

УДК 544.72: 546.824-31+ 544.47:546.96: 547.564.31

ДИОКСИД ТИТАНА, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФОСФОНОВЫМ КОМПЛЕКСОМ, КАК НОВАЯ ПОДЛОЖКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОКАТАЛИЗАТОРОВ

© 2026 г. Т. Н. Кропачева^{1,*}, А. С. Ложкин¹, Ф. З. Гильмутдинов²,
А. С. Алалыкин^{1,2}, Р. М. Закирова¹

¹Удмуртский государственный университет,

ул. Университетская, д. 1, 426034 Ижевск, Россия

²Удмуртский федеральный исследовательский центр

УрО РАН, ул. им. Татьяны Барамзиной, 34, 426067 Ижевск, Россия

*e-mail: krop@uni.udm.ru

Поступила в редакцию 31.10. 2025 г.

Получены новые металлокаталитические системы на основе рутения, нанесенного на поверхность мезопористого высокодисперсного анатаза (TiO_2), предварительно модифицированной нитрилтри(метиленфосфоновой) кислотой (НТФ, $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2)_3$). Для анализа структуры и свойств полученных материалов использовались РФА, ИК-спектроскопия, РФЭС, СЭМ/ЭДС, низкотемпературная сорбция азота и потенциометрическое титрование. Каталитическая активность оценивалась для реакции восстановления *n*-нитрофенол до *n*-аминофенол при комнатной температуре. Образование координационных связей между ионами $\text{Ru}(\text{IV})$ и атомами кислорода и азота привитых иминодифосфоновых групп обеспечивает прочное закрепление рутениевых частиц на поверхности, что приводит к более высокой активности рутения на модифицированном TiO_2 по сравнению с немодифицированным.

Ключевые слова: диоксид титана, химическое модифицирование поверхности, комплексообразующие носители, металлокатализ

DOI: 10.7868/S3034647926030079

ВВЕДЕНИЕ

Свойства подложки (носителя) играют важную роль в каталитической активности нанесенных металлических наночастиц. Ключевым химическим фактором влияния носителя является наличие на его поверхности активных центров для закрепления наночастиц металла. Функционально-активные оксо- и гидроксо-группы широко используемых в катализе оксидных носителей (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) зачастую не обеспечивают нужный уровень дисперсности и стабильности металлической фазы. Одним из подходов к решению этой проблемы может быть функционализация оксидной поверхности путем прививки органических

соединений, обладающих комплексообразующими свойствами по отношению к ионам металлов, которые часто являются прекурсорами металлических катализаторов. Органо-минеральные металлокатализаторы сочетают в себе свойства гетерогенных носителей (стабильность, простота отделения) и гомогенных металлокомплексов (высокая активность, селективность). Подобные носители, в которых функциональные группы привитых к оксидной поверхности модификаторов способны к координации с ионами и атомами каталитически активных металлов (Cu , Ni , Au , Pt , Pd , Rh , Ir и пр.), находят применение во многих каталитических реакциях с участием органических веществ [1–4].

Из числа неорганических оксидов, диоксид титана TiO_2 , является распространенным носителем в катализе благодаря его высокой термической, механической и химической стойкости [5]. Химическое модифицирование поверхности TiO_2 является более сложной задачей по сравнению с оксидами алюминия и кремния. В роли органических модификаторов поверхности TiO_2 можно использовать соединения, содержащие якорную фосфоновую группу $-\text{PO}(\text{OH})_2$ [6–8]. Среди исследованных ранее фосфоновых модификаторов поверхности TiO_2 описаны алкилфосфоновые кислоты [9–12], фенилфосфоновые кислоты [11–14], карбоксифосфоновые кислоты [15]. Однако, для придания поверхности TiO_2 комплексобразующих свойств, необходимо, чтобы в составе фосфонового модификатора, помимо якорной фосфоновой группы, содержались и другие функциональные группы, способные координировать ионы металлов. К числу таких соединений относятся фосфоновые комплексоны, дополнительным достоинством которых является их коммерческая доступность. Ранее была продемонстрирована способность различных фосфоновых комплексонов (гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), нитрилтри(метиленфосфоновая) кислота (НТФ), N-гидроксиэтилимино-N, N-ди(метиленфосфоновая) кислота (ГЭИДФ), этилендиаминтетра(метиленфосфоновая) кислота (ЭДТФ), имино-N,N-диуксусная-N-метиленфосфоновая кислота (ИДУМФ) прочно связываться с поверхностью оксидов/оксигидроксидов железа и алюминия ($\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\gamma\text{-AlOOH}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [16–21]. При этом свободные от взаимодействия с поверхностью функциональные группы комплексонов значительно улучшают сорбционную способность поверхности по отношению к ионам переходных и благородных металлов.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности получения новых носителей металлокатализаторов на основе TiO_2 , химически модифицированного фосфоновым комплексом (НТФ). В качестве изучаемого катализатора использовался рутений, проявляющий высокую активность во многих окислительно-восстановительных процессах [22], включая реакцию восстановления ароматических нитро-соединений, выбранную в настоящей работе в качестве модельной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

В работе использовали коммерческие препараты нитрилтри(метиленфосфоновой) кис-

лоты НТФ (х.ч., продукт AP 1 Серия Cublen®, “Zschimmer&Schwarz”), гидроксотрихлорида рутения $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, (ч., ОАО “Аурат”), тетрахлорида титана TiCl_4 (ос.ч., ООО “НеваРеактив”).

Исходный раствор НТФ с концентрацией ~ 0.1 моль/ дм^3 готовили путем растворения навески препарата в дистиллированной воде с последующей стандартизацией полученного раствора методом потенциометрического титрования раствором щелочи. Раствор $\text{Ru}(\text{IV})$ с концентрацией ~ 0.03 моль/ дм^3 готовили растворением навески $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ в растворе 0.1 моль/ дм^3 HCl . Точную концентрацию $\text{Ru}(\text{IV})$ в полученном растворе устанавливали йодометрическим методом. Для этого аликвоту исходного раствора, предварительно разбавленного в 10 раз, подкисляли серной кислотой, нагревали до 50°C и добавляли избыток 10% раствора KI . После окончания реакции, выделившийся йод оттитровывали стандартным раствором тиосульфата натрия.

Синтез и химическое модифицирование поверхности анатаза

Для синтеза TiO_2 (анатаз) к жидкому четыреххлористому титану добавляли водный раствор 25% аммиака до $\text{pH} = 6$ при постоянном перемешивании. Полученный белый аморфный осадок выдерживали при комнатной температуре, отмывали дистиллированной водой методом декантации от ионов Cl^- и NH_4^+ , отфильтровывали через бумажный фильтр “синяя лента”. Осадок переносили в фарфоровую чашку и прокачивали при температуре 300°C в течение 3 ч в сушильном шкафу. Функционализацию поверхности анатаза проводили путем его обработки водным раствором НТФ при 100°C в течение 1 ч. Соотношение компонентов в растворе составляло 4 ммоль комплекса на 1 г анатаза. Полученный порошок отфильтровывали, выдерживали в сушильном шкафу при 140°C в течение 1 ч, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Содержание OH -групп на поверхности синтезированного TiO_2 , доступных для модифицирования, определяли путем потенциометрического титрования. Для этого к навеске TiO_2 массой 50 мг приливали избыток 0.1 моль/ дм^3 раствора NaOH , перемешивали в течение 3 ч и оттитровывали избыток щелочи стандартным 0.1 моль/ дм^3 раствором HCl . Аналогичным образом определялось содержание кислотных центров на поверхности НТФ- TiO_2 .

