

ТРОЙНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В СИСТЕМАХ ОКСИД – ИОНЫ МЕДИ (II) – ОРГАНИЧЕСКИЙ ЛИГАНД

Н.Н. Власова

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина
e-mail: natalie.vlasova@gmail.com

Адсорбция комплексов ионов меди с органическими лигандами рассмотрена с точки зрения теории комплексообразования на поверхности раздела фаз оксид – водный раствор электролита. Показано, что на поверхности кремнезема образуются тройные комплексы, в которых ион меди связан непосредственно с силанольными группами. В тройных комплексах на поверхности диоксида титана ион меди координирован лигандом, который взаимодействует с функциональными группами TiO_2 с образованием ковалентных связей. По адсорбционным кривым, отражающим зависимость величин адсорбции ионов меди и органических лигандов от pH, рассчитаны константы равновесия реакций образования тройных поверхностных комплексов.

Введение

Адсорбция ионов металлов из водных растворов на поверхности широко распространенных в природе оксидов зависит от pH, концентраций адсорбента и адсорбата и от формы, в которой ион металла находится в растворе. Комплексообразование ионов металлов с неорганическими и органическими лигандами приводит к существенному изменению их адсорбции по сравнению с адсорбцией из растворов, не содержащих таких лигандов. Комплексы, образующиеся в результате взаимодействия ионов металлов с функциональными группами поверхности оксидов и донорными группами лигандов, получили название «тройных поверхностных комплексов» [1]. Современная модель комплексообразования на поверхности разделяет такие комплексы на 2 типа: одни из них формируются за счет непосредственного взаимодействия ионов металлов с поверхностными группами $\equiv S-M-L$ (тип А), в других – ион металла взаимодействует с поверхностью через лиганд $\equiv S-L-M$ (тип В) [2]. В присутствии комплексообразующих лигандов адсорбция ионов металлов может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от природы металла, адсорбента, лиганда и pH. Было показано, что при образовании комплексов типа А величины адсорбции ионов металлов увеличиваются при повышении pH, а при образовании комплексов типа В – уменьшаются.

В настоящей работе приведены результаты исследования адсорбции ионов меди в присутствии аминокислот (Аа) на поверхности высокодисперсного кремнезема и в присутствии этилендиаминтетраацетата (EDTA) на поверхности диоксида титана. Образующиеся при этом тройные комплексы относятся к двум различным типам. Количественные характеристики связывания ионов меди в виде комплексных частиц с поверхностными группами оксидов получены с использованием электростатических моделей комплексообразования и программы GRFIT.

Экспериментальная часть

В работе использовали высокодисперсный аморфный кремнезем аэросил А-300 (Degussa, Германия) с удельной поверхностью 300 ± 20 м²/г; нанокристаллический

диоксид титана с удельной поверхностью $240 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$, синтезированный в Институте физико-химических проблем Белорусского государственного университета [3]; хлорид меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaCl , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ («ч.д.а.», Fluka, Швейцария); хроматографически чистые аминокислоты в L-форме (Reanal, Венгрия): аланин, серин, валин, треонин, пролин, фенилаланин, тирозин, триптофан, лейцин. В качестве титрантов применяли стандарт-титры HCl и NaOH (Titrisol, Merck, Германия). Все растворы и суспензии были приготовлены на бидистиллированной воде.

Потенциометрическое титрование суспензий кремнезема и диоксида титана выполнено в работах [4, 5]. Адсорбция ионов меди и органических лигандов была изучена в статических условиях при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Были приготовлены серии суспензий с различными значениями pH в интервале от 4 до 8, содержащие 10 г/л кремнезема, 0,5 ммоль/л хлорида меди и 0,5 ммоль/л или 1,0 ммоль/л аминокислот (Аа), так что отношение концентраций $\text{Cu}^{2+} : \text{Аа}$ составляло 1:1 и 1:2. Для изучения адсорбции ионов меди и EDTA из индивидуальных растворов на поверхности диоксида титана были приготовлены суспензии, содержащие 1 г/л диоксида титана, 0,5 ммоль/л хлорида меди или 1 ммоль/л EDTA (интервал pH от 2 до 9). При исследовании адсорбции обоих компонентов (ионов меди и EDTA) совместные растворы содержали 1 г/л диоксида титана, 0,5 ммоль/л EDTA и 0,5 или 1,0 ммоль/л хлорида меди (отношение концентраций $\text{Cu}^{2+} : \text{EDTA}$ составляло 1:1 и 2:1, соответственно). Выдерживали суспензии в течение 1 ч и после проверки значения pH (иономер ЭВ-74) отделяли оксид центрифугированием (8000 об/мин, 20 мин). Концентрации ионов меди в равновесных растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (SpectrAAS-300, Varian Австралия). Концентрации аминокислот определяли по реакции с нингидрином [6], концентрацию EDTA в индивидуальных растворах комплексометрическим титрованием стандартным раствором хлорида цинка, а в растворах, содержащих ионы меди, колориметрически как комплекс с ионами Co^{3+} , максимум поглощения которого наблюдается при 580 нм (спектрофотометр Спекорд М-40, Германия). Величины адсорбции ионов меди, аминокислот и EDTA рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций и выражали в процентах адсорбции.

