



ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

CHEMISTRY

Издается с января 1969 г.
(до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ.
Серия 2, Химия. Биология. География»)

Выходит один раз в полугодие

2

2020

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **ИВАШКЕВИЧ О. А.** – академик НАН Беларуси, доктор химических наук; главный научный сотрудник учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь.
E-mail: ivashkevich@bsu.by

Ответственный секретарь **ВОРОБЬЕВА С. А.** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь.
E-mail: vorobyova@bsu.by

- Агабеков В. Е.* Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Бильдюкевич А. В.* Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Боднар И. В.* Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь.
- Воробьева Т. Н.* Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Егоров В. В.* Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Керстинг Б.* Институт неорганической химии Лейпцигского университета, Лейпциг, Германия.
- Кокорин А. И.* Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия.
- Кулак А. И.* Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Свиридов Д. В.* Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Усанов С. А.* Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief **IVASHKEVICH O. A.**, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); chief researcher at the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: ivashkevich@bsu.by

Executive secretary **VOROBYOVA S. A.**, PhD (chemistry); leading researcher at the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: vorobyova@bsu.by

- Agabekov V. E.* Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Bil'dukevich A. V.* Institute of Physical Organic Chemistry, Minsk, Belarus.
- Bodnar I. V.* Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus.
- Egorov V. V.* Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Kersting B.* Institute of Inorganic Chemistry of the Leipzig University, Leipzig, Germany.
- Kokorin A. I.* Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.
- Kulak A. I.* Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Sviridov D. V.* Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Usanov S. A.* National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Vorobyova T. N.* Belarusian State University, Minsk, Belarus.

УДК 544.7+576

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК, ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ АМФИФИЛЬНЫМ ПОЛИМЕРОМ, И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ПОГЛОЩЕНИЯ КЛЕТКАМИ

А. В. РАДЧЕНКО¹⁾, Т. И. ТЕРПИНСКАЯ²⁾, Т. Л. ЯНЧЕНКО²⁾, Т. В. БАЛАШЕВИЧ²⁾, М. В. АРТЕМЬЕВ¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт физиологии Национальной академии наук Беларуси,
ул. Академическая, 28, 220072, г. Минск, Беларусь

Исследовано влияние ионов кальция на физико-химические свойства и взаимодействие с клетками квантовых точек CdSe/ZnS, инкапсулированных производными амфифильного полимера поли(малеиновый ангидрид-альт-1-тетрадецен), модифицированного четвертичными аммонийными группами. Квантовые точки, несущие

Образец цитирования:

Радченко АВ, Терпинская ТИ, Янченко ТЛ, Балашевич ТВ, Артемьев МВ. Влияние ионов кальция на физико-химические свойства полупроводниковых квантовых точек, инкапсулированных амфифильным полимером, и эффективность их поглощения клетками. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2020;2:3–16.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-3-16>

For citation:

Radchanka AV, Terpinskaya TI, Yanchanka TL, Balashevich TV, Artemyev MV. Influence of calcium ions on physical chemical characteristics of semiconductor quantum dots encapsulated by amphiphilic polymer and their efficiency of cellular uptake. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;2: 3–16. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-3-16>

Авторы:

Александра Валерьевна Радченко – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Татьяна Ильинична Терпинская – кандидат биологических наук; ведущий научный сотрудник многопрофильной диагностической лаборатории.

Татьяна Леонидовна Янченко – младший научный сотрудник многопрофильной диагностической лаборатории.

Татьяна Викторовна Балашевич – научный сотрудник многопрофильной диагностической лаборатории.

Михаил Валентинович Артемьев – доктор химических наук; заведующий лабораторией нанохимии.

Authors:

Aliaksandra V. Radchanka, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.

aleksandraradchenko10@gmail.com

Tatiana I. Terpinskaya, PhD (biology); leading researcher at the laboratory of multidisciplinary diagnostics.

terpinskayai@mail.ru

Tatsiana L. Yanchanka, junior researcher at the laboratory of multidisciplinary diagnostics.

tanyaya190@gmail.com

Tatjana V. Balashevich, researcher at the laboratory of multidisciplinary diagnostics.

tbalashevich@bk.ru

Mikhail V. Artemyev, doctor of science (chemistry); head of the laboratory of nanochemistry.

m_artemyev@yahoo.com

в полимерной оболочке отрицательно заряженные карбоксильные группы, изменяют свои физико-химические и оптические характеристики в присутствии ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} . Эти эффекты становятся менее выраженными при частичной замене и совсем исчезают при полной замене отрицательно заряженных карбоксильных групп на положительно заряженные четвертичные аммонийные группы. Изменение физико-химических свойств квантовых точек приводит к изменению их взаимодействия с клетками в присутствии ионов кальция. Отрицательно заряженные квантовые точки, несущие в оболочке только карбоксильные группы, в присутствии Ca^{2+} агрегируют и образуют конгломераты из наночастиц и клеток. Положительно заряженные четвертичные аммонийные группы в полимерной оболочке наночастиц повышают их устойчивость к агрегации в присутствии Ca^{2+} и способствуют их поглощению клетками. Механизмы поглощения наночастиц зависят от их заряда. Наночастицы с положительным ζ -потенциалом поглощаются с участием кальцийзависимых механизмов, которые подавляются при ингибировании кальцийзависимого фермента динамина или в присутствии хелатора кальция ЭГТА. Поглощение наночастиц с отрицательным ζ -потенциалом, напротив, усиливается при хелатировании ионов кальция. Это свидетельствует о различной роли клеточных кальцийзависимых механизмов в поглощении положительно и отрицательно заряженных наночастиц.

Ключевые слова: квантовые точки; амфифильный полимер; ζ -потенциал; ионы кальция; поглощение клетками.

Благодарность. Частичная финансовая поддержка проекта осуществлялась за счет средств государственных программ научных исследований «Химреагенты» и «Конвергенция», а также Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X20M-031).

INFLUENCE OF CALCIUM IONS ON PHYSICAL CHEMICAL CHARACTERISTICS OF SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS ENCAPSULATED BY AMPHIPHILIC POLYMER AND THEIR EFFICIENCY OF CELLULAR UPTAKE

A. V. RADCHANKA^a, T. I. TERPINSKAYA^b, T. L. YANCHANKA^b, T. V. BALASHEVICH^b, M. V. ARTEMYEV^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bInstitute of Physiology, National Academy of Sciences of Belarus, 28 Akademichnaja Street, Minsk 220072, Belarus
Corresponding author: M. V. Artemyev (m_artemyev@yahoo.com)

Here, we studied the effect of calcium ions on the physicochemical properties and cellular uptake of CdSe/ZnS quantum dots encapsulated with poly(maleic anhydride-*alt*-1-tetradecene), modified to a varying extent by quaternary ammonium groups. It was shown that quantum dots carrying negatively charged carboxyl groups in the polymer shell change their physicochemical and optical characteristics in the presence of Ca^{2+} and Ba^{2+} ions. As the negatively charged carboxyl groups in the shell are completely replaced by positively charged quaternary ammonium groups, these effects gradually decrease. A change in the physicochemical properties of nanoparticles leads to a change in their cellular uptake in the presence of calcium ions. Nanoparticles carrying only negatively charged groups in the shell in the presence of Ca^{2+} agglomerate and form conglomerates of nanoparticles and cells. The positively charged quaternary ammonium groups in the polymer shell of the nanoparticles increase their aggregative stability in the presence of Ca^{2+} and contribute to their uptake by cells. The mechanisms of uptake depend on nanoparticle's charge. Nanoparticles with a positive ζ potential are absorbed by calcium-dependent mechanisms, which are suppressed by inhibition of the calcium-dependent enzyme dynamin or in the presence of calcium chelator EGTA. The uptake of nanoparticles with a negative ζ potential, in contrast, is enhanced by the chelation of calcium ions. This indicates the different role of cellular calcium-dependent mechanisms in the uptake of positively and negatively charged nanoparticles.

Keywords: quantum dots; amphiphilic polymer; zeta-potential; calcium ions; cellular uptake.

Acknowledgements. Authors acknowledge partial financial support from the state program «Chemreagents» and «Convergence» and Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X20M-031).

Введение

Неорганические наночастицы (НЧ) рассматриваются как перспективные инструменты в качестве клеточных маркеров, таргетных носителей для лекарственных веществ или платформ для введения в клетку нуклеиновых кислот (например, малых интерферирующих РНК). В исследованиях *in vivo*

и *in vitro* НЧ контактируют и взаимодействуют с компонентами среды, что может решающим образом изменять свойства НЧ. В последние годы основное внимание исследователей было сосредоточено на изучении взаимодействия НЧ с белками. Было показано, что последние, образуя «белковую корону» вокруг НЧ, существенно влияют на их гидродинамический размер, поверхностный заряд и эффективность их поглощения клетками [1; 2].

В то же время практически не исследовано взаимодействие НЧ с неорганическими ионами, входящими в состав биологических жидкостей и физиологических сред, а также влияние неорганических ионов на поглощение НЧ клетками. В частности, огромную роль в жизни клетки играют ионы кальция, которые присутствуют в организме как в клетках, так и во внеклеточном пространстве и являются одними из наиболее распространенных вторичных мессенджеров. Эти ионы участвуют в передаче биохимических сигналов, развитии сигнальных каскадов клетки и влияют на физиологические функции клетки и организма в целом [3–5].

На поверхности гидрофильных НЧ, используемых в биомедицинских приложениях, как правило, присутствуют функциональные группы и таргетирующие молекулы, которые могут потенциально взаимодействовать с ионами кальция и изменять физико-химические и биологические свойства НЧ. Влияние ионов Ca^{2+} на механизмы клеточного поглощения изучалось главным образом на моделях экзо- и эндоцитоза синаптических везикул [6–8], в то время как влияние ионов кальция на поглощение НЧ практически не изучено.

В данной работе исследовано влияние ионов Ca^{2+} на физико-химические, оптические свойства, а также взаимодействие с клетками флуоресцентных полупроводниковых квантовых точек (КТ) типа «ядро – оболочка» CdSe/ZnS , инкапсулированных производными амфифильного полимера поли(малеинового ангидрида-*альт*-1-тетрадецен) (ПМАТ). Изучено влияние на указанные параметры ионов Ca^{2+} , находящихся в среде культивирования, а также роль кальцийзависимых внутриклеточных механизмов в поглощении КТ с различным поверхностным зарядом. Устойчивость к фотодеградацион, высокий квантовый выход фотолюминесценции (КВЛ) и большой молярный коэффициент поглощения позволяют эффективно исследовать поглощение КТ клетками методами флуоресцентной микроскопии и проточной цитометрии [9]. Полимерная оболочка предохраняет КТ от взаимодействия с окружающей средой и в то же время защищает клетки от контакта с токсичными элементами неорганического ядра. Полимер, используемый для инкапсуляции КТ, может быть функционализирован различными группами для контроля ξ -потенциала, гидродинамического размера, коллоидной стабильности и последующего взаимодействия с биологическими молекулами или неорганическими ионами [10].

Материалы и методы

Материалы. Реактивы. Поли(малеинового ангидрида-*альт*-1-тетрадецен) (ПМАТ, $M = 9000$ Да), реагент Жира Т (Girard's T) (карбоксиметилтриметиламмоний хлорид гидразид), N-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодиимид (ЭДК), N-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодиимид гидрохлорид ($\text{ЭДК} \cdot \text{HCl}$), октантиол-1, хлороформ, тетрагидрофуран, ацетатцеллюлозная мембрана (граница проницаемости 12 кДа), NaCl , Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , CaCl_2 , краситель Hoechst 33342, трипановый синий (*Sigma-Aldrich* (Германия)).

Клетки и клеточные среды. Культивируемые клеточные линии глиомы C6, U937, среда DMEM (Dulbecco's modified eagle medium), эмбриональная телячья сыворотка (ЭТС), пенициллин, стрептомицин, амфотерицин В (*Sigma*).

Синтез квантовых точек CdSe/ZnS . КТ типа «ядро – оболочка» CdSe/ZnS с диаметром ядра 4 нм были синтезированы по стандартной высокотемпературной методике [11]. После синтеза КТ очищали от избытка органических стабилизаторов путем осаждения метанолом, центрифугировали при 5000 об/мин в течение 10 мин и повторно растворяли в свежей порции хлороформа. Средний диаметр полученных КТ определялся с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Модификация ПМАТ реагентом Жира Т и инкапсуляция КТ. Для модификации ПМАТ четвертичными аммонийными группами в колбе на 10 мл, снабженной мешалкой, растворяли 30 мг (0,1 ммоль) ПМАТ в 2 мл тетрагидрофурана (ТГФ), добавляли 200 мкл воды, соответствующее количество реагента Жира Т в зависимости от конечного ξ -потенциала КТ (от 0,04 ммоль для $\xi = -26$ мВ до 0,25 ммоль для $\xi = +22$ мВ) и 0,45 ммоль ЭДК. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в закрытой колбе в течение 1 ч, а затем добавляли 2 мл буфера МЭС (рН 6,8). Для полного завершения реакции между карбоксильными группами ПМАТ и гидразидными группами реагента Жира Т добавляли в реакционную смесь 58 мг (0,3 ммоль) $\text{ЭДК} \cdot \text{HCl}$ и оставляли перемешиваться на ночь. Все полимеры очищались от избытка модификаторов и побочных продуктов реакции посредством диализа против воды на ацетатно-целлюлозной мембране с границей проницаемости, равной

12 000 кДа. После диализа воду испаряли при $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, а модифицированные полимеры растворялись в азеотропной смеси изопропанол/хлороформ в соотношении 1 : 12 по объему. Далее полученные растворы использовались для инкапсуляции КТ.

Коллоидный раствор КТ в хлороформе обрабатывали 1-октантиолом в течение 2 ч при комнатной температуре в присутствии триэтиламина в качестве депротонирующего агента для формирования лигандного монослоя алифатического тиола, который за счет сил Ван-дер-Ваальса взаимодействует с алифатическими цепями ПМАТ [12]. Затем КТ очищали от избытка тиола с помощью процедуры осаждения метанолом и повторного диспергирования в свежей порции хлороформа. Для инкапсулирования НК химически модифицированным ПМАТ последний добавляли в азеотропную смесь изопропанол/хлороформ из расчета 10 мг полимера на 5 мг НК. Полученный раствор высушивали при комнатной температуре в течение 1–2 дней. Затем твердую стеклообразную фазу растворяли в воде, получая прозрачный красно-оранжевый коллоидный раствор НК. Нерастворимые остатки удаляли центрифугированием при 7000 об/мин в течение 5 мин. Избыток полимера отделяли гель-фильтрацией на колонке, заполненной DEAE-сефадексом А-50. Полученные растворы очищенных КТ концентрировались центрифугированием с мембраной с границей проницаемости 10 000 кДа при 2000 об/мин в течение 20 мин.

Маркирование клеточных культур КТ. Клетки глиомы С6 и U937 культивировали в чашках Петри (60 мм; Corning, США) в DMEM с добавлением 10 % ЭТС и антибиотиков (пенициллин, стрептомицин, амфотерицин В, Sigma) в CO_2 -инкубаторе (Shellab, США) при $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 5 % CO_2 . Перед проведением экспериментов клетки отмывали в фосфатно-солевом буфере (ФСБ) (pH 7,2) и ресуспендировали в том же буфере или в буфере, содержащем дополнительно хлорид кальция в количестве 0,14 г/л. Суспензии клеток с концентрацией 0,5 млн/мл вносили в лунки 96-луночного культурального планшета или в пробирки для проточной цитометрии. Затем добавляли водный раствор наночастиц в конечной концентрации 0,1 мкмоль/л. Инкубировали в CO_2 -инкубаторе 30 мин, отмывали в соответствующем фосфатном буфере (ФБ). Количество проб (n) в каждой серии – 5.

При исследовании путей эндоцитоза КТ к клеткам за 30 мин до введения наночастиц добавляли ингибиторы эндоцитоза в конечных концентрациях: сахарозу (0,45 моль/л); генистеин (100 мкмоль/л); динасор (80 мкмоль/л); этилизопропил арилорид (ЭИПА) (20 мкмоль/л); монензин (50 мкмоль/л); этиленгликоль-бис-аминоэтиловый эфир тетрауксусной кислоты (ЭГТА) (10 ммоль/л); ионофор А23187 (10 мкмоль/л).

Инструментальный анализ. Исследование морфологии КТ проводили методом ПЭМ с использованием просвечивающих электронных микроскопов Leo-906 (Германия) и JEOL Jem-1200 (США). Гидродинамический размер и ξ -потенциал измеряли с помощью прибора Malvern Nano ZS-90 (Великобритания).

Спектры оптического поглощения коллоидных растворов КТ записывали с помощью спектрофотометра Ocean Optics HR-2000+ (Германия), оборудованного источником белого света Ocean Optics DH-2000 (Германия). Спектры фотолюминесценции записывали с использованием спектрофлуориметра Jobin Yvon Fluoromax-2.

Проточную цитофлуориметрию проводили с помощью прибора BD FACSCanto II (Becton Dickinson, США). Источником возбуждения являлся аргонный ионный лазер ($\lambda_{\text{возб}} = 488\text{ нм}$). Для микроскопического анализа применяли микроскоп ЛЮМ 1 LED (Альтами, Россия). Для визуализации ядер клетки окрашивали красителем Hoechst 33342 с концентрацией 10^{-5} моль/л в ФСБ в течение 15–30 мин при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Статистический анализ результатов проточной цитометрии проводился с использованием программного обеспечения Excel и Statistics 7. Отклонения считались значимыми для значений $p < 0,05$ согласно критерию Манна – Уитни. Экспериментальные точки представлены в виде средних значений $\pm$ СОС (стандартная ошибка среднего).

Результаты и их обсуждение

Влияние катионов кальция на физико-химические и оптические свойства КТ. Поскольку на поверхности квантовых точек, инкапсулированных химически модифицированным ПМАТ, присутствуют карбоксильные группы, ионы Ca^{2+} и другие многозарядные ионы могут связываться с ними, влияя на ξ -потенциал и гидродинамический размер через нарушение коллоидной стабильности КТ и их КВЛ. Для этого мы измеряли указанные параметры КТ в ФСБ, а также в ФСБ с добавлением 0,14 г/л хлорида кальция или 0,26 г/л хлорида бария.

Из таблицы видно, что наличие в среде двухвалентных катионов Ca^{2+} , а также Ba^{2+} приводило к увеличению ξ -потенциала и гидродинамического размера НЧ, имеющих в оболочке даже небольшую долю карбоксильных групп. Наиболее выраженный эффект наблюдался для НЧ, покрытых ПМАТ и несущих в оболочке только карбоксильные группы, в буферных растворах, содержащих двухвалентные катионы кальция или бария, ξ -потенциал этих НЧ сдвигался в сторону положительных значений, НЧ образовывали агрегаты размером более 200 нм.

Влияние ионов кальция и бария на характеристики КТ,
инкапсулированных амфифильным полимером на основе ПМАТ

The calcium and barium ions influence on properties of QDs, encapsulated with modified and non-modified PMAT

Образец	Состав полимерной оболочки	ζ-Потенциал, мВ			Гидродинамический диаметр, нм		
		ФБ	ФБ + Ca ²⁺	ФБ + Ba ²⁺	ФБ	ФБ + Ca ²⁺	ФБ + Ba ²⁺
КТ(–33)*	—COOH (100 %)	–33	–15	–11	15	>200	>200
КТ(–26)*	—COOH (80 %) —N(CH ₃) ₃ ⁺ (20 %)	–26	+9	+16	15	63	56
КТ(+13)*	—COOH (20 %) —N(CH ₃) ₃ ⁺ (80 %)	+13	+27	+17	15	26	23
КТ(+22)*	—N(CH ₃) ₃ ⁺ (100 %)	+22	+26	+25	17	17	18

*В сокращениях названий образцов водорастворимых квантовых точек в скобках указано значение ζ-потенциала в милливольтах, полученное в ФБ; pH 7, I = 0,01 моль/л.

Снижение доли карбоксильных групп в оболочке при их замещении на четвертичные аммонийные группы способствовало уменьшению агрегации КТ в присутствии ионов кальция, однако не предотвращало его полностью. В присутствии двухвалентных катионов КТ, несущие в оболочке 20 или 80 % карбоксильных групп, образовывали агрегаты, примерно в 2 или 4 раза превышающие размер исходных КТ соответственно. КТ(+22), несущие в оболочке преимущественно четвертичные аммонийные группы, не изменяли свой ζ-потенциал и гидродинамический размер в присутствии исследуемых двухвалентных катионов.

Из рис. 1 видно, что при добавлении CaCl₂ к раствору КТ в фосфатном буфере КТ(–33) агрегируют. Это приводит к снижению КВЛ. Агрегация происходит из-за связывания карбоксильных групп ионами Ca²⁺, уменьшения абсолютного значения ζ-потенциала и нарушения агрегативной устойчивости.

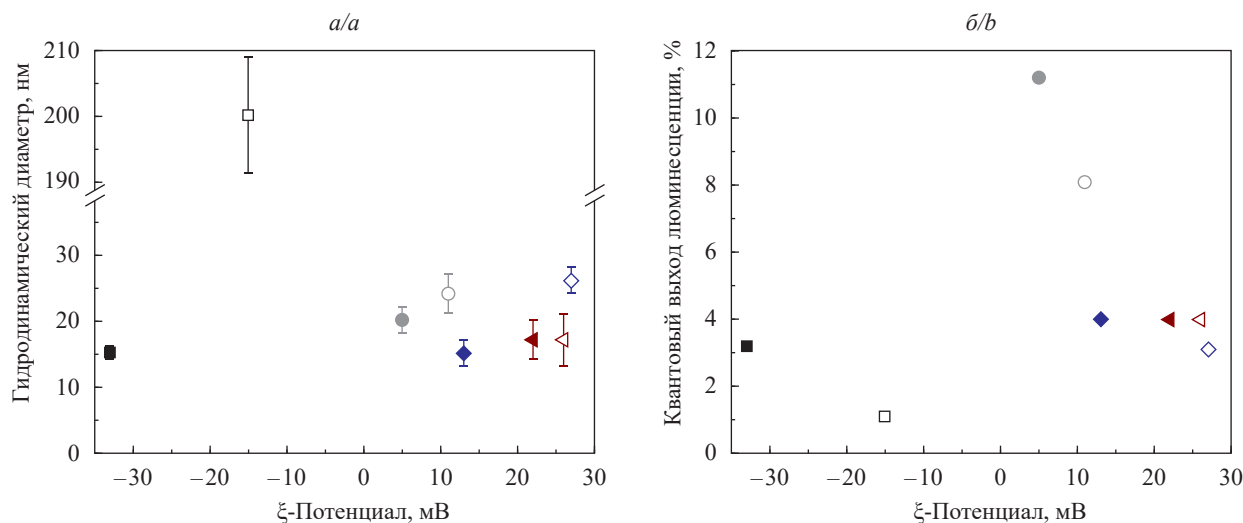


Рис. 1. Зависимость гидродинамического диаметра (а) и КВЛ (б) от присутствия в среде ионов Ca²⁺: квадраты – КТ(–33); круги – КТ(+5); ромбы – КТ(+13); треугольники – КТ(+22). Закрашенные фигуры показывают характеристики КТ до добавления Ca²⁺, незакрашенные – после добавления хлорида кальция.

Данные для гидродинамического размера представлены как среднее трех измерений

Fig. 1. The influence of Ca²⁺ on hydrodynamic size (a) and PL quantum yield (b) of QDs(–33) – squares, QDs(+5) – circles, QDs(+13) – diamonds, QDs(+22) – triangles. Colored and blank circles represent QDs before and after Ca²⁺ adding, respectively. Data for hydrodynamic size are presented as the averaged over three measurements

Гидродинамический размер слаболожительных КТ(+5) и КТ(+13) не изменяется, но ζ-потенциал увеличивается, а КВЛ уменьшается. Изменение заряда происходит из-за соединения свободных карбоксильных групп ионами Ca²⁺. Изменение КВЛ связано с увеличением значения ζ-потенциала. Гидродинамический размер, ζ-потенциал и КВЛ сильноположительных КТ(+22) не изменяются при введении CaCl₂ в раствор. Данный эффект объясняется электростатическим отталкиванием четвертичных аммонийных групп в полимерной оболочке КТ(+22) и катионов кальция.

Влияние ионов кальция в инкубационной среде на связывание КТ с клетками. Исследования методом проточной цитометрии показали, что в среде, не содержащей ионов кальция, интенсивность флуоресценции клеток С6 и U937, маркированных КТ(–33), была низкой (рис. 2). Ионы кальция в среде инкубации в 18 раз усилили среднюю интенсивность флуоресценции клеток. При использовании отрицательно заряженных КТ с поверхностной оболочкой, содержащей четвертичные аммонийные группы, действие ионов кальция было менее выражено. Ионы Ca^{2+} усиливали связывание КТ(–26) с клетками глиомы С6 и U937 в 4,8 и 3,1 раза соответственно.

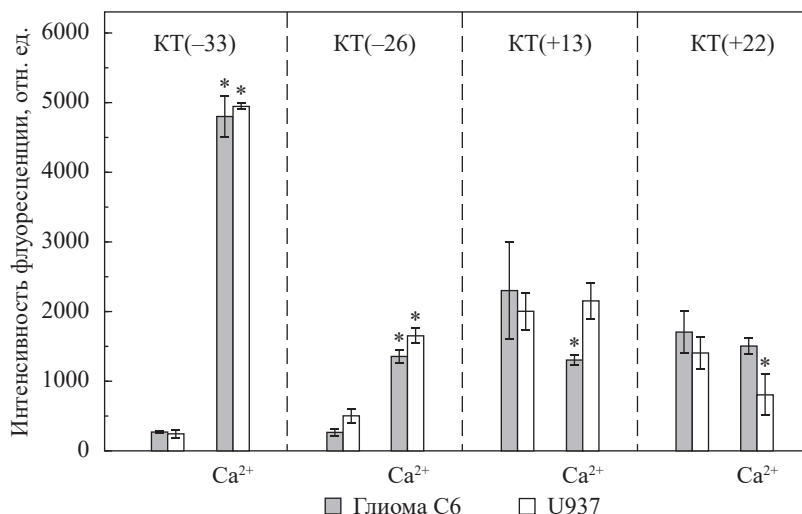


Рис. 2. Результаты проточной цитофлуометрии клеток глиомы С6 и U937, маркированных КТ с различным ξ -потенциалом (интенсивность флуоресценции нормирована на данные по КВЛ из рис. 1). * – флуоресценция клеток, инкубированных с наночастицами в среде, содержащей ионы кальция, статистически достоверно отличается от флуоресценции тех же клеток, инкубированных в среде, не содержащей ионов кальция ($p < 0,05$)

Fig. 2. Flow cytometry data for glioma C6 and U937 cells incubated with QDs of different ξ -potential (PL intensity was normalized to the values of PL quantum yield from fig. 1). * – fluorescence of cells incubated with nanoparticles in a medium containing calcium ions is statistically significantly different from fluorescence of the same cells incubated in a medium without calcium ions ($p < 0,05$)

При культивировании клеток глиомы С6 и U937 со слабopоложительными частицами КТ(+13) наблюдалось снижение флуоресценции клеток глиомы С6 в 1,6 раза в присутствии ионов кальция, однако Ca^{2+} не влиял на эффективность маркирования клеток U937. Ионы кальция в среде также снижали флуоресценцию клеток, культивируемых с сильноположительными КТ(+22), в 1,2 и 1,6 раза для С6 и U937 соответственно.

Микроскопический анализ (рис. 3) свидетельствует о том, что НЧ, несущие в оболочке только отрицательно заряженные карбоксильные группы, агрегируют на клеточной мембране и способствуют образованию больших конгломератов клеток и НЧ.

Для НЧ с положительным ξ -потенциалом не выявлено значительной агрегации в среде культивирования и на клеточной мембране в присутствии ионов кальция (рис. 4).

Влияние ионов кальция в среде на механизмы эндоцитоза КТ. Мы исследовали механизмы эндоцитоза, которые задействованы в поглощении НЧ в среде, содержащей или не содержащей ионы кальция, клетками глиомы С6. Для этого инкубировали клетки с НЧ в присутствии ингибиторов эндоцитоза: сахарозы (ингибитор клатринзависимого эндоцитоза); генестеина (ингибитор эндоцитоза, зависимого от липидных рафтов-кавеол); ЭИПА (ингибитор макропиноцитоза); динасора (ингибитор эндоцитоза, зависимого от ГТФазы динамина); монензина (нарушает баланс одновалентных катионов, вызывает повышение рН лизосом и ингибирует переход содержимого эндоцитозных везикул в лизосомы) [13].

Из рис. 5 видно, что при наличии в среде ионов кальция никакие из исследованных механизмов эндоцитоза не играют существенной роли в поглощении КТ(–33). Это объясняется тем, что НЧ агрегируют и оседают на мембранах, как показано на рис. 4. В среде без ионов кальция поглощение КТ(–33) снижалось при ингибировании механизмов, зависящих от клатрина и липидных рафтов-кавеол (см. рис. 5, а).

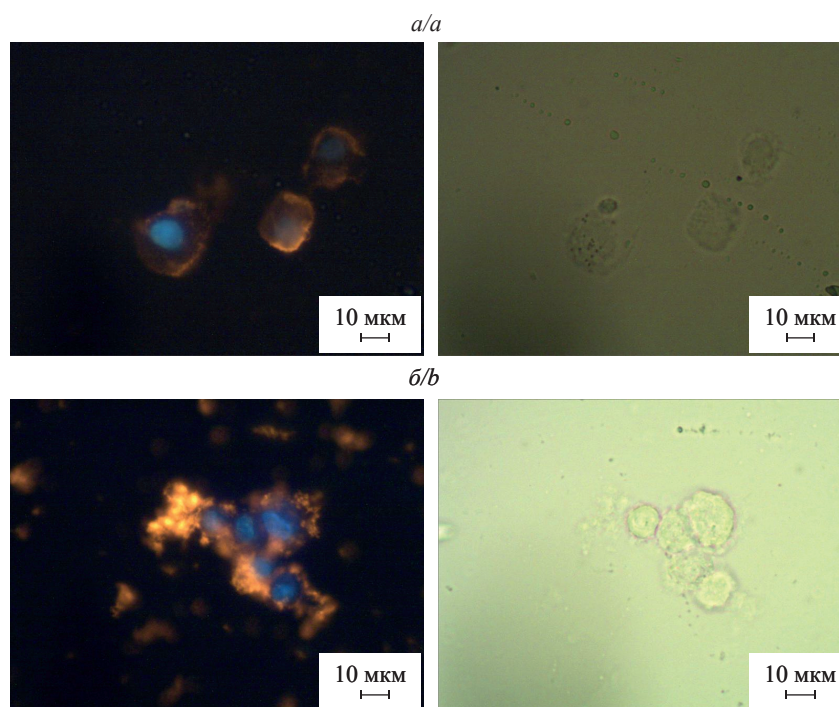


Рис. 3. Флуоресцентные (слева) и светлополевые (справа) изображения клеток U937, окрашенных КТ(-33) в среде без CaCl_2 (*a*) и с CaCl_2 (*б*). Ядра клеток окрашены красителем Hoechst 33342

Fig. 3. Fluorescent (left) and transmitted light (right) images of U937 cells labeled with QDs(-33) in media without (*a*) and with (*b*) CaCl_2 . The nuclei were additionally stained with Hoechst 33342

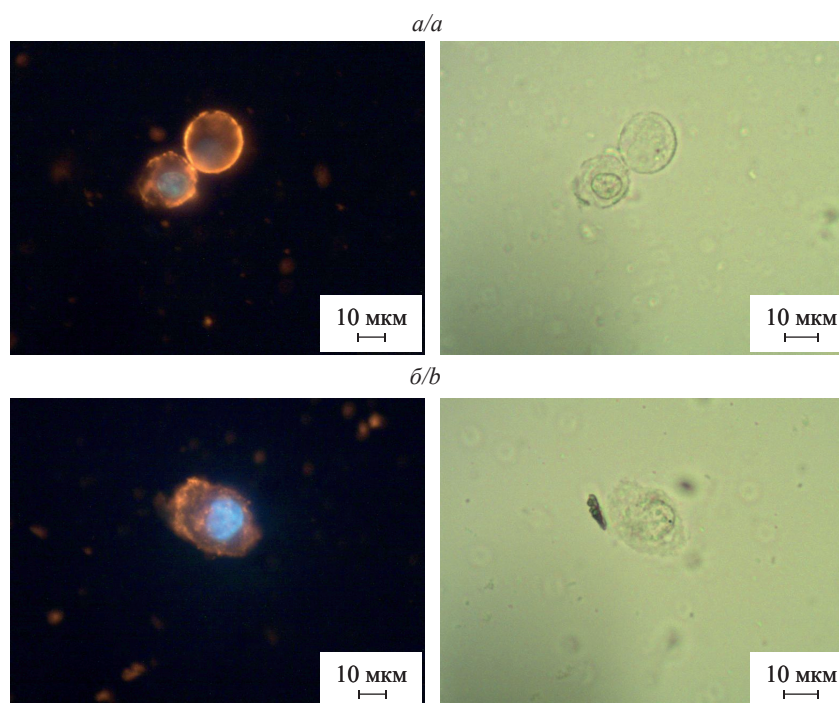


Рис. 4. Флуоресцентные (слева) и светлополевые (справа) изображения клеток U937, окрашенных КТ(+22) в среде без CaCl_2 (*a*) и с CaCl_2 (*б*). Ядра клеток окрашены красителем Hoechst 33342

Fig. 4. Fluorescent (left) and transmitted light (right) images of U937 cells labeled with QDs(+22) in media without (*a*) and with (*b*) CaCl_2 . The nuclei were additionally stained with Hoechst 33342

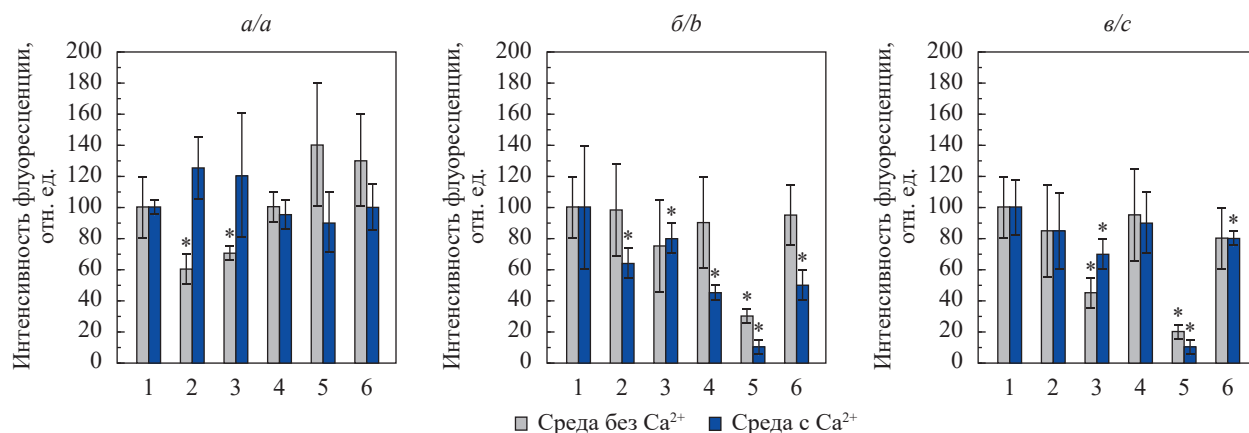


Рис. 5. Результаты проточной цитометрии клеток глиомы С6, маркированных КТ(–33) (а), КТ(+13) (б), КТ(+22) (в), в средах с различными ингибиторами эндоцитоза: 1 – контроль; 2 – сахароза; 3 – генистеин; 4 – ЭИПА; 5 – динасор; 6 – монензин. * – флуоресценция клеток, инкубированных с наночастицами в среде, статистически достоверно отличается от флуоресценции контрольного измерения ($p < 0,05$)

Fig. 5. Flow cytometry data for glioma C6 cells incubated with QDs(–33) (a), QDs(+13) (b), QDs(+22) (c) in media with different inhibitors of endocytosis: 1 – control; 2 – sucrose; 3 – genistein; 4 – EIPA; 5 – dynasore; 6 – monensin. * – fluorescence of cells incubated with nanoparticles in the medium is statistically significantly different from the fluorescence of the control measurement ($p < 0.05$)

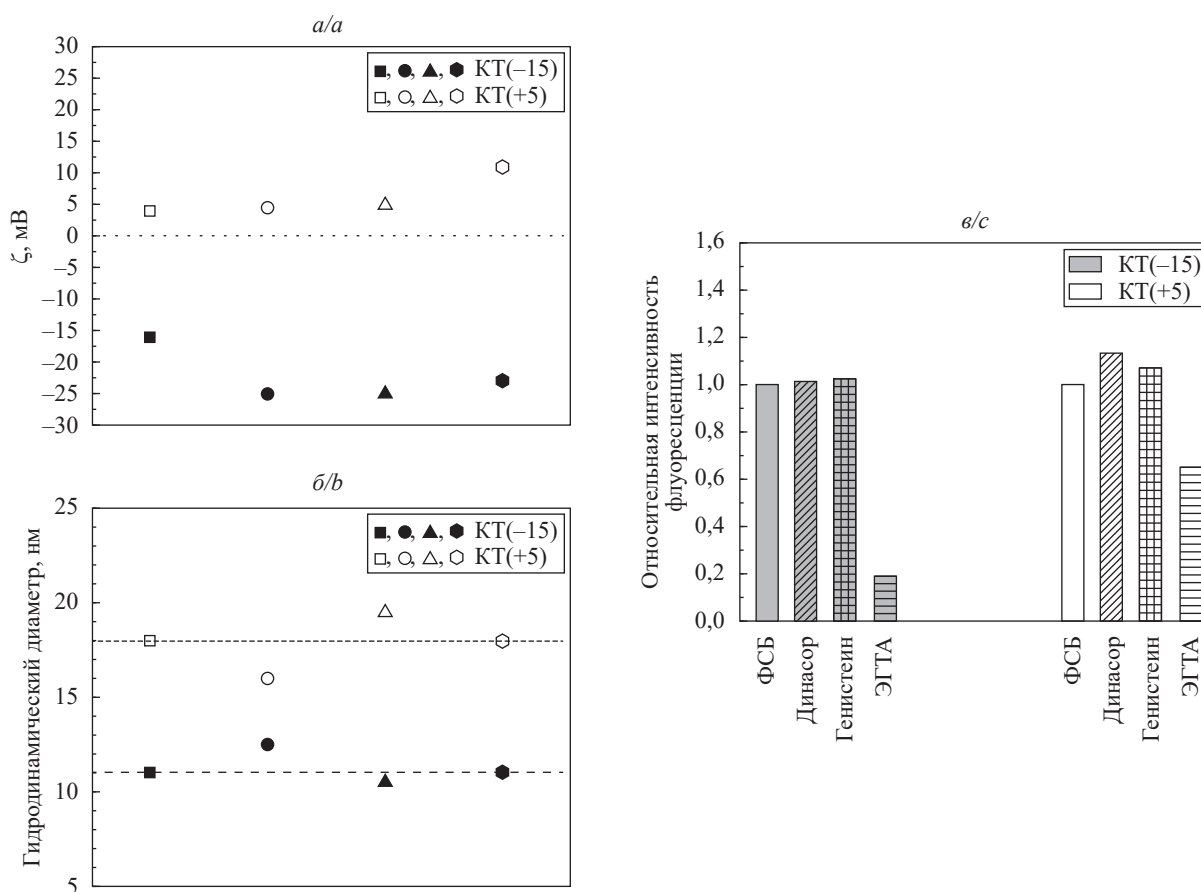


Рис. 6. Зависимость ξ -потенциала (а), гидродинамического диаметра (б) и относительной интенсивности ФЛ (в) от присутствия ингибиторов эндоцитоза и ЭГТА для коллоидных растворов КТ(–15) и КТ(+5).

На рис. а, б фосфатно-солевой буфер обозначен квадратами, динасор – кругами, генистеин – треугольниками, ЭГТА – шестиугольниками

Fig. 6. The influence of inhibitors of endocytosis and EGTA on ξ -potential (a), hydrodynamic diameter (b), and relative PL intensity (c) for samples QDs(–15) and QDs(+5). The fig. a, b represents PSB (squares), dynasore (circles), genistein (triangles) and EGTA (diamonds)

КТ(+13) в среде с ионами кальция индуцируют эндоцитоз, зависимый от клатрина, липидных рафтов-кавеол, а также макропиноцитоз. Поглощение КТ(+13) сильно зависит от динамина и баланса одновалентных катионов в клетке. В среде без ионов кальция также наблюдается сильная зависимость поглощения КТ(+13) от динамина. В присутствии кальция все исследованные механизмы эндоцитоза более выражены (см. рис. 5, б).

Что касается КТ(+22), то согласно рис. 5, в, как в присутствии, так и в отсутствие ионов кальция в среде в поглощении участвуют процессы, зависимые от липидных рафтов-кавеол, которые более выражены в среде без кальция. Поглощение НЧ зависит от динамина как в бескальциевой среде, так и в среде, содержащей ионы кальция. В последнем случае зависимость от динамина более выражена, как и для КТ(+13) (см. рис. 5, б, в).

