления бензилового спирта противоречит принципам «зеленой химии», в то время как при каталитической реакции используется экологически чистый и безопасный окислитель – кислород и отсутствуют побочные продукты.

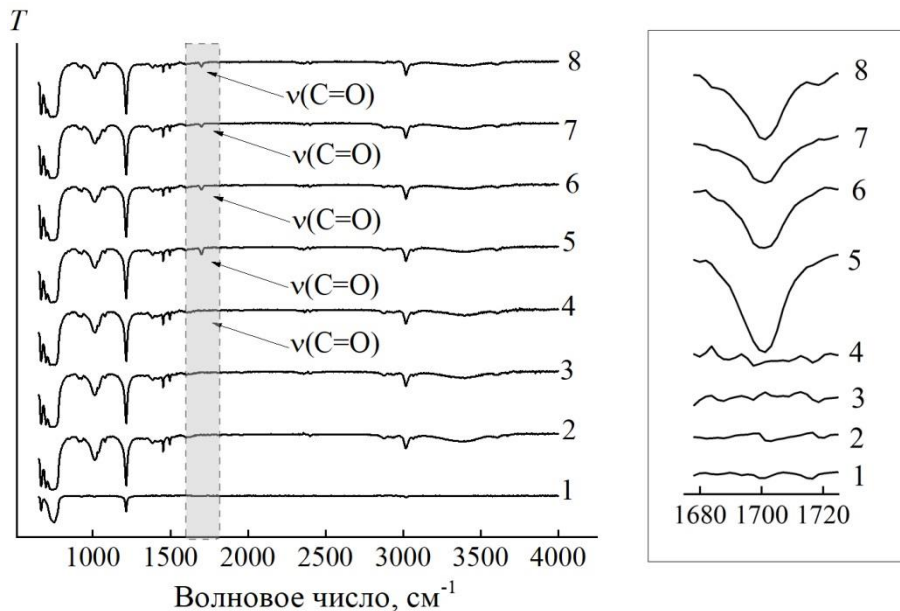


Рисунок 3.45 – ИК-спектры хлороформа (1); хлороформного экстракта исходного бензилового спирта из 4% (об.) водного раствора (2); хлороформного экстракта реакционной смеси, полученной в результате окисления 4% (об.) водного раствора бензилового спирта с использованием Pd(II)/НТФ-бемит (3); Pd(II)/ бемит (4); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (5); Pd(0) чернь (6); Pd(0)/ бемит (7); Pd(0)/НТФ-бемит (8)

Таблица 3.18 – Окисление бензилового спирта на палладиевых катализаторах. Условия: водный раствор бензилового спирта (4 об. %); окислитель—воздух; температура 60°C; время 1 ч.

Катализатор	Выход бензальдегида, % *	
	3 мг Pd (0,36 мол.%)**	6 мг Pd (0,72 мол.%)
Pd(0) чернь	65	31
Pd(II)/НТФ- бемит	1	2
Pd(II)/бемит	7	32
Pd(0)/ бемит	35	56
Pd(0)/НТФ- бемит	55	65

* Относительно выхода БА при химическом окислении БС с использованием $K_2Cr_2O_7$.

Погрешность определения выхода составляет не более 5% от приведенного значения.

** Относительно содержания бензилового спирта

В ходе исследования установлено (рисунок 3.45), что наибольшей каталитической активностью обладает палладиевая чернь, получающаяся в ходе самопроизвольного восстановления Pd(II) бензиловым спиртом ($Pd(II) \rightarrow Pd(0)$), сопровождающееся выпадением черного осадка (палладиевая чернь). С увеличением содержания палладиевой черни ее каталитическая активность падает, вероятно, вследствие агломерации частиц катализатора. Недостатком данного катализатора является сложность отделения и регенерации полученной палладиевой черни, а также агломерация мелкодисперсных частиц палладия, влекущее за собой потерю каталитической активности при повторном использовании.

Закрепление ионов Pd(II) на бемите (Pd(II)/бемит) дает каталитически активную систему. При этом в ходе реакции происходит восстановление Pd(II) на поверхности бемита до металлического палладия (катализатор меняет цвет с коричневого на черный), как и в случае раствора Pd(II). После окончания реакции часть палладия десорбируется с поверхности бемита, что затрудняет повторное использование данного катализатора.

Ионы Pd(II), закрепленные на поверхности НТФ-бемита (Pd(II)/НТФ-бемит), не катализируют процесс окисления спирта. Отсутствие изменений цвета катализатора в ходе реакции свидетельствует о том, что восстановление Pd(II) до металлического палладия Pd(0) не происходит, что связано со стабилизацией ионного состояния палладия в поверхностных комплексах Pd(II) с привитыми группами НТФ. Невозможность образования металлического палладия полностью подавляет каталитическую активность Pd(II)/НТФ-бемита.

Катализаторы с восстановленным палладием на поверхности бемита (Pd(0)/бемит) и НТФ-бемита (Pd(0)/НТФ-бемит) проявляют значительно более высокую каталитическую активность по сравнению с ионными формами катализаторов (Pd(II)/бемит и Pd(II)/НТФ-бемит) [255]. Этот результат согласуется с результатами исследований [244–250], показывающими, что металлический палладий проявляет более высокую каталитическую активность в реакции окисления БС, чем его оксиды. Полученные в работе данные подтверждают, что металлический палладий является каталитически активной формой в реакции окисления БС.

Согласно данным настоящей работы, образцы катализаторов можно расположить в следующем порядке по каталитической эффективности:

$$\text{Pd(0)/НТФ-бемит} > \text{Pd(0)/бемит} > \text{Pd(II)/бемит} \gg \text{Pd(II)/НТФ-бемит}.$$
Наиболее эффективным катализатором является металлический палладий на поверхности бемита, модифицированного НТФ. Вероятно, это связано с более высокой устойчивостью закрепленных на этом носителе ионов палладия за счет хелатного связывания иона Pd(II) (прекурсора катализатора) аминокислотными группами привитого комплексона. Действительно, при использовании Pd(0)/НТФ-бемита не наблюдалось десорбции палладия в ходе проведения реакции [255, 256].

Согласно существующим представлениям [249, 250, 257] механизм каталитического окисления бензилового спирта включает адсорбцию спирта на поверхности металлического палладия с образованием промежуточного

алкоксида с последующим дегидрированием и адсорбцией атомов водорода металлическим палладием. Образующийся альдегид десорбируется с поверхности палладия, а регенерация катализатора происходит путем окисления адсорбированного водорода молекулярным кислородом (рисунок 3.46).

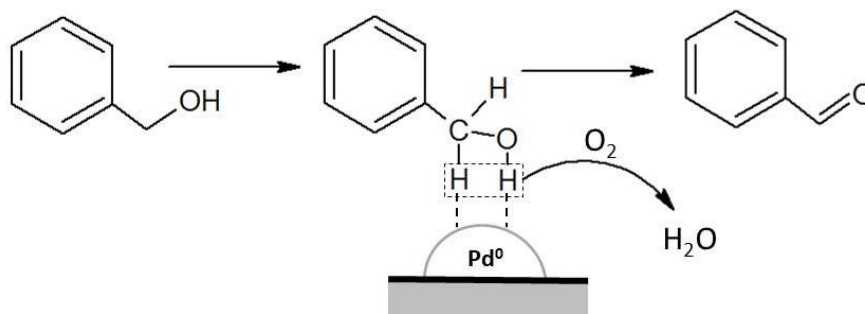


Рисунок 3.46 – Схема каталитического окисления бензилового спирта на металлическом палладиуме, нанесенном на подложку

При сравнении условий каталитического окисления бензилового спирта до бензальдегида, использованных в данной работе, с параметрами этого процесса, изученного для других палладиевых катализаторов на подложках (гидр)оксидов алюминия [243, 249, 258], следует руководствоваться несколькими критериями: 1) количество используемого катализатора; 2) тип окислителя (чистый кислород или воздух); 3) использование растворителя; 4) температура и время синтеза; 5) дополнительные условия (добавки щелочи, ультразвук и др.).

Экономичность применения катализатора во многом зависит от мольного соотношения БС:Pd, которое в данной работе составляет 0,3–0,7 мол.% Pd (по отношению к БС). Это сравнимо с условиями, приводимыми для каталитического окисления БС, где использовались палладиевые катализаторы на подложках (гидр)оксидов алюминия другими авторами: 0,12–0,24 мол.% [257], 0,005–1,0 мол. % [258], 0,03 мол.% [244], 0,19 мол. % [243], 0,01 мол. % [249], 1,0 мол. % [250], 0,6 мол. % [251].

В настоящей работе было проведено окисление БС в соответствии с принципами "зеленой химии" при использовании в качестве растворителя воды, в отличие от других работ [243, 244, 250, 251, 258], где использовались органические растворители, такие как толуол, трифтортолуол, ксилол, этилацетат и циклогексан. Использование водных растворов БС для аэробного окисления,

упоминаемое в одной из работ, требовало длительного кипячения при 100°C в течение 6 ч [258], а в других работах для окисления БС без использования растворителя требовалось добавление щелочи и применение ультразвука [257] или повышение температуры до 100–150°C и увеличении времени до 35 ч [258].

В данной работе окисление БС проводилось под действием кислорода воздуха, в то время как во многих работах процесс окисления ведут с использованием чистого кислорода [257, 244–251]. Таким образом, каталитическое окисление бензилового спирта до бензальдегида с применением синтезированных палладиевых катализаторов на основе бемита проходит в безопасных и мягких условиях.

