

DOI: 10.7868/S3034560X26090024

Оригинальная статья

УДК 544.723+544.478:546.824-31:546.96:547.564.31

Носитель на основе диоксида титана с привитыми иминодиацетатными группами для координационной гетерогенизации металлокатализаторов

Т.Н. Кропачева^{1,*}, А.С. Ложкин¹, Ф.З. Гильмутдинов², А.С. Алалыкин^{1,2},
Р.М. Закирова¹, А.Н. Маратканова²

¹Удмуртский государственный университет, Ижевск, Российская Федерация

²Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация

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

Аннотация. Впервые проведена ковалентная иммобилизация имино-N,N-диуксусной-N-метиленфосфоновой кислоты (ИДУМФ) на поверхности мезопористого TiO₂ (анатаз). Методом ИК-Фурье-спектроскопии установлено тридентатное связывание фосфоновой группы с поверхностью TiO₂ с сохранением фрагмента –N(CH₂COOH)₂ доступным для координации с ионами металлов. На основе исходного и модифицированного TiO₂ методом пропитки водным раствором Ru(IV) получены нанесенные рутениевые катализаторы, в которых, по данным РФЭС, рутений находится в степени окисления +4 и участвует во взаимодействии с атомами кислорода и азота привитых иминодиацетатных групп. Каталитическая активность рутения исследована в реакции восстановления *n*-нитрофенола до *n*-аминофенола в водных растворах при действии NaBH₄. Установлено, что при использовании Ru^{IV}/ИДУМФ-TiO₂ константа скорости реакции и частота оборотов (TOF) вдвое превышают соответствующие показатели для рутения на немодифицированном TiO₂ (Ru^{IV}/TiO₂). Катализатор на модифицированном носителе также демонстрирует более высокую стабильность в условиях многократного применения.

Ключевые слова: диоксид титана, химическое модифицирование поверхности, нанесенные металлокатализаторы, рутений, восстановление нитрофенола

Финансирование. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБОУ ВО Удмуртского государственного университета и ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик» УдмФИЦ УрО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 124021900079-9 и 124021900017-1.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

Вклад авторов. Все авторы внесли существенный вклад в разработку концепции, проведение исследования и подготовку статьи.

Использование искусственного интеллекта и технологий на его основе. При подготовке данной работы авторы не использовали системы генеративного искусственного интеллекта или технологии на их основе.

Ссылка для цитирования: Кропачева Т.Н., Ложкин А.С., Гильмутдинов Ф.З., Алалыкин А.С., Закирова Р.М., Маратканова А.Н. Носитель на основе диоксида титана с привитыми иминодиацетатными группами для координационной гетерогенизации металлокатализаторов. *Журнал неорганической химии* / *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2026. Т. 71. № 9. С. 1312–1329. <https://doi.org/10.7868/S3034560X26090024>

Titanium Dioxide-Based Support with Grafted Iminodiacetate Groups for Coordination Heterogenization of Metal Catalysts

T.N. Kropacheva^{1,*}, A.S. Lozhkin¹, F.Z. Gilmudinov², A.S. Alalykin^{1,2},
R.M. Zakirova¹, A.N. Maratkanova²

¹Udmurt State University, Izhevsk, Russian Federation

²Udmurt Federal Research Center Ural Branch RAS, Izhevsk, Russian Federation

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

Abstract. Covalent immobilization of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid (PMIDA) on the surface of mesoporous TiO₂ (anatase) was achieved for the first time. FTIR spectroscopy demonstrated tridentate binding of the phosphonic group to the TiO₂ surface, maintaining the –N(CH₂COOH)₂ fragment accessible for metal ion coordination. Supported ruthenium catalysts were obtained using the initial and modified TiO₂ impregnated with an aqueous Ru(IV) solution. According to XPS data, ruthenium is in the +4 oxidation state and participates in interactions with the oxygen and nitrogen atoms of grafted iminodiacetate groups. The catalytic activity of ruthenium was studied in the reduction of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol in aqueous solutions under the action of NaBH₄. It was found that when using Ru^{IV}/PMIDA-TiO₂, the reaction rate constant and turn-over frequency (TOF) are twice those of ruthenium on unmodified TiO₂ (Ru^{IV}/TiO₂). The catalyst on the modified support also demonstrates higher stability under repeated use conditions.

Keywords: titanium dioxide, chemical surface modification, supported metal catalysts, ruthenium, nitrophenol reduction

Funding. The work was carried out using the equipment of the Shared Research Facilities Center of Udmurt State University and the Shared Research Facilities Center «Center for Physical and Physicochemical Methods of Analysis, Properties and Characteristics Study» of the Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, within the framework of the state assignments of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (№ 124021900079-9 and № 124021900017-1).

Conflict of interest. The authors of this work declare that they have no conflict of interest.

Authors contributions. All authors made a significant contribution to the development of the concept, conduct of the study, and preparation of the article.

Generative AI Use. The authors declare that no generative AI or AI-assisted technologies were used in the preparation of this manuscript.

For citation: Kropacheva T.N., Lozhkin A.S., Gilmudinov F.Z., Alalykin A.S., Zakirova R.M., Maratkanova A.N. Titanium Dioxide-Based Support with Grafted Iminodiacetate Groups for Coordination Heterogenization of Metal Catalysts. *Zhurnal neorganicheskoi khimii / Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2026;71(9):1312–1329. (In Russ.) <https://doi.org/10.7868/S3034560X26090024>

ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенный катализ с использованием нанесенных металлов представляет собой фундаментальную основу современных химических технологий и энергетики. Целенаправленный синтез катализаторов данного типа требует глубокого понимания совместного функционирования металла и носителя. Основная роль носителя заключается в диспергировании и стабилизации металлических наночастиц, но она может дополняться синергетическим взаимодействием с металлом, включающим электронные и структурные эффекты [1]. Оксидные носители (оксиды Al, Si, Ti, Mg, Zn, смешанные оксиды, шпинели) – наиболее распространенный класс неорганических материалов большинства катализаторов на основе нанесенных металлов. Их главными преимуществами являются высокая термическая стабильность, механическая прочность и регулируемая пористая структура. Для создания катализаторов с улучшенными свойствами на поверхности оксидного носителя можно ковалентно закрепить органические соединения (лиганды), содержащие комплексообразующие группы, которые выступают в роли прочного «якоря» для последующего связывания ионов и атомов металлов. Хорошо известная способность иминодиуксусной кислоты (ИДА) $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ образовывать в растворах хелатные комплексы с ионами различных металлов может служить предпосылкой для ее применения в синтезе подобных органоминеральных носителей. Действительно, комплексообразующие носители на основе ИДА, ковалентно-гетерогенизированной на поверхности диоксида кремния (ИДА-SiO₂), уже нашли широкое применение в сорбционном концентрировании, разделении и извлечении ионов металлов, в жидкостной комплексообразовательной хроматографии [2, 3]. Новым подходом к гетерогенизации иминодиацетатной группы может быть использование в качестве модификатора фосфонового производного ИДА – имино-N,N-диуксусной-N-метилфосфоновой кислоты $(\text{OH})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{--N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (ИДУМФ). Наличие в составе ИДУМФ фосфоновой группы, способной образовывать прочную ковалентную связь с поверхностью различных оксидов [3–5], делает предлагаемый подход весьма перспективным.

В связи с этим целью настоящей работы является синтез нового комплексообразующего носителя на основе диоксида титана TiO₂, поверхностно модифицированного ИДУМФ (ИДУМФ-TiO₂), и использование его для получения металлокатализаторов. Функционализация поверхности TiO₂ различными органическими соединениями позволяет получать композитные материалы с заданным набором свойств для применения в области катализа, экологии, энергетики, материаловедения, биомедицины, сенсорики и пр. [6, 7]. Выбор тестовой каталитической си-

стемы для настоящей работы диктуется ограниченной термической устойчивостью нанесенного фосфонового комплексона, т.е. исследованием низкотемпературных реакций (<200°C). Применяемый металл-катализатор в ионной форме должен обладать хорошими комплексообразующими свойствами по отношению к аминополикарбоксилатам. Оба условия реализуются в реакциях восстановления ароматических нитросоединений, катализируемых рутением – хорошо известным катализатором процессов гидрирования многих органических соединений [8, 9]. Реакция восстановления ароматических нитросоединений до соответствующих аминов имеет большое практическое значение (получение красителей, фармацевтических препаратов, удаление нитросоединений из загрязненных вод), что делает актуальным поиск новых эффективных металлокаталитических систем [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

В работе использовали следующие коммерческие препараты: имино-N,N-диуксусную-N-метилфосфоновую кислоту (ИДУМФ, продукт 477826, Sigma-Aldrich, синонимы – N-(фосфометил)иминодиуксусная кислота, 2-[бис(карбоксиметил)аминотетрауксусная кислота (N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid), PMIDA), гидроксотрихлорид рутения Ru(OH)Cl₃ (ч., ОАО «Аурат»), тетрахлорид титана TiCl₄ (ос. ч., ООО «НеваРеактив»), *p*-нитрофенол (ч., ООО «Союзреактив»), сульфат меди CuSO₄ · 5H₂O (ч., ООО «Экофарм»), натрий боргидрид NaBH₄ (ч. д. а., PanReacAppliChem), аммиак водный NH₃ · H₂O (ч. д. а., ООО «Сигма Тек»), NaOH (ч. д. а., ЗАО «Вектон»).

Исходный раствор ИДУМФ с концентрацией 0.01 моль/л готовили путем растворения навески препарата в дистиллированной воде с последующей стандартизацией полученного раствора методом потенциометрического титрования раствором щелочи. Раствор Ru(IV) с концентрацией 0.03 моль/л готовили растворением навески Ru(OH)Cl₃ в 0.1 моль/л растворе HCl. Точную концентрацию Ru(IV) в полученном растворе устанавливали йодометрическим методом.

Синтез и химическое модифицирование поверхности анатаза

Для синтеза TiO₂ в полиморфной модификации анатаза к TiCl₄ добавляли водный раствор 25%-ного аммиака до pH 6 при постоянном перемешивании. Полученный белый аморфный осадок выдерживали при комнатной температуре, промывали дистиллированной водой, отфильтровывали и прокаливали на воздухе при температуре 300°C в течение 3 ч. Функционализацию поверхности анатаза проводили путем обработки 0.5 г препарата водным раствором ИДУМФ (100 мл с концентрацией 25 ммоль/л,

pH 2) при 100°C в течение 1 ч. Полученный порошок отфильтровывали, выдерживали в сушильном шкафу при 100°C в течение 1 ч, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Содержание ИДУМФ на поверхности TiO_2 устанавливали методом определения сорбционной емкости по ионам Cu(II) . Для этого к образцу ИДУМФ- TiO_2 приливали раствор CuSO_4 (5 ммоль/л в ацетатном буфере, pH 4.8) и проводили сорбцию Cu(II) в течение 60 мин. Остаточную концентрацию Cu(II) в равновесном растворе определяли спектрофотометрическим методом по собственному поглощению раствора Cu(II) ($\lambda_{\text{max}} = 760 \text{ нм}$, $l = 5 \text{ см}$). Расчет содержания ИДУМФ на поверхности проводили с учетом того, что привитая иминодиацетатная группа образует с ионом Cu(II) комплекс мольного состава 1 : 1. Стабильность привитого комплексона на поверхности определяли путем обработки образцов ИДУМФ- TiO_2 водными растворами с pH 6–2 (NaOH) в течение 0.5–2 ч при температуре 20°C.