Содержание привитого комплексона НТФ на поверхности TiO_2 определяли путем растворения образца в кислоте с последующим анализом фосфора в растворе. Для растворения носителя с одновременной минерализацией НТФ, препарат обрабатывался при длительном нагревании смесью 30% серной кислоты и персульфата аммония (0.4 г). Концентрацию фосфат-иона в полученном растворе определяли спектрофотометрическим методом по реакции образования фосформолибденовой сини с использованием предварительно полученной градуировочной кривой. Содержания НТФ на поверхности анатаза для полученных образцов варьируется в пределах 0.30 ± 0.05 ммоль/г.

Изучение сорбции Ru(IV) на TiO_2 и НТФ- TiO_2 и синтез рутениевых катализаторов

Для изучения влияния кислотности среды на сорбцию Ru(IV) была приготовлена серия растворов с концентрацией 0.5 ммоль/дм³ с различными значениями pH и постоянной ионной силой 0.1 моль/дм³, создаваемой добавками растворов HCl /KCl. Сорбцию Ru(IV) проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании суспензии сорбентов (1 г/дм³) в течение 5 ч. Остаточную концентрацию Ru(IV) определяли спектрофотометрическим методом при $\lambda = 400$ нм с использованием ранее полученной градуировочной кривой.

Металлокатализаторы получали методом пропитки носителей раствором соли Ru(IV). Для этого навеску TiO_2 /НТФ- TiO_2 обрабатывали водным раствором $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ с концентрацией 4 ммоль/дм³ при pH 3 в течение 2 ч. Осадок отделяли от раствора путем центрифугирования. Осадок катализатора многократно промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе и хранили в закрытой емкости в темноте. Содержание рутения в катализаторах было рассчитано по разности исходной и остаточной концентрации Ru(IV) в растворе. В полученных образцах катализаторов оно варьировалось в диапазоне 0.2–0.5 ммоль Ru/г (2–5 масс. %).

Каталитический эксперимент

Реакцию каталитического восстановления *n*-нитрофенола (ПНФ) проводили при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) на воздухе при непрерывном перемешивании большого объема реакционной смеси, состоящей из ПНФ (~ 0.05 ммоль/дм³), боргидрида натрия NaBH_4

(~ 15 ммоль/дм³) и добавок катализатора (масса Ru 0.5–4.0 мг). Для изучения кинетики реакции через определенные промежутки времени проводили отбор проб реакционной смеси и измеряли их спектры поглощения в диапазоне 240–550 нм.

Рентгенофазовый анализ

Дифракционные спектры синтезированных порошков получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (АО “ИЦ “Буревестник”, Россия) в монохроматическом Co-K_α излучении ($\lambda = 0.17902$ нм) в интервале брэгговских углов $15\text{--}130^\circ$ в режиме пошагового сканирования с шагом 0.05 с временем экспозиции в точке 5 с. Фазовый анализ проведен по стандартной методике с использованием кристаллографической базы данных JCPDS.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгенофотоэлектронные (РФЭС) спектры измеряли на модернизированном электронном спектрометре ЭС-2401 (Россия) с использованием возбуждающего MgK_α —излучения ($h\nu = 1253.6$ эВ) в режиме постоянной энергии пропускания 50 эВ. Калибровку шкалы энергии связи спектрометра выполняли по положению линий $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.6 эВ). Калибровку спектров проводили по пику C1s поверхностных углеводородов (285.0 эВ). Исследуемые порошки наносили тонким слоем на поверхность чистого индия и устанавливали на молибденовом держателе таким образом, что в зону РФЭС анализа попадала только поверхность исследуемого порошка (окружность диаметром 5 мм). Спектры записывались при давлении не выше 10^{-8} Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов. Погрешность в измерении энергии связи составляла ± 0.1 эВ. Обработка результатов была проведена с использованием программного обеспечения CasaXPS. Линии спектров при разложении на компоненты аппроксимировались смешанной функцией Гаусса–Лоренца.

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ

Морфологию частиц и элементный состав определяли на сканирующем электронном микроскопе FEI INSPECT S50 (FEI Company, Нидерланды) с системой элементного анализа

EDAX. Электронно-микроскопические исследования проводились в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 12.5 кВ в режиме детектирования вторичных электронов. Перед съемкой на образец наносили проводящее углеродное покрытие. Ускоряющее напряжение для элементного анализа составило 20 кВ в режиме точечного анализа с постоянным времени 7.68 мкс с накоплением в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309-2015.

Текстурные характеристики

Удельная площадь поверхности и пористость была определена на основании изотерм низкотемпературной сорбции-десорбции азота на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе поверхности и пористости TriStar 3020 (Micromeritics, США). Перед проведением измерений образцы подвергались дегазации в вакууме при остаточном давлении 10^{-2} атм при температуре 100°C до постоянной массы. Дополнительная очистка образцов от летучих примесей проводилась непосредственно в анализаторе с помощью гелия. Расчет удельной поверхности проводился методом БЭТ по сорбционной ветви изотермы в области парциальных давлений $P/P_0 = 0.1-0.2$. Распределение пор по размерам было рассчитано по десорбционной ветви изотермы по методу Барретта, Джоунера и Галенда (ВЖН).

ИК- и УФ- и видимая спектроскопия

ИК-Фурье спектры полученных образцов регистрировали на ИК-спектрометре ФСМ-2201

(ООО “ИНФРАСПЕК”, Россия) в диапазоне частот 400–4000 см^{-1} (шаг 2 см^{-1}) в таблетках KBr, полученных с помощью ручного гидравлического пресса. Оптические спектры поглощения растворов измерялись в области 220–800 нм на спектрофотометре СФ-2000 (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные и текстурные характеристики носителей и катализаторов

Положение и относительная интенсивность пиков на дифрактограмме синтезированного TiO_2 и его химически модифицированной формы НТФ- TiO_2 (рис. 1) соответствуют кристаллографическим параметрам анатаза (JCPDS card № 21-1272). Дифракционные линии являются широкими, что свидетельствует о малых размерах областей когерентного рассеяния и напряженном состоянии кристаллитов. Рассчитанный по уравнению Дебая–Шеррера размер кристаллитов TiO_2 и НТФ- TiO_2 составляет 10.0 ± 1.8 нм и 9.9 ± 1.2 нм соответственно.

Изотерма низкотемпературной адсорбции азот на НТФ- TiO_2 имеет S-образную форму, что свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции (рис. 2). В области относительных давлений от 0.45 до 0.95 наблюдается петля гистерезиса, что указывает на капиллярную конденсацию азота и на наличие мезопор. Данный вид изотермы, согласно классификации БЭТ, относится к IV типу. Петля гистерезиса, в соответствии с классификацией ИЮПАК, характерна для типа H2, т.е. для материалов со сложной

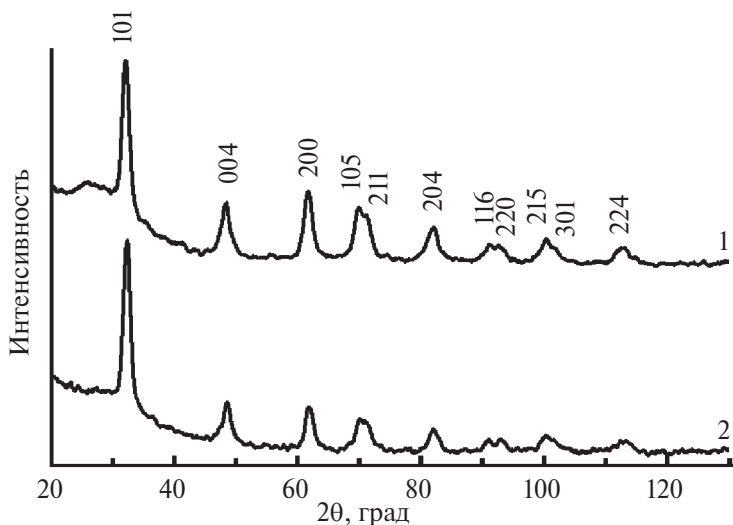


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы TiO_2 (1) и НТФ- TiO_2 (2).