Результаты и их обсуждение

Методология изучения равновесий в системах оксид – ион металла – лиганд состоит в том, чтобы учесть все возможные реакции, протекающие в растворе – ионизации лигандов и комплексообразования их различно протонированных форм с ионом металла, и на поверхности оксида – ионизации функциональных групп, комплексообразование с различными формами лигандов, ионов металлов и их комплексными частицами. Исследованию тройных систем предшествует изучение и количественная характеристика адсорбционных равновесий в двойных системах: оксид – лиганд и оксид – ион металла. При этом первым этапом является, несомненно, оценка протолитических свойств поверхностных групп оксида.

Образование тройных комплексов на поверхности кремнезема. Кислотно-основное титрование суспензии кремнезема и определение константы диссоциации силанольных групп выполнено в [4]. Связывание ионов меди с силанольными группами кремнезема было изучено в [7]. Все рассчитанные ранее константы протолитического и адсорбционных равновесий для двойных систем были использованы в данной работе. С целью уменьшения количества реакций, протекающих в тройных системах, в качестве лигандов были выбраны только нейтральные, не сорбирующиеся на поверхности кремнезема аминокислоты.

Аминокислоты в индивидуальных растворах в зависимости от pH существуют в полностью протонированной форме ($\text{H}_2\text{Аа}^+$), в форме цвиттер-иона ($\text{HАа}^{\pm}$) и аниона

(Aa⁻). В присутствии ионов меди анионы аминокислот образуют комплексные соединения состава 1:1 и 1:2 в зависимости от отношения концентраций компонентов в растворе. Ионы меди подвергаются гидролизу, т.е. в растворе присутствуют не только аква-ионы меди, но и различные гидролизованые формы. Все константы ионизации аминокислот, гидролиза ионов меди и комплексообразования должны быть учтены при исследовании тройных систем. На рис. 1 представлены диаграммы распределения ионов меди в растворах, содержащих серин при отношениях концентраций 1:1 и 1:2.

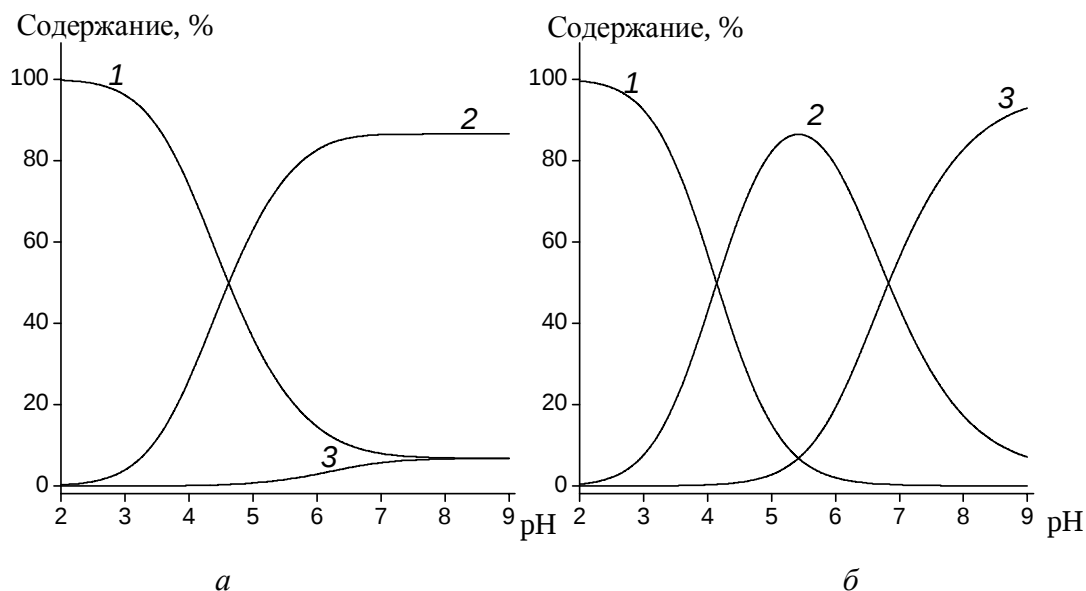


Рис. 1. Диаграммы распределения ионов меди в присутствии серина при отношении концентраций 1:1 (а) и 1:2 (б): Cu^{2+} (1), CuAa^+ (2) и Cu(Aa)_2 (3).

Для количественной оценки адсорбционных параметров образования тройных комплексов на поверхности кремнезема была использована основная модель комплексообразования Штерна [8]. Ранее было показано, что эта модель адекватно характеризует протолитические и адсорбционные свойства силанольных групп и позволяет различать адсорбционные комплексы по их локализации на границе раздела фаз как внутри- и внешнесферные, оперируя при этом небольшим набором параметров, которые имеют определенный физический смысл [4]. Рассчитанные ранее константы диссоциации силанольных групп и их взаимодействия с ионами натрия соответственно равны $\lg K_{\text{SiOH}} = -7,54 \pm 0,05$ и $\lg K_{\text{SiONa}} = -7,03 \pm 0,05$.