Синтез рутениевых катализаторов

Для изучения влияния кислотности среды на сорбцию Ru(IV) была приготовлена серия растворов Ru(OH)Cl_3 с концентрацией 0.5 ммоль/л с различными значениями pH и ионной силой 0.1 моль/л (HCl/KCl). Сорбцию Ru(IV) проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании суспензии сорбентов (1 г/л) в течение 5 ч. Остаточную концентрацию Ru(IV) определяли спектрофотометрическим методом при $\lambda = 400 \text{ нм}$ с использованием предварительно полученной градуировочной кривой. Металлокатализаторы, содержащие ионный рутений, получали методом пропитки носителей раствором соли Ru(IV) . Для этого навеску $\text{TiO}_2/\text{ИДУМФ-TiO}_2$ массой 0.2 г обрабатывали водным раствором Ru(OH)Cl_3 объемом 50 мл с концентрацией 3.5 ммоль/л при pH 3 в течение 2 ч при комнатной температуре. Осадок отделяли от раствора центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе и хранили в закрытой емкости в темноте. Содержание рутения в полученных катализаторах ($\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{TiO}_2$, $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{ИДУМФ-TiO}_2$) рассчитывали по разности исходной и остаточной концентраций Ru(IV) в растворе. Для получения катализаторов, содержащих металлическую форму рутения (Ru^0/TiO_2 , $\text{Ru}^0/\text{ИДУМФ-TiO}_2$), полученные образцы обрабатывали водным раствором NaBH_4 , промывали, отфильтровывали и сушили на воздухе.

Каталитический эксперимент

Реакцию каталитического восстановления *n*-нитрофенола (ПНФ) проводили в водных растворах при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) на воздухе с большим объемом реакционной смеси (50 мл), состоящей из ПНФ (0.9 ммоль/л, 45 мкмоль), боргидрида

натрия NaBH_4 (0.1 моль/л, 5.2 ммоль) и добавок катализаторов ($\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{TiO}_2$, $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{ИДУМФ-TiO}_2$). Содержание Ru в полученной реакционной смеси составляло от 1 до 5 мкмоль. Для обеспечения кинетического режима протекания реакции и исключения ограничений, связанных с диффузией реагентов, раствор непрерывно интенсивно перемешивали. Необходимая скорость перемешивания была установлена в ходе предварительных экспериментов. Через определенные промежутки времени проводили отбор небольших проб реакционной смеси и после разбавления холодной дистиллированной водой измеряли их спектры поглощения в диапазоне 200–550 нм в кварцевой кювете ($l = 1 \text{ см}$).

Для оценки стабильности катализаторов проводили несколько последовательных циклов восстановления ПНФ. Для этого после завершения реакции (1 цикл) отбирали небольшой объем реакционной смеси и заменяли его таким же объемом свежего раствора ПНФ, тем самым восстанавливая его первоначальную концентрацию. После завершения реакции (2 цикл) повторяли опыт еще несколько раз. Степень конверсии ПНФ (в %) рассчитывали через 10 мин после начала реакции.

Текстурные характеристики

Изотермы низкотемпературной адсорбции паров азота измеряли с использованием автоматического газоадсорбционного анализатора поверхности и пористости Sorbi MS (ЗАО «МЕТА», Россия). Перед проведением сорбционного эксперимента пробирки с образцами помещали в станцию дегазации и проводили вакуумирование пробы при температуре 100°C до постоянной массы. Дополнительную очистку образцов от летучих примесей выполняли непосредственно в анализаторе с помощью гелия. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ. Распределение пор по размерам оценивали по десорбционной ветви изотермы с помощью метода Барретта, Джоунера и Галенда (ВЖН).

Рентгенофазовый анализ

Дифракционные спектры синтезированных порошков регистрировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (АО «ИЦ «Буревестник», Россия) в монокроматическом CoK_α -излучении ($\lambda = 0.17902 \text{ нм}$) в интервале брэгговских углов 2θ от 15° до 125° в режиме пошагового сканирования (шаг 0.05° , время экспозиции в точке 10 с). Фазовый анализ проводили по стандартной методике с использованием кристаллографической базы данных JCPDS.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгенофотоэлектронные спектры измеряли на модернизированном электронном спектрометре ЭС-2401 (АО «ЭЗАН», Россия) с использованием воз-

буждающего MgK_{α} -излучения ($h\nu = 1253.6$ эВ) в режиме постоянной энергии пропускания 50 эВ. Калибровку шкалы энергии связи спектрометра выполняли по положению линий $Au4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.6 эВ). Калибровку спектров проводили по пику $C1s$ поверхностных углеводородов (285.0 эВ). Спектры предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов записывали при давлении в камере анализатора не выше 10^{-8} Па. Обработку результатов проводили с использованием программного обеспечения CasaXPS. Линии спектров при разложении на компоненты аппроксимировали смешанной функцией Гаусса–Лоренца. Погрешность измерения энергии связи составляла ± 0.1 эВ, погрешность определения концентрации элементов – 5% от измеренного значения.

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ

Морфологию частиц и элементный состав определяли на сканирующем электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro S (FEI Company, США) с системой энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX Octane ElectPlus EDS System (AMETEK, Inc. США). Электронно-микроскопические исследования проводили в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 3.0 кВ в режиме детектирования вторичных электронов. Ускоряющее напряжение для элементного анализа составляло 20 кВ в режиме точечного анализа с постоянным временем 3.84 мкс с накоплением в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309-2015. Для оценки размера частиц и распределения их по размерам по снимкам СЭМ была использована программа ImageJ.

ИК-, УФ- и видимая спектроскопия

ИК-Фурье-спектры регистрировали на ИК-спектрометре ФСМ-2201 (ООО «ИНФРАСПЕК», Россия) в диапазоне частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (шаг 2 см^{-1}) в таблетках КВг. Оптические спектры поглощения растворов измеряли в области 200–800 нм на спектрофотометре СФ-2000 (ООО «ОКБ Спектр», Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химическое модифицирование поверхности TiO_2

К достоинствам TiO_2 в качестве носителя каталитически активных компонентов можно отнести его доступность, низкую стоимость, нетоксичность и хорошо разработанные методы синтеза, позволяющие получать TiO_2 с заданным размером и формой частиц. Среди полиморфных модификаций TiO_2 (анатаз, рутил, брукит) наибольший интерес для модифицирования органическими лигандами представляет анатаз ввиду его более высокой термодинамической стабильности в наноразмерном состоянии, что поз-

воляет получать высокодисперсные носители с большой удельной поверхностью. Анатаз также характеризуется большей степенью гидроксирования поверхности, что обеспечивает высокое содержание реакционных центров (поверхностных гидроксильных групп) для ковалентного закрепления органических лигандов. В основе химического модифицирования TiO_2 , как и других оксидов, фосфоновыми кислотами и их производными лежит реакция нуклеофильного замещения поверхностных гидроксогрупп на фосфоновую группу. В случае TiO_2 при связывании с поверхностью два атома кислорода фосфоновой группы образуют ковалентные связи с соседними атомами металла с возможной дополнительной координацией фосфорильного атома кислорода [3–5].

Среди фосфоновых кислот, используемых в качестве модификаторов поверхности TiO_2 , ранее были описаны алкилфосфоновые [11–14], фенилфосфоновые [13–16] и карбоксифосфоновые кислоты [17]. Из-за ограниченной растворимости этих модификаторов в воде для синтеза использовали органические растворители (ацетон [17], толуол [12, 14], метанол [11, 15], изопропанол [13]) и зачастую длительное (1–48 ч) кипячение.

Фосфоновые комплексоны, включая ИДУМФ, были ранее использованы для модифицирования поверхности $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ [18, 19] и Fe_3O_4 [20–22], однако сведений об их применении для модифицирования поверхности TiO_2 нами не обнаружено. В случае ИДУМФ модифицирование оксидной поверхности возможно с применением водных растворов этого комплексона [18–22].

Для установления оптимальных условий модифицирования поверхности TiO_2 были использованы водные растворы ИДУМФ при варьировании ряда факторов, влияющих на течение реакции (время, температура, концентрация и кислотность водного раствора). Установлено, что при комнатной температуре модифицирование поверхности TiO_2 не происходит в течение 24 ч. С повышением температуры до $40\text{--}100^\circ\text{C}$ содержание ИДУМФ на поверхности постепенно растет, при этом увеличение времени модифицирования с 1 до 6 ч приводит лишь к незначительному росту. Для модифицирования поверхности TiO_2 необходима кислая среда (pH 1.0–2.0), благоприятствующая замещению поверхностных OH-групп. Повышение концентрации ИДУМФ в кислых растворах также могло бы способствовать протеканию реакции, однако этому препятствует ограниченная растворимость ИДУМФ в воде. Таким образом, совокупность полученных данных показывает, что оптимальные условия модифицирования поверхности TiO_2 заключаются в применении водных растворов ИДУМФ с концентрацией 4 ммоль ИДУМФ/г TiO_2 при pH 1.5. Модифицирование следует проводить при постоянном перемешивании в течение 1–2 ч при температуре $80\text{--}100^\circ\text{C}$.

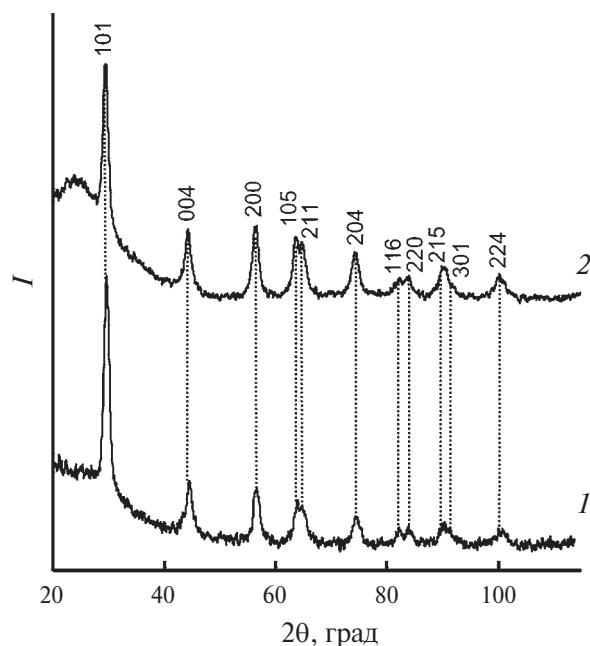


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы TiO_2 (1) и ИДУМФ- TiO_2 (2)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of TiO_2 (1) and PMIDA- TiO_2 (2)

Изучение гидролитической стабильности ИДУМФ на TiO_2 показало, что при $\text{pH} < 7$ фосфоное покрытие

стabilно. В щелочной среде с повышением pH от 7 до 11 степень десорбции постепенно увеличивается, достигая за 2 ч $\sim 20\%$. При уменьшении времени воздействия щелочной среды до 15 мин степень десорбции не превышает 5%. Таким образом, фосфоное покрытие на TiO_2 остается гидролитически устойчивым в условиях дальнейшего использования этого носителя в каталитической реакции.

Структурные и текстурные характеристики носителей и катализаторов

Положение и относительная интенсивность пиков на дифрактограммах исходного и модифицированного TiO_2 (ИДУМФ- TiO_2) соответствуют кристаллографическим параметрам TiO_2 в кристаллической модификации анатаза (JCPDS card № 21-1272) (рис. 1). Рассчитанный по уравнению Дебая–Шеррера размер кристаллитов (ОКР) составляет 10.1 ± 1.1 (TiO_2) и 9.7 ± 0.9 нм (ИДУМФ- TiO_2).

Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на ИДУМФ- TiO_2 имеет S-образную форму, типичную для полимолекулярной адсорбции на мезопористых материалах (рис. 2). Резкий подъем изотермы в области $P/P_0 > 0.8$ обусловлен капиллярной конденсацией азота в мезопорах. В области средних давлений ($P/P_0 = 0.4–0.8$) наблюдается широкая петля гистерезиса с плавной адсорбционной ветвью и резким спадом десорбционной ветви при $P/P_0 = 0.5–0.6$. Данный вид изотермы, по классифи-

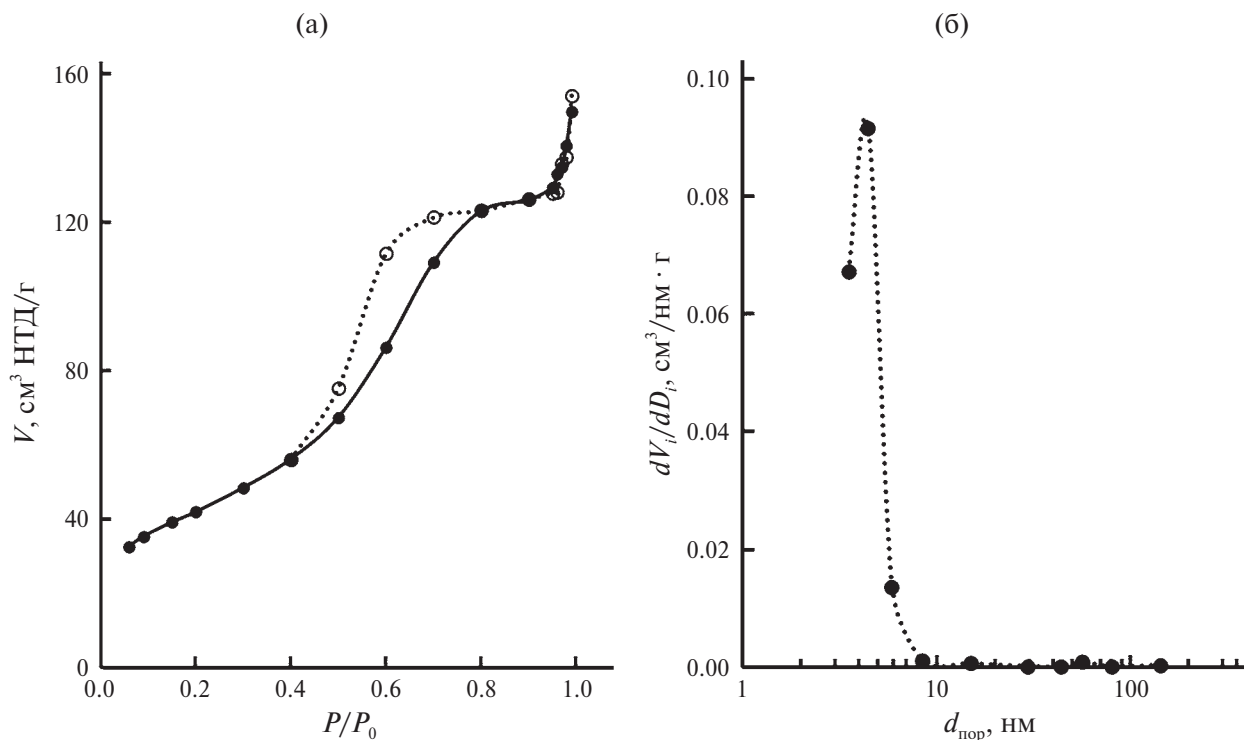


Рис. 2. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для ИДУМФ- TiO_2

Fig. 2. Low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (б) for PMIDA- TiO_2

кации ИЮПАК, относится к IV типу с петлей гистерезиса типа H2 (b), что характерно для «бутылкообразной» формы пор, где размер горлышка и тела варьируются. Удельная поверхность, определенная методом БЭТ при $P/P_0 = 0.06-0.3$, составляет $150.7 \pm 0.6 \text{ м}^2/\text{г}$, что выше, чем для исходного анатаза ($118.8 \pm 1.0 \text{ м}^2/\text{г}$).

Большое значение константы C в уравнении БЭТ ($C = 184$) свидетельствует о высокой энергии взаимодействия адсорбата с поверхностью. Общий объем пор диаметром $<100 \text{ нм}$, рассчитанный с использованием модели ВЖН, составляет 0.24 мл/г . Распределение мезопор по размерам узкое (60% пор с диаметром 3–5 нм) со средним диаметром пор 6.2 нм. Таким образом, полученный носитель ИДУМФ- TiO_2 представляет собой мезопористый материал с высокой удельной поверхностью и развитым объемом пор, что является важным фактором для его применения в процессах адсорбции и катализа.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, полученные порошки катализаторов, содержащих металлический рутений (Ru^0/TiO_2 и $\text{Ru}^0/\text{ИДУМФ-TiO}_2$), представляют собой агрегаты частиц TiO_2 округлой формы размером от 10 до 120 мкм со средним размером $\sim 50 \text{ мкм}$. На СЭМ-изображениях высокого разрешения в режиме детектирования вторичных электронов на темном фоне частиц TiO_2 наблюдаются светлые контрастные точки, соответствующие частицам металлического рутения (рис. 3а, 3б). Обработка нескольких СЭМ-изображений (увеличение от $\times 20\,000$ до $\times 50\,000$) с использованием программы ImageJ (измерено ~ 200 частиц) позволила определить средний размер частиц рутения ($77 \pm 8 \text{ нм}$ для Ru^0/TiO_2 и $65 \pm 4 \text{ нм}$ для $\text{Ru}^0/\text{ИДУМФ-TiO}_2$).

Результаты энергодисперсионного микроанализа нескольких участков поверхности TiO_2 (увеличение $\times 1000$) показывают, что основными элементами являются титан и кислород. В Ru^0/TiO_2 среднее содержание О составляет 58.9 ат. %, Ti – 31.0 ат. %, в $\text{Ru}^0/\text{ИДУМФ-TiO}_2$ среднее содержание О – 55.9 ат. %, Ti – 34.6 ат. %, что близко к стехиометрическому атомному соотношению О : Ti = 2 : 1. Присутствие в образце $\text{Ru}^0/\text{ИДУМФ-TiO}_2$ сигнала фосфора (0.24 ат. %) доказывает наличие ИДУМФ на поверхности. Содержание Ru в образце Ru^0/TiO_2 составляет 0.32 ат. % (1.3 мас. %), а в образце $\text{Ru}^0/\text{ИДУМФ-TiO}_2$ – 0.43 ат. % (1.7 мас. %).

Спектральные характеристики носителей и катализаторов

ИК-спектроскопия. Полученный ИК-спектр кристаллического препарата ИДУМФ (рис. 4) аналогичен спектрам, представленным в литературе [20, 21, 23]. Известно, что в кристаллическом состоянии ИДУМФ (четырёхосновная кислота H_4L) находится в форме цвиттер-иона, где протонирование атома азота осуществляется за счет водорода фосфоновой

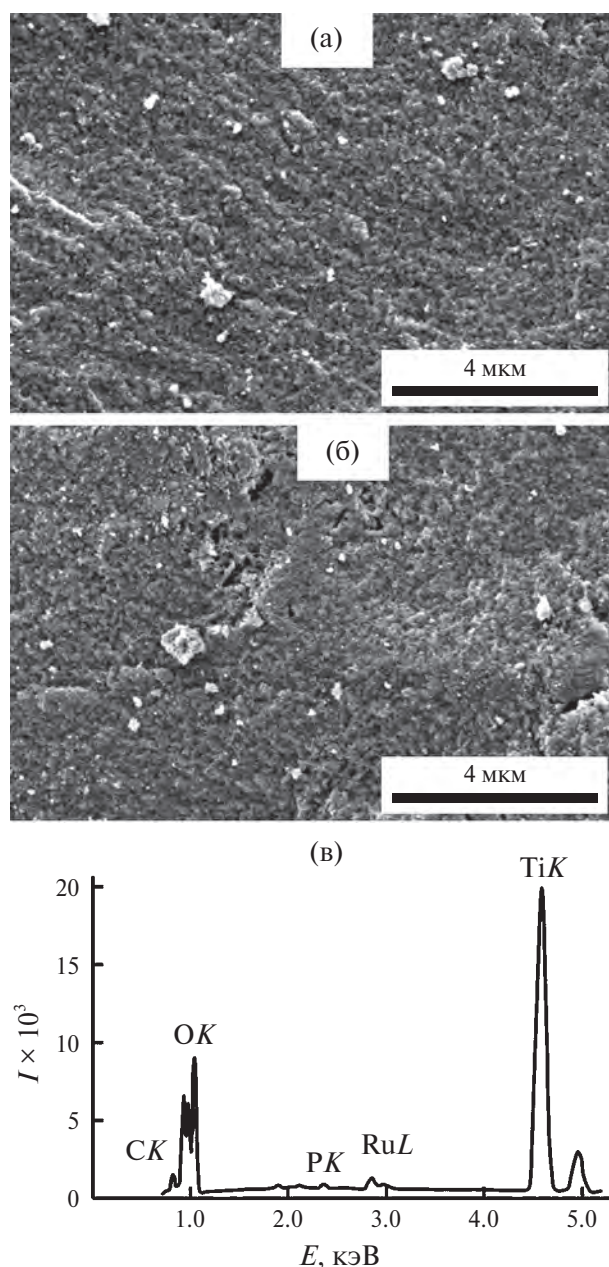


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов Ru^0/TiO_2 (а), $\text{Ru}^0/\text{ИДУМФ-TiO}_2$ (б) и спектр энергодисперсионного анализа $\text{Ru}^0/\text{ИДУМФ-TiO}_2$ (в)

Fig. 3. SEM images of Ru^0/TiO_2 (a), $\text{Ru}^0/\text{PMIDA-TiO}_2$ (b) samples and energy dispersive analysis spectrum of $\text{Ru}^0/\text{PMIDA-TiO}_2$ (b)

группы [24]. В ИК-спектре присутствует интенсивная полоса при 1737 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы C=O в составе двух недиссоциированных $-\text{COOH}$ -групп комплексона. В спектре ИДУМФ в области $1300-900 \text{ см}^{-1}$ наблюдается серия полос, связанных с колебаниями фосфоновой группы, присутствующей в форме монодепротонированного иона $-\text{PO}_3\text{H}^-$. Валентным колебаниям фосфорильной группы P=O в со-