Влияние внутриклеточных ионов кальция на механизмы поглощения КТ. Эксперимент проводили в фосфатном буфере без ионов кальция, что позволило избежать агрегации отрицательно заряженных КТ. Хелатор кальция ЭГТА использовался для того, чтобы связать внутриклеточный свободный кальций и ингибировать кальцийзависимые клеточные механизмы поглощения. Известно, что ЭГТА в миллимолярных дозах способен хелатировать внутриклеточный кальций [13] и снижать его уровень в клетке как при наличии [14], так и в отсутствие ионов кальция во внеклеточной среде [15]. Исследование влияния ЭГТА на физико-химические и оптические свойства КТ с различным ξ -потенциалом показало, что при добавлении к 2 мл раствора ингибитора 100 мкл КТ ($c = 10^{-5}$ моль/л) в ФСБ наблюдается смещение в более отрицательную область значений ξ -потенциала для образца КТ(–15) от –15 до –25 мВ. Для КТ(+5) значение ξ -потенциала увеличивается на ~10 мВ только в среде с ЭГТА (рис. 6).

ЭГТА снижает КВЛ КТ(–15) на 80 %, а КТ(+5) – на 40 %. ЭГТА не влияет на гидродинамический размер частиц, следовательно, изменение интенсивности фотолюминесценции не связано с агрегацией КТ. В среде с ЭГТА наблюдается увеличение абсолютного значения ξ -потенциала и уменьшение КВЛ для КТ(+5), поскольку возрастает абсолютное значение ξ -потенциала.

В следующем эксперименте исследовали влияние ЭГТА на поглощение наночастиц клетками. При оценке результата учитывали снижение флуоресценции КТ, вызываемое ЭГТА, и соответствующим образом увеличивали цифровые значения интенсивности флуоресценции клеток. На рис. 7 показано, что ЭГТА уменьшает флуоресценцию клеток, инкубированных с КТ, которые несут в оболочке положительно заряженные группы. Чем больше в оболочке КТ положительно заряженных групп и чем выше ее положительный ξ -потенциал, тем сильнее подавляет ЭГТА флуоресцентную маркировку клеток. При этом ЭГТА усиливает флуоресценцию клеток, инкубированных с КТ, которые несут только отрицательно заряженные группы, в 6,8 раза. Совместное действие ЭГТА и A23187 приводит к усилению этого эффекта – флуоресценция клеток увеличивается более чем в 12 раз.

Значительное снижение уровня свободного кальция в цитоплазме клеток при совместном применении кальциевого ионофора A23187 и ЭГТА показано во многих работах [14–17]. Это позволяет полагать, что наблюдаемые нами эффекты обусловлены снижением уровня свободного внутриклеточного кальция.

Ионофор A23187, сходно с ЭГТА, хотя и в меньшей степени, снижает поглощение НЧ, имеющих в оболочке положительно заряженные группы. Вместе с тем A23187, в отличие от ЭГТА, несколько снижает, а не усиливает поглощение отрицательно заряженных частиц. Возможно, это объясняется тем, что A23187 переносит ионы кальция не только через плазматическую мембрану (в бескальциевой среде по градиенту концентрации – из цитоплазмы во внеклеточную среду), но и через мембраны внутриклеточных структур, таких как эндоплазматическая сеть и аппарат Гольджи [18; 19], которые являются внутриклеточными депо кальция. В этом случае кальций будет выходить из депо в цитоплазму. Исходя из этого и полученных нами результатов, можно предположить, что эндоцитоз наночастиц зависит не только от присутствия в клетке свободного кальция, но и от его распределения в цитоплазме и клеточных органеллах.

Динасор, ингибирующий динамин, действует аналогично хелатору ионов кальция ЭГТА, хотя и менее выражено, а генистеин, ингибирующий тирозин-киназы, – подобно ионофору A23187. Возможно, эффект ЭГТА и A23187 хотя бы в некоторой степени обусловлен их действием на динамин и тирозин-киназы, участвующие в эндоцитозе.

Для того чтобы определить, расположены ли КТ на наружной или внутренней стороне клеточной мембраны, окрашенные КТ клетки были обработаны красителем трипановым синим. Трипановый синий, поглощая в широкой области спектра, тушит внеклеточную флуоресценцию наночастиц. Однако этот краситель не проникает в живые клетки с интактной мембраной, поэтому не влияет на флуоресценцию наночастиц внутри клеток. Жизнеспособность клеток во время цитометрического анализа составляла $(93,6 \pm 0,6) \%$ (данные не представлены). На рис. 8 показано, что при окраске КТ с положительным зарядом часть КТ обнаруживалась внутри живых клеток: через 30 мин – в среднем 16 %, через 1 ч – 39 %, через 3 ч – 36 %. Значительная часть КТ была сорбирована на клеточной мембране. Отрицательно заряженные КТ окрашивали клетки в 7–11 раз хуже, чем положительно заряженные. В то же время

флуоресценция отрицательно заряженных КТ не тушилась трипановым синим. Это указывает либо на локализацию КТ внутри клеток, либо на то, что они не тушатся эффективно трипановым синим, возможно, из-за локализации КТ в агрегатах.

На рис. 9 представлены фотографии клеток глиомы С6, окрашенных КТ(–20) и КТ(+20). Из рис. 9 видно, что уже через 30 мин после начала окрашивания КТ образуют глобулярные скопления, интенсивно маркируя клетку. ЭГТА и динасор усиливают взаимодействие отрицательно заряженных КТ и снижают взаимодействие положительно заряженных КТ с клетками.

Полученные данные показывают, что ионы кальция в растворе влияют на ξ -потенциал и гидродинамический размер КТ, которые несут в оболочке отрицательно заряженные карбоксильные группы. Это является причиной изменения как КВЛ, так и биологических свойств наночастиц, в частности их связывания с клетками. КТ с высоким абсолютным значением отрицательного ξ -потенциала агрегируют в среде, содержащей ионы кальция, их КВЛ снижается, а при добавлении к клеткам такие КТ вызывают образование конгломератов из клеток и наночастиц.

Замена части карбоксильных групп оболочки четвертичными аммонийными группами приводит к формированию положительного ξ -потенциала КТ и их устойчивости к образованию агрегатов в среде, содержащей ионы кальция. Тем не менее связывание оставшихся карбоксильных групп оболочки с ионами кальция приводит к увеличению ξ -потенциала таких КТ и снижению КВЛ. Квантовые точки, в оболочке которых практически все карбоксильные группы заменены четвертичными аммонийными группами, нечувствительны к ионам кальция. Как показано на рис. 2, КТ с отрицательным поверхностным зарядом слабо взаимодействуют с клетками в среде, не содержащей ионов кальция. Следует отметить, что если КТ с оболочкой из немодифицированного ПМАТ оседали на клетках и образовывали агрегаты в среде с ионами кальция, то КТ, в оболочке которых около 20 % карбоксильных групп были заменены на четвертичные аммонийные группы, оставаясь отрицательно заряженными, проявляли менее выраженный эффект усиления связывания с клетками в присутствии ионов кальция.

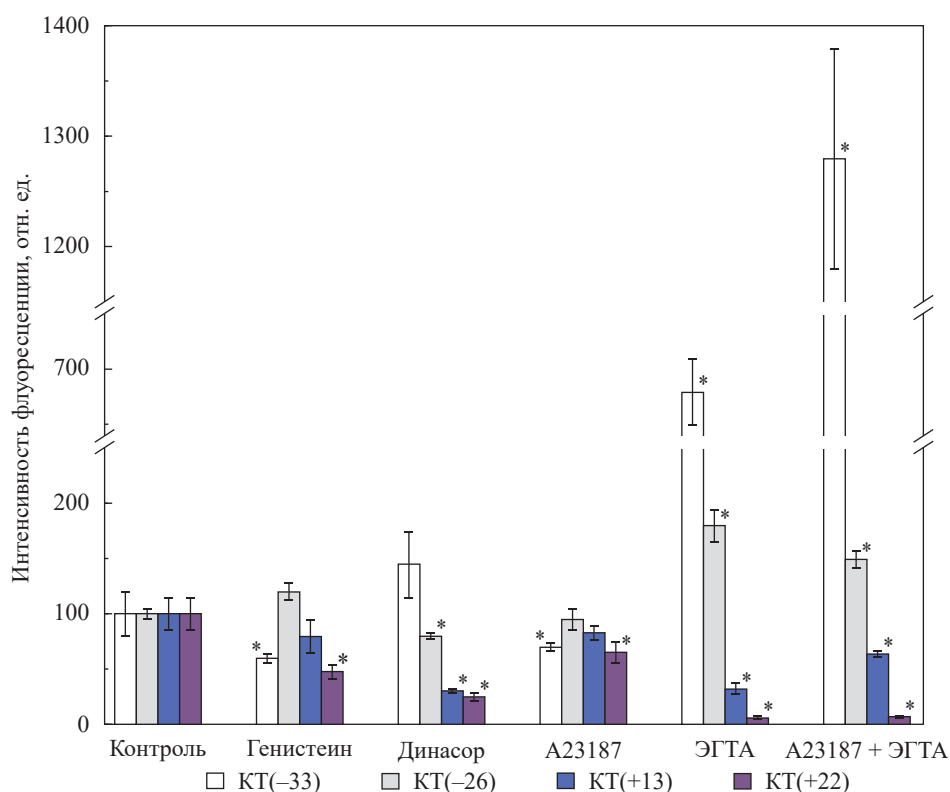


Рис. 7. Результаты проточной цитометрии для клеток глиомы С6, маркированных КТ с различным ξ -потенциалом, в средах с разными ингибиторами эндоцитоза / хелаторами кальция с учетом влияния последних на интенсивность флуоресценции.

* – флуоресценция клеток, инкубированных с ингибиторами эндоцитоза, статистически достоверно отличается от флуоресценции контрольного измерения ($p < 0,05$)

Fig. 7. Normalized flow cytometry data for glioma C6 cells labeled with QDs of different ξ -potential. The data is provided given the influence of inhibitors and chelators on intensity of photoluminescence. * – fluorescence of cells incubated with endocytosis inhibitors is statistically significantly different from the fluorescence of the control measurement ($p < 0.05$)

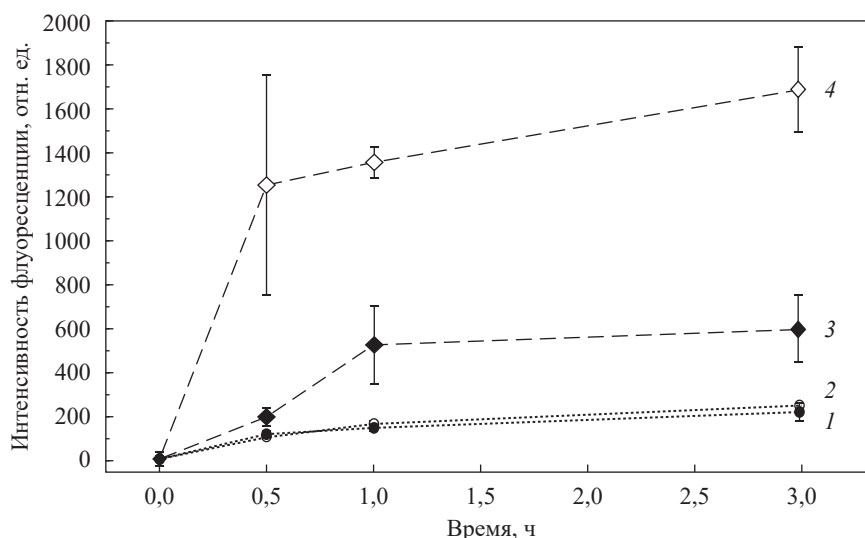


Рис. 8. Зависимость интенсивности флуоресценции клеток глиомы С6 от продолжительности маркирования: 1, 2 – КТ(–20); 3, 4 – КТ(+20). Для экспериментов 1 и 3 использовался трипановый синий для тушения внеклеточной флуоресценции

Fig. 8. The influence of photoluminescence intensity on glioma C6 labeling time with: 1, 2 – QDs(–20); 3, 4 – QDs(+20). Trypan blue was used to quench PL of extracellular QDs in the experiments 1 and 3

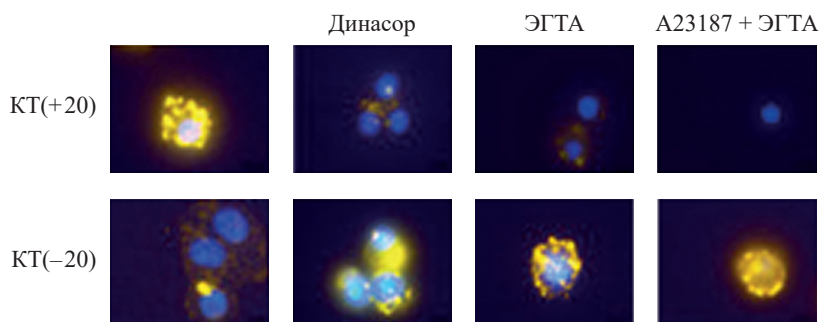


Рис. 9. Флуоресцентные изображения клеток глиомы С6, окрашенных КТ(+20) и КТ(–20) в различных средах. Ядра клеток окрашены красителем Hoechst 33342

Fig. 9. Fluorescent images of glioma C6 cells labeled with QDs(+20) and QDs(–20) in different media. The nuclei were additionally stained with Hoechst 33342

Исследования механизмов эндоцитоза показали, что в среде без Ca^{2+} , где не наблюдается агрегации КТ(–33), в их поглощении играют роль пути, зависящие от клатрина и липидных рафтов-кавеол. В осуществлении эндоцитоза посредством этих механизмов принимает участие ГТФаза динамина [20]. В то же время согласно нашим результатам КТ с большим отрицательным зарядом могут поглощаться и динаминнезависимыми путями, так как ингибирование динамина не снижает поглощение. Среди динаминнезависимых путей поглощения – эндоцитоз CLIC/GEEC, регулируемый с участием ГТФазы Cdc42 и опосредованный в первую очередь клатриннезависимыми носителями (CLIC), которые сливаются, образуя тубулярные ранние эндоцитарные компартменты, называемые GPI-AP обогащенными эндосомными компартментами (GEECs). Этот процесс отличается от макропиноцитоза, так как он является конститутивным и нечувствителен к амилориду, селективному ингибитору макропиноцитоза [21; 22]. Еще один тип клатрин- и динаминнезависимого, но холестеролазависимого эндоцитоза – ARF6-ассоциированный путь, первоначально идентифицированный из-за его ассоциации с малой ГТФазой ARF6. ARF6 присутствует на клеточной поверхности и во многих клетках на эндосомах, которые содержат белки, эндоцитированные клатриннезависимым путем. К динаминнезависимым относят также флотиллинзависимый эндоцитоз, которым переносятся вещества в жидкой фазе и белки, связанные с гликозилфосфатидилинозитолом. Механизм этого типа эндоцитоза до конца не раскрыт [21].

Положительно заряженные КТ связывались с клетками в 3–8 раз интенсивнее, чем отрицательно заряженные, что ранее нами было показано на клетках карциномы Эрлиха [10]. Более интенсивное

связывание с клетками положительно заряженных КТ или липосом объясняют прежде всего их электростатическим взаимодействием с отрицательно заряженной мембраной [23; 24]. Вероятно, что это объяснение неполное, так как в наших экспериментах положительно заряженные КТ с меньшим по значению ξ -потенциалом связывались с клетками лучше, чем КТ с большим ξ -потенциалом (при одинаковом гидродинамическом размере КТ). Остается неясным, играет ли здесь роль заряд КТ в целом или наличие в оболочке КТ как положительно, так и отрицательно заряженных групп.

Ионы кальция в среде культивирования снижали эффективность маркировки клеток КТ с положительным ξ -потенциалом. Для КТ(+13) это частично может объясняться увеличением гидродинамического диаметра (см. таблицу и рис. 1). Кроме того, ионы кальция влияют на индукцию эндоцитоза наночастиц. Согласно нашим данным, КТ, несущие в оболочке как положительно, так и отрицательно заряженные группы, но в целом обладающие положительным ξ -потенциалом, индуцируют макропиноцитоз, а также клатрин- и кавеолинзависимый эндоцитоз в среде, содержащей ионы кальция. В среде без кальция значительно снижается роль макропиноцитоза, а также механизмов, зависящих от клатрина и от клеточного катионного баланса и рН.

Что же касается частиц с высоким положительным ξ -потенциалом (КТ(+22)), то некоторое уменьшение (в 1,2 и 1,6 раза) интенсивности флуоресценции клеток в присутствии Ca^{2+} может объясняться снижением связывания КТ с клетками. Как показано на рис. 5, в, в присутствии Ca^{2+} уменьшается интенсивность механизмов эндоцитоза, зависящих от липидных рафтов-кавеол.

Из рис. 5, б, в, видно, что КТ с положительным ξ -потенциалом как в присутствии, так и в отсутствие Ca^{2+} поглощаются с участием динаминзависимых механизмов, которые несколько более выражены в среде, содержащей ионы кальция. Это означает, что для динаминзависимого эндоцитоза важны внутриклеточные запасы кальция.

Клетки, помещенные в бескальциевую среду, лишаются внеклеточного источника кальция, а добавление ЭГТА в высокой дозе вместе с А23187 способствует снижению уровня свободного кальция в клетке. Это приводит к ингибированию эндоцитоза положительно заряженных КТ и усилению поглощения КТ с высоким абсолютным значением отрицательного заряда. Аналогичные тенденции наблюдаются при использовании ингибитора динамина – динасора. Известно, что динамин является кальцийзависимым ферментом [20]. Это позволяет предположить, что динамин- и кальцийзависимые механизмы способствуют поглощению КТ, несущих положительно заряженные группы, и препятствуют поглощению КТ с высоким абсолютным значением отрицательного заряда.

При исследовании роли кальция в эндоцитозе показано, что кальций активирует клатринзависимое поглощение клетками синаптических везикул [25–27] и рецептора к эпидермальному ростовому фактору [28]. Клатринзависимый механизм является преимущественным типом эндоцитоза, особенно при поглощении положительно заряженных частиц [29; 30]. В наших экспериментах хелатор кальция и ингибитор динамина подавляли поглощение положительно заряженных КТ, однако ингибирование клатринзависимого эндоцитоза не приводило к аналогичным эффектам. Возможно, тут играет роль активация других динаминзависимых, но клатриннезависимых механизмов эндоцитоза, из которых к настоящему времени известны такие, как кавеолинопосредованный и RhoA- и эндофиллинзависимый эндоцитоз [31].

КТ, в оболочке которых присутствуют только отрицательно заряженные группы, в условиях хелатирования кальция и ингибирования динамина поглощаются клетками лучше. С этими результатами согласуются и данные, которые показали, что хелатирование кальция ЭГТА приблизительно в 50 раз усилило транцитоз карбоксилатмодифицированных отрицательно заряженных, но не положительно заряженных наночастиц через монослой эпителиальных альвеолярных клеток [32]. Выяснение причин усиления взаимодействия клеток с отрицательно заряженными КТ при ингибировании кальцийзависимых механизмов требует дальнейших исследований.

Заключение

КТ, несущие в оболочке отрицательно заряженные карбоксильные группы, изменяют свои характеристики в присутствии Ca^{2+} и Ba^{2+} – уменьшается отрицательный ξ -потенциал и увеличиваются положительный ξ -потенциал и гидродинамический размер наночастиц, снижается квантовый выход флуоресценции. Эти эффекты становятся менее выраженными при частичной замене и совсем исчезают при полной замене отрицательно заряженных карбоксильных групп в оболочке на положительно заряженные четвертичные аммонийные группы. Изменение физико-химических характеристик КТ приводит к изменению их взаимодействия с клетками. КТ, несущие в оболочке только отрицательно заряженные группы, в присутствии Ca^{2+} агрегируют и образуют конгломераты из наночастиц и клеток. Положительно заряженные четвертичные аммонийные группы в оболочке наночастиц повышают их устойчивость к агрегации в присутствии Ca^{2+} и способствуют их эффективному поглощению клетками.

Хелатор кальция ЭГТА, в особенности в сочетании с кальциевым ионофором A23187, а также ди-насор – ингибитор динамина – снижают поглощение положительно заряженных КТ и способствуют усилению поглощения КТ с сильным отрицательным поверхностным зарядом.

Таким образом, ионы кальция изменяют физико-химические характеристики наночастиц и влияют на их взаимодействие с клетками. Тип и направленность этих изменений зависят от соотношения отрицательно и положительно заряженных химических групп в оболочке и, соответственно, ξ -потенциала наночастиц.

Библиографические ссылки / References

1. Treuel L, Docter D, Maskos M, Stauber RH. Protein corona – from molecular adsorption to physiological complexity. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2015;6:857–873. DOI: 10.3762/bjnano.6.88.
2. Barbero F, Russo L, Vitali M, Piella J, Salvo I, Borrajo ML. Formation of the protein corona: the interface between nanoparticles and the immune system. *Seminars in Immunology*. 2017;34:52–60. DOI: 10.1016/j.smim.2017.10.001.
3. Arruda AP, Hotamisligil GS. Calcium homeostasis and organelle function in the pathogenesis of obesity and diabetes. *Cell Metabolism*. 2015;22(3):381–397. DOI: 10.1016/j.cmet.2015.06.010.
4. Brodskiy PA, Zartman JJ. Calcium as a signal integrator in developing epithelial tissues. *Physical Biology*. 2018;15(5):051001. DOI: 10.1088/1478-3975/aabb18.
5. Filippini A, D'Amore A, D'Alessio A. Calcium mobilization in endothelial cell functions. *International Journal of Molecular Sciences*. 2019;20(18):4525–4538. DOI: 10.3390/ijms20184525.
6. Yao CK, Liu YT, Lee IC, Wang YT, Wu PY. A Ca^{2+} channel differentially regulates clathrin-mediated and activity-dependent bulk endocytosis. *PLoS Biology*. 2020;15(4):e2000931. DOI: 10.1371/journal.pbio.2000931.
7. Leitz J, Kavalali ET. Ca^{2+} dependence of synaptic vesicle endocytosis. *The Neuroscientist*. 2016;22(5):464–476. DOI: 10.1177/1073858415588265.
8. Heedoo L, Groota M, Pinilla-Vera M, Fredenburgh LE, Jin Y. Identification of miRNA-rich vesicles in bronchoalveolar lavage fluid: Insights into the function and heterogeneity of extracellular vesicles. *Journal of Controlled Release*. 2019;294:43–52. DOI: 10.1016/j.jconrel.2018.12.008.
9. Resch-Genger U, Grabolle M, Cavaliere-Jaricot S, Nitschke & Thomas Nann R. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. *Nature Methods*. 2008;5(9):763–775. DOI: 10.1038/nmeth.1248.
10. Petrova EA, Terpinskaya TI, Fedosyuk AA, Radchanka AV, Antanovich AV, Prudnikau AV, et al. Luminescent quantum dots encapsulated by zwitterionic amphiphilic polymer: surface charge-dependent interaction with cancer cells. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2018;1:3–13.
11. Rosenthal SJ, McBride J, Pennycook SJ, Feldman LC. Synthesis, surface studies, composition and structural characterization of CdSe, core/shell and biologically active nanocrystals. *Surface Science Reports*. 2007;62(4):111–157. DOI: 10.1016/j.surfrep.2007.02.001.
12. Fedosyuk A, Radchanka A. Determination of concentration of amphiphilic polymer molecules on the surface of encapsulated semiconductor nanocrystals. *Langmuir*. 2016;32(8):1955–1961. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b04602.
13. Nakamura Y. EGTA Can Inhibit Vesicular Release in the Nanodomain of Single Ca^{2+} Channels. *Frontiers in Synaptic Neuroscience*. 2019;11(26):15. DOI: 10.3389/fnsyn.2019.00026.
14. Pepperell JR, Preston SL, Behrman HR. The antigonadotropic action of prostaglandin $\text{F}_{2\alpha}$ is not mediated by elevated cytosolic calcium levels in rat luteal cells. *Endocrinology*. 1989;125(1):144–151. DOI: 10.1210/endo-125-1-144.
15. Grant RL, Acosta D. Interactions of intracellular pH and intracellular calcium in primary cultures of rabbit corneal epithelial cells. *In Vitro Cellular & Developmental Biology – Animal*. 1996;32(1):38–45. DOI: 10.1007/bf02722992.
16. Iida H, Sakaguchi S, Yagawa Y, Anraku Y. Cell cycle control by Ca^{2+} in *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Biological Chemistry*. 1990;265(34):21216–21222.
17. Timmers AC, Reiss HD, Schel JH. Digitonin-aided loading of Fluo-3 into embryonic plant cells. *Cell Calcium*. 1991;12(7):515–521. DOI: 10.1016/0143-4160(91)90033-b.
18. Okorokov LA, Tanner W, Lehle L. A novel primary Ca^{2+} -transport system from *Saccharomyces cerevisiae*. *European Journal of Biochemistry*. 1993;216(2):573–577. DOI: 10.1111/j.1432-1033.1993.tb18176.x.
19. Almeida JC, Benchimol M, Okorokov LA. Ca^{2+} sequestering in the early-branching amitochondriate protozoan *Trithomonas foetus*: an important role of the Golgi complex and its Ca^{2+} -ATPase. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*. 2003;1615(1–2):60–68. DOI: 10.1016/s0005-2736(03)00192-5.
20. Mettlen M, Chen PH, Srinivasan S, Danuser G, Schmid SL. Regulation of clathrin-mediated endocytosis. *Annual Review of Biochemistry*. 2018;87:871–896. DOI: 10.1146/annurev-biochem-062917-012644.
21. Mayor S, Parton RG, Donaldson JG. Clathrin-independent pathways of endocytosis. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*. 2014;6:a016758. DOI: 10.1101/cshperspect.a016758.
22. Sathe M, Muthukrishnan G, Rae J, Disanza A, Thattai M, Scita G. Small GTPases and BAR domain proteins regulate branched actin polymerisation for clathrin and dynamin-independent endocytosis. *Nature Communications*. 2018;9:1835–1844. DOI: 10.1038/s41467-018-03955-w.
23. Fröhlich E. The role of surface charge in cellular uptake and cytotoxicity of medical nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*. 2012;7:5577–5591. DOI: 10.2147/IJN.S36111.
24. Donahue ND, Acar H, Wilhelm S. Concepts of nanoparticle cellular uptake, intracellular trafficking, and kinetics in nanomedicine. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2019;143:68–96. DOI: 10.1016/j.addr.2019.04.008.
25. Chen Y, Deng L, Maeno-Hikichi Y, Lai M, Chang S, Chen G. Formation of an endophilin- Ca^{2+} channel complex is critical for clathrin-mediated synaptic vesicle endocytosis. *Cell*. 2003;115(1):37–48. DOI: 10.1016/s0092-8674(03)00726-8.

26. Teng H, Wilkinson RS. Clathrin-mediated endocytosis in snake motor terminals is directly facilitated by intracellular Ca^{2+} . *Journal of Physiology*. 2005;565(3):743–750. DOI: 10.1113/jphysiol.2005.087296.
27. Zhang J, Fan J, Tian Q, Song Z, Zhang J, Chen Y. Characterization of two distinct modes of endophilin in clathrin-mediated endocytosis. *Cellular Signalling*. 2012;24(11):2043–2050. DOI: 10.1016/j.cellsig.2012.06.006.
28. Delos Santos RC, Bautista S, Lucarelli S, Bone LN, Dayam RM, Abousawan J, et al. Selective regulation of clathrin-mediated epidermal growth factor receptor signaling and endocytosis by phospholipase C and calcium. *Molecular Biology of the Cell*. 2017;28(21):2747–2903. DOI: 10.1091/mbc.E16-12-0871.
29. Bhattacharjee S, Ershov D, van der Gucht J, Alink GM, Rietjens IMCM, Zuilhof H. Surface charge-specific cytotoxicity and cellular uptake of tri-block copolymer nanoparticles. *Nanotoxicology*. 2013;7(1):71–84. DOI: 10.3109/17435390.2011.633714.
30. Yameen B, Choi WI, Vilos C, Swami A, Shi J, Farokhzad OC. Insight into nanoparticle cellular uptake and intracellular targeting. *Journal of Controlled Release*. 2014;190:485–499. DOI: 10.1016/j.jconrel.2014.06.038.
31. Schmid SL. Reciprocal regulation of signaling and endocytosis: implications for the evolving cancer cell. *Journal of Cell Biology*. 2017;216(9):2623–2632. DOI: 10.1083/jcb.201705017.
32. Fazlollahi F, Kim YH, Sipos A, Hamm-Alvarez SF, Borok Z, Kim KJ, et al. Nanoparticle translocation across mouse alveolar epithelial cell monolayers: species-specific mechanisms. *Nanomedicine*. 2013;9(6):786–794. DOI: 10.1016/j.nano.2013.01.007.

Статья поступила в редколлегию 20.07.2020.
Received by editorial board 20.07.2020.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЛИГАНДНОЙ ФУНКЦИИ
ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К АНИОННЫМ
КОМПЛЕКСАМ МЕТАЛЛОВ

1. НИЖНИЙ ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ И ФАКТОРЫ, ЕГО ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ

В. В. ЕГОРОВ^{1), 2)}, А. В. СЕМЁНОВ²⁾, А. Д. НОВАКОВСКИЙ^{1), 2)}, Е. Б. ОКАЕВ¹⁾¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

В рамках применения стационарной диффузионной модели дано теоретическое описание нижнего предела обнаружения (НПО) роданид-ионов с помощью тетрароданоцинкат-селективного электрода. Основными допущениями в настоящей модели являются постоянство концентрации ионообменника по профилю мембраны, традиционно используемое в различных диффузионных моделях межфазового потенциала, и линейные профили концентраций компонентов в диффузионных слоях. Получены простые количественные соотношения, связывающие концентрацию роданид-ионов в приэлектродном слое раствора, от которой зависит величина НПО, с константами экстракционных равновесий на межфазной границе, константами устойчивости роданидных комплексов цинка в растворе и параметрами диффузии в фазах мембраны и раствора. Рассчитанные величины НПО соответствуют приведенным в литературе экспериментально полученным значениям. Показана возможность существенного снижения НПО за счет легко регулируемых диффузионных параметров: толщины диффузионного слоя в фазе мембраны, которая является функцией времени, и толщины диффузионного слоя исследуемого раствора, обусловленной режимом перемешивания.

Ключевые слова: тетрароданоцинкат-селективный электрод; лигандная функция; нижний предел обнаружения; диффузионная модель.

Благодарность. Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (проект № 20190746).

Образец цитирования:

Егоров ВВ, Семёнов АВ, Новаковский АД, Окаев ЕБ. Теоретическое описание лигандной функции ионоselectивных электродов, обратимых к анионным комплексам металлов. 1. Нижний предел обнаружения и факторы, его определяющие. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;2:17–28.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-17-28>

For citation:

Egorov VV, Semenov AV, Novakovskii AD, Akayeu YB. Theoretical description of the ligand function for ionoselective electrodes reversible to metal anion complexes. 1. Lower detection limit and its determining factors. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;2:17–28. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-17-28>

Авторы:

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Андрей Владиславович Семёнов – младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования.

Андрей Дмитриевич Новаковский – старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета¹⁾, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования²⁾.

Евгений Борисович Окаев – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Vladimir V. Egorov, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

egorvv@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-9414-0423>

Andrei V. Semenov, junior researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation.

ands831@gmail.com

Andrei D. Novakovskii, senior lecturer at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry^a, and junior researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation^b.

nakovski@bsu.by

Yauhen B. Akayeu, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

akayeu@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-6377-1975>

THEORETICAL DESCRIPTION OF THE LIGAND FUNCTION FOR IONOSELECTIVE ELECTRODES REVERSIBLE TO METAL ANION COMPLEXES

1. LOWER DETECTION LIMIT AND ITS DETERMINING FACTORS

V. V. EGOROV^{a, b}, A. V. SEMENOV^b, A. D. NOVAKOVSKII^{a, b}, Y. B. AKAYEU^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: V. V. Egorov (egorvv@bsu.by)

Within the framework of the steady-state diffusion model, the theoretical description for the thiocyanate ion lower detection limit (LDL) by the tetrathiocyanatozincate selective electrode, has been presented. The main assumptions of this model are constancy of the ion exchanger concentration along the membrane, traditionally used in various phase-boundary potential diffusion models, and linear profiles of components' concentrations in diffusion layers. Simple quantitative expressions have been obtained, connecting thiocyanate ion concentration in the solution surface layer (responsible for LDL value) with phase boundary extraction equilibria constants, stability constants for zinc thiocyanate complexes, and diffusion parameters in the membrane and solution phases. Calculated LDL values are in good agreement with experimental data provided in the literature. It has been shown that LDL can be reduced substantially by controlling such easily regulated diffusion parameters as diffusion layer thickness in the membrane phase, which is a function of time, and diffusion layer thickness of the sample solution, which is governed by stirring regime.

Keywords: tetrathiocyanatozincate selective electrode; ligand function; lower detection limit; diffusion model.

Acknowledgements. This work was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (project No. 20190746).

Введение

Катионы большинства тяжелых металлов образуют отрицательно заряженные комплексы с рядом органических и неорганических анионных лигандов. Благодаря большому размеру и сравнительно низкой (по сравнению с обычными анионами) плотности заряда такие комплексы характеризуются высокой липофильностью, что обуславливает высокую селективность соответствующих ионоселективных электродов (ИСЭ). Как правило, только один вид комплексов (чаще всего – однозарядный, реже – двухзарядный) является электроактивным. Если ионообменник в мембране перевести в форму соответствующего анионного комплекса, а измерения проводить в присутствии постоянного фона лиганда, то доля электроактивного комплекса по отношению к брутто-концентрации металла в растворе постоянна. Поэтому имеет место нернстовская зависимость потенциала от общей концентрации металла с наклоном, соответствующим заряду электроактивного комплекса. В связи с высокой селективностью такие электроды представляют существенный практический интерес. Если же измерения проводить в отсутствие ионов металла либо на фоне его постоянной концентрации, то электроды могут проявлять так называемую лигандную функцию – зависимость потенциала от концентрации аниона лиганда. Впервые лигандная функция электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, была описана в 1981 г. [1]. Оказалось, что отклик ИСЭ в растворах лиганда характеризуется сверхнернстовским наклоном и повышенной селективностью к иону лиганда относительно посторонних ионов, неспособных образовывать комплексы с ионами соответствующего металла. К настоящему времени имеется большое количество публикаций, посвященных вопросам теории функционирования и практического применения электродов с лигандной функцией. В частности, изучены роданидные функции электродов, обратимых к ионам $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$ [2–12] и $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ [9–12], хлоридные и бромидные функции электродов, обратимых к галогенидным комплексам HgCl_3^- [13], CdCl_4^{2-} [14], BiCl_4^- [15], CdBr_4^{2-} [16; 17]. Получено большое количество экспериментальных данных о влиянии состава мембраны и исследуемого раствора на наклон, верхний и нижний пределы выполнения лигандной функции, а также селективность по отношению к посторонним анионам. Результаты исследований частично обобщены в [18–21]. Показано, что основными условиями проявления практически значимой лигандной функции являются высокая селективность ИСЭ к соответствующему анионному комплексу и сравнительно низкие константы устойчивости. В этом случае потенциалопределяющим ионом выступает комплексный анион, и в соответствии с уравнением Нернста для мембранных электродов величина межфазового потенциала зависит

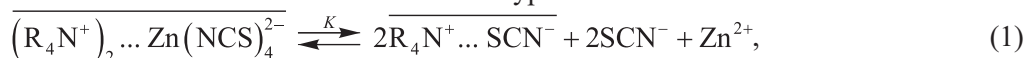
от соотношения концентраций этого иона в растворе и мембране. В связи с высокой липофильностью металлокомплексного иона его концентрация в фазе мембраны в первом приближении не зависит от состава исследуемого раствора и определяется только концентрацией введенного в мембрану ионообменника, тогда как концентрация в исследуемом растворе, ввиду низких констант устойчивости, может сильно зависеть от концентрации лиганда. Получены уравнения, описывающие потенциал ИСЭ в растворах лиганда как функцию концентрации лиганда в растворе и ионообменника в мембране, а также констант ионного обмена и устойчивости комплексов. Однако эти уравнения только качественно описывают поведение ИСЭ в растворах лигандов, не позволяя прогнозировать такие важнейшие параметры, как нижний предел обнаружения (НПО) и селективность, а также их зависимость от условий кондиционирования электрода и алгоритма выполнения измерений. Это связано с тем, что все полученные уравнения основаны на допущении о термодинамической обусловленности межфазного потенциала, тогда как реально в случае высокоселективных электродов (к которым относятся и электроды, обратимые к анионным комплексам металлов) важную роль играет диффузионный контроль процессов, протекающих на межфазной границе мембрана/раствор и внутри мембраны [22–27]. Что же касается полученных экспериментальных данных, то они в ряде случаев носят противоречивый характер, поскольку стандартизации условий их получения (кондиционирование электрода, скорость перемешивания раствора, время выполнения измерений) не уделялось должного внимания.

В настоящее время выявлено, что математические модели межфазного потенциала, основанные на учете диффузионных процессов на межфазной границе и внутри мембраны, обладают высокой прогностической способностью и позволяют исследовать влияние состава мембраны, внутреннего раствора сравнения и условий выполнения измерений на важнейшие аналитические параметры ИСЭ гораздо быстрее и дешевле, чем экспериментальным путем [28–34]. Это обуславливает перспективность их применения как для объяснения аномального поведения электродов, не укладывающегося в рамки термодинамической теории, так и для оптимизации дизайна электродов и условий выполнения измерений.

Данная публикация, посвященная теоретическому изучению НПО лигандной функции в зависимости от состава мембраны, исследуемого раствора и условий выполнения измерений на примере наиболее экспериментально изученного тетраданоцинкатного электрода, открывает цикл работ по математическому моделированию лигандных функций электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, с использованием диффузионных моделей межфазного потенциала.

Результаты и их обсуждение

Механизмы возникновения НПО лигандной функции рассматривались в ряде работ преимущественно на примере роданидной функции тетраданоцинкат-селективного электрода. Одним из вероятных механизмов возникновения НПО является частичное разложение ионного ассоциата тетраданоцинката с четвертичным аммониевым катионом в соответствии с уравнением



где K – константа равновесия соответствующего процесса (здесь и далее все обозначения с горизонтальной чертой сверху относятся к фазе мембраны, а без нее – к фазе исследуемого раствора).

В результате вышеуказанного процесса в исследуемом растворе всегда присутствует некоторая минимальная концентрация роданид-иона $[\text{SCN}^-]_{\min}$, которая и обуславливает величину НПО. Тогда, пренебрегая изменением концентрации тетраданоцинката в мембране и предполагая равенство концентраций роданид-иона в растворе и его ионного ассоциата с четвертичным аммониевым катионом в мембране, а также учитывая то, что константа K связана с константой обмена тетраданоцинката на роданид, получим соотношение

$$K = \frac{K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4},$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 – ступенчатые константы устойчивости роданидных комплексов цинка, значение НПО описывается уравнением [21]

$$[\text{SCN}^-]_{\min} \equiv \text{НПО} = \sqrt[5]{\frac{2 \left[\left(\text{R}_4\text{N}^+\right)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-} \right] \cdot K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}}. \quad (2)$$

Отметим, что расчеты по уравнению (2) дают сильно завышенные значения НПО ($4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л) [21] по сравнению с экспериментально определенными (от $1,2 \cdot 10^{-4}$ до $6,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) [4; 5; 12; 18; 21].

Кроме того, приведенное уравнение не предполагает зависимости экспериментально установленных значений НПО от условий опыта. Следует отметить, что в цитируемых публикациях особенности выполнения эксперимента не оговариваются и причины различий в значениях НПО, определенных опытным путем, не обсуждаются.

Указанные несоответствия между теорией и экспериментом обусловлены неправомерностью допущения о равенстве концентраций роданид-иона в растворе и его ионного ассоциата с четвертичным аммониевым катионом в мембране, на что обращали внимание и сами авторы данного уравнения [21], однако до настоящего времени не было предложено рационального подхода к решению этой проблемы.

В основе предлагаемой ниже теории лежит постулат, согласно которому отклик ИСЭ зависит от концентраций потенциалопределяющих ионов в мембране и растворе в непосредственной близости к межфазной границе, которые могут очень сильно отличаться от объемных концентраций. При этом отношение концентрации роданид-иона в поверхностном слое раствора к концентрации его ионного ассоциата с четвертичным аммониевым катионом в поверхностном слое мембраны может быть оценено исходя из рассмотрения диффузионных процессов около межфазной границы.

В результате процесса (1) вблизи межфазной границы возникают градиенты концентраций ионных ассоциатов $(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}$ и $R_4N^+ \dots SCN^-$ в фазе мембраны и ионов SCN^- в растворе (рис. 1), что приводит к возникновению диффузионных потоков соответствующих частиц.

