Костенко Людмила Степанівна, провідний інженер кафедри аналітичної хімії, Київський національний університет імені Тараса Шевченка. Назва дисертації: &laquo;Кремнеземвмісні оксидні матеріали, функціоналізовані алкіламінофосфоновими групами: синтез, будова закріпленого шару та властивості&raquo;. Шифр та назва спеціальності 02.00.01 неорганічна хімія. Спецрада Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

КОСТЕНКО ЛЮДМИЛА СТЕПАНІВНА

УДК 546.183-325+546.05 + 541.183 + 543.33

ДИСЕРТАЦІЯ

"КРЕМНЕЗЕМВМІСНІ ОКСИДНІ МАТЕРІАЛИ,

ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ АЛКІЛАМІНОФОСФОНОВИМИ

ГРУПАМИ: СИНТЕЗ, БУДОВА ЗАКРІПЛЕНОГО ШАРУ ТА

ВЛАСТИВОСТІ"

02.00.01 – неорганічна хімія

Подається на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,

результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ (Костенко Л.С.)

Науковий керівник

АЛЕКСЄЄВ СЕРГІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

кандидат хімічних наук, доцент

КИЇВ – 2020

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ 14

ВСТУП 15

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ. ГЕТЕРОГЕНІЗОВАНІ Р-ОРГАНІЧНІ КОМПЛЕКСОНИ: ВЛАСТИВОСТІ,

ОДЕРЖАННЯ ТА ПЕВНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ

21

1.1. Амінофосфонати – хелатні групи для функціоналізованих

матеріалів

21

1.1.1. Деякі аспекти практичного застосування АФК 21

1.1.2. Методи одержання -амінофосфонатів 23

1.1.3. Ключові моменти координаційних властивостей ФОК 25

1.2. Одержання органо-мінеральних матеріалів 30

1.2.1. Різноманітність носіїв та методів функціоналізовання матеріалів 30

1.2.2. Методи модифікування поверхні оксидних носіїв 31

1.2.3. Взаємозв’язок поверхневого шару та методу модифікування 33

1.3. Модифікування глинистих мінералів: нові можливості 35

1.4. Одержання Р-вмісних функціоналізованих матеріалів 37

1.4.1. Сорбційні властивості матеріалів з закріпленими АФК 39

1.5. Методи дослідження будови поверхневого шару 41

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

46

2.1. Матеріали та реактиви 46

2.2. Хімічне модифікування кремнеземів фосфоровмісними

комплексонами

47

2.2.1. Одержання алкіламінокремнеземів методом силанізування 48

2.2.2. Синтез кремнеземів з закріпленими амінометиленфосфоновими

групами

51

2.2.3. Синтез Р-вмісних кремнеземів за участю ароматичних альдегідів 54

2.3. Особливості використання даних елементного аналізу 55

2.4. Одержання бентонітів, функціоналізованих Р-вмісними групами 56

2.5. Cинтез хімічно модифікованих наночастинок магнетиту 59

2.6. Методи дослідження матеріалів 61

РОЗДІЛ 3 БУДОВА ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ МАТЕРІАЛІВ,

ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ГРУПАМИ АЛКІЛАМІНОФОСФОНОВИХ КИСЛОТ

67

3.1. Оптимізація умов синтезу SiО2-АФК 67

3.1.1. Вплив концентрації та основності іммобілізованого аміну 68

3.1.2. Вплив природи ацилюючого реагента 71

13

3.2 Ідентифікація хімічної природи та будови поверхневого шару

модифікованих кремнеземів

73

3.2.1. ІЧ спектроскопія з Фур’є перетворенням 73

3.2.2. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія 76

3.2.3. Твердотільна 31P ЯМР спектроскопія 77

3.3. Термохімічна поведінка хімічно модифікованих кремнеземів 82

3.3.1. ТПД-МС дослідження поверхневого шару 84

3.4. Функціоналізовані бентоніти: синтез та характеризація 89

3.5. Будова поверхневого шару модифікованих магнітних

наночастинок

95

3.6. Короткі висновки 100

РОЗДІЛ 4. ГЕТЕРОГЕННІ РІВНОВАГИ ЗА УЧАСТЮ

АМІНОФОСФОНОВИХ ГРУП ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ

102

4.1. Кислотно-основні рівноваги на поверхні модифікованих

кремнеземів

102

4.1.1. Протолітичні рівноваги на поверхні SiО2-АФК 108

4.2. Протолітичні властивості модифікованих бентонітів 113

4.3. Процеси комплексоутворення на поверхні SiО2-АФК 116

4.3.1. Будова комплексів металів на поверхні SiО2-АФК 118

4.3.2. Різнолігандні комплекси La(III) на поверхні SiО2-АФК 123

4.4. Короткі висновки 128

РОЗДІЛ 5. ЗАСТОСУВАННЯ Р-ВМІСНИХ МОДИФІКОВАНИХ

МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ СОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ

З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

130

5.1. Сорбційні властивості модифікованих кремнеземів 130

5.2. Сорбційні властивості модифікованих бентонітів 135

5.3. Сорбційне вилучення іонів РЗЕ фосфоровмісними сорбентами 140

5.3.1. Сорбція іонів РЗЕ(III) на модифікованих кремнеземах 141

5.3.2. Сорбція іонів Eu(III) функціоналізованими магнетитами 144

5.4. Застосування сорбентів в процесах водоочищення 147

5.5. Модифіковані кремнеземи як наповнювачі флуоровмісних

мембран

150

5.6. Короткі висновки 154

ВИСНОВКИ 156

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 158

ДОДАТОК 179

ВИСНОВКИ

Урезультатівиконаннядисертаційногодослідженняпоказановплив

умовсинтезутабудовиповерхневогополіфункціональногошару

кремнеземвміснихматеріалівмодифікованихалкіламінофсфоновими

групаминаїхпротолітичнікомплексоутворюючівластивостітасорбційне

вилученняіонівважкихтарідкісноземельнихметалів

Оптимізованоумовиодержаннякремнеземівззакріпленими

алкіламінофосфоновимигрупамизареакцієюКабачникаФілдса

Встановленощоступіньперетворенняаміногрупвамінофосфонові

залежитьвідосновностііммобілізованихаміногруптазростаєпри

збільшенніїхповерхневоїконцентраціїзарахунокменшогозв’язуванняз

силанольнимигрупамиУсередовищідиглімувприсутності

формальдегідудосягаютьсянайвищівиходиамінометиленфосфонових

кислот

МетодомРФЕСвстановленоцвітеріоннуформузакріплених

амінофосфоновихгруптаприсутністьзалишковихаміногрупв

іммобілізованомушаріОАФКЗаданимитвердотільноїЯМР

спектроскопіїлишезразкизвисокимиконцентраціямизакріплених

амінофосфосфоновихгрупСмкмольм

маютьлокальнооднорідне

оточеннязарахунокпослабленнявзаємодіїміжгрупамиповерхневого

шаруІммобілізованіалкіламінофосфоновікислотитермічностійкідо

°адеструкціяіАФКлімітуєтьсязамісникамив

фрагментіліганду

ВстановленощопротолітичнівластивостіОАФКвизначаються

сумарнимвнескомвсіхгрупповерхневогошаруЗгіднозмоделлю

неперервногорозподілуконстантрівновагигідрофобізаціяповерхніО

МАФКсуттєвозменшуєнеоднорідністьнайближчогооточення

метиламінофосфоновоїкислотиОхарактеризованопротолітичні

властивостііАДФКіззастосуванняммоделіхімічнихреакцій

Показанощозниженнякислотностііммобілізованихамінодифосфонових



кислотзадругимступенемзумовленалишеїхвзаємодієюззалишковими

аміногрупамизавідсутностівпливусиланольнихгрупповерхні

ПоказанощозакріпленімонофосфоновікислотиєОдонорними

хелатуючимилігандамиДляАФКрізноїбудовинайвищу

спорідненістьдоіонівтаметалівпроявляютьамінодифосфонові

кислотищокорелюєзпослідовністюзмінивеличинконстантстійкості

аналогічнихкомплексівАДФКурозчиніАДФКвилучаєРЗЕприрН

айогосорбційнаємністьлишаєтьсясталоюпротягомпринаймніп’яти

цикліврегенераціїВведенняАДФКугідрофобні

полівініліденфлуориднімембранинадаєїмгідрофільнівластивостіа

збільшенняпропускноїздатностіводитакоїпротонопровідноїмембрани

зумовленависокоюоб’ємноюміграцієюпротонівамінодифосфонових

груп

ВпершеодержанофункціоналізованіРвміснимигрупами

наночастинкимагнетитуДоведенощощільнакремнеземнаоболонка

наночастинокмагнетитузумовлюєїхефективнийзахиствідвзаємодіїз

кислотамиПоказанаперспективністьАДФКдля

багаторазовоговилученняіонівІІІтаконцентруваннязрозведених

розчинівупоєднаннізмагнітнимвідділеннямсорбенту

ВпершепроведенафункціоналізаціябентонітуамінометиленфосфоновимигрупамиДоведенагідролітичнастійкістьАФК

ПоказанощозбільшенняміжшаровоївідстаніуФКпорівняноіз

немодифікованимбентонітомсуттєвопокращуєйогофільтраційні

характеристикиЦедозволяєвикористовуватиФКдляочищення

річковоїводивдинамічнихумовахПрицьомудосягаєтьсякількісне

вилученняіонівплюмбуму