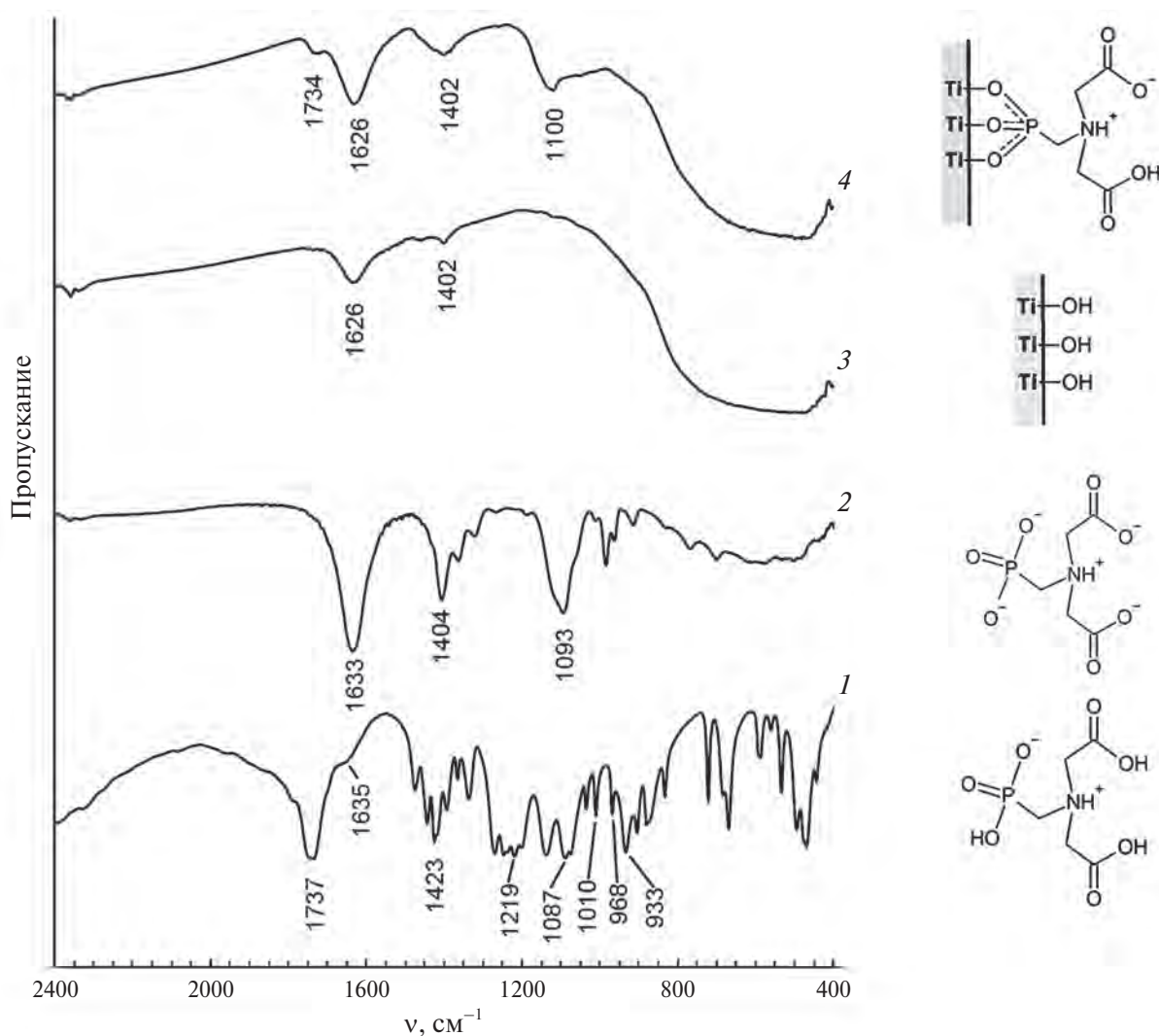


Рис. 4. ИК-спектры образцов: ИДУМФ (кислота) (1), ИДУМФ (соль) (2), TiO_2 (3), ИДУМФ- TiO_2 (4)

Fig. 4. IR spectra of samples: PMIDA (acid) (1), PMIDA, (salt) (2), TiO_2 (3), PMIDA- TiO_2 (4)

ставе $-\text{PO}_3\text{H}^-$ соответствует полоса при 1219 см^{-1} , а наличие атома водорода в составе фосфоновой группы подтверждается характерной полосой при 933 см^{-1} , отвечающей деформационным колебаниям связи $\text{P}-\text{OH}$. Серия узких полос при 1087 , 1010 и 968 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $\text{P}-\text{O}$.

Для кристаллического препарата соли ИДУМФ состава Na_3HL , в которой обе карбоксильные группы находятся в диссоциированном состоянии, полоса колебаний $\text{C}=\text{O}$ отсутствует, а валентным колебаниям карбоксилат-иона $-\text{COO}^-$ соответствуют интенсивные полосы при 1630 и 1400 см^{-1} . Депротонированная фосфоновая группа $-\text{PO}_3^{2-}$ с равноценными связями $\text{P}-\text{O}$ характеризуется интенсивной полосой поглощения при 1100 см^{-1} .

ИК-спектр TiO_2 в полиморфной модификации анатаза содержит широкую интенсивную полосу в

диапазоне $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$, соответствующую валентным колебаниям связей $\text{Ti}-\text{O}$ и $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ кристаллической решетки. Адсорбированная вода и поверхностные OH -группы вносят вклад в поглощение в области $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания) и при 1626 см^{-1} (деформационные колебания). В ИК-спектре ИДУМФ- TiO_2 наблюдается значительный рост поглощения при 1626 и 1402 см^{-1} , характерный для карбоксилат-иона, аналогично спектру кристаллического препарата соли Na_3HL . В спектре ИДУМФ- TiO_2 также присутствует полоса карбонильной группы (1734 см^{-1}), но ее интенсивность значительно меньше, чем в спектре кристаллического препарата кислоты. Аналогичные спектральные изменения наблюдались авторами [20–22] при закреплении ИДУМФ на поверхности Fe_3O_4 . Эти отличия можно объяснить изменением состояния карбоксильных групп ИДУМФ при связывании с поверхно-

стью: в недиссоциированном и свободном от взаимодействия с поверхностью виде остается только одна карбоксильная группа, в то время как другая присутствует в форме карбоксилат-иона COO^- . В области колебаний фосфоновой группы для ИДУМФ на поверхности TiO_2 , как и для соли Na_3HL , наблюдается полоса при 1100 см^{-1} , относящаяся к равноценным связям $\text{P}-\text{O}$.

Таким образом, связывание ИДУМФ с поверхностью TiO_2 происходит за счет тридентатной координации депротонированной фосфоновой группы PO_3^{2-} , а иминодиацетатная группа не участвует во взаимодействиях с поверхностью.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Обзорные РФЭ-спектры указывают на наличие на поверхности изучаемых образцов элементов Ti, O, C, P, N и Ru (рис. 5а, табл. 1). Для интерпретации химического состояния элементов было проведено разложение РФЭ-спектров высокого разрешения на отдельные компоненты (рис. 5б–5е).

Спектр $\text{Ti}2p$. В спектрах всех образцов TiO_2 в области $\text{Ti}2p$ наблюдается характерный дублет, обусловленный спин-орбитальным расщеплением с пиками $\text{Ti}2p_{3/2}$ и $\text{Ti}2p_{1/2}$ (рис. 5б). Положение компонентов дублета при 458.7 ($\text{Ti}2p_{3/2}$) и 464.4 эВ ($\text{Ti}2p_{1/2}$) соответствует связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ кристаллической структуры TiO_2 (рутил, анатаз) [25–27].

Спектр $\text{O}1s$. В $\text{O}1s$ -спектре свободной ИДУМФ присутствуют два пика приблизительно равной интенсивности: при 531.7 эВ (48%), относящийся к связям $\text{C}=\text{O}/\text{P}=\text{O}$, и при 533.1 эВ (52%), отвечающий связям $\text{C}-\text{OH}/\text{P}-\text{OH}$ (рис. 5в). Основной пик кислорода для TiO_2 располагается при 530.0 эВ, что соответствует связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ в кристаллической решетке TiO_2 (литературные значения 529.9–530.3 эВ [25–27]). Для образца TiO_2 в спектре $\text{O}1s$ также наблюдается пик при 531.6 эВ (14%), относящийся к атомам кислорода поверхностных гидроксильных групп $\text{Ti}-\text{O}-\text{H}$. Незначительный пик при 532.6 эВ (5%) отнесен к углеродным загрязнениям поверхности (связи $\text{C}-\text{O}$). Опреде-

ленное для TiO_2 атомное соотношение $\text{Ti} : \text{O} = 1 : 2.2$ близко к стехиометрическому содержанию. Для образца ИДУМФ- TiO_2 интенсивность пиков компонентов кислорода при 531.1 (21%) и 532.4 эВ (8%) выше, чем для чистого TiO_2 , это связано с дополнительным вкладом кислорода в составе функциональных групп комплексона. Причем по сравнению со спектром чистой ИДУМФ относительный вклад компонента, отвечающего связям $\text{C}-\text{OH}/\text{P}-\text{OH}$, уменьшается. Для образца $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{ИДУМФ}-\text{TiO}_2$, в отличие от остальных, в спектре присутствует новый низкоэнергетический компонент при 529.0 эВ (20%), который можно отнести к связи $\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}$ с участием карбоксильных групп ИДУМФ.

Спектр $\text{C}1s$. Спектр кристаллического препарата ИДУМФ содержит четыре компонента (рис. 5г). Компонент при 284.8 эВ (26%) относится к связям $\text{C}-\text{C}$ алкильного остова молекулы ИДУМФ, а также к углеводородным загрязнениям поверхности. Компонент при 285.9 эВ (20%) можно отнести к связям $\text{C}-\text{N}/\text{C}-\text{P}$, а компонент при 286.8 эВ (29%) – к связи $\text{C}-\text{O}$. Наиболее высокоэнергетический компонент при 289.3 эВ (25%) отвечает связи $\text{C}=\text{O}$ в составе карбоксильной группы ИДУМФ и поверхностных загрязнений. В спектре TiO_2 , помимо основного пика углерода $\text{C}1s$ при 285.0 эВ (75%) адвентивного углерода, присутствуют малоинтенсивные компоненты при 286.6 (12%) и 288.8 эВ (13%), относящиеся к окисленному состоянию углеродного загрязнения. В спектрах углерода ИДУМФ, связанной с поверхностью (ИДУМФ- TiO_2 , $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{ИДУМФ}-\text{TiO}_2$), наблюдаются пики, положение которых близко к пикам чистой ИДУМФ.

Спектр $\text{Ru}3d$. Пик $\text{Ru}3d$ перекрывается с интенсивным пиком $\text{C}1s$ при 285.0 эВ, что значительно осложняет анализ состояния рутения (рис. 5г). Спектры $\text{Ru}3d$ демонстрируют дублетную структуру, обусловленную спин-орбитальным расщеплением с компонентами $\text{Ru}3d_{5/2}$ и $\text{Ru}3d_{3/2}$. Для рутениевого катализатора $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{ИДУМФ}-\text{TiO}_2$ энергия компонентов дубле-

Таблица 1. Элементный состав образцов по данным РФЭС

Table 1. Elemental composition of samples according to XPS data

Образец	Содержание элемента, ат. %					
	Ti	O	C	P	N	Ru
TiO_2	24.0	45.9	30.1	0	0	0
ИДУМФ	0	42.0	42.7	8.9	6.5	0
ИДУМФ- TiO_2	18.0	55.6	22.0	2.9	1.5	0
$\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{ИДУМФ}-\text{TiO}_2$	17.1	55.2	21.7	1.9	2.8	1.4