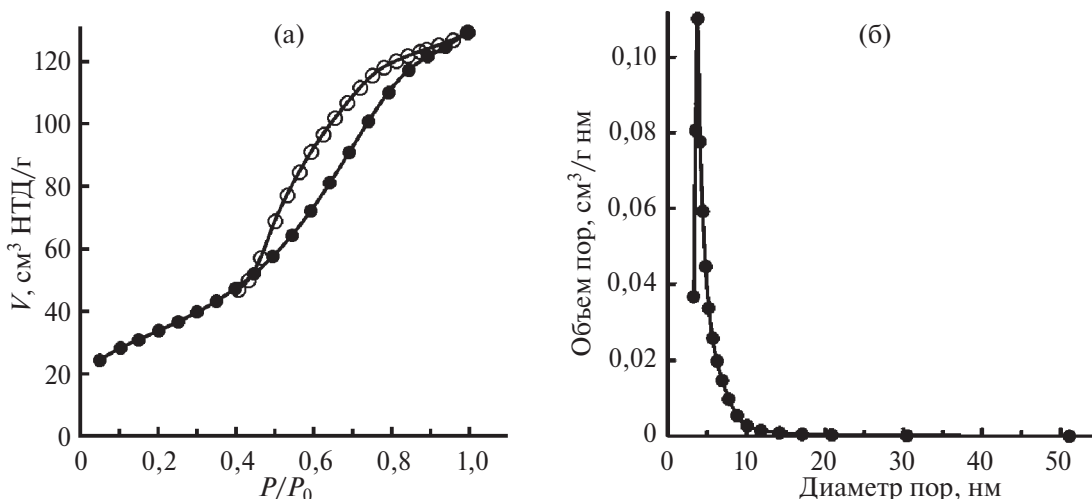


Рис. 2. Изотерма низкотемпературной сорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для НТФ- TiO_2

неоднородной пористостью, в том числе с “бутылочными” порами (широкая полость с узким входным горлом). Удельная поверхность НТФ- TiO_2 , определенная методом БЭТ, составляет $127.9 \pm 0.6 \text{ м}^2/\text{г}$, что близко к значению удельной поверхности исходного TiO_2 ($118.8 \pm 1.0 \text{ м}^2/\text{г}$). Суммарный объем пор для НТФ- TiO_2 рассчитанный по максимальной сорбции азота составляет $0.19 \text{ см}^3/\text{г}$. Кривая распределения пор по размерам указывает на преобладание пор с диаметром 2–10 нм со средним диаметром $\sim 4 \text{ нм}$.

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), полученные образцы исходного TiO_2 , модифицированного НТФ- TiO_2 и рутениевого катализаторов на подложке модифицированного анатаза ($\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{НТФ-TiO}_2$) представляют собой агломераты различной формы размером 10–200 мкм, с максимальным количеством агломератов размером 20–60 мкм (рис. 3а).

Результаты локального энергодисперсионного анализа (ЭДА) показывают наличие в образце анатаза двух основных элементов — кислорода О (67 ат.%) и титана Ti (33 ат.%), содержание которых соответствует стехиометрии TiO_2 . В спектре $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{НТФ-TiO}_2$, в дополнении к основным линиям О (67 ат.%) и Ti (29 ат.%), присутствуют линии фосфора Р (2 ат.%), углерода С (0.7 ат.%) и рутения Ru (0.3 ат.%) (рис. 3 б, в). Соотношение Ru:Р составляет 1:6, или в пересчете на НТФ, $\text{Ru}:\text{НТФ} = 1:2$, что близко

к соотношению, установленному по данным РФЭС (см. далее).

ИК-спектроскопия

В ИК-спектре кристаллического препарата НТФ присутствуют узкие характеристические полосы, относящиеся к валентным колебаниям фосфоновой группы $-\text{PO}(\text{OH})_2$: фосфорильная группа $\text{P}=\text{O}$ (1147 см^{-1}), связи $\text{P}-\text{O}$ (1072 см^{-1} , 1047 см^{-1}), связи $\text{P}-\text{OH}$ (1002 см^{-1} , 939 см^{-1}) (рис. 4). Наличие на модифицированной поверхности TiO_2 привитого фосфонового комплекса отчетливо проявляется в ИК-спектрах, на которых, в отличие от исходного TiO_2 , в области $900\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ присутствует широкая полоса поглощения с пиками при 1161 см^{-1} и 1064 см^{-1} . Отсутствие тонкой структуры полосы поглощения фосфоновой группы при закреплении НТФ на поверхности связано с более равноценным состоянием всех $\text{P}-\text{O}$ связей.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Обзорные РФЭС спектры указывают на наличие на поверхности изучаемых образцов элементов Ti, О, С, Р, N и Ru (табл. 1). Для интерпретации химического состояния элементов было проведено разложение РФЭС спектров высокого разрешения на отдельные компоненты (рис. 5). Для интерпретации этих спектров была использована, где это возможно, Международная база данных РФЭС (The International XPS Database) [23], база данных РФЭС NIST [24], а также ряд других источников.

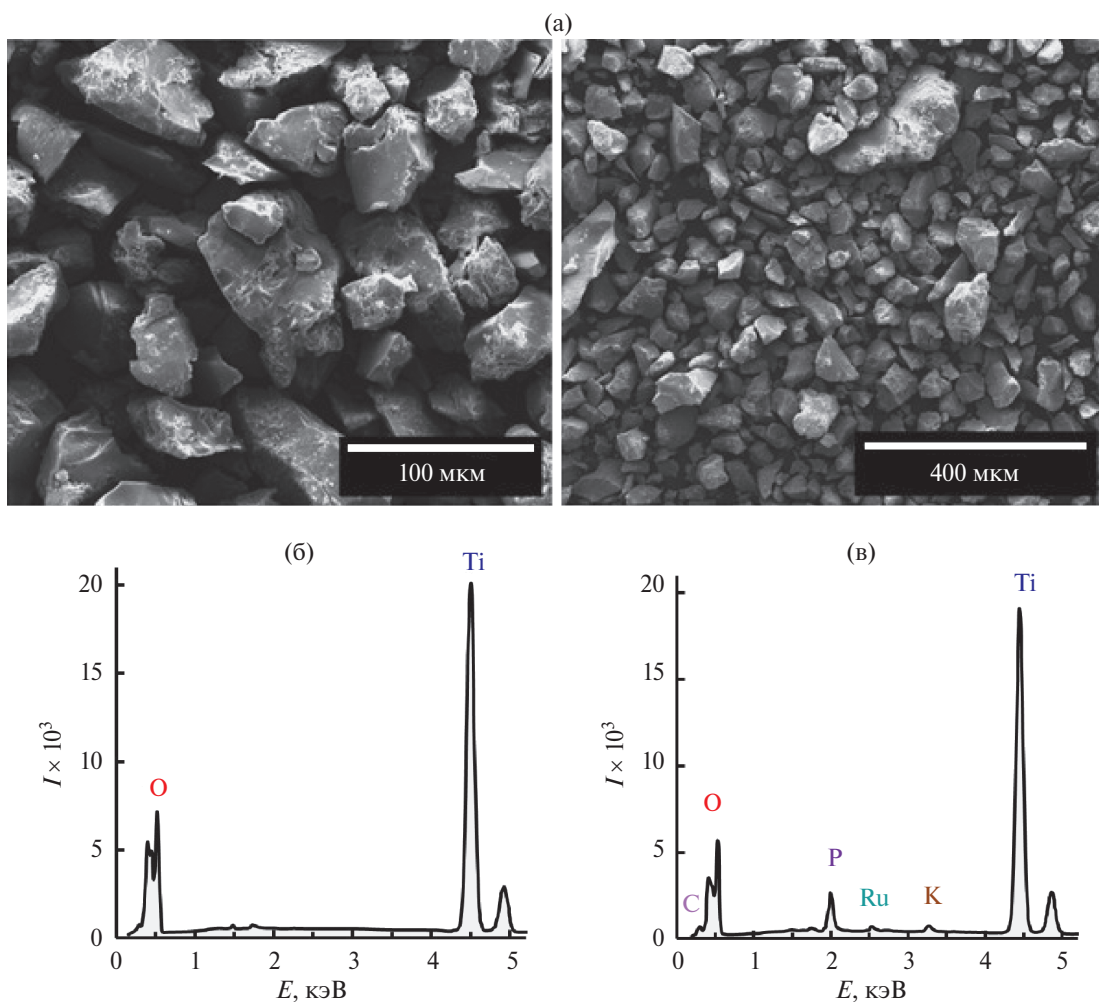


Рис. 3. СЭМ изображения $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{НТФ-TiO}_2$ (а), спектры энергодисперсионного анализа TiO_2 (б) и $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{НТФ-TiO}_2$ (в).