Таким образом, предложен новый метод получения палладиевых катализаторов за счет координационной гетерогенизации Pd(II) на поверхности химически модифицированного оксигидроксида алюминия, содержащего привитые группы фосфонового комплексона (НТФ), с последующим восстановлением ионов Pd(II) до металла. Полученный катализатор демонстрирует более высокую эффективность в реакции селективного аэробного окисления бензилового спирта до бензальдегида по сравнению с аналогичным катализатором, в котором в роли подложки выступает исходный немодифицированный носитель.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены оптимальные условия модифицирования поверхности высокодисперсного бемита фосфоновыми комплексонами (ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ, НТФ, ЭДФ): водный раствор (рН 2) с концентрацией 1 ммоль комплексона/1 г бемита, температура 20–40°С, время 2–6 ч.
2. Установлено, что синтезированные образцы модифицированного бемита являются мезопористыми материалами с высокой удельной поверхностью (230–250 м²/г). Концентрация привитых фосфоновых модификаторов составляет 1,3–1,7 групп/нм², что близко к плотному монослойному покрытию поверхности бемита. Привитой слой гидролитически устойчив при рН 1–9 и не подвергается термодеструкции до 150°С.
3. При изучении сорбционных свойств бемита установлено, что ионы исследуемых тяжелых металлов сорбируются бемитом в условиях слабокислой среды (рН 5–7), а их полная сорбция происходит при рН > 7–8. При этом показано, что рост сорбции ионов металлов на бемите при увеличении рН раствора связан с образованием поверхностных комплексов состава ≡Al–OM⁺ (для Pb(II), Cu(II), Zn(II)) и ≡Al–OM(OH) (для Ni(II), Co(II), Cd(II)). Выявлено, что в ряду изучаемых катионов сорбционная способность на бемите изменяется следующим образом: Pb(II) > Cu(II) >> Zn(II) >> Cd(II) ≈ Ni(II) > Co(II), что коррелирует с величинами первых констант гидролиза ионов металлов в водном растворе.
4. При изучении зависимости степени сорбции ионов металлов от кислотности среды показано увеличение сорбционной способности модифицированного бемита по сравнению с исходным. При этом в случае НТФ-бемита на поверхности образуются комплексы состава ≡Al–LH₂M⁺ (для Pb(II), Cu(II)) и ≡Al–LH₃M, ≡Al–LH₂M⁺, ≡Al–LHM²⁻ (для Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II), Ca(II), Mg(II)). Установлен следующий ряд сорбционной селективности ионов металлов на НТФ-бемите: Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) ≈ Cd(II) ≈ Ni(II) > Co(II) > Mg(II) > Ca(II), который согласуется с рядом селективности для этих ионов в водных растворах НТФ. На

основе сопоставления полученных констант устойчивости выявлено, что прочность поверхностных комплексов для всех ионов металлов на НТФ-бемите выше, чем комплексов с НТФ в растворах, что связано с понижением дентатности НТФ при связывании с поверхностью бемита.

5. Установлено, что комплексообразующая способность привитых к бемиту комплексонов по отношению к ионам Cu(II) и Ni(II) изменяется в последовательности: ИДУМФ-бемит > ЭДФ-бемит > НТФ-бемит > ОЭДФ-бемит > ГЭИДФ-бемит, аналогичной последовательности для водных растворов комплексонов. При этом закономерности комплексообразования (эффективность, селективность) с участием фосфоновых комплексонов, находящихся на поверхности и в растворе, одинаковы.

6. Предложена схема связывания фосфоновых комплексонов (ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ, НТФ, ЭДФ) с поверхностью бемита, согласно которой якорная функция осуществляется только одной фосфоновой группой модификатора, а оставшиеся функциональные группы обуславливают комплексообразующие свойства поверхности. Выявлено, что привитые фосфоновые комплексоны, содержащие свободную фосфоновую группу/группы (ОЭДФ-бемит, ГЭИДФ-бемит, НТФ-бемит, ЭДФ-бемит) и иминодиацетатную группу (ИДУМФ-бемит) образуют с ионами металлов поверхностные хелатные металлоциклы.

7. Показано, что НТФ-бемит может быть использован для группового концентрирования ионов тяжелых металлов (Pb(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) , Ni(II) , Co(II)) (коэффициент распределения 10^4 $\text{cm}^3/\text{г}$, коэффициент концентрирования 50). Установлено, что избирательное концентрирование наиболее сильно сорбирующихся ионов тяжелых металлов возможно даже в условиях высокой жесткости воды при 100-кратном избытке ионов Ca(II) и Mg(II) .

8. Разработан новый метод получения палладиевых катализаторов на основе координационной гетерогенизации ионов Pd(II) на поверхности бемита и НТФ-бемита. На примере реакции селективного окисления бензилового спирта до

бензальдегида показано, что эффективность каталитического действия палладия выше в случае использования в качестве подложки модифицированного бемита. При этом активной формой является металлический, а не ионный палладий.

Рекомендация и перспективы дальнейшей разработки темы

Представленные в работе данные могут стать основой для дальнейших исследований по получению и практическому использованию нового типа комплексообразующих носителей. В дополнении к использованному в настоящей работе бемиту, в роли подложки целесообразно опробовать и другие оксиды и гидроксиды алюминия. Необходимо расширить и круг исследуемых фосфоновых комплексонов, в том числе, проводя их самостоятельный целенаправленный синтез. Комплексообразующие свойства полученных носителей следует охарактеризовать в отношении как можно большего числа ионов металлов. Совокупность полученных результатов позволит разработать теорию, позволяющую достоверно прогнозировать свойства гетерогенизированных фосфоновых комплексонов, основываясь на свойствах их гомогенных аналогов и свойствах используемого носителя. Необходимо детально исследовать все основные практические направления использования получаемых комплексообразующих материалов – в качестве сорбентов для селективного извлечения ионов металлов из жидких сред, для сорбционно-инструментальных методов анализа ионов металлов, в качестве фаз-носителей в комплексообразовательной хроматографии и в гетерогенном металлокатализе. В настоящее время научно-практический потенциал использования материалов на основе гетерогенизированных фосфоновых комплексонов находится в стадии своего становления и развития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pujari, S.P. Covalent surface modification of oxide surfaces / S.P. Pujari, L. Scheres, A.T. Marcelis, H. Zuilhof // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – № 25. – P. 6322 – 6356.
2. Лисичкин, Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
3. Оленин, А.Ю. Поверхностно-модифицированные оксидные наночастицы. Получение и применение / А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // *Журн. общ. химии.* – 2019. – Т. 89. – № 7. – С. 1101 – 1129.
4. Лисичкин, Г.В. Модифицирование поверхности неорганических наночастиц / Г.В. Лисичкин, А.Ю. Оленин, И.И. Кулакова. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2020. – 394 с.
5. Мингалев, П.Г. Химическое модифицирование поверхности оксидных материалов органическими кислотами фосфора (V) и их эфирами / П.Г. Мингалев, Г.В. Лисичкин // *Успехи химии.* – 2006. – Т. 75. – № 6. – С. 604 – 624.
6. Нестеренко, П.В. Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов / П.Н. Нестеренко, Ф. Джонс, Б. Полл. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. – 311 с.
7. Cashin, V.B. Surface functionalization and manipulation of mesoporous silica adsorbents for improved removal of pollutants: a review / V.B. Cashin, D.S. Eldridge, D. Zhao, A. Yu // *Environ. Sci. Water Res. Technol.* – 2018. – V. 4. – № 2. – P. 110 – 128.
8. Manyangadze, M. Enhancing adsorption capacity of nano-adsorbents via surface modification: a review / M. Manyangadze, N.H.M. Chikuruwo, T.B. Narsaiah, C.S. Chakra, M. Radhakumari, G. Danha // *S. Afr. J. Chem. Eng.* – 2020. – V. 31. – № 1. – P. 25 – 32.
9. Золотов, Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова. – М.: Наука, 2007. – 320 с.

10. Тихомирова, Т.И. Особенности реакций комплексообразования на поверхности модифицированных кремнеземных сорбентов: сорбция и комплексообразовательная хроматография металлов / Т.И. Тихомирова, П.Н. Нестеренко // Коорд. хим. – 2022. – Т. 48. – № 10. – С. 615 – 624.
11. Власова, Н.Н. Кремнийорганические ионообменные и комплексообразующие сорбенты / Н.Н. Власова, Е.Н. Оборина, О.Ю. Григорьева, М.Г. Воронков // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – № 5. – С. 449 – 464.
12. Türker, A.R. New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment / A.R. Türker // Clean–soil, air, water. – 2007. – V. 35. – № 6. – P. 548 – 557.
13. Лисичкин, Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Г.В. Лисичкин, Г.В. Кудрявцев, А.А. Сердан, С.М. Староверов, А.Я. Юффа. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
14. Зайцев, В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности / В.Н. Зайцев. – Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.
15. The Environmental Chemistry of Aluminum (ed. by G. Sposito). 1996. CRC Press. 480 p.
16. Busca, G. Structural, surface, and catalytic properties of aluminas / G. Busca // Academic Press. – 2014. – V. 57. – P. 319 – 404.
17. Чукин, Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г.Д. Чукин. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.
18. Wefers, K. Oxides and hydroxides of aluminum / K. Wefers, S. Misra – Pittsburgh: Alcoa Laboratories, 1987. – V. 19. – 92 p.
19. Vioux, A. Hybride organic-inorganic materials based on organophosphorous derivatives / A. Vioux, J. Le Bideau, P.H. Mutin, D. Leclercq // Top. Curr. Chem. – 2004. – V. 232. – P. 145 – 174.
20. Queffelec, C. Surface modification using phosphonic acids and esters / C. Queffelec, M. Petit, P. Janvier, D.A. Knight, B. Bujoli // Chem.Rev. – 2012. – V. 112. – № 7. – P. 3777 – 3807.

21. Zhao, R. Recent development in phosphonic acid-based organic coatings on aluminum / R. Zhao, P. Rupper, S. Gaan // *Coatings*. – 2017. – V. 7. – № 9. – P. 133 – 154.
22. Лисичкин, Г.В. Гидрофобизация неорганических материалов методом химического модифицирования поверхности (обзор) / Г.В. Лисичкин, А.Ю. Оленин // *Журн. прикл. химии*. – 2020. – Т. 93. – № 1. – С. 5 – 19.
23. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов – М.: Химия, 1988. – 544 с.
24. Popov, K. Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids (IUPAC technical report) / K. Popov, H. Rönkkömäki, L.H.J. Lajunen // *Pure Appl. Chem.* – 2001. – V. 73. – № 10. – P. 1641 – 1677.
25. Романов, Р.Г. Кислотно-основные свойства поверхности оксидов алюминия / Р.Г. Романова, Е.В. Петрова // *Вестник Казан. технол. ун-та*. – 2006. – № 6. – С. 73 – 90.
26. Gitzen, W.H. Alumina as a ceramic material / W.H. Gitzen. – N. Y.: Wiley, 1970. – 262 p.
27. Panias, D. Effect of synthesis parameters on precipitation of nanocrystalline boehmite from aluminate solutions / D. Panias, A. Krestou // *Powder Technol.* – 2007. – V. 175. – № 3. – P. 163 – 173.
28. Panias, D. Effect of different anions on the precipitation of fine particles of alumina hydrates from supersaturated sodium aluminate solutions / D. Panias, A. Krestou // *Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology*. – 2006. – P. 269 – 274.
29. Huang, Y. Synthesis and modification of Alumina nanofibres and its applications: Degree of Master Thesis. – Queensland University of Technology, 2013. – 77 p.
30. Махрова, Е.В. Особенности процесса получения гидратированных оксидов алюминия со слоистой структурой / Е.В. Махрова, Л.С. Ещенко // *Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ*. – 2013. – № 3. – С. 86 – 89.