На рис. 2 приведены результаты исследования адсорбции ионов меди и серина из растворов с соотношением компонентов 1:1 и 1:2. Аналогичные кривые получены для остальных аминокислот, кроме лейцина, тирозина и триптофана. При отношении хлорид меди и этих аминокислот 1:2 в растворе образуются малорастворимые комплексы, которые даже при небольших исходных концентрациях выпадают в осадок. Поэтому для этих аминокислот изучение адсорбции проведено только из растворов с соотношением 1:1. Все приведенные кривые зависимости адсорбции от pH имеют одинаковый характер: повышение адсорбции наблюдается при $\text{pH} > 5$, причем ионы меди сорбируются в большей степени, чем анионы аминокислот. Понижение величины адсорбции из растворов с отношением 1:2 указывает на то, что комплекс, в котором ион меди координирует 2 аниона аминокислоты, не сорбируется на поверхности кремнезема. Наилучшее совпадение экспериментальных данных с рассчитанными по программе GRFIT [9] было получено в предположении, что наряду с адсорбцией аква-ионов меди

(реакции 1 и 2), протекает реакция взаимодействия аминокислотного комплекса меди с силанольными группами кремнезема (3):

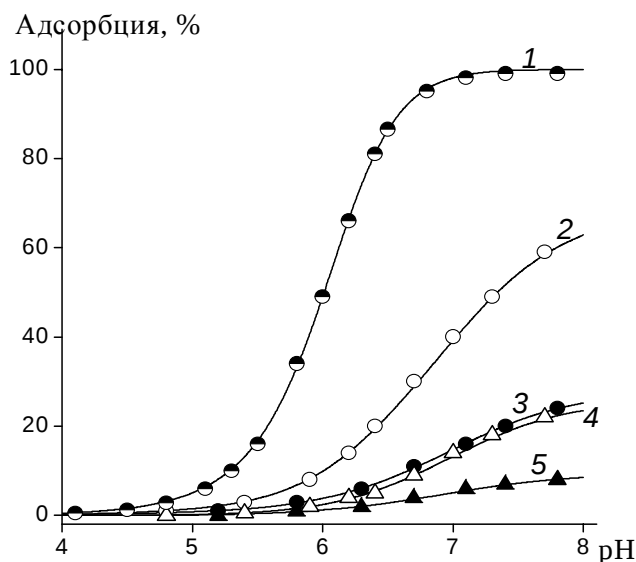
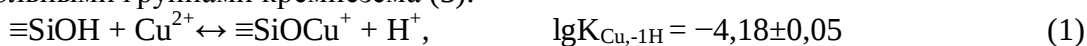


Рис. 2. pH-Зависимости адсорбции ионов меди (1,2,3) и серина (4,5) на поверхности кремнезема из растворов с отношением $\text{Cu}^{2+} : \text{Aa}$ 1:0, 1:1 и 1:2 соответственно. Концентрация кремнезема 10 г/л, ионная сила 0,01 М NaCl. Сплошные линии — рассчитанные адсорбционные кривые, символы — экспериментальные данные.

Комплекс на поверхности, образующийся по реакции (3), электронейтрален, а поэтому более устойчив, чем комплекс, содержащий 2 аниона аминокислоты, который в случае образования имел бы заряд -1 . Стабилизация электронейтральных комплексов и повышение вероятности их образования обусловлены понижением диэлектрической проницаемости воды вблизи поверхности [10].

На рис. 3 представлены диаграммы распределения поверхностных частиц в зависимости от pH. При равных концентрациях ионов меди и аминокислот, ионы меди адсорбируются в большей степени, чем анионы аминокислот, поскольку на поверхности образуются комплексы аква-ионов меди. Содержание аква-ионов меди в растворах с отношением 1:2 меньше, поэтому из таких растворов адсорбируется преимущественно аминокислотный комплекс.

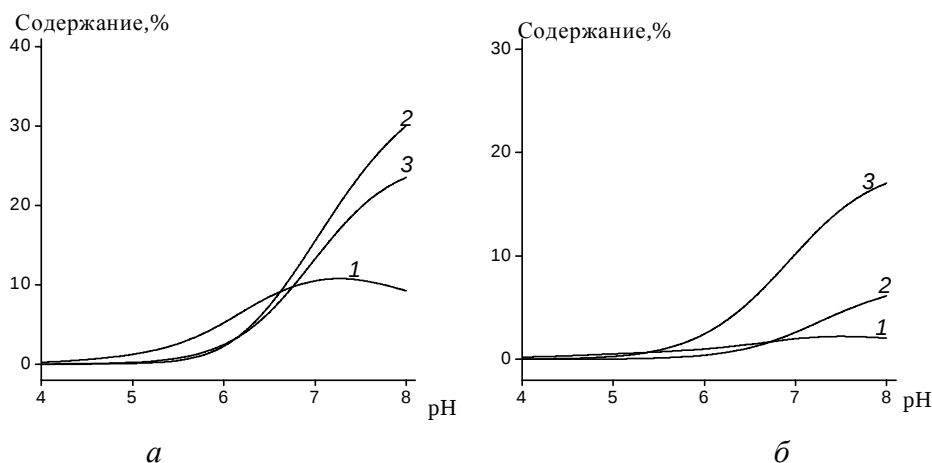


Рис. 3. Диаграммы распределения комплексных частиц, содержащих ионы меди и серин, на поверхности кремнезема: SiOCu^+ (1), SiOCuOH (2) и SiOCuSer (3) для систем с отношением $\text{Cu}^{2+} : \text{Ser}$ 1:1 (а) и 1:2 (б).