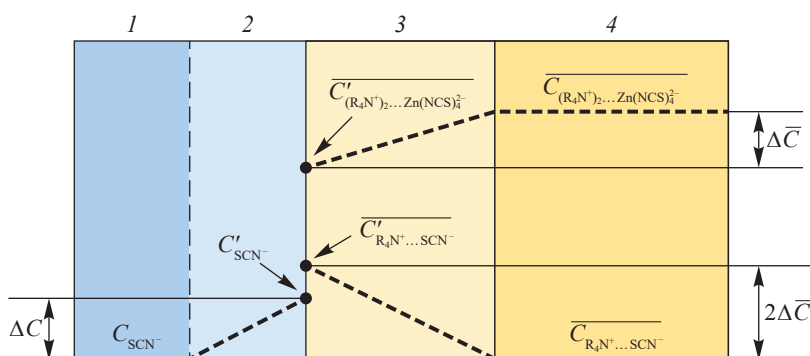


Рис. 1. Схема диффузионных потоков роданидсодержащих частиц вблизи межфазной границы:

1 – объем раствора; 2 – водный диффузионный слой; 3 – диффузионный слой мембраны; 4 – объем мембраны. Символами с горизонтальной чертой сверху обозначены концентрации соответствующих компонентов в мембране, без горизонтальной черты – в растворе; штрихом показаны концентрации на межфазной границе со стороны мембраны и раствора; концентрации роданид-ионов в объеме раствора (C_{SCN^-}) и ионных ассоциатов роданида с четвертичным аммониевым катионом в объеме мембраны ($\bar{C}_{R_4N^+ \dots SCN^-}$) приняты равными нулю

Fig. 1. Diffusion flows of thiocyanate-containing particles near the interphase boundary:

1 – bulk of the solution; 2 – diffusion layer (water); 3 – diffusion layer (membrane); 4 – bulk of the membrane. Overbarred symbols mean concentrations of the corresponding components in the membrane, non-barred ones mean concentrations in the solution; symbols with a prime designate concentrations on the phase boundary at the membrane and solution sides; thiocyanate ion concentration in the solution (C_{SCN^-}) and concentration of thiocyanate-quaternary ammonium associates in the bulk of the membrane ($\bar{C}_{R_4N^+ \dots SCN^-}$) are postulated to be zero

Скорость доставки роданид-ионов из объема мембраны к межфазной границе лимитируется процессом диффузии ионного ассоциата $(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}$ из объема мембраны к поверхности, а скорость отвода роданид-ионов от межфазной границы – процессами диффузии ионного ассоциата $R_4N^+ \dots SCN^-$ от поверхности в глубь мембраны и ионов SCN^- в глубь раствора.

При этом плотности потоков соответствующих частиц описываются уравнениями

$$\bar{J}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}} = \Delta \bar{C} \cdot \frac{\bar{D}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}}{\delta_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}}, \quad (3)$$

$$\bar{J}_{R_4N^+ \dots SCN^-} = 2\Delta \bar{C} \cdot \frac{\bar{D}_{R_4N^+ \dots SCN^-}}{\delta_{R_4N^+ \dots SCN^-}}, \quad (4)$$

$$J_{\text{SCN}^-} = \Delta C \cdot \frac{D_{\text{SCN}^-}}{\delta_{\text{SCN}^-}}, \quad (5)$$

где δ – толщина диффузионного слоя для соответствующего компонента; D – коэффициент диффузии.

В стационарном состоянии скорость доставки роданид-ионов к межфазной границе в соответствии с уравнением (3) равна суммарной скорости их отвода в глубь мембраны и раствора согласно уравнениям (4) и (5). С учетом стехиометрических коэффициентов по роданиду получаем

$$\sum J_{\text{SCN}^-} = 4\bar{J}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} - \bar{J}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-} - J_{\text{SCN}^-} = 0. \quad (6)$$

Использование диффузионных моделей межфазного потенциала для практических расчетов основано на допущении постоянства общей концентрации ионообменника $\bar{C}_R^{\text{tot}}$ по всему профилю мембраны [23; 24; 28–30]. В рассматриваемом случае это условие выполняется, если коэффициенты диффузии ионных ассоциатов $(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ и $\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-$ находятся в фазе мембраны, а также толщины соответствующих диффузионных слоев равны. Правомерность настоящего допущения обусловлена тем, что зависимость коэффициентов диффузии от вида ионов незначительна по сравнению с их зависимостью от вязкости среды, а также вариабельностью толщин диффузионных слоев. Тогда, учитывая стехиометрические коэффициенты по четвертичному аммониевому катиону, получаем

$$2\bar{J}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = \bar{J}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-}. \quad (7)$$

С учетом (7) уравнение (6) будет иметь вид

$$\bar{J}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-} - J_{\text{SCN}^-} = 0. \quad (8)$$

Принимая во внимание, что $2\Delta\bar{C} = \bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-}$, $\Delta C = C'_{\text{SCN}^-}$, из уравнений (4), (5), (8) получаем

$$\bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-} = C'_{\text{SCN}^-} \cdot \frac{\bar{\delta} \cdot D}{\delta \cdot \bar{D}}, \quad (9)$$

где $\bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-}$, C'_{SCN^-} – концентрации частиц на межфазной границе со стороны мембраны и раствора соответственно.

Подставляя (9) в выражение для константы равновесия процесса (1) и учитывая, что концентрация ионного ассоциата тетрароданоцинката с четвертичным аммониевым катионом равна $\frac{\bar{C}_R^{\text{tot}}}{2}$, а концентрация ионов цинка в приэлектродном слое раствора – $\frac{C'_{\text{SCN}^-}}{2}$, получаем уравнение для расчета НПО лигандной функции:

$$\text{НПО} = \sqrt[5]{\frac{\bar{C}_R^{\text{tot}} \cdot K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}} \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2. \quad (10)$$

При этом толщина диффузионного слоя в водном растворе (δ) определяется интенсивностью перемешивания раствора и обычно находится в пределах от 25 мкм (интенсивное перемешивание) до 100 мкм (очень медленное перемешивание), а толщина диффузионного слоя в фазе мембраны ($\bar{\delta}$) является функцией времени, т. е. $(\bar{\delta}) \approx \sqrt{\pi \bar{D} t}$, и в пределе равна толщине мембраны [35].

Из уравнения (10) следует, что для фиксированного состава мембраны значение НПО существенно зависит от скорости перемешивания раствора и времени выполнения измерений.

Принимая концентрацию анионообменника в мембране равной 10^{-2} моль/л в соответствии с условиями эксперимента [36], значение константы обмена тетрароданоцинката на роданид $3 \cdot 10^{-14}$ [36], произведение констант устойчивости роданидных комплексов цинка $1,05 \cdot 10^3$ [37], значения коэффициентов диффузии в фазах раствора и мембраны $1 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{-12}$ м² · с⁻¹ соответственно [38; 39], можно рассчитать значения НПО лигандной функции в зависимости от скорости перемешивания раствора и времени выполнения измерений. Соответствующие зависимости приведены на рис. 2.

В частности, при скорости перемешивания 500 об/мин и времени измерения 10 мин расчетное значение НПО составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, что соответствует экспериментальным данным.

Отметим, что в тех случаях, когда измерения проводятся в присутствии фоновой концентрации ионов цинка, уравнение (10) принимает вид

$$\text{НПО} = \sqrt[4]{\frac{\bar{C}_R^{\text{tot}} \cdot K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot 2C_{\text{Zn}}^{\text{tot}}}} \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2. \quad (11)$$

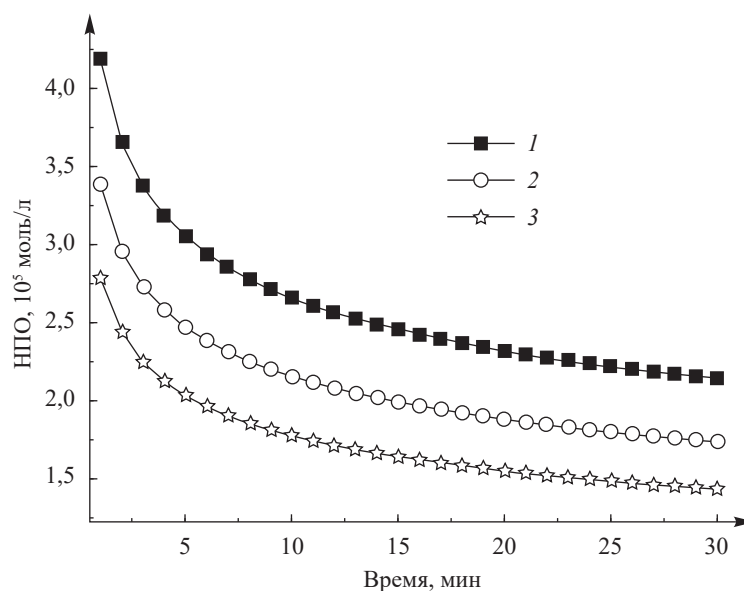


Рис. 2. Зависимость вклада процесса разложения ионного ассоциата тетраданоцинката с четвертичным аммониевым катионом в НПО роданид-ионов от параметров диффузии для тетраданоцинкат-селективного электрода с мембраной, содержащей 10^{-2} моль/л ионообменника (ТНОДА) при соотношении ПВХ и пластификатора 1 : 2: 1 – 50 об/мин ($\delta = 70$ мкм); 2 – 150 об/мин ($\delta = 41$ мкм); 3 – 500 об/мин ($\delta = 25$ мкм). Толщины диффузионных слоев взяты из [39; 40]

Fig. 2. Dependence of tetrathiocyanatozincate – quaternary ammonium ion associate decomposition process contribution to thiocyanate LDL, upon diffusion parameters for a tetrathiocyanatozincate selective electrode with a membrane containing 10^{-2} mol/L of the ion exchanger (TNODA), with ratio PVC and plasticizer 1 : 2: 1 – 50 rpm ($\delta = 70$ μ m); 2 – 150 rpm ($\delta = 41$ μ m); 3 – 500 rpm ($\delta = 25$ μ m). Diffusion layer thicknesses are from [39; 40]

Из сопоставления уравнений (10) и (11) следует, что в последнем случае зависимость НПО от параметров диффузии должна быть выражена несколько сильнее, чем в отсутствие фона. При этом значения НПО непосредственно зависят от фоновой концентрации цинка и должны снижаться пропорционально корню четвертой степени по мере увеличения фоновой концентрации ионов цинка в растворе. Полученные зависимости, представленные на рис. 3, соответствуют приведенным в литературе экспериментальным данным [4; 5; 8; 12; 21].

В то же время из уравнений (10), (11) следует, что значение НПО должно слабо уменьшаться при снижении константы обмена тетраданоцинката на роданид, которое на практике достигается увеличением стерической затрудненности обменного центра используемого ионообменника [21; 36]. Этот вывод не согласуется с приведенными в [21] экспериментальными данными, согласно которым значение НПО лигандной функции уменьшается в 1,5–3,0 раза при улучшении стерической доступности обменного центра четвертичного аммониевого катиона в результате замены 3,4,5-трис-додецилоксибензилтриоктадециламмония в качестве ионообменника 3,4,5-трис-додецилоксибензилтриметиламмонием. Видимо, это связано с отсутствием строгого контроля условий выполнявшегося в разное время эксперимента, которые, как было показано выше, могут оказывать существенное влияние на экспериментально определяемые значения НПО.

Вторым вероятным механизмом возникновения НПО является распределение молекулярного комплекса $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ между мембраной и исследуемым раствором. Поскольку мембрана находится в постоянном контакте с внутренним раствором, содержащим ионы цинка и роданида, молекулярный комплекс $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ в связи с экстракцией из внутреннего раствора сравнения всегда присутствует в мембране:



где D – коэффициент распределения, равный константе распределения P , деленной на коэффициент побочной реакции:

$$D = \frac{P}{\alpha}.$$

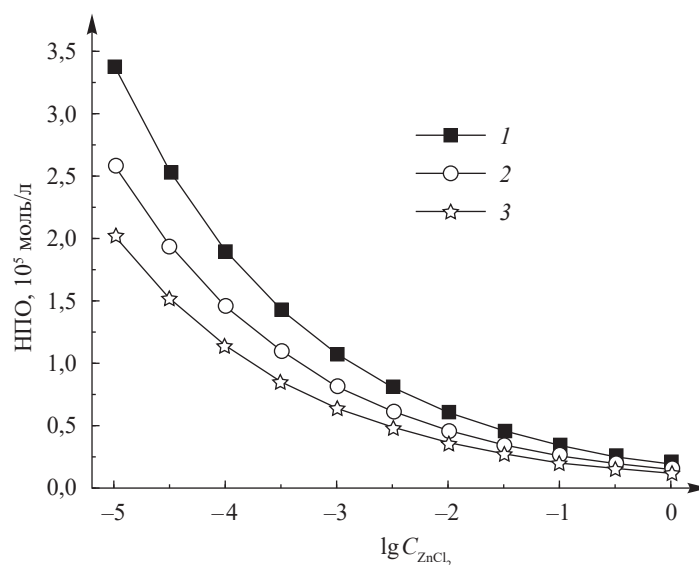


Рис. 3. Зависимость вклада процесса разложения ионного ассоциата тетратроданоцинката с четвертичным аммониевым катионом в НПО роданид-ионов от фоновой концентрации хлорида цинка в исследуемом растворе и скорости перемешивания для тетратроданоцинкат-селективного электрода: 1 – 50 об/мин; 2 – 150 об/мин; 3 – 500 об/мин. Состав мембраны и толщины диффузионных слоев в растворе соответствуют указанным в подписи к рис. 2. Время выполнения измерений – 5 мин

Fig. 3. Dependence of tetrathiocyanatozincate – quaternary ammonium ion associate decomposition process contribution to thiocyanate LDL, upon zinc chloride background concentration in the sample solution and stirring rates for a tetrathiocyanatozincate selective electrode: 1 – 50 rpm; 2 – 150 rpm; 3 – 500 rpm. Membrane composition and diffusion layer thicknesses are the same as in fig. 2. Measurement time is 5 min

Коэффициент α равен отношению концентрации молекулярного комплекса цинка в растворе к общей концентрации цинка в катионной и всех комплексных формах и описывается уравнением

$$\alpha = \frac{1 + [\text{SCN}^-] \cdot K_1 + [\text{SCN}^-]^2 \cdot K_1 \cdot K_2 + [\text{SCN}^-]^3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 + [\text{SCN}^-]^4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{[\text{SCN}^-]^2 \cdot K_1 \cdot K_2}, \quad (13)$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 – ступенчатые константы устойчивости комплексов.

При контакте мембраны с исследуемым раствором, не содержащим роданида, происходит переход молекулярной формы $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ из поверхностного слоя мембраны в исследуемый раствор. Поскольку данный раствор не содержит роданид-ионов, то комплекс практически полностью диссоциирует на ионы, вследствие чего равновесие процесса (12) сильно смещено влево, так что фактически весь роданид цинка переходит из поверхностного слоя мембраны в контактирующий с ней слой водного раствора. При этом, как и в рассмотренном выше первом случае, возникают градиенты концентраций комплекса цинка в мембране и роданид-ионов в растворе, в результате чего концентрация нейтрального комплекса в мембране вблизи межфазной границы и концентрация роданид-ионов в поверхностном слое раствора контролируются процессами диффузии:

$$\bar{J}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} = \Delta \bar{C}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} \cdot \frac{\bar{D}}{\delta}, \quad (14)$$

$$J_{\text{SCN}^-} = \Delta C_{\text{SCN}^-} \cdot \frac{D}{\delta}. \quad (15)$$

Поскольку концентрация нейтрального комплекса цинка на межфазной границе со стороны мембраны, а также концентрация роданид-иона в объеме раствора близки к нулю, то справедливы соотношения

$$\Delta \bar{C}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} \approx \bar{C}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2}, \quad (16)$$

$$\Delta C_{\text{SCN}^-} \approx C'_{\text{SCN}^-} \quad (17)$$

В стационарном состоянии скорость доставки роданид-ионов к межфазной границе из объема мембраны соответствует скорости их отвода в глубь раствора:

$$\bar{J}_{\text{SCN}^-} = 2\bar{J}_{\text{Zn(NCS)}_2} \quad (18)$$

Из уравнений (14) – (18) следует

$$C'_{\text{SCN}^-} \cdot \frac{D}{\delta} = 2\bar{C}_{\text{Zn(NCS)}_2} \cdot \frac{\bar{D}}{\delta},$$

$$\text{НПО} \equiv C'_{\text{SCN}^-} = 2\bar{C}_{\text{Zn(NCS)}_2} \cdot \frac{\bar{D} \cdot \delta}{\delta \cdot D} \quad (19)$$

Согласно условиям моделируемого эксперимента (вымачивание в растворе 10^{-3} моль/л ZnCl_2 на фоне 0,18 моль/л KSCN) концентрация молекулярной формы комплекса в мембране, приведенной в равновесие с кондиционирующим раствором, составляет примерно $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При этом из сопоставления уравнений (10) и (19) можно заключить, что вклад данного механизма в НПО значительно сильнее зависит от условий выполнения эксперимента (интенсивности перемешивания раствора и времени выполнения эксперимента), чем в первом случае. Соответствующие зависимости приведены на рис. 4.

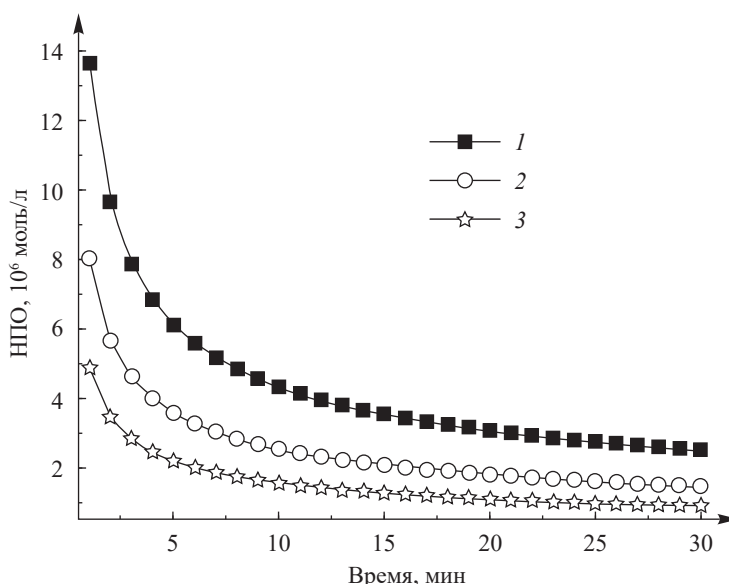


Рис. 4. Зависимость вклада распределения молекулярного комплекса в НПО роданид-ионов для тетрароданоцинкат-селективного электрода от скорости перемешивания и времени выполнения измерений: 1 – 50 об/мин; 2 – 150 об/мин; 3 – 500 об/мин. Состав мембраны и толщины диффузионных слоев в растворе соответствуют указанным в подписи к рис. 2

Fig. 4. Dependence of molecular complex distribution contribution to thiocyanate LDL for a tetrathiocyanatozincate selective electrode, upon stirring rate and measurement time: 1 – 50 rpm; 2 – 150 rpm; 3 – 500 rpm. Membrane composition and diffusion layer thicknesses are the same as in fig. 2

Видно, что в целом вклад рассматриваемого механизма в НПО ниже, чем механизма, связанного с разложением тетрароданоцинкатного комплекса, и может быть существенно снижен путем увеличения скорости перемешивания исследуемого раствора и времени измерения. Например, при скорости перемешивания 150 об/мин и времени измерения 1 мин значение НПО, рассчитанное в соответствии с рассмотренным механизмом, составляет $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л, тогда как при скорости перемешивания 500 об/мин и времени выполнения измерений 10 мин – $1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Еще одним эффективным путем снижения вклада рассматриваемого механизма в НПО тетрароданоцинкат-селективного электрода по отношению к роданид-иону является уменьшение концентрации ионов цинка во внутреннем растворе сравнения. Полученные результаты позволяют пересмотреть существовавшие до последнего времени теоретиче-

ские представления, согласно которым весьма существенная, если не основная роль в возникновении НПО цинкроданидного электрода отводилась распределению между фазами мембраны и исследуемого раствора молекулярного комплекса цинка, поступающего в мембрану из внутреннего раствора сравнения или в процессе кондиционирования электрода [21; 41].

Заключение

Таким образом, из двух возможных механизмов возникновения НПО доминирует механизм, связанный с разложением ионного ассоциата $(R_4N^+) \dots Zn(NCS)_4^{2-}$ на ионный ассоциат $R_4N^+ \dots SCN^-$, локализованный в фазе мембраны, и нейтральный комплекс $Zn(NCS)_2$, который распределяется между мембраной и исследуемым раствором, количественно диссоциируя в водной фазе на ионы цинка и роданида. Рассчитанные величины НПО соответствуют экспериментально полученным значениям. Показана возможность существенного снижения НПО за счет легко регулируемых диффузионных параметров: толщины диффузионного слоя в фазе мембраны, которая является функцией времени, и толщины диффузионного слоя исследуемого раствора, обусловленной режимом перемешивания.

Библиографические ссылки

1. Старобинец ГЛ, Рахманько ЕМ, Ломако ВЛ. Ионоселективный электрод для определения цинка и роданид-ионов. *Журнал аналитической химии*. 1981;36(7):1305–1310.
2. Рахманько ЕМ, Ломако ВЛ, Поклонская ТЕ, Качанович ИВ, Сердюкова ИЕ. Роданидная функция цинкроданидного электрода. *Журнал аналитической химии*. 1995;50(2):200–203.
3. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Ясинецкий ВВ. Роданидная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода на основе тринилоктадециламмония. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2011;2:10–14.
4. Матвейчук ЮВ, Гулевич АЛ, Рахманько ЕМ, Ясинецкий ВВ, Цыганов АР, Станишевский ЛС. Математическое моделирование роданидной и цинкроданидной функции тетрароданоцинкат-селективного электрода. *Доклады НАН Беларуси*. 2012;56(6):51–55.
5. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV, Stanishevskii LS. Using a $Zn(NCS)_4^{2-}$ selective electrode for determining rhodanide. *Journal of Analytical Chemistry*. 2013;68(3):261–264. DOI: 10.1134/S106193481303009X.
6. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Ясинецкий ВВ. Разработка суперселективных аналитических систем для определения роданид-ионов. *Аналитика РБ – 2013. Тезисы докладов 3-й Республиканской конференции по аналитической химии с международным участием; 17–18 мая 2013 г.; Минск, Беларусь*. Минск: БГУ; 2013. с. 32.
7. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Ясинецкий ВВ. Применение тетрароданоцинкат-селективного электрода для определения цинка и роданид-ионов. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2012;1:33–37.
8. Matveichuk YuV, Rakhman'ko EM. Influence of $ZnCl_2$ concentration on the selectivity of a $Zn(NCS)_4^{2-}$ selective electrodes and its application for determination SCN^- ions in industrial solutions. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2017;62(2):3478–3482. DOI: 10.4067/S0717-97072017000200011.
9. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Ясинецкий ВВ. Прямое потенциометрическое определение роданид-ионов цинк- и кобальтроданидными электродами. *Весті НАН Беларусі. Серія хімічных навук*. 2012;4:36–40.
10. Rakhman'ko EM, Matveichuk YV, Yasinetski VV. Studing of selectivity of zinc and cobalt thiocyanate electrodes to thiocyanate ions in presence ClO_4^- and NO_3^- . *Metody i ob'ekty himičeskogo analiza*. 2014;9(2):95–100. DOI: 10.17721/moca.2014.95-100.
11. Рахманько ЕМ, Таразевич МЯ, Матвейчук ЮВ. Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к роданидным комплексам цинка и кобальта, и их применение в химическом анализе. В: Свиридова ДВ, редактор. *Химия новых материалов и биологически активных веществ*. Минск: Издательский центр БГУ; 2016. с. 98–115.
12. Matveichuk YV, Rakhman'ko EM. Ligand function of ion-selective electrodes reversible to zinc and cobalt thiocyanate complexes: causes of formation, mathematical description, and analytical applications. *Journal of Analytical Chemistry*. 2019;74(7):715–721. DOI: 10.1134/S106193481905006X.
13. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL. Chloride-selective film electrode based on trinonyloctadecylammonium trichloromercurate. *Journal of Analytical Chemistry*. 2000;55(4):363–366. DOI: 10.1007/BF02757773.
14. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL. Chloride response of a cadmium chloride electrode. *Journal of Analytical Chemistry*. 2001;56(10):957–962. DOI: 10.1023/A:1012369730544.
15. Рахманько ЕМ, Ломако СВ, Ломако ВЛ, Маринчик ОВ. Хлоридная функция висмутхлоридного электрода. В: *Тезисы докладов Всеукраинской конференции по аналитической химии, посвященной 100-летию со дня рождения Н. П. Комаря; 15–19 мая 2000 г.; Харьков, Украина*. Харьков: [б. и.]; 2000. с. 154.
16. Рахманько ЕМ, Старобинец ГЛ, Цвирко ГА, Гулевич АЛ. Пленочный кадмийбромидный ионоселективный электрод. *Журнал аналитической химии*. 1987;42(2):277–280.
17. Рахманько ЕМ, Слепцова НН, Гулевич АЛ, Цыганов АР. Бромидная функция пленочного электрода на основе тринилоктадециламмония тетрабромокадмиата. *Доклады НАН Беларуси*. 2014;58(1):62–67.
18. Рахманько ЕМ. *Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе* [диссертация]. Минск: БГУ; 1994. 141 с.
19. Egorov VV, Rakhman'ko EM, Gulevich AL, Lomako SV, Rat'ko AA. Metal complexes as promising ionophores for the production of anion-selective electrodes with improved selectivity. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2002;28(10):709–725. DOI: 10.1023/A:1020403528932.

20. Egorov VV, Rakhman'ko EM, Rat'ko AA. Anion-selective electrodes with liquid membranes. In: Grimes CA, Dickey EC, Pishko MV, editors. *Encyclopedia of sensors. Volume 1*. California: ASP; 2006. p. 211–240.
21. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Качанович ИВ. *Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии*. Минск: БГУ; 2017. 171 с.
22. Sokalski T, Zwickl T, Bakker E, Pretsch E. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes. *Analytical Chemistry*. 1999;71(6):1204–1209. DOI: 10.1021/ac980944v.
23. Morf WE, Pretsch E, de Rooij NF. Computer simulation of ion-selective membrane electrodes and related systems by finite-difference procedures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007;602(1):43–54. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.11.025.
24. Morf WE, Pretsch E, de Rooij NF. Theory and computer simulation of the time-dependent selectivity behavior of polymeric membrane ion-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008;614(1–2):15–23. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.10.027.
25. Egorov VV, Zdrachek EA, Nazarov VA. Improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients. *Analytical Chemistry*. 2014;86(8):3693–3696. DOI: 10.1021/ac500439m.
26. Bakker E. Evaluation of Egorov's improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients by numerical simulation. *Analytical Chemistry*. 2014;86(16):8021–8024. DOI: 10.1021/ac502638s.
27. Kisiel A, Michalska A, Maksymiuk K. Bilayer membranes for ion-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016;766:128–134. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.01.040.
28. Yuan D, Bakker E. Overcoming pitfalls in boundary elements calculations with computer simulations of ion selective membrane electrodes. *Analytical Chemistry*. 2017;89(15):7828–7831. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b01777.
29. Egorov VV, Novakovskii AD, Zdrachek EA. Modeling of the effect of diffusion processes on the response of ion-selective electrodes by the finite difference technique: comparison of theory with experiment and critical evaluation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017;72(7):793–802. DOI: 10.1134/S1061934817070048.
30. Egorov VV, Novakovskii AD, Zdrachek EA. An interface equilibria-triggered time-dependent diffusion model of the boundary potential and its application for the numerical simulation of the ion-selective electrode response in real systems. *Analytical Chemistry*. 2018;90(2):1309–1316. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b04134.
31. Egorov VV, Novakovskii AD. Application of the interface equilibria-triggered dynamic diffusion model of the boundary potential for the numerical simulation of neutral carrier-based ion-selective electrodes response. *Analytica Chimica Acta*. 2018;1043:20–27. DOI: 10.1016/j.aca.2018.08.043.
32. Egorov VV, Novakovskii AD. Overcoming of one more pitfall in boundary element calculations with computer simulations of ion-selective electrode response. *ACS Omega*. 2019;4(1):1617–1622. DOI: 10.1021/acsomega.8b02926.
33. Egorov VV, Novakovskii AD. On the possibilities of potentiometric analysis in presence of small concentrations of highly interfering foreign ions: ways for reducing the interference. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019;847:113234. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113234.
34. Egorov VV, Novakovskii AD, Salih FA, Semenov AV, Akayeu YB. Description of the effects of non-ion-exchange extraction and intra-membrane interactions on the ion-selective electrodes response within the interface equilibria-triggered model. *Electroanalysis*. 2020;32(4):674–682. DOI: 10.1002/elan.201900647.
35. Morf WE, editor. *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*. Amsterdam: Elsevier; 1981. 433 p.
36. Таразевич МЯ. *Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение* [автореферат диссертации]. Минск; БГУ; 2006. 21 с.
37. Neumann JF, Paxon JP, Cumiskey CJ. Anion exchange of metal complexes—III[1] the zinc-thiocyanate system. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1968;30(8):2243–2248. DOI: 10.1016/0022-1902(68)80223-4.
38. Dean J, editor. *Lange's handbook of chemistry*. New York: McGraw-Hill; 1998. 1561 p.
39. Здрачек ЕА, Назаров ВА, Егоров ВВ. Метод оценки коэффициентов диффузии ионов в мембранах ионселективных электродов из потенциометрических данных. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2014;1:10–15.
40. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods*. New York: John Wiley & Sons; 2000. 833 p.
41. Matveichuk YV, Rakhman'ko EM, Yasinetskii VV, Stanishevskii LS. $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ selective electrode based on higher quaternary ammonium salts (QAS). *Analytical Chemistry*. 2013;68(4):328–334. DOI: 10.1134/S1061934813040096.

References

1. Starobinets GL, Rakhman'ko EM, Lomako VL. Ion-selective electrode for determination of zinc and thiocyanate ions. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1981;36(7):1305–1310. Russian.
2. Rakhman'ko EM, Lomako VL, Poklonskaya TE, Kachanovich IV, Serdyukova IE. Thiocyanate function of a zinc thiocyanate-based electrode. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1995;50(2):200–203. Russian.
3. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV. Ligand (thiocyanate) response of the tetrathiocyanatozincate-selective electrode based on threennonitadecylammonium. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2011;2:10–14. Russian.
4. Matveichuk YuV, Gulevich AL, Rakhman'ko EM, Yasinetskii VV, Tsyganov AR, Stanishevskii LS. Numerical simulation of thiocyanate and zincthiocyanate functions of a tetrathiocyanatozincate selective electrode. *Doklady NAN Belarusi*. 2012;56(6):51–55. Russian.
5. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV, Stanishevskii LS. Using a $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ selective electrode for determining rhodanide. *Journal of Analytical Chemistry*. 2013;68(3):261–264. DOI: 10.1134/S106193481303009X.
6. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV. [Development of supersensitive analytical systems for the determination of thiocyanate ions]. *Analitika RB – 2013. Tezisy dokladov 3-i Respublikanskoi konferentsii po analiticheskoi khimii s mezhdunarodnym uchastiem; 17–18 maya 2013 g.; Minsk, Belarus*. Minsk: Belarussian State University; 2013. p. 32. Russian.
7. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV. The use of tetrathiocyanatozincate selective electrode for the determination of zinc and thiocyanate ions. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2012;1:33–37. Russian.
8. Matveichuk YuV, Rakhman'ko EM. Influence of ZnCl_2 concentration on the selectivity of a $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -selective electrodes and its application for determination SCN^- ions in industrial solutions. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2017;62(2):3478–3482. DOI: 10.4067/S0717-9707201700020001.

9. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV. Direct potentiometric determination of thiocyanate ions by zinc and tetrathiocyanocobaltate selective electrodes. *Vesci NAN Belarusi. Seryja himichnyh navuk*. 2012;4:36–40. Russian.
10. Rakhman'ko EM, Matveichuk YV, Yasinetski VV. Studing of selectivity of zinc and cobalt thiocyanate electrodes to thiocyanate ions in presence ClO_4^- and NO_3^- . *Metody i ob'ekty himicheskogo analiza*. 2014;9(2):95–100. DOI: 10.17721/moca.2014.95-100.
11. Rakhman'ko EM, Tarazevich MYa, Matveichuk YuV. [Ion-selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts, reversible to thiocyanate complexes of zinc and cobalt, and their application in chemical analysis]. In: Sviridova DV, editor. *Khimiya novykh materialov i biologicheskii aktivnykh veshchestv*. Minsk: Izdatel'skii tsentr BGU; 2016. p. 98–115. Russian.
12. Matveichuk YV, Rakhman'ko EM. Ligand function of ion-selective electrodes reversible to zinc and cobalt thiocyanate complexes: causes of formation, mathematical description, and analytical applications. *Journal of Analytical Chemistry*. 2019;74(7):715–721. DOI: 10.1134/S106193481905006X.
13. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL. Chloride-selective film electrode based on trinonyloctadecylammonium trichloromercurate. *Journal of Analytical Chemistry*. 2000;55(4):363–366. DOI: 10.1007/BF02757773.
14. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL. Chloride response of a cadmium chloride electrode. *Journal of Analytical Chemistry*. 2001;56(10):957–962. DOI: 10.1023/A:1012369730544.
15. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL, Marinchik OV. [Chloride function of bismuth chloride electrode]. In: *Tezisy dokladov Vseukrainskoi konferentsii po analiticheskoi khimii, posvyashchennoi 100-letiyu so dnya rozhdeniya N. P. Komarya; 15–19 maya 2000 g.; Khar'kov, Ukraina*. Khar'kov: [publisher unknown]; 2000. p. 154. Russian.
16. Rakhman'ko EM, Starobinets GL, Tsvirko GA, Gulevich AL. [A film bromocadmium ion-selective electrode]. *Journal of Analytical Chemistry*. 1987;42(2):277–280. Russian.
17. Rakhman'ko EM, Sleptsova NN, Gulevich AL, Tsyganov AR. Bromide function of the film ion-selective electrode based on trianoniloctadecylammonium tetrabromocadmium. *Doklady NAN Belarusi*. 2014;58(1):62–67. Russian.
18. Rakhman'ko EM. *Fiziko-khimicheskie osnovy primeneniya ekstraktsii solyami vysshikh chetvertichnykh ammonievyykh osnovanii v analize* [dissertation] [Physico-chemical principles of the use of extraction with higher quaternary ammonium bases' salt in the analysis]. Minsk: Belarusian State University; 1994. 141 p. Russian.
19. Egorov VV, Rakhman'ko EM, Gulevich AL, Lomako SV, Rat'ko AA. Metal complexes as promising ionophores for the production of anion-selective electrodes with improved selectivity. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2002;28(10):709–725. DOI: 10.1023/A:1020403528932.
20. Egorov VV, Rakhman'ko EM, Rat'ko AA. Anion-selective electrodes with liquid membranes. In: Grimes CA, Dickey EC, Pishko MV, editors. *Encyclopedia of sensors. Volume 1*. California: ASP; 2006. p. 211–240.
21. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Kachanovich IV. *Rodanidnye komplekсы металлов v ekstraktsii i ionometrii* [Thiocyanate metal complexes in extraction and ionometry]. Minsk: Belarusian State University; 2017. 171 p. Russian.
22. Sokalski T, Zwickl T, Bakker E, Pretsch E. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes. *Analytical Chemistry*. 1999;71(6):1204–1209. DOI: 10.1021/ac980944v.
23. Morf WE, Pretsch E, de Rooij NF. Computer simulation of ion-selective membrane electrodes and related systems by finite-difference procedures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007;602(1):43–54. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.11.025.
24. Morf WE, Pretsch E, de Rooij NF. Theory and computer simulation of the time-dependent selectivity behavior of polymeric membrane ion-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008;614(1–2):15–23. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.10.027.
25. Egorov VV, Zdrachek EA, Nazarov VA. Improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients. *Analytical Chemistry*. 2014;86(8):3693–3696. DOI: 10.1021/ac500439m.
26. Bakker E. Evaluation of Egorov's improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients by numerical simulation. *Analytical Chemistry*. 2014;86(16):8021–8024. DOI: 10.1021/ac502638s.
27. Kisiel A, Michalska A, Maksymiuk K. Bilayer membranes for ion-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016;766:128–134. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.01.040.
28. Yuan D, Bakker E. Overcoming pitfalls in boundary elements calculations with computer simulations of ion selective membrane electrodes. *Analytical Chemistry*. 2017;89(15):7828–7831. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b01777.
29. Egorov VV, Novakovskii AD, Zdrachek EA. Modeling of the effect of diffusion processes on the response of ion-selective electrodes by the finite difference technique: comparison of theory with experiment and critical evaluation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017;72(7):793–802. DOI: 10.1134/S1061934817070048.
30. Egorov VV, Novakovskii AD, Zdrachek EA. An interface equilibria-triggered time-dependent diffusion model of the boundary potential and its application for the numerical simulation of the ion-selective electrode response in real systems. *Analytical Chemistry*. 2018;90(2):1309–1316. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b04134.
31. Egorov VV, Novakovskii AD. Application of the interface equilibria-triggered dynamic diffusion model of the boundary potential for the numerical simulation of neutral carrier-based ion-selective electrodes response. *Analytica Chimica Acta*. 2018;1043:20–27. DOI: 10.1016/j.aca.2018.08.043.
32. Egorov VV, Novakovskii AD. Overcoming of one more pitfall in boundary element calculations with computer simulations of ion-selective electrode response. *ACS Omega*. 2019;4(1):1617–1622. DOI: 10.1021/acsomega.8b02926.
33. Egorov VV, Novakovskii AD. On the possibilities of potentiometric analysis in presence of small concentrations of highly interfering foreign ions: ways for reducing the interference. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019;847:113234. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113234.
34. Egorov VV, Novakovskii AD, Salih FA, Semenov AV, Akayeu YB. Description of the effects of non-ion-exchange extraction and intra-membrane interactions on the ion-selective electrodes response within the interface equilibria-triggered model. *Electroanalysis*. 2020;32(4):674–682. DOI: 10.1002/elan.201900647.
35. Morf WE, editor. *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*. Amsterdam: Elsevier; 1981. 433 p.
36. Tarazevich MYa. *Tetrarodanotsinkat-selektivnyi elektrod i ego analiticheskoe primenenie* [dissertation abstract] [Tetrarodan-zincate-selective electrode and its analytical application]. Minsk: Belarusian State University; 2006. 21 p. Russian.
37. Neumann JF, Paxon JP, Cummiskey CJ. Anion exchange of metal complexes—III[1] the zinc-thiocyanate system. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1968;30(8):2243–2248. DOI: 10.1016/0022-1902(68)80223-4.
38. Dean J, editor. *Lange's handbook of chemistry*. New York: McGraw-Hill; 1998. 1561 p.

39. Zdrachek EA, Nazarov VA, Egorov VV. Method for estimation of ion diffusion coefficients in ion-selective electrode membranes from potentiometric data. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2014;1:10–15. Russian.
40. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods*. New York: John Wiley & Sons; 2000. 833 p.
41. Matveichuk YV, Rakhman'ko EM, Yasinetskii VV, Stanishevskii LS. $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ selective electrode based on higher quaternary ammonium salts (QAS). *Analytical Chemistry*. 2013;68(4):328–334. DOI: 10.1134/S1061934813040096.

Статья поступила в редакцию 15.07.2020.
Received by editorial board 15.07.2020.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЛИГАНДНОЙ ФУНКЦИИ
ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К АНИОННЫМ
КОМПЛЕКСАМ МЕТАЛЛОВ

2. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПОСТОРОННЫМ ИОНАМ

В. В. ЕГОРОВ^{1), 2)}, А. В. СЕМЁНОВ²⁾, А. Д. НОВАКОВСКИЙ^{1), 2)}, Е. Б. ОКАЕВ¹⁾¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

В рамках стационарной диффузионной модели межфазного потенциала получены уравнения, которые в явном виде описывают коэффициент селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к иону лиганда относительно посторонних ионов, не образующих комплексов с ионами цинка, как функцию фундаментальных термодинамических характеристик (констант обмена тетрароданоцинката на роданид и посторонний анион, концентрации ионообменника в мембране и ионов цинка в исследуемом растворе), а также регулируемых диффузионных параметров (толщин диффузионных слоев водной и мембранной фаз, определяемых режимом перемешивания и временем выполнения измерений соответственно). Отдельно рассмотрены случаи выполнения измерений в присутствии постоянной фоновой концентрации ионов цинка в исследуемом растворе и в ее отсутствие. Отмечено, что селективность тетрароданоцинкат-селективного электрода к роданид-иону относительно анионов, не образующих комплексов с цинком, на несколько порядков выше, чем селективность обычного роданид-селективного электрода с мембраной, содержащей роданид высшего четвертичного аммониевого основания в качестве ионообменника, и закономерно увеличивается с ростом фоновой концентрации ионов цинка. Полученные результаты в целом согласуются с экспериментальными данными, приведенными в литературе. Показано, что вариabельность коэффициентов селективности, обусловленная изменением диффузионных параметров в пределах, соответствующих условиям реальных измерений, может достигать 0,3–0,4 порядка.

Образец цитирования:

Егоров ВВ, Семёнов АВ, Новаковский АД, Окаев ЕБ. Теоретическое описание лигандной функции ионоselectивных электродов, обратимых к анионным комплексам металлов. 2. Селективность по отношению к посторонним ионам. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2020;2:29–42.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-29-42>

For citation:

Egorov VV, Semenov AV, Novakovskii AD, Akayeu YB. Theoretical description of the ligand function for ionoselective electrodes reversible to metal anion complexes. 2. Selectivity to foreign ions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;2:29–42. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-29-42>

Авторы:

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Андрей Владиславович Семёнов – младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования.

Андрей Дмитриевич Новаковский – старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета¹⁾, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования²⁾.

