

На правах рукописи



Газизянова Алина Рафаеловна

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

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Удмуртский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент,
Кропачева Татьяна Николаевна

Официальные оппоненты: **Буслаева Татьяна Максимовна**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», кафедра химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова, профессор;
Козерожец Ирина Владимировна, кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов, старший научный сотрудник.

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится « 25 » июня 2024 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=501598>

Автореферат разослан «___» апреля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент



Николаева Екатерина Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 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.

Среди оксидов, используемых для химического модифицирования, несомненный приоритет принадлежит диоксиду кремния SiO_2 . 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. 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* $-\text{PO(OH)}_2$. 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.

Степень разработанности темы исследования. В литературе имеются сведения по химическому модифицированию поверхности (гидр)оксидов алюминия фосфовыми кислотами и их производными, однако, в составе исследованных модификаторов отсутствовали комплексообразующие функциональные группы.

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. К числу таких фосфоновых кислот, называемых также *фосфоновыми 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 фосфоновых 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 γ -AlO(OH) (бемита), поверхностно-модифицированного фосфоновыми кислотами (ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ, НТФ, ЭДФ) 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 γ -AlO(OH) путем щелочного гидролиза солей Al(III) и установить условия химического модифицирования его поверхности фосфоновыми комплексонами (ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ, НТФ, ЭДФ).
2. Выявить условия и закономерности сорбции ионов различных металлов (Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pd(II), Ca(II), Mg(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 металлокаталлизаторов (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 γ -AlO(OH) различными фосфоновыми комплексонами (ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ, НТФ, ЭДФ). 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 (Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pd(II), Ca(II), Mg(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 комплексона 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 комплексоном. 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 NupSpec, Hyperquad 2008, Nuss. 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 фосфоновым комплексом.

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.

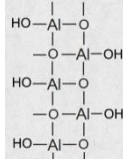
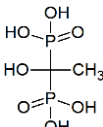
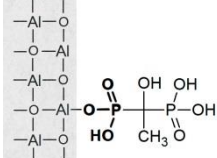
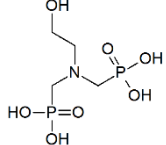
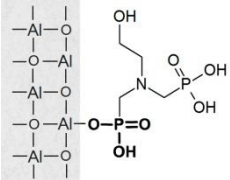
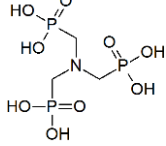
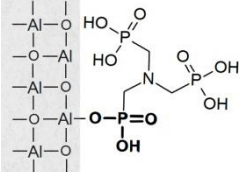
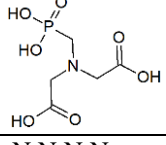
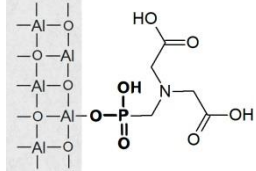
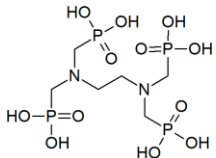
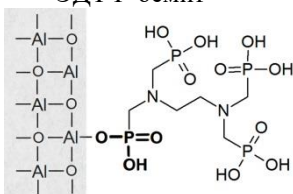
Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов работы, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 185 страницах, включает в себя 68 рисунков, 28 таблиц и 258 наименований работ отечественных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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты и методы исследования

Для исследования в качестве основного сорбента (носителя/подложки) был выбран препарат мелкодисперсного оксигидроксида алюминия γ -AlO(OH) (бемит), полученный синтетическим путем. Модифицирование поверхности бемита проводили с использованием коммерческих препаратов нескольких фосфоновых комплексонов - ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ, НТФ, ЭДФ (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики исследуемых сорбентов

Название и формула комплексона	Название сорбента Строение поверхностного слоя	Концентрация поверхностных групп
	Бемит 	$0,86 \pm 0,06$ ммоль/г $2,2$ групп/нм ²
1-Гидроксиэтилендифосфовая кислота (ОЭДФ) 	ОЭДФ-бемит 	$0,69 \pm 0,09$ ммоль/г $1,7$ групп/нм ²
N-Гидроксиэтилимино-N,N-ди(метиленфосфовая) кислота (ГЭИДФ) 	ГЭИДФ-бемит 	$0,58 \pm 0,04$ ммоль/г $1,5$ групп/нм ²
Нитрилтри(метиленфосфовая) кислота (НТФ) 	НТФ-бемит 	$0,77 \pm 0,07$ ммоль/г $1,9$ групп/нм ²
Имино-N,N-диуксусная-N-метиленфосфовая кислота (ИДУМФ) 	ИДУМФ-бемит 	$0,53 \pm 0,06$ ммоль/г $1,3$ групп/нм ²
Этилендиамин-N,N,N,N-тетраметиленфосфовая кислота (ЭДФ) 	ЭДФ-бемит 	$0,56 \pm 0,09$ ммоль/г $1,4$ групп/нм ²

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, элементного анализа, кислотно-основного титрования.

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). 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. Статическая сорбционная емкость определялась по ионам Cu(II) при постоянном значении кислотности среды (pH 4,0–5,0). Концентрацию ионов металлов в растворах в ходе сорбции определяли спектрофотометрическим и потенциометрическим (ион-селективные электроды) методами.

Протолитические и сорбционные процессы были рассмотрены с позиции теории комплексообразования на поверхности (Surface Complexation Model). Для математической обработки и представления результатов использовали компьютерные программы HypSpec, Hyperquad 2008, Hyss, Origin 7.5, ACD/ChemSketch.

Синтез бемита и химическое модифицирование бемита фосфоновыми комплексонами

Бемит был получен методом низкотемпературного щелочного гидролиза Al(NO₃)₃ и с последующим терморазложением полученного осадка по схеме: Al(OH)₃·nH₂O → α-Al(OH)₃ → γ-Al(OH)₃ → γ-AlO(OH).

Модифицирование поверхности бемита фосфоновыми комплексонами (ФК) проводили методом иммобилизации путем замещения поверхностных OH-групп бемита на фосфоновые: ≡Al–OH + R–PO(OH)₂ → ≡Al–O–PO(OH)–R + H₂O. Для установления оптимальных условий модифицирования поверхности бемита фосфоновыми комплексонами (НТФ, ОЭДФ) было исследовано влияние ряда факторов (время, температура, концентрация и кислотность водного раствора) на содержание ФК на поверхности (рисунок 1). Предварительно было установлено, что бемит устойчив при pH 1–9. Оптимальными условиями модифицирования поверхности бемита является применение водных растворов НТФ/ОЭДФ с концентрацией 1 ммоль ФК/г бемита при pH~2. Модифицирование следует вести при постоянном перемешивании при температуре 20–40°С в течение 2–6 ч.