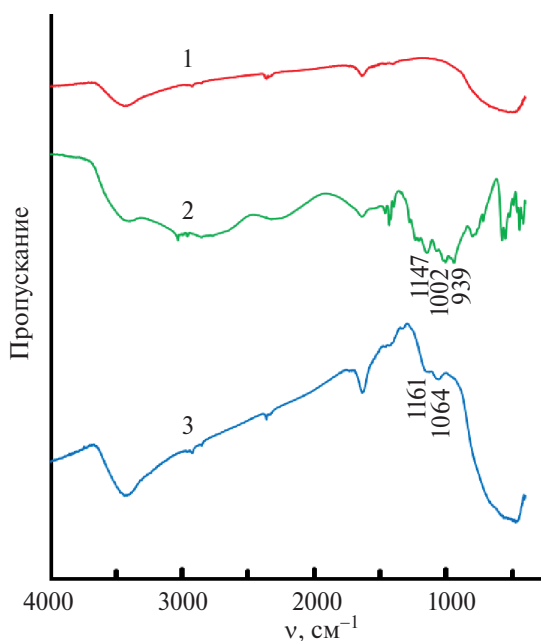


Рис. 4. ИК-спектры TiO_2 (1), НТФ (2), НТФ- TiO_2 (3).

Таблица 1. Элементный состав образцов по данным РФЭС

Образец	Содержание элемента, атомные %					
	Ti	O	C	P	N	Ru
TiO_2	19.9	56.5	21.9	0	0	0
НТФ- TiO_2	14.7	54.4	23.7	4.7	2.5	0
$\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{НТФ-TiO}_2$	14.7	57.1	20.0	4.5	3.2	0.5

Спектр $\text{Ti}2p$. В спектрах всех образцов в $\text{Ti}2p$ -области наблюдается характерный дублет, обусловленный спин-орбитальным расщеплением с пиками $\text{Ti}2p_{3/2}$ и $\text{Ti}2p_{1/2}$ (рис. 5а). Положение компонентов дублета при 458.7 эВ ($\text{Ti}2p_{3/2}$) и 464.4 эВ ($\text{Ti}2p_{1/2}$) соответствует Ti(IV) в кристаллической структуре TiO_2 (рутил, анатаз) [12, 23, 24].

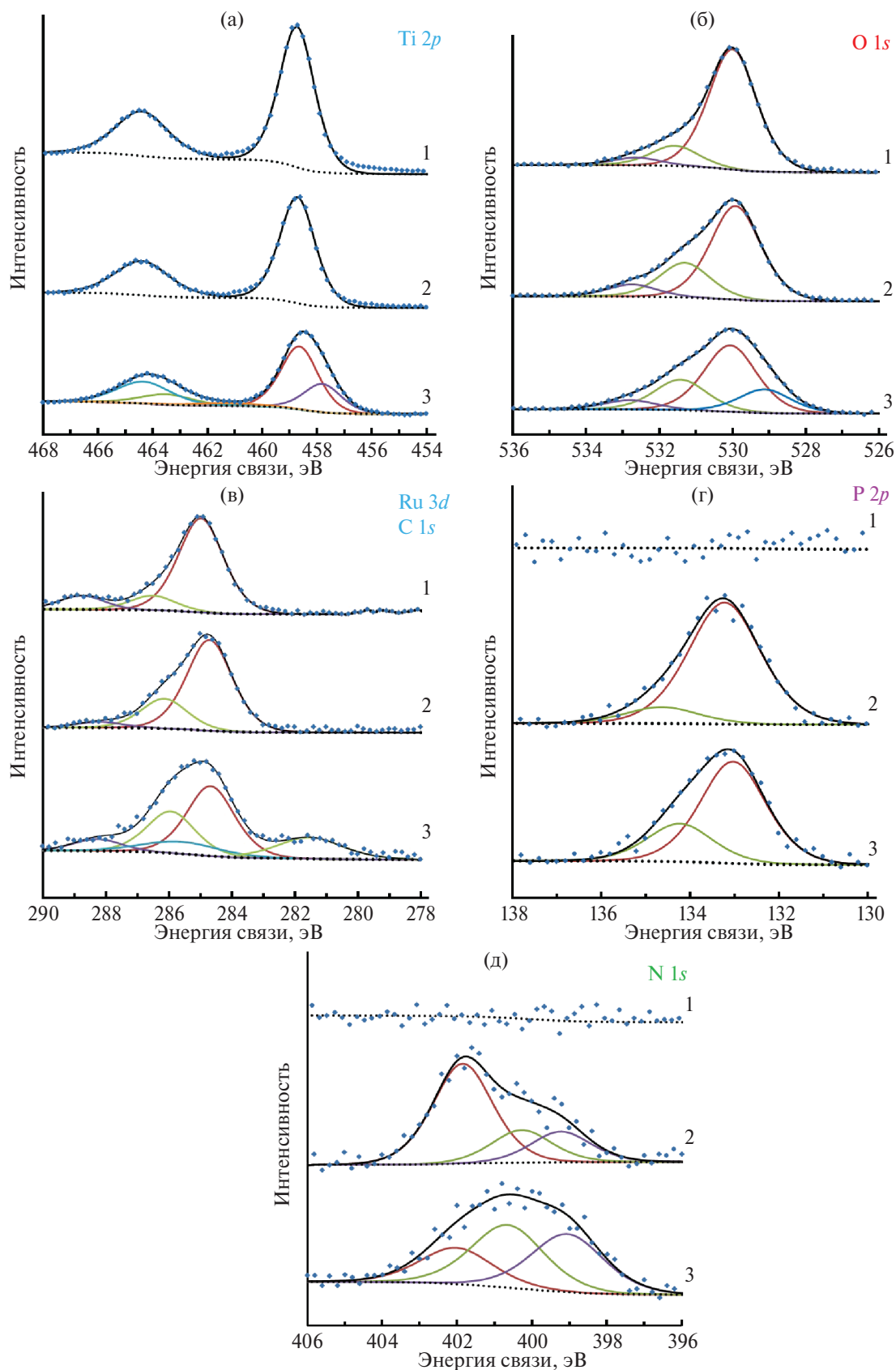


Рис. 5. РФЭС спектры высокого разрешения Ti2p (а), O1s (б), C1s и Ru3d (в), P2p (г), N1s (д) для TiO_2 (1); HTФ- TiO_2 (2); Ru^{IV} /HTФ- TiO_2 (3).

В спектре образца $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{НТФ}-\text{TiO}_2$ в низкоэнергетической области наблюдается отчетливое плечо, связанное с присутствием дополнительного компонента 457.8 эВ. Наличие этого компонента свидетельствует о появлении ионов $\text{Ti}(\text{III})$, что можно объяснить сильным электроноакцепторным действием иона $\text{Ru}(\text{IV})$, которое приводит к поляризации связи $\text{Ti}-\text{O}$ и к образованию кислородных вакансий по схеме $2\text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{Ti}^{3+} + \text{V}_0 + 1/2\text{O}_2$. Энергия связи $\text{Ti}2p_{3/2}$ в Ti_2O_3 ниже, чем в TiO_2 и составляет 456.8 эВ [24]. Спектр $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{НТФ}-\text{TiO}_2$ содержит дополнительный компонент 464.3 эВ, относящийся к вкладу $\text{Ru}2p_{3/2}$ [24].

