

УДК 678.85: 661.183

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-1-94-107

Т.Д. Батуева¹, М.Г. Щербань², М.В. Брюханова², Н.Б. Кондрашова¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМИДНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Синтезированы сорбенты на основе кремнеземов со структурой пор MCM-41, модифицированные амидными группами. Методами низкотемпературной сорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии определены текстурно-структурные свойства исследуемых кремнеземных сорбентов. Изучены кинетика сорбции меди (II), никеля (II), кобальта (II) из водных растворов полученными реагентами, определена зависимость сорбционной способности реагентов от способа модификации кремнеземной основы и концентрации мономера при совместной сорбции металлов. Показана возможность разделения исследуемых цветных металлов полученными реагентами.

Ключевые слова: мезопористый кремнезем; модификация; гидразид; амид; сорбция

T.D. Batueva¹, M.G. Shcherban², M.V. Brukhanova², N.B. Kondrashova¹

¹Federal State Budgetary Institution of Science Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

²Perm State University, Perm, Russia

SORBENTS BASED ON MESOPOROUS SILICA MODIFIED BY AMIDIC FUNCTIONAL GROUPS

Synthesized sorbents based on silica with a pore structure of MCM-41, modified with amide groups. Using the low-temperature sorption of nitrogen, X-ray phase analysis (XRD), IR spectroscopy, and scanning electron microscopy, the textural and structural properties of the studied silica sorbents were determined. The kinetics of sorption of copper (II), nickel (II), cobalt (II) from aqueous solutions by the obtained reagents was studied, the dependence of the sorption ability of the reagents on the method of modifying the silica base and the monomer concentration during joint sorption of metals was determined. The possibility of separation of the investigated non-ferrous metals by the obtained reagents is shown.

Keywords: mesoporous silica; modification; hydrazide; amide; sorption

Введение

Поиск и разработка способов получения новых доступных и недорогих сорбентов, обладающих способностью группового извлечения ионов металлов из растворов сложного состава, имеет большое значение, так как определение микроколичеств элементов физическими и физико-химическими методами не всегда возможно в силу ограниченности методов по чувствительности и селективности, а также из-за сложности анализируемых объектов. Перспективным является использование комбинированных методов анализа, включающих концентрирование микрокомпонентов, и их последующим определением. Среди способов концентрирования наиболее эффективным является сорбционный метод, позволяющий проводить концентрирование микрокомпонентов из больших объемов растворов на относительно небольшой массе сорбента и не использовать при этом органические растворители. В этой связи особое значение приобретает поиск и разработка способов получения новых доступных и недорогих сорбентов, обладающих способностью группового извлечения ионов металлов из растворов сложного состава.

В последнее время интерес многих исследователей связан с практическим использованием мезоструктурных мезопористых материалов, которые, с одной стороны, сочетают в себе особенности организации пор, присущие кристаллическим структурам, с другой – имеют высокие текстурные показатели. Таким образом, благодаря уникальным геометрическим и физико-химическим свойствам, мезопористые кремнеземные материалы уже сегодня позволили активно их применять в процессах катализа [1–8].

Значительно меньше работ посвящено использованию мезопористых мезофазных структур процессам экстракции и селективной сорбции [9–15]. Известно, что среди большого количества сорбентов, предлагаемых для выделения элементов, наилучшими сорбционными характеристиками обладают поверхностно модифицированные сорбенты. К данному типу сорбентов относятся химически модифицированные кремнеземы (ХМК) [16–18]. Модифицированные кремнеземы удачно сочетают в своем составе положительные свойства матрицы (высокая удельная поверхность, большой объем мезопор) и функциональных групп, эффективных для выделения ацидокомплексов редких и цветных металлов. Как правило, для модифицирования кремнеземной поверхности используются органосиланы с функциональными группами (NH_2 -, CN - и др.), а также соли переходных металлов [19–24]. В данной работе модифицирование поверхности кремнеземов со структурой МСМ-41 проводилось амидами на основе фракций – трет-карбоновых кислот $\text{CH}_3\text{R}_1\text{R}_2\text{CC}(\text{O})\text{OH}$ Versatic, где R_1 и R_2 – алкильные радикалы, а сумма атомов углерода равна 10–19.

Полученные результаты позволяют предложить новые методы выделения и разделения комплексов цветных и редких металлов из сточных вод и технологических растворов, проводить концентрирование микрокомпонентов из больших объемов растворов на относительно небольшой массе сорбента, не используя при этом органические растворители. Поэтому исследование сорбционной способности мезопористых кремнеземных структур является, несомненно, актуальным.

Целью данной работы является изучение сорбционных свойств мезопористых кремнеземных сорбентов, модифицированных амидными функциональными группировками, по отношению к ионам никеля (II), кобальта (II), меди (II).

Экспериментальная часть

Кремнеземную основу сорбентов со структурой пор МСМ-41 получали методом темплатного синтеза в гидротермальных условиях при температуре выдержки 100°C в течение 2 суток [25]. В качестве источника кремния использовали тетраэтоксисилан (ТЕОС), в качестве структурообразующего агента – цетилтриметиламмония бромид (СТАВ). Компоненты синтеза брали в следующих соотношениях: ТЕОС 1 : СТАВ 0.2 : NH₃ 3.5 : H₂O 100.