Исследование гидролитической стабильности фосфонового слоя на бемите показывает, что образующее покрытие стабильно в водных растворах в интервале pH 2–8. Содержание привитых фосфоновых комплексонов на поверхности бемита варьируется в диапазоне от 0,5–0,9 ммоль/г (1,3–1,7 групп/нм²), что близко к концентрации поверхностных OH-групп исходного бемита и свидетельствует о связывании с поверхностью только одного атома кислорода (монодентатный

механизм) одной фосфоновой группы комплексона с образованием плотного покрытия близкого к монослойному заполнению поверхности (таблица 1).

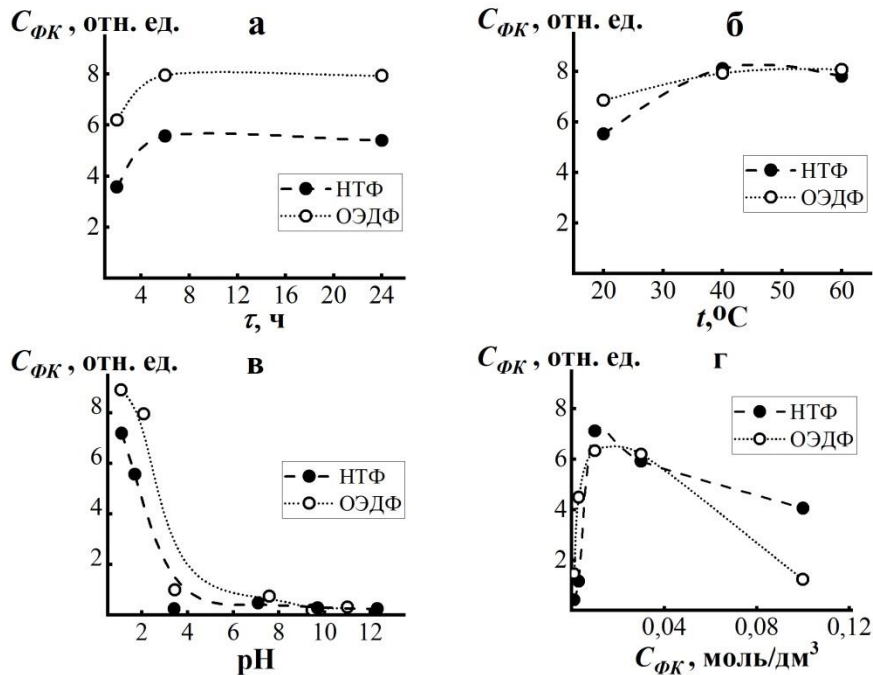


Рисунок 1 – Содержание фосфоновых комплексонов на бемите в зависимости от условий модифицирования: **(а)** время реакции; **(б)** температура реакции; **(в)** кислотность раствора;

(г) концентрация комплексона. Содержание бемита 10 г/дм³;

(а) $t=20^{\circ}\text{C}$; $C_{ФК}=0,01$ моль/дм³; **(б)** pH 1,6–2,1; $\tau=6$ ч; $C_{ФК}=0,01$ моль/дм³;

(в) pH 1,6–2,1; $t=20^{\circ}\text{C}$; $\tau=6$ ч; $C_{ФК}=0,01$ моль/дм³; **(г)** $t=20^{\circ}\text{C}$; $\tau=6$ ч; pH 1,2–3,1

Физико-химическое исследование бемита и модифицированного бемита

Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 2) показывают, что кристаллическая структура полученного в ходе синтеза бемита $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ соответствует его высокодисперсному состоянию (псевдобемит, нанобемит) со средним размером кристаллитов, рассчитанным по формуле Дебая-Шеррера, $5,6\pm 0,9$ нм. Химическое модифицирование бемита не приводит к изменению его кристаллической структуры и не влияет на размер кристаллитов ($5,0\pm 0,5$ нм).

Исследование структурно-морфологических характеристик синтезированных носителей методом БЭТ показывает, что они имеют высокую удельную поверхность ($230\text{--}250$ м²/г для бемита, $90\text{--}110$ м²/г для НТФ-бемита), мезопористую структуру (средний диаметр пор 4–6 нм, объем пор 0,11–0,12 см³/г). По данным сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии образцы бемита содержат агломераты размерами в диапазоне от 0,5 до 400 мкм (максимальное количество 2–4 мкм), которые состоят из пластинок эллипсоидной формы размером менее 10 нм, собранных в ленты (рисунок 2). Модифицирование бемита фосфоновыми комплексонами приводит к разрушению крупных агломератов (> 50 мкм) и увеличению дисперсности (максимальное количество агломератов размером 1–2 мкм); при этом форма и размер наноразмерных частиц остаются неизменными.

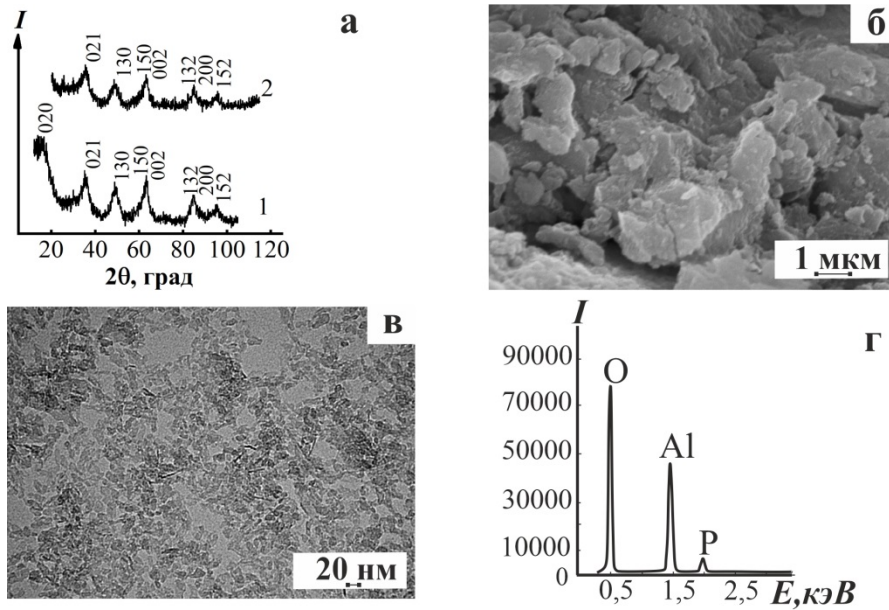


Рисунок 2 – (а) Рентгенограмма бемита (1), НТФ-бемита (2); (б) СЭМ изображение бемита; (в) ПЭМ изображение бемита; (г) спектр рентгеновского энергодисперсионного анализа НТФ-бемита

В ИК-спектре синтезированного бемита присутствуют полосы поглощения 477, 623 и 735 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связи Al–O. Характерные для бемита полосы 1072 см^{-1} и 1150 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям связи O–H межслоевых гидроксо-групп. При модифицировании бемита всеми фосфовыми комплексами наблюдается увеличение интенсивности поглощения в области колебаний фосфовых групп при 900–1300 см^{-1} (рисунок 3).