Спектр O1s. Основной пик кислорода для всех образцов располагается при 530 эВ, что соответствует связи $\text{O}-\text{Ti}$ в кристаллической решетке TiO_2 (литературные значения 529.9–530.3 эВ [23, 24] (рис. 5б). Для образца TiO_2 , помимо основного пика 530.0 эВ (81%), наблюдаются пик 531.6 эВ (17%), относящийся к поверхностным атомам кислорода или к кислотным (мостиковым) $\text{Ti}-\text{OH}-\text{Ti}$ группам, а также $\text{C}=\text{O}$ связи углеродных загрязнений [12]. Незначительный пик при 532.6 эВ (5%) был отнесен к основным (терминальным) $\text{Ti}-\text{OH}$ группам поверхности и адсорбированной воде, а также к $\text{C}-\text{O}$ связи загрязнений поверхности [12]. Определенное для TiO_2 атомное соотношение $\text{Ti}:\text{O} = 1:2.2$ близко к стехиометрическому содержанию.

В образце $\text{НТФ}-\text{TiO}_2$ интенсивность пика при 531.3 эВ (25%) выше, чем в чистом TiO_2 (17%), что может быть связано с дополнительным вкладом кислорода фосфоновых групп комплекса ($\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{O}$).

Для образца $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{НТФ}-\text{TiO}_2$ в спектре появляется новый низкоэнергетический компонент 529.1 эВ (18%), который можно отнести к связи $\text{O}-\text{Ru}$, на основании близости его положения к сигналу O1s в RuO_2 (529.4–529.8 эВ) [23, 24]. При восстановлении рутения до металлического состояния (образец $\text{Ru}^0/\text{НТФ}-\text{TiO}_2$) этот сигнал исчезает.

Спектр Ru3d. Пик $\text{Ru}3d$ перекрывается с интенсивным пиком C1s при 285,0 эВ вследствие углеводородного загрязнения поверхности, что значительно осложняет анализ состояния рутения (рис. 5в). Спектры $\text{Ru}3d$ демонстрируют дублетную структуру, обусловленную спин-орбитальным расщеплением с компонентами $\text{Ru}3d_{5/2}$ и $\text{Ru}3d_{3/2}$. Положение полос дублета позволяет достоверно отличить ионное состояние рутения от металлического. Так, для иона $\text{Ru}(\text{IV})$ (RuO_2) энергия с составляет 280.5–281.5

эВ ($3d_{5/2}$) и 284.5–285.5 эВ ($3d_{3/2}$), а для металлического рутения (Ru) 279.8 – 280.2 эВ ($3d_{5/2}$) и 283.8–284.2 эВ ($3d_{3/2}$) [23–25]. Для полученного нами образца рутениевого катализатора $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{НТФ}-\text{TiO}_2$ энергия компонентов дублета составляет 281.5 эВ ($3d_{5/2}$) и 285.6 эВ ($3d_{3/2}$), что отвечает состоянию $\text{Ru}(\text{IV})$. При действии на этот образец водного раствора NaBH_4 в условиях каталитического эксперимента (см. далее) в полученном образце наблюдается небольшое (~ 1 эВ) смещение пиков в низкоэнергетическую область спектра до 280.5 эВ ($3d_{5/2}$) и 284.6 эВ ($3d_{3/2}$), что доказывает восстановление $\text{Ru}(\text{IV})$ до металлического состояния.

Спектр C1s. Помимо основного пика углерода C1s при 284.9–284.7 эВ (связи $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$ адвентивного углерода), наблюдаемого во всех образцах, в спектре присутствуют дополнительные компоненты, относящиеся к окисленному состоянию углерода при 286.5 эВ (связи $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{OH}$) и при 288.5 эВ (связь $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$) (рис. 5в). В образцах, содержащих НТФ, интенсивность пика при 286 эВ значительно выше, чем в спектре чистого TiO_2 , что может быть связано с наличием углерода в составе метиленовых групп НТФ (связи $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{P}$) [12].

Спектр P2p. В спектре исходного TiO_2 сигнал фосфора отсутствует (рис. 5г). В спектре $\text{НТФ}-\text{TiO}_2$ доминирует компонент 133.2 эВ (88%) с небольшим вкладом компонента 134.6 эВ (12%), что указывает на два различных состояния фосфора для НТФ на поверхности (рис. 5г). Компонента с энергией связи 134.6 эВ близка по положению к линии фосфора в составе кристаллического препарата НТФ [19] и может быть соответственно отнесена к протонированным фосфоновым группам ($\text{P}-\text{O}-\text{H}$) [24]. Основной компонент спектра при 133.2 эВ соответствует депротонированным фосфоновым группам НТФ, связанным с поверхностью ($-\text{P}-\text{O}-\text{Ti}$). Смещение положения $\text{P}2p$ пика в низкоэнергетическую область при депротонировании фосфоновой группы вследствие образования фосфонатов ($\text{P}-\text{O}-\text{M}$) на поверхности оксидов металлов было установлено ранее в ряде работ [26, 27]. Считают даже, что по величине смещения можно определить степень депротонирования, а значит идентичность фосфоновой группы при связывании с поверхностью [26, 28]. Наблюдаемое в нашей системе смещение на 0.9 эВ (134.1 эВ для кристаллической НТФ минус 133.2 эВ) типично для многих фосфоновых кислот на поверхности оксидов и его величина соответствует образованию двух связей $\text{P}-\text{O}-\text{Ti}$, т.е. бидентатной координации $-\text{PO}(\text{O}-\text{Ti})_2$.

Для спектра $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{НТФ}-\text{TiO}_2$ наблюдается асимметричное расширение линии фосфора вследствие уменьшения вклада компонента 133.0 эВ (69%) с одновременным увеличением компонента при 134.2 эВ (26%). Указанные изменения можно связать с появлением новой связи $\text{P}-\text{O}-\text{Ru}$. Вследствие того, что электроотрицательность Ru (2.20 по Полингу) выше, чем у Ti (1.54 по Полингу), эффективный положительный заряд на атоме фосфора для связи $\text{P}-\text{O}-\text{Ru}$ выше, чем для связи $\text{P}-\text{O}-\text{Ti}$ и, как следствие, выше энергия связи $\text{P}2\text{p}$. При восстановлении рутения до металлического состояния (образец $\text{Ru}^0/\text{НТФ}-\text{TiO}_2$) компонент 134.2 эВ исчезает, и в спектре присутствует один компонент при 133.1 эВ.

Спектр N1s. В спектре TiO_2 сигнал, связанный с атомом азота, не наблюдается (рис. 5д). В спектре $\text{НТФ}-\text{TiO}_2$ линия азота уширена и состоит из доминирующего компонента 401.9 эВ (61%) и двух дополнительных компонентов при 400.3 эВ и (21%) и 399.2 эВ (18%). Положение основного пика характерно для протонированного четвертичного атома азота (NH^+), а оставшиеся пики относятся к свободному непротонированному азоту связи $\text{N}-\text{H}$.

Введение $\text{Ru}(\text{IV})$ приводит к значительно уменьшению вклада пика 402.0 эВ (23%) и одновременному увеличению вкладов пиков 400.7 эВ (40%) и 399.0 эВ (37%). Снижение доли протонированного азота и увеличение доли низкоэнергетических компонентов, указывает на конкурентное замещение протона NH^+ с образованием координационной связи $\text{Ru}-\text{N}$.