Евгений Борисович Окаев – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Vladimir V. Egorov, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

egorvv@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-9414-0423>

Andrei V. Semenov, junior researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation.

ands831@gmail.com

Andrei D. Novakovskii, senior lecturer at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry^a, and junior researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation^b.

navakouski@bsu.by

Yauhen B. Akayeu, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

akayeu@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-6377-1975>

Ключевые слова: тетратроданоцинкат-селективный электрод; лигандная функция; коэффициент селективности; диффузионная модель.

Благодарность. Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (проект № 20190746).

THEORETICAL DESCRIPTION OF THE LIGAND FUNCTION FOR IONOSELECTIVE ELECTRODES REVERSIBLE TO METAL ANION COMPLEXES

2. SELECTIVITY TO FOREIGN IONS

V. V. EGOROV^{a, b}, A. V. SEMENOV^b, A. D. NOVAKOVSKII^{a, b}, Y. B. AKAYEU^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: V. V. Egorov (egorvv@bsu.by)

Within the framework of the steady-state diffusion model, the equations have been obtained explicitly describing the selective electrode selectivity coefficient to the ligand ion in relation to foreign ions not forming complexes with zinc ions, as a function of fundamental thermodynamic characteristics (exchange constants of tetrathiocyanatozincate for thiocyanate and foreign ion, concentrations of ion exchanger in the membrane and zinc ion in the sample solution), as well as controllable diffusion parameters (thicknesses of solution and membrane phase diffusion layers, governed by stirring mode and measuring time, respectively). Separate attention is given to cases of measurements in presence and in absence of constant background concentration of zinc ions in the sample solution. It has been shown that selectivity of tetrathiocyanatozincate selective electrode to thiocyanate ion in relation to anions not forming complexes with zinc, is several orders of magnitude higher than selectivity of an ordinary thiocyanate-selective electrode containing higher quaternary ammonium thiocyanate as an ion exchanger, and increases regularly with the background concentration of zinc ions. The results obtained are in general agreement with the experimental data given in the literature. It has been shown that variability of selectivity coefficients caused by variations of diffusion parameters within the limits corresponding to real measuring conditions, can be up to 0.3–0.4 orders of magnitude.

Keywords: tetrathiocyanatozincate selective electrode; ligand function; selectivity coefficient; diffusion model.

Acknowledgements. This work was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (project No. 20190746).

Введение

Многие ионоселективные электроды (ИСЭ), обратимые к анионным комплексам металлов, проявляют так называемую лигандную функцию – зависимость потенциала от концентрации ионов лиганда в исследуемом растворе, в котором концентрация соответствующего металла постоянна либо равна нулю [1–18]. Отличительной особенностью ИСЭ с лигандной функцией, представляющей существенный практический интерес, является сверхнернстовский наклон, а также многократное улучшение селективности к ионам лиганда относительно посторонних анионов, не образующих комплексов с соответствующим металлом. Природа сверхнернстовского наклона лигандной функции рассмотрена в ряде работ и объяснена степенной зависимостью концентрации потенциалопределяющего анионного комплекса в исследуемом растворе от концентрации ионов лиганда [2; 3; 5; 12; 14; 18]. Несмотря на большое количество публикаций, в которых отмечается дискриминирующая способность электродов с лигандной функцией по отношению к посторонним ионам, связанная с эффектом комплексообразования [3; 8; 10; 12–14; 18], до настоящего времени не было каких-либо попыток количественного описания этого феномена. Более того, отсутствует обоснованная методология расчета коэффициентов селективности из экспериментальных данных, и в ряде работ, в которых представлены значения коэффициентов селективности электродов с лигандной функцией относительно посторонних ионов, не описаны методики их определения и расчета [2; 12–14; 18], что не позволяет рассматривать приводимые значения коэффициентов селективности как количественные характеристики.

В данной работе нами обоснован метод расчета коэффициентов селективности электродов с лигандной функцией, исходя из значений стандартных потенциалов электрода в растворах лиганда и по-

стороннего иона, в рамках стационарной диффузионной модели межфазного потенциала, описанной в первой части данной работы, а также выполнено теоретическое исследование влияния термодинамических и диффузионных параметров на селективность тетрароданоцинкат-селективного электрода к иону лиганда относительно анионов, не образующих комплексов с ионами цинка.

Результаты и их обсуждение

Коэффициент селективности как функция разности стандартных потенциалов. Проблема корректного метода расчета коэффициентов селективности из значений потенциалов ИСЭ в растворах лиганда и постороннего иона связана с тем, что наклон лигандной функции существенно отличается от наклона в растворах посторонних ионов. При этом наблюдаемое различие в наклонах никак не связано с величинами зарядов лиганда и посторонних ионов. Это исключает возможность расчета коэффициентов селективности с применением полуэмпирических аналогов уравнения Никольского, рекомендуемых ИЮПАК [20; 21], в которых различия наклонов электродной функции в растворах основного и постороннего ионов учитываются как отношение зарядов соответствующих ионов. Имеющиеся же примеры расчета теоретически не обоснованы. Например, в работах [8; 10] для расчета коэффициента селективности к роданиду относительно перхлората и нитрата для описания потенциала в смешанном растворе было предложено следующее уравнение:

$$E = E^0 + \theta \lg \left([\text{SCN}^-] + K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} \cdot [J^-]^{\frac{S_1}{S_2}} \right),$$

где S_1 и S_2 – наклоны электродной функции в растворах роданида и постороннего иона соответственно.

Данное уравнение, даже если считать знак «плюс» перед θ опечаткой, некорректно, поскольку из него следует, что в растворе роданида в отсутствие посторонних ионов будет наблюдаться теоретический нернстовский наклон, тогда как в растворе постороннего иона в отсутствие роданида наклон

должен быть сверхнернстовским $\left(\theta \cdot \frac{S_1}{S_2} \right)$, что не соответствует реальности.

В настоящей работе при обосновании метода расчета коэффициента селективности мы руководствовались прежде всего теми соображениями, что используемое для расчетов уравнение должно адекватно описывать электродную функцию в растворах индивидуальных ионов. Указанным требованиям удовлетворяет уравнение следующего вида:

$$E_{\text{mix}} = E_{\text{SCN}^-}^0 - S_{\text{SCN}^-} \cdot \lg \left([\text{SCN}^-] + K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} \cdot [J^-]^{\frac{S_{J^-}}{S_{\text{SCN}^-}}} \right),$$

где E_{mix} – значение потенциала в смешанном растворе; S_{SCN^-} – модуль наклона электродной функции в растворах роданида.

В таком случае уравнения для расчета потенциалов в растворах индивидуальных ионов имеют вид

$$E_{\text{SCN}^-} = E_{\text{SCN}^-}^0 - S_{\text{SCN}^-} \cdot \lg [\text{SCN}^-],$$

$$E_{J^-} = E_{\text{SCN}^-}^0 - S_{\text{SCN}^-} \cdot \lg K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} - S_{J^-} \cdot \lg [J^-]. \quad (1)$$

Уравнение (1) может быть представлено в следующем виде:

$$E_{J^-} = E_{J^-}^0 - S_{J^-} \cdot \lg [J^-]. \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) следует, что значение коэффициента селективности может быть рассчитано из разности стандартных потенциалов электрода в растворах роданида и постороннего иона:

$$\lg K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} = \frac{E_{\text{SCN}^-}^0 - E_{J^-}^0}{S_{\text{SCN}^-}}. \quad (3)$$

Стандартные значения потенциала тетрароданоцинкат-селективного электрода для роданида и постороннего иона, не образующего комплексов с цинком, в свою очередь, могут быть рассчитаны из фундаментальных термодинамических характеристик (константы обмена, константы устойчивости роданидных комплексов, концентрации ионообменника), а также диффузионных параметров (коэффициентов диффузии в фазах мембраны и раствора и толщин диффузионных слоев в каждой из фаз).

Для этого необходимо получить выражения, описывающие электродную функцию тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида и постороннего иона. Поскольку механизмы отклика тетрароданоцинкатного электрода при проведении измерений в присутствии постоянной фоновой концентрации ионов цинка в исследуемом растворе и в ее отсутствие отличаются, целесообразно рассмотреть оба случая.

Электродная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида в отсутствие фоновых ионов цинка. Согласно уравнению Нернста потенциал тетрароданоцинкатного электрода описывается уравнением

$$E = E_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{[\text{Zn(NCS)}_4^{2-}]}{[\text{Zn(NCS)}_4^{2-}]}, \quad (4)$$

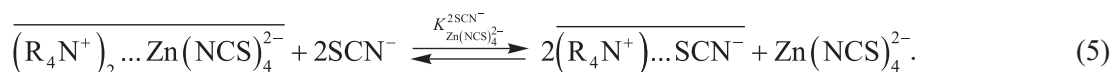
где $[\text{Zn(NCS)}_4^{2-}]$ и $[\text{Zn(NCS)}_4^{2-}]$ – равновесные концентрации тетрароданоцинкатного комплекса в контактирующих слоях раствора и мембраны соответственно (здесь и далее горизонтальной чертой сверху обозначена фаза мембраны); $\theta = \frac{RT}{F}$.

Ввиду высокой липофильности тетрароданоцинката (значение константы обмена тетрароданоцинката на роданид равно $3 \cdot 10^{-14}$) изменением его концентрации в поверхностном слое мембраны, контактирующем с исследуемым раствором, можно пренебречь. Тогда уравнение (4) принимает вид

$$E = E_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{2[\text{Zn(NCS)}_4^{2-}]}{\bar{C}_R^{\text{tot}}},$$

где $\bar{C}_R^{\text{tot}}$ – общая концентрация четвертичного аммониевого катиона в мембране.

Лигандная функция – зависимость потенциала тетрароданоцинкатного электрода от концентрации роданид-ионов в растворе. Она обусловлена тем, что концентрация тетрароданоцинката в приэлектродном слое раствора, на которую реагирует электрод, зависит от концентрации роданида. В растворе в присутствии роданид-ионов, но в отсутствие ионов цинка основным механизмом появления тетрароданоцинката в приэлектродном слое раствора является процесс ионного обмена:



В водном растворе тетрароданоцинкат частично диссоциирует с образованием роданид-ионов, катиона цинка и комплексов с меньшим лигандным числом. При этом концентрация ионов тетрароданоцинката в приэлектродном слое раствора очень сильно зависит от концентрации роданида, поскольку увеличение концентрации роданида в растворе не только смещает равновесие ионообменного процесса вправо, но и подавляет диссоциацию тетрароданоцинката. Количественное описание зависимости потенциала тетрароданоцинкат-селективного электрода от концентрации роданид-ионов в растворе может быть получено из рассмотрения ионообменного равновесия, процессов комплексообразования в водной фазе и диффузионных процессов на межфазной границе. Концентрация тетрароданоцинката в приэлектродном слое раствора с учетом процесса (5) описывается уравнением

$$C'_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}} = \frac{K_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-} \cdot \bar{C}_R^{\text{tot}} \cdot [\text{SCN}^-]^2}{2\bar{C}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-}^2}. \quad (6)$$

Здесь и далее символом C' обозначены концентрации на межфазной границе.

В результате ионообменного процесса (5) вблизи межфазной границы возникают градиенты концентраций ионных ассоциатов $(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ и $\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-$ в фазе мембраны, а также ионов Zn^{2+} и SCN^- в растворе (рис. 1), что приводит к возникновению диффузионных потоков указанных частиц.

В стационарном состоянии скорость доставки ионов цинка к межфазной границе за счет диффузии ионного ассоциата $(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ из объема мембраны соответствует суммарной скорости отвода ионов цинка и образуемых им комплексов в глубь исследуемого раствора:

$$\frac{\Delta \bar{C}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}} \cdot \bar{D}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}}{\bar{\delta}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}} = \frac{C'_{Zn} \cdot D_{Zn}}{\delta_{Zn}}, \quad (7)$$

где δ – толщина диффузионного слоя для соответствующего компонента; D – коэффициент диффузии; C'_{Zn} – общая концентрация цинка в приэлектродном слое (в первом приближении принимается равенство коэффициентов диффузии ионов цинка и всех образуемых им комплексов в водной фазе).

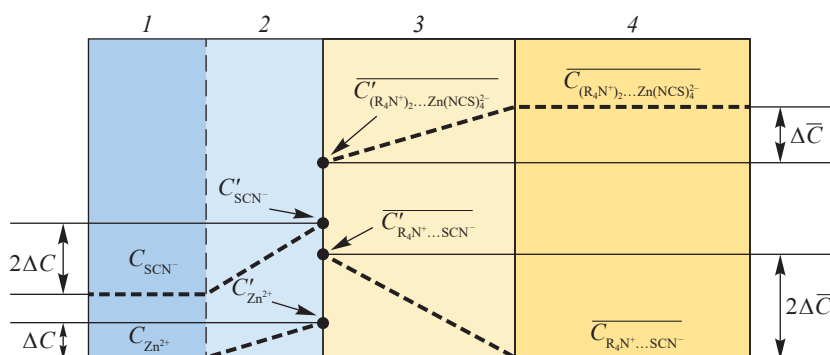


Рис. 1. Схема диффузионных потоков вблизи межфазной границы при обмене тетратроданоцинката на роданид: 1 – объем раствора; 2 – водный диффузионный слой; 3 – диффузионный слой мембраны; 4 – объем мембраны. Символами с горизонтальной чертой сверху обозначены концентрации соответствующих компонентов в мембране, без горизонтальной черты – в растворе; штрихом показаны концентрации на межфазной границе со стороны

мембраны и раствора; концентрации ионов цинка в объеме раствора ($C_{Zn^{2+}}$) и ионных ассоциатов роданида с четвертичным аммониевым катионом в объеме мембраны ($\bar{C}_{R_4N^+ \dots SCN^-}$) приняты равными нулю

Fig. 1. Diffusion flows near the interphase boundary in the exchange of tetrathiocyanatozincate for thiocyanate:

1 – bulk of the solution; 2 – diffusion layer (water); 3 – diffusion layer (membrane); 4 – bulk of the membrane.

Overbarred symbols mean concentrations of the corresponding components in the membrane, non-barred ones mean concentrations in the solution; symbols with a prime designate concentrations on the phase boundary at the membrane and solution sides; zinc ion concentration in the solution ($C_{Zn^{2+}}$) and concentration of thiocyanate-quaternary ammonium associates in the bulk of the membrane ($\bar{C}_{R_4N^+ \dots SCN^-}$) are postulated to be zero

Для обеспечения постоянства концентрации ионообменника по профилю мембраны должно выполняться соотношение

$$\frac{2\Delta \bar{C}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}} \cdot \bar{D}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}}{\bar{\delta}_{(R_4N^+)_2 \dots Zn(NCS)_4^{2-}}} = \frac{\bar{C}'_{R_4N^+ \dots SCN^-} \cdot \bar{D}_{R_4N^+ \dots SCN^-}}{\bar{\delta}_{R_4N^+ \dots SCN^-}}. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) следует, что общая концентрация цинка в приэлектродном слое раствора связана с концентрацией ионного ассоциата роданида в поверхностном слое мембраны соотношением

$$\bar{C}'_{R_4N^+ \dots SCN^-} = 2C'_{Zn} \cdot \frac{\bar{\delta} \cdot D}{\delta \cdot \bar{D}}. \quad (9)$$

Общая концентрация цинка в растворе равна равновесной концентрации тетратроданоцинката, умноженной на коэффициент побочной реакции α :

$$C'_{Zn} = [Zn(NCS)_4^{2-}] \cdot \alpha. \quad (10)$$

Коэффициент α зависит от концентрации роданид-ионов и констант устойчивости комплексов:

$$\alpha = \frac{1 + [SCN^-] \cdot K_1 + [SCN^-]^2 \cdot K_1 \cdot K_2 + [SCN^-]^3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 + [SCN^-]^4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{[SCN^-]^4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}, \quad (11)$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 – ступенчатые константы устойчивости.

Поскольку влиянием ионообменного процесса на концентрацию роданид-ионов в растворе можно пренебречь, уравнение (6) с учетом (9) и (10) принимает вид

$$C'_{Zn(NCS)_4^{2-}} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{K_{Zn(NCS)_4^{2-}}^{2SCN^-} \cdot \bar{C}'_{R_4N^+ \dots SCN^-} \cdot [SCN^-]^2}{\alpha^2}} \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2. \quad (12)$$

Подставляя (12) в (8), получаем уравнение, описывающее отклик тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида:

$$E = E_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \left[\frac{K_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-} \cdot [\text{SCN}^-]^2}{(\bar{C}_R^{\text{tot}})^2 \cdot \alpha^2} \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2 \right].$$

Объединяя константы под символом E^0 , получаем

$$E = E_{\text{SCN}^-}^{r0} - \frac{\theta}{3} \lg \frac{[\text{SCN}^-]}{\alpha}. \quad (13)$$

Из анализа уравнения (11) в соответствии со значениями ступенчатых констант устойчивости $K_1 = 37$, $K_2 = 0,98$, $K_3 = 0,89$, $K_4 = 32$ [22] следует, что в интервале концентраций роданид-ионов от 10^{-5} до 10^{-2} моль/л коэффициент побочной реакции α в первом приближении описывается уравнением

$$\alpha \approx \frac{1}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot [\text{SCN}^-]^4}.$$

Тогда уравнение (13) принимает вид

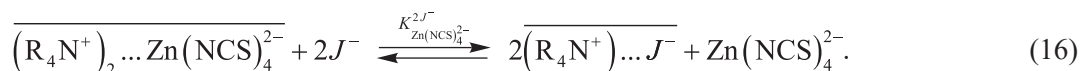
$$E = E_{\text{SCN}^-}^0 - \frac{5\theta}{3} \lg [\text{SCN}^-], \quad (14)$$

где стандартный потенциал $E_{\text{SCN}^-}^0$ описывается уравнением

$$E_{\text{SCN}^-}^0 = E_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{6} \lg \left[\frac{K_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-} \cdot (K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4)^2}{(\bar{C}_R^{\text{tot}})^2} \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2 \right]. \quad (15)$$

Согласно уравнениям (13) и (14) наклон электродной функции в растворах роданида с концентрацией ниже 10^{-2} моль/л должен составлять около 97 мВ на декаду и снижаться при более высоких концентрациях роданида, что полностью согласуется с известными литературными данными [5; 8; 10; 12; 18].

Электродная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах посторонних ионов в отсутствие фоновых ионов цинка. При погружении тетрароданоцинкат-селективного электрода в раствор постороннего иона J^- , неспособного образовывать комплексы с цинком, на границе мембрана – раствор протекает ионообменная реакция



В связи с очень высокой липофильностью тетрароданоцинката равновесие этого процесса сильно сдвинуто влево (даже для перхлората – наиболее гидрофобного из минеральных ионов – константа ионного обмена равна $8 \cdot 10^{-13}$ [23]), поэтому изменением концентраций тетрароданоцинката в мембране и постороннего иона J^- в водной фазе можно в первом приближении пренебречь.

В стационарном состоянии скорость доставки ионов цинка к межфазной границе за счет диффузии ионного ассоциата $\overline{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}$ из объема мембраны, так же как и при функционировании ИСЭ в растворах роданида, соответствует суммарной скорости отвода ионов цинка и образуемых им комплексов в глубь исследуемого раствора и описывается уравнением (7). Условие постоянства концентрации ионообменника по профилю мембраны показано уравнением, аналогичным (8):

$$\frac{2\Delta \bar{C}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} \cdot \bar{D}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}}{\bar{\delta}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}} = \frac{\bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-} \cdot \bar{D}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-}}{\bar{\delta}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-}}. \quad (17)$$

Из уравнений (7) и (17) следует, что общая концентрация цинка в приэлектродном слое раствора связана с концентрацией ионного ассоциата иона J^- в поверхностном слое мембраны соотношением

$$\bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-} = 2C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot \frac{\bar{\delta} \cdot D}{\delta \cdot \bar{D}}. \quad (18)$$

В водной фазе тетрароданоцинкат, ввиду низкой концентрации, практически полностью диссоциирует на ионы цинка и роданида, тогда как доля комплексных форм пренебрежимо мала. Поэтому концентрация роданид-ионов в приэлектродном слое раствора равна в первом приближении четырехкратной концентрации цинка:

$$C'_{\text{SCN}^-} = 4C'_{\text{Zn}^{2+}} = 4C'_{\text{Zn}}^{\text{tot}}. \quad (19)$$

Из уравнений (16), (18) и (19) следует

$$C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = \frac{K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-} \cdot \bar{C}_R^{\text{tot}} \cdot [J^-]^2}{8(C'_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^2} \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2. \quad (20)$$

Поскольку ввиду низких концентраций роданида комплексообразование протекает в очень незначительной степени, концентрация тетрароданоцинката связана с общей концентрацией цинка уравнением

$$C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = C'_{\text{Zn}^{2+}} \cdot C_{\text{SCN}^-}^{\prime 4} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 256(C'_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^5 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4.$$

Выражая общую концентрацию цинка через равновесную концентрацию тетрароданоцинката и константы устойчивости комплексов и подставляя данные в (20), получаем

$$\left(C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} \right)^{\frac{7}{5}} = K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-} \cdot \frac{\bar{C}_R^{\text{tot}}}{2} \cdot [J^-]^2 \cdot \frac{1}{4} \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2 \cdot (256K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4)^{\frac{2}{5}}. \quad (21)$$

Из уравнения (21) с учетом численных значений констант устойчивости следует

$$C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = 8 \left[K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-} \cdot \bar{C}_R^{\text{tot}} \cdot [J^-]^2 \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2 \right]^{\frac{5}{7}}.$$

В итоге потенциал тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах постороннего иона J^- должен описываться уравнением

$$E = E_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{2}{\bar{C}_R^{\text{tot}}} - \frac{\theta}{2} \lg 8 \left[K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-} \cdot \bar{C}_R^{\text{tot}} \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2 \right]^{\frac{5}{7}} - \frac{5\theta}{7} \lg [J^-] \equiv E_{J^-}^0 - \frac{5\theta}{7} \lg [J^-],$$

где

$$E_{J^-}^0 = E_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^0 - \theta \lg 4 - \frac{5\theta}{14} \lg \left[K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-} \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2 \right] + \frac{\theta}{7} \lg \bar{C}_R^{\text{tot}}. \quad (22)$$

Из уравнения (22) следует, что наклон электродной функции тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах посторонних ионов, не образующих комплексы с цинком, должен составлять около 42 мВ на декаду.

Согласно формулам (3), (15) и (22) с учетом численных значений констант устойчивости получается следующее выражение, описывающее коэффициент селективности к посторонним ионам при определении роданида с помощью тетрароданоцинкат-селективного электрода:

$$\lg K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} = \frac{3}{14} \lg K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-} - \frac{1}{10} \lg K_{\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}}^{2\text{SCN}^-} + \frac{4}{35} \lg \bar{C}_R^{\text{tot}} + \frac{8}{35} \lg \frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} - 0,24. \quad (23)$$

В уравнении (23) показано, что коэффициент селективности обусловлен как термодинамическими, так и диффузионными параметрами. На рис. 2 приведены зависимости коэффициентов селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к роданиду относительно перхлората и нитрата, не образующих комплексы с ионами цинка, от времени выполнения измерений и скорости перемешивания исследуемого раствора. Расчеты выполнялись при следующих значениях констант обмена: $K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{ClO}_4^-} = 8 \cdot 10^{-13}$

и $K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{NO}_3^-} = 2 \cdot 10^{-18}$ (взяты из [23]). Значения коэффициентов диффузии в фазах раствора и мембраны составляли $1 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.

Видно, что значения коэффициентов селективности сильно зависят от липофильности постороннего иона, характеризуемой величиной константы обмена. Однако это влияние выражено в гораздо мень-

шей степени, чем для обычных роданид-селективных электродов с мембранами на основе высших четвертичных аммониевых солей, для которых различие в коэффициентах селективности по отношению к перхлорату и нитрату составляет более трех порядков. Из анализа уравнения (23) следует, что коэффициент селективности в значительно большей степени зависит от константы обмена тетрароданоцинката на посторонний ион, чем на роданид. Поскольку константы обмена тетрароданоцинката на минеральные анионы закономерно снижаются по мере увеличения стерической затрудненности обменного центра четвертичного аммониевого катиона [26; 27], то использование стерически затрудненных ионообменников должно приводить к улучшению селективности в отношении иона лиганда. Такой вывод лишь частично согласуется с имеющимися экспериментальными данными, согласно которым увеличение стерической затрудненности четвертичного аммониевого катиона приводит к улучшению селективности относительно нитрата, однако селективность относительно перхлората ухудшается [8; 10; 18]. Указанное несоответствие может быть связано как с влиянием диффузионного фактора, который в ходе выполнения экспериментов не контролировался, так и с отсутствием обоснованного алгоритма расчета коэффициентов селективности из экспериментальных данных.

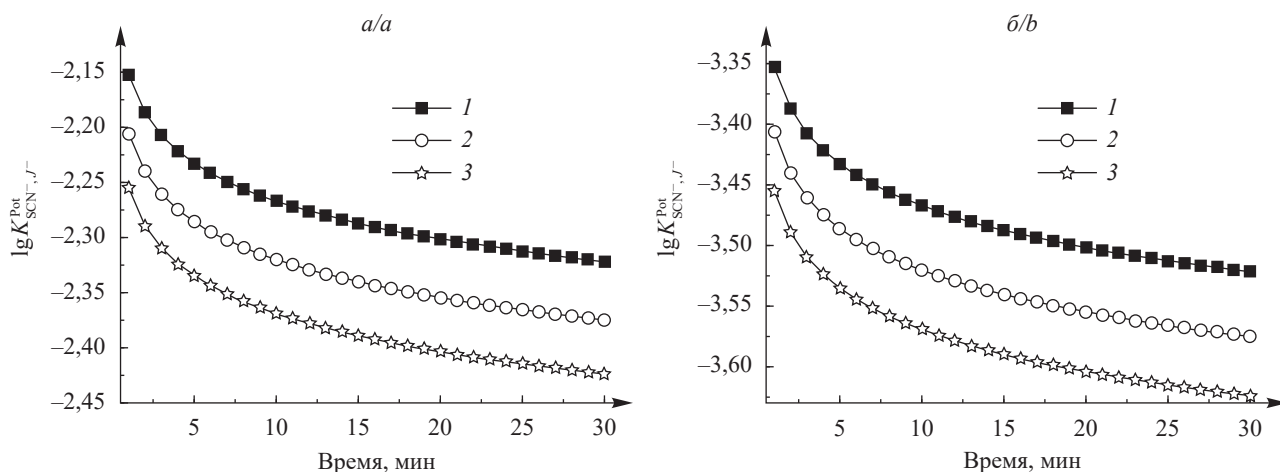


Рис. 2. Расчетные зависимости коэффициентов селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода с мембраной, содержащей 10^{-2} моль/л ионообменника (тринонилоктадециламмония) при соотношении ПВХ и пластификатора 1 : 2, к роданиду относительно перхлората (а) и нитрата (б) от времени выполнения измерений в отсутствие ионов цинка в исследуемом растворе при следующих скоростях перемешивания: 1 – 50 об/мин ($\delta = 70$ мкм); 2 – 150 об/мин ($\delta = 41$ мкм); 3 – 500 об/мин ($\delta = 25$ мкм). Толщины диффузионных слоев взяты из [24; 25]

Fig. 2. Calculated dependencies of selectivity coefficients to thiocyanate in relation to perchlorate (a) and nitrate (b) for tetrathiocyanatozincate selective electrode with a membrane containing 10^{-2} mol/L of the ion exchanger (trinonyl octadecylammonium) with 1 : 2 PVC/plasticizer ratio, upon measurement time in absence of zinc ions in the sample solution, with the following stirring rates: 1 – 50 rpm ($\delta = 70$ μm); 2 – 150 rpm ($\delta = 41$ μm); 3 – 500 rpm ($\delta = 25$ μm). Diffusion layer thicknesses are from [24; 25]

Электродная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида при проведении измерений в присутствии постоянной фоновой концентрации ионов цинка. В ряде работ было показано, что, если в исследуемый раствор ввести постоянный фон хлорида цинка, это приведет к дальнейшему повышению наклона лигандной функции и улучшению селективности по отношению к посторонним анионам, не образующим комплексы с ионами цинка [8; 10; 18]. При измерениях в таких условиях роданидные комплексы цинка, в том числе потенциалопределяющий ион – тетрароданоцинкат, образуются непосредственно в растворе. Поэтому равновесие ионообменного процесса (5) сильно смещено влево и его вкладом в изменение концентраций компонентов раствора можно пренебречь. Таким образом, достигается идеальная ситуация, когда электрод реагирует на концентрацию потенциалопределяющих ионов в растворе, не изменяя ее. Концентрация тетрароданоцинката в растворе равна произведению ступенчатых констант устойчивости комплексов на равновесные концентрации ионов цинка и роданида в соответствующих степенях:

$$[\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}] = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^4.$$

При концентрациях роданида ниже 10^{-2} моль/л равновесную концентрацию ионов цинка в первом приближении принимаем равной общей фоновой концентрации $C_{\text{Zn}}^{\text{tot}}$. Исходя из значений ступенчатых констант устойчивости комплексов, можно заключить, что в этих условиях преимущественно обра-

зуется однолигандный катионный комплекс $\text{Zn}(\text{NCS})^+$, поэтому суммарная концентрация роданида в растворе описывается уравнением

$$C_{\text{SCN}}^{\text{tot}} = [\text{SCN}^-] + [\text{Zn}(\text{NCS})^+]. \quad (24)$$

Тогда равновесная концентрация роданид-ионов может быть рассчитана по уравнению

$$[\text{SCN}^-] = \frac{C_{\text{SCN}}^{\text{tot}}}{1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}}}.$$

Подставляя (24) в (23) и учитывая, что равновесная концентрация ионов цинка в первом приближении равна его общей концентрации, получаем

$$[\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}] = C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot \left(\frac{C_{\text{SCN}}^{\text{tot}}}{1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}}} \right)^4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4. \quad (25)$$

В таком случае потенциал тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида будет описываться уравнением

$$E = E_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{2}{\bar{C}_R^{\text{tot}}} - \frac{\theta}{2} \lg \frac{C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{(1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^4} - 2\theta \lg C_{\text{SCN}}^{\text{tot}} \equiv E_{\text{SCN}^-}^0 - 2\theta \lg C_{\text{SCN}}^{\text{tot}},$$

где $E_{\text{SCN}^-}^0$ – стандартный потенциал тетрароданоцинкат-селективного электрода для роданид-иона:

$$E_{\text{SCN}^-}^0 = E_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{2C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{\bar{C}_R^{\text{tot}} (1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^4}. \quad (26)$$

Из полученных уравнений следует, что в присутствии постоянного фона ионов цинка лигандная функция должна иметь двойной нернстовский наклон, что и наблюдается в действительности [2; 3–5; 7; 9; 18]. Необходимо также отметить, что в рассмотренном случае отсутствует влияние диффузионных процессов на составы контактирующих слоев раствора и мембраны, в результате чего должна наблюдаться высокая временная стабильность потенциала.

Электродная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах посторонних ионов, не образующих комплексов с цинком, при проведении измерений в присутствии постоянной фоновой концентрации ионов цинка. В этом случае потенциалопределяющим ионом также является тетрароданоцинкат, образующийся в приэлектродном слое раствора в результате ионообменного процесса, описываемого уравнением (16). Поскольку равновесие ионообменного процесса сильно смещено влево, изменением общей концентрации цинка в растворе можно пренебречь, поэтому равновесная концентрация тетрароданоцинката в приэлектродном слое раствора описывается уравнением, полностью аналогичным (25), за исключением того, что в данном случае речь идет о концентрациях тетрароданоцинката и роданида не в объеме раствора, а на межфазной границе:

$$C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = \frac{C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot (C_{\text{SCN}}^{\text{tot}})^4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{(1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^4}. \quad (27)$$

В результате ионообменного процесса возникают градиенты концентраций компонентов в поверхностных слоях раствора и мембраны (рис. 3).

В стационарном состоянии скорость доставки роданид-ионов к межфазной границе из объема мембраны должна соответствовать скорости их отвода в глубь раствора:

$$4\bar{J}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = \sum J_{\text{SCN}^-}, \quad (28)$$

где $\sum J_{\text{SCN}^-}$ обозначает суммарную интенсивность потока ионов SCN^- и $\text{Zn}(\text{NCS})^+$.

С учетом постоянства концентрации ионообменника по профилю мембраны получаем

$$2\bar{J}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = \bar{J}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{J}^-}. \quad (29)$$

Из уравнений (28) и (29) следует

$$2\bar{J}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{J}^-} = \sum J_{\text{SCN}^-}.$$

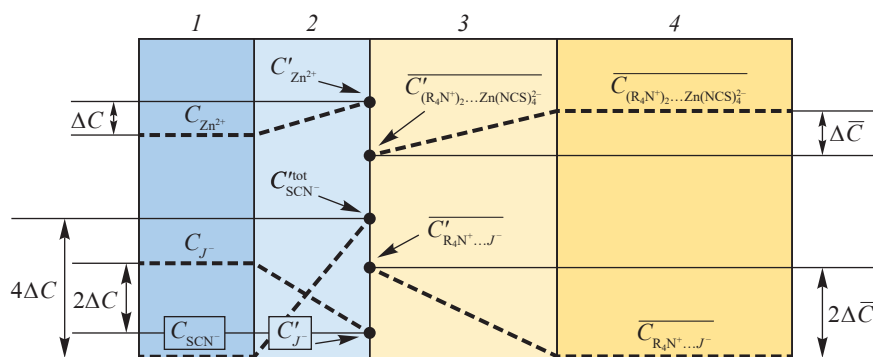


Рис. 3. Схема диффузионных потоков вблизи межфазной границы при обмене тетратроданоцинката на посторонние ионы J^- : 1 – объем раствора; 2 – водный диффузионный слой; 3 – диффузионный слой мембраны; 4 – объем мембраны.

Символами с горизонтальной чертой сверху обозначены концентрации соответствующих компонентов в мембране, без горизонтальной черты – в растворе; штрихом показаны концентрации на межфазной границе со стороны мембраны и раствора; концентрации роданида в объеме раствора ($C_{\text{SCN}^-}^{\text{tot}}$) и ионных ассоциатов постороннего иона с четвертичным аммониевым катионом в объеме мембраны ($\bar{C}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-}$) приняты равными нулю

Fig. 3. Diffusion flows near the interphase boundary in the exchange of tetrathiocyanatozincate for foreign ions J^- :

1 – bulk of the solution; 2 – diffusion layer (water); 3 – diffusion layer (membrane); 4 – bulk of the membrane.

Overbarred symbols mean concentrations of the corresponding components in the membrane, non-barred ones mean concentrations in the solution; symbols with a prime designate concentrations on the phase boundary at the membrane and solution sides; thiocyanate ion concentration in the solution ($C_{\text{SCN}^-}^{\text{tot}}$) and concentration of foreign ion-quaternary ammonium associates in the bulk of the membrane ($\bar{C}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-}$) are postulated to be zero

Таким образом, концентрация ионного ассоциата $\bar{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-}$ в поверхностном слое мембраны и суммарная концентрация роданида в приэлектродном слое раствора связаны между собой соотношением

$$\frac{C_{\text{SCN}^-}^{\text{tot}} \cdot D}{\delta} = \frac{2\bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-} \cdot \bar{D}}{\bar{\delta}}.$$

Отсюда следует

$$\bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-} = \frac{C_{\text{SCN}^-}^{\text{tot}}}{2} \cdot \frac{D \cdot \bar{\delta}}{\bar{D} \cdot \delta}. \quad (30)$$

С учетом (27) и (30) константа ионообменного равновесия (16) описывается соотношением

$$K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-} = \frac{C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot (C_{\text{SCN}^-}^{\text{tot}})^6 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{2\bar{C}_R^{\text{tot}} [J^-]^2 (1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^4} \cdot \left(\frac{D \cdot \bar{\delta}}{\bar{D} \cdot \delta} \right)^2. \quad (31)$$

Выражая общую концентрацию роданида в приэлектродном слое раствора из (31) и подставляя в (27), получаем уравнение, описывающее значение равновесной концентрации тетратроданоцинката в приэлектродном слое раствора как функцию концентрации постороннего иона, а также термодинамических и диффузионных параметров:

$$C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} = \sqrt[3]{4(\bar{C}_R^{\text{tot}})^2 \cdot (K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-})^2 \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^4 \cdot \frac{C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{(1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^4} [J^-]^4}. \quad (32)$$

Из уравнения (32) следует, что тетратроданоцинкатный электрод проявляет в растворе постороннего иона функцию с наклоном, равным 2/3 от нернстовского:

$$E = E_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{2}{\bar{C}_R^{\text{tot}}} - \frac{\theta}{2} \lg \sqrt[3]{4(\bar{C}_R^{\text{tot}})^2 \cdot (K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2J^-})^2 \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^4 \cdot \frac{C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{(1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}})^4} - \frac{2\theta}{3} \lg [J^-] \equiv E_{J^-}^0 - \frac{2\theta}{3} \lg [J^-],$$

где $E_{J^-}^0$ – стандартный потенциал тетратроданоцинкат-селективного электрода для постороннего иона J^- :

$$E_{J^-}^0 = E_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{6} \lg \left[32 \left(K_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^{2J^-} \right)^2 \cdot \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^4 \cdot \frac{C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{\left(\bar{C}_R^{\text{tot}} \right) \cdot \left(1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \right)^4} \right]. \quad (33)$$

Из уравнений (3), (26) и (33) получаем

$$\lg K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} = \frac{1}{6} \lg K_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^{2J^-} - \frac{2 \bar{C}_R^{\text{tot}} \cdot \left(1 + K_1 \cdot C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \right)^4}{C_{\text{Zn}}^{\text{tot}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \left(\frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}} \right)^2. \quad (34)$$

Из анализа уравнения (34) следует, что при сравнительно низкой фоновой концентрации цинка в растворе, когда образование катионного комплекса цинка Zn(NCS)^+ происходит в незначительной степени, увеличение концентрации цинка в растворе должно вести к снижению коэффициента селективности. Однако в области высоких концентраций закономерен противоположный эффект. При этом значения коэффициентов селективности уменьшаются при снижении константы обмена тетраданоцинката на посторонний ион, что на практике достигается использованием стерически затрудненных анионообменников. Полученные результаты соответствуют имеющимся литературным данным [8; 10; 18].

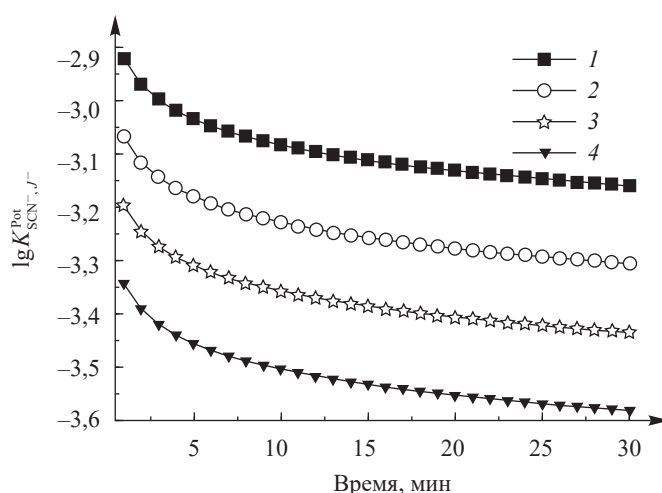


Рис. 4. Расчетные зависимости коэффициентов селективности тетраданоцинкат-селективного электрода с мембраной, содержащей 10^{-2} моль/л ионообменника (тринилоктадециламмония) при соотношении ПВХ и пластификатора 1 : 2, к роданиду относительно перхлората от времени выполнения измерений, фоновой концентрации хлорида цинка и скорости перемешивания раствора. Концентрация фона $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1, 2) и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3, 4); скорость перемешивания раствора 50 об/мин (1, 3) и 500 об/мин (2, 4). Значения константы обмена, коэффициентов диффузии и толщин диффузионных слоев соответствовали указанным в подписи к рис. 2

Fig. 4. Calculated dependencies of selectivity coefficients to thiocyanate in relation to perchlorate for tetrathiocyanatozincate selective electrode with a membrane containing 10^{-2} mol/L of the ion exchanger (trinonyl octadecylammonium) with 1 : 2 PVC/plasticizer ratio, upon measurement time, zinc chloride background concentration and stirring rate. The background concentration is $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L (1, 2) and $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L (3, 4); the stirring rate is 50 rpm (1, 3) and 500 rpm (2, 4), respectively. Exchange constants, diffusion coefficient values and diffusion layer thicknesses are the same as in fig. 2

Зависимости коэффициентов селективности тетраданоцинкат-селективного электрода к роданиду относительно перхлората от концентрации цинка в растворе и диффузионных параметров приведены на рис. 4.

Из сопоставления полученных зависимостей с приведенными на рис. 2 видно, что введение фона хлорида цинка в исследуемый раствор сопровождается улучшением селективности тетраданоцинкатного электрода к лиганду относительно посторонних ионов. При этом в обоих случаях значения $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4}^{\text{Pot}}$ тетраданоцинкат-селективного электрода на 3–4 порядка ниже, чем для обычного роданид-селективного электрода с мембраной, содержащей роданид ТНОДА в качестве ионообменника, для которого значение $K_{\text{SCN}^-, \text{ClO}_4}^{\text{Pot}}$ равно восьми [1]. Полученные результаты согласуются с приведенными в литературе экспериментальными данными [8; 10; 18]. Из рис. 4 также следует, что изменение диффузионных параметров в пределах, соответствующих условиям реальных измерений, может оказывать существенное (до 0,4 порядка) влияние на значения коэффициентов селективности.