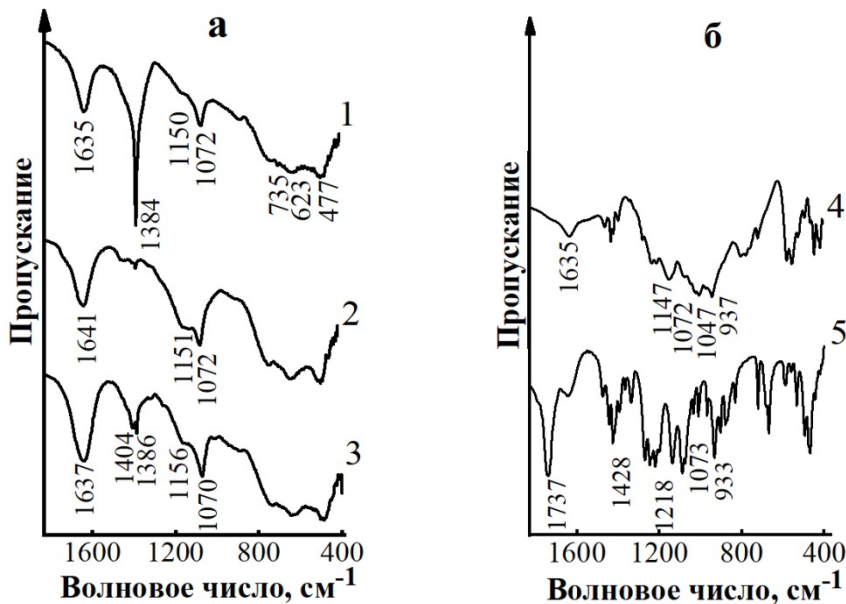


Рисунок 3 – ИК-спектры (а) бемита (1), НТФ-бемита (2), ИДУМФ-бемита (3); (б) НТФ (4), (в) ИДУМФ (5)

В отличие от кристаллических препаратов комплексонов, для комплексонов, закрепленных на бемите, эта полоса не имеет выраженной тонкой структуры.

В ИК-спектре ИДУМФ-бемита, присутствуют также полосы, характерные для карбоксильной группы $-\text{COOH}$ ($1637, 1404, 1386 \text{ см}^{-1}$).

Обзорные РФЭ-спектры бемита и модифицированного бемита показывают, что при закреплении фосфоновых комплексонов на поверхности наблюдается появление новых характерных линий, соответствующих углероду $\text{C}1s$, фосфору $\text{P}2p$, азоту $\text{N}1s$ (рисунок 4). Разложение спектральных линий на компоненты показывает, что спектр $\text{P}2p$ свободной НТФ представлен одной линией ($E_{\text{св}} 134,1 \text{ эВ}$), связанной с наличием эквивалентного состояния атомов фосфора во всех трех фосфоновых группах молекулы НТФ. Для НТФ на поверхности бемита спектр $\text{P}2p$ содержит два компонента ($E_{\text{св}} 134,1$ и $133,3 \text{ эВ}$), что обусловлено наличием как связанных с поверхностью фосфоновых групп, так и свободных. В спектре $\text{N}1s$ при связывании НТФ с поверхностью также наблюдается появление нового компонента ($E_{\text{св}} 400,1 \text{ эВ}$) в дополнении к компоненту с $E_{\text{св}} 402,5 \text{ эВ}$ для свободного комплексона (рисунок 4).

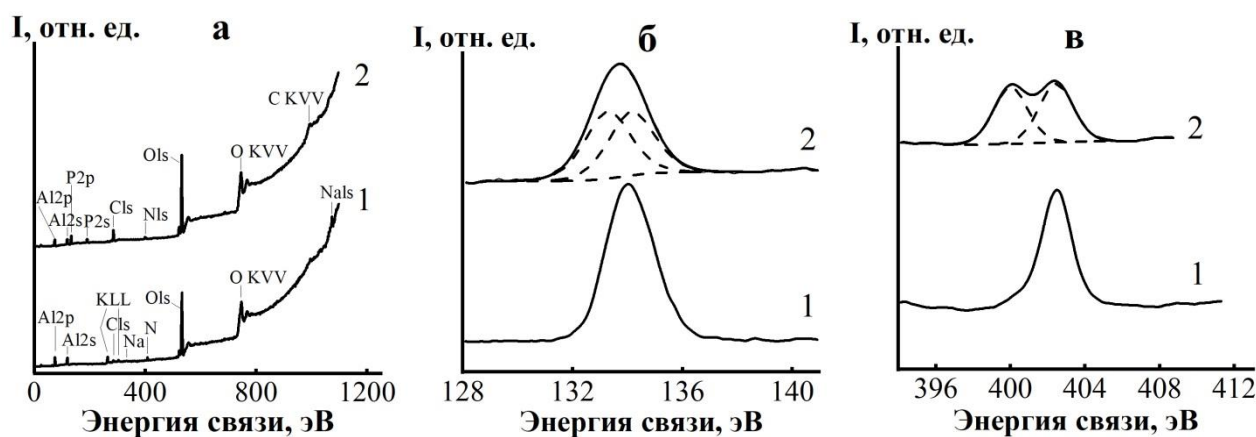


Рисунок 4 – (а) Обзорные РФЭ-спектры бемита (1), НТФ-бемита (2);
 (б) разложение на компоненты $\text{P}2p$ линии НТФ (1), НТФ-бемита (2);
 (в) разложение на компоненты $\text{N}1s$ линии НТФ (1), НТФ-бемита (2)

Результаты термогравиметрического (ТГ) анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показывают, что верхняя температурная граница устойчивости бемита, модифицированного фосфоновыми комплексонами, составляет около 150°C . При температурах $300\text{--}500^\circ\text{C}$ бемит переходит в низкотемпературный оксид алюминия.