31. Rajabi, L. Room temperature synthesis of boehmite and crystallization of nanoparticles: effect of concentration and ultrasound / L. Rajabi, A.A. Derakhshan // *Sci. Adv. Mater.* – 2010. – V. 2. – № 2. – P. 163 – 172.
32. Okada, K. Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite / K. Okada, T. Nagashima, Y. Kameshima, A. Yasumori, T. Tsukada // *J. Coll. Int. Sci.* – 2002. – V. 253. – № 2. – P. 308 – 314.
33. Zhang, X. Size and morphology controlled synthesis of boehmite nanoplates and crystal growth mechanisms / X. Zhang, W. Cui, K.L. Page, C.I. Pearce, M.E. Bowden, T.R. Graham, Z. Shen, P. Li, Z. Wang, S. Kerisit, A.T. N'Diaye, S.B. Clark, K.M. Rosso // *Cryst. Growth Des.* – 2018. – V. 18. – № 6. – P. 3596 – 3606.
34. Hochepped, J.F. Influence of precipitation conditions (pH and temperature) on the morphology and porosity of boehmite particles / J.F. Hochepped, P. Nortier // *Powder Technol.* – 2002. – V. 128. – № 2–3. – P. 268 – 275.
35. Wang, X.M. Spontaneous formation of nano-fibrillar boehmite and the enhancement effect of polyethylene glycol / X.M. Wang, X.Y. Li, K. Shih // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – V. 94. – № 12. – P. 4435 – 4443.
36. Кириллова, С. А. Морфология и размерные параметры нанокристаллов бемита, полученных в гидротермальных условиях / С.А. Кириллова, А.В. Смирнов, Б.А. Федоров, А.А. Красилин, А.Н. Бугров, К.Г. Гареев, В.И. Альмяшев // *Наносистемы: физика, химия, математика.* – 2012. – Т. 3. – № 4. – С. 101 – 113.
37. Монин, А.В. Синтез микро-и наночастиц оксида алюминия золь-гель методом / А. В. Монин, Е.Г. Земцова, Н.Б. Швейкина, В.М. Смирнов // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика. Химия.* – 2010. – № 4. – С. 154 – 157.
38. Ji, Y. Synthesis and characterization of pseudoboehmite by neutralization method / Y. Ji, Y. Wu, L. Li // *Ceram. Int.* – 2021. – V. 47. – № 11. – P. 15923 – 15930.
39. Zhou, Y. Adsorption and on-site transformation of transition metal cations on Ni-doped AlOOH nanoflowers for OER electrocatalysis / Y. Zhou, H.C. Zeng // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2019. – V. 7. – № 6. – P. 5953 – 5962.

40. Шефер, К. И. Структурные особенности высокодисперсного псевдобемита, полученного золь-гель методом / К.И. Шефер, Д.А. Яценко, С.В. Цыбуля, Э.М. Мороз, Е.Ю. Герасимов // Журн. структур. химии. – 2010. – Т. 51. – № 2. – С. 337 – 341.
41. Посельская, Ю.В. Особенности термолиза нанодисперсного бемита, полученного гидролизом изопропилата алюминия / Ю.В. Посельская, Е.А. Белая, Д.А. Жеребцов, В.В. Викторов, С.С. Тихонов, Ю.И. Рябков, И.Н. Ковалев, Д.А. Винник // Неорган. материалы. – 2018. – Т. 54. – № 12. – С. 1308 – 1314.
42. Киенская, К.И. Синтез и некоторые области применения гидрозолей бемита / К.И. Киенская, А.А. Кузовкова, И.Н. Марченко // Научные ведомости. Естественные науки. – 2014. – Вып. 26. – № 3. – С. 114 – 118.
43. Santos, P. S. Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes / P.S. Santos, A.C. Coelho, H.S. Santos, P.K. Kiyohara // Mater. Res. – 2009. – V. 12. – № 4. – P. 437 – 445.
44. Егорова, С.Р. Влияние фазового состава гиббсита на величину удельной поверхности крупных флокул продуктов его дегидратации при термической обработке / С.Р. Егорова, А.А. Ламберов // Журн. прикл. химии. – 2014. – Т. 87. – № 8. – С. 1036 – 1045.
45. Alex, T.C. Anomalous reduction in surface area during mechanical activation of boehmite synthesized by thermal decomposition of gibbsite / T.C. Alex, R. Kumar, S.K. Roy, S.P. Mehrotra // Powder Technol. – 2011. – V. 208. – № 1. – P. 128 – 136.
46. Панасюк, Г.П. Превращение гидраргиллит – бемит / Г.П. Панасюк, В.Н. Белан, И.Л. Ворошилов, И.В. Козерожец // Неорган. материалы. – 2010. – Т. 46. – № 7. – С. 831 – 837.
47. Козерожец, И.В. Влияние кислой среды на гидротермальный синтез бемита / И.В. Козерожец, Г.П. Панасюк, Е.А. Семенов, М.Г. Васильев, Ю.Д. Ивакин, М.Н. Данчевская // Журн. неорган. химии. – 2020. – Т. 65. – № 10. – С. 1325 – 1330.
48. Козерожец, И.В. Синтез наноразмерного порошка бемита (AlOOH) при низких температурах гидротермальной обработки / И.В. Козерожец, Г.П.

Панасюк, Е.А. Семенов, Н.П. Симоненко, Л.А. Азарова, В.Н. Белан // Теорет. основы хим. технологии. – 2020. – Т. 54. – № 3. – С. 345 – 353.

49. Boumaza, A. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study / A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, P. Berthet, A.M. Huntz, P. Roy, R. Tétot // J. Solid State Chem. – 2009. – V. 182. – № 5. – P. 1171 – 1176.

50. Zhang, H. Synthesis, characterization and growth mechanism of hierarchical cantaloupe-like AlOOH superstructures by a simple hydrothermal process / H. Zhang, L.M. Zhang, L. Han, S.S. Shen, W.C. Lu // Integr. Ferroelectr. – 2011. – V. 129. – № 1. – P. 111 – 121.

51. Петрова, Е.В. Наноразмерные частицы гидроксидов и оксидов алюминия, полученные электрохимическим и химическим способами / Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, М.А. Цыганова, А.М. Губайдуллина, В.В. Власов, Г.Г. Исламова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2008. – № 6. – С. 55 – 67.

52. Mahmoodi, K. Fast and facile synthesis of boehmite nanofibers / K. Mahmoodi, B. Alinejad // Powder Technol. – 2010. – V. 199. – № 3. – P. 289 – 292.

53. Tettenhorst, R. Crystal chemistry of boehmite / R. Tettenhorst, D.A. Hofmann // Clays Clay Miner. – 1980. – V. 28. – № 5. – P. 373 – 380.

54. Alphonse, P. Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite / P. Alphonse // Thermochim. Acta. – 2005. – V. 425. – P. 75 – 89.

55. Stefanic, G. Microstructural analysis of boehmite nanoparticles prepared by rapid hydrolysis of aluminum sec-butoxide / G. Stefanic, S. Music // Croat. Chem. Acta. – 2011. – V. 84. – № 4. – P. 481 – 485.

56. Wang, S.G. Defluoridation performance and mechanism of nano-scale aluminum oxide hydroxide in aqueous solution / S.G. Wang, Y. Ma, Y.J. Shi, W.X. Gong // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2009. – V. 84. – № 7. – P. 1043 – 1050.

57. Yang, Y. Effects of synthetic conditions on the textural structure of pseudo-boehmite / Y. Yang, Y. Xu, B. Han, B. Xu, X. Liu, Z. Yan // J. Coll. Int. Sci. – 2016. – V. 469. – P. 1 – 7.

58. Yang, X. Adsorption of phosphate at the aluminum (hydr) oxides–water interface: Role of the surface acid–base properties / X. Yang, D. Wang, Z. Sun, H. Tang // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2007. – V. 297. – № 1–3. – P. 84 – 90.
59. Панасюк, Г.П. Новый метод синтеза наноразмерных порошков бемита (AlOOH) с низким содержанием примесей / Г.П. Панасюк, Е.А. Семенов, И.В. Козерожец, Л.А. Азарова, В.Н. Белан, М.Н. Данчевская, Г.Е. Никифорова, И.Л. Ворошилов, С.А. Першиков // *Докл. РАН.* – 2018. – Т. 483. – № 1. – С. 55 – 58.
60. Iijima, S. One-dimensional nanowires of pseudoboehmite (aluminum oxyhydroxide γ -AlOOH) / S. Iijima, T. Yumura, Z. Liu // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2016. – V. 113. – № 42. – P. 11759 – 11764.
61. Ложкомаев, А.С. Гибридные адсорбенты на основе наноструктурного бемита: получение, свойства, применение: дис. ... д-ра. техн. наук : 05.16.08 / Ложкомаев Александр Сергеевич – Тамбов, 2021. – 288 с.
62. Tsyganenko, A.A. Infrared spectroscopic evidence for the structural OH groups of spinel alumina modifications / A.A. Tsyganenko, K.S. Smirnov, A.M. Rzhevskij, P.P. Mardilovich // *Mater. Chem. Phys.* – 1990. – V. 26. – № 1. – P. 35 – 46.
63. Романов, Р.Г. Кислотно-основные свойства поверхности оксидов алюминия / Р.Г. Романова, Е.В. Петрова // *Вестник Казан. технол. ун-та.* – 2006. – № 6. – С. 73 – 90.
64. *Surface Complexation Modelling* (ed. by J. Lutzenkirchen). Academic Press, 2006. 652 p.
65. Хелль, В.Х. Теория образования поверхностных комплексов и ее применение для описания многокомпонентных сорбционных динамических систем / В.Х. Хелль, А.И. Калиничев // *Успехи химии.* – 2004. – Т. 73. – № 4. – С. 383 – 404.
66. Hayes, K.F. Surface complexation models: an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data / K.F. Hayes, G. Redden, W. Ela, J.O. Leckie // *J. Coll. Int. Sci.* – 1991. – V. 142. – № 2. – P. 448 – 469.
67. Persson, P. Comparison of the adsorption of phthalate on boehmite (γ -AlOOH), aged γ -Al₂O₃, and goethite (α -FeOOH) / P. Persson, J. Nordin, J. Rosenqvist, L.

Lövgren, L.-O. Öhman, S. Sjöberg // *J. Coll. Int. Sci.* – 1998. – V. 206. – № 1. – P. 252 – 266.

68. Islam, M.A. Macroscopic and modeling evidence for nickel(II) adsorption onto selected manganese oxides and boehmite / M.A. Islam, M.J. Angove, D.W. Morton // *J. Water Process Eng.* – 2019. – V. 32. – P. 100964.

69. Laiti, E. Acid/base properties and phenylphosphonic acid complexation at the boehmite/water interface / E. Laiti, L.-O. Öhman // *J. Coll. Int. Sci.* – 1996. – V. 183. – № 2. – P. 441 – 452.