Функционализация поверхности мезопористых кремнеземов осуществлялась двумя способами: методом постсинтетической модернизации (PM-ДБА) и в процессе гидротермального синтеза SiO₂ (HTS-ДБА) где ДБА – N',N'-дибутиламиды фракций трет-карбоновых кислот CH₃R₁R₂CC(O)OH Versatic; R₁ и R₂ – алкильные радикалы, сумма атомов углерода равна 10.

Модифицирование МСМ-41 методом HTS проводилось при температурно-временных режимах, описанных выше. Функциональный агент в реакционную среду вводился в процессе синтеза диоксида кремния с использованием СТАВ и ТЕОС после образования золя SiO₂, с последующей гидротермальной обработкой смеси, отделением осадка и его сушкой. Темплат (СТАВ) удаляли экстракцией этиловым спиртом, подкисленным HCl.

Функционализация кремнеземной основы методом PM осуществлялась следующим об-

разом: навеску МСМ-41 помещали в круглодонную колбу, добавляли рассчитанное количество ДБА, этиловый спирт и кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов, затем образец отфильтровывали, сушили при температуре 80°C до удаления этанола.

Структурную организацию пор кремнеземной основы исследовали методом (РФА) на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) при использовании CuK_α-излучения ($\lambda_{\text{ср}} = 1,54184 \text{ \AA}$). Сканирование проводилось в угловом интервале $2\Theta = 1,4^\circ - 10^\circ$ с шагом $0,01^\circ - 0,005^\circ$.

Структуру модифицированных кремнеземных сорбентов исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре IFS – 66/S («Bruker», Германия) в области 150–4000, при комнатной температуре; число сканирований 100; разрешающая способность 2 см⁻¹.

Текстурные показатели сорбентов (удельную поверхность, объем и диаметр пор, распределение пор по размерам) определяли низкотемпературной сорбцией азота (при $t = -196^\circ \text{C}$) на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США) после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 90 °C в течение 3 ч.

Сорбционные свойства сополимеров исследовали следующим образом. К 100 мл раствора, содержащего только ионы меди (II) или совместно ионы меди (II), никеля (II), кобальта (II), для создания необходимого pH добавляли хлороводородную кислоту или аммиак соответствующей концентрации. Затем полученную смесь перемешивали с 0,200 г модифицированного кремнезема. Через 20 мин в водной фазе определяли остаточное содержание ионов

металлов на атомно-абсорбционном спектрометре SOLAAR iCE 3500 с пламенной атомизацией (Thermo Fisher Scientific, США). Титры стандартных растворов сульфатов меди (II), никеля (II), кобальта (II) устанавливали также на атомно-абсорбционном спектрометре SOLAAR iCE 3500.

Величину статической сорбционной емкости по металлу (E^M), степень извлечения и коэффициент распределения рассчитывали по формулам (1–4) с погрешностью не более 5 %.

$$E = \frac{C_0 - C_{eq.}}{C_0 \cdot 100\%}, \quad (1)$$

$$E^M = \frac{(C_0 - C_{eq.}) \cdot V}{1000 \cdot m \cdot M}, \quad (2)$$

$$D = \frac{A \cdot 10^3}{C_{Me}}, \quad (3)$$

$$\beta = \frac{D_{Me1}}{D_{Me2}}, \quad (4)$$

где C_0 – концентрация металла в исходном растворе, моль/л; $C_{eq.}$ – остаточная равновесная концентрация извлекаемого металла в растворе, моль/л; C_{Me} – равновесное содержание металла, мг/г; V – объем колбы, мл; m – масса навески сорбента, г; M – молярная масса металла, г/моль; A – равновесная сорбционная емкость по металлу, мл/г.

Расчет термодинамических характеристик адсорбционных равновесий: величины предельной адсорбции сополимера (Γ_∞ , моль/г) и константы адсорбционного равновесия (K) осуществляли путем линеаризации изотермы Ленгмюра [26]:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (5)$$

или:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{K \cdot \Gamma_\infty} + \frac{C}{\Gamma_\infty}, \quad (6)$$

где Γ – величина адсорбции, моль/г; C – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л.

Структуру поверхности покрытий после гравиметрических измерений исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N» с приставкой для энергодисперсионного анализа фирмы Bruker. Поверхность образцов сканировалась при увеличении 1000 раз.

Результаты и обсуждение

Исследование структуры кремнеземной основы методом РФА в малоугловой области $2\theta = 1,4^\circ - 10^\circ$ продемонстрировало наличие на рентгенограмме диоксида кремния малоугловых рефлексов 100, 110, 200, 210, характерных для пространственной группы $R\bar{6}m$, что подтверждает гексагональную организацию пор (МСМ-41) полученного материала. Методом РФА установлено, что модификация кремнезема МСМ-41 амидными группами приводит к разупорядочению пористой структуры.