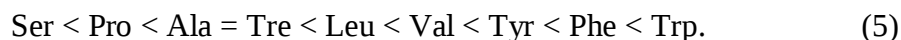
Константы равновесия реакций (3), рассчитанные для всех исследованных аминокислот, представлены в таблице. Они были использованы для расчета констант устойчивости поверхностных комплексов, которые позволяют непосредственно сравнить силу связывания различных аминокислотных комплексов меди между собой и с аква-ионом меди:



Таблица. Константы равновесия реакций комплексообразования ионов меди и аминокислот на поверхности кремнезема ($\lg K \pm 0,05$)

Реакция	Ala	Ser	Tre	Val	Leu	Pro	Phe	Tyr	Trp
(3)	3,36	3,05	3,32	3,72	3,18	3,37	3,55	3,27	4,17
(4)	2,56	2,49	2,56	2,86	2,83	2,52	3,01	2,91	3,22
(5)	10,90	10,72	10,91	11,21	10,72	11,07	11,09	10,81	11,71
(6)	7,54	7,23	7,55	7,85	7,36	7,65	7,73	7,45	8,35
(7)	-0,8	-1,0	-0,9	-0,55	-0,53	-0,9	-0,35	-0,45	-0,14

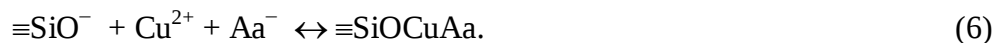
Это сравнение показывает, что все комплексы связываются с силанольными группами поверхности слабее, чем аква-ионы меди: константа устойчивости комплекса $\equiv\text{SiOCu}^+$, рассчитанная по уравнению, аналогичному (4), составляет $\lg K_{\text{SiOCu}} = 3,32$. По силе связывания аминокислотных комплексов меди аминокислоты можно расположить в следующий ряд:



Глицин – простейшая аминокислота, не содержащая заместителей в боковой цепи, не адсорбируется на поверхности кремнезема ни из индивидуальных растворов, как и все исследованные аминокислоты, ни из растворов, содержащих ионы меди. Это наблюдение совпадает с результатами, полученными в работе [11].

Подтверждением строения поверхностных аминокислотных комплексов меди могут служить спектры отражения полученных образцов. В спектре отражения ионов меди, адсорбированных на поверхности, полоса поглощения наблюдается при $12\,600\text{ см}^{-1}$. При образовании поверхностного аминокислотного комплекса меди эта полоса смещается до $13\,400\text{ см}^{-1}$, что соответствует появлению в координационной сфере иона меди одного атома азота [12], поскольку анион аминокислоты координирован ионом меди через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбоксильной группы. В УФ-области в спектрах отражения комплексов с фенилаланином, тирозином и триптофаном наблюдаются полосы поглощения, соответствующие комплексам меди с этими ароматическими аминокислотами.

Образовавшиеся на поверхности кремнезема аминокислотные комплексы меди можно рассматривать как разнолигандные комплексы, аналогичные тем, которые образуются в растворах при координации ионом металла двух различных лигандов [13]. Рассчитанные нами величины констант устойчивости тройных поверхностных комплексов представляют собой общие константы устойчивости, определяемые уравнением:



Относительную устойчивость поверхностных разнолигандных комплексов по аналогии с комплексами в растворе можно охарактеризовать величинами $\Delta \lg K$, рассчитанными по уравнению:

$$\Delta \lg K = \lg K_{\text{SiOCuAa}}^{\text{SiOCu}} - \lg K_{\text{CuAa}}^{\text{Cu}}. \quad (7)$$

Величина $\Delta \lg K$ характеризует сравнительную способность лиганда (в данном случае аниона аминокислоты) координироваться к комплексу меди с силанольными группами поверхности по сравнению с аква-ионом меди. В соответствии со статистическими предсказаниями для первого координируемого лиганда доступно больше мест связывания у аква-иона металла, чем для второго. Статистически рассчитанные величины $\Delta \lg K$ зависят от координационного числа центрального иона, геометрии образовавшегося комплекса, дентатности лиганда, но они всегда меньше 0. Величины $\Delta \lg K$ для поверхностных аминокислотных комплексов меди значительно изменяются при переходе от серина к триптофану. Общим свойством всех исследованных аминокислот являются гидрофобные заместители в боковых цепях [14]. Прочность гидрофобных связей характеризуют через изменение свободной энергии, отнесенной к 1 молю вещества, для переноса растворенного вещества из воды (растворителя, в котором проявляются гидрофобные взаимодействия) в диоксан, в котором молекулы вещества распределены равномерно. В работе [14] приведены данные по гидрофобности заместителей некоторых аминокислот. Наибольшей гидрофобностью характеризуются триптофан, тирозин, фенилаланин, лейцин и валин. На рис. 4 показана зависимость величин $\Delta \lg K$ тройных поверхностных комплексов меди от гидрофобности заместителей аминокислот.