70. Ogata, F. Characteristics of granular boehmite and its ability to adsorb phosphate from aqueous solution / F. Ogata, H. Tominaga, M. Kangawa, K. Inoue, N. Kawasaki // *Chem. Pharm. Bull.* – 2012. – V. 60. – № 8. – P. 985 – 988.

71. Wood, R. Electrochemistry of the boehmite-water interface / R. Wood, D. Fornasiero, J. Ralston // *Colloids Surf.* – 1990. – V. 51. – P. 389 – 403.

72. Buining, P.A. Phase behavior of aqueous dispersions of colloidal boehmite rods / P.A. Buining, A.P. Philipse, H. N.W. Lekkerkerker // *Langmuir.* – 1994. – V. 10. – № 7. – P. 2106 – 2114.

73. Simpson, S.L. Pyrocatechol violet complexation at the boehmite–water interface / S.L. Simpson, K.J. Powell, S. Sjöberg // *J. Coll. Int. Sci.* – 2000. – V. 229. – № 2. – P. 568 – 574.

74. Zenobi, M.C. The effects of 1-hydroxyethane-(1,1-diphosphonic acid) on the adsorptive partitioning of metal ions onto γ -AlOOH / M.C. Zenobi, L. Hein, E.H. Rueda // *J. Coll. Int. Sci.* – 2005. – V. 284. – № 2. – P. 447 – 454.

75. Tombacz, E. Effect of pH and ionic strength on the interaction of humic acid with aluminium oxide / E. Tombacz, A. Dobos, M. Szekeres, H.D. Narres, E. Klumpp, I. Dekany // *Colloid Polym. Sci.* – 2000. – V. 278. – № 4. – P. 337 – 345.

76. Bleam, W.F. Cluster formation versus isolated-site adsorption. A study of Mn(II) and Mg(II) adsorption on boehmite and goethite / W.F. Bleam, M.B. McBride // *J. Coll. Int. Sci.* – 1985. – V. 103. – № 1. – P. 124 – 132.

77. Li, W. Surface speciation of phosphate on boehmite (γ -AlOOH) determined from NMR spectroscopy / W. Li, J. Feng, K.D. Kwon, J.D. Kubicki, B.L. Phillips // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – № 7. – P. 4753 – 4761.
78. Strathmann, T.J. Effect of soil fulvic acid on nickel (II) sorption and bonding at the aqueous-boehmite (γ -AlOOH) interface / T.J. Strathmann, S.C.B. Myneni // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – V. 39. – № 11. – P. 4027 – 4034.
79. Madsen, L. Adsorption of benzoic acid on α -alumina and γ -boehmite / L. Madsen, A.M. Blokhuis // *J. Coll. Int. Sci.* – 1994. – V. 166. – № 1. – P. 259 – 262.
80. Gambier, P. Adsorption of citric acid by synthetic pseudoboehmite / P. Gambier, G. Sposito // *Clays Clay Miner.* – 1991. – V. 39. – № 4. – P. 369 – 374.
81. Toledo-Chávez, G. Reactions analysis during the synthesis of pseudo-boehmite as precursor of gamma-alumina / G. Toledo-Chávez, J.-C. Paniagua-Rodríguez, J. Zárate-Medina, R. Maya-Yescas // *Catal. Today*. – 2016. – V. 271. – P. 207 – 212.
82. Ermakova, L. Electrokinetic and adsorption characteristics of (hydr)oxides and oxide nanostructures in 1:1 electrolytes / L. Ermakova, M. Sidorova, N. Bogdanova, A. Klebanov // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2001. – V. 192. – № 1–3. – P. 337 – 348.
83. Hein, L. Adsorption of Me–HEDP complexes onto γ -Al₂O₃ / L. Hein, M.C. Zenobi, E. Rueda // *J. Coll. Int. Sci.* – 2007. – V. 314. – № 1. – P. 317 – 323.
84. Laiti, E. Acid/base properties and phenylphosphonic acid complexation at the aged γ -Al₂O₃/water interface / E. Laiti, L.-O. Öhman, J. Nordin, S. Sjöberg // *J. Coll. Int. Sci.* – 1995. – V. 175. – № 1. – P. 230 – 238.
85. Huang, C.P. Specific adsorption of cations on hydrous γ -Al₂O₃ / C.P. Huang, W. Stumm // *J. Coll. Int. Sci.*— 1973. – V. 43. – № 2. – P. 409–420.
86. Schlautman, M.A. Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminum oxide particles: influence of solution chemistry / M.A. Schlautman, J.J. Morgan // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1994. – V. 58. – № 20. – P. 4293 – 4303.
87. Nowack, B. Modeling the adsorption of metal–EDTA complexes onto oxides / B. Nowack, J. Lützenkirchen, P. Behra, L. Sigg // *Environ. Sci. Technol.* – 1996. – V. 30. – № 7. – P. 2397 – 2405.

88. Huang, X. The maximum of phosphate adsorption at pH 4.0: why it appears on aluminum oxides but not on iron oxides / X. Huang, G.D. Foster, R.V. Honeychuck, J.A. Schreifels // *Langmuir*. – 2009. – V. 25. – № 8. – P. 4450 – 4461.
89. Bowers, A.R. Adsorption characteristics of metal-EDTA complexes onto hydrous oxides / A.R. Bowers, C.P. Huang // *J. Coll. Int. Sci.* – 1986. – V. 110. – № 2. – P. 575 – 590.
90. Bowers, A.R. Role of Fe(III) in metal complex adsorption by hydrous solids / A.R. Bowers, C.P. Huang // *Water Res.* – 1987. – V. 21. – № 7. – P. 757 – 764.
91. Vordonis, L. Mechanism of adsorption of Co^{2+} and Ni^{2+} ions on the "pure and fluorinated γ -alumina/electrolyte solution" interface / L. Vordonis, N. Spanos, P.G. Koutsoukos, A. Lycourghiotis // *Langmuir*. – 1992. – V. 8. – № 7. – P. 1736 – 1743.
92. Goldberg, S. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals / S. Goldberg // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 2002. – V. 66. – № 2. – P. 413 – 421.
93. Anderson, P.R. Modeling adsorption in aluminum-iron binary oxide suspensions / P.R. Anderson, M.M. Benjamin // *Environ. Sci. Technol.* – 1990. – V. 24. – № 10. – P. 1586 – 1592.
94. Weerasooriya, R. Copper–gibbsite interactions: an application of 1-pK surface complexation model / R. Weerasooriya, B. Dharmasena, D. Aluthpatabendi // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2000. – V. 170. – № 1. – P. 65 – 77.
95. Hingston, F.J. Anion adsorption by goethite and gibbsite: I. The role of the proton in determining adsorption envelopes / F.J. Hingston, A.M. Posner, J.T. Quirk // *J. Soil Sci.* – 1972. – V. 23. – № 2. – P. 177 – 192.
96. Rosenqvist, J. Protonation and charging of nanosized gibbsite ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) particles in aqueous suspension / J. Rosenqvist, P. Persson, S. Sjöberg // *Langmuir*. – 2002. – V. 18. – № 12. – P. 4598 – 4604.
97. Zenobi, M.C. Ternary surface complex: coadsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and nitrilotris(methylenephosphonic) acid onto boehmite / M.C. Zenobi, E.H. Rueda // *Quim. Nova*. – 2012. – V. 35. – № 3. – P. 505 – 509.

98. Criscenti, L.J. The role of electrolyte anions (ClO_4^- , NO_3^- , and Cl^-) in divalent metal (M^{2+}) adsorption on oxide and hydroxide surfaces in salt solutions / L.J. Criscenti, D.A. Sverjensky // *Am. J. Sci.* – 1999. – V. 299. – № 10. – P. 828 – 899.
99. Rajapaksha, A.U. Surface complexation of nickel on iron and aluminum oxides: A comparative study with single and dual site clays / A.U. Rajapaksha, M. Vithanage, R. Weerasooriya, C.B. Dissanayake // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2012. – V. 405. – P. 79 – 87.
100. Pavlova, V. Adsorption of trace metals on aluminium oxide: a simulation of processes in freshwater systems by close approximation to natural conditions / V. Pavlova, L. Sigg // *Water Res.* – 1988. – V. 22. – № 12. – P. 1571 – 1575.
101. Tokoro, C. Mechanism investigation and surface complexation modeling of zinc sorption on aluminum hydroxide in adsorption/coprecipitation processes / C. Tokoro, T. Sakakibara, S. Suzuki // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V. 279. – P. 86 – 92.
102. Floroiu, R.M. Cadmium adsorption on aluminum oxide in the presence of polyacrylic acid / R.M. Floroiu, A.P. Davis, A. Torrents // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – V. 35. – № 2. – P. 348 – 353.
103. Granados-Correa, F. Comparison of the Cd(II) adsorption processes between boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) and goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) / F. Granados-Correa, N.G. Corral-Capulin, M.T. Olguín, C.E. Acosta-León // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 171. – № 3. – P. 1027 – 1034.
104. Kinniburgh, D.G. Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum / D.G. Kinniburgh, M. L. Jackson, J.K. Syers // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1976. – V. 40. – № 5. – P. 796 – 799.
105. Hachiya, K. Static and kinetic studies of adsorption-desorption of metal ions on a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface. 2. Kinetic study by means of pressure-jump technique / K. Hachiya, M. Sasaki, T. Ikeda, N. Mikami, T. Yasunaga // *J. Phys. Chem.* – 1984. – V. 88. – № 1. – P. 27 – 31.
106. Schulthess, C.P. Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals / C.P. Schulthess, C.P. Huang // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1990. – V. 54. – № 3. – P. 679 – 688.