Результаты исследования структурных особенностей модифицированных функциональными группами кремнеземных сорбентов, полученные методом ИК-спектроскопии, приведены в табл. 1.

Результаты ИК-спектроскопии модифицированных кремнеземных сорбентов

Структурные фрагменты ►	ОН, H ₂ O	NH	C=O	C-N	C=N	C-O	H _{as} Si-O-Si	H _{as} O-Si-O	H _s Si-O-Si
Образец ▼									
SiO ₂ (MCM-41)	3000–4000	-	1636	-	-	-	1236–1091	969	802
ДБА	-	-	1627	1526	-	-	-	-	-
HTS -ДБА	3000–3700	3364	1744 1633	-	1490 1479 1468	-	1232–1089	965	800
PM-ДБА	3000–3700	3312	1628	1597 1569	1467 1425 1412	1379	1241– 1174–1088	967	804

По результатам исследований, проведенных методом ИК-спектроскопии можно предположить, что в процессе модификации кремнеземной основы, скорее всего, происходит взаимодействие кремнеземной матрицы с модифицирующими объектами с образованием, как минимум, водородных связей и ассоциатов. На это указывает снижение интенсивности полосы 3900–2900 см⁻¹. При синтезе методом HTS (в присутствии щелочи, бромида четвертичных аммониевых оснований, в гидротермальных условиях) возможно расщепление амидов по Гофману с образованием аминов.

Исследование текстурных характеристик кремнеземной основы MCM-41 показало, что изотермы сорбции образца имеют форму, характерную для организованных мезопористых структур (IV тип в соответствии с классификацией IUPAC) – изотермы с четко выраженной областью капиллярной конденсации азота. Ад-

сорбционная и десорбционные ветви практически совпадают, что свидетельствует о высокой степени упорядоченности структуры сорбента (табл. 2).

Исследования текстурно-структурных сорбентов, проведенные методами низкотемпературной сорбции азота (табл. 2) и электронной микроскопии, продемонстрировали, что образцы представляют собой мезопористый материал с достаточно развитой удельной поверхностью (до 952 м²/г). Привитые группы достаточно прочно связаны с поверхностью носителя, о чем свидетельствуют значения энергии связи, полученные по методу ТГМ (табл. 2) [26].

Модифицирование значительно сокращает площадь поверхности. В наибольшей степени этот эффект выражен, когда прививка происходит непосредственно в процессе синтеза.

Текстурные показатели сорбентов

№	Образец	E_a , кДж/моль	Текстурные характеристики сорбентов		
			Удельная поверхность, $S_{\text{ВЕТ}}$ м ² /г	Общий объем пор, V_{tot} см ³ /г	Средний диаметр пор, D нм
1	SiO ₂ (МСМ-41)		952	0,59	2,4
4	НТС-ДБА	55,0	22	0,04	7,6
5	PM-ДБА	37,9	102	0,22	8,5

Снижение величины удельной поверхности и объема пор может негативно отразиться на адсорбционных характеристиках полученных МСМ. Однако учитывая высокое содержание функциональных групп (13–22 ммоль/г), а также их способность образовывать с ионокомплексобразователем шестичленные хелатные циклы, полученные материалы могут проявить себя как эффективные сорбенты для концентрирования, разделения и извлечения ионов цветных металлов из сложных смесей.

Так как синтезированные образцы планируется использовать в качестве сорбентов для очистки сточных вод, исследована адсорбционная способность полученных сорбентов по отношению к ионам никеля (II), кобальта (II), меди (II). Количество извлекаемого металла зависит от условий адсорбции – кислотности среды и времени контакта сорбента с раствором, поэтому, прежде всего, изучали зависимость величины адсорбции от этих факторов.

Исследования, проведенные на сорбентеносителе, показали, что оптимальное время контакта адсорбента с раствором меди составляет 20 минут ($E^M = 4,41$ ммоль/г). Адсорбция кобальта и никеля достигает предельных значений в кислой и нейтральной средах в течение

60 мин ($E^M = 0,61$ и $0,3$ ммоль/г соответственно), а в щелочной среде – в течение 20 мин ($E^M = 5,26$ и $1,68$ ммоль/г соответственно). Механизм адсорбции в адсорбентах, размеры пор которых соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул, по своему характеру существенно отличается от механизма адсорбции на крупнопористых адсорбентах. Адсорбция в микро- и мезопорах не сопровождается образованием адсорбционных слоев, а происходит путем объемного заполнения адсорбционного пространства [27].

В сточных водах ионы цветных металлов присутствуют в виде смеси, поэтому была изучена совместная адсорбция ионов кобальта, никеля и меди PM-ДБА и немодифицированного диоксида кремния (МСМ-41). Применение метода атомно-абсорбционной спектроскопии для контроля содержания ионов металлов в равновесных растворах в процессе сорбции позволило изучить сорбцию ионов переходных металлов при совместном присутствии и учесть взаимное влияние ионов на процесс их сорбции (табл. 3, 4).

Для большей наглядности эти же результаты представлены в виде диаграмм (рис.1, 2).