Кислотно-основные свойства бемита и модифицированного бемита

Исследование протолитических свойств поверхностных функциональных групп было проведено методом потенциометрического титрования сорбентов раствором щелочи. Амфотерные свойства поверхностных OH -групп бемита описываются реакциями протонирования и депротонирования, константы которых приведены в таблице 2. При закреплении фосфоновых комплексонов на поверхности бемита происходит понижение их основности, что может быть логично объяснено участием одной из фосфоновых групп во взаимодействии с поверхностью. Сопоставление констант диссоциации привитых групп с соответствующими константами в растворах показывает, что связывание с поверхностью уменьшает кислотность фосфоновых и

карбоксильных групп, а также понижает основность атома азота в составе комплексона.

Таблица 2 – Ступенчатые константы диссоциации (рК) бемита, фосфоновых комплексонов на поверхности бемита и в растворе*

Равновесие	Бемит					
$\equiv\text{Al}-\text{OH}_2^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{OH} + \text{H}^+$	7,2±0,1					
$\equiv\text{Al}-\text{OH} \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{O}^- + \text{H}^+$	9,8±0,1					
Равновесие (Заряды частиц $\equiv\text{Al}-\text{LH}_n$ и H_nL опущены)	НТФ - бемит $\equiv\text{Al}-\text{LH}_5$	НТФ - раствор H_6L	ОЭДФ - бемит $\equiv\text{Al}-\text{LH}_3$	ОЭДФ - раствор H_4L	ИДУМФ - бемит $\equiv\text{Al}-\text{LH}_3$	ИДУМФ - раствор H_4L
$\equiv\text{Al}-\text{LH}_6 \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}_5 + \text{H}^+$ $\text{H}_6\text{L} \leftrightarrow \text{H}_5\text{L} + \text{H}^+$		не опред				
$\equiv\text{Al}-\text{LH}_5 \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}_4 + \text{H}^+$ $\text{H}_5\text{L} \leftrightarrow \text{H}_4\text{L} + \text{H}^+$	не опред	1,8±0,1				
$\equiv\text{Al}-\text{LH}_4 \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}_3 + \text{H}^+$ $\text{H}_4\text{L} \leftrightarrow \text{H}_3\text{L} + \text{H}^+$	3,8±0,1	4,6±0,1		1,4±0,1		2,0±0,1
$\equiv\text{Al}-\text{LH}_3 \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}_2 + \text{H}^+$ $\text{H}_3\text{L} \leftrightarrow \text{H}_2\text{L} + \text{H}^+$	7,3±0,1	5,7±0,1	7,3±0,1	2,8±0,1	7,5±0,2	2,5±0,1
$\equiv\text{Al}-\text{LH}_2 \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH} + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{L} \leftrightarrow \text{HL} + \text{H}^+$	9,2±0,1	6,9±0,1	9,4±0,1	7,2±0,1	9,4±0,1	5,6±0,1
$\equiv\text{Al}-\text{LH} \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{L} + \text{H}^+$ $\text{HL} \leftrightarrow \text{L} + \text{H}^+$	9,7±0,1	11,8±0,1	10,3±0,1	11,1±0,1	10,2±0,1	10,8±0,1

*I=0,1 моль/дм³ (KNO₃), 20°C

Кинетика сорбции ионов металлов на бемите и модифицированном бемите

Сорбция ионов металлов на бемите и модифицированном фосфоновыми комплексонами бемите была описана уравнениями формальной химической кинетики, рассматривающей сорбцию как реакцию псевдо-первого (модель Лагергрена) или псевдо-второго порядков (модель Хо и Маккей). Оказалось, что все полученные кинетические кривые сорбции (рисунок 5) лучше аппроксимируются уравнением псевдо-первого порядка.

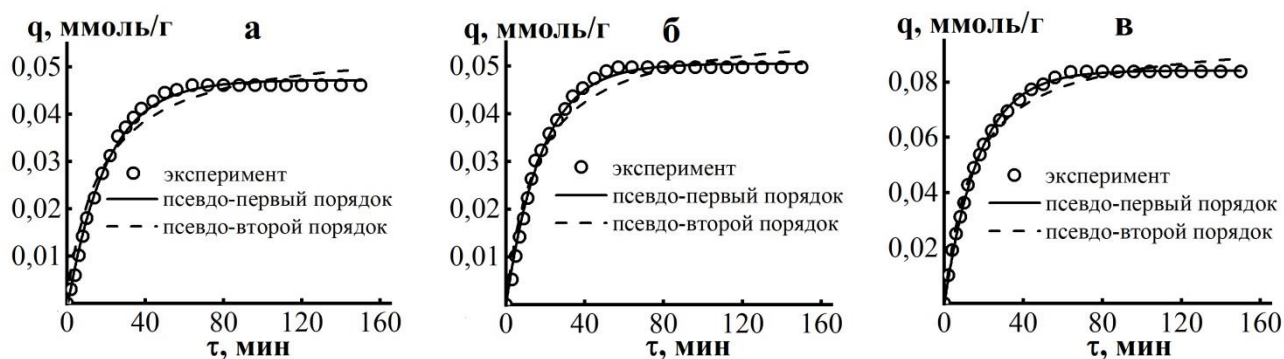


Рисунок 5 – Кинетическая кривая сорбции Cu(II) на (а) бемите; (б) НТФ-бемите; (в) ИДУМФ-бемите. $C_{\text{Cu(II)}} = 0,1$ ммоль/дм³, $C_{\text{сорбент}} = 1$ г/дм³; (а) рН_{исх/равн} 7,3/6,0; (б) рН_{исх/равн} 7,2/5,7; (в) рН_{исх/равн} 7,2/5,0

Рассчитанные значения констант скорости показывают небольшое влияние на кинетику сорбционного процесса природы привитого комплексона и сорбируемого металла (таблица 3). Во всех исследуемых системах время установления сорбционного равновесия составляет ~60 минут.