107. Bhat, A. Adsorption and optimization studies of lead from aqueous solution using γ -Alumina / A. Bhat, G.B. Megeri, C. Thomas, H. Bhargava, C. Jeevitha, S. Chandrashekar, G.M. Madhu // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2015. – V. 3. – № 1. – P. 30 – 39.
108. Hachiya, K. Study of the kinetics of adsorption-desorption of Pb^{2+} on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface by means of relaxation techniques / K. Hachiya, M. Ashida, M. Sasaki, H. Kan, T. Inoue, T. Yasunaga // *J. Phys. Chem.* – 1979. – V. 83. – № 14. – P. 1866 – 1871.
109. Левит, Р.Л. Влияние основных катионов природных вод на сорбцию цинка(II), кадмия(II), свинца(II) и меди(II) оксидом алюминия и каолином / Р.Л. Левит, В.А. Кудрявцева, Т.Д. Шигаева // *Биосфера.* – 2014. – Т. 6. – № 4. – С. 382 – 387.
110. Okazaki, M. Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides and oxides of iron and aluminum with different crystallinities / M. Okazaki, K. Takamidoh, I. Yamane // *Soil Sci. Plant Nutr.* – 1986. – V. 32. – № 4. – P. 523 – 533.
111. Yasunaga, T. Adsorption-desorption kinetics at the metal-oxide-solution interface studied by relaxation methods / T. Yasunaga, T. Ikeda // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. P. 231 – 253.
112. Shokati Poursani, A. A novel method for synthesis of nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: study of adsorption behavior of chromium, nickel, cadmium and lead ions / A. Shokati Poursani, A. Nilchi, A.H. Hassani, M. Shariat, J. Nouri // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* – 2015. – V. 12. – P. 2003 – 2014.
113. Bhargavi, R.J. Synthesis and use of alumina nanoparticles as an adsorbent for the removal of Zn(II) and CBG dye from wastewater / R.J. Bhargavi, U. Maheshwari, S. Gupta // *Int. J. Ind. Chem.* – 2015. – V. 6. – P. 31 – 41.
114. Asencios, Y.J.O. Synthesis of high-surface-area $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ from aluminum scrap and its use for the adsorption of metals: Pb (II), Cd (II) and Zn (II) / Y.J.O. Asencios, M.R. Sun-Kou // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258. – № 24. – P. 10002 – 10011.
115. Naiya, T.K. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina / T.K. Naiya, A.K. Bhattacharya, S.K. Das // *J. Coll. Int. Sci.* – 2009. – V. 333. – № 1. – P. 14 – 26.

116. Stietiya, M.H. Zinc and cadmium adsorption to aluminum oxide nanoparticles affected by naturally occurring ligands / M.H. Stietiya, J.J. Wang // *J. Environ. Qual.* – 2014. – V. 43. – № 2. – P. 498 – 506.
117. Chen, Y. A facile sol–gel synthesis of chitosan–boehmite film with excellent acid resistance and adsorption performance for Pb (II) / Y. Chen, W. Cai, C. Dang, J. Fan, J. Zhou, Z. Liu // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2020. – V. 161. – P. 332– 339.
118. Yu, S. Sorption of Co (II) on γ -alumina in the presence and absence of fulvic acid / S. Yu, X. Li, A. Ren, D. Shao, C. Chen, X. Wang // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2006. – V. 268. – № 2. – P. 387 – 392.
119. Wang, X.K. Sorption and desorption of Co(II) on alumina: mechanisms and effect of humic substances / X.K. Wang, W.M. Dong, G. Wang, Z.Y. Tao // *Appl. Radiat. Isot.* – 2002. – V. 56. – № 6. – P. 765 – 771.
120. Kosmulski, M. Adsorption of cadmium on alumina and silica: analysis of the values of stability constants of surface complexes calculated for different parameters of triple layer model / M. Kosmulski // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* – 1996. – V. 117. – № 3. – P. 201 – 214.
121. Trivedi, P. A comparison of strontium sorption to hydrous aluminum, iron, and manganese oxides / P. Trivedi, L. Axe // *J. Coll. Int. Sci.* – 1999. – V. 218. – № 2. – P. 554 – 563.
122. Trivedi, P. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides / P. Trivedi, L. Axe // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – V. 34. – № 11. – P. 2215 – 2223.
123. Tabesh, S. Preparation of γ -Al₂O₃ nanoparticles using modified sol-gel method and its use for the adsorption of lead and cadmium ions / S. Tabesh, F. Davar, M.R. Loghman-Estarki // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 730. – P. 441 – 449.
124. Nowack, B. Adsorption of phosphonates onto the goethite–water interface / B. Nowack, A.T. Stone // *J. Coll. Int. Sci.* – 1999. – V. 214. – P. 20 – 30.
125. Gao, W. Self-assembled monolayers of alkylphosphonic acids on metal oxides / W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F.G. Morin, L. Reven // *Langmuir.* – 1996. – V. 12. – № 26. – P. 6429 – 6435.

126. Холин, Ю.В. Комплексообразование в адсорбционных слоях кремнезёмов с привитыми группами аминфосфоновых и аминодифосфоновых кислот / Ю.В. Холин, В.Н. Зайцев, Г.Н. Зайцева, Л.С. Василик, С.А. Мерный // Журн. неорганической химии. – 1995. – Т. 40. – № 2. – С. 275 – 283.
127. Костенко, Л.С. Химико-аналитические свойства силикагеля, модифицированного аминодифосфоновой кислотой / Л.С. Костенко, С.А. Ахмедов, В.Н. Зайцев // Методы и объекты химич. анализа. – 2006. – Т. 1. – № 2. – С. 116 – 122.
128. Nesterenko, P.N. Synthesis and ion-exchange properties of silica chemically modified with aminophosphonic acid / P.N. Nesterenko, O.S. Zhukova, O.A. Shpigun, P. Jones // J. Chromatogr. A. – 1998. – V. 813. – № 1. – P. 47 – 53.
129. Zhao, R. Three stages of phosphonic acid modification applied to the aluminum oxide surface : Diss. – ETH Zurich, 2022. – 108 p.
130. Hotchkiss, P.J. The modification of indium tin oxide with phosphonic acids: mechanism of binding, tuning of surface properties, and potential for use in organic electronic applications / P.J. Hotchkiss, S.C. Jones, S.A. Paniagua, A. Sharma, B. Kippelen, N.R. Armstrong, S.R. Marder // Acc. Chem. Res. – 2012. – V. 45. – № 3. – P. 337 – 346.
131. Lushtinetz, R. Self-assembled monolayers of alkylphosphonic acids on aluminum oxide surfaces—A theoretical study. / R. Lushtinetz, A.F. Oliveira, H.A. Duarte, G. Seifert // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2010. – V. 636. – P. 1506 – 1512.
132. Messerschmidt, C. Growth mechanisms of octadecylphosphonic acid self-assembled monolayers on sapphire (corundum): Evidence for a quasi-equilibrium triple point / C. Messerschmidt, D.K. Schwartz // Langmuir. – 2001. – V. 17. – № 2. – P. 462 – 467.
133. Pellerite, M.J. Effects of fluorination on self-assembled monolayer formation from alkanephosphonic acids on aluminum: Kinetics and structure / M.J. Pellerite, T.D. Dunbar, L.D. Boardman, E.J. Wood // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – № 42. – P. 11726 – 11736.

134. Wan, X. Thermal stability of phosphonic acid self-assembled monolayers on alumina substrates / X. Wan, I. Lieberman, A. Asyuda, S. Resch, H. Seim, P. Kirsch, M. Zharnikov // *J. Phys. Chem. C.* – 2020. – V. 124. – № 4. – P. 2531 – 2542.
135. Jalili, M. Surface modification of aluminum flakes with amino trimethylene phosphonic acid: studying the surface characteristics and corrosion behavior of the pigment in the epoxy coating / M. Jalili, M. Rostami, B. Ramezanzadeh // *Corrosion.* – 2015. – V. 71. – № 5. – P. 628 – 640.
136. Roberts, A. Imaging XPS investigation of the lateral distribution of copper inclusions at the abraded surface of 2024T3 aluminium alloy and adsorption of decyl phosphonic acid / A. Roberts, D. Engelberg, Y. Liu, G.E. Thompson, M.R. Alexander // *Surf. Interface Anal.* – 2002. – V. 33. – № 8. – P. 697 – 703.
137. Dalmoro, V. The influence of organophosphonic acid and conducting polymer on the adhesion and protection of epoxy coating on aluminium alloy / V. Dalmoro, C. Alemán, C.A. Ferreira, J.H. dos Santos, D.S. Azambuja, E. Armelin // *Prog. Org. Coat.* – 2015. – V. 88. – P. 181 – 190.
138. Guerrero, G. Organically modified aluminas by grafting and sol–gel processes involving phosphonate derivatives / G. Guerrero, P.H. Mutin, A. Vioux // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – № 12. – P. 3161 – 3165.
139. Lassiaz, S. Modification of silica by an organic monolayer in aqueous medium using octylphosphonic acid and aluminium species / S. Lassiaz, D. Labarre, A. Galarneau, D. Brunel, P.H. Mutin // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – № 22. – P. 8199 – 8205.
140. Maxisch, M. Interface chemistry and molecular interactions of phosphonic acid self-assembled monolayers on oxyhydroxide-covered aluminum in humid environments / M. Maxisch, P. Thissen, M. Giza, G. Grundmeier // *Langmuir.* – 2011. – V. 27. – № 10. – P. 6042 – 6048.
141. Wang, S. Amino-tris-(methylenephosphonic acid) layers adsorption on AA6061 aluminum alloy / S.H. Wang, C.S. Liu, F.J. Shan, G.C. Qi // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* – 2008. – V. 21. – № 5. – P. 355 – 361.

142. Бучнев, М.В. Химическое модифицирование оксида алюминия фосфоновыми кислотами и их производными: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Бучнев Михаил Васильевич – М., 2004. – 123 с.
143. Luschtinetz, R. Adsorption of phosphonic and ethylphosphonic acid on aluminum oxide surfaces / R. Luschtinetz, A.F. Oliveira, J. Frenzel, J.O. Joswig, G. Seifert, H.A. Duarte // *Surf. Sci.* – 2008. – V. 602. – № 7. – P. 1347 – 1359.
144. Бучнев, М.В. Синтез и гидролитическая стабильность оксидов алюминия и кремния, химически модифицированных алкилфосфоновыми кислотами и их эфирами / М.В. Бучнев, П.Г. Мингалёв, Г.В. Лисичкин // *Изв. РАН. Сер. Хим.* – 2001. – № 9. – С. 1613 – 1615.
145. Debrassi, A. Stability of (bio)functionalized porous aluminum oxide / A. Debrassi, A. Ribbera, W.M. de Vos, T. Wennekes, H. Zuilhof // *Langmuir.* – 2014. – V. 30. – № 5. – P. 1311 – 1320.
146. Maege, I. Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces / I. Maege, E. Jaehne, A. Henke, H.J.P. Adler, C. Bram, C. Jung, M. Stratmann // *Prog. Org. Coat.* – 1998. – V. 34. – № 1 – 4. – P. 1 – 12.
147. Coast, R. A vibrational spectroscopic comparison of vinyltriethoxysilane and vinylphosphonic acid adsorbed on oxidized aluminum / R. Coast, M. Pikus, P.N. Henriksen, G.A. Nitowski // *J. Adhes. Sci. Technol.* – 1996. – V. 10. – № 2. – P. 101 – 121.
148. Maege, I. Ultrathin organic layers for corrosion protection / I. Maege, E. Jaehne, A. Henke, H.J.P. Adler, C. Bram, C. Jung, M. Stratmann // *Macromol. Symp.* – 1997. – V. 126. – № 1. – P. 7 – 24.
149. Luschtinetz, R. Infrared spectra of alkylphosphonic acid bound to aluminium surfaces / R. Luschtinetz, G. Seifert, E. Jaehne, H.J.P. Adler // *Macromol. Symp.* – 2007. – V. 254. – № 1. – P. 248 – 253.
150. Berman, A. Controlled microtribology of a metal oxide surface / A. Berman, S. Steinberg, S. Campbell, A. Ulman, J. Israelachvili // *Tribol. Lett.* – 1998. – V. 4. – P. 43 – 48.