Таблица 3

Зависимость сорбционной емкости образца МСМ-41 по отношению к ионам меди (II), никеля (II), кобальта (II) при их совместном присутствии от pH среды ($m_{\text{сорб}} = 0,200$ г, $V_{\text{колб}} = 100$ мл)

D(мл/м ²)/E ^M (ммоль/м ²)			
	pH 1,5	pH 5	pH 8,7
Co	0,055/0,37	0,011/0,077	19/3,9
Ni	0,553/3,9	537/7,9	5,9/7,4
β	10,05	48818,2	3,2
Cu	-	0,028/0,23	106,9/4,5
Ni	0,76/4,5	0,581/4,1	2,82/6,5
β	-	20,8	37,9
Cu	-	-	133,9/4,8
Co	0,107/0,66	0,115/0,67	0,434/1,8
Ni	0,577/4,1	0,364/3,1	1,25/5,7
β	5,4	3,2	Cu/Co – 308 Cu/Ni – 107

Таблица 4

Зависимость сорбционной емкости образца МСМ-41+ДБА по отношению к ионам меди (II), никеля (II), кобальта (II) при их совместном присутствии от pH среды ($m_{\text{сорб}} = 0,200$ г, $V_{\text{колб}} = 100$ мл)

E ^M (ммоль/м ²)			
	pH 1,5	pH 5	pH 8,7
Co	4,67	5,0	6,2
Ni	3,5	3,8	4,9
Cu	30,2	34,5	35,41

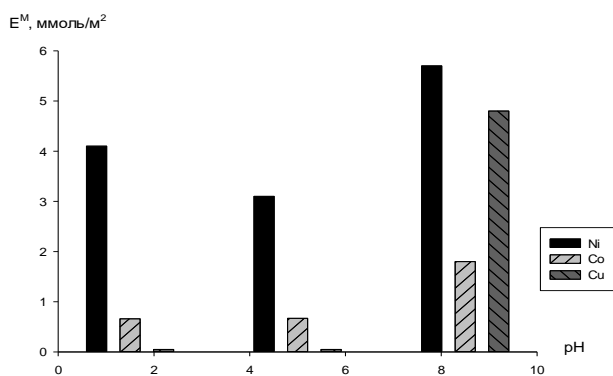


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости МСМ-41 от pH среды для ионов никеля (II), кобальта (II) и меди (II)

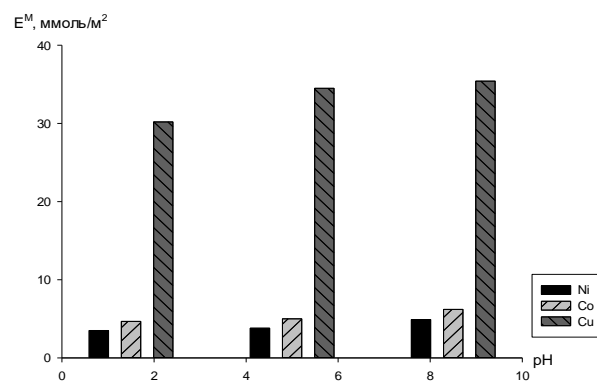


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости МСМ-41+ДБА от pH среды для ионов никеля (II), кобальта (II) и меди (II)

Из полученных данных следует, что мезопористые кремнеземы с привитыми амидными группами, синтезированные методом РМ, извлекают ионы никеля (II), кобальта (II), меди (II) из растворов во всем диапазоне рН. Образцы РМ-ДБА, в отличие от МСМ-41, хорошо сорбируют медь (II) ($E^M = 30\text{--}35$ ммоль/м²) да-

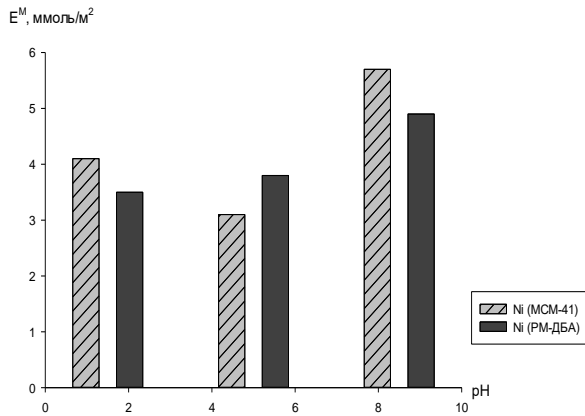


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости МСМ-41 и РМ-ДБА от рН среды для ионов никеля (II)

же в кислой области рН при совместном присутствии с никелем (II) и кобальтом (II). При этом прививка активных групп значительно повышает сорбционную активность модифицированного сорбента к извлекаемым катионам по сравнению с исходной матрицей (рис. 3, 4, 5).