Заключение

Таким образом, рассмотрение коэффициента селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к иону лиганда относительно посторонних анионов, не образующих комплексов с ионами цинка, как функции стандартных потенциалов электрода в растворах лиганда и постороннего иона позволяет получить уравнения, в явном виде описывающие зависимость коэффициентов селективности от совокупности термодинамических характеристик (константы обмена, константы устойчивости комплексов, концентрации ионообменника в мембране и ионов цинка в растворе), а также диффузионных параметров, определяемых конкретными условиями эксперимента. Полученные уравнения дают возможность прогнозировать влияние перечисленных факторов на коэффициенты селективности. Результаты расчетов в большинстве случаев отражают экспериментально установленные закономерности воздействия термодинамических факторов на величины коэффициентов селективности, в частности улучшение селективности по мере снижения величины константы обмена тетрароданоцинката на посторонний ион и при увеличении фоновой концентрации ионов цинка в исследуемом растворе. В то же время отмечены отдельные несоответствия, связанные как с влиянием диффузионного фактора, который не контролировался в ходе выполнения экспериментов, так и с использованием некорректного алгоритма расчета коэффициентов селективности из экспериментальных данных.

Библиографические ссылки

1. Старобинец ГЛ, Рахманько ЕМ, Ломако ВЛ. Ионоселективный электрод для определения цинка и роданид-ионов. *Журнал аналитической химии*. 1981;36(7):1305–1310.
2. Рахманько ЕМ, Ломако ВЛ, Поклонская ТЕ, Качанович ИВ, Сердюкова ИЕ. Роданидная функция цинкроданидного электрода. *Журнал аналитической химии*. 1995;50(2):200–203.
3. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Ясинецкий ВВ. Роданидная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода на основе тринилоктадециламмония. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2011;2:10–14.
4. Матвейчук ЮВ, Гулевич АЛ, Рахманько ЕМ, Ясинецкий ВВ, Цыганов АР, Станишевский ЛС. Математическое моделирование роданидной и цинкроданидной функции тетрароданоцинкат-селективного электрода. *Доклады НАН Беларуси*. 2012;56(6):51–55.
5. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetski VV, Stanishevskii LS. Using a $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ selective electrode for determining rhodanide. *Journal of Analytical Chemistry*. 2013;68(3):261–264. DOI: 10.1134/S106193481303009X.
6. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Ясинецкий ВВ. Разработка суперселективных аналитических систем для определения роданид-ионов. *Аналитика РБ – 2013. Тезисы докладов 3-й Республиканской конференции по аналитической химии с международным участием; 17–18 мая 2013 г.; Минск, Беларусь*. Минск: БГУ; 2013. с. 32.
7. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Ясинецкий ВВ. Применение тетрароданоцинкат-селективного электрода для определения цинка и роданид-ионов. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2012;1:33–37.
8. Matveichuk YuV, Rakhman'ko EM. Influence of ZnCl_2 concentration on the selectivity of a $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -selective electrodes and its application for determination SCN^- ions in industrial solutions. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2017;62(2):3478–3482. DOI: 10.4067/S0717-97072017000200011.
9. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Ясинецкий ВВ. Прямое потенциометрическое определение роданид-ионов цинк- и кобальтроданидными электродами. *Весті НАН Беларусі. Серія хімічных навук*. 2012;4:36–40.
10. Rakhman'ko EM, Matveichuk YV, Yasinetski VV. Studing of selectivity of zinc and cobalt thiocyanate electrodes to thiocyanate ions in presence ClO_4^- and NO_3^- . *Metody i ob'ekty himičeskogo analiza*. 2014;9(2):95–100. DOI: 10.17721/moca.2014.95-100.
11. Рахманько ЕМ, Таразевич МЯ, Матвейчук ЮВ. Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к роданидным комплексам цинка и кобальта, и их применение в химическом анализе. В: Свиридова ДВ, редактор. *Химия новых материалов и биологически активных веществ*. Минск: Издательский центр БГУ; 2016. с. 98–115.
12. Matveichuk YV, Rakhman'ko EM. Ligand function of ion-selective electrodes reversible to zinc and cobalt thiocyanate complexes: causes of formation, mathematical description, and analytical applications. *Journal of Analytical Chemistry*. 2019;74(7):715–721. DOI: 10.1134/S106193481905006X.
13. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL. Chloride-selective film electrode based on trinyloctadecylammonium trichloromercurate. *Journal of Analytical Chemistry*. 2000;55(4):363–366. DOI: 10.1007/BF02757773.
14. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL. Chloride response of a cadmium chloride electrode. *Journal of Analytical Chemistry*. 2001;56(10):957–962. DOI: 10.1023/A:1012369730544.
15. Рахманько ЕМ, Ломако СВ, Ломако ВЛ, Маринчик ОВ. Хлоридная функция висмутхлоридного электрода. В: *Тезисы докладов Всеукраинской конференции по аналитической химии, посвященной 100-летию со дня рождения Н. П. Комаря; 15–19 мая 2000 г.; Харьков, Украина*. Харьков: [б. и.]; 2000. с. 154.
16. Рахманько ЕМ, Старобинец ГЛ, Цвирко ГА, Гулевич АЛ. Пленочный кадмийбромидный ионоселективный электрод. *Журнал аналитической химии*. 1987;42(2):277–280.
17. Рахманько ЕМ, Слепцова НН, Гулевич АЛ, Цыганов АР. Бромидная функция пленочного электрода на основе тринилоктадециламмония тетрабромокадмиата. *Доклады НАН Беларуси*. 2014;58(1):62–67.
18. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Качанович ИВ. *Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии*. Минск: БГУ; 2017. 171 с.

19. Egorov VV, Semenov AV, Novakovskii AD, Akayeu YB. Theoretical description of the ligand function for ionoselective electrodes reversible to metal anion complexes. 1. Lower detection limit and its determining factors. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;2:17–28. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-2-17-28.
20. Buck PR, Lindner E. Recommendation for nomenclature of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*. 1994;66(12):2527–2536. DOI: 10.1351/pac199466122527.
21. Umezawa Y, Bühlmann P, Umezawa K, Tohda K, Amemiya S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*. 2000;72(10):1851–2082. DOI: 10.1351/pac200072101851.
22. Neumann JF, Paxon JP, Cumiskey CJ. Anion exchange of metal complexes—III[1] the zinc-thiocyanate system. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1968;30(8):2243–2248. DOI: 10.1016/0022-1902(68)80223-4.
23. Таразевич МЯ. *Тетраподаноцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение* [автореферат диссертации]. Минск: БГУ; 2006. 21 с.
24. Здрачек ЕА, Назаров ВА, Егоров ВВ. Метод оценки коэффициентов диффузии ионов в мембранах ионселективных электродов из потенциометрических данных. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2014;1:10–15.
25. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods*. New York: John Wiley & Sons; 2000. 833 p.
26. Egorov VV, Lyaskovskii PL, Taribo MG, Nazarov VA, Rahman'ko EM, Stanishevskii LS, et al. Influence of the nature of liquid anion exchanger on the selectivity of anion selective electrodes. *Journal of Analytical Chemistry*. 2010;65(11):1181–1190. DOI: 10.1134/S1061934810110158.
27. Матвейчук ЮВ, Рахман'ко ЕМ, Окаев ЕБ. *Ионселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к двухзарядным неорганическим анионам*. Минск: БГУ; 2018. 239 с.

References

1. Starobinets GL, Rakhman'ko EM, Lomako VL. Ion-selective electrode for determination of zinc and thiocyanate ions. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1981;36(7):1305–1310. Russian.
2. Rakhman'ko EM, Lomako VL, Poklonskaya TE, Kachanovich IV, Serdyukova IE. Thiocyanate function of a zinc thiocyanate-based electrode. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1995;50(2):200–203. Russian.
3. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV. Ligand (thiocyanate) response of the tetrathiocyanatozincate-selective electrode based on threanonilactadecylammonium. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2011;2:10–14. Russian.
4. Matveichuk YuV, Gulevich AL, Rakhman'ko EM, Yasinetskii VV, Tsyganov AR, Stanishevskii LS. Numerical simulation of thiocyanate and zincthiocyanate functions of a tetrathiocyanatozincate-selective electrode. *Doklady NAN Belarusi*. 2012;56(6):51–55. Russian.
5. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV, Stanishevskii LS. Using a $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ selective electrode for determining rhodanide. *Journal of Analytical Chemistry*. 2013;68(3):261–264. DOI: 10.1134/S106193481303009X.
6. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV. [Development of superselective analytical systems for the determination of thiocyanate ions]. *Analitika RB – 2013. Tezisy dokladov 3-i Respublikanskoi konferentsii po analiticheskoi khimii s mezhduнародnym uchastiem; 17–18 maya 2013 g.; Minsk, Belarus*. Minsk: Belarusian State University; 2013. p. 32. Russian.
7. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV. The use of tetrathiocyanatozincate selective electrode for the determination of zinc and thiocyanate ions. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2012;1:33–37. Russian.
8. Matveichuk YuV, Rakhman'ko EM. Influence of ZnCl_2 concentration on the selectivity of a $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -selective electrodes and its application for determination SCN^- ions in industrial solutions. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2017;62(2):3478–3482. DOI: 10.4067/S0717-9707201700020001.
9. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Yasinetskii VV. Direct potentiometric determination of thiocyanate ions by zinc and tetrathiocyanocobaltate selective electrodes. *Vesci NAN Belarusi. Seriya himichnykh navuk*. 2012;4:36–40. Russian.
10. Rakhman'ko EM, Matveichuk YV, Yasinetski VV. Studing of selectivity of zinc and cobalt thiocyanate electrodes to thiocyanate ions in presence ClO_4^- and NO_3^- . *Metody i ob'ekty himicheskogo analiza*. 2014;9(2):95–100. DOI: 10.17721/moca.2014.95-100.
11. Rakhman'ko EM, Tarazevich MYa, Matveichuk YuV. [Ion-selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts, reversible to thiocyanate complexes of zinc and cobalt, and their application in chemical analysis]. In: Sviridova DV, editor. *Khimiya novykh materialov i biologicheskii aktivnykh veshchestv*. Minsk: Izdatel'skii tsentr BGU; 2016. p. 98–115. Russian.
12. Matveichuk YV, Rakhman'ko EM. Ligand function of ion-selective electrodes reversible to zinc and cobalt thiocyanate complexes: causes of formation, mathematical description, and analytical applications. *Journal of Analytical Chemistry*. 2019;74(7):715–721. DOI: 10.1134/S106193481905006X.
13. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL. Chloride-selective film electrode based on trinonyloctadecylammonium trichloromercurate. *Journal of Analytical Chemistry*. 2000;55(4):363–366. DOI: 10.1007/BF02757773.
14. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL. Chloride response of a cadmium chloride electrode. *Journal of Analytical Chemistry*. 2001;56(10):957–962. DOI: 10.1023/A:1012369730544.
15. Rakhman'ko EM, Lomako SV, Lomako VL, Marinchik OV. [Chloride function of bismuth chloride electrode]. In: *Tezisy dokladov Vseukrainskoi konferentsii po analiticheskoi khimii, posvyashchennoi 100-letiyu so dnya rozhdeniya N. P. Komaryi; 15–19 maya 2000 g.; Khar'kov, Ukraina*. Khar'kov: [publisher unknown]; 2000. p. 154. Russian.
16. Rakhman'ko EM, Starobinets GL, Tsvirko GA, Gulevich AL. [A film bromocadmium ion-selective electrode]. *Journal of Analytical Chemistry*. 1987;42(2):277–280. Russian.
17. Rakhman'ko EM, Sleptsova NN, Gulevich AL, Tsyganov AR. Bromide function of the film ion-selective electrode based on trianonilactadecylammonium tetrabromocadmium. *Doklady NAN Belarusi*. 2014;58(1):62–67. Russian.
18. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Kachanovich IV. *Rodanidnye komplekсы metallov v ekstraktsii i ionometrii* [Thiocyanate metal complexes in extraction and ionometry]. Minsk: Belarusian State University; 2017. 171 p. Russian.
19. Egorov VV, Semenov AV, Novakovskii AD, Akayeu YB. Theoretical description of the ligand function for ionoselective electrodes reversible to metal anion complexes. 1. Lower detection limit and its determining factors. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;2:17–28. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-2-17-28.

20. Buck PR, Lindner E. Recommendation for nomenclature of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*. 1994;66(12): 2527–2536. DOI: 10.1351/pac199466122527.
21. Umezawa Y, Bühlmann P, Umezawa K, Tohda K, Amemiya S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*. 2000;72(10):1851–2082. DOI: 10.1351/pac200072101851.
22. Neumann JF, Paxon JP, Cumiskey CJ. Anion exchange of metal complexes—III[1] the zinc-thiocyanate system. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1968;30(8):2243–2248. DOI: 10.1016/0022-1902(68)80223-4.
23. Tarazevich MYa. *Tetrarodanotsinkat-selektivnyi elektrod i ego analiticheskoe primeneniye* [dissertation abstract] [Tetrarodan-zincate-selective electrode and its analytical application]. Minsk: Belarusian State University; 2006. 21 p. Russian.
24. Zdrachek EA, Nazarov VA, Egorov VV. Method for estimation of ion diffusion coefficients in ion-selective electrode membranes from potentiometric data. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2014;1:10–15. Russian.
25. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods*. New York: John Wiley & Sons; 2000. 833 p.
26. Egorov VV, Lyaskovskii PL, Taribo MG, Nazarov VA, Rahman'ko EM, Stanishevskii LS, et al. Influence of the nature of liquid anion exchanger on the selectivity of anion selective electrodes. *Journal of Analytical Chemistry*. 2010;65(11):1181–1190. DOI: 10.1134/S1061934810110158.
27. Matveichuk YuV, Rakhman'ko EM, Okaev EB. Ionoselektivnye elektrody na osnove vysshikh chetvertichnykh ammonievyykh soley, obratimye k dvukhzaryadnym neorganicheskim anionam [Ion-selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts, reversible to doubly charged inorganic anions]. Minsk: Belarusian State University; 2018. 239 p. Russian.

Статья поступила в редколлегию 15.07.2020.
Received by editorial board 15.07.2020.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ D,L-ЛАКТИДА И ϵ -КАПРОЛАКТОНА В ПРИСУТСТВИИ ОКТАНОАТА ОЛОВА(II) В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ: ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРА

С. В. КОСТЮК^{1), 2)}

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Исследована сополимеризация с раскрытием цикла D,L-лактида и ϵ -капролактона в массе при 130 °С и различных соотношениях D,L-лактида и ϵ -капролактона, катализируемая $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Было показано, что независимо от исходного соотношения сомономеров синтезированные сополимеры на начальных стадиях реакции обогащены D,L-лактидом, что указывает на образование градиентоподобного сополимера. Однако интенсивное протекание реакции перэтерификации как во время полимеризации, так и в условиях отсутствия мономера приводит к перераспределению мономерных последовательностей и формированию статистического сополимера. Синтезированные сополимеры характеризуются высокой полидисперсностью ($\bar{M}_w > 2,0$), которая возрастает при выдерживании реакционной смеси в условиях недостатка мономера, что доказывает протекание реакции перэтерификации. Образование случайных сополимеров подтверждается наличием только одного значения T_g , которое постепенно увеличивается с ростом содержания D,L-лактида в сополимере при температуре от $-48,6$ до $+33,3$ °С для соотношений D,L-лактида и ϵ -капролактона в сополимере 20 : 80 и 90 : 10 моль/моль соответственно.

Ключевые слова: полимеризация с раскрытием цикла; D,L-лактид; ϵ -капролактон; октаоат олова(II); биодegradуемые сополимеры.

COPOLYMERIZATION OF D,L-LACTIDE AND ϵ -CAPROLACTONE USING TIN(II) OCTANOATE AS CATALYSTS: AN INSIGHT INTO COPOLYMER MICROSTRUCTURE

S. V. KOSTJUK^{a, b}

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -catalyzed ring-opening copolymerization of D,L-lactide and ϵ -caprolactone in bulk at 130 °C at different D,L-lactide and ϵ -caprolactone has been studied. It was shown that independent on the initial comonomers ratio, the syn-

Образец цитирования:

Костюк СВ. Сополимеризация D,L-лактида и ϵ -капролактона в присутствии октаоата олова(II) в качестве катализаторов: изучение микроструктуры сополимера. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2020;2: 43–49 (на англ.).
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-43-49>

For citation:

Kostjuk SV. Copolymerization of D,L-lactide and ϵ -caprolactone using tin(II) octanoate as catalysts: an insight into copolymer microstructure. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;2:43–49.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-43-49>

Автор:

Сергей Викторович Костюк – доктор химических наук, доцент; заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета¹⁾, заведующий лабораторией катализа полимеризационных процессов²⁾.

Author:

Sergei V. Kostjuk, doctor of science (chemistry), docent; head of the department of high molecular weight compounds, faculty of chemistry^a, and head of the laboratory of catalysis of polymerization processes^b.

kostjuks@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-7466-3662>

thesized copolymers are enriched by D,L-lactide at the early stage of reaction indicating the formation of gradient-like copolymer. However, the intensive transesterification reaction both during the polymerization and at the monomer-starved conditions leads to the redistribution of the monomer sequences and formation of the random copolymer. The synthesized copolymers are characterized by high polydispersity ($\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2.0$), which raises when the reaction mixture was kept under monomer-starved conditions that confirms the occurrence of transesterification. The formation of random copolymer is confirmed by single T_g value, which gradually increased with the increase of the amount of D,L-lactide in the copolymer from -48.6 to $+33.3$ °C for D,L-lactide and ϵ -caprolactone ratio in copolymer of 20 : 80 and 90 : 10 mol/mol respectively.

Keywords: ring-opening copolymerization; D,L-lactide; ϵ -caprolactone; tin(II) octanoate; biodegradable copolymers.

Introduction

Among the biodegradable polymers, polylactide (PLA) and polycaprolactone (PCL) attract significant attention due to they use for packaging applications as well as in biomedical and pharmaceutical field [1–3]. It is well-known that PLA exhibits relatively high degradation rate (from months *in vitro* to several weeks *in vivo*) and possesses good mechanical properties but suffers from its brittleness and stiffness [2; 4; 5]. In contrast to PLA, PCL is semicrystalline elastic material at room temperature due to its low glass transition temperature (T_g (PCL) ~ -60 °C), which is characterized by much lower degradation rate (about 1 year *in vivo*) as compared to PLA [3; 6]. On the other hand, PCL is quite promising polymer for biomedical filed due to its remarkable drug permeability [3]. Therefore, the copolymerization of lactide (both racemic D,L-lactide or stereoisomeric L-lactide) with ϵ -caprolactone allows to adjust the properties of the copolymer by tuning the commoner ratio, monomer sequencing and the molecular weight and polydispersity providing by biodegradable copolymers with desired (tuned) properties. For example, a number of copolymers of D,L-lactide with ϵ -caprolactone was synthesized using $[\text{OC}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Ph})\text{O}]\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ as catalyst, which provided much better foaming in supercritical CO_2 as compared to neat polylactide [7]. Moreover, the porosity and pore size of the obtained scaffolds could be easily controlled by the copolymer composition [7; 8].

However, despite the fact that rate of propagation of homopolymerization of ϵ -caprolactone being typically much faster than that of lactide, the copolymerization of these monomers often leads to the preferential consumption of lactide as compared to ϵ -caprolactone as well to significant slowdown of the polymerization process [9–11]. Therefore, the copolymerization of lactide and ϵ -caprolactone may leads to formation of block or gradient copolymers [11]. In addition, the copolymerization process is often accompanied by occurrence of transesterification reactions, especially for the copolymerizations performed at high temperatures and in bulk [9–11]. During the last decade, the number of catalytic system based on Al complexes bearing bulky phenoxymine [12], salen type [13] or amidinate [14] ligands as well as complexes of Zn [15], La [16] and many others [11] were shown to induce the statistical copolymerization of lactide and ϵ -caprolactone. However, there are no or little information about the structure of copolymer obtained in the course of $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -catalyzed ring-opening copolymerization of lactide and ϵ -caprolactone in bulk. On the other hand, this catalyst and conditions (polymerization in bulk, temperature >130 °C) is currently used for the production of polylactide at the industrial scale [2].

This article is devoted to the investigation of bulk $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -catalyzed ring-opening copolymerization (ROP) of D,L-lactide and ϵ -caprolactone at different comonomer ratios. ^1H NMR spectroscopy study of the copolymer composition at different conversions indicates much faster consumption of the D,L-lactide at the beginning of the reaction that should leads to formation of gradient copolymer. However, according to ^1H NMR spectroscopy and DSC measurements the synthesized copolymers possess predominantly random distribution of (co)monomers along the polymer chain at complete monomers conversion due to the transesterification reaction.

Experimental part

Materials. All manipulations were carried out using Schlenk vacuum line under dried argon atmosphere. ϵ -Caprolactone (≥ 99 %) (*Fluka*, Germany) was dried over CaH_2 , distilled over CaH_2 under reduced pressure and stored under argon. D,L-lactide (≥ 98 %) (*Aldrich*, Germany) was recrystallized twice from toluene and then dried in vacuum 5 h at 50 °C. Tin(II) octanoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$, 92.5–100 %) (*Sigma-Aldrich*) and benzyl alcohol (99.8 %) (*Sigma-Aldrich*) were dried over CaH_2 and then distilled under reduced pressure.

Characterization. Size exclusion chromatography (SEC) was performed on an Ultimate 3000 apparatus (*Thermo Scientific Dionex*, Germany) with Agilent PL gel 5 μm MIXED-C (300 $\times$ 7.5 mm) and one preco-

lumn (PL gel 5 μm guard 50 $\times$ 7.5 mm) thermostated at 30 $^{\circ}\text{C}$. The detection was achieved by differential refractometer (RI) as well as diode array detector (UV). Tetrahydrofuran (THF) was eluted at a flow rate of 1.0 mL/min. The calculation of molecular weight and polydispersity was carried out using polystyrene standards (EasiCal, M_n from 580 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_w/M_n \leq 1.05$) using *Chromeleon software* (Germany). ^1H NMR (500 MHz) spectra were recorded in CDCl_3 at 25 $^{\circ}\text{C}$ on a Bruker AC-500 spectrometer (Germany) calibrated relative to the residual solvent resonance.

Differential scanning calorimetry (DSC) was performed using simultaneous thermal analyzer (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter[®], NETZSCH, Germany), equipped with steel furnace, liquid nitrogen cooling system, and TGA-DSC-Cp Type P sample holder. The measurements was performed in opened Al crucible and helium flow. Data were recorded during the second run (from 120 to 200 $^{\circ}\text{C}$) at a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. The cooling rate between the first and a second run was also equal to 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. The glass transition temperature (T_g) was given by the inflection point of the transition and melting point (T_m) was given as a maximum of the corresponding peak. T_g and T_m was performed using *NETZSCH Proteus[®] 8.0 software*.

Copolymerization. Copolymerizations were performed in Schlenk reactors equipped with a magnetic stirrer bar in bulk at 130 $^{\circ}\text{C}$. The reactor was charged by required amounts of ϵ -caprolactone, D,L-lactide and benzyl alcohol and immersed into oil bath preheated to 130 $^{\circ}\text{C}$. The polymerization was initiated by the addition of catalyst ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). The samples were withdrawn from the reactor after predetermined time intervals and subjected to ^1H NMR analysis for the determination of the monomer conversion as well as the composition of the copolymer. In a typical copolymerization experiments (20 mol % of ϵ -caprolactone), the reactor was charged by 5 g (0.035 mol) of D,L-lactide, 0.96 mL (0.009 mol) of ϵ -caprolactone and 0.025 mL (0.24 mmol/L) of benzyl alcohol. The polymerization was initiated by the addition of 0.04 mL (0.12 mmol/L) of $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.

Results and discussion

The conversion of each monomer (D,L-lactide (LA) and ϵ -caprolactone (CL)) as well as copolymer structure and composition was determined by ^1H NMR spectroscopy. The ^1H NMR spectrum of copolymer containing 60 mol % of LA and 40 mol % of CL is presented in fig. 1. The series of signals between 1.2 and 2 ppm belongs to main chain protons of methylene group of CL (e) units and methyl group of LA units (d) (fig. 1, table 1). In addition to these resonances, the signals correspond to CL–LA heterodyad appeared at 2.38 ppm (c^2), 4.13 ppm (b^2) and 5.08 ppm (a^2), while the signals of CL–CL and LA–LA homodyads were detected at 2.30 ppm (c^1), 4.05 ppm (b^1) and 5.21 ppm (a^1), respectively (see fig. 1, table 1). Finally, the signals at 2.65 ppm (c^0) and 4.21 ppm (b^0) were assigned to methylene protons of CL, while the resonance at 5.04 (a^0) was attributed to methine proton of LA monomer (see fig. 1, table 1).

Based on ^1H NMR spectrum, the conversion of LA and CL (ω_{LA} and ω_{CL} (in %) respectively), the average sequence lengths of LA and CL units in a polymer chain (L_{LA} and L_{CL} respectively), and randomness character (RC) were calculated employing the following equations:

$$\omega_{\text{LA}} = \frac{A_{5.17}}{A_{5.17} + A_{5.04}} \cdot 100,$$

$$\omega_{\text{CL}} = \frac{A_{4.10}}{A_{4.10} + A_{4.21}} \cdot 100,$$

$$L_{\text{LA}} = \frac{2F_{\text{LA}}}{F_{\text{CL-LA}}},$$

$$L_{\text{CL}} = \frac{2F_{\text{CL}}}{F_{\text{CL-LA}}},$$

$$\text{RC} = \frac{F_{\text{CL-LA}}}{2 \cdot F_{\text{LA}} \cdot F_{\text{CL}}},$$

where A_i is the integral of the signal at i shift.

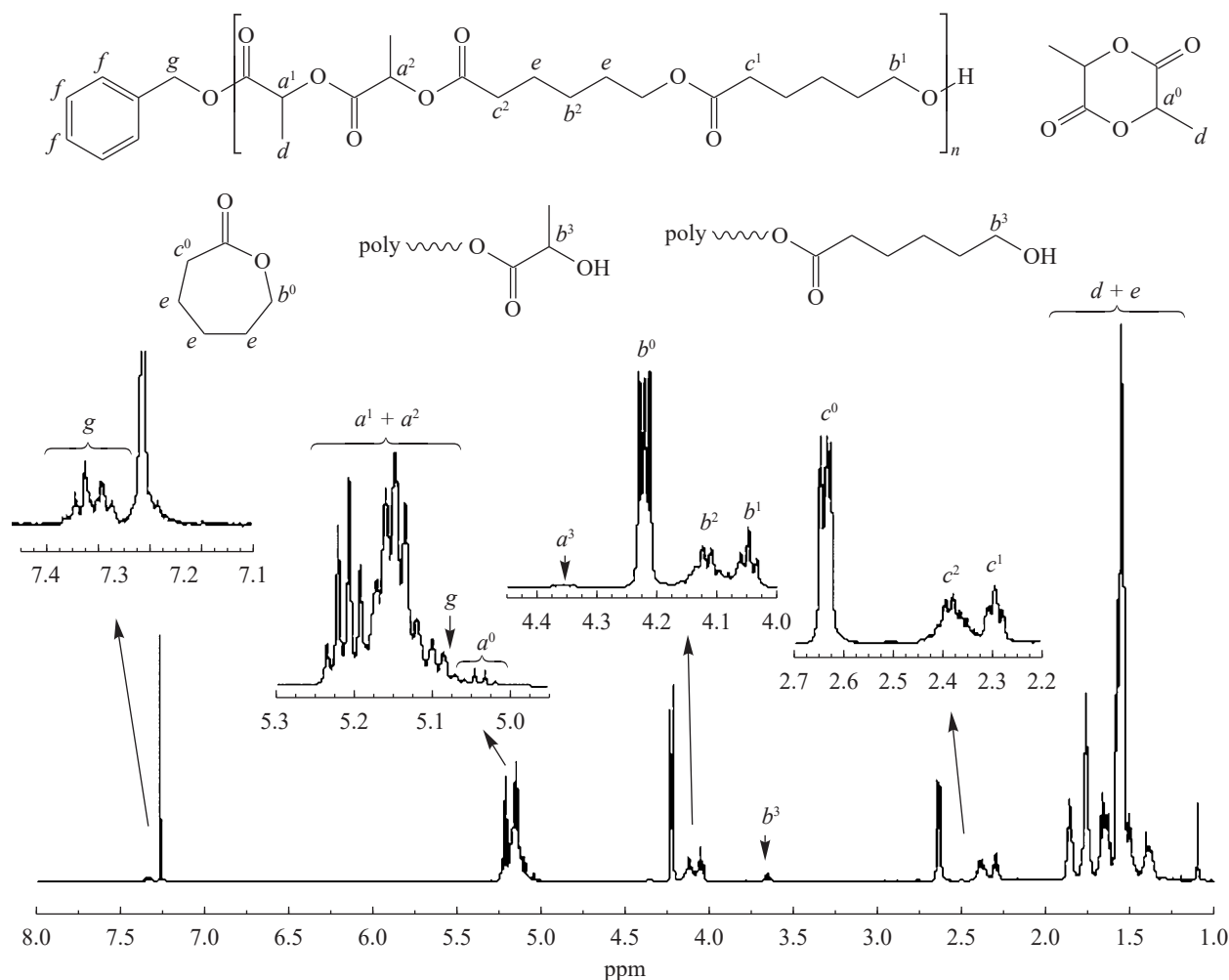


Fig. 1. ^1H NMR spectrum of PLA-co-PCL at low monomer conversions obtaining for initial LA/CL = 60/40 mol % ratio. The superscript in the designation of signals indicates their belonging to the monomers (0), LA–LA or CL–CL dyad (1), CL–LA dyad (2) and to the end groups (3)

Table 1

The assignments of the signals in ^1H NMR spectrum of copolymer to corresponding structural units

Signal, ppm	Description
5.17	PLA methine proton
5.21	LA–LA dyad methine proton
5.08	LA–CL dyad methine proton
5.04	LA monomer methine proton
4.21	CL monomer methylene protons next to OCO
4.10	PCL methylene protons next to OCO
4.13	CL–LA dyad methylene protons
4.05	CL–CL dyad methylene protons
2.65	CL monomer methylene protons next to COO
2.38	CL–LA dyad methylene protons
2.30	CL–CL dyad methylene protons

F_{LA} and F_{CL} are comonomer molar fractions, and F_{CL-LA} is the LA–CL (or CL–LA) average dyad relative molar fraction which were calculated using the following equations:

$$F_{LA} = \frac{A_{5.17}}{A_{5.17} + 0.5(A_{4.10} + A_{2.38} + A_{2.30})},$$

$$F_{CL} = \frac{0.5(A_{4.10} + A_{2.38} + A_{2.30})}{A_{5.17} + 0.5(A_{4.10} + A_{2.38} + A_{2.30})},$$

$$F_{CL-LA} = \frac{A_{4.13} + A_{2.38}}{A_{5.17} + 0.5(A_{4.10} + A_{2.38} + A_{2.30})}.$$

In addition to ^1H NMR spectroscopy, all copolymers at close to complete conversion of both monomers (LA and CL) were characterized by DSC. As it can be seen from fig. 2 and table 2, all synthesized copolymers are characterized by one glass transition temperature (T_g), which is decreased with increasing content of CL in a copolymer chain. This observation indicates on the formation of random copolymer under investigated conditions. It should be noted that T_g of polylactide is slightly lower than reported in the literature (44.3 vs 60 °C [2; 10]) due to the relatively low molecular weight ($M_n = 13\,800\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) of polymer prepared in this work (see table 2). Another interesting observation from fig. 2 is the presence of peak corresponds to melting point (T_m) of polycaprolactone on DSC curve of copolymer enriched by CL (PLA 10). However, the value of T_m for PLA 10 is lower than for neat PCL (PLA 0) with similar molecular weight (44.5 vs 56.8 °C respectively) (see fig. 2, table 2) indicating the presence of quite long polycaprolactone sequences separated by lactide units.

Table 2

Copolymerization of D,L-lactide and ϵ -caprolactone*

LA/CL, mol %	Time, h	Conversion of LA; CL **, %	LA/CL ***, mol %	M_n (SEC), $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	M_w/M_n (SEC)	T_g , °C	T_m , °C	L^{****}	L_{CL}^{****}	RC ^{****}
100/0	1	95; 0	100/0	13 800	—	44.3	—	—	—	—
	6	100; 0	100/0	12 100	2.33	—	—	—	—	—
90/10	6	98; 66	94/6	12 800	2.19	—	—	16.8	1.2	0.922
	24	98; 99	90/10	11 300	2.68	33.3	—	10.5	1.2	0.962
80/20	6	95; 27	89/11	17 100	2.23	—	—	10.5	1.4	0.825
	24	99; 98	80/20	14 700	2.54	20.5	—	5.3	1.3	0.960
60/40	6	99; 85	67/33	13 100	2.77	—	—	3.4	1.7	0.885
	24	100; 100	61/39	13 400	2.80	–2.3	—	2.7	1.8	0.931
40/60	6	98; 69	43/57	14 700	2.31	—	—	1.9	2.6	0.908
	24	100; 100	39/61	17 900	2.99	–27.8	—	1.5	2.4	1.072
20/80	4	96; 99	17/83	25 800	2.53	—	—	1.0	4.8	1.216
	8	99; 100	19/81	24 500	2.54	–48.6	—	0.9	4.1	1.304
10/90	1.5	100; 73	11/89	26 200	2.36	—	—	1.3	10.3	0.892
	4	100; 99	10/90	25 700	2.46	—	44.5	1.1	10.8	0.972
0/100	1	0; 98	0/100	11 700	1.97	—	—	—	—	—
	6	0; 100	0/100	20 700	2.76	—	56.8	—	—	—

*Copolymerization conditions: $T = 130\text{ °C}$, $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]/[\text{BnOH}] = 1 : 2$.

**Conversion of D,L-lactide and ϵ -caprolactone respectively.

***D,L-lactide and ϵ -caprolactone monomer units content in copolymer determined by ^1H NMR.

****Microstructure parameters obtained by ^1H NMR.

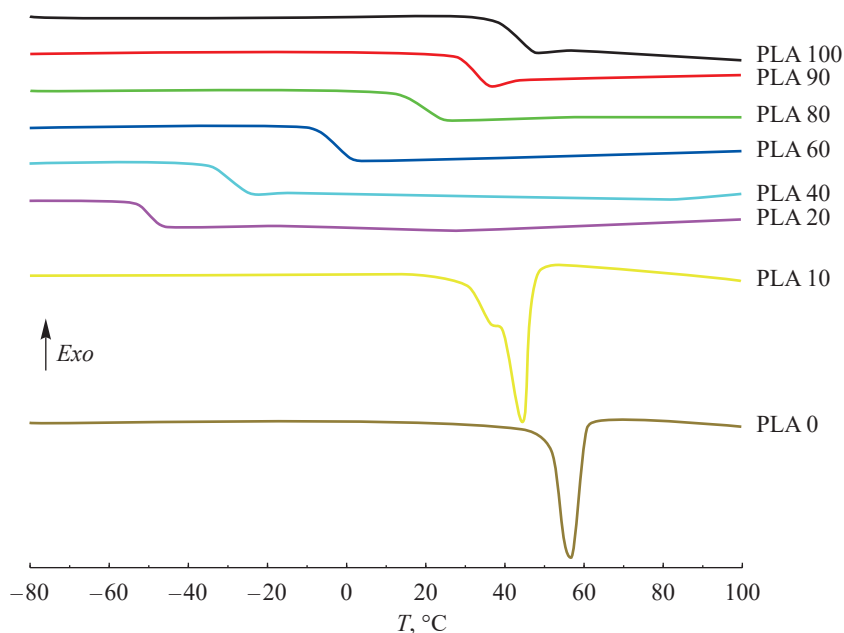


Fig. 2. DSC curves of polylactide (PLA 100), polycaprolactone (PLA 0) and copolymers of D,L-lactide with ϵ -caprolactone with different content of lactide in the copolymer (PLA 10, PLA 20, PLA 40, PLA 60, PLA 80, PLA 90)

As we already mentioned above, all copolymers possess predominantly random distribution of (co)monomers along the polymer chain at complete monomers conversion. However, as it can be seen from table 2, D,L-lactide is consumed much faster than ϵ -caprolactone that leads to enrichment of the copolymer by LA at the beginning of the reaction. In addition, copolymers display higher length of LA sequences at the beginning of the polymerization (4–6 h) as compared to end of the reaction (24 h). These data indicate that copolymers should have gradient composition. On the other hand, the randomness character (RC) is close to unity for most of the copolymers obtained in this work, although RC is slightly lower at the beginning of the reaction than at the end of the process (see table 2). According to the literature, when $RC \rightarrow 0$, the block copolymer is formed, the random and alternating copolymers are generated when $RC \rightarrow 0$ and $RC \rightarrow 2$ respectively [17]. Besides, T_g values were also calculated using the Fox equation:

$$\frac{1}{T_g} = \sum \frac{w_i}{T_{gi}}$$

where T_g is the glass transition temperature of copolymer, w_i the weight (%) content of monomer i in copolymer, and T_{gi} the glass transition temperature of homopolymer composed of monomer i . Figure 3 shows that the experimental values correlate well with the theoretically predicted ones. These data support the random distribution of the comonomers along the polymer chain.

The relevant explanation of the observed discrepancy lies in the transesterification reaction, which plays key role in the redistribution of the monomer sequences, thereby influence the copolymer microstructure [10]. The high values of the polydispersity of the synthesized copolymers even at incomplete monomer conversion (see table 2) indicate that transesterification proceeds in the course of $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -catalyzed the ring-opening copolymerization of LA and CL in bulk. Moreover, the polydispersity also increases in conjunction with approaching of RC value to 1 under monomer-starved conditions (see table 2). Based on these results, we can conclude that transesterification proceeds efficiently even in the absence of monomer. Therefore, the keeping the reaction system for the prolonged period of time under monomer-starved conditions could be an efficient approach to «randomize» the initially formed gradient-like copolymer.

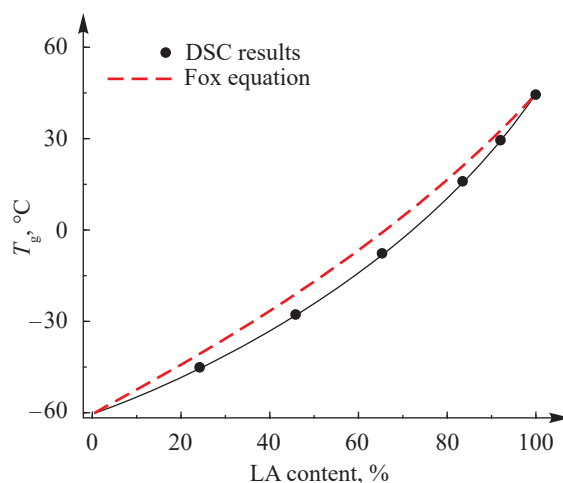


Fig. 3. Variation of glass transition temperature (T_g) of copolymers versus LA content

Conclusions

The Sn(Oct)₂-catalyzed ring-opening copolymerization of D,L-lactide and ϵ -caprolactone in bulk is accompanied by much faster consumption of LA than CL that theoretically should leads to formation of gradient-like copolymer. This assumption is consistent with the enrichment of the copolymer by LA units at low monomer conversions. However, the intensive transesterification reaction both during the polymerization and at the monomer-starved conditions leads to the redistribution of the monomer sequences and formation of the random copolymer. The random structure of copolymers synthesized at different LA/CL ratios (LA/CL from 10/90 to 90/10 mol/mol) was confirmed by the presence of single T_g values on DSC curves. The occurrence of transesterification reaction is consistent with the high polydispersity of obtained copolymers as well as with the increase of the polydispersity under monomer-starved conditions. Keeping the reaction system for the prolonged period of time under monomer-starved conditions could be an efficient approach to «randomize» the initially formed gradient-like copolymer.