В образце $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{НТФ}-\text{TiO}_2$ атомные соотношения составляют $\text{Ru}:\text{P} = 1:9$, $\text{Ru}:\text{N} = 1:6$, что значительно ниже, чем рассчитанное значение ($\text{Ru}:\text{P} = 1:3$, $\text{Ru}:\text{N} = 1:1$) при стехиометрическом взаимодействии всей НТФ с рутением. Таким образом, не все привитые группы НТФ задействованы во взаимодействии с рутением.

В целом анализ тонкой структуры РФЭС спектров $\text{Ru}3\text{d}$, $\text{P}2\text{p}$, $\text{N}1\text{s}$, $\text{O}1\text{s}$ доказывает, участие фосфоновых групп НТФ в связывании с поверхностью TiO_2 а также то, что взаимодействие ионов $\text{Ru}(\text{IV})$ с модифицированной поверхностью TiO_2 происходит за счет образования связи с атомами кислорода и азота иминофосфоновых групп $\text{N}(\text{CH}_2)\text{PO}(\text{OH})_2$ комплекса.

Поверхностные свойства модифицированного TiO_2

Химическое модифицирование поверхности оксидов металлов фосфоновыми кислотами

и их производными протекает как реакция нуклеофильного замещения поверхностных гидроксогрупп фосфоновыми группами. При этом фосфоновая группа $-\text{PO}(\text{OH})_2$ в зависимости от природы оксида выступает как моно-, би- или тридентатный лиганд, образуя ковалентную связь с металлом в составе оксида с участием одного, двух или трех атомов кислорода [3, 8]. Для оксидов, в составе которых присутствуют ионы металлов, являющиеся сильными кислотами Льюиса (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3), при связывании с поверхностью два атома кислорода фосфоновой группы образуют ковалентные связи с соседними атомами металла с возможной дополнительной координацией фосфорильного атома кислорода. В составе НТФ (шестиосновная кислота H_6L) присутствуют три фосфоновые группы, что не исключает возможность их одновременной координации.

Можно сделать некоторые предположения о характере закрепления НТФ на поверхности, исходя из определенного нами содержания кислотных центров на поверхности исходного и модифицированного TiO_2 потенциометрическим методом. В случае TiO_2 , количество щелочи, затраченной на реакцию $\equiv\text{Ti}-\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \equiv\text{Ti}-\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$, позволяет рассчитать концентрацию поверхностных OH -групп, которая составляет ~ 1.0 ммоль/г или ~ 5 групп/нм². При нейтрализации, закрепленной на поверхности НТФ ($\equiv\text{Ti}-\text{H}_n\text{L} + n\text{OH}^- \rightarrow \equiv\text{Ti}-\text{L}^{n-} + n\text{H}_2\text{O}$) было затрачено 2.2 ммоль щелочи на 1 г носителя. Расчет содержания НТФ на поверхности в предположении $n = 4$ (связывание с поверхностью через одну фосфоновую группу, две фосфоновые группы свободны) дает значение 0.55 ммоль НТФ /г. Если же $n = 2$ (связывание с поверхностью через две фосфоновые группы, одна фосфоновая группа свободна), то это значение равно 1.1 ммоль/г. Экспериментально определенное путем элементного анализа на фосфор среднее содержание НТФ на TiO_2 составляет ~ 0.3 ммоль/г что ближе к расчетному значению для $n = 4$ ($\equiv\text{Ti}-\text{H}_4\text{L}$). Площадь, приходящаяся на одну молекулу НТФ в образце $\text{НТФ}-\text{TiO}_2$, составляет 0.71 нм², что в сопоставлении с площадью, занимаемой одной фосфоновой группой (0.23 нм²) указывает на то, что образующееся на поверхности фосфоновое покрытие не является предельно плотным. Полученная нами плотность покрытия (1.5 групп НТФ /нм²) ниже, чем для более простых модификаторов—алкил/арил-монофосфоновых кислот (3.1–3.7 групп/нм²) [11], что может быть связано со стерическими,

препятствиями при закреплении на поверхности более объемной молекулы НТФ.

Определение основности НТФ на поверхности TiO_2 возможно и по результатам потенциометрического титрования модифицированного анатаза раствором щелочи. Различие в функциональных группах на поверхности TiO_2 и НТФ- TiO_2 отчетливо проявляется в кривых потенциометрического титрования этих носителей, которые указывают на наличие более сильных кислотных групп на модифицированной поверхности (рис. 6). Математическая обработка кривой титрования НТФ- TiO_2 с использованием программы Nurequad 2008 [29] показывает, что хорошая сходимость экспериментальных и расчетных значений может быть получена только для модели, в которой закрепленная на поверхности НТФ ведет себя как четырехосновная кислота ($=\text{Ti}-\text{H}_4\text{L}$). Рассчитанные константы диссоциации $=\text{Ti}-\text{H}_4\text{L}$ составляют: $\text{pK}_1 = 3.6 \pm 0.3$; $\text{pK}_2 = 6.6 \pm 0.2$, $\text{pK}_3 = 7.7 \pm 0.2$; $\text{pK}_4 = 10.1 \pm 0.1$, что близко к соответствующими константами диссоциации НТФ в растворе [30].

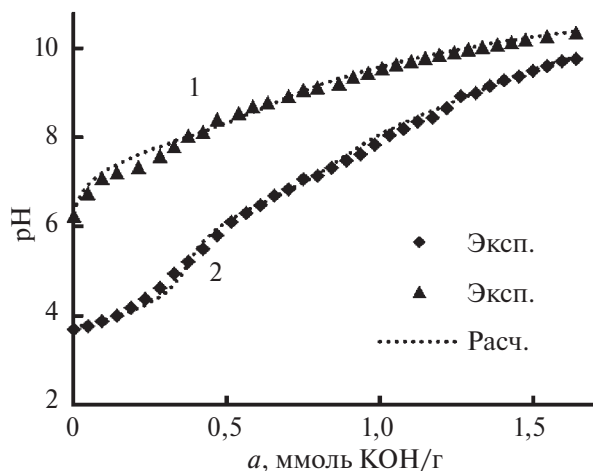


Рис. 6. Кривые потенциометрического титрования TiO_2 (1) и НТФ- TiO_2 (2).

Таким образом, полученные результаты указывают на участие в связывании с поверхностью TiO_2 лишь одной фосфоновой группы НТФ, а не двух, т.е. аналогично тому, как это происходит при химическом модифицировании поверхности (гидр)оксидов железа и алюминия [16–21].

При этом, на поверхности наряду с привитой НТФ, имеются и остаточные ОН-группы (рис. 7). Свободная от связывания с поверхностью иминодифосфоновая группа НТФ придает носителю комплексообразующие свойства, т.е. способность вступать в координационные взаимодействия с ионами металлов, включая ион Ru(IV) . Сведений о комплексных соединениях Ru(IV) с аминодифосфоновыми кислотами нами не обнаружено, но, по аналогии с ионами других металлов, а также результатами РФЭС исследования $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{НТФ-TiO}_2$, можно допустить образование на поверхности хелатного комплекса с образованием двух пятичленных циклов с участием атомов кислорода и азота групп $\text{N}(\text{CH}_2)\text{PO}(\text{OH})_2$ (рис. 8).

Для выбора условий получения рутениевых катализаторов методом пропитки, была исследована зависимость сорбции Ru(IV) от кислотности водного раствора (рис. 7).

Для предотвращения гидролиза Ru(IV) в растворе, кислотность среды в ходе сорбции соответствовала значениям $\text{pH} < 4.5$. Для обоих носителей наблюдается увеличение степени сорбции с ростом pH раствора, что объясняется вытеснением ионов водорода из поверхностных кислотных групп в ходе сорбции. Сорбция Ru(IV) на модифицированном носителе происходит при более низких значениях pH , чем на исходном носителе, что указывает на более высокую устойчивость поверхностных комплексов Ru(IV) на НТФ- TiO_2 .