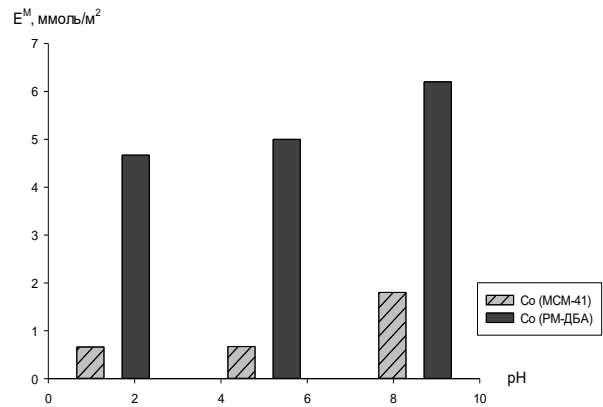


Рис. 4. Зависимость сорбционной емкости МСМ-41 и РМ-ДБА от рН среды для ионов кобальта (II)

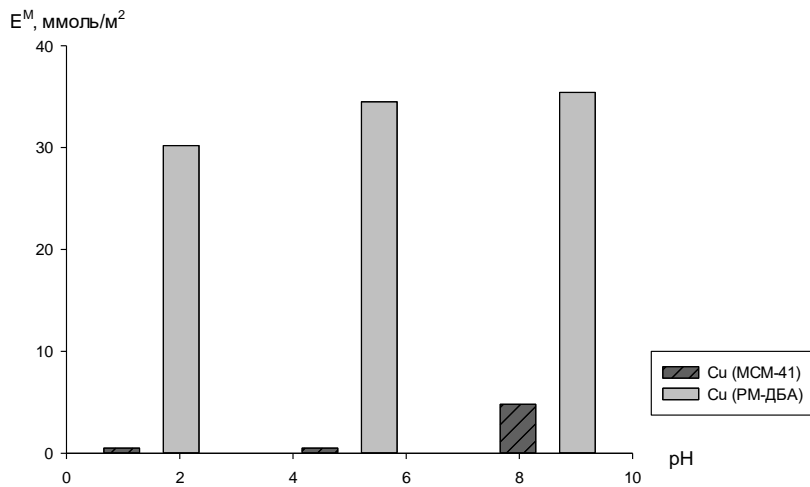


Рис. 5. Зависимость сорбционной емкости МСМ-41 и РМ-ДБА от рН среды для ионов меди (II)

Для установления природы сорбционного процесса изучено влияние температуры на сорбцию металлов полученными модифицированными кремнеземами. Температурную зависимость степени извлечения от рН изучали при 20-минутном контакте сорбента с исследуемым раствором, основываясь на данных о ки-

нетике сорбционного процесса, полученных ранее.

В общем случае с ростом температуры в области низких и средних значений рН значения сорбционной емкости уменьшаются, что свидетельствует в пользу протекания физической адсорбции. Ситуация меняется при переходе к высоким значениям рН, когда возможен

процесс образования комплексных соединений ионов цветных металлов с ДБА-группами. В случае адсорбции ионов кобальта и меди с ростом рН изменяется знак тангенса угла наклона зависимости $\ln E - 1/T$ (рис.6), т.е. с ростом температуры адсорбция возрастает. Это возможно в том случае, если на поверхности протекает химическая реакция. Хемосорбция и образование химических связей с поверхностными группами может затруднить десорбцию катионов металла в раствор при последующих циклах работы модифицированных сорбентов [28, 29].

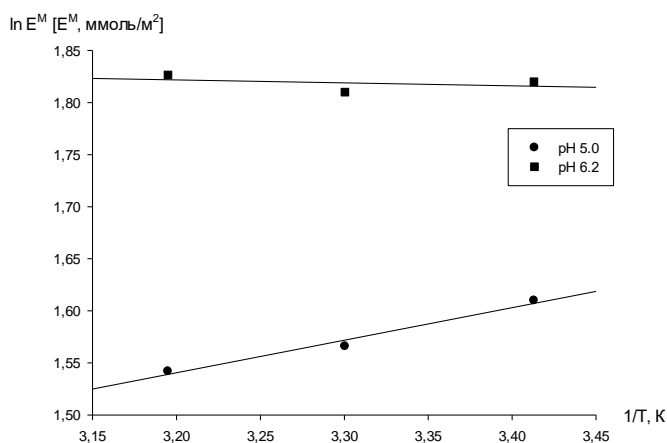


Рис. 6. Влияние температуры на сорбционную емкость МСМ-41+ДБА по отношению к ионам кобальта (II)

Процесс десорбции изучали в системе «МСМ-41+ДБА (пропитка) – медь» при 25⁰С. Предварительную адсорбцию меди осуществляли при рН=8, так как при этом значении рН медь извлекалась максимально полно. Напротив, десорбцию проводили в кислой среде, так как, согласно полученным результатам, в этих условиях она практически не извлекается.

Максимальная степень десорбции катионов меди с поверхности сорбента составила 98 % и наблюдалась при концентрации кислоты 2 М. В 1М серной кислоте медь десорбировалась на

64 %. Для того чтобы снизить концентрацию кислоты и увеличить степень десорбции меди, процесс следует проводить при повышенной температуре.

Заключение

Таким образом, в работе изучено влияние модифицирования поверхности МСМ-41 амидными группами, способа модифицирования поверхности на его структурные и адсорбционные свойства. Определено, что образцы мезопористых кремнезёмов, модифицированных методом пропитки (РМ), обладают лучшей сорбционной способностью по сравнению с образцами МСМ-41, модифицированными в процессе гидротермального синтеза SiO₂.