References

1. Albertsson AC, Varma IK. Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications. *Bio-macromolecules*. 2003;4(6):1466–1468. DOI: 10.1021/bm034247a.
2. Gupta AP, Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: a critique. *European Polymer Journal*. 2007;43(10):4053–4074. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045.
3. Woodruff MA, Hutmacher DW. The return of a forgotten polymer – Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science*. 2010;35(10):1217–1256. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002.
4. Drumright RE, Gruber PR, Henton DE. Polylactic acid technology. *Advanced Materials*. 2000;12(23):1841–1846. DOI: 10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E.
5. Timashev P, Kuznetsova D, Koroleva A, Prodanets N, Deiwick A, Piskun Yu, et al. Novel biodegradable star-shaped polylactide scaffolds for bone regeneration fabricated by two-photon polymerization. *Nanomedicine*. 2016;11(9):1041–1053. DOI: 10.2217/nmm-2015-0022.
6. Gross RA, Kalra B. Biodegradable polymers for the environment. *Science*. 2002;297(5582):803–807. DOI: 10.1126/science.297.5582.803.
7. Timashev PS, Vorobieva NN, Minaev NV, Piskun YuA, Vasilenko IV, Lakeev SG, et al. Formation of porous matrices from lactide and ϵ -caprolactone copolymers in the supercritical carbon dioxide. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2016;10(8):1195–1200. DOI: 10.1134/S1990793116080078.
8. Timashev PS, Vorobieva NN, Akovantseva AA, Minaev NV, Piskun YuA, Kostjuk SV, et al. Biocompatibility and degradation of porous matrixes from lactide and ϵ -caprolactone copolymers formed in supercritical carbon dioxide medium. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2017;11(7):1095–1102. DOI: 10.1134/S199079311707017X.
9. Piskun YuA, Vasilenko IV, Zaitsev KV, Karlov SS, Zaitseva GS, Gaponik LV, et al. Controlled homo- and copolymerization of ϵ -caprolactone and D,L-lactide in the presence of Ti^{IV} complexes. *Russian Chemical Bulletin*. 2015;64(1):181–188. DOI: 10.1007/s11172-015-0840-7.
10. Dakshinamoorthy D, Peruch F. Block and random copolymerization of ϵ -caprolactone, L-, and *rac*-lactide using titanium complex derived from aminodiols ligand. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2012;50(11):2161–2171. DOI: 10.1002/pola.25983.
11. Stirling E, Champouret Y, Visseaux M. Catalytic metal-based systems for controlled statistical copolymerization of lactide with a lactone. *Polymer Chemistry*. 2018;9(19):2517–2531. DOI: 10.1039/C8PY00310F.
12. Pappalardo D, Annunziata L, Pellicchia C. Living ring-opening homo- and copolymerization of ϵ -caprolactone and L- and D,L-lactides by dimethyl(salicylaldiminato)aluminum compounds. *Macromolecules*. 2009;42(16):6056–6062. DOI: 10.1021/ma9010439.
13. Pilone A, De Maio N, Press K, Venditto V, Pappalardo D, Mazzeo M, et al. Ring-opening homo- and copolymerization of lactides and ϵ -caprolactone by salalen aluminum complexes. *Dalton Transactions*. 2015;44(5):2157–2165. DOI: 10.1039/C4DT02616K.
14. Osorio Melendez D, Castro-Osma JA, Lara-Sanchez A, Rojas RS, Otero A. Ring-opening polymerization and copolymerization of cyclic esters catalyzed by amidinate aluminum complexes. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2017;55(14):2397–2407. DOI: 10.1002/pola.28629.
15. D'Auria I, Lamberti M, Mazzeo M, Milione S, Roviello G, Pellicchia C. Coordination chemistry and reactivity of zinc complexes supported by a phosphido pincer ligand. *Chemistry – A European Journal*. 2012;18(8):2349–2360. DOI: 10.1002/chem.201102414.
16. Shao J, Zhou H, Wang Y, Luo Y, Yao Y. Lanthanum complexes stabilized by a pentadentate Schiff-base ligand: synthesis, characterization, and reactivity in statistical copolymerization of ϵ -caprolactone and L-lactide. *Dalton Transactions*. 2020;49(18):5842–5850. DOI: 10.1039/D0DT00179A.
17. Sangroniz A, Sangroniz L, Hamzehlou S, del Rio J, Santamaria A, Sarasua JR, et al. Lactide-caprolactone copolymers with tuneable barrier properties for packaging applications. *Polymer*. 2020;202:122681. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122681.

Received by editorial board 11.07.2020.

КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДОВ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА(III) И ГАЛЛИЯ(III) С ПРОСТЫМИ ЭФИРАМИ В СИНТЕЗЕ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНОГО ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

С. В. КОСТЮК^{1), 2)}

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

В обзоре представлены последние достижения в области катионной полимеризации изобутилена, катализируемой комплексами традиционных кислот Льюиса с простыми эфирами. Приведены экспериментальные и теоретические доказательства влияния пространственной структуры и основности эфира, используемого для приготовления комплекса, на его активность, а также региоселективность реакции отщепления протона в β -положении по отношению к макрокатиону. Наибольшую активность и региоселективность в полимеризации изобутилена показали комплексы галогенидов металлов с линейным (Vc_2O) и слаборазветвленным (Pr_2O) эфирами умеренной основности (pK_a от $-4,3$ до $-5,4$), в результате которой образуется реакционно-способный полиизобутилен (HR PIB) – основной интермедиат при производстве добавок в моторные масла и топливо. Особое внимание уделено адаптации каталитических систем к промышленным условиям (использование неполярных растворителей, высоких температур синтеза, высоких концентраций мономера).

Ключевые слова: катионная полимеризация; изобутилен; кислоты Льюиса; простые эфиры; реакционно-способный полиизобутилен.

Благодарность. Автор выражает благодарность И. В. Василенко, А. Н. Фролову, Д. И. Шиману за проведение экспериментальных исследований, П. А. Никишеву за выполнение теоретических расчетов и фирме BASF SE (Германия) за финансовую поддержку.

COMPLEXES OF ALUMINUM, IRON(III), AND GALLIUM(III) CHLORIDES WITH ETHERS IN SYNTHESIS OF HIGHLY REACTIVE POLYISOBUTYLENE

S. V. KOSTJUK^{a, b}

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

In this review, the latest achievements in the field of cationic polymerization of isobutylene catalyzed by the complexes of conventional Lewis acids with ethers are presented. The experimental and computational data on the influence

Образец цитирования:

Костюк СВ. Комплексы хлоридов алюминия, железа(III) и галлия(III) с простыми эфирами в синтезе реакционно-способного полиизобутилена. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;2:50–62.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-50-62>

For citation:

Kostjuk SV. Complexes of aluminum, iron(III), and gallium(III) chlorides with ethers in synthesis of highly reactive polyisobutylene. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;2:50–62. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-50-62>

Автор:

Сергей Викторович Костюк – доктор химических наук, доцент; заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета¹⁾, заведующий лабораторией катализа полимеризационных процессов²⁾.

Author:

Sergei V. Kostjuk, doctor of science (chemistry), docent; head of the department of high molecular weight compounds, faculty of chemistry^a, and head of the laboratory of catalysis of polymerization processes^b.

kostjuks@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-7466-3662>

of steric structure and basicity of ether used for the preparation of the Lewis acid-ether complex on the catalyst activity and regioselectivity of β -H abstraction are discussed here. Complexes of metal halides with linear (Bu_2O) and moderately branched ($^i\text{Pr}_2\text{O}$) ethers of moderate basicity (pK_a from -4.3 to -5.4) displayed the highest activity and regioselectivity in the cationic polymerization of isobutylene affording highly reactive polyisobutylene (HR PIB) – the key intermediate in the preparation of motor oil and fuel additives. The review is also focusing on the adaptation of the developed catalytic system to the industry, which consists in using non-polar hydrocarbon solvents, high temperatures and monomer concentrations.

Keywords: cationic polymerization; isobutylene; Lewis acids; ethers; highly reactive polyisobutylene.

Acknowledgements. The author is grateful to I. V. Vasilenko, A. N. Frolov and D. I. Shiman for performing the polymerization experiments and to P. A. Nikishev for DFT calculations as well as to BASF SE (Germany) for the financial support.

Введение

Низкомолекулярные ($M_n = 500\text{--}5000$ г/моль) моно- и дифункциональные полиизобутилены с концевыми олефиновыми группами являются важными интермедиатами для синтеза полимеров с концевыми первичными гидроксильными [1–8], альдегидными [9], карбоксильными [4; 10–12], бромидными [3], хлоридными [4], аминными [3; 13–15], гидросилильными [16], алкоксисилильными [6], фенильными [17; 18], а также эпоксидными [19], метакрилатными [3; 20] и многими другими [21–24] группами.

Следует подчеркнуть, что в зависимости от типа концевой олефиновой группы существует два вида низкомолекулярных полиизобутиленов: реакционно-способный полиизобутилен (HR PIB) содержит преимущественно *экзо*-олефиновые группы ($>70\%$) и небольшое количество *эндо*-олефиновых; традиционный полиизобутилен – три- и тетразамещенные двойные связи (рис. 1). Последний образуется в результате протекания ряда побочных процессов с участием карбокатиона, таких как гидридный, метидный сдвиги, а также изомеризации с последующим разрывом углерод-углеродной связи [25–30]. Поскольку *экзо*-олефиновые группы характеризуются значительно более высокой реакционной способностью по сравнению с три- и тетразамещенными, именно полимеры с такой концевой группой используются для получения указанных выше функционализированных полиизобутиленов.

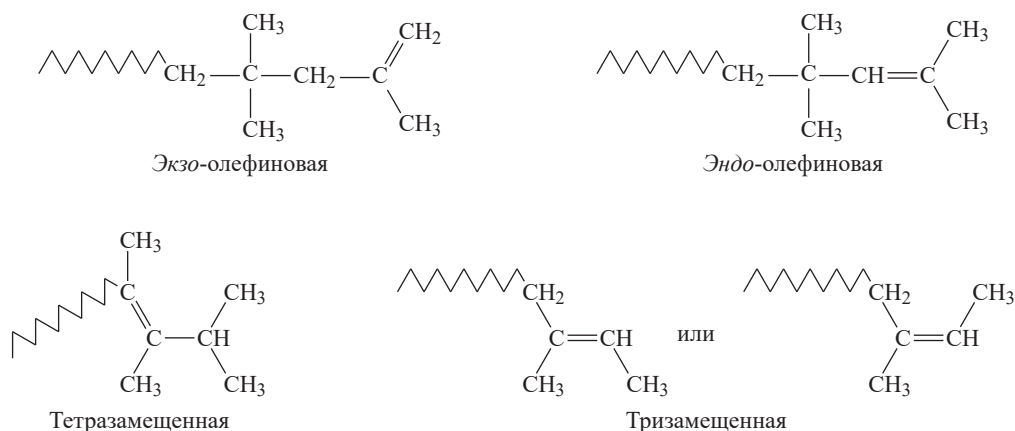


Рис. 1. Возможные концевые олефиновые группы реакционно-способного и традиционного полиизобутилена

Fig. 1. Possible olefinic end groups of highly reactive and traditional polyisobutylene

Низкомолекулярный полиизобутилен с концевыми *экзо*-олефиновыми группами выпускается в объеме порядка 750 тыс. т в год и является ключевым интермедиатом для получения аддукта полиизобутилена с малеиновым ангидридом (полиизобутиленянтарного ангидрида, PIBSA (рис. 2)) и затем его блок-сополимера с олигоамином (см. PIBSI на рис. 2) [31; 32]. Последний используется в качестве добавок (беззольных присадок) в моторные масла и топливо. HR PIB реагирует с малеиновым ангидридом в одну стадию, тогда как традиционный полиизобутилен требует дополнительной стадии хлорирования – дегидрохлорирования полимера, что приводит к образованию больших объемов кислотных сточных вод [31; 33; 34].

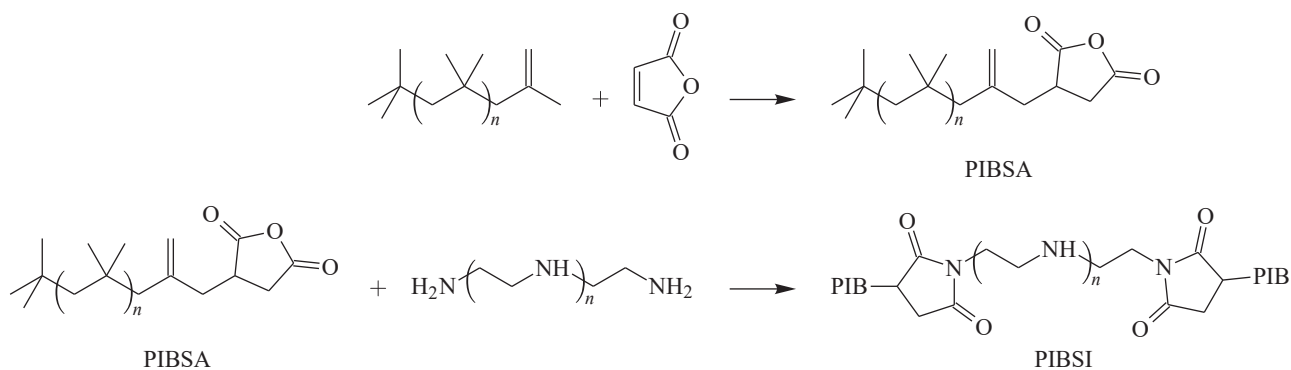


Рис. 2. Синтез присадок в моторные масла и топливо на основе HR PIB

Fig. 2. Synthesis of oil and fuel additives based on HR PIB

Таким образом, использование HR PIB для получения указанных выше добавок более предпочтительно. В настоящее время единственным методом получения реакционно-способного полиизобутилена в промышленности является катионная полимеризация изобутилена (IB) в углеводородах в присутствии комплексов BF_3 со спиртами при -20°C [34–38]. Основным недостатком данного метода считается необходимость использования газообразного и токсичного BF_3 , вызывающего коррозию оборудования, а также требующего специальных условий хранения. Кроме того, содержание концевых *экзо*-олефиновых групп в полученных HR PIB не превышает 80 % [31; 33]. Учитывая ежегодно возрастающие объемы производства HR PIB и ужесточение требований к качеству полимера (особенно к содержанию концевых *экзо*-олефиновых групп), поиск новых, более эффективных, селективных и удобных в обращении катализаторов полимеризации изобутилена является важным направлением современной химии полимеров. В настоящее время наиболее интенсивно развиваются три направления: использование методов контролируемой катионной полимеризации; применение комплексов металлов, ассоциированных со слабонуклеофильными противоионами; использование комплексов кислот Льюиса с эфирами [33; 39]. Методы контролируемой катионной полимеризации эффективно применяются для синтеза ди- и трифункциональных полиизобутиленов с ~100-процентным содержанием концевых *экзо*-олефиновых групп и достаточно подробно описаны в недавнем обзоре [33]. Другой метод синтеза HR PIB связан с использованием комплексов металлов, ассоциированных со слабонуклеофильными противоионами, по общей формуле: $[\text{M}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{A}]_2$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$, $\text{A} = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(m-\text{CF}_3)_2)_4]^-$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}-\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (рис. 3) [39].

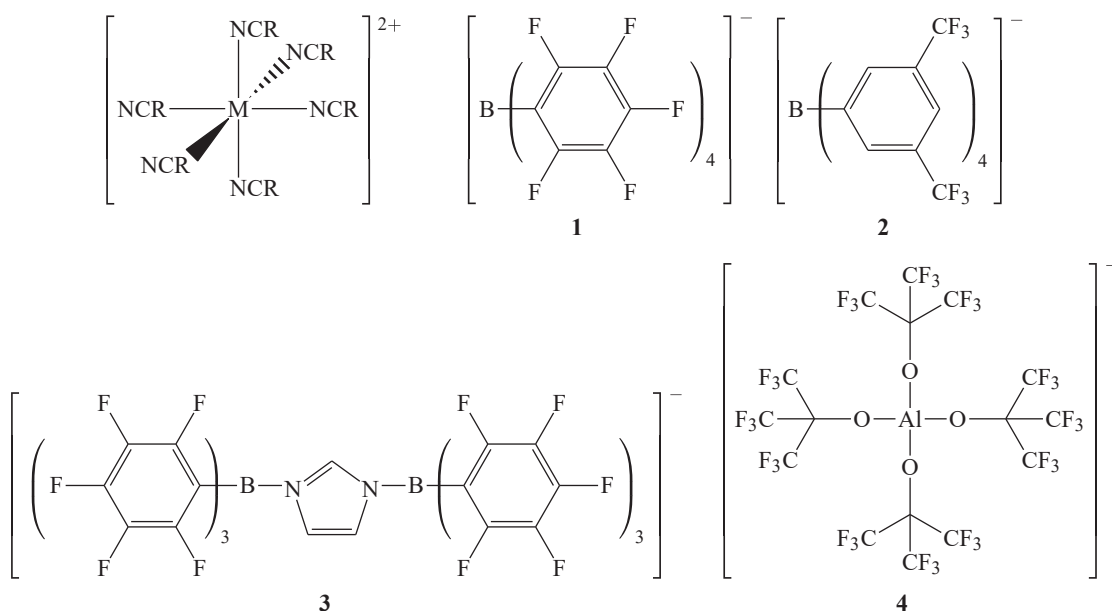


Рис. 3. Каталитические системы, представляющие собой комплексы металлов с нитрильными лигандами, ассоциированные со слабонуклеофильными противоионами

Fig. 3. Catalytic systems based on metal complexes with nitrile ligands associated with weakly coordinated counteranions

Среди них комплексы меди и молибдена с ацетонитрильными или бензонитрильными лигандами, ассоциированные со слабонуклеофильными противоионами (см. рис. 3, 1–3), проявляют наиболее высокую активность в полимеризации изобутилена (~100 % конверсии за 15 мин), а также эффективны в неполярных растворителях (толуол, смесь CH_2Cl_2 /н-гексан в соотношении 20 : 80 по объему). На таких катализаторах были синтезированы полиизобутилены с M_n , равной 1500–5000 г/моль, и высоким содержанием *экзо*-олефиновых концевых групп (85–95 %) [41–44]. Несомненными преимуществами данного метода синтеза HR PIB являются использование каталитических количеств комплексов металлов (10^{-4} – 10^{-5} моль/л) и проведение процесса при высоких температурах (10–40 °C). К недостаткам этого метода следует отнести высокую стоимость комплексов, их значительную чувствительность к примесям протонодонорных соединений, а также неактивность в углеводородах.

Последнее направление, а именно использование комплексов кислот Льюиса с простыми эфирами для синтеза HR PIB, создано и развито автором данной работы, а также подробно представлено в настоящем обзоре. Особое внимание планируется уделить комплексам на основе трихлорида алюминия, так как данная кислота Льюиса широко применяется в промышленности.

Комплексы трихлорида алюминия с простыми эфирами в синтезе реакционно-способного полиизобутилена

Впервые реакционно-способный полиизобутилен был получен на каталитической системе $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ в смеси растворителей CH_2Cl_2 /н-гексан (80 : 20 по объему) [44]. Полимеризация изобутилена в присутствии указанной системы протекает с высокой скоростью (до 80 % за 3 мин), а полученные полиизобутилены характеризуются низкими молекулярными массами ($M_n = 1000$ –3000 г/моль) и достаточно узким молекулярно-массовым распределением (табл. 1). Следует отметить, что молекулярная масса синтезированных полиизобутиленов регулируется температурой и концентрацией инициатора (CumOH). Важно подчеркнуть, что содержание концевых *экзо*-олефиновых групп не зависит от условий полимеризации и практически во всех случаях превышает 90 %.

Таблица 1

Катионная полимеризация изобутилена на иницирующей системе $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$

Table 1

Cationic polymerization isobutylene in the presence of $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ initiating system

CumOH, ммоль/л	T, °C	Конверсия, %	M_n , г/моль	M_w/M_n	Экзо-олефин, %	F_n^* , %
3	–60	47	3510	1,93	95	37
18	–60	85	2330	1,81	86	91
18	–40	62	1560	1,46	91	75
36**	–40	73	1200	1,20	90	91
18	–20	49	1150	1,16	91	65
—***	–20	46	1750	2,25	92	—

Примечание. Условия полимеризации: $[\text{IB}] = 0,91$ моль/л; $[\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2] = 22$ ммоль/л; растворитель CH_2Cl_2 /н-гексан (80 : 20 по объему); время полимеризации 3 мин; * – содержание головных кумильных групп; ** – $[\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2] = 44$ ммоль/л; *** – время реакции 7 мин.

Преимуществом иницирующей системы $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ является возможность синтеза полиизобутиленов с заданными функциональными группами на обоих концах цепи: кумильной ($F_n = 65$ –90 %) и *экзо*-олефиновой (85–95 %) соответственно (см. табл. 1). При температурах выше –20 °C CumOH частично разлагается в присутствии кислоты Льюиса с образованием α -метилстирола [45], поэтому в качестве инициатора полимеризации в этом случае можно использовать микропримеси воды (см. табл. 1). Позднее китайскими учеными также было показано, что иницирующие системы $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$ эффективны в синтезе реакционно-способного полиизобутилена в CH_2Cl_2 при температурах от –20 до +20 °C [46]. Установлено [46], что увеличение температуры полимеризации от –20 до +20 °C приводит к уменьшению молекулярной массы синтезированных полиизобутиленов от 3800 до 1500 г/моль соответственно. Изменение температуры полимеризации практически не оказывает влияния на функциональность (88 % *экзо*-олефиновых групп при –20 °C и 84 % *экзо*-олефиновых групп при +10 °C), полидисперсность ($M_w/M_n = 1,8$ –2,2) и выход полиизобутиленов (45 %

за 20 мин). Важно отметить, что другие инициаторы, аддукт стирола и хлороводорода, St-HCl [44], 2-хлор-2,4,4-триметилпентан (TMPCl) и *t*-BuOH [48], оказались неэффективны в полимеризации изобутилена, что, по-видимому, обусловлено оксофильной природой AlCl_3 [48].

Влияние соотношения $\text{AlCl}_3 : \text{OBu}_2$. Как видно из табл. 2 и рис. 4, соотношение $\text{AlCl}_3 : \text{Bu}_2\text{O}$ оказывает определяющее влияние на функциональность полиизобутиленов, полученных на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times n\text{Bu}_2\text{O}$.

Таблица 2

Влияние молярного соотношения $\text{AlCl}_3 : \text{Bu}_2\text{O}$ на катонную полимеризацию изобутилена в системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times n\text{Bu}_2\text{O}$

Table 2

Influence of $\text{AlCl}_3 : \text{Bu}_2\text{O}$ molar ration on cationic polymerization in $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times n\text{Bu}_2\text{O}$ system

Соинициатор	Конверсия, %	M_n , г/моль	M_w/M_n	Концевые группы, мол. %*		
				экзо	эндо + три	тетра
AlCl_3	100	6160	4,9	—	71	29
$\text{AlCl}_3 \times 0,8\text{Bu}_2\text{O}$	100	2930	2,9	16	55	29
$\text{AlCl}_3 \times 1,0\text{Bu}_2\text{O}$	87	2180	2,1	94	6	0
$\text{AlCl}_3 \times 1,2\text{Bu}_2\text{O}$	36	2590	3,3	89	11	0

Примечание. Условия полимеризации: $[\text{AlCl}_3] = [\text{AlCl}_3 \times n\text{Bu}_2\text{O}] = 22$ ммоль/л; $[\text{IB}] = 0,9$ моль/л; растворитель CH_2Cl_2 ; температура -20°C ; время реакции 10 мин; * — сокращение «экзо» соответствует экзо-олефиновой, «эндо» — эндо-олефиновой, «три» — тризамещенной и «тетра» — тетразамещенной олефиновой конечной группе.

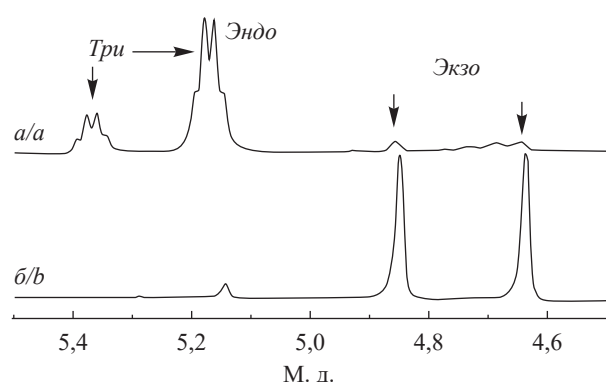


Рис. 4. Олефиновая часть ЯМР ^1H -спектров (4,4–5,4 м. д.) полиизобутиленов, полученных при полимеризации изобутилена на системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times n\text{Bu}_2\text{O}$ при различных соотношениях $\text{AlCl}_3 : \text{Bu}_2\text{O}$: $\text{AlCl}_3 : \text{Bu}_2\text{O} = 1 : 0,8$ (а); $\text{AlCl}_3 : \text{Bu}_2\text{O} = 1 : 1$ (б)

Fig. 4. Olefinic part of ^1H NMR spectra (4.4–5.4 ppm) of polyisobutylenes obtained at isobutylene polymerization in $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times n\text{Bu}_2\text{O}$ system at different $\text{AlCl}_3 : \text{Bu}_2\text{O}$ ratios: $\text{AlCl}_3 : \text{Bu}_2\text{O} = 1 : 0.8$ (a); $\text{AlCl}_3 : \text{Bu}_2\text{O} = 1 : 1$ (b)

В условиях небольшого избытка кислоты Льюиса по отношению к эфиру ($\text{AlCl}_3 : \text{Bu}_2\text{O} = 1 : 0,8$) образуется полимер с невысоким содержанием экзо-олефиновых конечных групп (см. табл. 2) [49]. Основными концевыми группами в этом случае являются три- и тетразамещенные олефиновые группы (см. рис. 4 и структуры на рис. 1), которые образуются в результате реакции изомеризации растущего макрокатиона и (или) расщепления (деструкции) цепи [28–30]. Исключительно три- и тетразамещенные олефиновые концевые группы формируются при полимеризации IB с использованием суспензии AlCl_3 в CH_2Cl_2 (см. табл. 2).

Применение эквимольного комплекса или избытка эфира по отношению к кислоте Льюиса позволяет синтезировать HR PIB с высоким содержанием экзо-олефиновых конечных групп (>90 %), а также с требуемой невысокой молекулярной массой ($M_n \sim 2000$ –2500 г/моль) и относительно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 2$ –3) (см. табл. 2) [49]. С увеличением содержания эфира в системе конверсия мономера

существенно снижается из-за смещения равновесия свободная кислота Льюиса — комплекс в сторону образования последнего. Очевидно, что для получения HR PIB с высокими выходом и содержанием экзо-олефиновых конечных групп необходимо использовать эквимольные комплексы трихлорида алюминия с простыми эфирами.

Комплексы AlCl_3 с нормальными эфирами. Основность эфира, взятого для приготовления каталитического комплекса с кислотой Льюиса, оказывает определяющее влияние на синтез реакционно-способного полиизобутилена [44; 46; 49–51]. Полимеры с высоким содержанием экзо-олефиновых конечных групп (>88 %) образуются в присутствии эфиров со значениями pK_a между $-3,59$ и $-5,4$ (табл. 3), тогда

как комплекс AlCl_3 с таким слабым основанием, как анизол ($\text{pK}_a = -6,54$), приводит к полимерам с три- и тетразамещенными олефиновыми концевыми группами [49].

Таблица 3

Полимеризация изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}$
(эфир: Et_2O , Bu_2O , Am_2O , Hex_2O , MeOPh)

Table 3

Polymerization of isobutylene in $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{ether}$ initiating system
(ether: Et_2O , Bu_2O , Am_2O , Hex_2O , MeOPh)

Эфир (pK_a)	Конверсия, %	M_n , г/моль	M_w/M_n	Концевые группы, мол. %*			
				экзо	эндо + три	тетра	дим.
Et_2O (–3,59)	62	1940	1,8	90	5	0	5
Bu_2O (–5,4)	87	2180	2,1	91	4	0	5
Am_2O (<–5,4)	67	3310	2,5	88	4	1	7
Hex_2O (<–5,4)	50	2380	2,3	89	7	0	4
MeOPh (–6,54)	100	2020	3,9	0	65	35	0
–	100	6160	4,9	0	71	29	0

Примечание. Условия полимеризации: $[\text{AlCl}_3] = [\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}] = 22$ ммоль/л; $[\text{H}_2\text{O}] \sim 0,7$ ммоль/л; $[\text{IB}] = 0,9$ моль/л; растворитель CH_2Cl_2 ; температура -20°C ; время реакции 10 мин; * – сокращение «экзо» соответствует экзо-олефиновой, «эндо» – эндо-олефиновой, «три» – тризамещенной и «тетра» – тетразамещенной олефиновой концевой группе, «дим.» – димерный полиизобутилен с внутренней экзо-олефиновой группой.

Следует отметить, что состав концевых групп в полиизобутиленах, полученных с использованием $\text{AlCl}_3 \times \text{MeOPh}$ как соинициатора, практически совпадает с содержанием концевых групп для традиционного полиизобутилена, синтезированного в присутствии AlCl_3 (см. табл. 3). Эфиры умеренной основности обеспечивают быстрое и эффективное отщепление протона из β -положения по отношению к растущему макрокатиону. Это приводит к уменьшению времени жизни макрокатиона и, следовательно, вероятности участия его в побочных реакциях (изомеризации и (или) расщепления цепи), ответственных за образование три- и тетразамещенных концевых олефиновых групп. Слабые основания либо неэффективны, либо малоэффективны в реакции элиминирования протона, поэтому побочные реакции с участием макрокатиона являются преобладающими [30].

Из данных табл. 3 также видно, что молекулярная масса увеличивается, а молекулярно-массовое распределение расширяется с уменьшением основности (значения pK_a) эфира, взятого для приготовления комплекса. С одной стороны, сильные основания отщепляют β -протон с более высокой скоростью, что приводит к формированию коротких цепей. С другой стороны, сильные основания образуют более прочный комплекс с AlCl_3 , результатом чего является снижение скорости полимеризации и, соответственно, конверсии мономера (см. табл. 3) [49]. Низкая скорость полимеризации в присутствии комплексов трихлорида алюминия с эфирами, имеющими длинный алкильный радикал (Am_2O , Hex_2O), обусловлена снижением их растворимости в реакционной среде [52]. Эти результаты свидетельствуют о том, что основность эфира в комплексе $\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}$, как и соотношение $\text{AlCl}_3 : \text{эфир}$ (см. табл. 2), является определяющим фактором в достижении высокой региоселективности реакции полимеризации изобутилена. К подобному выводу также пришли исследователи из Китая и США при исследовании катионной полимеризации изобутилена в системах $\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3 \times \text{эфир}$ (эфир: Et_2O , Bu_2O , ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$) [50] и $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}$ (эфир: Bu_2O , ${}^i\text{Bu}_2\text{O}$, ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$) [47].

Комплексы AlCl_3 с разветвленными и циклическими эфирами. Использование в полимеризации IB комплексов AlCl_3 с разветвленным эфиром ($\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$) вместо комплексов с эфирами нормального строения (например, $\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$) позволяет, с одной стороны, увеличить скорость процесса, а с другой – приводит к полимерам с более высоким содержанием экзо-олефиновых групп, меньшей молекулярной массой и полидисперсностью (см. табл. 3 и 4). Это, по-видимому, связано с тем, что ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$ хотя и является более сильным основанием, чем Bu_2O , но образует менее прочный комплекс с AlCl_3 из-за стерических препятствий [49].

Комплекс AlCl_3 с еще более стерически затрудненным, чем ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$, трет-бутилметилловым эфиром (${}^t\text{BuOMe}$) вызывает мгновенную полимеризацию IB, однако полученный полимер характеризуется невысоким содержанием экзо-олефиновых концевых групп. В этом случае образуется очень слабый комплекс,

т. е. в системе присутствует достаточное количество свободной кислоты Льюиса, которая инициирует синтез традиционного полиизобутилена с три- и тетразамещенными концевыми группами. К тому же в силу стерических препятствий $t\text{BuOMe}$ не способен эффективно отщеплять β -протон, что также способствует протеканию побочных реакций с участием карбокатиона (изомеризации, расщепления цепи) [30].

Таблица 4

Полимеризация изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}$ (эфир = $i\text{Pr}_2\text{O}$, $t\text{BuOMe}$, THF)

Table 4

Polymerization of isobutylene in $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{ether}$ initiating system (ether = $i\text{Pr}_2\text{O}$, $t\text{BuOMe}$, THF)

Эфир (pK_a)	Конверсия, %	M_n , г/моль	M_w/M_n	Концевые группы, мол. %*		
				экзо	эндо + три	тетра
$i\text{Pr}_2\text{O}$ (–4,30)	99	1980	1,7	97	3	0
$t\text{BuOMe}$ (–2,89)	100	14 320	1,9	5	61	34
THF** (–2,08)	10	1130	–	89	11	–
	38	13 170	2,1	47	24	29

Примечание. Условия полимеризации: $[\text{AlCl}_3] = [\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}] = 22$ ммоль/л; $[\text{H}_2\text{O}] \sim 0,7$ ммоль/л; $[\text{IB}] = 0,9$ моль/л; растворитель CH_2Cl_2 ; температура -20°C ; время реакции 10 мин; * – сокращение «экзо» соответствует экзо-олефиновой, «эндо» – эндо-олефиновой, «три» – тризамещенной и «тетра» – тетразамещенной олефиновой концевой группе; ** – $\text{AlCl}_3 \times 0,8\text{THF}$ был использован вместо $\text{AlCl}_3 \times \text{THF}$.

В отличие от разветвленных эфиров циклический эфир – тетрагидрофуран (THF) – из-за высокой основности и доступности атома кислорода для координации образует достаточно прочные комплексы с AlCl_3 . Поэтому такие комплексы характеризуются низкой активностью в полимеризации изобутилена, хотя и способствуют получению полимеров с высоким содержанием концевых экзо-олефиновых групп (см. табл. 4) [49]. Полученные результаты хорошо согласуются с приведенными выше для нормальных эфиров (см. табл. 3): чем выше основность эфира, тем меньше скорость полимеризации и молекулярная масса синтезируемых полимеров. Следует отметить, что комплексы трихлорида алюминия с тетрагидрофураном, подобно комплексам с $t\text{BuOMe}$, неустойчивы и при хранении разлагаются с образованием алкоксидов алюминия. Это согласуется с литературными данными по расщеплению тетрагидрофурана под действием триалкилов алюминия при повышенных температурах [53].

Следует подчеркнуть, что как основность эфира, так и его строение оказывают ключевое влияние на механизм полимеризации. При оценке основности эфиров значения pK_a дают хорошую корреляцию с экспериментальными данными и позволяют обоснованно подойти к выбору эфира, обеспечивающего наибольшую региоселективность отщепления β -протонов. Однако, основываясь на значениях pK_a , учесть влияние стерической структуры эфира на прочность его комплекса с AlCl_3 , а также на поведение комплекса в полимеризации IB сложнее. В работе [49] было показано, что спектроскопия ЯМР ^1H является эффективным методом оценки стабильности образующихся комплексов. В результате анализа спектров AlCl_3 с различными эфирами (Et_2O , Bu_2O , Hex_2O и PhOMe) было установлено, что разность в химических сдвигах протонов OCH_2-CH_2 (OCH_2-CH_3) группы в свободном и закомплексованном эфире может быть использована как мера стабильности образующихся комплексов. Был получен следующий ряд по увеличению стабильности комплексов: $\text{AlCl}_3 \times \text{ONeX}_2$ (–0,13 м. д.) < $\text{AlCl}_3 \times \text{OEt}_2$ (–0,23 м. д.) < $\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ (–0,37 м. д.), который полностью совпадает с их активностью в полимеризации IB (см. табл. 3). На спектре ЯМР ^1H $\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$ обнаружено два типа комплексов со сдвигом протонов группы OCH в слабое поле на 0,17 и 0,96 м. д. соответственно (рис. 5).

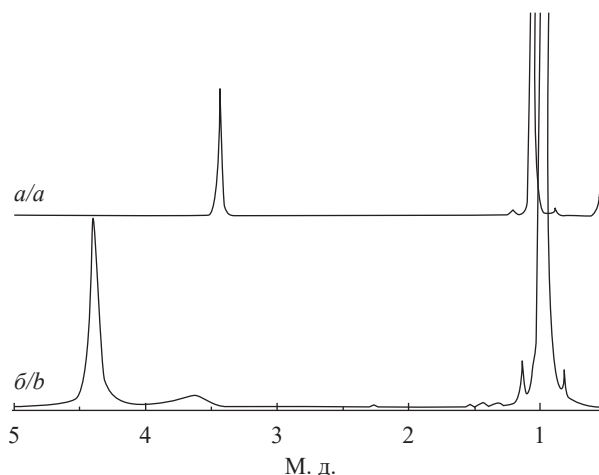


Рис. 5. Спектры ЯМР ^1H $i\text{Pr}_2\text{O}$ (a) и $\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$ (б) (0,5 моль/л) в C_6D_6 при 20°C

Fig. 5. ^1H NMR spectra $i\text{Pr}_2\text{O}$ (a) and $\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$ (b) (0.5 mol/L) in C_6D_6 at 20°C

Все сигналы диизопропилового эфира в $\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$ уширены, что свидетельствует о быстром обмене между свободным и закомплексованным эфиром. Именно наличие двух типов комплексов в случае $\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$ обеспечивает его более высокую активность и региоселективность в полимеризации изобутилена. Действительно, присутствие достаточно слабого комплекса (~12 %) позволяет существенно увеличить скорость реакции, сохраняя при этом высокое содержание *экзо*-олефиновых концевых групп ввиду высокой основности диизопропилового эфира [47].

Квантово-химические расчеты зарядов на атомах водорода в β -положении по отношению к катиону в макрокатионе полиизобутилена выполнялись в рамках теории функционала плотности DFT с использованием функционала B3LYP. Результаты вычислений были использованы для объяснения высокой региоселективности процесса полимеризации изобутилена в присутствии $\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Bu}_2$, приводящей к образованию *экзо*-олефиновых концевых групп [54]. Как видно из рис. 6, протоны метильных групп характеризуются более высокими положительными зарядами по сравнению с протонами метиленовой группы растущего макрокатиона. Поэтому именно протоны метильных групп преимущественно отщепляются под действием основания (эфира), что способствует образованию *экзо*-олефиновых концевых групп.

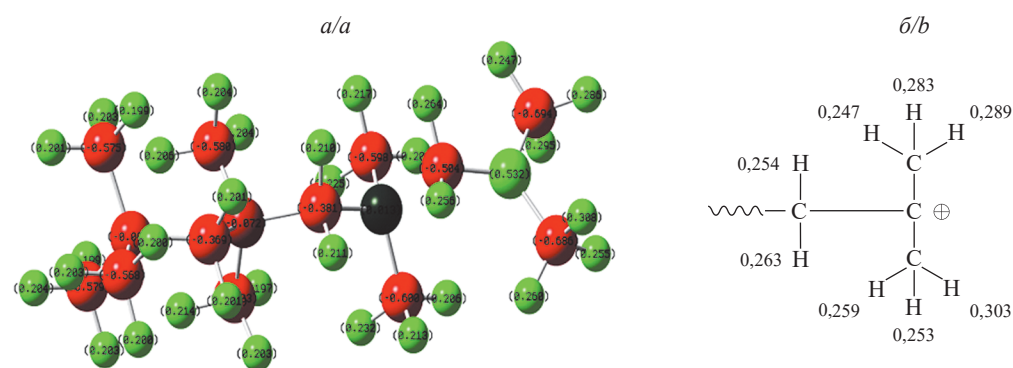


Рис. 6. 3D-модель $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)_n\text{CH}_2\text{C}^+(\text{CH}_3)_2$ ($n = 2$) (a) и структурная формула головы цепи тетрамерного полиизобутиленового катиона с распределением зарядов (б)

Fig. 6. 3D-model $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)_n\text{CH}_2\text{C}^+(\text{CH}_3)_2$ ($n = 2$) (a) and structural formula head chain group tetrameric polyisobutylene cation with charge distribution (b)

Механизм полимеризации. На основании полученных данных был предложен следующий механизм полимеризации изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times$ эфир (рис. 7) [44; 49; 55; 57].

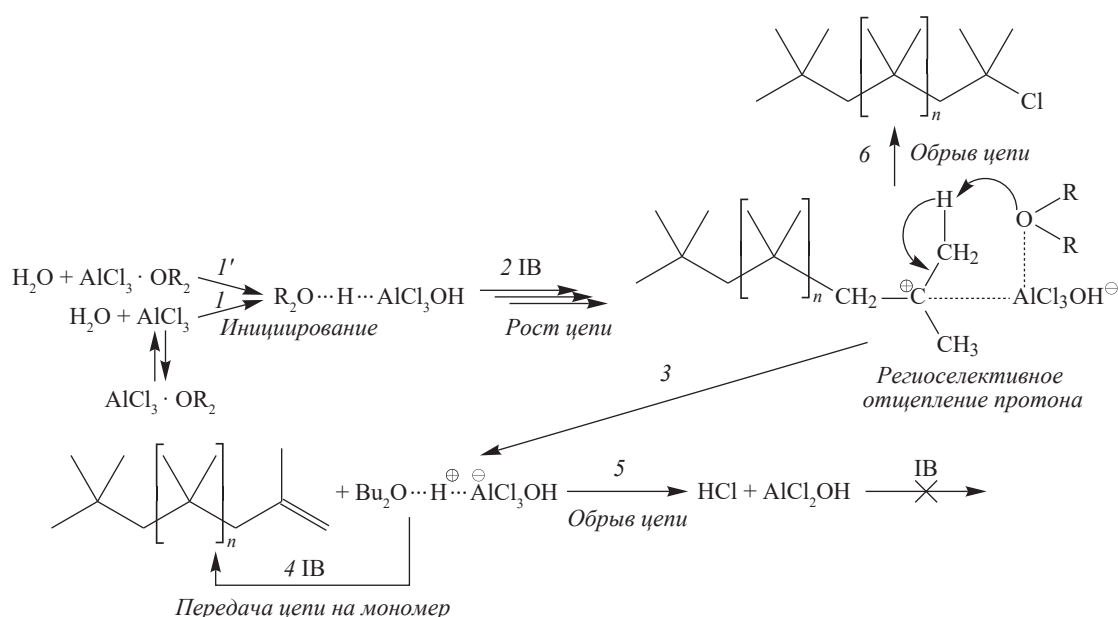


Рис. 7. Механизм полимеризации изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OR}_2$

Fig. 7. Mechanism of isobutylene polymerization in $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OR}_2$ initiating system

Инициирование полимеризации может идти по двум направлениям. Согласно первому направлению в инициировании полимеризации участвует свободная кислота Льюиса, образовавшаяся при диссоциации комплекса $\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}$ (диссоциативный механизм, см. рис. 7, 1).