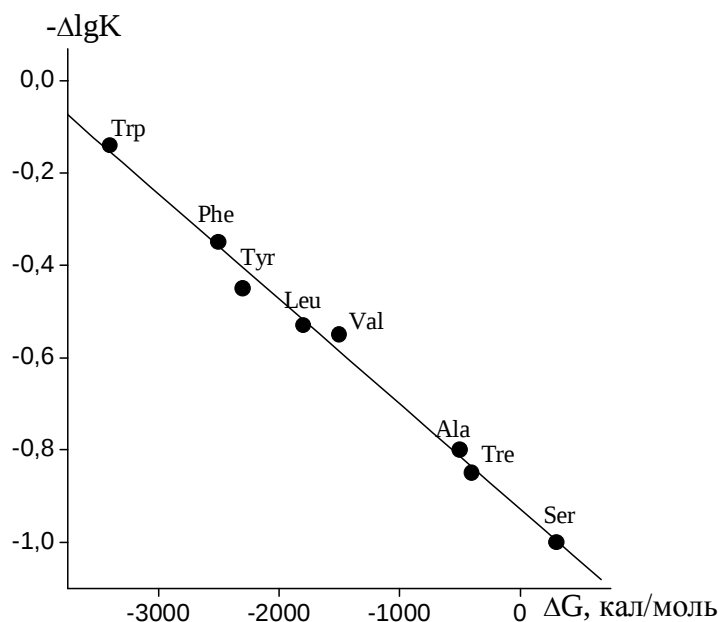


Рис. 4. Корреляция между величинами $\Delta \lg K$ и гидрофобностью заместителей аминокислот в боковой цепи ($R^2 = 0,993$).

Существующая между этими величинами линейная корреляция свидетельствует о том, что повышение гидрофобности заместителя в боковой цепи аминокислоты делает адсорбцию соответствующего аминокислотного комплекса энергетически более выгодной. По-видимому, этому способствует уменьшение диэлектрической проницаемости воды в приповерхностном слое [10]. Таким образом, присутствие в растворе ионов меди приводит к адсорбции аминокислот, которые при прочих равных условиях не адсорбируются на поверхности кремнезема. При этом образуются тройные поверхностные (или разнولیгандные) комплексы, в которых ионы меди координируют анион аминокислоты и силанольную группу поверхности.

Образование тройных комплексов на поверхности диоксида титана. Изучение констант протолитических реакций и комплексообразования с ионами меди

поверхностных групп диоксида титана выполнено с использованием электростатической модели постоянной емкости двойного электрического слоя (ССМ) [8], которая позволяет достаточно просто и количественно обрабатывать экспериментальные данные, полученные при высокой ионной силе. По данным потенциометрического титрования суспензии диоксида титана в присутствии фонового электролита 0,1 М NaCl были рассчитаны константы протонирования и диссоциации поверхностных групп:



Точка нулевого заряда для диоксида титана составляет $5,2 \pm 0,1$ по шкале pH. Эти величины сопоставимы с константами, полученными для анатаза с удельной поверхностью $90 \text{ м}^2/\text{г}$ [15]. Адсорбция ионов меди и EDTA из индивидуальных и совместных растворов с различными отношениями концентраций компонентов была изучена для определения стехиометрии и констант образования поверхностных комплексов. На рис. 5 представлены адсорбционные кривые ионов меди и EDTA в зависимости от pH.

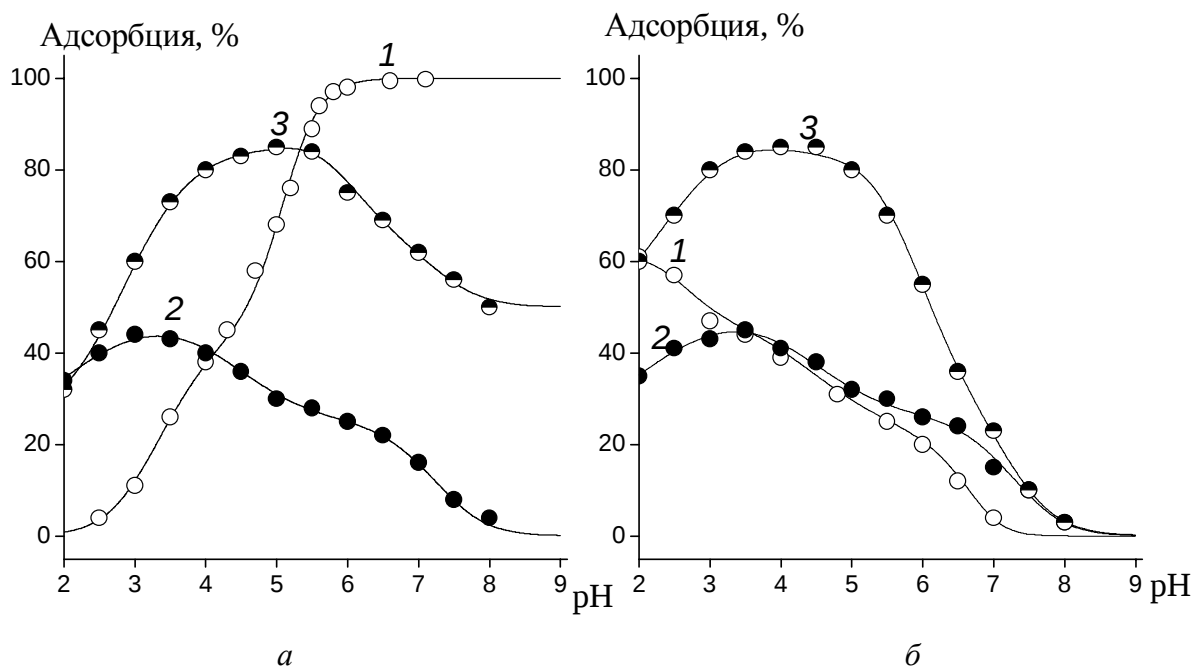
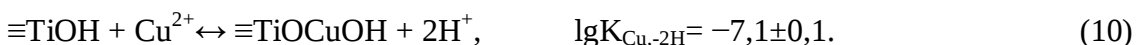
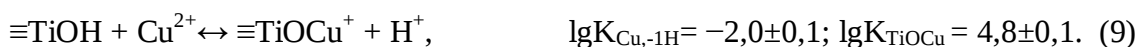
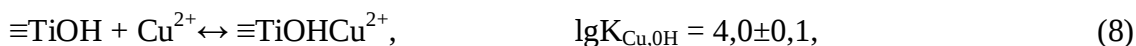