Проведенное комплексное исследование позволило выбрать оптимальные условия взаимодействия ионов металлов (меди (II), никеля (II), кобальта (II)) с функциональными группами синтезированных хелатообразующих сорбентов. Изучение адсорбции катионов цветных металлов показало, что, в зависимости от рН среды, возможно как совместное извлечение, так и разделение катионов. Мезопористые кремнезёмы с привитыми амидными группами, синтезированные методами HTS синтеза и РМ, извлекают ионы никеля (II), кобальта (II), меди (II) из растворов во всем диапазоне рН. Образцы РМ-ДБА и HTS-ДБА хорошо сорбируют медь (II) ($E^M = 30\text{--}35$ ммоль/м²), в отличие от никеля (II) и кобальта (II) при их совместном присутствии.

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А18-118032790022-7 с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Библиографический список

1. Doyle A. M., Ahmed E., Hodnett B. K. The evolution of phase during the synthesis of the organically modified catalyst support MCM-48 // *Catalysis Today*, 2006. Vol. 116, №. 1. P. 50–55.
2. Tsoncheva T., Areva S., Dimitrov M., et al. MCM-41 silica modified with copper and iron oxides as catalysts for methanol decomposition // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. Vol. 246. P. 118.
3. Liou T.-H. A green rout to preparation of MCM-41 silicas with well-ordered mesostructure controlled in acidic and alkaline environments // *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 10. P. 1016.
4. Das D. P., Parida K. M. Enhanced Catalytic Activity of Ti, V, Mn-Grafted Silica Spheres Towards Epoxidation Reaction // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2007. Vol. 90. P. 77–84.
5. Lin K., Pescarmona P. P., Houthoofd K., et al. Direct room-temperature synthesis of methyl-functionalized Ti-MCM-41 nanoparticles and their catalytic performance in epoxidation // *Journal of Catalysis*. 2009. Vol. 263. P. 75–82.
6. Elias V. R., Crivello M. E., Herrero E. R., et al. Synthesis of Titanium-Containing Mesoporous Silicas as Catalysts for Cyclohexene Epoxidation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 48. P. 9076–9082.
7. Eimer G. A., Casuscelli S. G., Ghione G. E., et al. Synthesis Characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2006. Vol. 298. P. 232–242.
8. Save M., Granvorka G., Bernard J., et al. Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate from Mesoporous Ordered Silica Particles // *Macromolecular Rapid Communication*. 2006. Vol. 27. P. 393–398.
9. Козлова С. А., Парфенов В. А., Тарасова Л. С., Кирика С. Д. Состояние силанольного покрытия мезоструктурированного силикатного материала МСМ-41 в результате постсинтетической активации // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 4. 2008. № 1. С. 376–388.
10. Фоменко О.Е., Реснер Ф. Модифицирование силикатных поверхностей путем силилирования их кремнийорганическими соединениями // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9, вып. 5. С. 633–642.
11. Fryxell G. E., Cao G. Environmental applications of nanomaterials synthesis, sorbents and sensors. Copyright by Imperial College Press. 2007. P. 507
12. Oi H., Peng Y., Gao Q., Zhang Cn. Application of nanomaterials in electrogenerated chemiluminescence biosensors. *Sensors*. 2009. Vol. 9. P. 674–695.
13. Zhong L., Kaiyong C., Beilu Z., et al. Application of Mesoporous Silica Nanoreservoir in Smart Drug Controlled Release Systems. *Progress in Chemistry*. 2011. Vol. 23(11). P. 2326–2338.
14. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., и др. Химия привитых поверхностных соединений, М: ФИЗМАТЛИТ. 2003. С. 38–56.
15. Rao V. A., Kulkarni M. M., Amalnerkar D. P., Seht T. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes // *Appl. Surf. Sci.* 2003. Vol. 203. P. 262–270.