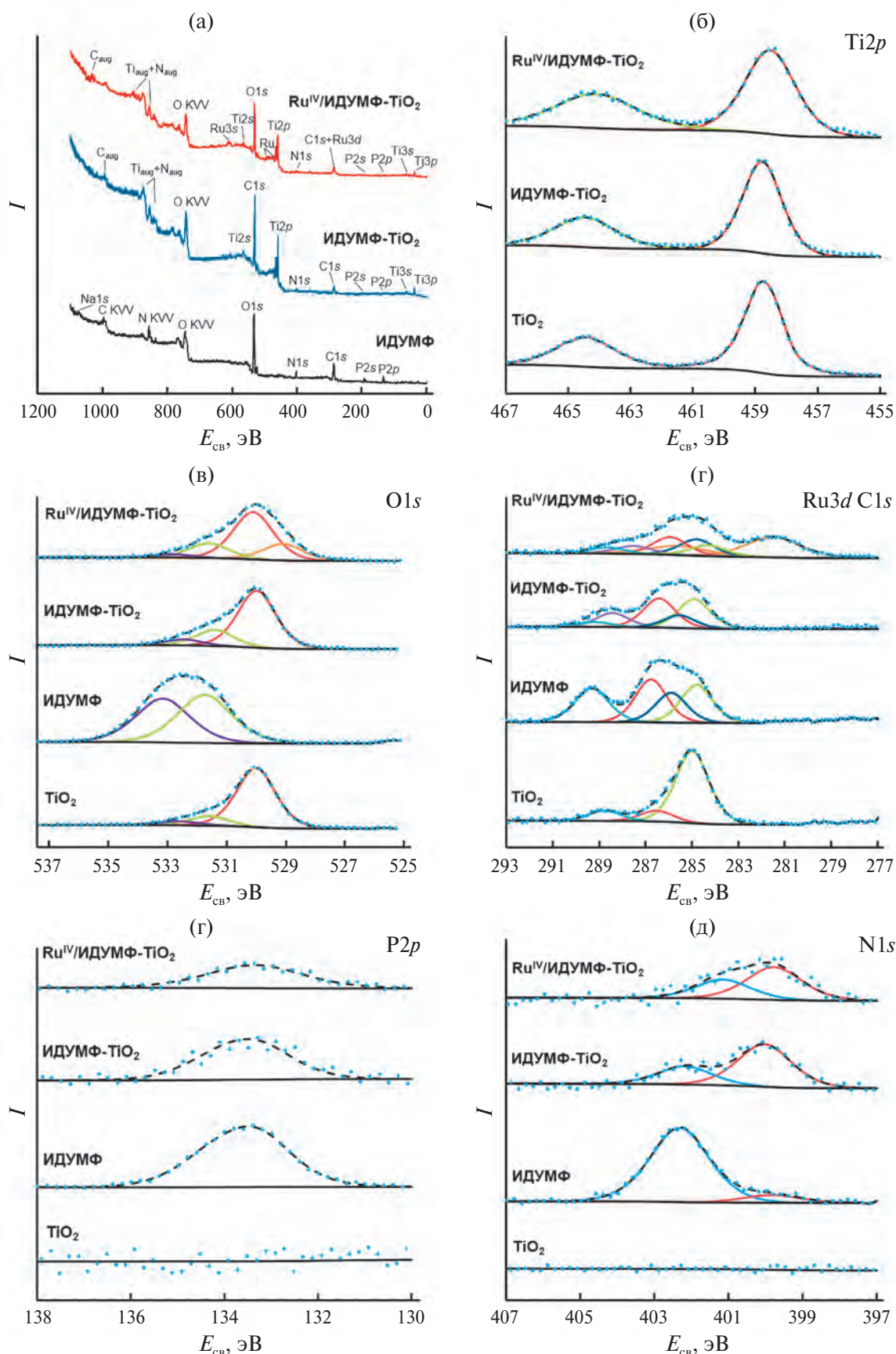


Рис. 5. Обзорные РФЭ-спектры (а) и спектры высокого разрешения $\text{Ti}_{2\text{p}}$ (б), $\text{O}_{1\text{s}}$ (в), $\text{C}_{1\text{s}}$ и $\text{Ru}_{3\text{d}}$ (г), $\text{P}_{2\text{p}}$ (д), $\text{N}_{1\text{s}}$ (е)

Fig. 5. Survey XPS spectra (a) and high-resolution spectra of $\text{Ti}_{2\text{p}}$ (б), $\text{O}_{1\text{s}}$ (в), $\text{C}_{1\text{s}}$ and $\text{Ru}_{3\text{d}}$ (г), $\text{P}_{2\text{p}}$ (д), $\text{N}_{1\text{s}}$ (е)

та составляет 281.5 ($3d_{5/2}$) и 285.6 эВ ($3d_{3/2}$), что сопоставимо с энергией связи в спектре $\text{RuO}_2/\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (280.5–281.5 и 284.5–285.5 эВ) [25, 26, 28], в спектрах Ru(IV) , закрепленного на подложках Fe_3O_4 и хитозан/ Fe_3O_4 [29, 30]. Переход ионной формы рутения Ru^{4+} в металлическую форму Ru^0 приводит к смещению пиков в спектрах $\text{Ru}3d$ в низкоэнергетическую область до 280.5 ($3d_{5/2}$) и 284.6 эВ ($3d_{3/2}$) в соответствии с ранее полученными результатами для металлического Ru [28] и Ru , нанесенного на различные подложки [30, 31].

Спектр $P2p$. В спектре исходного TiO_2 сигнал фосфора отсутствует (рис. 5д). В спектре кристаллического образца ИДУМФ фосфор, находящийся в составе группы $-\text{PO}_3\text{H}^-$, дает неразрешенный спиндублетный сигнал с энергией связи 133.6 эВ. Спектр $P2p$ образца ИДУМФ- TiO_2 имеет похожий вид, при этом фосфоновая группа участвует в образовании связей с поверхностью TiO_2 . Аналогичные спектры $P2p$ наблюдались авторами [20, 21] для ИДУМФ на поверхности Fe_3O_4 . Наличие Ru(IV) в составе $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{ИДУМФ-TiO}_2$ не оказывает влияния на сигнал фосфора.

Спектр $N1s$. В $N1s$ -спектре образца кристаллической ИДУМФ доминирует компонент с энергией связи 402.3 эВ (90%), относящийся к аммонийному атому азота $-\text{NH}^+$ < цвиттер-ионной формы комплекса (рис. 5е). Незначительный по вкладу (10%) компонент при 399.8 эВ указывает на наличие свободного третичного атома азота. Действительно, увеличение энергии $N1s$ на 1–2 эВ, вызванное протонированием атома азота, отмечается для различных соединений азота [27]. Значительный рост вклада компонента при 400.0 эВ (70%) в $N1s$ -спектре образца ИДУМФ- TiO_2 указывает на увеличение содержания депротонированного атома азота. В $N1s$ -спектре $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{ИДУМФ-TiO}_2$ наряду с компонентом свободного атома азота (399.8 эВ, 63%) присутствует компонент при 401.3 эВ (37%), который можно отнести к связи $-\text{N}-\text{Ru}^{\text{IV}}$. Смещение энергии $N1s$ в сторону более высоких значений характерно для различных комплексных соединений с участием азотсодержащих лигандов [27].

Таким образом, анализ тонкой структуры РФЭС-спектров $\text{Ru}3d$, $\text{O}1s$ и $\text{N}1s$ позволяет идентифицировать химическое состояние (степень окисления) рутения (ионный Ru^{4+} /металлический Ru^0) и его взаимодействие с атомами кислорода и азота привитых иминодиацетатных групп.

Получение рутениевых катализаторов

Наличие комплексообразующих групп на поверхности ИДУМФ- TiO_2 делает этот материал перспективным для нанесения и стабилизации ионов металлов, являющихся прекурсорами металлокатализаторов. Содержание ИДУМФ на поверхности TiO_2 в оптимальных условиях модифицирования состав-

ляет 0.3 ± 0.1 ммоль/г (1.2 ± 0.4 групп/нм²). Анализ спектральных данных показывает, что связывание фосфоновой группы ИДУМФ с поверхностью протекает по тридентатному механизму с образованием трех равноценных связей $\text{Ti}-\text{O}-\text{P}$. Иминодиацетатная группа ИДУМФ, в отличие от фосфоновой, является свободной от взаимодействия с поверхностью (рис. 4). Аналогичный вывод был сделан авторами работ [20–22] при комплексном исследовании (ИК-спектроскопия, РФЭС, термический анализ) магнитных наночастиц Fe_3O_4 , ковалентно модифицированных ИДУМФ (PMIDA). Свободная иминодиацетатная группа ИДУМФ придает модифицированному TiO_2 ярко выраженные комплексообразующие свойства – способность вступать в координационные взаимодействия с ионами металлов, включая ион Ru(IV) .

Для установления необходимых значений кислотности среды с целью получения рутениевых катализаторов методом пропитки была исследована зависимость сорбции Ru(IV) от pH водного раствора. Вследствие высокой склонности Ru(IV) к гидролизу кислотность среды в ходе сорбции не должна превышать pH 4. С ростом pH сорбция Ru(IV) на обоих носителях растет, причем сорбция на модифицированной поверхности происходит при более низких значениях pH, чем на исходном носителе. С учетом этих данных для получения поверхностно-закрепленного Ru(IV) на обоих носителях методом равновесной сорбции были выбраны следующие исходные условия: отношение $\text{Ru(IV)}/\text{носитель} = 0.8$ ммоль/г; pH 2.7–3.0, время реакции 2 ч. Содержание рутения в полученных катализаторах, рассчитанное на основании разности исходной и конечной концентраций Ru(IV) в пропиточном растворе, составляет 0.25 ± 0.05 ммоль/г (2.5 ± 0.5 мас. %), что отвечает мольному соотношению $\text{Ru} : \text{OH} \sim 1 : 4$ (TiO_2) и $\text{Ru} : \text{ИДУМФ} \sim 0.8 : 1$ (ИДУМФ- TiO_2).

Можно предположить, что поверхностные комплексы Ru(IV) на TiO_2 образуются вследствие формирования ковалентных связей $\text{Ru(IV)}-\text{O}$ с участием одной или нескольких гидроксогрупп (рис. 6). В случае модифицированного TiO_2 с учетом известных структур комплексов ионов металлов с ИДУМФ в растворе [32, 33], а также поверхностных комплексов с участием привитой ИДА можно допустить, что на поверхности образуются хелатные структуры с участием атома азота и кислорода иминодиацетатной группы комплексона (рис. 6). Высокая устойчивость хелатных структур приводит к более прочному закреплению Ru(IV) на модифицированном носителе.

Активность рутениевых катализаторов в реакции восстановления *n*-нитрофенола

Используемая в настоящей работе для оценки активности нанесенных металлокатализаторов реакция восстановления *n*-нитрофенола является удобной

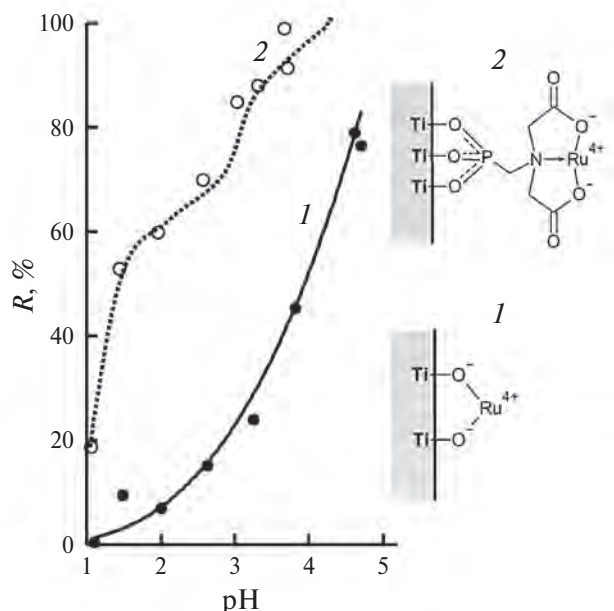


Рис. 6. Зависимость степени сорбции Ru(IV) от кислотности среды на TiO₂ (1), ИДУМФ-TiO₂ (2) и схематическое изображение структуры поверхностных комплексов Ru(IV); C_{Ru(IV)} = 0.5 ммоль/л, C_{сорбент} = 1 г/л

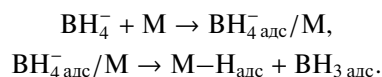
Fig. 6. Dependence of the degree of Ru(IV) sorption on the acidity of the medium on TiO₂ (1), PMIDA-TiO₂ (2), and a schematic representation of the structure of surface complexes of Ru(IV) C_{Ru(IV)} = 0.5 mmol/dm³, C_{sorbent} = 1 g/dm³

модельной реакцией, которая очень часто встречается в литературе [34–36]. Эта термодинамически возможная реакция при комнатной температуре под действием восстановителей (NaBH₄ и др.) без катализатора протекает с очень низкой скоростью. В присутствии нанесенных металлических катализаторов наблюдается быстрое восстановление нитрогруппы до аминогруппы с образованием *n*-аминофенола (ПАФ). В качестве наиболее эффективных катализаторов обычно используются благородные металлы (Au, Pt, Pd, Ag) [37–40], но о применении Ru известно совсем немного [29–31, 41–46], что делает оценку его каталитических свойств весьма важной задачей.