Рис. 5. pH-Зависимости адсорбции ионов меди (а) и EDTA (б) из индивидуальных растворов (1) и из растворов с отношением концентраций Cu^{2+} : EDTA 1:1(2) и 2:1 (3). Концентрация TiO_2 1г/л; ионная сила 0,1 М NaCl. Сплошные линии – рассчитанные адсорбционные кривые, символы – экспериментальные данные.

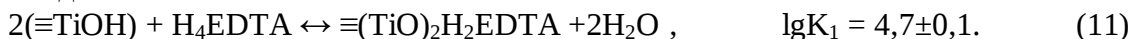
Обработка экспериментальных данных, полученных для двойной системы оксид – ионы меди, с использованием программы GRFIT позволила выбрать следующие равновесия и рассчитать соответствующие им константы:



В соответствии в этой схемой ионы меди адсорбируются на нейтральной поверхности диоксида титана, и затем по мере повышения pH происходит депротонирование

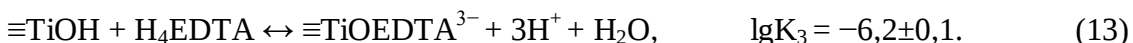
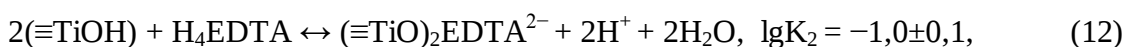
образовавшегося комплекса с последовательным выделением одного и двух протонов. Аналогичная схема и довольно близкие константы равновесия реакций были получены в работе [15].

Молекулы EDTA в растворе подвергаются диссоциации, последовательно отщепляя 4 протона от карбоксильных групп. Мы предположили, что в кислых растворах адсорбируется полностью протонированная молекула с образованием ковалентных связей с поверхностными группами диоксида титана и выделением молекул воды:



Образование таких комплексов на поверхности оксидов железа, титана и алюминия подтверждено спектроскопическими исследованиями [16,17].

При повышении pH происходит отщепление 2 или 3 протонов от карбоксильных групп молекулы EDTA и образуются еще 2 комплекса:



При более высоких значениях pH поверхность диоксида титана и молекулы EDTA несут отрицательный заряд, поэтому величины адсорбции уменьшаются. Диаграммы распределения различных форм бинарных комплексов ионов меди и EDTA на поверхности диоксида титана в зависимости от pH представлены на рис. 6.