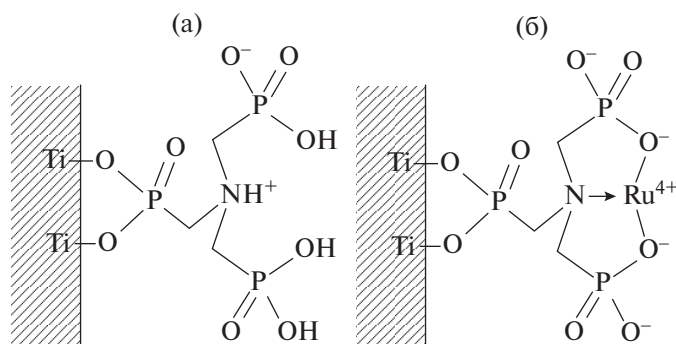


Рис. 7. Схематическое изображение структуры привитого слоя НТФ на поверхности TiO_2 (а) и поверхностного комплекса Ru(IV) с привитыми группами НТФ (б).

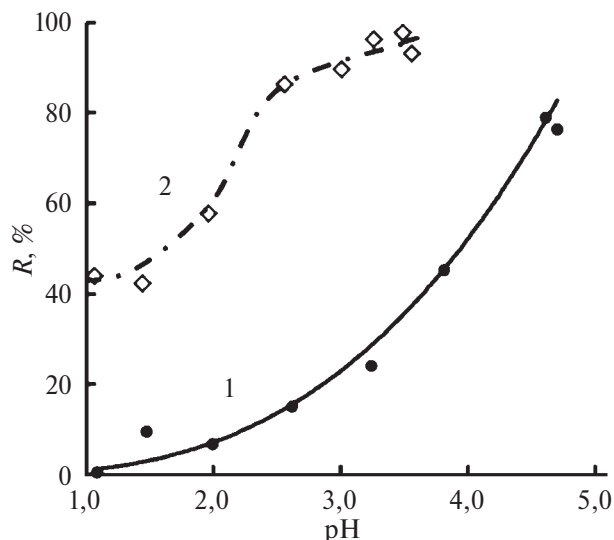


Рис. 8. Зависимость степени сорбции Ru(IV) на TiO_2 (1) и НТФ- TiO_2 (2) от кислотности среды. $I = 0.1$ моль/дм³ (KCl/HCl); $C_{\text{Ru(IV)}} = 0.5$ ммоль/дм³; носитель 1 г/дм³).

*Активность рутениевых катализаторов в реакции восстановления *n*-нитрофенола*

Реакция восстановления (гидрирования) нитрофенолов является удобной модельной реакцией, за протеканием которой можно следить с использованием спектрофотометрического метода, основанного на изменении окраски нитрофенолов в ходе восстановления [31]. Эта реакция используется в органическом синтезе для получения лекарственных препаратов (парацетамол) и красителей (азокрасители, феназиновые красители). Возможность превращения нитрофенолов в менее токсичные аминофенолы имеет большое значение и для решения экологических проблем, связанных с загрязнением природных и сточных вод.

Реакция восстановления нитрофенолов, хорошо изученная на примере *n*-нитрофенола (ПНФ), при комнатной температуре под действием мягкого восстановителя боргидрида натрия NaBH_4 в отсутствие катализатора не идет. В присутствии различных металлических катализаторов (Au , Pt , Pd , Ru , Ag , Cu , Ni), наблюдается быстрое восстановление нитро-группы до амино-группы с образованием *n*-аминофенола (ПАФ) [22, 32, 33]. Причем, в ходе восстановления ПНФ могут образовываться промежуточные продукты (*n*-нитрозофенол, *n*-гидроксиламинофенол).

В спектрах поглощения растворов ПНФ при добавлении NaBH_4 не наблюдается

каких-либо изменений в течение нескольких часов. В присутствии изучаемых рутениевых катализаторов, по мере протекания реакции, наблюдается постепенное уменьшение поглощения при 400 нм (анионная форма ПНФ) с одновременным ростом поглощения при 295 нм (анионная форма ПАФ) (рис. 9). На начальной стадии реакции промежуточные продукты восстановления ПНФ до ПАФ не фиксируются, однако при увеличении времени протекания реакции наблюдается постепенное уменьшение содержания ПАФ в реакционной смеси (падение поглощения при 295 нм) вследствие возможного окисления ПАФ растворенным кислородом с образованием хиноимина и продуктов его последующей конденсации.

Для нанесения металлов в каталитических системах используют различные подложки, выбор которых зависит от целевой реакции и условий процесса. Диоксид титана TiO_2 , образующий две основные кристаллические модификации — рутил и анатаз, одна из хорошо изученных подложек для нанесения металлов благодаря уникальному сочетанию физических, (фото)химических, электронных и структурных свойств [5]. Преимуществами анатаза перед рутилом, как подложки для низкотемпературных металлокаталитических реакций, являются его более высокая удельная поверхность и более активные поверхностные функциональные группы. Именно это послужило аргументом для выбора нами анатаза в качестве минеральной основы для дальнейшего модифицирования его поверхности. Благоприятные текстурные характеристики полученного НТФ-анатаза (высокая удельная поверхность и наличие мезопористой структуры) и его высокое сродство к ионам Ru(IV) являются хорошими предпосылками для получения на его основе эффективного нанесенного металлокаталитического катализатора. Для установления роли химического модифицирования поверхности, каталитический эксперимент проводился параллельно с использованием двух видов рутениевых катализаторов, нанесенных на поверхность — исходного TiO_2 и НТФ- TiO_2 .

Известно, что каталитическая активность различных металлов в реакции восстановления нитросоединений боргидридом натрия связана с их способностью накапливать на поверхности и активировать молекулы водорода, образующегося при гидролизе NaBH_4 : $\text{BH}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{BO}_2^- + 2\text{H}_2$; $\text{H}_2 = 2[\text{H}]$ [22, 32]. Кинетические

кривые, отражающие изменение концентрации ПНФ во времени, (рис. 10) показывают, что для всех изученных систем на начальном участке наблюдается индукционный период, связанный с первоначальным восстановлением ионного Ru(IV) до металла и последующей адсорбцией ПНФ и водорода на поверхности металлического катализатора. С увеличением дозы обоих катализаторов Ru^{IV}/НТФ-TiO₂ и Ru^{IV}/TiO₂ скорость реакции увеличивается. Причем, эффективность каталитического действия рутения, нанесенного на подложку модифицированного TiO₂, значительно выше, чем для исходного носителя (рис. 10).

Начальный участок кинетических кривых, следующий за индукционным периодом, может быть описан уравнением кинетики псевдо-первого порядка (линейность в координатах $\ln A - t$). Рассчитанные значения константы скорости k_1 для различных доз рутениевого катализатора составляют: для Ru^{IV}/TiO₂: $k_1 = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ (1.0 мкмоль Ru), $k_1 = 3.0 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ (2.0 мкмоль Ru); $k_1 = 8.9 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ (4 мкмоль Ru), для Ru^{IV}/НТФ-TiO₂: $k_1 = 11.8 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ (0.5 мкмоль Ru), $k_1 = 16.3 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ (1.0 мкмоль Ru); $k_1 = 33.5 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ (2 мкмоль Ru). При нормализации константы скорости на массу рутения получаем: $k_1 = 160 \text{ мин}^{-1} \cdot \Gamma_{\text{Ru}}^{-1}$