Второе направление предполагает прямое взаимодействие комплекса с водой с образованием ионной пары $\text{H}^+\text{AlCl}_3\text{OH}^-$ и одновременным высвобождением эфира (ассоциативный механизм, см. рис. 7, 1'). Рост цепи осуществляется вплоть до региоселективного отщепления протона из β -положения по отношению к растущему макрокатиону под действием свободного эфира (см. рис. 7, 2), что приводит к образованию полимера с экзо-олефиновой концевой группой и регенерации первичного активного центра ($\text{H}^+\text{AlCl}_3\text{OH}^-$). Последний может генерировать новую цепь (см. рис. 7, 4), либо имеет место коллапс ионной пары с формированием неактивного в полимеризации AlCl_2OH (см. рис. 7, 5). Другим процессом, ведущим к обрыву цепи, является образование полиизобутилена с хлоридной концевой группой, которая не реактивируется в исследованных условиях [47] (см. рис. 7, 6). Действительно, полученные полимеры содержат 0,5–1,5 % таких концевых групп.

Полимеризация изобутилена в неполярных растворителях. Существенным недостатком систем на основе эфиров трихлорида алюминия считается использование токсичных хлорорганических растворителей в полимеризации изобутилена. Для замены CH_2Cl_2 полимеризация изобутилена была исследована в менее токсичных растворителях (толуол, α, α, α -трифтортолуол (TFT) и n -гексан) в присутствии иницирующей системы $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OR}_2$ (R равно Bu или i Pr) [47; 49; 55].

Так, при полимеризации изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ в толуоле получены полиизобутилены с высокими выходом (более 90 %) и содержанием экзо-олефиновых концевых групп (более 90 %) (табл. 5).

Таблица 5

Катионная полимеризация изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ в различных растворителях при -20°C

Table 5

Cationic polymerization of isobutylene in $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ initiating system in different solvents at -20°C

Растворитель	Время, мин	Конверсия, %	M_n , г/моль	M_w/M_n	Экзо-олефин, %
CH_2Cl_2	10	87	2180	2,10	89
TFT	30	29	2970	1,55	54
Толуол	30	93	3530	3,51	95

Примечание. Условия полимеризации: $[\text{IB}] = 0,91$ моль/л; $[\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2] = 22$ ммоль/л; TFT.

При полимеризации изобутилена в TFT как выход полимера, так и содержание экзо-олефиновых концевых групп существенно ниже по сравнению с полимеризацией изобутилена в CH_2Cl_2 (см. табл. 5). Последнее, по-видимому, обусловлено обменом галогена между TFT и AlCl_3 с образованием $\text{AlF}_n\text{Cl}_{3-n}$ [57].

В ходе детального исследования влияния температуры полимеризации на синтез HR PIB на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ в толуоле [55] была получена линейная зависимость $\ln(M_n)$ от $1/T$ (рис. 8), которая может быть использована для предсказания молекулярной массы полиизобутилена. Например, для получения полимеров с $M_n = 1000$; 1300 и 2300 г/моль (такие HR PIB выпускаются фирмой BASF SE) полимеризацию следует проводить при $+26$; $+16$ и -3°C соответственно.

При всех исследованных температурах были получены полиизобутилены с высокими выходом ($>80\%$ за 10 мин) и содержанием экзо-олефиновых групп (от 89 до 94 %). Таким образом, температура

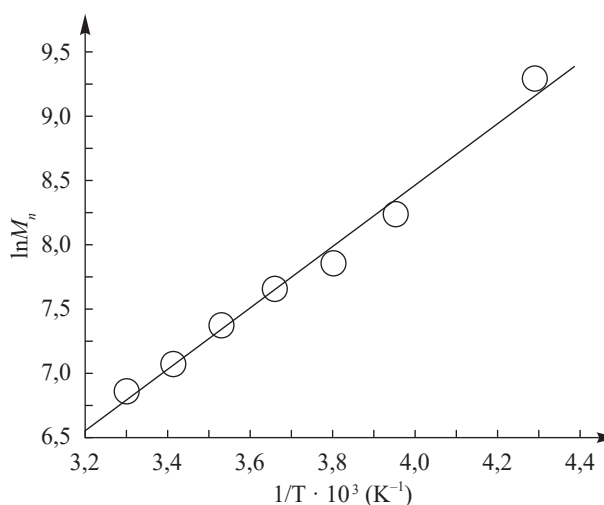


Рис. 8. Зависимость $\ln(M_n) - 1/T$ для полимеризации изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ в толуоле

Fig. 8. $\ln(M_n) - 1/T$ dependence for isobutylene polymerization in $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ initiating system in toluene

реакции, позволяет контролировать молекулярную массу синтезируемых HR PIB в широких пределах [55; 56].

Применение высоких концентраций мономера является важным требованием с точки зрения промышленности, поскольку существенно снижает себестоимость продукта за счет сокращения количества используемого растворителя. Было показано [55], что увеличение концентрации мономера [IB] от 0,9 до 5,2 моль/л практически не влияло на функциональность полученных полимеров (содержание *экзо*-олефиновых концевых групп равно 86–90 %) при полимеризации в толуоле на иницирующих системах $H_2O/AlCl_3 \times nOR_2$ (где R равно Bu или iPr , $n = 1; 1,05$) (табл. 6).

Таблица 6

Катионная полимеризация изобутилена на иницирующих системах $H_2O/AlCl_3 \times nOR_2$ в толуоле и *n*-гексане при различных температурах и концентрациях мономера

Table 6

Cationic polymerization of isobutylene in $H_2O/AlCl_3 \times nOR_2$ initiating systems in toluene and *n*-hexane at different temperatures and concentrations of monomer

Растворитель ($T_{\text{пм}}$)	R_2O	[IB], моль/л	Конверсия, %	M_n , г/моль	M_w/M_n	Концевые группы, мол. %*		
						<i>экзо</i>	<i>эндо + три</i>	<i>тетра</i>
Толуол (–20 °C)	Bu_2O	0,9	77	3785	3,5	93	5	2
		5,2	88	4540	3,6	81	7	12
	iPr_2O	0,9	87	2180	2,7	95	3	2
	$1,05^iPr_2O$	5,2	90	3000	3,8	77	11	12
Толуол (10 °C)	Bu_2O	5,2	62	2190	3,6	87	8	5
	$1,05^iPr_2O$	5,2	78	1540	3,3	85	8	8
<i>n</i> -Гексан (–20 °C)	Bu_2O	0,9	32**	3540	4,1	84	9	7
	iPr_2O	0,9	51	3810	3,1	86	7	7
		5,2	70	5950	3,1	71	12	17
<i>n</i> -Гексан (10 °C)	iPr_2O	5,2	57	2950	2,7	71	12	17
	$1,05^iPr_2O$	5,2	60	3470	2,4	77	8	15

П р и м е ч а н и е. Условия полимеризации: $[AlCl_3 \times OR_2] = 22$ ммоль/л; [IB] = 0,9 моль/л; время реакции 10 мин; * – сокращение «*экзо*» соответствует *экзо*-олефиновой, «*эндо*» – *эндо*-олефиновой, «*три*» – тризамещенной и «*тетра*» – тетразамещенной олефиновой концевой группе; ** – время реакции 30 мин.

Полимеризация изобутилена на иницирующей системе $H_2O/AlCl_3 \times OBu_2$ в *n*-гексане при –20 °C существенно медленнее, чем в толуоле (см. табл. 6) (конверсия мономера около 30 % за 30 мин). Некоторого увеличения скорости полимеризации можно добиться за счет использования более активного $AlCl_3 \times O^iPr_2$ вместо $AlCl_3 \times OBu_2$ [49; 56]. Молекулярная масса полиизобутиленов, полученных в *n*-гексане, выше (см. табл. 6), чем требуется для использования их в качестве интермедиатов для получения добавок в моторные масла и топливо.

Увеличение температуры реакции при полимеризации изобутилена в *n*-гексане приводит к некоторому повышению конверсии мономера, снижению M_n и содержания концевых *экзо*-олефиновых групп (до 70 %) (см. табл. 6). Некоторого улучшения функциональности можно добиться за счет использования более эффективного $AlCl_3 \times O^iPr_2$ вместо $AlCl_3 \times OBu_2$ (см. табл. 6) [49; 56]. Уменьшение количества концевых *экзо*-олефиновых групп с повышением температуры также наблюдалось при полимеризации изобутилена в присутствии комплексов $FeCl_3$ с простыми эфирами в CH_2Cl_2 [50] и *n*-гексане [58]. Напротив, при полимеризации в толуоле при высокой концентрации изобутилена (5,2 моль/л) повышение температуры приводит к увеличению содержания концевых *экзо*-олефиновых групп (см. табл. 6). Такое различие между полимеризацией в *n*-гексане и толуоле обусловлено стабилизацией растущих макрокаатионов за счет их сольватации толуолом [54; 55].

К существенным недостаткам каталитических систем на основе комплексов трихлорида алюминия следует отнести их несколько более низкую активность и региоселективность при проведении полимеризации в *n*-гексане – углеводородном растворителе, представляющем наибольший интерес с точки зрения практического применения [49; 56]. Это в первую очередь связано с плохой растворимостью комплексов $AlCl_3 \times$ эфир в углеводородах, что приводит к снижению эффективной концентрации

каталитического комплекса и, соответственно, к уменьшению скорости реакции [47; 49]. К тому же иницирующие системы на основе комплексов AlCl_3 с эфирами наиболее эффективны при использовании H_2O (реже – CumOH) в качестве инициатора, а другие потенциальные инициаторы – *трет*-бутилхлорид ($^t\text{BuCl}$) и 2-хлор-2,4,4-триметилпентан (TMPCl) – не эффективны ввиду «оксофильной» природы AlCl_3 [48]. Так как растворимость воды (инициатора) в *n*-гексане крайне низкая ($<0,4$ ммоль/л) [47] и инициатор может расходоваться в результате необратимого обрыва цепи (см. рис. 7, механизм полимеризации), то все это приводит к низкой скорости полимеризации и низким конверсиям мономера (см. табл. 6).

Комплексы трихлорида железа и трихлорида галлия с простыми эфирами в синтезе реакционно-способного полиизобутилена

Указанные выше недостатки комплексов AlCl_3 с эфирами в полимеризации изобутилена в *n*-гексане были частично сняты за счет использования комплексов FeCl_3 и GaCl_3 [52; 59–61]. Поскольку эти кислоты Льюиса относятся к хлорофильным [48], то комплексы $\text{FeCl}_3 \times \text{OR}_2$ и $\text{GaCl}_3 \times \text{OR}_2$ ($\text{R}_2\text{O} = ^t\text{Pr}_2\text{O}$, 2-хлорэтиловый эфир, 2,2'-дихлорэтиловый эфир) проявляют высокую активность в присутствии алкилхлоридов ($^t\text{BuCl}$, TMPCl) в качестве инициаторов. Ввиду неограниченной растворимости алкилгалогенидов в *n*-гексане необходимое количество инициатора может быть введено в систему, что позволяет получать полиизобутилен с низкой молекулярной массой ($M_n = 1000\text{--}1500$ г/моль) и высоким выходом ($>90\%$) при 0°C . Однако скорость полимеризации остается невысокой (полная конверсия мономера достигается за 20–30 мин), а содержание концевых экзо-олефиновых групп не превышает 80 %. Эти недостатки использования комплексов $\text{FeCl}_3 \times \text{OR}_2$ и $\text{GaCl}_3 \times \text{OR}_2$ в *n*-гексане, как и в случае $\text{AlCl}_3 \times \text{O}^t\text{Pr}_2$, связаны с их плохой растворимостью в углеводородах [52; 59–61]. Аналогичные проблемы наблюдались при полимеризации изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ /изоамиловый спирт в *n*-гексане при -30°C : низкая скорость реакции (конверсия мономера 85 % за 60 мин) и невысокое содержание концевых экзо-олефиновых групп ($\leq 80\%$) [62]. По-видимому, для эффективного и региоселективного синтеза HR PIB в *n*-гексане необходимо использование специфических кислот Льюиса, которые, так же как и их комплексы с эфирами, будут полностью растворимы в углеводородах.

Заключение

Приведенные выше результаты указывают на высокую эффективность и региоселективность комплексов трихлорида алюминия с дибутиловым и диизопропиловым эфиром в синтезе реакционно-способного полиизобутилена. Данные комплексы имеют высокий потенциал для использования в промышленности вместо BF_3 для получения HR PIB. В частности, иницирующие системы $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ и особенно $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{O}^t\text{Pr}_2$ позволяют синтезировать низкомолекулярный полиизобутилен ($M_n = 1000\text{--}2500$ г/моль) с высокими выходами ($>90\%$) и содержанием концевых экзо-олефиновых групп (85–99 %), а также относительно низкой полидисперсностью ($M_w/M_n < 3$) как в полярном CH_2Cl_2 , так и в неполярном толуоле. Более того, указанные иницирующие системы могут быть использованы при повышенных температурах ($0\text{--}20^\circ\text{C}$) и высоких концентрациях мономера ($[\text{IB}] \geq 5,2$ моль/л).

Библиографические ссылки / References

1. Ivan B, Kennedy JP, Chang VSC. New telechelic polymers and sequential copolymers by polyfunctional initiator – transfer agents (inifers). VII. Synthesis and characterization of α,ω -di(hydroxy)polyisobutylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1980;18(11):3177–3191. DOI: 10.1002/pol.1980.170181104.
2. Keki S, Deák G, Mayer-Posner FJ, Zsuga M. MALDI-TOF MS characterization of dihydroxy telechelic polyisobutylene. *Macromolecular Rapid Communications*. 2000;21(11):770–774. DOI: 10.1002/1521-3927(20000701)21:11<770::AID-MARC770>3.0.CO;2-W.
3. Ummadisetty S, Kennedy JP. Quantitative synthesis of novel polyisobutylenes fitted with terminal primary -Br, -OH, -NH₂, and methacrylate termini. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2008;46:4236–4242. DOI: 10.1002/pola.22716.
4. Magenau AJD, Chan JW, Hoyle ChE, Storey RF. Facile polyisobutylene functionalization via thiol-ene click chemistry. *Polymer Chemistry*. 2010;1:831–833. DOI: 10.1039/C0PY00094A.
5. Gorski U, Maenz K, Stadermann D. Functionalized polyisobutylenes by SH-en addition. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1997;253(1):51–64. DOI: 10.1002/apmc.1997.052530104.
6. Boileau S, Mazeaud-Henri B, Blackborow R. Reaction of functionalized thiols with oligoisobutenes via free-radical addition. Some new routes to thermoplastic crosslinkable polymers. *European Polymer Journal*. 2003;39(7):1395–1404. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00388-9.
7. Nemes S, Peng KL, Wilczek L, Kennedy JP. Oxyethylation and carbonation of telechelic polyisobutylene anions. *Polymer Bulletin*. 1990;24:187–194. DOI: 10.1007/BF00297316.

8. Castano M, Becker ML, Puskas JE. New method for the synthesis of fully aliphatic telechelic α,ω -dihydroxy-polyisobutylene. *Polymer Chemistry*. 2014;5:5436–5442. DOI: 10.1039/C4PY00569D.
9. Lubnin AV, Kennedy JP, Goodall BL. Synthesis and characterization of aldehyde-capped polyisobutylenes. *Polymer Bulletin*. 1993;30:19–24. DOI: 10.1007/BF00296229.
10. Nagy M, Kéki S, Orosz L, Deák G, Herczegh P, Lévai A, et al. Novel and simple synthesis of carboxyl-terminated polyisobutylene. *Macromolecules*. 2005;38(10):4043–4046. DOI: 10.1021/ma050075t.
11. Kemp LK, Donnalley AD, Storey RF. Synthesis and characterization of carboxylic acid-terminated polyisobutylenes. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2008;46(10):3229–3240. DOI: 10.1002/pola.22662.
12. Kwon Y, Faust R, Chen CX, Thomas EL. Synthesis and characterization of poly(isobutylene-*b*-pivalolactone) diblock and poly(pivalolactone-*b*-isobutylene-*b*-pivalolactone) triblock copolymers. *Macromolecules*. 2002;35(9):3348–3357. DOI: 10.1021/ma011739b.
13. Wollyung KM, Wesdemiotis C, Nagy A, Kennedy JP. Synthesis and mass spectrometry characterization of centrally and terminally amine-functionalized polyisobutylenes. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2005;43:946–958. DOI: 10.1002/pola.20566.
14. Zhang C-L, Wu Y-X, Xu X, Li Y, Feng L, Wu G-Y. Synthesis of polyisobutylene with arylamino terminal group by combination of cationic polymerization with alkylation. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2008;46(3):936–946. DOI: 10.1002/pola.22437.
15. Zhang C-L, Wu Y-X, Meng X-Y, Huang Q, Wu G-Y, Xu R-W. Synthesis of polyisobutylene with sec-arylamino terminal group by combination of cationic polymerization with alkylation. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2009;27:551–559.
16. Chang VSC, Kennedy JP. New telechelic polymers and sequential copolymers by polyfunctional initiator-transfer agents (inifers). *Polymer Bulletin*. 1981;5(7):379–384. DOI: 10.1007/BF00282687.
17. Kennedy JP, Hiza M. New telechelic polymers and sequential copolymers by polyfunctional initiator-transfer agents (inifers). XXX. Synthesis and quantitative terminal functionalization of α,ω -diaryl polyisobutylenes. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1983;21(12):3573–3590. DOI: 10.1002/pol.1983.170211218.
18. Bergbreiter DE, Hobbs C, Tian J, Koizumi H, Su H-L, Hongfa C. Synthesis of aryl-substituted polyisobutylenes as precursors for ligands for greener, phase-selectively soluble catalysts. *Pure and Applied Chemistry*. 2009;81(11):1981–1990. DOI: 10.1351/PAC-CON-08-10-09.
19. Kennedy JP, Chang VSC, Francik WP. New telechelic polymers and sequential copolymers by polyfunctional initiator-transfer agents (inifers). XVIII. Epoxy and aldehyde telechelic polyisobutylenes. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1982;20:2809–2817. DOI: 10.1002/pol.1982.170201007.
20. Sen MY, Puskas JE, Ummadisetty S, Kennedy JP. Green polymer chemistry. II. Enzymatic synthesis of methacrylate-terminated polyisobutylenes. *Macromolecular Rapid Communications*. 2008;29(19):1598–1602. DOI: 10.1002/marc.200800359.
21. Bergbreiter DE, Priyadarshani N. Synthesis of terminally functionalized polyisobutylene derivatives using diazonium salts. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2011;49(8):1772–1783. DOI: 10.1002/pola.24601.
22. Bergbreiter DE, Sung SD, Li J, Ortiz D, Hamilton PN. Designing polymers for biphasic liquid/liquid separations after homogeneous reactions. *Organic Process Research and Development*. 2004;8(3):461–468. DOI: 10.1021/op034183w.
23. Li J, Sung SD, Tian J, Bergbreiter DE. Polyisobutylene supports-a non-polar hydrocarbon analog of PEG supports. *Tetrahedron*. 2005;61(51):12081–12092. DOI: 10.1016/j.tet.2005.07.119.
24. Priyadarshani N, Benzine CW, Cassidy B, Suriboot J, Liu P, Sue H-J, et al. Polyolefin soluble polyisobutylene oligomer-bound metallophthalocyanine and azo dye additives. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2014;52(4):545–551. DOI: 10.1002/pola.27031.
25. Gunther W, Maenz K, Stadermann D. Structural investigations on low-molecular-weight polyisobutenes. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1996;234(1):71–90. DOI: 10.1002/apmc.1996.052340108.
26. Argo C, Gillam SM, Orsini F. Identification of olefin end groups in commercial polybutene oligomers. *Polymer Bulletin*. 2000;44:71–78. DOI: 10.1007/s002890050575.
27. Puskas I, Meyerson S. Anomalous carbon numbers in cationic oligomers of propylene and butylenes. *The Journal of Organic Chemistry*. 1984;49(2):258–262. DOI: 10.1021/jo00176a009.
28. Harrison JJ, Young DC, Mayne CL. 2D-INADEQUATE structural assignment of polybutene oligomers. *The Journal of Organic Chemistry*. 1997;62(3):693–699. DOI: 10.1021/jo961851I.
29. Harrison JJ, Mijares CM, Cheng MT, Hudson J. Negative ion electrospray ionization mass spectrum of polyisobutenylsuccinic anhydride: implications for isobutylene polymerization mechanism. *Macromolecules*. 2002;35(7):2494–2500. DOI: 10.1021/ma011799h.
30. Dimitrov P, Emert J, Hua J, Keki S, Faust R. Mechanism of isomerization in the cationic polymerization of isobutylene. *Macromolecules*. 2011;44(7):1831–1840. DOI: 10.1021/ma102645w.
31. Mach H, Rath P. Highly reactive polyisobutylene as a component of a new generation of lubricant and fuel additives. *Lubrication Science*. 1999;11(2):175–185. DOI: 10.1002/ls.3010110205.
32. Balzano F, Pucci A, Rausa R, Uccello-Barretta G. Alder-ene addition of maleic anhydride to polyisobutene: nuclear magnetic resonance evidence for an unconventional mechanism. *Polymer International*. 2012;61(8):1256–1262. DOI: 10.1002/pi.4228.
33. Kostjuk SV. Recent progress in the Lewis acid co-initiated cationic polymerization of isobutylene and 1,3-dienes. *RSC Advances*. 2015;5(17):13125–13144. DOI: 10.1039/C4RA15313H.
34. Rach SF, Kuhn FE. On the way to improve the environmental benignity of chemical processes: novel catalysts for a polymerization process. *Sustainability*. 2009;1(1):35–42. DOI: 10.3390/su1010035.
35. Boerzel P, Bronstert K, Hovemann F, inventors; BASF SE, assignee. *Polyisobutenes*. United States patent 4,152,499A. 1979 May 1. English.
36. Rath P, Hoffmann F, Reuter P, Mach H, inventors; BASF SE, assignee. *Preparation of polyisobutene*. United States patent 5,191,044. 1993 March 2. English.
37. Rath HP, inventors; BASF SE, assignee. *Preparation of highly reactive polyisobutenes*. United States patent 5,286,823. 1994 February 15. English.
38. Rath HP, Kanne U, van Deyck F, inventors; BASF SE, assignee. *Method for producing low-molecular, highly reactive polyisobutylene*. United States patent 6,407,186B1. 2002 June 18. English.

39. Kostjuk SV, Yeong HY, Voit B. Cationic polymerization of isobutylene at room temperature. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2013;51(3):471–486. DOI: 10.1002/pola.26423.
40. Hijazi AK, Yeong HY, Zhang Y, Herdtweck E, Nuyken O, Kühn FE. Isobutene polymerization using $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCMe})_6]^{2+}$ with non-coordinating anions as catalysts. *Macromolecular Rapid Communications*. 2007;28(5):670–675. DOI: 10.1002/marc.200600139.
41. Li Y, Voon LT, Yeong HY, Hijazi AK, Radhakrishnan N, Köhler K, et al. Solvent-ligated copper(II) complexes for the homopolymerization of 2-methylpropene. *Chemistry a European Journal*. 2008;14(26):7997–8003. DOI: 10.1002/chem.200701928.
42. Hijazi AK, Radhakrishnan N, Jain KR, Herdtweck E, Nuyken O, Walter H-M, et al. Molybdenum(III) compounds as catalysts for 2-methylpropene polymerization. *Angewandte Chemie. International Edition*. 2007;46(38):7290–7292. DOI: 10.1002/anie.200700748.
43. Diebl B, Li Y, Cokoja M, Kühn FE, Radhakrishnan N, Zschoche S, et al. Synthesis and application of molybdenum(III) complexes bearing weakly coordinating anions as catalysts of isobutylene polymerization. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2010;48(17):3775–3786. DOI: 10.1002/pola.24162.
44. Vasilenko IV, Frolov AN, Kostjuk SV. Cationic polymerization of isobutylene using $\text{AlCl}_3\text{OBU}_2$ as a co-initiator: synthesis of highly reactive polyisobutylene. *Macromolecules*. 2010;43(13):5503–5507. DOI: 10.1021/ma1009275.
45. Kostjuk SV, Dubovik AYu, Vasilenko IV, Frolov AN, Kaputsky FN. Kinetic and mechanistic study of the quasiliving cationic polymerization of styrene in the 2-phenyl-2-propanol/ $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBU}_2$ initiating system. *European Polymer Journal*. 2007;43(3):968–979. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2006.12.011.
46. Liu Q, Wu Y-H, Zhang Y, Yan P-F, Xu R-W. A cost-effective process for highly reactive polyisobutylenes via cationic polymerization coinitiated by AlCl_3 . *Polymer*. 2010;51(25):5960–5969. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.10.012.
47. Dimitrov P, Emert J, Faust R. Polymerization of isobutylene by AlCl_3 /ether complexes in nonpolar solvent. *Macromolecules*. 2012;45(8):3318–3325. DOI: 10.1021/ma3003856.
48. Kanazawa A, Kanaoka S, Aoshima S. Major progress in catalysts for living cationic polymerization of isobutyl vinyl ether: effectiveness of a variety of conventional halides. *Macromolecules*. 2009;42(12):3965–3972. DOI: 10.1021/ma900116s.
49. Shiman DI, Vasilenko IV, Kostjuk SV. Cationic polymerization of isobutylene by AlCl_3 /ether complexes in non-polar solvents: effect of ether structure on the selectivity of β -H elimination. *Polymer*. 2013;54(9):2235–2242. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.02.039.
50. Liu Q, Wu Y, Yan P, Zhang Y, Xu R. Polyisobutylene with high exo-olefin content via β -H elimination in the cationic polymerization of isobutylene with $\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3$ /dialkyl ether initiating system. *Macromolecules*. 2011;44(7):1866–1875. DOI: 10.1021/ma1027017.
51. Zhang LB, Wu YX, Zhou P, Xu RW. Synthesis of highly reactive polyisobutylene by selective polymerization with *o*-cresol/ AlCl_3 initiating system. *Polymers for Advanced Technologies*. 2012;23(3):522–528. DOI: 10.1002/pat.1908.
52. Bartelson KJ, De P, Kumar R, Emert J, Faust R. Cationic polymerization of isobutylene by FeCl_3 /ether complexes in hexanes: an investigation of the steric and electronic effects of ethers. *Polymer*. 2013;54(18):4858–4863. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.07.024.
53. Miller DB. Reactions of alkylaluminum compounds with cyclic ethers. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1968;14(2):253–259. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)87664-0.
54. Vasilenko IV, Nikishev PA, Shiman DI, Kostjuk SV. Cationic polymerization of isobutylene in toluene: toward well-defined exo-olefin terminated medium molecular weight polyisobutylenes under mild conditions. *Polymer Chemistry*. 2017;8:1417–1425. DOI: 10.1039/C6PY02131J.
55. Vasilenko IV, Shiman DI, Kostjuk SV. Highly reactive polyisobutylenes via $\text{AlCl}_3\text{OBU}_2$ -coinitiated cationic polymerization of isobutylene: effect of solvent polarity, temperature, and initiator. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2012;50(4):750–758. DOI: 10.1002/pola.25830.
56. Kostjuk SV, Vasilenko IV, Shiman DI, Frolov AN, Gaponik LV. Highly reactive polyisobutylenes via cationic polymerization of isobutylene by AlCl_3 /ether complexes in non-polar media: scope and limitations. *Macromolecular Symposia*. 2015;349:94–103. DOI: 10.1002/masy.201400016.
57. Ramchandani RK, Wakharkar RD, Sudalai A. AlCl_3 -catalyzed regiospecific alkylation of aromatics with chlorobenzotrifluorides: a high yield preparation of 1,1-dichlorodiphenylmethanes. *Tetrahedron Letters*. 1996;37(23):4063–4064. DOI: 10.1016/0040-4039(96)00733-2.
58. Guo A-R, Yang X-J, Yan P-F, Wu Y-X. Synthesis of highly reactive polyisobutylenes with exo-olefin terminals via controlled cationic polymerization with $\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3/\text{PrOH}$ initiating system in nonpolar hydrocarbon media. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2013;51(19):4200–4212. DOI: doi.org/10.1002/pola.26834.
59. Kumar R, Dimitrov P, Bartelson KJ, Emert J, Faust R. Polymerization of isobutylene by GaCl_3 or FeCl_3 /ether complexes in non-polar solvents. *Macromolecules*. 2012;45(21):8598–8603. DOI: 10.1021/ma3017585.
60. Kumar R, De P, Zheng B, Huang K-W, Emert J, Faust R. Synthesis of highly reactive polyisobutylene with FeCl_3 /ether complexes in hexane; kinetic and mechanistic studies. *Polymer Chemistry*. 2015;6:322–329. DOI: 10.1039/C4PY01039F.
61. Kumar R, Emert J, Faust R. The polymerization of isobutylene catalyzed by $\text{FeCl}_3 \cdot i\text{-Pr}_2\text{O}$ complex prepared in non-halogenated solvents. *Polymer Bulletin*. 2015;72(1):49–60. DOI: 10.1007/s00289-014-1258-3.
62. Yang X-J, Guo A-R, Xu H-C, Wu Y-X. Direct synthesis of highly reactive polyisobutylenes via cationic polymerization of isobutylene co-initiated with TiCl_4 in nonpolar hydrocarbon media. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015;132(29):42232. DOI: 10.1002/app.42232.

Статья поступила в редколлегию 02.06.2020.
Received by editorial board 02.06.2020.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА ДИОКСИДТИТАНОВЫХ ПЛЕНКАХ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ

А. М. МАЛЬТАНОВА¹⁾, Н. Ю. БРЕЖНЕВА²⁾, А. В. МАЗАНИК²⁾, С. О. МАЖЕЙКО^{1), 2)}, Т. В. ГАЕВСКАЯ¹⁾,
Е. В. СКОРБ^{2), 3)}, С. К. ПОЗНЯК¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

³⁾Университет ИТМО, пр. Кронверкский, 49, 197101, г. Санкт-Петербург, Россия

Плотные и мезопористые пленки диоксида титана получены на титановых подложках методами термического окисления, гидролиза полибутилтитаната, нанесения золя диоксида титана, ультразвуковой обработки и анодного окисления и охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Электрохимическая активность диоксидтитановых пленок, исходных и модифицированных наночастицами золота, в реакции восстановления кислорода в щелочной среде исследована методом циклической вольтамперометрии. Показано, что эффективность протекания реакции восстановления кислорода на плотных и мезопористых диоксидтитановых пленках определяется их морфологией, структурой, а также степенью упорядоченности пор. Модифицирование пленок диоксида титана наночастицами золота приводит к снижению перенапряжения реакции электровосстановления кислорода. Установлено, что электроды, состоящие из высокоупорядоченных слоев нанотрубок диоксида титана с нанесенными наночастицами золота, демонстрируют существенно большую электрокаталитическую активность в реакции восстановления по сравнению с TiO_2/Au -системами на основе плотных пленок и мезопористых пленок с неупорядоченной структурой пор. Свойства электрохимического поведения системы TiO_2/Au (нанотрубки/наночастицы)

Образец цитирования:

Мальтанова АМ, Брежнева НЮ, Мазаник АВ, Мажейко СО, Гаевская ТВ, Скорб ЕВ, Позняк СК. Электрокатализ реакции восстановления кислорода на модифицированных наночастицами золота диоксидтитановых пленках с различной морфологией. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2020;2:63–75.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-63-75>

For citation:

Maltanova HM, Brezhneva NYu, Mazanik AV, Mazheika SO, Gaevskaya TV, Skorb EV, Poznyak SK. Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on gold nanoparticles modified titanium dioxide films with different morphology. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;2:63–75. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-63-75>

Авторы:

Анна Михайловна Мальтанова – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Надежда Юрьевна Брежнева – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета.

Александр Васильевич Мазаник – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий кафедрой энергофизики физического факультета.

Семен Олегович Мажейко – студент химического факультета, стажер младшего научного сотрудника лаборатории химии тонких пленок. Научный руководитель – С. К. Позняк.

Татьяна Васильевна Гаевская – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок, директор.

Екатерина Владимировна Скорб – кандидат химических наук; профессор химико-биологического кластера²⁾, директор Научно-образовательного центра инфохимии³⁾.

Сергей Кондратович Позняк – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Authors:

Hanna M. Maltanova, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of thin films chemistry.

maltanova@bsu.by

Nadzeya Yu. Brezhneva, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

brezhny@bsu.by

Alexander V. Mazanik, PhD (physics and mathematics), docent; head of the department of energy physics, faculty of physics.

mazanikalexander@gmail.com

Semyon O. Mazheika, student at the faculty of chemistry, assistant of junior researcher at the laboratory of thin films chemistry.

mazheikosiem@gmail.com

Tatiana V. Gaevskaya, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry and director.

gaevskayativ@bsu.by

Ekaterina V. Skorb, PhD (chemistry); professor at the chemical-biological cluster^b, and director of the Infochemistry Scientific Center^c.

skorb@itmo.ru

Sergey K. Poznyak, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

poznyak@bsu.by

объясняются особенностями транспорта электронов к поверхности электродов и структурой области пространственного заряда в мезопористой пленке оксида.

Ключевые слова: диоксид титана; пленки; морфология; наночастицы золота; электрокатализ; восстановление кислорода.

ELECTROCATALYSIS OF OXYGEN REDUCTION REACTION ON GOLD NANOPARTICLES MODIFIED TITANIUM DIOXIDE FILMS WITH DIFFERENT MORPHOLOGY

*H. M. MALTANAVA^a, N. Yu. BREZHNEVA^b, A. V. MAZANIK^b, S. O. MAZHEIKA^{a,b}, T. V. GAEVSKAYA^a,
E. V. SKORB^{b,c}, S. K. POZNYAK^a*

*^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^cITMO University, 49 Kronverksky Avenue, Saint Petersburg 197101, Russia

Corresponding author: H. M. Maltanova (maltanova@bsu.by)

Dense and mesoporous titanium dioxide films have been obtained on titanium substrate by means of thermal oxidation, hydrolysis of polybutyltitanate, deposition of titanium dioxide sol, ultrasonic treatment and anodic oxidation and characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and Raman spectroscopy. Electrochemical activity of titanium dioxide films, initial and modified by gold nanoparticles, in oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium has been studied by cyclic voltammetry. It has been demonstrated that the efficiency of the dense and mesoporous titanium dioxide films in ORR is determined by their morphology, structure and pore ordering degree. Modification of titanium dioxide films by gold nanoparticles results in the decrease in overpotential of the ORR. It has been found that the electrodes consisted of highly ordered layers of titania nanotubes with deposited gold nanoparticles demonstrate sufficiently higher electrocatalytic activity toward the oxygen electroreduction in comparison with TiO_2/Au systems based on dense films and mesoporous films with disordered pore structure. Features of electrochemical behavior of TiO_2/Au (nanotubes/nanoparticles) system are explained by the peculiarities of electron transport to the electrode surface and structure of space charge layer in the mesoporous oxide film.

Keywords: titanium dioxide; films; morphology; gold nanoparticles; electrocatalysis; oxygen reduction.

Введение

В современной электрохимии повышенное внимание уделяется поиску новых катализаторов промышленно значимой реакции восстановления кислорода (РВК). Интерес к изучению РВК обусловлен ее ключевой ролью в катодном процессе в топливных элементах и кулонометрических кислородных сенсорах [1–4]. Скорость РВК и ее селективность определяются выбором электрокаталитически активного материала электрода. Лучшим электрокатализатором для этой реакции считается платина, а также металлы платиновой группы, широкое применение которых ограничено их высокой стоимостью [5]. На смену платиновым катализаторам приходят более доступные электродные материалы на основе наночастиц (НЧ) металлов, среди которых особый интерес представляют наночастицы золота.

Известно, что, в отличие от металлов платиновой группы, массивное золото является гораздо менее активным катализатором реакции восстановления кислорода, поскольку отсутствие свободных d -орбиталей ($\dots 5d^{10}6s^1$) в электронной конфигурации его атома обуславливает низкую энергию адсорбции молекул кислорода на поверхности золотого электрода [6]. Однако диспергирование благородного металла до наночастиц с последующим их нанесением на твердую матрицу-носитель приводит к существенному повышению электрокаталитической активности золотого катализатора и одновременно сокращению его стоимости. Имеется ряд теоретических и экспериментальных работ, где исследовано влияние размера, формы и кристаллографических граней на активность наночастиц золота в РВК [7–10]. Заметно меньшее внимание в литературе уделяется роли матрицы-носителя наночастиц в электрокаталитической активности нанокомпозитных материалов. Перечень требований к материалам для матрицы-носителя, среди которых – высокая проводимость, химическая стойкость, развитая поверх-

ностью, и др., привел к широкому распространению углеродных и оксидных систем в качестве наиболее перспективных носителей для электрокаталитически активных нанодисперсных частиц [11; 12]. Несмотря на низкую стоимость и доступность углеродных материалов, а также склонность к разрушению под воздействием жесткой окислительной среды топливного элемента, их потенциальное применение в данной области существенно ограничено [13]. Оксидные носители, по сравнению с углеродными, обладают рядом преимуществ: высокой химической стойкостью в агрессивных кислых и щелочных средах, механической прочностью, а также возможностью легко регулировать их структуру и морфологию [12]. Более того, обнаружено специфическое взаимодействие металлических частиц с оксидным носителем, в результате которого может существенно увеличиться каталитическая активность нанесенных нанокатализаторов [14].

Мезопористый диоксид титана, обладающий уникальными физико-химическими свойствами, привлек внимание исследователей как перспективный материал для создания на его основе новых функциональных материалов, применяемых в сенсорных, электрокаталитических, фотокаталитических и адсорбционных процессах. Известно, что активность TiO_2 в значительной степени зависит от метода получения и определяется фазовым составом, дефектностью, размером кристаллитов и морфологией [15–17].

Среди разнообразных методов получения мезопористых покрытий TiO_2 наибольший интерес представляют гидролиз титаносодержащих прекурсоров, золь-гель технология и анодирование [15; 18]. Отдельного внимания заслуживает анодное окисление титана во фторидсодержащих электролитах, позволяющее получать покрытия, состоящие из вертикально упорядоченных нанотрубок TiO_2 , параметрами которых можно управлять, варьируя условия синтеза [19]. В работах [20; 21] исследована электрокаталитическая активность TiO_2 -нанотрубок, а также их композитов с наночастицами золота и установлено, что эффективность электровосстановления кислорода на наночастицах золота зависит от степени допирования полупроводниковой матрицы. Природа данного эффекта была объяснена особенностями электронного транспорта через барьер Шоттки, формирующийся на гетерогранице $\text{TiO}_2/\text{НЧ Au}$. Однако другие параметры диоксидтитановых покрытий, в особенности их структура и морфология, также могут оказывать существенное влияние на электрокаталитические свойства данных композитных систем.

Таким образом, целью настоящей работы было исследование влияния структуры плотных (непористых), а также мезопористых пленок диоксида титана с упорядоченной и неупорядоченной структурой пор на электрокаталитическую активность гетеросистемы $\text{TiO}_2/\text{НЧ Au}$ в реакции восстановления кислорода в щелочной среде.

Методика эксперимента

Диоксидтитановые пленки наносили на полированные титановые пластины (4×1 см; 99,7 % Ti, *Alfa Aesar* (США)). Предварительно титан полировали химически в смеси $\text{HF} : \text{HNO}_3$ (1 : 2 по объему) до зеркального блеска, а затем промывали деионизированной водой и сушили в потоке воздуха.

Плотные (непористые) пленки диоксида титана были получены путем термического окисления титановых электродов, а также путем гидролиза полибутилтитаната (ПБТ). Термическое окисление титановых подложек проводили на воздухе при 450°C в течение 3 ч. Скорость нагрева в процессе окисления составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Загрузка и выгрузка образцов производились, когда температура в печи не превышала комнатную более чем на 10°C , что исключало возможность нарушения структуры тонкой пленки из-за резкого охлаждения либо нагрева. Толщина пленок, полученных термическим окислением (далее – термическая пленка), – 50 нм.

Тонкие непористые пленки TiO_2 также получали гидролитическим методом. При этом полированные пластины титана погружали на короткое время в раствор 1 мас. % полибутилтитаната в *трет*-бутаноле, а затем сушили на воздухе (в процессе сушки протекал гидролиз ПБТ с участием влаги из воздуха) и прогревали при 200°C в течение 20 мин. Для получения пленок толщиной 50–100 нм цикл повторяли 3 раза. Образцы с полученным диоксидтитановым покрытием (далее – гидролитическая пленка) прогревали при температуре 450°C в течение 1 ч для формирования кристаллической структуры.

Мезопористые пленки TiO_2 с упорядоченной пористой структурой (далее – нанотрубки) в виде вертикально расположенных слоев нанотрубок получали методом двухстадийного анодного окисления Ti-электродов в этиленгликолевом электролите, содержащем NH_4F (0,75 мас. %) и H_2O (1,8 мас. %). Процедура анодного окисления была одинакова для обеих стадий и осуществлялась путем линейного изменения напряжения (U) между рабочим (Ti) и вспомогательным (Pt) электродами от 0 до 40 В со скоростью 0,2 В/с и последующей выдержки при $U = 40$ В в течение 1 ч. Оксидные пленки, полученные на первой стадии, были удалены с поверхности титана с помощью ультразвуковой обработки в дистиллированной воде. Перед второй стадией анодирования электрохимическую ячейку заполняли свежей порцией электролита. После окончания второй стадии образцы промывали в этаноле для удале-

ния остатков электролита, сушили в потоке воздуха, а затем прогревали при 450 °С в течение 3 ч. После термической обработки толщина пленки составляла (10 ± 1) мкм.