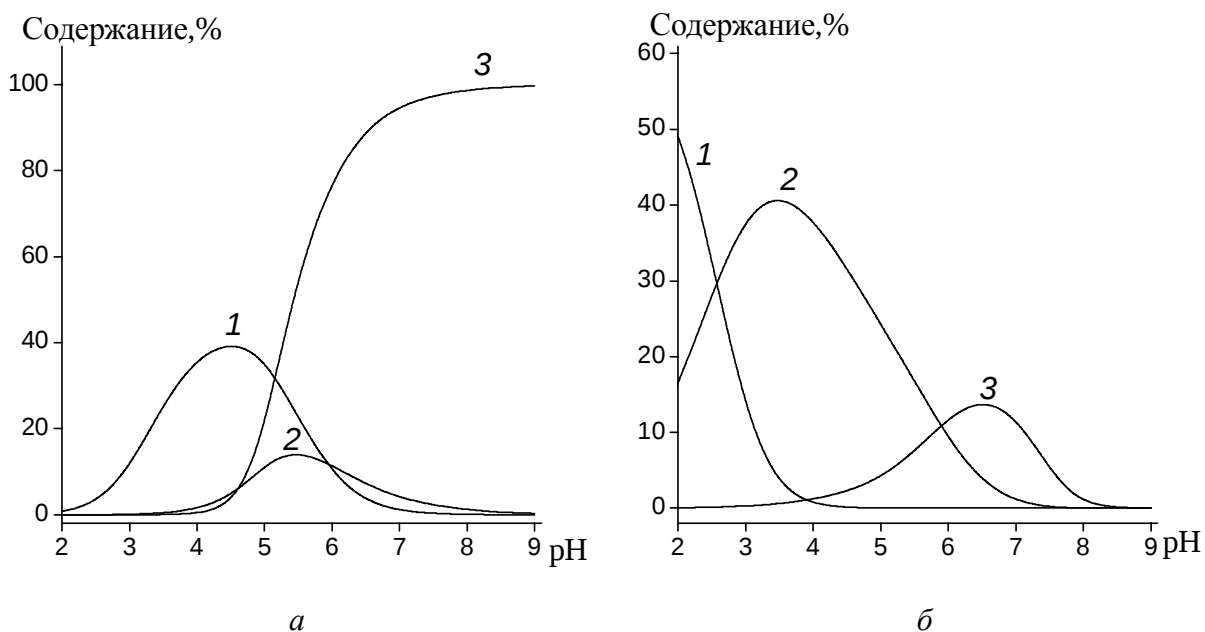


Рис. 6. Диаграммы распределения комплексов ионов меди (а) и EDTA (б) на поверхности диоксида титана в бинарных системах: а – TiOHCu^{2+} (1), TiOCu^+ (2) и TiOCuOH (3); б – $(\text{TiO})_2\text{H}_2\text{EDTA}$ (1), $(\text{TiO})_2\text{EDTA}^{2-}$ (2) и TiOEDTA^{3-} (3).

Все рассчитанные константы были учтены при изучении тройных систем оксид – ионы меди – EDTA. В растворе, содержащем ионы меди и EDTA с отношением концентраций 1:1, образуется очень устойчивый комплекс CuEDTA^{2-} ($\lg K=18,8$). Структура этого комплекса установлена: ионы меди связаны с двумя карбоксильными группами с атомами азота молекулы ЭДТА, молекула воды занимает пятое координационное место [18]. По-видимому, этот комплекс и адсорбируется на поверхности диоксида титана:



Пересчет константы равновесия этой реакции на константу устойчивости комплекса $(\equiv\text{TiO})_2\text{CuEDTA}$ дает величину $\lg K_{\text{CuEDTA}} = 3,8 \pm 0,1$, т.е. связывание этого комплекса с поверхностью диоксида титана слабее, чем ионов меди и полностью протонированной молекулы EDTA.

При повышении pH положительный заряд поверхности диоксида титана меняется на отрицательный. Взаимное отталкивание одноименно заряженных частиц приводит к уменьшению величин адсорбции комплекса меди при $\text{pH} > 5$. Сравнение адсорбционных профилей для ионов меди (а) и EDTA (б) на рис.5 показывает, что они практически одинаковы. Это свидетельствует о том, что при адсорбции из растворов с отношением компонентов 1:1 адсорбируется только комплекс CuEDTA^{2-} . При адсорбции из растворов с отношением 2:1 весь EDTA связан в комплекс с ионами меди, который и адсорбируется на поверхности, а избыток ионов меди образует на поверхности, наряду с тройным комплексом, бинарные комплексы. Предполагаемая структура тройного поверхностного комплекса представлена на рис. 7.

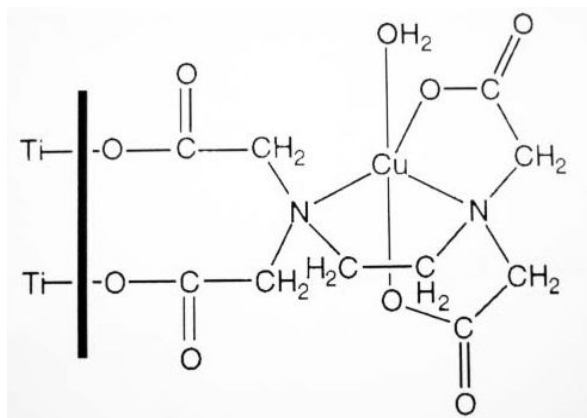


Рис. 7. Структура тройного поверхностного комплекса $(\equiv\text{TiO})_2\text{CuEDTA}$.

Сравнение спектров ЭПР поверхностных комплексов [15] с литературными данными [19] показывает, что частица CuEDTA^{2-} связывается с поверхностью диоксида титана только через кислородные атомы карбоксильных групп EDTA. Образующийся комплекс относится к тройным комплексам типа В, в которых отсутствует непосредственное взаимодействие ионов металла с функциональными группами поверхности оксида.

Выводы

Установлено, что при адсорбции комплексных ионов меди с различными лигандами на поверхности двух оксидов – кремнезема и диоксида титана – образуются тройные комплексы различных типов. Выполненные ранее исследования адсорбции комплексов меди с 2,2'-дипиридилем [20, 21] на поверхности этих же оксидов показали, что в обоих случаях образуются комплексы, в которых ион меди непосредственно взаимодействует с функциональными группами поверхности. Таким образом, тип образующегося тройного комплекса зависит от природы лиганда и поверхности оксида. Использование модели комплексообразования на поверхности позволяет количественно оценить устойчивость тройных комплексов. Для подтверждения структуры поверхностных комплексов необходимо использовать различные спектроскопические методы.