16. Балакаин В.М., Драницина Н.В., Холманская Ю.Б., и др. Новые азотфосфорсодержащие амфолиты на полиакрилатной матрице и исследование сорбции ими меди, цинка и железа из сернокислых растворов // Журн. приклад. химии. 1981. Т. 54, № 4. С. 781–785.
17. Николаев А.В., Фокин А.В., Коломиец А.Ф., и др. Сорбция меди и цветных металлов серу-, азот-, серуазотсодержащими сорбентами: Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. 1977. Т.4, № 9. С. 34–40.
18. Оскотская Э.П., Басаргин Н.Н., Игнатов Д.Е., Розовский Ю.Г. Предварительное групповое концентрирование меди, кобальта и никеля полимерным хелатным сорбентом в анализе природных вод // Зав. лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т.65, № 3. С. 10–14.
19. Zmijewski T., Mioduska M., Pasewska B. Thermogravimetric study of silica with a chemically modified surface // J. Thermal Anal. 1987. Vol. 32. P.1755–1761.
20. Athens G. L., Shayib R. M., Chmelka B F. Functionalization of mesostructured inorganic-organic and porous inorganic materials // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2009. Vol. 14. P. 281–292.
21. Truel A. Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in framework // Microporous Mesoporous Mater. 1999. Vol. 27. P. 151–169.
22. Macquarrie Duncan J. Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterization of aminopropyl-MCM and 2-цианоэтил-MCM // Chem. Commun. 1996. P. 1961–1962.
23. Zeng W., Qian X.-F., Zhang Y.-B., et al. Organic modified mesoporous MCM-41 through solvothermal process as drug delivery system // Materials Research Bulletin. 2005. Vol. 40. P. 766–772.
24. Badiei A.R., Bonneviot L. Modification of Mesoporous Silica by Direct Template Ion Exchange Using Cobalt Complexes // Inorg Chem. 1998. Vol. 37. P.4142–4145.
25. Kondrashova N., Saenko E., Lebedeva I., et al. Effect of organic-silane additives on textural-structural properties of mesoporous silicate materials // Microporous and mesoporous materials. 2012. Vol. 153. P. 275–281.
26. Yu.G., Frolov, Course of colloid chemistry. Superficial phenomena and dispersive systems. Alliance Trade and Publishing House. Moscow, 2004.
27. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. С. 573.
28. Radushev A.V., Batueva T.D., Kataev A.V. Versatic Functional Tert-Carboxylic Acids as Metal Extractive Agents // Separation science and technology. 2015 Vol. 50. Iss. 4. P. 512–519.
29. Катаев А.В., Батыева Т.Д., Радусhev А.В. Свойства амидов кислот Versatic и перспективы их использования в процессах концентрирования // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий. Апатиты, 2014. С. 39–40.

References

1. Doyle A. M., Ahmed E., Hodnett B. K. The evolution of phase during the synthesis of the organically modified catalyst support MCM-48 // Catalysis Today, 2006. Vol. 116. N. 1. P. 50–55.

2. *Tsoncheva T., Areva S., Dimitrov M., Paneva D., Mitov I., Linden M., Minchev C.* MCM-41 silica modified with copper and iron oxides as catalysts for methanol decomposition // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. Vol. 246. P. 118.
3. *Liou T.-H.* A green route to preparation of MCM-41 silicas with well-ordered mesostructure controlled in acidic and alkaline environments // *Chemical Engineering Journal.* 2010. Vol. 10. P. 1016.
4. *Das D. P., Parida K. M.* Enhanced Catalytic Activity of Ti, V, Mn-Grafted Silica Spheres Towards Epoxidation Reaction // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* 2007. Vol. 90. P. 77–84.
5. *Lin K., Pescarmona P. P., Houthoofd K., Liang D., Tendeloo G. V., Jacobs P. A.* Direct room-temperature synthesis of methyl-functionalized Ti-MCM-41 nanoparticles and their catalytic performance in epoxidation // *Journal of Catalysis.* 2009. Vol. 263. P. 75–82.
6. *Elias V. R., Crivello M. E., Herrero E. R., Casuscelli S. G., Eimer G. A.* Synthesis of Titanium-Containing Mesoporous Silicas as Catalysts for Cyclohexene Epoxidation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 48. P. 9076–9082.
7. *Eimer G. A., Casuscelli S. G., Ghione G. E., Crivello M. E., Herrero E. R.* Synthesis Characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts // *Applied Catalysis A: General.* 2006. Vol. 298. P. 232–242.
8. *Save M., Granvorka G., Bernard J., Charleux B., Boissiere C., Grosso D., Sanchez C.* Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate from Mesoporous Ordered Silica Particles // *Macromolecular Rapid Communication.* 2006. Vol. 27. P. 393–398.
9. *Kozlova S. A., Parfenov V. A., Tarasova L. S., Kirika S. D.* State of silanol coating of the mesostructured silicate material MCM-41 as a result of postsynthetic activation // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 4. 2008. № 1. С. 376–388.
10. *Fomenko OE, Rössner F.* Modification of silicate surfaces by silylation of their organosilicon compounds // *Sorption and chromatographic processes.* 2009. V. 9. I. 5, P. 633–642.
11. *Fryxell G. E., Cao G.* Environmental applications of nanomaterials synthesis, sorbents and sensors. Copyright by Imperial College Press. 2007. P. 507
12. *Oi H., Peng Y., Gao Q., Zhang Cn.* Application of nanomaterials in electrogenerated chemiluminescence biosensors. *Sensors.* 2009. Vol. 9. P. 674–695
13. *Zhong L., Kaiyong C., Beilu Z., Lin D., Aiping L., Duan G.* Application of Mesoporous Silica Nanoreservoir in Smart Drug Controlled Release Systems. *Progress in Chemistry.* 2011. Vol. 23(11). P. 2326–2338.
14. *Lisichkin G.V., Fadeev A.Yu., Serdan A.A., Nesterenko P.N., Mingalev P.G., Furman D.B.* Chemistry of grafted surface compounds, M: FIZMATLIT. 2003. P.38–56.
15. *Rao V. A., Kulkarni M. M., Amalnerkar D. P., Seht T.* Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes. *Appl. Surf. Sci.* 2003. Vol. 203. P. 262–270.
16. *Balakain V.M., Dranitsina N.V., Kholmanskaya Yu.B., Tesler A.T., Morozova A.V.* New nitrogen-phosphorus-containing ampholytes on