Таблица 3 – Константы скорости реакции псевдо-первого (k_1) и псевдо-второго (k_2) порядков сорбции ионов металлов на бемите и модифицированном бемите

Сорбент / ион металла	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , г·ммоль ⁻¹ ·мин ⁻¹	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , г·ммоль ⁻¹ ·мин ⁻¹	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , г·ммоль ⁻¹ ·мин ⁻¹
	Cu(II)	Cu(II)	Cd(II)	Cd(II)	Pb(II)	Pb(II)
Бемит	0,052±0,001	1,04±0,08				
НТФ-бемит	0,056±0,001	1,11±0,07	0,057±0,001	1,44±0,02	0,045±0,001	0,67±0,02
ИДУМФ- бемит	0,057±0,001	0,73±0,05				
ОЭДФ-бемит	0,048±0,001	0,91±0,08				
ГЭИДФ- бемит	0,035±0,001	0,49±0,05				

Сорбция ионов металлов на бемите

С уменьшением кислотности среды степень сорбции ионов металлов (Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II)) на бемите увеличивается. Ионы исследуемых тяжелых металлов сорбируются бемитом в условиях слабокислой среды (pH 5–6), а их полная сорбция происходит при pH > 7–8 (рисунок 6).

Сорбционные процессы с участием ионов металлов на бемите были рассмотрены как реакции образования на поверхности комплексов с участием в качестве лигандов гидроксо-групп бемита ($\equiv\text{AlOH}$) по схемам:



Моделированием кривых зависимости степени сорбции от pH было установлено, что резкий рост сорбции при увеличении pH в случае наиболее сильно сорбирующихся ионов Pb(II), Cu(II), Zn(II) связан с образованием поверхностных комплексов состава $\equiv\text{Al-OM}^+$. Сорбция ионов Ni(II), Co(II), Cd(II), протекающая в более щелочной среде, хорошо описывается образованием на поверхности гидроксокомплексов состава $\equiv\text{Al-OM(OH)}$ (таблица 4). В ряду исследуемых металлов их сорбционная способность на бемите изменяется следующим образом: Pb(II) > Cu(II) >> Zn(II) >> Cd(II) \approx Ni(II) > Co(II), что согласуется с литературными сведениями по сорбции этих металлов на различных (гидр)оксидах алюминия.

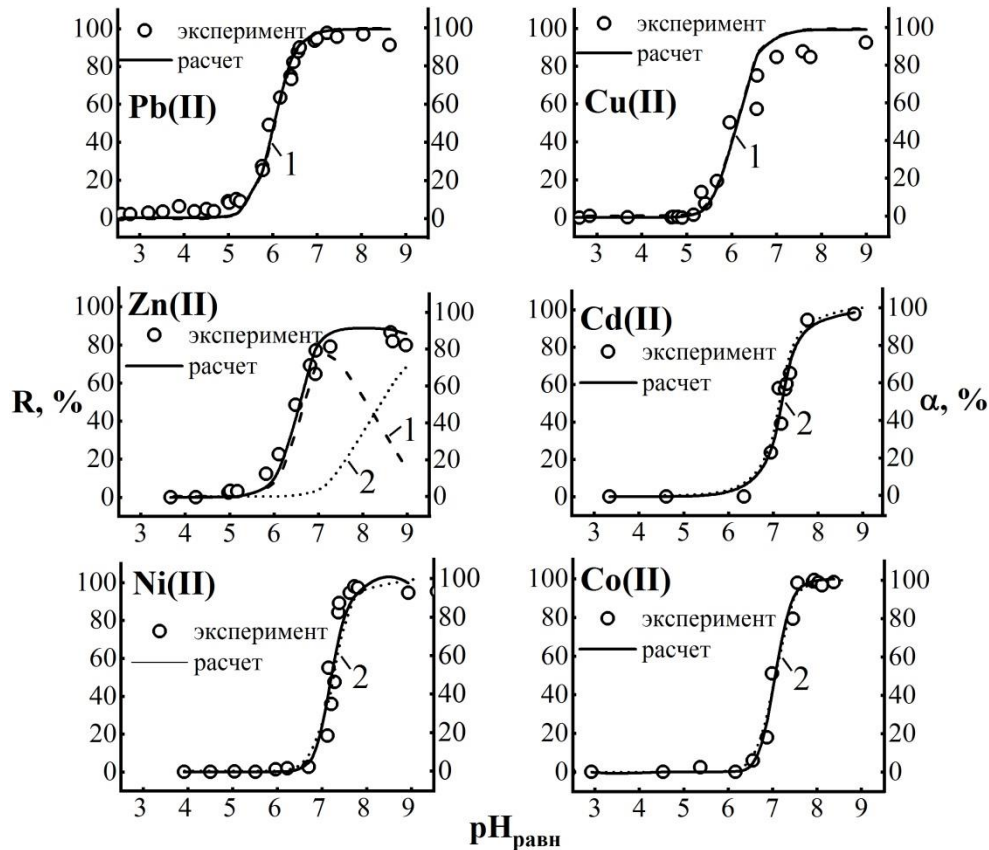


Рисунок 6 – Зависимость степени сорбции ионов металлов на бемите от кислотности среды (R , %) и диаграмма распределения комплексов (α , %) на поверхности: $\equiv\text{Al-OM}^+$ (1), $\equiv\text{Al-OM(OH)}$ (2). $C_{M(II)} = 0,1$ ммоль/дм³, $C_{\text{сорбент}} = 1$ г/дм³, $I = 0,1$

Таблица 4 – Состав и устойчивость ($\lg K$) поверхностных комплексов ионов металлов на бемите

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

* $I = 0,1$ моль/дм³ (KNO_3), 20°C

Сорбция ионов металлов на бемите, модифицированном фосфоновыми комплексонами

Степень сорбции ионов металлов на НТФ-бемите увеличивается с ростом pH раствора (рисунок 7). При этом, по сравнению с бемитом, наблюдается отчетливое смещение сорбционных кривых в сторону более низких значений pH, что указывает на более высокую устойчивость поверхностных комплексов с участием функциональных групп НТФ по сравнению с поверхностными OH-группами бемита.

Сорбция ионов металлов на НТФ-бемите рассматривалась как реакция поверхностного комплексообразования с участием функциональных групп привитого комплексона ($\equiv\text{Al-LH}_5$) по общей схеме: $\equiv\text{Al-LH}_5 + \text{M}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_{5-i}\text{M}^{2-i} + i \text{H}^+$. Результаты моделирования (таблица 5) показывают, что резкий рост сорбции ионов Pb(II) и Cu(II) при pH 4–6 связан с образованием на поверхности дипротонированного

комплексов состава $\equiv\text{Al-LH}_2\text{M}^-$. При связывании с поверхностью ионов Zn(II) , Cd(II) , Ni(II) , Co(II) , Ca(II) и Mg(II) первоначально (рН 5–6) в небольшом количестве образуется трипротонированный комплекс $\equiv\text{Al-LH}_3\text{M}$, а область резкого подъема сорбционной кривой (рН 6–7) отвечает образованию дипротонированного $\equiv\text{Al-LH}_2\text{M}^-$ и монопротонированного $\equiv\text{Al-LHM}^{2-}$ комплексов.