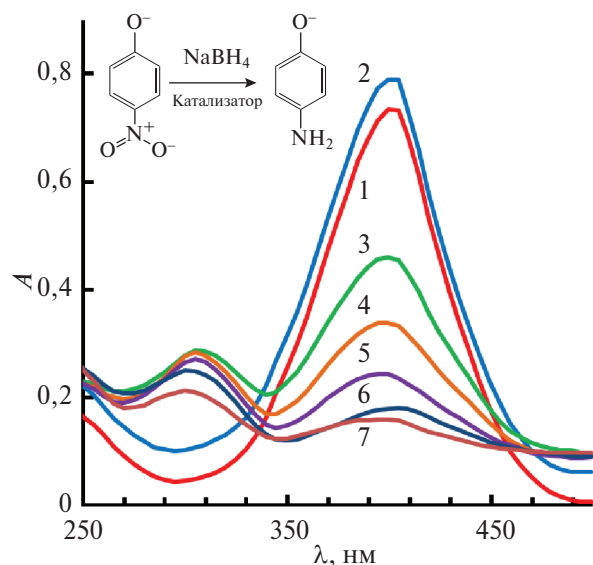


Рис. 9. Изменение спектров поглощения раствора ПНФ в ходе восстановления в присутствии Ru^{IV}/TiO₂. Время протекания реакции: 0 мин (1); 4 мин (2); 7 мин (3); 8 мин (4); 10 мин (5); 12 мин (6); 15 мин (7). Содержание рутения 4 мкмоль; $C_{\text{ПНФ}} = 4.5 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль/дм}^3$, $C_{\text{NaBH}_4} = 13.4 \text{ ммоль/дм}^3$.

(для Ru^{IV}/TiO₂) и $k_1 = 1700 \text{ мин}^{-1} \Gamma_{\text{Ru}}^{-1}$ (для Ru^{IV}/НТФ-TiO₂). Более высокая каталитическая активность металлического рутения, закрепленного на НТФ-TiO₂ может быть связана со стабильностью частиц рутения на модифицированной поверхности, что снижает их агрегацию и увеличивает дисперсность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования было показано, что свойства TiO₂ (анатаз), как подложки для нанесения металлокатализаторов, могут быть существенно улучшены путем химического модифицирования его поверхности органическими соединениями с комплексобразующими функциональными группами. В основе проведенного модифицирования TiO₂ лежит способность фосфоновой группы в составе лиганда-модификатора служить “якорной” группировкой по отношению к оксидной поверхности. Впервые установлены оптимальные условия для получения стабильного плотного покрытия поверхности TiO₂ с использованием фосфонового комплексона (НТФ). Свободные от взаимодействия с поверхностью иминодифосфоновые группы привитой НТФ могут обеспечивать прочное хелатное связывание ионов

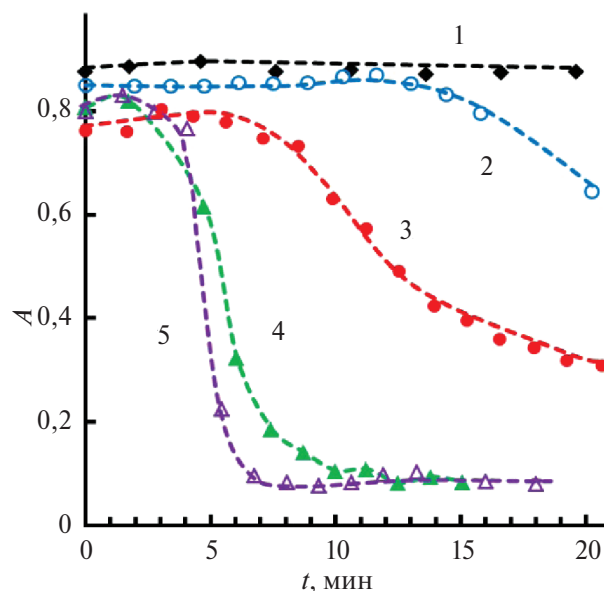


Рис. 10. Зависимость оптической плотности ($\lambda = 400 \text{ нм}$) растворов ПНФ от времени: в отсутствии катализатора (1), в присутствии Ru^{IV}/TiO₂ (2, 3) и в присутствии Ru^{IV}/НТФ-TiO₂ (4, 5). Содержание рутения: 0 (1), 0.5 мкмоль (2, 4) и 2.0 мкмоль Ru (3, 5).

различных металлов, включая каталитически активные. Было показано, что полученные новые системы на основе Ru(IV), закрепленного на модифицированном TiO₂, являются катализаторами восстановления нитрофенолов (*n*-нитрофенол) и могут быть перспективными катализаторами для восстановления и других ароматических нитросоединений. Дальнейшая оптимизация данной каталитической системы может включать использование в качестве модификаторов поверхности TiO₂ других фосфонных комплексонов, а в качестве катализаторов — неблагородных переходных металлов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБОУ ВО Удмуртского государственного университета и ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦУРО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оленин А.Ю., Мингалева П.Г., Лисичкин Г.В. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 4. С. 367–383.
2. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Журн. общей химии. 2019. Т. 89. № 7. С. 1101–1129.
3. Queffelec C., Petit M., Janvier P. et al. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 7. P. 3777–3807.
4. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю., Кулакова И.И. Модифицирование поверхности неорганических наночастиц / М.: Техносфера. 2020. 394 с.
5. Bagheri S., MuhdJulkapli N., Bee Abd Hamid S. // Sci. World J. 2014. V. 2014. Article ID 727496.
6. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
7. Мингалева П.Г., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 6. С. 604–624.
8. Pujari S.P., Scheres L., Marcelis T.M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 25. P. 6322–6356.
9. Gao W., Dickinson L., Grozinger C. et al. // Langmuir. 1996. V. 12. № 26. P. 6429–6435.
10. Helmy R., Fadeev A.Y. // Langmuir. 2002. V. 18. № 23. P. 8924–8928.
11. Zeninger L., Portilla L., Halik M. et al. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 38. P. 13506–13512.
12. Viornery C., Chevolot Y., Leonard D. et al. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 2582–2589.
13. G. Guerrero G., Mutin P.H., Vioux A. // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 11. P. 4367–4373.
14. Rivest J.D., Li G., Sharp I.D. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. № 6. P. 2450–2454.
15. Pawsey S., Yach K., Reven L. // Langmuir. 2002. V. 18. № 13. P. 5205–5212.
16. Das M., Mishra D., Dhak P. et al. // Small. 2009. V. 5. № 24. P. 2883–2893.
17. Zenobi M.C., E.H. Rueda. // Quim. Nova. 2012. V. 35. № 3. P. 505–509.
18. Demin A.M., Mekhaev A.V., Esin A.A. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 440. P. 1196–1203.
19. Кропачева Т.Н., Газизянова А.Р., Гильмутдинов Ф.З. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1044–1054.
20. Кропачева Т.Н., Антонова А.С., Журавлева А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 3. С. 231–237.
21. Кропачева Т.Н., Газизянова А.Р., Корнев В.И. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 2. С. 156–167.
22. Veerakumar P., Ramdass A., Rajagopal S. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2013. V. 13. P. 4761–4786.
23. The International XPS Database. Электронный ресурс <https://xpsdatabase.net/>
24. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (Number 20). Version 5.0. Электронный ресурс. <https://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>
25. Morgan D. // Surf. Interface Anal. 2015. V. 47. P. 1072–1079.
26. Smecca E., Motta A., Fragala M.E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 5364–5372.
27. Kezsthelyi T., Paszti Z., Rigo T. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 17. P. 8701–8714.
28. Textor M., Ruiz L., Hofer R. et al. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3257–3271.
29. Stability Constants Computation Programs. Hyperquad 2008; Hyperquad Simulation and Speciation HySS2009; HypSpec Электронный ресурс. <http://www.hyperquad.co.uk>
30. Pettit L.D., Powell H.K.J. // IUPAC Stability Constants Database, version 4.74, Academic Software. Электронный ресурс. www.acadsoft.co.uk/
31. Herves P., Perez-Lorenzo M., Liz-Marzan L.M. et al. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 5577–5587.
32. Aditya T., Pal A., Pal T. // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 9410–9431.
33. Shultz L.R., Feit C., Stanberry J. et al. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 165–175.