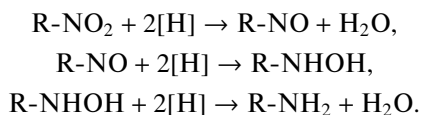
Для изучения реакции восстановления ПНФ был использован спектрофотометрический метод, основанный на значительном различии в спектрах поглощения ПНФ и продукта его восстановления ПАФ. В условиях протекания реакции в слабощелочной среде ПНФ находится в анионной форме с максимумом поглощения при 400 нм (рис. 7а). При добавлении восстановителя NaBH₄ в спектре не наблюдается каких-либо изменений в течение длительного времени. В присутствии изучаемых рутениевых катализаторов происходит быстрое (5–20 мин) уменьшение поглощения при 400 нм с одновременным появлением

нового максимума при 295 нм, относящегося к ПАФ (рис. 7а).

Восстановление ПНФ протекает по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда, предполагающему адсорбцию обоих реагентов на поверхности катализатора [8, 34, 47]. Механизм восстанавливающего действия NaBH₄ в присутствии различных металлокатализаторов является гидридным [48]. За первоначальной адсорбцией BH₄[–] на поверхности металлической частицы следует гетеролитический разрыв связи В–Н с переносом гидрид-иона на активный центр металла с образованием поверхностного гидрида («активированный атомарный водород»):



Молекула ПНФ адсорбируется через нитрогруппу на активных центрах катализатора, где происходит ее активация. Процесс восстановления является ступенчатым с образованием промежуточных продуктов восстановления (нитрозофенол, гидроксиламинофенол):



Наблюдаемый характер изменения спектров поглощения ПНФ в ходе восстановления в присутствии изучаемых катализаторов (наличие изобестических точек при 285 и 310 нм) показывает, что единственным продуктом реакции является ПАФ (рис. 7а). Для установления влияния носителя на каталитическую активность рутения, эксперимент проводили в идентичных условиях с использованием ионов Ru(IV), закрепленных на поверхности исходного и модифицированного TiO₂. Образование металлического рутения при этом происходит *in situ* за счет быстрого восстановления Ru(IV) боргидридом, в то время как в большинстве случаев используются уже готовые металлические формы катализаторов. Преимуществом предлагаемого метода является снижение риска агрегации и дезактивации наночастиц металла, поскольку их формирование происходит непосредственно перед началом каталитической реакции.

Кинетические кривые, отражающие изменение концентрации ПНФ во времени (рис. 7б, 7в), показывают, что для всех изученных систем на начальном участке наблюдается индукционный период (1–3 мин), наличие которого связано с реструктуризацией металлических частиц, индуцированной адсорбцией ПНФ [8, 34, 35, 46], а также в нашем случае необходимостью восстановления Ru(IV) до металла. В условиях большого избытка NaBH₄ (концентрация 0.01–0.03 моль/л, 100–1000-кратный избыток по отношению к ПНФ) скорость химической реак-

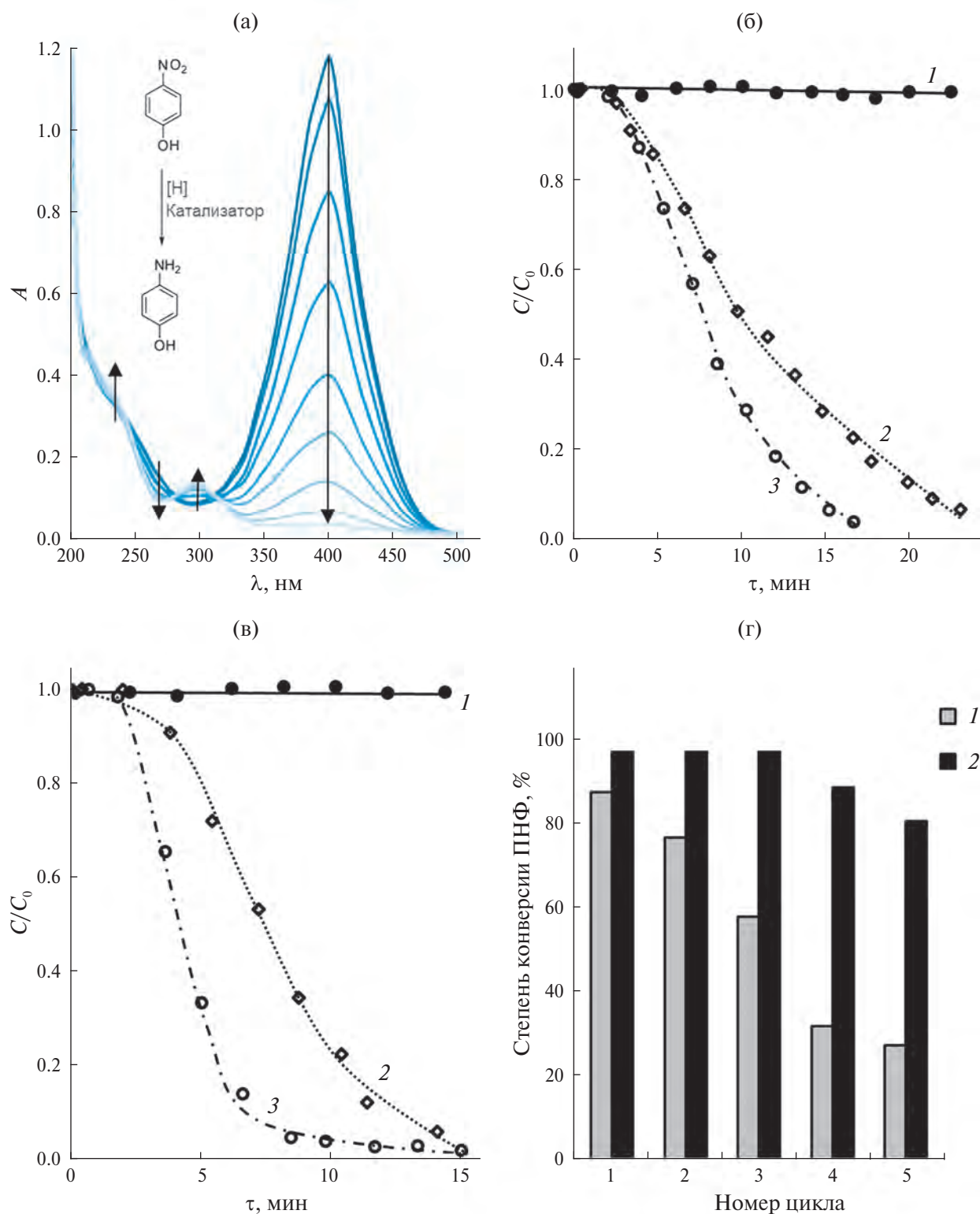


Рис. 7. Изменение спектров поглощения раствора ПНФ в ходе восстановления в присутствии Ru^{IV} /ИДУМФ- TiO_2 (а). Время протекания реакции 0–15 мин. Содержание Ru 1.3 мкмоль, $C_{\text{ПНФ}} = 0.9$ ммоль/л, $C_{\text{NaBH}_4} = 111$ ммоль/л. Кинетические кривые восстановления ПНФ в присутствии катализаторов Ru^{IV} / TiO_2 (б) и Ru^{IV} /ИДУМФ- TiO_2 (в). Содержание рутения, мкмоль: 0 (1), 1.3 (2), 2.6 (3). Исследование стабильности катализаторов (г): Ru^{IV} / TiO_2 (1) и Ru^{IV} /ИДУМФ- TiO_2 (2)

Fig. 7. Changes in the absorption spectra of a *p*-NP solution during reduction in the presence of Ru^{IV} /PMIDA- TiO_2 (a). Reaction time: 0–15 min. Ru content 1.3 μmol ; $C_{\text{p-NP}} = 0.9$ mmol/dm³, $C_{\text{NaBH}_4} = 111$ mmol/dm³. Kinetic curves of *p*-NP reduction in the presence of Ru^{IV} / TiO_2 (б) and Ru^{IV} /PMIDA- TiO_2 (в) catalysts. Ruthenium content, μmol : 0 (1); 1.3 (2); 2.6 (3). Stability study of catalysts (г): Ru^{IV} / TiO_2 (1) and Ru^{IV} /PMIDA- TiO_2 (2)

Таблица 2. Активность гетерогенных катализаторов на основе рутения в реакции восстановления *p*-нитрофенола боргидридом натрия (20–25°C)

Table 2. Activity of heterogeneous catalysts based on ruthenium in the reaction of *p*-nitrophenol reduction with sodium borohydride (20–25°C)