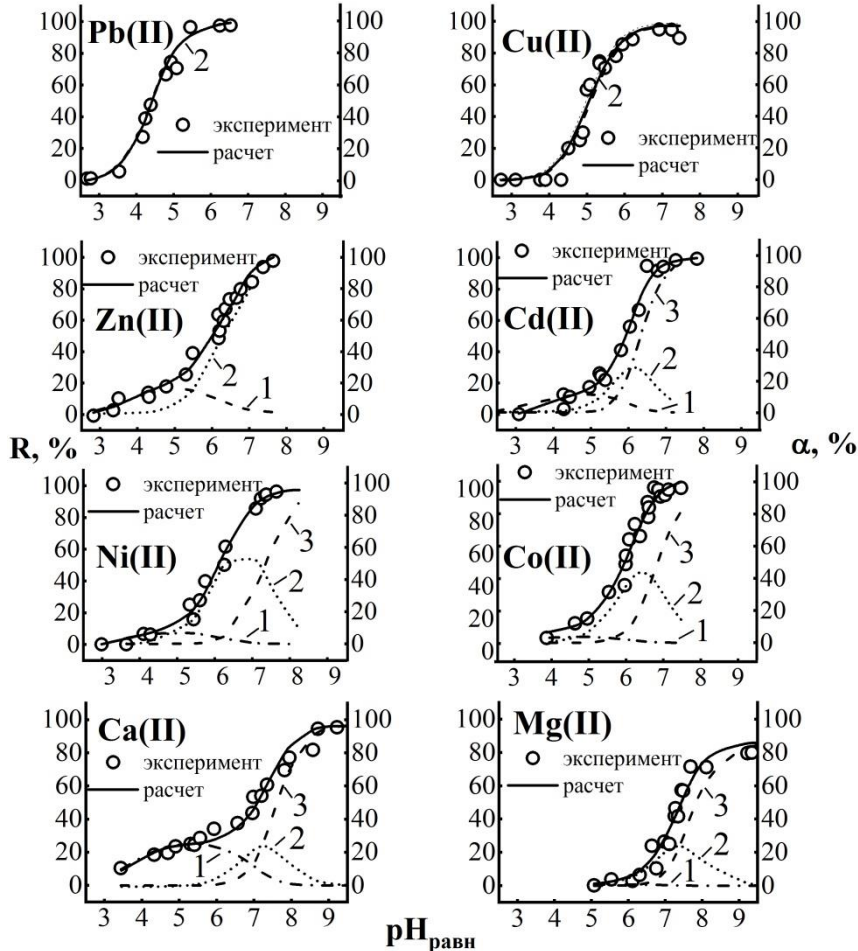


Рисунок 7 – Зависимость степени сорбции ионов металлов на НТФ-бемите от кислотности среды (R , %) и диаграмма распределения комплексов (α , %) на поверхности: $\equiv\text{Al-LH}_3\text{M}$ (1), $\equiv\text{Al-LH}_2\text{M}^-$ (2), $\equiv\text{Al-LHM}^{2-}$ (3). $C_{\text{M(II)}} = 0,1$ ммоль/дм³, $C_{\text{сорбент}} = 1$ г/дм³, $I = 0,1$

Таблица 5 – Состав и устойчивость ($\lg K$) комплексов ионов металлов на поверхности НТФ-бемита и с НТФ в растворах

Равновесие*	Pb(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Ni(II)	Co(II)	Ca(II)	Mg(II)
$\equiv\text{Al-L}^{5-} + \text{M}^{2+} + 3\text{H}^+$ $\leftrightarrow \equiv\text{Al-LH}_3\text{M}$			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
$\text{L}^{6-} + \text{M}^{2+} + 2\text{H}^+$ $\leftrightarrow \text{MH}_2\text{L}^{2-**}$	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 (KNO_3), 20°C

** $I = 0,1$ моль/дм³, 20-25°C, лит. данные

Устойчивость поверхностных комплексов на НТФ-бемите изменяется в ряду металлов следующим образом: $Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) \approx Cd(II) \approx Ni(II) > Co(II) > Ca(II) > Mg(II)$, что согласуется с рядом устойчивости комплексонов этих металлов с НТФ в растворах (таблица 5). 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.

Сопоставление сорбции ионов $Ni(II)$ и $Cu(II)$ на различных модифицированных носителях показывает, что природа функциональной поверхностной группы привитого фосфонового комплексона в значительной степени определяет устойчивость поверхностных комплексов (таблица 6).

Таблица 6 – Состав и устойчивость комплексов ($\lg K$) ионов металлов на поверхности бемита, модифицированного фосфовыми комплексонами

Равновесие*	НТФ-бемит		ИДУМФ-бемит		ОЭДФ-бемит	
	Ni(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cu(II)
$\equiv Al-L^{5-} + M^{2+} + 3H^+ \leftrightarrow \equiv Al-LH_3M$	28,2±0,2					
$\equiv Al-L^{5-} + M^{2+} + 2H^+ \leftrightarrow \equiv Al-LH_2M$	23,1±0,1	24,2±0,1	27,2±0,1	27,0±0,1	23,5±0,1	24,9±0,1
$\equiv Al-L^{5-} + M^{2+} + H^+ \leftrightarrow \equiv Al-LHM^{2-}$	15,8±0,3		23,0±0,1		16,3±0,2	

*I=0,1 моль/дм³ (KNO₃), 20°C

Комплексообразующая способность привитых комплексонов уменьшается в ряду: ИДУМФ-бемит > ЭДФ-бемит > НТФ-бемит > ОЭДФ-бемит > ГЭДФ-бемит. Устойчивость поверхностно-связанного состояния $Ni(II)$ и $Cu(II)$ удовлетворительно коррелирует с устойчивостью их гомогенных комплексов: ИДУМФ > ЭДФ > НТФ > ОЭДФ > ГЭДФ (рисунок 8). При этом для всех модифицированных сорбентов связывание $Cu(II)$ происходит сильнее, чем $Ni(II)$, аналогично тому, как это имеет место в растворах.