151. Ulman, A. Formation and structure of self-assembled monolayers / A. Ulman // *Chem. Rev.* – 1996. – V. 96. – № 4. – P. 1533 – 1554.
152. Kropacheva, T.N. Organophosphonate-functionalized nanosized magnetic iron oxides as sorbents for heavy metal cations / T.N. Kropacheva, A.S. Antonova, V.I. Kornev // *Mendeleev Comm.* – 2019. – V. 29. – № 3. – P. 358-360.
153. Demin, A.M. Immobilization of PMIDA on Fe₃O₄ magnetic nanoparticles surface: mechanism of bonding / A.M. Demin, A.V. Mekhaev, A.A. Esin, D. K. Kuznetsov, P.S. Zelenovskiy, V.Y. Shur, V.P. Krasnov // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 440. – P. 1196 – 1203.
154. Икаев, А.М. Химическое модифицирование поверхности оксидов железа кремний- и фосфорорганическими соединениями / А.М. Икаев, П.Г. Мингалёв, Г.В. Лисичкин // *Коллоидный журнал.* – 2007. – Т. 69. – № 6. – С. 791 – 797.
155. Tarasevich, Y.I. Complexing sorbents based on dispersed minerals for recovery of heavy metal ions from aqueous solutions / Yu.I. Tarasevich, G.M. Klimova // *Theor. Exp. Chem.* – 1999. – V. 35. – № 3. – P. 158 – 161.
156. El-Nahhal, I.M. Synthesis, characterization and applications of immobilized iminodiacetic acid-modified silica / I.M. El-Nahhal, F.R. Zaggout, M.A. Nassar, N.M. El-Ashgar, J. Maquet, F. Babonneau, M.M. Chehimi // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2003. – V. 28. – P. 255 – 265.
157. Нестеренко, П.Н. Высокоэффективная комплексообразующая хроматография ионов металлов на сорбентах с привитой иминодиуксусной кислотой / П.Н. Нестеренко, О.А. Шпигун // *Коорд. хим.* – 2002. – Т. 28. – № 10. – С. 772 – 782.
158. Лакиза, Н.В. Новые кремнийорганические сорбенты для сорбции катионов металлов / Н.В. Лакиза, Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук, М.А. Багрецова, Ю.А. Скорик // *Аналитика и контроль.* – 2005. – Т. 9. – № 4. – С. 391 – 398.
159. Carreño, A. DFT studies on coordination models for adsorption essays of Cu(II) and Ni(II) solutions in modified silica gel with iminodiacetic groups / A. Carreño, E. Schott, X. Zarate, J.M. Manriquez, J.C. Vega, M. Mardones, A.H. Cowley, I. Chavez, J.P. Hinestroza, R. Arratia-Perez // *Chem. Pap.* – 2017. – V. 71. – P. 1019 – 1030.

160. Elefterov, A.I. Dipicolinic acid as eluent for the high-performance liquid chromatographic determination of transition metals using iminodiacetic acid-bonded silica / A.I. Elefterov, S.N. Nosal, P.N. Nesterenko, O.A. Shpigun // *Analyst.* – 1994. – V. 119. – № 6. – P. 1329 – 1332.
161. Suzuki, T.M. Preparation and metal-adsorption properties of the polymer-coated silica gel having iminodiacetate functional group / T.M. Suzuki, O. Itabashi, T. Goto, T. Yokoyama, T. Kimura // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1987. – V. 60. – № 8. – P. 2839 – 2842.
162. Холин, Ю.В. Равновесия сорбции ионов водорода и переходных металлов кремнеземом, химически модифицированным иминодиуксусной кислотой / Ю.В. Холин, Ю.В. Шабаета, И.В. Христенко // *Журн. прикл. химии.* – 1998. – Т. 71. – № 3. – С. 394 – 399.
163. Tikhomirova, T.I. Sorption-spectrometric determination of copper, mercury, and amines using chemically modified silica / T.I. Tikhomirova, M.V. Kuznetsov, V.I. Fadeeva, V.M. Ivanov // *J. Anal. Chem.* – 2000. – V. 55. – № 8. – P. 732 – 736.
164. Shiraishi, Y. Separation of transition metals using inorganic adsorbents modified with chelating ligands / Y. Shiraishi, G. Nishimura, T. Hirai, I. Komazawa // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41. – № 20. – P. 5065 – 5070.
165. Repo, E. Removal of Co (II) and Ni (II) ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents / E. Repo, T.A. Kurniawan, J.K. Warchol, M.E. Sillanpää // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 171. – № 1 – 3. – P. 1071 – 1080.
166. Repo, E. Equilibrium studies on the adsorption of Co(II) and Ni(II) by modified silica gels: one-component and binary systems / E. Repo, R. Petrus, M. Sillanpää, J.K. Warchol // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 172. – № 1. – P. 376 – 385.
167. Ohshima, K. Preconcentration of trace metal ions by complexation with ethylenediaminetriacetate-bonded silica gel / K. Ohshima, H. Watanabe, K. Haraguchi // *Anal. Sci.* – 1986. – V. 2. – № 2. – P. 131 – 135.
168. Hughes, M.A. Polymer structure and metal ion selectivity in silica polyamine composites modified with sodium chloroacetate and nitriloacetic acid (NTA) anhydride

/ M.A. Hughes, J. Wood, E. Rosenberg // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – V. 47. – № 17. – P. 6765 – 6774.

169. Холин, Ю.В. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнеземов / Ю.В. Холин, В.Н. Зайцев. – Харьков: Фолио, 1997. – 136 с.

170. Холин, Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю.В. Холин. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.

171. Nesterenko, P.N. Aminophosphonate-functionalized silica: a versatile chromatographic stationary phase for high-performance chelation ion chromatography / P.N. Nesterenko, M.J. Shaw, S.J. Hill, P. Jones // *Microchem. J.* – 1999. – V. 62. – № 1. – P. 58 – 69.

172. Demin, A.M. PMIDA-modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles: synthesis and application for liver MRI / A.M. Demin, A.G. Pershina, A.S. Minin, A.V. Mekhaev, V.V. Ivanov, S.P. Lezhava, A.A. Zakharova, I.V. Byzov, M.A. Uimin, V.P. Krasnov, L.M. Ogorodova // *Langmuir.* – 2018. – V. 34. – № 11. – P. 3449 – 3458.

173. Sahu, S.K. Single step surface modification of highly stable magnetic nanoparticles for purification of His-tag proteins / S.K. Sahu, A. Chakrabarty, D. Bhattacharya, S.K. Ghosh, P. Pramanik // *J. Nanoparticle Res.* – 2011. – V. 13. – № 6. – P. 2475 – 2484.

174. Кропачева, Т.Н. Модифицирование поверхности магнитных оксидов железа фосфоновыми комплексами / Т.Н. Кропачева, А.С. Антонова, А. Ю. Журавлева // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2020. – Т. 56. – № 3. – С. 231 – 237.

175. Кудрявцев, Г.В. Сорбция цветных металлов кремнеземами с привитыми органическими соединениями / Г.В. Кудрявцев, Г.В. Лисичкин В.М. Иванов // *Журн. аналит. химии.* – 1983. – Т. 39. – № 1. – С. 22 – 32.

176. Тихомирова, Т.И. Концентрирование некоторых переходных металлов на кремнеземе с привитыми группами иминодиуксусной кислоты / Т.И. Тихомирова,

М.В. Лукьянова, В.И. Фадеева, Г.В. Кудрявцев, О.В. Шпигун // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т. 48. – № 1. – С. 73 – 77.

177. Кобылинская, Н.Г. Нанокompозиты на основе магнетита, модифицированного хелатирующими группами для твердофазного концентрирования ионов тяжелых металлов из водных растворов / Н.Г. Кобылинская, Е.А. Хайнакова, М.Е. Диас-Гарсия, В.Н. Зайцев // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2017. – Т. 53. – № 4. – С. 408 – 417.

178. Magdalena, A.G. EDTA-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles / A. G. Magdalena, I.M.V. Silva, R.F.C. Marques, A.R.F. Pipi, P.N. Lisboa-Filho, M. Jafelicci Jr // J. Phys. Chem. Solids. – 2018. – V. 113. – P. 5 – 10.

179. Zaitsev, V.N. The silicas chemically modified with amino-di(methylene phosphoric) and ethylenediamine-di(methylene phosphoric) acids / V.N. Zaitsev, L.S. Vassilik, J. Evans, A. Brod // Funct. Mater. – 1995. – V. 2. – № 1. – P. 33 – 39.

180. Voschik, I.N. Application of multi-dimensional liquid chromatography to the separation of some transition and heavy metals / I.N. Voschik, M.L. Litvina, B.A. Rudenko // J. Chromatogr. A. – 1994. – V. 671. – № 1 – 2. – P. 205 – 209.

181. Голубчиков, О.А. Органический практикум: учеб. Пособие / О.А. Голубчиков. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2014. – 139 с.

182. Pettit L.D., Powell H.K.J. //IUPAC Stability Constants Database, version 4.74, Academic Software. www.acadsoft.co.uk/

183. Stability Constants Computation Programs. Hyperquad 2008; Hyperquad Simulation and Speciation HySS2009; HypSpec URL: <http://www.hyperquad.co.uk>

184. Кропачева, Т.Н. Получение и свойства сорбентов на основе высокодисперсного бемита, поверхностно-модифицированного фосфоновыми комплексами / Т.Н. Кропачева, А.Р. Газизянова, В.И. Корнев // Журн. неорганической химии. – 2022. – Т. 67. – № 2. – С. 156– 167.

185. Газизянова, А.Р. Новые комплексообразующие материалы на основе поверхностно-модифицированного γ -AlO(OH) / А.Р. Газизянова, Т.Н. Кропачева // XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. – Москва, 2021. – С. 20 – 21.