Катализатор	Условия реакции	Кинетические характеристики	Литература
$\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{TiO}_2$	0.9 ммоль/л ПНФ 0.045 ммоль ПНФ 5.26 ммоль NaBH_4 катализатор 2.9 мас. % Ru	$k_{\text{app}} = 0.08 \pm 0.01 \text{ мин}^{-1} / 1.2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (1.3 мкмоль Ru) $k_{\text{app}} = 0.14 \pm 0.02 \text{ мин}^{-1} / 2.3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (2.6 мкмоль Ru) $k_{\text{app}} = 0.30 \pm 0.01 \text{ мин}^{-1} / 4.9 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (5.2 мкмоль Ru) $k_{\text{app}} = 543 \text{ мин}^{-1} \text{ г}^{-1} \text{ Ru}$ ($9 \text{ с}^{-1} \text{ г}^{-1}$) TOF = 2.5 мин^{-1} (152 ч^{-1})	Наст. работа
$\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{ИДУМФ-TiO}_2$	0.9 ммоль/л ПНФ 0.045 ммоль ПНФ 5.26 ммоль NaBH_4 катализатор 2.7 мас. % Ru	$k_{\text{app}} = 0.16 \pm 0.02 \text{ мин}^{-1} / 2.6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (1.3 мкмоль Ru) $k_{\text{app}} = 0.31 \pm 0.04 \text{ мин}^{-1} / 5.1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (2.6 мкмоль Ru) $k_{\text{app}} = 0.47 \pm 0.04 \text{ мин}^{-1} / 7.9 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (5.2 мкмоль Ru) $k_{\text{app}} = 1091 \text{ мин}^{-1} \text{ г}^{-1} \text{ Ru}$ ($18 \text{ с}^{-1} \text{ г}^{-1}$) TOF = 4.9 мин^{-1} (299 ч^{-1})	Наст. работа
$\text{Ru}^0/\text{полиэтилен-гликоль}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.3 мкмоль ПНФ 30 ммоль NaBH_4 0.7 мг катализатора	$k_{\text{app}} = 0.27 \text{ мин}^{-1}$, TOF = 204 мин^{-1} (0.5 мас. % Ru) $k_{\text{app}} = 1.2 \text{ мин}^{-1}$, TOF = 433 мин^{-1} (1.05 мас. % Ru)	[29]
$\text{Ru}^{0,\text{IV}}/\text{хитозан-Fe}_3\text{O}_4$	0.29 мкмоль ПНФ 0.03 ммоль NaBH_4	$k_{\text{app}} = 1.5 \text{ мин}^{-1}$, TOF = 33.2 мин^{-1} (0.013 мкмоль Ru)	[30]
$\text{Ru}^0/\text{Сополимер бензол-бензиламин}$	0.5 ммоль ПНФ 2.5 ммоль NaBH_4 0.5 мг катализатора	TOF = 9.5 мин^{-1}	[31]
$\text{Ru}^0/\text{хитозан-MnFe}_2\text{O}_4$	0.15 мкмоль ПНФ 0.15 ммоль NaBH_4 1 мг катализатора (0.46% Ru)	$k_{\text{app}} = 0.078 \text{ с}^{-1}$, TOF = 925 ч^{-1}	[41]
$\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{C(актив.)}$	0.1 ммоль/л ПНФ 0.01 ммоль NaBH_4 2.5 мг катализатора (3% Ru)	$k_{\text{app}} \sim 0.5 \text{ мин}^{-1}$	[42]
$\text{Ru}^0/\text{дендример поли(амидоамин)}$	0.1 ммоль/л ПНФ 5 ммоль/л NaBH_4 2.5 мкмоль/л катализатора	$k_{\text{app}} = (2-6) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	[43]
$\text{Ru}^0/\text{Co}_3\text{O}_4$	0.08 ммоль/л ПНФ 0.4 моль/л NaBH_4	$k_{\text{app}} = 0.05 \text{ с}^{-1}$, TOF = 159.03 ч^{-1}	[44]
$\text{Ru}^0/\text{наноструктуры}$	0.15 ммоль/л ПНФ 10 ммоль/л NaBH_4 2.2 мкмоль/л (0.46% Ru)	$k_{\text{app}} = 0.022 \text{ мин}^{-1}$ (нанокаркас) $k_{\text{app}} = 0.005 \text{ мин}^{-1}$ (нанопроволока)	[45]
$\text{Ru}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ (макросферы)	0.39 мкмоль ПНФ 0.2 ммоль/л NaBH_4	$k_{\text{app}} = 10\,000 \text{ мин}^{-1} \text{ г}^{-1} \text{ Ru}$	[46]

ции не зависит от его концентрации, и реакция имеет псевдопервый порядок по ПНФ. Изменение концентрации ПНФ описывается линейной зависимостью $\ln C$ от времени, что используется для определения кажущейся константы скорости (k_{app}). Величина k_{app} зависит от концентрации ПНФ в соответствии с механизмом Ленгмюра–Хиншельвуда, предполагающим зависимость константы скорости от степени заполнения поверхности катализатора реагентами [43]. Для сопоставления различных каталитических систем обычно используются значения k_{app} , нормированные на массу катализатора. Для изучаемой реакции (концентрация ПНФ 0.9 ммоль/л) эти значения составляют: $k_{\text{app}} = 543 \text{ мин}^{-1} \text{ г}^{-1}$ для $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{TiO}_2$ и $k_{\text{app}} = 1091 \text{ мин}^{-1} \text{ г}^{-1}$ для $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{ИДУМФ-TiO}_2$ (табл. 2). Величины TOF, рассчитанные по начальному участ-

ку кинетических кривых, равны $152 (\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{TiO}_2)$ и $299 \text{ ч}^{-1} (\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{ИДУМФ-TiO}_2)$. Таким образом, химическое модифицирование поверхности TiO_2 увеличивает каталитическую активность рутения в ~2 раза. Причиной этого, вероятно, является более прочное хелатирование прекурсора катализатора – ионов Ru(IV) – поверхностными иминодиацетатными группами ИДУМФ- TiO_2 по сравнению с ОН-группами исходного TiO_2 (рис. 6), что способствует стабилизации металлических частиц рутения на поверхности. Действительно, изучение стабильности работы катализаторов показало, что в серии последовательных каталитических циклов снижение активности рутения на модифицированном носителе происходит значительно медленнее, чем на исходном (рис. 7г). Кроме того, свой вклад в повышение каталитической активности

вносит меньший размер частиц металлического рутения, образующихся на поверхности модифицированного TiO_2 .

Полученные кинетические характеристики изучаемых рутениевых катализаторов сопоставимы с приведенными в литературе данными для рутения, нанесенного на различные подложки, такие как активированный уголь, Al_2O_3 , Co_3O_4 , композитные носители на основе оксидов Fe и Mn, синтетических и природных (хитозан) полимеров и пр. (табл. 2). Таким образом, координационная гетерогенизация Ru через поверхностные иминодиацетатные группы является эффективным способом получения активных рутениевых катализаторов для реакции гидрирования нитроаренов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые проведена ковалентная иммобилизация имино-N,N-диуксусной-N-метилефосфоновой кислоты (ИДУМФ) на поверхности мезопо-

ристого TiO_2 (анатаз). Закрепление ИДУМФ происходит за счет тридентатного связывания фосфоновой группы, тогда как иминодиацетатный фрагмент остается свободным и доступным для координации ионов металлов. На основе полученного органоинерального носителя синтезирован рутениевый катализатор ($\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{ИДУМФ-TiO}_2$), проявляющий более высокую по сравнению с рутением на исходном носителе ($\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{TiO}_2$) активность в реакции восстановления *n*-нитрофенола боргидридом натрия. Разработанный подход к координационной гетерогенизации металлокатализаторов открывает новые возможности для создания эффективных и устойчивых к вымыванию каталитических систем на основе оксидных носителей. К перспективным направлениям дальнейших исследований относится расширение круга закрепляемых металлов, включая переходные металлы (Cu, Ni, Co и пр.), а также применение полученных катализаторов в других низкотемпературных реакциях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leybo D., Ubong J.E., Matteo M. et al. *Chem. Soc. Rev.* 2024. Vol. 53. No. 21. P. 10450. <https://doi.org/10.1039/D4CS00527A>
2. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_002449734/
3. Мингалев П.Г., Лисичкин Г.В. *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 6. С. 604. <https://doi.org/10.1070/rc2006v075n06abeh002478>
4. Queffelec C., Petit M., Janvier P. et al. *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. No. 7. P. 3777. <https://doi.org/10.1021/cr2004212>
5. Pujari S.P., Scheres L., Marcelis A.T. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. No. 25. P. 6322. <https://doi.org/10.1002/anie.201306709>
6. Haghighi F.H., Mercurio M., Cerra S. et al. *J. Mater. Chem. B.* 2023. Vol. 11. No. 11. P. 2334. <https://doi.org/10.1039/d2tb02576k>
7. Akter T., Islam A., Miad A.A. et al. *ChemistryOpen*. 2025. Vol. 14. No. 12. — Article ID e202500342. <https://doi.org/10.1002/open.202500342>
8. Veerakumar P., Ramdass A., Rajagopal S. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. Vol. 13. No. 7. P. 4761. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7568>
9. Зайцева Ю.Н., Еремина А.О., Сычева В.В. и др. *Журн. неорган. химии*. 2024. Т. 69. № 4. С. 496. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24040059>
10. Zheng A.L. T., Teo E.Y.L., Seenivasagam S. et al. *J. Porous Mater.* 2024. Vol. 31. No. 5. P. 1557. <https://doi.org/10.1007/s10934-024-01618-4>
11. Gao W., Dickinson L., Grozinger C. et al. *Langmuir*. 1996. Vol. 12. No. 26. P. 6429. <https://doi.org/10.1021/la9607621>
12. Helmy R., Fadeev A.Y. *Langmuir*. 2002. Vol. 18. No. 23. P. 8924. <https://doi.org/10.1021/la0262506>
13. Zeninger L., Portill L., Halik M. et al. *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22. No. 38. P. 13506. <https://doi.org/10.1002/chem.201601920>
14. Viorneri C., Chevolut Y., Leonard D. et al. *Langmuir*. 2002. Vol. 18. No. 7. P. 2582. <https://doi.org/10.1021/la010908i>
15. Guerrero G., Mutin P.H., Vioux A. *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13. No. 11. P. 4367. <https://doi.org/10.1021/cm001253u>
16. Rivest J.B., Li G., Sharp I.D. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5. No. 14. P. 2450. <https://doi.org/10.1021/jz501050f>
17. Pawsey S., Yach K., Reven L. *Langmuir*. 2002. Vol. 18. No. 13. P. 5205. <https://doi.org/10.1021/la015749h>
18. Кропачева Т.Н., Газизянова А.Р., Корнев В.И. *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 2. С. 156. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22020088>

19. Газизьянова А.Р., Кропачева Т.Н. *Вестник технол. ун-та*. 2024. Т. 27. № 8. С. 10.
https://doi.org/10.55421/1998-7072_2024_27_8_10
20. Das M., Mishra D., Dhak P. et al. *Small*. 2009. Vol. 5. No. 24. P. 2883. <https://doi.org/10.1002/sml.200901219>
21. Demin A.M., Mekhaev A.V., Esin A.A. et al. *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 440. P. 1196.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.147>
22. Sahu S.K., Chakrabarty A., Bhattacharya D. et al. *J. Nanopart. Res.* 2011. Vol. 13. No. 6. P. 2475.
<https://doi.org/10.1007/s11051-010-0140-y>
23. Li S.Y. *J. Mol. Struct.* 2016. Vol. 1125. P. 296. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.079>
24. Проблемы кристаллохимии / Отв. ред. Порай-Кошиц М.А. М.: Наука, 1986.
25. The International XPS Database. Электронный ресурс. <https://xpsdatabase.net>
26. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (Number 20). Version 5.0. Электронный ресурс.
<https://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>
27. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. 256 с. https://rusneb.ru/catalog/000200_000018_rc_898063/?ysclid=mqj9y0xzo2203393878
28. Morgan D. *Surf. Interface Anal.* 2015. Vol. 47. No. 11. P. 1072. <https://doi.org/10.1002/sia.5852>
29. Gregor L., Reilly A.K., Dickstein T.A. et al. *ACS Omega*. 2018. Vol. 3. No. 11. P. 14717.
<http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.8b02382>
30. Dickstein T.A., Zhou E., Hershberger K.K. et al. *Carbohydr. Polym.* 2021. Vol. 269. P. 118267.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118267>
31. Mondal J., Kundu S.K., Hung Ng W.K. et al. *Chem. Eur. J.* 2015. Vol. 21. No. 52. P. 19016.
<https://doi.org/10.1002/chem.201504055>
32. Dhansay M.A., Linder P.W. *J. Coord. Chem.* 1993. Vol. 28. No. 2. P. 133.
<https://doi.org/10.1080/00958979308035153>
33. Sawada K., Duan W., Ono M. et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000. No. 6. P. 919.
<https://doi.org/10.1039/A909207B>
34. Aditya T., Pal A., Pal T. *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. No. 46. P. 9410. <https://doi.org/10.1039/C5CC01131K>
35. Herves P., Perez-Lorenzo M., Liz-Marzar L.M. et al. *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. No. 17. P. 5577.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35029G>
36. Juarez A.O.C., Lopez E.I.O., Kesarla M.K. et al. *ACS Omega*. 2024. Vol. 9. No. 31. P. 33335.
<http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.4c04185>
37. Nguyen T.B., Huang C.P., Doong R. *Appl. Catal. B*. 2019. Vol. 240. P. 337.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.035>
38. Larm E., Thon J.A., Vazmitsel Y. et al. *Nanoscale Adv.* 2019. Vol. 1. No. 12. P. 4665.
<https://doi.org/10.1039/C9NA00645A>
39. Yelboga M., Akbayrak M. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2025. Vol. 102. P. 800.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.076>
40. Савельева А.С., Евдокимова Е.В., Мамонтов Г.В. *Журн. неорган. химии*. 2024. Т. 69. № 11. С. 1643.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X24110133>
41. Liew K.H., Lee T.K., Yarmoo M.A. et al. *Catalysts*. 2019. Vol. 9. No. 3. P. 254. <https://doi.org/10.3390/catal9030254>
42. Gopiraman M., Muneeswaren M., Kim I.S. *Nano. Prog.* 2019. Vol. 1. No. 1. P. 30.
<https://doi.org/10.36686/ARIVIYAL.NP.2019.01.01.005>
43. Antonels N.C., Meijboom R. *Langmuir*. 2013. Vol. 29. No. 44. P. 13433. <https://doi.org/10.1021/la402885k>
44. Yelboga M., Akbayrak M. *J. Water Process Eng.* 2025. Vol. 75. P. 107866. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.107866>
45. Ye H., Wang Q., Catalano M. et al. *Nano Lett.* 2016. Vol. 16. No. 4. P. 2812.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00607>
46. Shultz L.R., Feit C., Stanberry J. et al. *Catalysts*. 2021. Vol. 11. No. 2. P. 165. <https://doi.org/10.3390/catal11020165>
47. Xie W., Grzeschik R., Schlucker S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. No. 44. P. 13729.
<https://doi.org/10.1002/anie.201605776>
48. Abdelhamid H.N. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46. No. 1. P. 726.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.186>