Литература

1. Stumm W., Morgan J.J. Aquatic chemistry. – New York: Wiley, 1996. – 1022 p.
2. Benjamin M.M., Leckie J.O. Conceptual model for metal-ligand-surface interactions during adsorption // *Env. Sci. Technol.* – 1981. – V. 15, N 9. – P. 1050–1057.
3. Structure and electrochemical properties of species formed as a result of Cu(II) ion adsorption onto TiO₂ nanoparticles / S.K. Poznyak, V.I. Pergushov, A.I. Kokorin, A.I. Kulak, C.W. Schläpfer // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103, N 8. – P. 1308–1315.
4. Власова Н.Н. Сравнение моделей комплексообразования на поверхности для количественного описания кислотных свойств высокодисперсного кремнезема // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2008. – Вып.14. – С. 6–15.
5. The structure and properties of TiO₂ – Cu(II) – EDTA ternary surface complexes, C.W. Schläpfer, N.N. Vlasova, S.K. Poznyak, A.I. Kokorin // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – V. 239. – P. 200–208.
6. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррилл Т. Идентификация органических соединений. – Москва: Мир, 1983. – 704 с.
7. Власова Н.Н. Комплексообразование катионов 3d-переходных металлов с силанольными группами кремнезема // *Поверхность.* – 2009. – Вып. 1(16). – С. 4–13.
8. Westall J.C., Hohl H.A. comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface // *Advan. Colloid Interface Sci.* – 1980. – V. 12. – P. 265–294.
9. Ludwig Chr. GRFIT, a program for solving speciation problems, evaluation of equilibrium constants, concentrations, and other physical parameters.– Internal Report of University of Bern, 1992.
10. Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms / G.E.Brown, V.E. Henrich, W.H. Casey et al. // *Chem. Rev.* – 1999. – V. 99, N 1. – P. 77–174.
11. Zelewsky A., Bemtgen J.-M. Formation of ternary copper (II) complexes at the surface of silica gel as studied by ESR spectroscopy // *Inorg. Chem.* – 1982. – V.21, N 5. – P. 1771–1777.
12. Fabbrizzi L., Paoletti P., Lever A.B.P. Relation between electronic spectra and heat of formation of some copper-polyamine complexes and macrocyclic effect // *Inorg. Chem.* – 1976. – V.15, N 7. – P. 1502–1506.
13. Metal ions in biological systems / Ed. Sigel H. – New York – London: Marcel Dekker. – 1974, V.2. – 360 p.
14. Tanford C. The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes. – New York: Wiley. – 1980. – 232 p.
15. Ludwig Chr., Schindler P.W. Surface complexation on TiO₂. I. Adsorption of H⁺ and Cu²⁺ ions onto TiO₂ (anatase)// *J. Coll. Interface Sci.* – 1995. – V. 169. – P. 284–290.
16. Persson P., Axe K. Adsorption of oxalate and malonate at the water-goethite interface: molecular surface speciation from IR spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2005. – V. 69, N 3. – P. 541–552.
17. IR and quantum-chemical studied of carboxylic acid and glycine adsorption on rutile TiO₂ nanoparticles / L. Ojamal, C. Hulin, H. Pedersen, O. Kail // *J. Coll. Interface Sci.* – 2006. – V. 296, N 1. – P. 71–78.
18. Порай-Кошиц М.А., Полынова Т.Н., Школьников Л.М. Новые аспекты кристаллохимии комплексонов и комплексонатов (результаты рентгеноструктурных исследований) // *Журн. Всесоюз. Менделеев. об-ва.* – 1984. – Т. 29, № 3. – С. 283–292.

19. Вишнева Г.П., Шапник М.С., Сафин Р.Ш. Исследование комплексов меди (II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой и этилендиамином методом ЭПР // Журн. неорг. химии. – 1981. – Т. 26, № 10. – С. 2781–2785.
20. Vlasova N.N. Adsorption of Cu^{2+} ions onto silica surface from aqueous solutions containing organic substances // Colloids and Surf. – 2000. – V. 163. – P. 123–133.
21. Ludwig Chr., Schindler P.W. Surface complexation on TiO_2 . II. Ternary surface complexes // J. Coll. Interface Sci. – 1995. – V. 169. – P. 291–299.

ПОТРІЙНІ ПОВЕРХНЕВІ КОМПЛЕКСИ В СИСТЕМАХ ОКСИД – ІОНИ МІДІ – ОРГАНІЧНИЙ ЛІГАНД

Н.М. Власова

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна
e-mail: natalie.vlasova@gmail.com*

Адсорбцію комплексів іонів міді з органічними лігандами розглянуто з точки зору теорії комплексоутворення на поверхні поділу фаз оксид – водний розчин електроліту. Показано, що на поверхні кремнезему утворюються потрійні комплекси, в яких іони міді безпосередньо зв'язані з силанольними групами. В потрійних комплексах на поверхні діоксиду титану іони міді координовані лігандом, який взаємодіє з функціональними групами оксиду. Розраховано константи рівноваги реакцій утворення потрійних комплексів за адсорбційними кривими, що відбивають залежність величин адсорбції іонів міді та органічних лігандів від pH.

TERNARY SURFACE COMPLEXES IN THE SYSTEMS OF OXIDE – COPPER IONS – ORGANIC LIGAND

N.N. Vlasova

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine
e-mail: natalie.vlasova@gmail.com*

Adsorption of complex copper (II) ions with organic ligands is considered as surface complexation reactions of the oxide – aqueous electrolyte solution interface. Ternary surface complexes at fumed silica surface are formed due to direct interaction of copper ions with silanol groups. In the ternary complexes at titania surface, copper ions are coordinated by a ligand which interacts with functional groups of titania. The equilibrium ternary complex formation constants are calculated from adsorption profiles which reflect the dependence of adsorption values of copper ions and organic ligands on pH.