186. Кропачева, Т.Н. Новый комплексообразующий минерально-органический носитель на основе оксигидроксида алюминия, модифицированного нитрилтри(метиленфосфоновой) кислотой / Т.Н. Кропачева, А.Р. Газизянова, Ф.З. Гильмутдинов // Журн. неорган. химии. – 2020. – Т. 65. – № 8. – С. 1044 – 1054.
187. Wang, Y. Preparation of pseudoboehmite with a large pore Vume and a large pore size by using a membrane-dispersion microstructured reactor through the reaction of CO₂ and a NaAlO₂ solution / Y. Wang, D. Xu, H. Sun, G. Luo // Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – V. 50. – № 7. – P. 3889 – 3894.
188. Tang, P. Highly dispersed Pd catalyst for anthraquinone hydrogenation supported on alumina derived from a pseudoboehmite precursor / P. Tang, Y. Chai, J. Feng, Y. Feng, Y. Li, D. Li // Appl. Catal. A: Gen. – 2014. – V. 469. – P. 312 – 319.
189. Lee, H.W. Relationship between properties of pseudo-boehmite and its synthetic conditions / H.W. Lee, B.K. Park, M.Y. Tian, J.M. Lee // J. Ind. Eng. Chem. – 2006. – V. 12. – № 2. – P. 295– 300.
190. Tjiburg, I.I.M. Sintering of pseudo-boehmite and γ -Al₂O₃ / I.I.M. Tjiburg, H. De Bruin, P.A. Elberse, J.W. Geus // J. Mater. Sci. – 1991. – V. 26. – № 21. – P. 5945 – 5949.
191. Zhao, Z. Preparation of pseudo-boehmite through the dawsonite as an intermediate / Z. Zhao, R. Wang, X. Peng, P. Deng, Y. Tian, Z. Liu, P. Shi, L. Wu, Z. Zhang, C. Chen, C. Liu // Inorg. Nano-Met. Chem. – 2020. – V. 50. – № 11. – P. 1094 – 1102.
192. Lu, G. Preparation and properties of pseudo-boehmite obtained from high-alumina fly ash by a sintering–CO₂ decomposition process / G. Lu, T. Zhang, W. Feng, W. Zhang, Y. Wang, Z. Zhang, L. Wang, Y. Liu, Z. Dou // JOM. – 2019. – V. 71. – № 2. – P. 499 – 507.
193. Газизянова, А.Р. Применение химически модифицированного бемита для сорбционного извлечения ионов свинца (II) из жесткой воды / А.Р. Газизянова, Е.А. Ворончихина, С.П. Чернова, Т.Н. Кропачева // Вестник технол. ун-та. – 2021. – Т. 24. – № 12. – С. 79 – 83.

194. Газизянова, А.Р. Получение и свойства комплексообразующих сорбентов на основе (гидр)оксидов алюминия / А.Р. Газизянова, Т.Н. Кропачева // Вестник технол. ун-та. – 2018. – Т. 21. – № 12. – С. 10 – 14.
195. Ma, T.Y. Hierarchical meso-/macroporous aluminum phosphonate hybrid materials as multifunctional adsorbents / T.Y. Ma, X.J. Zhang, Z.Y. Yuan // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113. – № 29. – P. 12854 – 12862.
196. Zenobi, M.C. An ATR-FTIR study of different phosphonic acids in aqueous solution / M.C. Zenobi, C.V. Luengo, M.J. Avena, E.H. Rueda // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2008. – V. 70. – № 2. – P. 270 – 276.
197. Xia, Y. Synthesis of 1-hydroxy ethylidene-1,1-diphosphonic ammonium and the promise of this ammonium salt as an intumescent flame retardant in polystyrene / Y. Xia, Z. Mao, F. Jin, Y. Guan, A. Zheng // *Polym. Degrad. Stab.* – 2014. – V. 102. – P. 186 – 194.
198. Daniels, Y. The modification of hydroxyapatite with ion-selective complexants: 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid / Y. Daniels, N. Lyczko, A. Nzihou, S.D. Alexandratos // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – V. 54. – № 2. – P. 585 – 596.
199. Chen, J. One-pot synthesis of magnetic cationic adsorbent modified with PDDA for organic phosphonates removal / J. Chen, Y. Ju, H. Chen // *Nano*. – 2019. – V. 14. – № 2. – P. 1950019.
200. Das, M. Biofunctionalized, phosphonate-grafted, ultrasmall iron oxide nanoparticles for combined targeted cancer therapy and multimodal imaging / M. Das, D. Mishra, P. Dhak, S. Gupta, T.K. Maiti, A. Basak, P. Pramanik // *Small*. – 2009. – V. 5. – № 24. – P. 2883 – 2893.
201. Zenobi, M.C. An ATR-FTIR study of different phosphonic acids adsorbed onto boehmite / M.C. Zenobi, C.V. Luengo, M.J. Avena, E.H. Rueda // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2010. – V. 75. – № 4. – P. 1283 – 1288.
202. Антонова, А.С. Применение модифицированных фосфоновым комплексоном магнитных оксидов железа для сорбции катионов тяжелых металлов / А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, Ю.Я. Колида, В.И. Корнев // Сорбц. и хроматогр. процессы. – 2015. – Т. 15. – № 6. – С. 784 – 793.

203. Alexander, M.R. Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O1s core level / M.R. Alexander, G.E. Thompson, G. Beamson // *Surf. Interface Anal.* – 2000. – V. 29. – № 7. – P. 468 – 477.
204. Van den Brand, J. Correlation between hydroxyl fraction and O/Al atomic ratio as determined from XPS spectra of aluminium oxide layers / J. Van den Brand, W.G. Sloof, H. Terryn, J.H.W. de Wit // *Surf. Interface Anal.* – 2004. – V. 36. – № 1. – P. 81 – 88.
205. Rao, B.V.A. Surface Analysis of carbon steel protected from corrosion by a new ternary inhibitor formulation containing phosphonated glycine, Zn^{2+} and citrate / B.V.A. Rao, M.V. Rao, S.S. Rao, B. Sreedhar // *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* – 2013. – V. 3. – № 1. – P. 28 – 42.
206. Liu, C. The effect of amino trimethylene phosphonic acid on the flotation separation of pentlandite from lizardite / C. Liu, G. Ai, S. Song // *Powder Technol.* – 2018. – V. 336. – P. 527 – 532.
207. Alex, T.C. An insight into the changes in the thermal analysis curves of boehmite with mechanical activation / T.C. Alex // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2014. – V. 117. – № 1. – P. 163 – 171.
208. Fatemeh, M. Preparation of nano-scale α - Al_2O_3 powder by the sol-gel method / M. Fatemeh, M. Hasmaliza, C. Luqman // *Ceramics - Silikáty.* – 2011. – V. 55. – № 4. – P. 378 – 383.
209. Hoffmann, T. Investigation of thermal decomposition of phosphonic acids / T. Hoffmann, P. Friedel, C. Harnisch, L. Häußler, D. Pospiech // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2012. – V. 96. – P. 43 – 53.
210. Martell, A.E. Thermal decomposition of EDTA, NTA, and nitrilotrimethylenephosphonic acid in aqueous solution / A.E. Martell, R.J. Motekaitis, A.R. Fried, J.S. Wilson, D.T. MacMillan // *Can. J. Chem.* – 1975. – V. 53. – № 22. – P. 3471 – 3476.

211. Deluchat, V. Divalent cations speciation with three phosphonate ligands in the pH-range of natural waters / V. Deluchat, J.C. Bollinger, B. Serpaud, C. Caullet // *Talanta*. – 1997. – V. 44. – № 5. – P. 897 – 907.
212. Motekaitis, R. J. Gallium complexes of multidentate ligands in aqueous solution / R.J. Motekaitis, A.E. Martell // *Inorg. Chem.* – 1980. – V. 19. – № 6. – P. 1646 – 1651.
213. Gumienna-Kontecka, E. Bisphosphonate chelating agents: complexation of Fe (III) and Al (III) by 1-phenyl-1-hydroxymethylene bisphosphonate and its analogues / E. Gumienna-Kontecka, R. Silvagni, R.Lipinski, M. Lecouvey, F.C. Marincola, G. Crisponi, V.M. Nurchi, Y. Leroux, H. Kozłowski // *Inorg. Chim. Acta.* – 2002. – V. 339. – P. 111 – 118.
214. Sawada, K. Stability and structure of nitrilo(acetate–methylphosphonate) complexes of the alkaline-earth and divalent transition metal ions in aqueous solution / K. Sawada, W. Duan, M. Ono, K. Satoh // *J. Chem. Soc., Dalton trans.* – 2000. – № 6. – P. 919 – 924.
215. Dhansay, M. A. Organophosphorus herbicides and plant growth regulators, part 2. Equilibrium studies in aqueous solution of the complexation of transition metal (II) ions by N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid and related compounds / M.A. Dhansay, P.W. Linder // *J. Coord. Chem.* – 1993. – V. 28. – № 2. – P. 133 – 145.
216. Sawada, K. Complex formation of amino polyphosphonates. 1. Potentiometric and nuclear magnetic resonance studies of nitrilotris(methylenephosphonato) complexes of the alkaline-earth-metal ions / K. Sawada, T. Araki, T. Suzuki // *Inorg. Chim.* – 1987. – V. 26. – № 8. – P. 1199 – 1204.
217. El-Sherif, A.A. Equilibrium investigation of complex formation reactions involving copper (II), nitrilo-tris(methyl phosphonic acid) and amino acids, peptides or DNA constituents. The kinetics, mechanism and correlation of rates with complex stability for metal ion promoted hydrolysis of glycine methyl ester / A.A. El-Sherif, M.M. Shoukry // *J. Coord. Chem.* – 2006. – V. 59. – № 14. – P. 1541 – 1556.
218. Buglyó, P. Complexes of aminophosphonates – 10. Copper (II) complexes of phosphonic derivatives of iminodiacetate and nitrilotriacetate / P. Buglyó, T. Kiss, M.