REFERENCES

1. Leybo D., Ubong J.E., Matteo M. et al. *Chem. Soc. Rev.* 2024;53(21):10450. <https://doi.org/10.1039/D4CS00527A>
2. Lisichkin G.V., Fadeev A.Yu., Serdan A.A. et al. *Khimiya privitykh poverkhnostnykh soedinenii*. Moscow: Fizmatlit; 2003. https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_002449734/
3. Mingalyov P.G., Lisichkin G.V. *Russ. Chem. Rev.* 2006;75(6):541. <https://doi.org/10.1070/rc2006v075n06abeh002478>
4. Queffelec C., Petit M., Janvier P. et al. *Chem. Rev.* 2012;112(7):3777. <https://doi.org/10.1021/cr2004212>
5. Pujari S.P., Scheres L., Marcelis A.T. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014;53(25):6322. <https://doi.org/10.1002/anie.201306709>
6. Haghighi F.H., Mercurio M., Cerra S. et al. *J. Mater. Chem. B.* 2023;11(11): 2334. <https://doi.org/10.1039/d2tb02576k>
7. Akter T., Islam A., Miad A.A. et al. *ChemistryOpen*. 2025;14(12) – Article ID e202500342. <https://doi.org/10.1002/open.202500342>
8. Veerakumar P., Ramdass A., Rajagopal S. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013;13(7):4761. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7568>
9. Zaitseva Yu.N., Eremina A.O., Sychev V.V. et al. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2024;69(4):486. <https://doi.org/10.1134/s0036023624600527>
10. Zheng A.L. T., Teo E.Y.L., Seenivasagam S. et al. *J. Porous Mater.* 2024; 31(5):1557. <https://doi.org/10.1007/s10934-024-01618-4>
11. Gao W., Dickinson L., Grozinger C. et al. *Langmuir*. 1996;12(26):6429. <https://doi.org/10.1021/la9607621>
12. Helmy R., Fadeev A.Y. *Langmuir*. 2002;18(23):8924. <https://doi.org/10.1021/la0262506>
13. Zeninger L., Portill L., Halik M. et al. *Chem. Eur. J.* 2016;22(38):13506. <https://doi.org/10.1002/chem.201601920>
14. Viorner C., Chevolot Y., Leonard D. et al. *Langmuir*. 2002;18(7):2582. <https://doi.org/10.1021/la010908i>
15. Guerrero G., Mutin P.H., Vioux A. *Chem. Mater.* 2001;13(11):4367. <https://doi.org/10.1021/cm001253u>
16. Rivest J.B., Li G., Sharp I.D. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014;5(14):2450. <https://doi.org/10.1021/jz501050f>
17. Pawsey S., Yach K., Reven L. *Langmuir*. 2002;18(13):5205. <https://doi.org/10.1021/la015749h>
18. Kropacheva T.N., Gazizyanova A.R., Kornev V.I. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022;67(2):139. <https://doi.org/10.1134/S0036023622020085>
19. Gazizyanova A.R., Kropacheva T.N. *Vestnik tekhnol. un-ta*. 2024;27(8):10. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2024_27_8_10
20. Das M., Mishra D., Dhak P. et al. *Small*. 2009;5(24):2883. <https://doi.org/10.1002/smll.200901219>
21. Demin A.M., Mekhaev A.V., Esin A.A. et al. *Appl. Surf. Sci.* 2018;440:1196. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.147>
22. Sahu S.K., Chakrabarty A., Bhattacharya D. et al. *J. Nanopart. Res.* 2011;13(6):2475. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0140-y>
23. Li S.Y. *J. Mol. Struct.* 2016;1125:296. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.079>
24. Poray-Koshits M.A., editor. *Problemy kristalloghimii*. Moscow: Nauka; 1986.
25. *The International XPS Database*. <https://xpsdatabase.net>
26. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (Number 20). Version 5.0*. <https://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>
27. Nefedov V.I. *Rentgenoelektronnaya spektroskopiya khimicheskikh soedinenii. Spravochnik*. Moscow: Khimiya; 1984. https://rusneb.ru/catalog/000200_000018_rc_898063/?ysclid=mqj9y0xzo2203393878
28. Morgan D. *Surf. Interface. Anal.* 2015;47(11):1072. <https://doi.org/10.1002/sia.5852>
29. Gregor L., Reilly A.K., Dickstein T.A. et al. *ACS Omega*. 2018;3(11):14717. <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.8b02382>
30. Dickstein T.A., Zhou E., Hershberger K.K. et al. *Carbohydr. Polym.* 2021;269:118267. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118267>
31. Mondal J., Kundu S.K., Hung Ng W.K. et al. *Chem. Eur. J.* 2015;21(52):19016. <https://doi.org/10.1002/chem.201504055>
32. Dhansay M.A., Linder P.W. *J. Coord. Chem.* 1993;28(2):133. <https://doi.org/10.1080/00958979308035153>
33. Sawada K., Duan W., Ono M. et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000(6):919. <https://doi.org/10.1039/A909207B>

34. Aditya T., Pal A., Pal T. *Chem. Commun.* 2015;51(46):9410. <https://doi.org/10.1039/C5CC01131K>
35. Herves P., Perez-Lorenzo M., Liz-Marzat L.M. et al. *Chem. Soc. Rev.* 2012;41(17):5577. <https://doi.org/10.1039/C2CS35029G>
36. Juarez A.O.C., Lopez E.I.O., Kesarla M.K. et al. *ACS Omega.* 2024;9(31):33335. <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.4c04185>
37. Nguyen T.B., Huang C.P., Doong R. *Appl. Catal. B.* 2019;240:337. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.035>
38. Larm E., Thon J.A., Vazmitsel Y. et al. *Nanoscale Adv.* 2019;1(12):4665. <https://doi.org/10.1039/C9NA00645A>
39. Yelboga M., Akbayrak M. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2025;102:800. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.076>
40. Savel'eva A.S., Evdokimova E.V., Mamontov G.V. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2024;69(11):1754. <https://doi.org/10.1134/S0036023624602356>
41. Liew K.H., Lee T.K., Yarmoo M.A. et al. *Catalysts.* 2019;9(3):254. <https://doi.org/10.3390/catal9030254>
42. Gopiraman M., Muneeswaren M., Kim I.S. *Nano. Prog.* 2019;1(1):30. <https://doi.org/10.36686/ARIVIYAL.NP.2019.01.01.005>
43. Antonels N.C., Meijboom R. *Langmuir.* 2013;29(44):13433. <https://doi.org/10.1021/la402885k>
44. Yelboga M., Akbayrak M. *J. Water Process Eng.* 2025;75:107866. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.107866>
45. Ye H., Wang Q., Catalano M. et al. *NanoLett.* 2016;16(4):2812. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00607>
46. Shultz L.R., Feit C., Stanberry J. et al. *Catalysts.* 2021;11(2):165. <https://doi.org/10.3390/catal11020165>
47. Xie W., Grzeschik R., Schlucker S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016;55(44):13729. <https://doi.org/10.1002/anie.201605776>
48. Abdelhamid H.N. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021;46(1):726. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.186>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кропачева Татьяна Николаевна — канд. хим. наук; доц., Удмуртский государственный университет, Ижевск, Российская Федерация
E-mail: krop@uni.udm.ru

Ложкин Алексей Станиславович — асп., Удмуртский государственный университет, Ижевск, Российская Федерация
E-mail: lexa.lojkin@yandex.ru

Гильмутдинов Фаат Залалутдинович — канд. физ.-мат. наук; вед. науч. сотр., Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск, Российская Федерация
E-mail: gilmutdinov_f@mail.ru

Алалыкин Александр Сергеевич — канд. физ.-мат. наук; доц., Удмуртский государственный университет; Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск, Российская Федерация
E-mail: alalykin@udsu.ru

Закирова Раушания Мазитовна — канд. физ.-мат. наук; доц., Удмуртский государственный университет, Ижевск, Российская Федерация
E-mail: ies@udsu.ru

Маратканова Алена Николаевна — канд. физ.-мат. наук; ст. науч. сотр., Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск, Российская Федерация
E-mail: alena_m@newmail.ru

ABOUT THE AUTHORS

Kropacheva, Tatiana N. — Cand. Sci. (Chem.); Associate Professor, Udmurt State University, Izhevsk, Russian Federation
E-mail: krop@uni.udm.ru

Lozhkin, Alexey S. — Postgraduate Student, Udmurt State University, Izhevsk, Russian Federation
E-mail: lexa.lojkin@yandex.ru

Gilmutdinov, Faat Z. — Cand. Sci. (Phys.-Math.); Leading Researcher, Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russian Federation
E-mail: gilmutdinov_f@mail.ru

Alalykin, Alexander S. — Cand. Sci. (Phys.-Math.); Associate Professor, Udmurt State University; Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russian Federation
E-mail: alalykin@udsu.ru

Zakirova, Raushaniya M. — Cand. Sci. (Phys.-Math.); Associate Professor, Udmurt State University, Izhevsk, Russian Federation
E-mail: ies@udsu.ru

Maratkanova, Alena N. — Cand. Sci. (Phys.-Math.); Senior Researcher, Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russian Federation
E-mail: alena_m@newmail.ru

Поступила в редакцию 26.04.2026
После доработки 01.06.2026
Принята к публикации 02.06.2026

Received April 26, 2026
Revised June 01, 2026
Accepted June 02, 2026