- a polyacrylate matrix and the study of their sorption of copper, zinc and iron from sulfate solutions. *Journal of Applied Chemistry*. 1981. T. 54, No. 4. P. 781–785.
17. *Nikolaev A.V., Fokin A.V., Kolomiyets A.F., Griбанова I.N., Yakunina N.P., Anshits N.N., Villevald G.V.* Sorption of copper and non-ferrous metals with sulfur, nitrogen, and sulfur-containing sorbents. *Izv. SB USSR Academy of Sciences. Series chem. sciences*. 1977.V.4. No. 9. S. 34–40.
18. *Oskotskaya E.P., Basargin H.H., Ignatov D.E., Rozovsky Yu.G.* Preliminary group concentration of copper, cobalt and nickel by polymer chelate sorbent in the analysis of natural waters. *Head laboratory. Diagnostics of materials*. 1999.V.65. No. 3. S. 10-14.
19. *Zmijewski T., Mioduska M., Pasewska B.* Thermogravimetric study of silica with a chemically modified surface // *J. Thermal. Anal.* 1987. Vol.32. P.1755–1761.
20. *Athens G. L., Shayib R. M., Chmelka B F.* Functionalization of mesostructured inorganic–organic and porous inorganic materials // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2009. Vol. 14. P. 281–292.
21. *Truel A.* Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in framework // *Microporous Mesoporous Mater.* 1999. Vol. 27. P. 151–169.
22. *Macquarrie Duncan J.* Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterization of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM // *Chem. Commun.* 1996. P. 1961–1962.
23. *Zeng W., Qian X.-F., Zhang Y.-B., Yin J., Zhu Z.-K.* Organic modified mesoporous MCM-41 through solvothermal process for drug delivery system // *Materials Research Bulletin*. 2005. Vol. 40. P. 766–772.
24. *Badiei A.R., Bonneviot L.* Modification of Mesoporous Silica by Direct Template Ion Exchange Using Cobalt Complexes // *Inorg Chem.* 1998. V.37. P.4142–4145.
25. *Kondrashova N., Saenko E., Lebedeva I., Valtsifer V., Strelnikov V.* Effect of organo-silane additives on textural-structural properties of mesoporous silicate materials // *Microporous and mesoporous materials*. 2012. Vol. 153. P. 275–281.
26. *Yu.G., Frolov,* Course of colloid chemistry. Superficial phenomena and dispersive systems. Alliance Trade and Publishing House, Moscow. 2004
27. *Tager A.A.* Physical chemistry of polymers. M.: Scientific World, 2007. c. 573
28. *Radushev A.V., Batueva T.D., Kataev A.V.* Versatic Functional Tert-Carboxylic Acids as Metal Extractive Agents // *Separation science and technology*. 2015 Vol. 50. I. 4. P. 512-519.
29. *Kataev A.V., Batueva T. D., Radushev A.V.* Properties of Versatic acid amides and prospects for their use in concentration processes // "Scientific and practical problems in the field of chemical and chemical technologies." Apatity, 2014.S. 39-40

Об авторах

Батуева Татьяна Дмитриевна,
кандидат химических наук, доцент
Филиал Уральского отделения Российской
академии наук «Институт технической химии»,
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3.
tdbatueva@mail.ru

Щербань Марина Григорьевна,
кандидат химических наук, доцент
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ma-sher74@mail.ru

Брюханова Мария Вячеславовна,
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
MashytaBruhanova@mail.ru

Кондрашова Наталья Борисовна,
кандидат химических наук
Филиал Уральского отделения Российской
академии наук «Институт технической химии»,
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3.
kondrashova_n_b@mail.ru

About the authors

Batueva Tatyana Dmitrievna,
candidate of chemistry, associate professor
Institute of Technical Chemistry of the
Ural Branch of RAS
3, Koroleva st., Perm, Russia 614013
tdbatueva@mail.ru

Shcherban Marina Grigoryevna,
candidate of chemistry, associate professor
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
ma-sher74@mail.ru

Brukhanova Maria Vyacheslavovna,
student
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
MashytaBruhanova@mail.ru

Kondrashova Natalya Borisovna,
candidate of chemistry
Institute of Technical Chemistry of the
Ural Branch of RAS
3, Koroleva st., Perm, Russia 614013
kondrashova_n_b@mail.ru

Информация для цитирования:

Батуева Т.Д., Щербань М.Г., Брюханова М.В., Кондрашова Н.Б. Сорбенты на основе мезопористых кремнеземов, модифицированных амидными функциональными группами // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 1. С. 94–107. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-1-94-107.

Batueva T.D., Shcherban M.G., Briukhanova M.V., Kondrashova N.B. Sorbenty na osnove mezoporistyykh kremnezemov, modifitsirovannykh amidnymi funktsionalnymi gruppami [Sorbents based on mesoporous silica modified by amidic functional groups] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 1. P. 94–107 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-1-94-107.