- Dyba, M. Jezowska-Bojczuk, H. Kozłowski, S. Bouhsina // *Polyhedron*. – 1997. – V. 16. – № 19. – P. 3447 – 3454.
219. Sanna, D. Oxovanadium (IV) complexes of phosphonic derivatives of iminodiacetic and nitrilotriacetic acids / D. Sanna, I. Bódi, S. Bouhsina, G. Micera, T. Kiss // *J. Chem. Soc., Dalton trans.* – 1999. – № 18. – P. 3275 – 3282.
220. Zaitsev, V.N. Acid–base properties of silica-based ion-exchanger having covalently bonded aminodi(methylphosphonic) acid / V.N. Zaitsev, L.S. Kostenko, N.G. Kobylinskaya // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – V. 565. – № 2. – P. 157 – 162.
221. Фенелонов, В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 442 с.
222. Li, Y. Super rapid removal of copper, cadmium and lead ions from water by NTA-silica gel / Y. Li, J. He, K. Zhang, T. Liu, Y. Hu, X. Chen, C. Wang, X. Huang, L. Kong, J. Liu // *RSC Adv.* – 2019. – V. 9. – № 1. – P. 397 – 407.
223. Repo, E. Aminopolycarboxylic acid functionalized adsorbents for heavy metals removal from water / E. Repo, J.K. Warchol, A. Bhatnagar, A. Mudhoo, M. Sillanpää // *Water Res.* – 2013. – V. 47. – № 14. – P. 4812 – 4832.
224. Plazinski, W. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review / W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 152. – № 1 – 2. – P. 2 – 13.
225. Veeresh, H. Competitive adsorption behavior of selected heavy metals in three soil types of India amended with fly ash and sewage sludge / H. Veeresh, S. Tripathy, D. Chaudhuri, B.R. Hart, M.A. Powell // *Environ. Geol.* – 2003. – V. 44. – P. 363 – 370.
226. Nowack, B. The influence of metal ions on the adsorption of phosphonates onto goethite / B. Nowack, A.T. Stone // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – V. 33. – № 20. – P. 3627 – 3633.
227. Газизянова, А.Р. Комплексообразующие свойства гетерогенизированных фосфоновых комплексонов / А.Р. Газизянова, Т.Н. Кропачева, В.И. Корнев // XVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии.

XVIII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», V Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений»: сб. тезисов. – Москва, 2021. – С. 162.

228. Ворончихина, Е.А. Влияние основных макрокомпонентов природных вод на сорбцию свинца(II) модифицированным бемитом / Е.А. Ворончихина, А.Р. Газизянова, С.П. Чернова // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXXI Российской молодежной научной конференции с международным участием. – Екатеринбург, 2021. – С. 73.

229. Rizkalla, E.N. Metal chelates of phosphonate-containing ligands—V. Stability of some 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid metal chelates / E.N. Rizkalla, M.T.M. Zaki, M.I. Ismail // Talanta. – 1980. – V. 27. – № 9. – P. 715 – 719.

230. Kiefer, R. Sorption of heavy metals onto selective ion-exchange resins with aminophosphonate functional groups / R. Kiefer, W.H. Höll // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – V. 40. – № 21. – P. 4570 – 4576.

231. Goura, J. Molecular metal phosphonates / J. Goura, V. Chandrasekhar // Chem. Rev. – 2015. – V. 115. – № 14. – P. 6854 – 6965.

232. Kertman, S.V. A thermochemical study of complex formation in chelating ion-exchange resins / S.V. Kertman, G.M. Kertman, Y.A. Leykin // Thermochim. Acta. – 1995. – V. 256. – № 2. – P. 227 – 235.

233. Hubicki, Z. Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods / Z. Hubicki, D. Kołodyńska // Ion Exch. Technol. – 2012. – V. 7. – P. 193 – 240.

234. Сомов, Н.В. Синтез, структура и свойства комплексов нитрило-трис-метилепофосфоновой кислоты с никелем $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$ и $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ / Н.В. Сомов, Ф.Ф. Чаусов, Р.М. Закирова, И.В. Федотова // Кристаллография – 2016. – Т. 61. – № 2. – С. 238 – 246.

235. Kurzak, B. Potentiometric and spectroscopic studies of the copper (II) complexes with some aminodiphosphonic acids in aqueous solution / B. Kurzak, A. Kamecka, K. Kurzak, J. Jezierska, P. Kafarski // Polyhedron. – 1998. – V. 17. – № 25 – 26. – P. 4403 – 4413.

236. Sawada, K. Complex formation of aminopolyphosphonates. 2. Stability and structure of nitrilotris(methylenephosphonato) complexes of the divalent transition metal ions in aqueous solution / K. Sawada, T. Araki, T. Suzuki, K. Doi // *Inorg. Chem.* – 1989. – V. 28. – № 13. – P. 2687 – 2688.
237. Ling, P. Adsorption of divalent heavy metal ions onto IDA-chelating resins: simulation of physicochemical structures and elucidation of interaction mechanisms / P. Ling, F. Liu, L. Li, X. Jing, B. Yin, K. Chen, A. Li // *Talanta.* – 2010. – V. 81. – № 1 – 2. – P. 424 – 432.
238. Kruppa, M. Screening of metal complex–amino acid side chain interactions by potentiometric titration / M. Kruppa, D. Frank, H. Leffler-Schuster, B. König // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – V. 359. – № 4. – P. 1159 – 1168.
239. Scheglova, N.V. Spectrophotometric study of complexation of cobalt(II) with HEDP in aqueous solutions / N.V. Scheglova, A.V. Druzhinina, T.V. Popova, T.V. Smotrina // *J. Mol. Liq.* – 2019. – V. 286. – P. 110909.
240. Wang, D. Experimental and computational study of zinc coordinated 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid self-assembled film on steel surface / D. Wang, J. Yang, F. Xue, J. Wang, W. Hu // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2021. – V. 612. – P. 126009.
241. Feng, W. Soil washing remediation of heavy metal from contaminated soil with EDTMP and PAA: properties, optimization, and risk assessment / W. Feng, S. Zhang, Q. Zhong, G. Wang, X. Pan, X. Xu, W. Zhou, T. Li, L. Luo, Y. Zhang // *J. Hazard. Mater.* – 2020. – V. 381. – P. 120997.
242. Motekaitis, R.J. Equilibria of ethylenediamine-N,N,N',N'-tetrakis(methylenephosphonic) acid with Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Mg(II), Ca(II), and Fe(III) ions in aqueous solution / R.J. Motekaitis, I. Murase, A.E. Martell // *Inorg. Chem.* – 1976. – V. 15. – № 9. – P. 2303 – 2306.
243. Ferri, D. Discrimination of active palladium sites in catalytic liquid-phase oxidation of benzyl alcohol / D. Ferri, C. Mondelli, F. Krumeich, A. Baiker // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – № 46. – P. 22982 – 22986.

244. Savara, A. Benzyl alcohol oxidation on carbon-supported Pd nanoparticles: elucidating the reaction mechanism / A. Savara, C.E. Chan-Thaw, I. Rossetti, A. Villa, L. Prati // *ChemCatChem*. – 2014. – V. 6. – № 12. – P. 3464 – 3473.
245. Бельская, О.Б. Влияние содержания хлоридных комплексов Pt(IV) и Pd(II) на соотношение их ионообменно- и координационно-закрепленных форм на поверхности γ -Al₂O₃ / О.Б. Бельская, О.В. Маевская, А.Б. Арбузов, Т.В. Киреева, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов // *Кинетика и катализ*. – 2010. – Т. 51. – № 1. – С. 106 – 113.
246. Ogata, F. Adsorption of Pt(IV) and Pd(II) by calcined dried aluminum hydroxide gel from aqueous solution system / F. Ogata, N. Kawasaki // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2013. – V. 1. – № 4. – P. 1013 – 1019.
247. Кропачева, Т.Н. Координационные соединения палладия (II) с НТФ в растворе и на поверхности оксигидроксида алюминия / Т.Н. Кропачева, А.Р. Газизянова // *Спектроскопия координационных соединений: тезисы докладов XVI Международной конференции*. – Туапсе, 2019. – С. 324–325.
248. Козачкова, А.Н. Строение комплексов палладия(II) нитрилотриметиленфосфоновой кислотой в водных растворах по данным ЯМР ³¹P и ¹H. / А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, В.В. Трачевский, А.Б. Роженко, В.И. Пехньо // *Коорд. хим.* – 2009. – Т. 35. – № 9. – С. 684 – 690.
249. Wang, X. Supported Pd catalysts for solvent-free benzyl alcohol selective oxidation: Effects of calcination pretreatments and reconstruction of Pd sites / X. Wang, G. Wu, N. Guan, L. Li // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2012. – V. 115–116. – P. 7 – 15.
250. Grunwaldt, J.-D. Oxidic or metallic palladium: which is the active phase in Pd-catalyzed aerobic alcohol oxidation? / J.-D. Grunwaldt, M. Caravati, A. Baiker // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110. – № 51. – P. 25586 – 25589.
251. Mondelli, C. Combined liquid-phase ATR-IR and XAS study of the Bi-promotion in the aerobic oxidation of benzyl alcohol over Pd/Al₂O₃ / C. Mondelli, D. Ferri, J.-D. Grunwaldt, F. Krumeich, S. Mangold, R. Psaro, A. Baiker // *J. Catal.* – 2007. – V. 252. – № 1. – P. 77 – 87.

252. Chen, J. Size-dependent catalytic activity of supported palladium nanoparticles for aerobic oxidation of alcohols / J. Chen, Q. Zhang, Y. Wang, H. Wan // *Adv. Synth. Catal.* – 2008. – V. 350. – № 3. – P. 453 – 464.
253. Цырульников, П.Г. Исследование методом РФЭС состояния палладия в палладийалюмосиликатных катализаторах и их каталитическая активность в глубоком окислении метана / П.Г. Цырульников, Т.Н. Афонасенко, С.В. Кошечев, А.И. Боронин // *Кинетика и катализ.* – 2007. – Т. 48. – № 5. – С. 778 – 784.
254. Клоков, С.В. Палладий-кобальтовые катализаторы на углеродном носителе в гидродегидрохлорировании хлорбензола / С.В. Клоков, Е.С. Локтева, Е.В. Голубина, К.И. Маслаков, О.Я. Исайкина, М.В. Тренихин // *Журн. физ. химии.* – 2019. – Т. 93. – № 10. – С. 1584 – 1600.
255. Газизянова, А.Р. Нанесенные палладиевые катализаторы окисления спиртов на основе химически модифицированного бемита / А.Р. Газизянова, А.В. Тюкалов, Т.Н. Кропачева // *Известия вузов. Химия и химическая технология.* – 2022. – Т. 65. – № 9. – С. 20 – 30.
256. Тюкалов, А.В. Новые палладиевые катализаторы аэробного окисления спиртов / А.В. Тюкалов, А.Р. Газизянова // *МНСК–2022. Материалы 60-й Международной научной студенческой конференции.* – Новосибирск, 2022. – С. 61.
257. Goksu, H. Handy and highly efficient oxidation of benzylic alcohols to the benzaldehyde derivatives using heterogeneous Pd/AlO(OH) nanoparticles in solvent-free conditions / H. Goksu, F. Sen // *Sci. Rep.* – 2020. – V. 10. – № 1. – P. 5731 – 5737.
258. Kwon, M.S. Palladium nanoparticles entrapped in aluminum hydroxide: Dual catalyst for alkene hydrogenation and aerobic alcohol oxidation / M.S. Kwon, N. Kim, C.M. Park, J.S. Lee, K.Y. Kang, J. Park // *Org. Lett.* – 2005. – V. 7. – № 6. – P. 1077 – 1079.