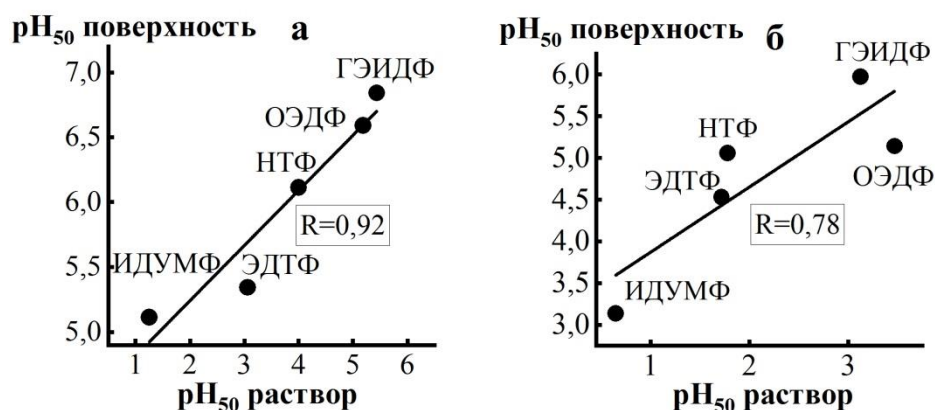


Рисунок 8 – Корреляция между значениями pH₅₀ при сорбции (а) $Ni(II)$ и (б) $Cu(II)$ на поверхности бемита, модифицированного фосфовыми комплексонами, и при образовании комплексов с фосфовыми комплексонами в водных растворах

Таким образом, закономерности, касающиеся влияния природы сорбируемого металла и природы фосфонового комплексона на процесс комплексообразования, не

изменяются при переходе от водных растворов комплексонов к их поверхностно-закрепленным аналогам.

Сорбционное концентрирование и разделение ионов металлов на модифицированном бемите

Статическая сорбционная емкость (СЕ) модифицированного фосфоновыми комплексонами бемита по тестовым ионам Cu(II) составляет 0,6–1,2 ммоль/г, что сопоставимо со значениями СЕ для других комплексообразующих сорбентов на основе минеральных носителей.

На НТФ-бемите в условиях слабокислой реакции среды возможно групповое концентрирование ионов тяжелых металлов (Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II)) с коэффициентом распределения $D \approx 10^4$ см³/г (при pH 6–7). В случае наиболее сильно сорбируемого иона Pb(II) наблюдается его селективное извлечение из растворов в присутствии 100-кратного избытка ионов Ca(II) и Mg(II), что может быть использовано для избирательной сорбции Pb(II) из жестких вод. Десорбция сорбированных ионов тяжелых металлов происходит в кислой среде (pH 2–3), при этом коэффициент концентрирования достигает значения 50.

Схемы связывания ионов металлов модифицированным бемитом

Свободные от взаимодействия с поверхностью функциональные группы комплексонов (таблица 1) могут принимать участие в координационном взаимодействии с ионами металлов. Для закрепленных комплексонов, содержащих свободные фосфоновые группы (ОЭДФ-бемит, НТФ-бемит, ГЭИДФ-бемит, ЭДФ-бемит), образование поверхностных комплексов иона металла возможно с участием двух атомов кислорода одной фосфоновой группы с замыканием четырехчленного цикла (рисунок 9 а).

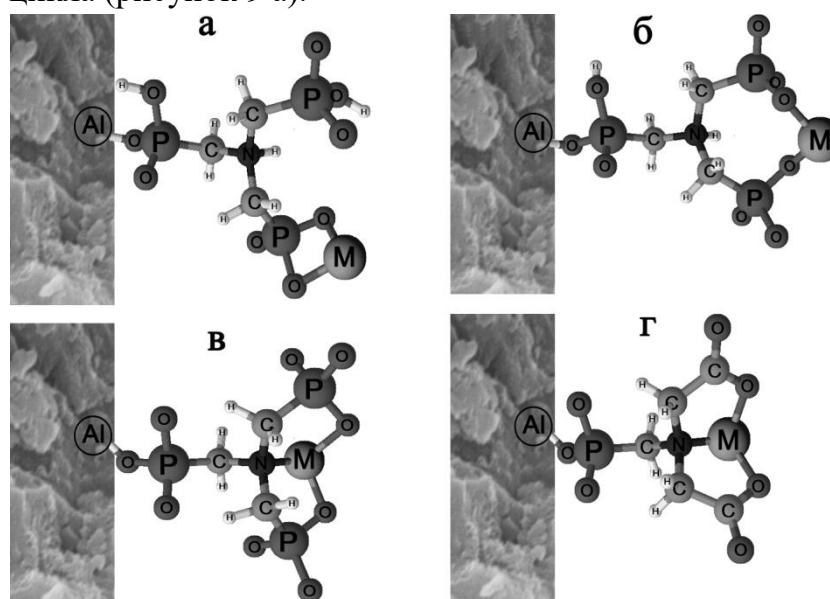


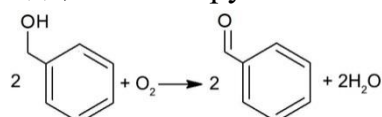
Рисунок 9 – Предполагаемые схемы связывания иона металла с поверхностью (а, б, в) НТФ-бемита; (г) ИДУМФ-бемита

При наличии нескольких свободных фосфоновых групп (НТФ-бемит, ЭДФ-бемит) или иминодиацетатной группы (ИДУМФ-бемит) связывание иона металла может происходить за счет двух соседних фосфоновых (карбоксильных) групп с замыканием малоустойчивого восьмичленного цикла (рисунок 9 б). В условиях щелочной среды на поверхности могут образовываться наиболее прочные пятичленные хелатные циклы с участием атомов кислорода двух фосфоновых (карбоксильных) групп и депротонированного атома (рисунок 9 в, г).

Модифицированный бемит в качестве подложки для получения металлокатализатора

Использование химически модифицированных носителей в гетерогенном металлокатализе представляют собой важную область их практического применения. Замена гидроксильных групп на поверхности оксидных носителей на комплексообразующие группы должна способствовать более сильному связыванию металлокатализатора с поверхностью, предотвращая его десорбцию и агломерацию.

Для выяснения влияния химического модифицирования поверхности бемита на активность металлокатализатора была использована реакция аэробного окисления бензилового спирта до бензальдегида, катализируемая палладием:



Эта реакция, отвечающая принципам «зеленой химии» (растворитель - вода, окислитель - кислород), часто используется в качестве модельной при исследовании активности различных катализаторов, включая палладиевые.

Палладиевые металлокатализаторы (содержание палладия 2–4 мас.%) были получены методом пропитки носителей (бемит, НТФ-бемит) раствором $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ при pH 5 с последующим восстановлением ионов Pd(II) до металлического палладия Pd(0). Полученные образцы были исследованы методами РФА, РФЭС и СЭМ.

Было установлено, что при небольшом содержании катализатора наибольшей активностью обладает палладиевая чернь, образующаяся за счет самопроизвольного восстановления Pd(II) до металла (таблица 7). Недостатками этого катализатора является потеря активности при увеличении содержания катализатора вследствие агломерации частиц и сложность выделения из реакционной смеси.

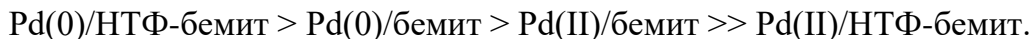
Таблица 7 – Результаты каталитического окисления бензилового спирта*

Катализатор	Выход бензальдегида, % **	
	Pd (0,36 мол.%)	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

*Условия: водный раствор бензилового спирта (4 об. %); окислитель—воздух; температура 60°C; время 1 ч

** Относительно выхода при химическом окислении с использованием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Нанесенные катализаторы с металлическим палладием на поверхности бемита (Pd(0)/бемит) и НТФ-бемита (Pd(0)/НТФ-бемит) проявляют каталитическую активность в отличие от малоактивных (Pd(II)/бемит) или неактивных (Pd(II)/НТФ-бемит) ионных форм катализаторов. В целом по каталитической активности катализаторы можно расположить в следующий ряд:



Увеличение активности металлического палладия на поверхности модифицированного бемита, по сравнению с исходным бемитом, вероятно связано с прочным закреплением металла ввиду более высокой устойчивости поверхностных комплексов Pd(II) (прекурсора катализатора) на НТФ-бемите.

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°C, 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°C.

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–LHM^{2–} (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 > ЭДТФ-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, ЭДТФ) 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, ЭДТФ-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 см³/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

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.

Основное содержание диссертационной работы изложено

в журналах из списка, рекомендованного ВАК:

1. **Газизянова, А.Р.** Получение и свойства комплексообразующих сорбентов на основе (гидр)оксидов алюминия / А.Р. Газизянова, Т.Н. Кропачева // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21. – № 12. – С. 10 – 14.
2. 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 // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65. – № 8. – С. 1044 – 1054.
3. **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 технологического университета. – 2021. – Т. 24. – № 12. – С. 79 – 83.
4. Кропачева, Т.Н. Получение и свойства сорбентов на основе высокодисперсного бемита, поверхностно-модифицированного фосфоновыми комплексонами / Т.Н. Кропачева, **А.Р. Газизянова**, В.И. Корнев // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67. – № 2. – С. 156 – 167.
5. **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.

Материалы, опубликованные в других источниках:

1. **Газизянова, А.Р.** Разработка методов синтеза бемита и исследование его физико-химических свойств / А.Р. Газизянова, Р.М. Закирова, Т.Н. Кропачева // Конвергенция в сфере научной деятельности: проблемы, возможности, перспективы: материалы Всероссийской научной конференции. – Ижевск, 2018. – С. 23 – 26.
2. **Газизянова, А.Р.** Получение и свойства адсорбентов на основе химически модифицированного оксида алюминия / А.Р. Газизянова, Т.Н. Кропачева // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXVIII Российской

молодежной научной конференции с международным участием. – Екатеринбург, 2018. – С. 314.

3. **Газизянова, А.Р.** Бемит в качестве подложки для нанесения ионов палладия(II) / А.Р. Газизянова, Т.Н. Кропачева // Современные проблемы медицины и естественных наук: сборник статей Международной научной конференции. – Йошкар-Ола, 2019. – С. 195 – 196.

4. 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.

5. **Газизянова, А.Р.** Синтез и физико-химическое исследование γ -AlO(OH) / А.Р. Газизянова, Т.Н. Кропачева // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXIX Российской молодежной научной конференции с международным участием. – Екатеринбург, 2019. – С. 259.

6. **Газизянова, А.Р.** Физико-химические свойства модифицированных сорбентов на основе (гидр)оксидов алюминия / А.Р. Газизянова, Т.Н. Кропачева // XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 23 – 25 апреля 2019 г.): тезисы докладов. – Нижний Новгород, 2019. – С. 459.

7. **Газизянова, А.Р.** Синтез и исследование комплексообразующих сорбентов НТФ- γ -AlO(OH) - и ОЭДФ- γ -AlO(OH) / А.Р. Газизянова, Т.Н. Кропачева // Достижения молодых ученых: химические науки: тезисы докладов V Всероссийской (заочной) молодежной конференции. – Уфа, 2020. – С. 238 – 240.

8. Тюкалов, А.В. Извлечение ионов Со(II) из водных растворов химически модифицированным бемитом / А. В. Тюкалов, **А. Р. Газизянова** // Ломоносов-2020: материалы Международного научного форума (электронный сборник). – Москва, 2020.

9. **Газизянова, А.Р.** Сорбция ионов никеля (II) комплексообразующими носителями на основе оксигидроксида алюминия с привитыми фосфоновыми комплексонами / А.Р. Газизянова, Т.Н. Кропачева // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием. – Екатеринбург, 2020. – С. 79.

10. **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.

11. 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.

12. Тюкалов, А.В. «Зеленый синтез»: палладиевые катализаторы окисления спиртов / А.В. Тюкалов, **А.Р. Газизянова**, Т.Н. Кропачева // XLIX Итоговая студенческая научная конференция Удмуртского государственного университета: Материалы всероссийской конференции. – Ижевск, 2021. – С. 93 – 95.

13. Федотова, Н.Н. Сорбционное концентрирование ионов тяжелых металлов с использованием химически модифицированного оксигидроксида алюминия / Н.Н. Федотова, П.Г. Широбокова, Т.Н. Кропачева, **А.Р. Газизянова** // XLIX Итоговая студенческая научная конференция Удмуртского государственного университета: Материалы всероссийской конференции. – Ижевск, 2021. – С. 95 – 97.

14. **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»: тезисы докладов. – Москва, 2021. – С. 162.

15. 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.

16. **Газизянова, А.Р.** Палладиевые катализаторы на основе химически модифицированного бемита для «зеленого» синтеза альдегидов / А.Р. Газизянова, А.В. Тюкалов, Т.Н. Кропачева // Всероссийская конференция по фундаментальной и прикладной химии «Химия – XXI век»: тезисы докладов. – Ижевск, 2022. – С. 39 – 42.