Мезопористые пленки TiO_2 с неупорядоченной пористой структурой получали двумя методами: ультразвуковой обработкой титановых подложек в щелочном растворе и нанесением концентрированного золя гидратированного TiO_2 .

Для ультразвуковой обработки образцов был использован ультразвуковой генератор высокой интенсивности (UIP1000hdT (*Hielsher Ultrasound Technology* (Германия)) с частотой 20 кГц и максимальной мощностью 200 Вт/см²), оснащенный титановым соноотродом BS4d40, а также датчиком контроля температуры. Ультразвуковую обработку полированных титановых пластин осуществляли в растворе 5 моль/л гидроксида натрия на расстоянии 1–1,5 см от соноотрода в течение 15 мин при рабочей амплитуде 80 %, после чего образцы обильно промывали водой и сушили на воздухе. Толщина пленки (далее – УЗ-пленка) – 250 нм.

Золь TiO_2 получали контролируемым гидролизом раствора TiCl_4 согласно методике, ранее описанной в [22]. Концентрация диоксида титана в полученном золе составляла 80 мг/см³. Формирование диоксидтитановых пленок (далее – золь-гель пленки) осуществляли следующим образом: на вращающуюся титановую подложку наносили золь диоксид титана, а затем прогревали при 170 °С на протяжении 20 мин для закрепления пленки на поверхности подложки. Для получения равномерной диоксидтитановой пленки толщиной 150–200 нм нанесение золя и последующую термообработку повторяли 4 раза. Далее полученные образцы прогревали при 450 °С в течение 1 ч для формирования кристаллической структуры.

Золь Au со средним размером наночастиц 5 нм был получен восстановлением HAuCl_4 посредством использования NaBH_4 как восстановителя и цитрата натрия как стабилизатора. Подробная методика синтеза золя Au приведена в [21]. Синтезированные НЧ Au наносили на TiO_2 -электроды в количестве, которое позволяло получить одинаковое конечное содержание золота на всех образцах, равное 3 мкг/см² геометрической поверхности оксидной пленки. После нанесения коллоидного раствора на рабочую поверхность образцы сушили под вакуумом и прогревали при 200 °С в течение 1 ч, чтобы обеспечить более тесный контакт между НЧ Au и диоксидтитановой поверхностью.

Методы исследования. Электрокаталитическая активность исходных TiO_2 -электродов и композиций НЧ Au/ TiO_2 была исследована методом циклической вольтамперометрии на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT 302N (*Eco Chemie*, Нидерланды). Измерение циклических вольтамперограмм проводили в насыщенном кислородом растворе 0,1 моль/л KOH в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с ртутно-оксидным (Hg/HgO) электродом сравнения (*Radiometer Analytical*, Франция), заполненным раствором 1 моль/л KOH (все потенциалы в работе приведены относительно данного электрода сравнения), и вспомогательным электродом, изготовленным из платиновой фольги. Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с. Импедансные измерения были выполнены при ступенчатом изменении электродного потенциала в катодном направлении с 0,6 до –0,8 В. Перед каждым измерением импеданса из раствора удаляли кислород путем продувки аргоном на протяжении 1 ч. В процессе измерения импеданса на постоянный потенциал накладывали переменную составляющую с частотой 100 Гц и амплитудой 10 мВ. Электродную систему стабилизировали в течение 1 мин перед регистрацией спектра импеданса. Потенциал начала фототока определяли из зависимостей фототока от потенциала, измеренных при модулированном облучении образцов TiO_2 светодиодом с длиной волны 365 нм и интенсивностью 100 мВт/см² в насыщенном аргоном растворе, содержащем 0,1 моль/л KOH и 0,2 моль/л глицина.

Морфологические особенности образцов, толщину оксидных пленок и размеры наночастиц золота исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с применением микроскопов Hitachi S-4800 и Hitachi H-9000 (Япония) соответственно. Определение фазового состава проводили с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС записывались при комнатной температуре с помощью конфокального спектрометра Nanofinder HE (*LOTIS III*, Беларусь – Япония). Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния. Разрешение спектрометра составляло 2,5 см^{–1}, подводимая к образцу оптическая мощность – 2 мВт, а диаметр возбуждающего лазерного луча – около 1 мкм. Использовалось возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 532 нм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии поверхности плотных и мезопористых диоксидтитановых покрытий. Плотные пленки, полученные термической обработкой титановых пластин и гидролизом ПБТ, полностью повторяют морфологию полированного титана и характеризуются гладкой поверхностью и отсутствием пор (см. рис. 1, а). В то же время золь-гель пленки и УЗ-пленки обладают мезопористой структурой (см. рис. 1, б, в). На микрофотографии золь-гель

пленки TiO_2 можно различить глобулы ксерогеля, перемежающиеся с порами, средний размер которых 5 нм. Исследования полученного из золя диоксида титана ксерогеля методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что последний состоит из нанокристаллитов TiO_2 , которые собраны в крупные агрегаты (рис. 2, а). Средний размер нанокристаллитов оксида, согласно ПЭМ высокого разрешения, составляет 5 нм (см. рис. 2, б). В результате сонохимической обработки титана формируются наноструктурированные губчатые диоксидтитановые покрытия с хаотично распределенными порами разного размера (от 40 до 120 нм) (см. рис. 2, в).

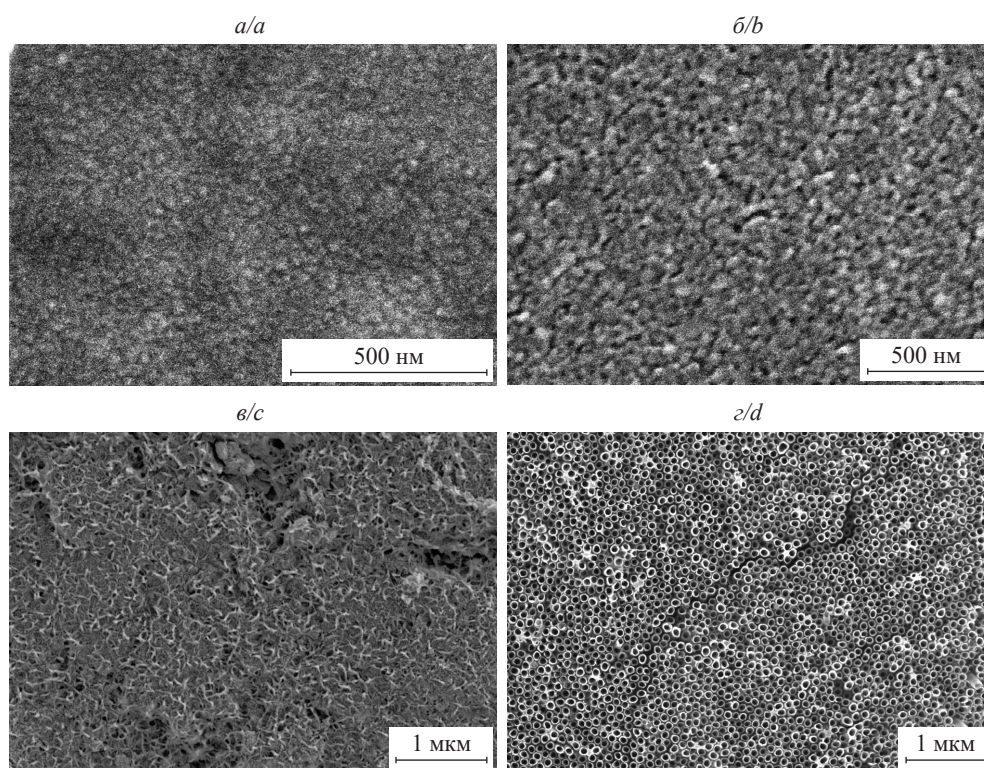


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии поверхности диоксидтитановых пленок, полученных различной обработкой поверхности титана: термическим окислением (а), нанесением золя TiO_2 на вращающуюся подложку (б), сонохимической обработкой (в) и анодным окислением (г)

Fig. 1. SEM images of the surface of titanium dioxide films (top view) on titanium substrates obtained by different surface treatment methods: thermal oxidation (a), deposition of TiO_2 sol by spin-coating technique (b), sonochemical treatment (c) and anodic oxidation (d)

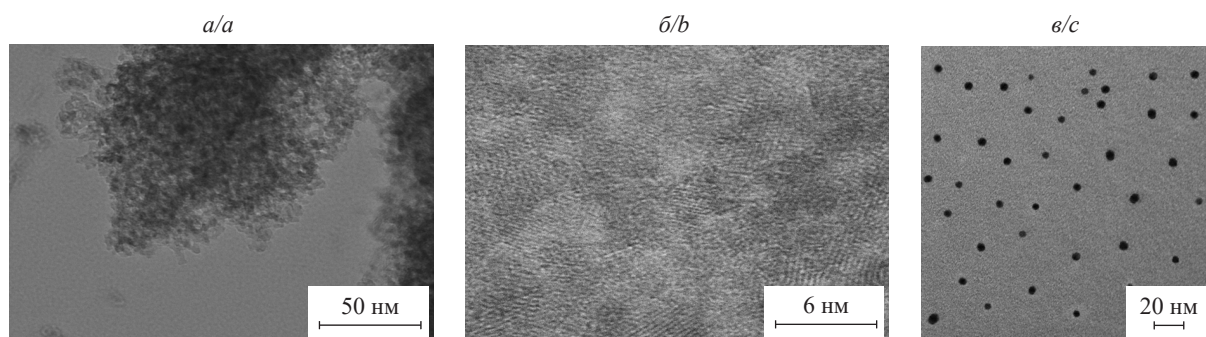


Рис. 2. ПЭМ-изображения наночастиц диоксида титана в ксерогеле, полученном из золя TiO_2 (а, б) и наночастиц золота (в)

Fig. 2. TEM images of titanium dioxide nanoparticles in xerogel obtained from TiO_2 sol (a, b) and gold nanoparticles (c)

Покровытия, полученные анодным окислением титана во фторидсодержащем этиленгликолевом электролите, являются высокоупорядоченными и состоят из вертикально расположенных диоксидтитановых трубок. Согласно данным СЭМ (см. рис. 1, г), нанотрубки TiO_2 имеют достаточно узкое распределение внутреннего диаметра $((60 \pm 5) \text{ нм})$ и толщины стенок $((12 \pm 2) \text{ нм})$.

Наночастицы Au, нанесенные из коллоида золота на подложку, показаны на рис. 2, в. Они имеют сферическую форму, средний диаметр 5 нм и характеризуются достаточно узким распределением по размеру.

На рис. 3 приведены спектры комбинационного рассеяния пленок TiO_2 и для сравнения показаны КРС-спектры чистых порошков анатаза и рутила. В соответствии с литературными данными [23; 24] в КРС-спектрах порошка анатаза наблюдаются пять пиков (при 144 (очень интенсивный); 200; 399; 518 и 639 cm^{-1}) и четыре пика (при 144 (слабый); 240; 449 и 612 cm^{-1}) в спектрах рутила. В КРС-спектре термической пленки наблюдаются только пики, характерные для кристаллической решетки рутила. Для гидролитической пленки наряду с пиками при 244; 444 и 608 cm^{-1} , относящимися к фазе рутила, выделяется интенсивный пик при 146 cm^{-1} , свойственный для анатаза. КРС-спектры УЗ-пленки также свидетельствуют о наличии двух фаз – рутила и анатаза. Спектры комбинационного рассеяния нанотрубок TiO_2 и золь-гель пленки практически совпадают с КРС-спектрами порошка анатаза. Как видно из рис. 3, в, в спектрах наблюдаются только пики кристаллической решетки анатаза: 145; 199; 399; 517 и 640 cm^{-1} . Сдвиг максимума наиболее интенсивного пика при 144 cm^{-1} (E_g) в сторону больших частот для нанотрубок (145 cm^{-1}), а также золь-гель пленок (146 cm^{-1}) и УЗ-пленок (146 cm^{-1}) можно связать с наноразмерными эффектами [25], а также наличием деформаций сжатия. Аналогичная тенденция отмечалась и в работах других авторов [25; 26].

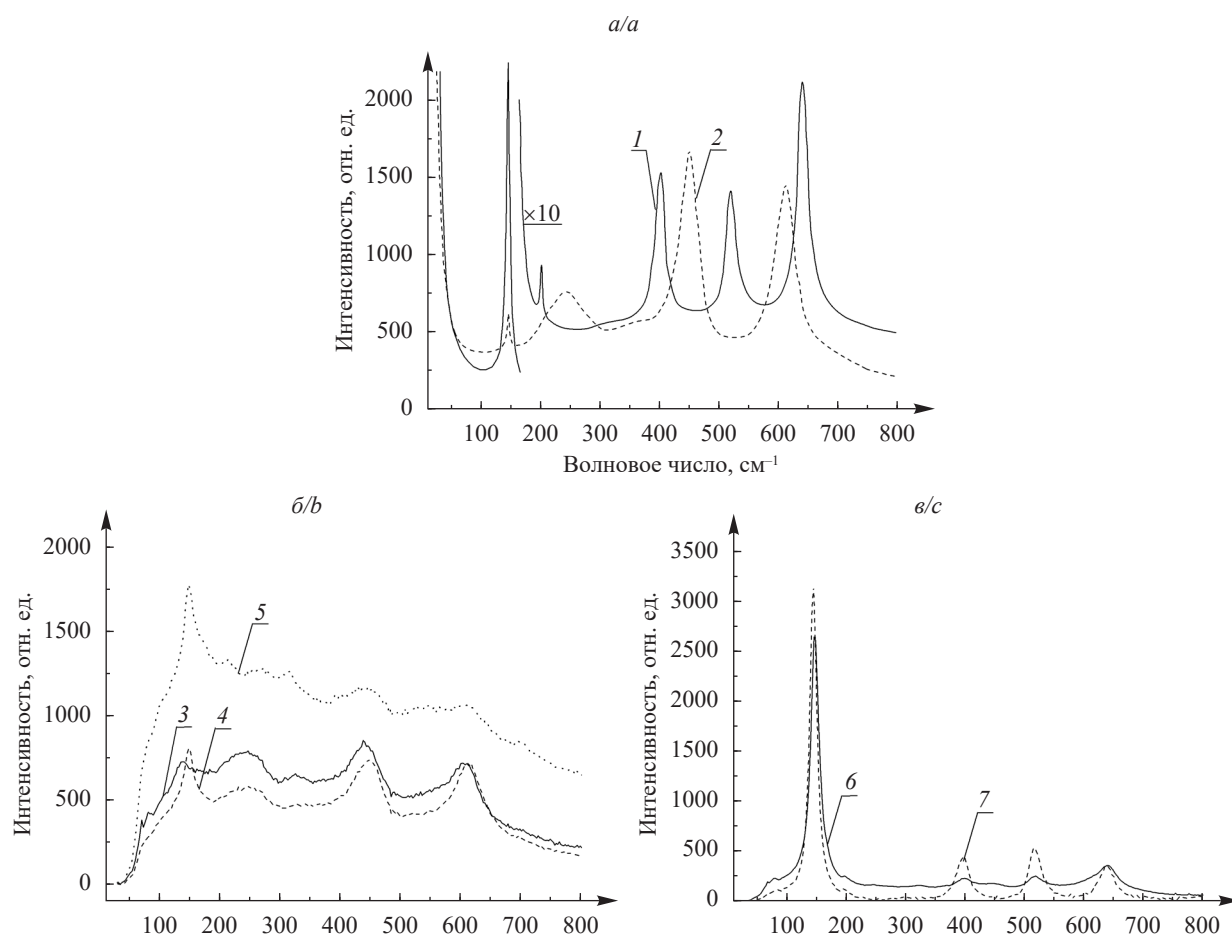


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния порошков (а) и пленок диоксида титана (б, в):

1 – порошок анатаза; 2 – порошок рутила; 3 – термическая пленка; 4 – гидролитическая пленка; 5 – УЗ-пленка;
6 – золь-гель пленка; 7 – анодная пленка, состоящая из упорядоченных нанотрубок TiO_2

Fig. 3. Raman spectra of anatase and rutile powders (a) as well as the titania films (b, c):

1 – anatase powder; 2 – rutile powder; 3 – thermal film; 4 – hydrolytic film; 5 – US film (film obtained via ultrasonic treatment);
6 – sol-gel film; 7 – anodic film consisted of ordered TiO_2 nanotubes

Результаты исследования реакции восстановления кислорода на диоксидтитановых электродах до и после их модифицирования наночастицами золота приведены на рис. 4 и в табл. 1. Сравнение электрокаталитической активности TiO_2 -электродов проводилось посредством сопоставления потенциала начала восстановления кислорода ($E_{\text{нв}}$) и (или) потенциала полуволны ($E_{1/2}$), а также плотности тока,

регистрируемой при потенциале полувольты. Важно отметить, что диоксидтитановые электроды, не модифицированные наночастицами золота, характеризуются хорошей стабильностью при многократном циклировании электродного потенциала, о чем свидетельствует постоянство их вольт-амперных характеристик уже после второго цикла. На вольтамперограммах восстановления кислорода на плотных TiO_2 -электродах (термические и гидролитические пленки) без наночастиц золота наблюдали лишь одну катодную волну при потенциалах ниже $-0,65$ В, относящуюся к необратимому восстановлению растворенного молекулярного кислорода (см. рис. 4, а, б). Потенциал начала восстановления кислорода в случае гидролитической пленки смещается приблизительно на $0,05$ В в положительном направлении по сравнению с термической пленкой.

Таблица 1

Значения потенциала полувольты восстановления кислорода ($E_{1/2}$) и плотности тока, регистрируемого при потенциале полувольты ($j_{1/2}$) для электродов на основе пленок TiO_2 и их композитов с наночастицами золота

Table 1

The values of half-wave potential ($E_{1/2}$) in oxygen reduction and current density recorded at the half-wave potential ($j_{1/2}$) for electrodes based on TiO_2 films and their composites with gold nanoparticles

Образец	$E_{1/2}$, В	$j_{1/2}$, мкА/см ²
Термическая пленка TiO_2	$-0,78$	179
Термическая пленка $\text{TiO}_2/\text{НЧ Au}$	$-0,75$	222
Гидролитическая пленка TiO_2	$-0,75$	176
Гидролитическая пленка $\text{TiO}_2/\text{НЧ Au}$	$-0,66$	218
УЗ-пленка	$-0,77$	160
УЗ-пленка/НЧ Au	$-0,73$	185
Золь-гель пленка	$-0,7$	153
Золь-гель пленка/НЧ Au	$-0,66$	176
Нанотрубки TiO_2	$-0,64$	164
Нанотрубки $\text{TiO}_2/\text{НЧ Au}$	$-0,64$ (волна от TiO_2)	163
	$-0,45$ (волна от НЧ Au)	82

На золь-гель пленке, а также на нанотрубках TiO_2 процесс электровосстановления кислорода протекает более эффективно по сравнению с плотными диоксидтитановыми пленками, о чем свидетельствует сдвиг $E_{\text{нв}}$ и $E_{1/2}$ в область более положительных потенциалов (см. рис. 4, з, д; табл. 1). Потенциал полувольты восстановления кислорода ($-0,77$ В) на УЗ-пленках близок к таковому для плотных пленок (см. рис. 4, в), но некоторые особенности, наблюдаемые на поляризационной кривой, указывают на сходство процесса РВК для всех исследуемых мезопористых систем. Форма поляризационных кривых, а также значения $E_{\text{нв}}$ и $E_{1/2}$, полученные для мезопористых электродов, свидетельствуют о сильном влиянии степени упорядоченности пор и их размеров на эффективность протекания процесса РВК. Так, на циклической вольтамперограмме (см. рис. 4, д), отображающей восстановление кислорода на нанотрубках TiO_2 , видны две катодные волны при потенциалах ниже $-0,65$ В. Подобно нанотрубкам, две катодные волны можно различить также на ЦВА-кривых для мезопористых пленок с неупорядоченной структурой пор. Первая волна электровосстановления кислорода на мезопористых электродах характеризуется более низким предельным током по сравнению с плотными электродами, что может быть объяснено уменьшением активной для электровосстановления молекул кислорода поверхности (за счет наличия глубоких пор) или затрудненной доставкой электронов из объема к поверхности электродов. При $E < -0,85$ на нанотрубках TiO_2 наблюдается ярко выраженная вторая катодная волна РВК. Для мезопористых пленок с неупорядоченной структурой пор (золь-гель и УЗ-пленки) вторая катодная волна проявляется в несколько меньшей степени. Механизм возникновения второй катодной волны пока однозначно не выяснен, но существуют гипотезы, объясняющие ее природу.

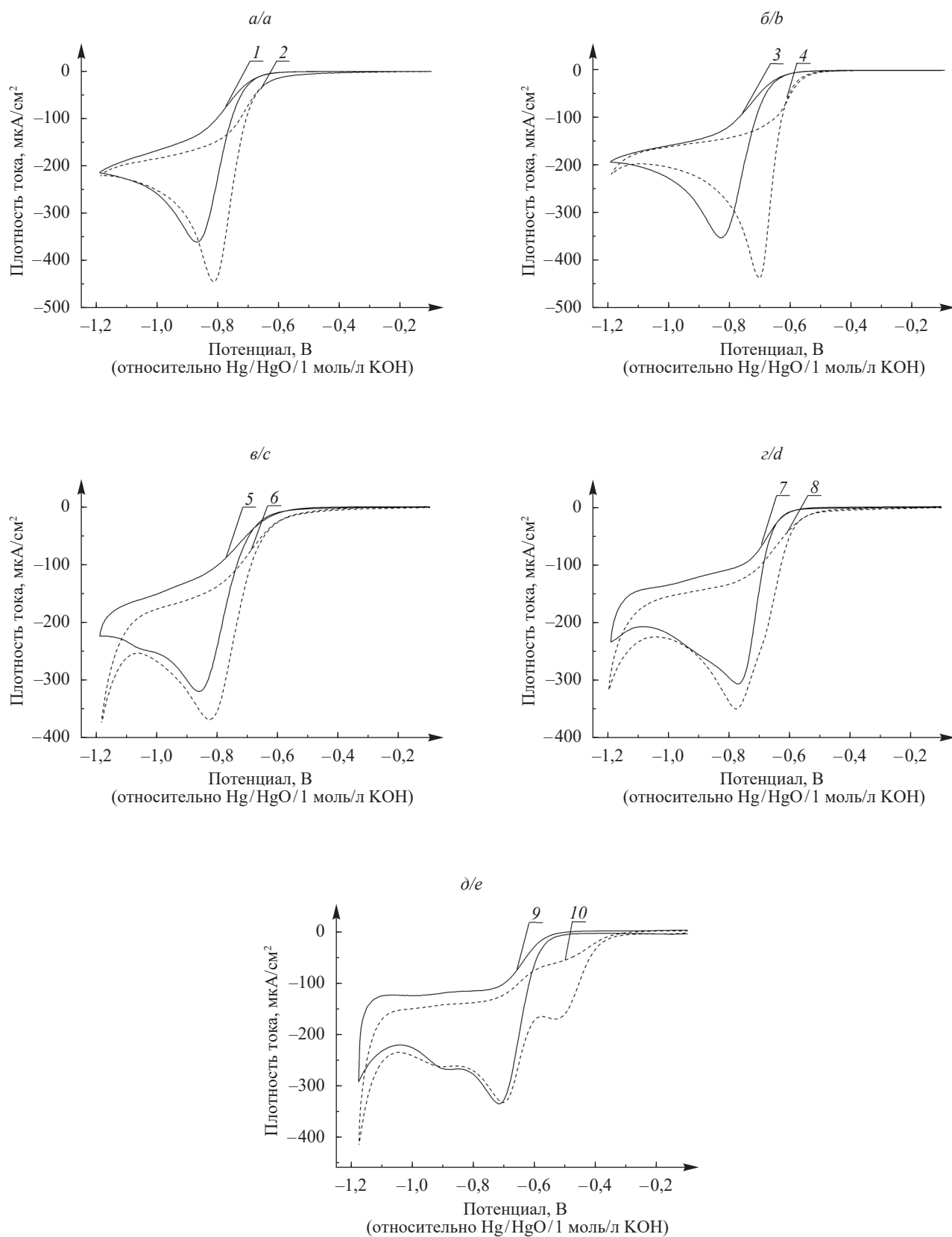
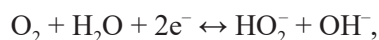


Рис. 4. ЦВА-кривые для исходных электродов TiO_2 (1, 3, 5, 7, 9) и после их модифицирования НЧ Au (2, 4, 6, 8, 10), измеренные в насыщенном кислородом растворе 0,1 моль/л KOH: а – термическая пленка; б – гидролитическая пленка; в – УЗ-пленка; г – золь-гель пленка; д – анодная пленка, состоящая из упорядоченных нанотрубок TiO_2

Fig. 4. CV curves for TiO_2 electrodes before (1, 3, 5, 7, 9) and after loading by Au nanoparticles (2, 4, 6, 8, 10) recorded in oxygen-saturated 0.1 mol/L KOH solution: а – thermal film; б – hydrolytic film; в – US-film; г – sol-gel film; д – anodic film consisted of ordered TiO_2 nanotubes

Согласно имеющимся литературным данным [27; 28], вторая волна тока может быть связана либо с ускорением РВК вследствие дополнительной генерации ионов Ti^{3+} при $E < -0,85$ В (по реакции $Ti^{IV}O_2 + e^- + H^+ \leftrightarrow Ti^{III}O(OH)$ [27]), либо со «стадийным» механизмом восстановления кислорода согласно следующим реакциям [28]:



Осаждение наночастиц золота с размером 5 нм на поверхность плотных TiO_2 -электродов приводит к заметному смещению волны РВК в анодную сторону. Так, $E_{1/2}$ в случае термической и гидролитической пленок при близком значении $j_{1/2}$ (см. табл. 1) смещается в анодную сторону на 0,03 и 0,09 В соответственно. Несколько большее снижение перенапряжения РВК при допировании наночастицами Au гидролитической пленки, по сравнению с термической, может быть связано со структурными особенностями диоксида титана либо с различиями в степени допирования оксидной матрицы. Важно отметить, что плотность тока, регистрируемого при $E_{1/2}$, для плотных TiO_2 -электродов после модифицирования наночастицами золота возрастает приблизительно в 1,2 раза.

Осаждение наночастиц золота на TiO_2 -электроды, полученные ультразвуковой обработкой, приводит к смещению $E_{1/2}$ и $E_{нв}$ в положительную сторону на 0,04 В и небольшому увеличению $j_{1/2}$. После осаждения наночастиц золота на поверхность золь-гель пленки потенциал переднего фронта волны восстановления кислорода также сдвигается в анодную сторону на 0,04 В. Однако в случае данной композитной системы на ЦВА кривой вместе с основным пиком при потенциале $-0,77$ В на переднем фронте волны можно различить широкое плечо при менее отрицательных потенциалах, вероятно относящееся к РВК на поверхности частиц золота (см. рис. 4, д).

Нанотрубки TiO_2 после осаждения наночастиц золота демонстрировали совершенно иное поведение в РВК по сравнению с другими Au/ TiO_2 -системами. На вольт-амперной кривой, характеризующей восстановления молекулярного кислорода на нанотрубках, допированных НЧ Au, помимо волн восстановления кислорода на диоксититановой матрице, появляется дополнительная волна тока при менее отрицательных потенциалах ($E_{1/2} = 0,45$ В), по-видимому связанная с восстановлением кислорода на поверхности частиц золота (см. рис. 4, д).

Для объяснения особенностей поведения нанотрубок диоксида титана в РВК были получены дополнительные сведения об электронных свойствах плотных и мезопористых электродов с помощью импедансных измерений. Анализ зависимостей Мотта – Шоттки, измеренных на TiO_2 -электродах, показал, что для электродов из нанотрубок TiO_2 значительно возрастает емкость вблизи потенциала $-0,4$ В, заметно отличающегося от потенциала начала фототока на этих электродах ($-0,97$ В). В то же время для плотных пленок рост емкости наблюдается вблизи потенциала плоских зон, который хорошо коррелирует с потенциалом начала фототока ($-0,62$ В для термической пленки и $-0,82$ В для гидролитической пленки) (табл. 2). Более сложное электрохимическое поведение электродов из нанотрубок TiO_2 в РВК, по сравнению с плотными электродами, можно объяснить структурными особенностями, влияющими на распределение общего скачка потенциала в нанотрубках в условиях внешней поляризации.

Таблица 2

Потенциал начала фототока ($E_{он}$, В) для электродов на основе плотных и мезопористых пленок TiO_2

Table 2

Photocurrent onset potential ($E_{он}$, V) for the electrodes based on dense and mesoporous TiO_2 films

Образец	$E_{он}$, В
Термическая пленка	$-0,62$
Гидролитическая пленка	$-0,82$
Золь-гель пленка	$-0,985$
УЗ-пленка	$-0,80$
Нанотрубки TiO_2	$-0,97$

Как отмечалось ранее [29], скорость темнового электрохимического процесса восстановления редокс-активных частиц на поверхности невырожденного полупроводникового электрода прямо пропорциональна концентрации свободных электронов на электродной поверхности, которая, в свою очередь, определяется величиной потенциала, модулирующего ширину области пространственного заряда (ОПЗ) на границе полупроводник – электролит. В нанотрубках, в отличие от плотных пленок TiO_2 , реальная электродная поверхность принципиально больше геометрической. Из-за малой толщины стенок нанотрубок (~12 нм) при анодной поляризации они оказываются полностью обедненными по основным носителям заряда (электронам), т. е. ОПЗ распространяется на всю толщину нанотрубок. В случае смещения потенциала в катодном направлении ширина ОПЗ постепенно уменьшается, и при определенном потенциале область пространственного заряда начинает модулироваться не только в плотном переходном слое оксида на границе нанотрубки – металлическая подложка, но и в стенках самих вертикальных нанотрубок [30; 31]. В этот момент открывается путь для транспорта электронов из подложки к огромной поверхности нанотрубок, а также к наночастицам золота, распределенным на этой поверхности. Значительный рост электродной емкости в этой области потенциалов связан с заполнением свободными электронами огромного числа поверхностных состояний, которыми богаты нанотрубки. Основываясь на вышесказанном, можно заключить, что высокая эффективность РВК на слоях нанотрубок TiO_2 (как немодифицированных, так и допированных наночастицами золота), по сравнению с неупорядоченными мезопористыми TiO_2 -пленками, может быть связана как с особенностями доставки свободных электронов к электродной поверхности в этих системах, так и с заметно более высокой подвижностью электронов в упорядоченных нанотрубках оксида относительно неупорядоченных мезопористых пленок, в которых транспорт электронов между наночастицами TiO_2 в объеме пленки осуществляется по прыжковому механизму [19; 32; 33].

Заключение

Получены плотные (непористые), а также мезопористые пленки диоксида титана с упорядоченной и неупорядоченной структурой пор, и исследована их электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода в щелочной среде. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света установлено, что морфология и структура плотных и мезопористых пленок зависят от метода их получения. Выявлено, что плотные пленки, полученные методами термической обработки поверхности титана и гидролиза полибутилтитаната, характеризуются гладкой поверхностью. Пленки, сформированные в результате ультразвуковой обработки поверхности титана, а также путем нанесения золя диоксида титана на вращающуюся подложку, имеют мезопористую структуру с неупорядоченным распределением пор. С помощью электрохимического анодирования во фторидсодержащем электролите получены также пленки, состоящие из высокоупорядоченных вертикальных нанотрубок диоксида титана. Методом спектроскопии КРС установлено, что полученные пленки имеют кристаллическую структуру и состоят из фаз рутила (термическая пленка) и анатаза (золь-гель пленка и нанотрубки), а также смеси этих фаз (гидролитическая пленка и УЗ-пленка). Показано, что эффективность протекания реакции восстановления кислорода на плотных и мезопористых диоксидтитановых пленках определяется их морфологией, структурой, а также степенью упорядоченности пор. На золь-гель пленке TiO_2 , а также на нанотрубках процесс электровосстановления кислорода протекает с меньшим перенапряжением по сравнению с плотными и ультразвуковыми диоксидтитановыми пленками. Модифицирование поверхности всех изученных пленок TiO_2 наночастицами золота приводит к увеличению их электрокаталитической активности, наблюдается снижение перенапряжения восстановления кислорода. Электрохимическое поведение нанотрубок TiO_2 , модифицированных наночастицами золота, отличается от поведения других композитов $\text{TiO}_2/\text{НЧ Au}$ появлением дополнительной волны тока при более положительных потенциалах. Наблюдаемые различия были интерпретированы особенностями доставки электронов к поверхности мезопористых TiO_2 -электродов с упорядоченной системой пор, которые заключаются в более высокой подвижности носителей заряда в нанотрубках диоксида титана и особой структуре области пространственного заряда в слое TiO_2 .

Библиографические ссылки

1. Li D, Lv H, Kang Y, Markovic NM, Stamenkovic VR. Progress in the Development of Oxygen Reduction Reaction Catalysts for Low-Temperature Fuel Cells. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. 2016;7(1):509–532. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-080615-034526.
2. Lipkowsky J, Ross PN. *Electrocatalysis*. New York: Wiley-VCH; 1998.
3. Колбасов ГЯ, Воробец ВС, Кордубан АМ, Шпак АП, Медведский ММ, Колбасова ИГ и др. Электроды на основе нанодисперсных оксидов титана и вольфрама для сенсора растворенного кислорода. *Журнал прикладной химии*. 2006;79(4):605–610. DOI: 10.1134/S1070427206040173.

4. Вахнин ДД, Придорогина ВЕ, Полянский ЛН, Кравченко ТА, Горшков ВС. Редокс-сорбция растворенного в воде кислорода на наночастицах меди в ионообменной матрице. *Журнал физической химии*. 2018;92(1):155–160. DOI: 10.7868/S0044453718010302.
5. Shao M, Chang Q, Dodelet JP, Chenitz R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews*. 2016;116(6):3594–3657. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00462.
6. Nørskov JK, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin JR, Bligaard T, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(46):17886–17892. DOI: 10.1021/jp047349j.
7. Трипачев ОВ, Тарасевич МР. Размерный эффект в электровосстановлении кислорода на золоте в широком диапазоне pH. *Журнал физической химии*. 2013;87(5):835–841. DOI: 10.7868/S0044453713050294.
8. Štrbac S, Adžić RR. The influence of pH on reaction pathways for O₂ reduction on the Au(100) face. *Electrochimica Acta*. 1996;41(18):2903–2908. DOI: 10.1016/0013-4686(96)00120-X.
9. Solla-Gullón J, Vidal-Iglesias FJ, Feliu JM. Shape dependent electrocatalysis. *Annual Reports on the Progress of Chemistry – Section C*. 2011;107:263–297. DOI: 10.1039/c1pc90010b.
10. Tang W, Lin H, Kleiman-Shwarscstein A, Stucky GD, McFarland EW. Size-dependent activity of gold nanoparticles for oxygen electroreduction in alkaline electrolyte. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(28):10515–10519. DOI: 10.1021/jp710929n.
11. Sui S, Wang X, Zhou X, Su Y, Riffat S, Liu C-J. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5:1808–1825. DOI: 10.1039/C6TA08580F.
12. Trasatti S. Interfacial electrochemistry of conductive oxides for electrocatalysis. In: Wieckowski A, editor. *Interfacial electrochemistry, theory, experiment and applications*. New York: Marcel Dekker Inc.; 1999. p. 769–793.
13. Curnic OJ, Mendes PM, Pollet BG. Enhanced durability of a Pt/C electrocatalyst derived from Nafion-stabilised colloidal platinum nanoparticles. *Electrochemistry Communication*. 2010;12(8):1017–1020. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.05.013.
14. Tang H, Su Y, Zhang B, Lee AF, Isaacs MA, Wilson K, et al. Classical strong metal-support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide. *Science Advances*. 2017;3(5):e170023-1–e170023-8. DOI: 10.1126/sciadv.1700231.
15. Bagheri S, Mohd Hir ZA, Termeh Yousefi A, Bee Abdul Hamid S. Progress on mesoporous titanium dioxide: synthesis, modification and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015;218:206–222. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.05.028.
16. Ong W-J, Tan L-L, Chai S-P, Yong S-T, Mohamed AR. Highly reactive {001} facets of TiO₂-based composites: synthesis, formation mechanism and characterization. *Nanoscale*. 2014;6(4):1946–2008. DOI: 10.1039/c3nr04655a.
17. Pei DN, Gong L, Zhang AY, Zhang X, Chen JJ, Mu Y, et al. Defective titanium dioxide single crystals exposed by high-energy {001} facets for efficient oxygen reduction. *Nature Communications*. 2015;6:68696. DOI: 10.1038/ncomms9696.
18. Марьева ЕА, Попова ОВ. *Электрoхимическое модифицирование титана в водно-органических электролитах*. Таганрог: Южный федеральный университет; 2016.
19. Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie – International Edition*. 2011;50(13):2904–2939. DOI: 10.1002/anie.201001374.
20. Maltanova H, Poznyak S, Ivanovskaya M, Scharnagl N, Sarykevich M, Salak AN, et al. Effect of fluoride-mediated transformations on electrocatalytic performance of thermally treated TiO₂ nanotubular layers. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2019;221:34–41. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2019.02.006.
21. Maltanova H, Poznyak S, Sarykevich M, Ivanovskaya M. Electrocatalytic activity of Au nanoparticles onto TiO₂ nanotubular layers in oxygen electroreduction reaction: size and support effects. *Electrochimica Acta*. 2016;222:1013–1020. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.11.070.
22. Ovodok E, Maltanova H, Poznyak S, Ivanovskaya M, Kudlash A, Scharnagl N, et al. Synthesis and characterization of efficient TiO₂ mesoporous photocatalysts. *Materials Today: proceedings*. 2017;5(9):11526–11533. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.09.062.
23. Poznyak SK, Sviridov VV, Kulak AI, Samtsov MP. Photoluminescence and electroluminescence at the TiO₂-electrolyte interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992;340(1–2):73–97. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80290-K.
24. Felske A, Plieth WJ. Raman spectroscopy of titanium dioxide layers. *Electrochimica Acta*. 1989;34(1):75–77. DOI: 10.1016/0013-4686(89)80012-X.
25. Шульга ЮМ, Матюшенко ДВ, Кабачков ЕН, Колесникова АМ, Куркин ЕН, Домашнев ИА и др. Корреляция частоты колебания Eg(1) и полуширины пика (101) на рентгенограмме наноразмерных частиц анатаза TiO₂. *Журнал технической физики*. 2010;80(1):142–144. DOI: 10.13140/RG.2.1.5017.1049.
26. Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky LS, Caruso RA, Shchukin DG, Muddle BC. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. 2005;71(2–3):184302. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.184302.
27. Mentus SV. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide, *Electrochimica Acta*. 2004;50:27–32. DOI:10.1016/j.electacta.2004.07.009.
28. Bonnefont A, Ryabova AS, Schott T, Kéranguéven G, Istomin SY, Antipov EV, et al. Challenges in the understanding oxygen reduction electrocatalysis on transition metal oxides. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2019;14:23–31. DOI: 10.1016/j.coelec.2018.09.010.
29. Freund T, Morrison SR. Mechanism of cathodic processes on the semiconductor zinc oxide. *Surface Science*. 1968;9(1):119–132. DOI: 10.1016/0039-6028(68)90167-2.
30. Lynch RP, Ghicov A, Schmuki P. A photo-electrochemical investigation of self-organized TiO₂ nanotubes. *Journal of the Electrochemical Society*. 2010;157(3):G76–G84. DOI: 10.1149/1.3276455.
31. Zhu H, Zhao M, Zhou J, Li W, Wang H, Xu Z, et al. Surface states as electron transfer pathway enhanced charge separation in TiO₂ nanotube water splitting photoanodes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;234:100–108. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.04.040.
32. Riboni F, Nguyen NT, So S, Schmuki P. Aligned metal oxide nanotube arrays: key-aspects of anodic TiO₂ nanotube formation and properties. *Nanoscale Horizons*. 2016;1:445–466. DOI: 10.1039/c6nh00054a.
33. Regonini D, Chen G, Leach C, Clemens FJ. Comparison of photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes and sol-gel. *Electrochimica Acta*. 2016;213:31–36. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.07.097.

References

1. Li D, Lv H, Kang Y, Markovic NM, Stamenkovic VR. Progress in the Development of Oxygen Reduction Reaction Catalysts for Low-Temperature Fuel Cells. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. 2016;7(1):509–532. DOI: 10.1146/anurev-chembioeng-080615-034526.
2. Lipkowski J, Ross PN. *Electrocatalysis*. New York: Wiley-VCH; 1998.
3. Kolbasov GY, Vorobets VS, Korduban AM, Shpak AP, Medvedskii MM, Kolbasova IG, et al. Electrodes based on nanodispersed titanium and tungsten oxides for a sensor of dissolved oxygen. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2006;79(4):605–610. Russian. DOI: 10.1134/S1070427206040173.
4. Vakhnin DD, Pridorogina VE, Polyanskii LN, Kravchenko TA, Gorshkov VS. Redox sorption of oxygen dissolved in water on copper nanoparticles in an ion exchange matrix. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2018;92(1):155–160. Russian. DOI: 10.7868/S004453718010302.
5. Shao M, Chang Q, Dodelet JP, Chenitz R. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Reviews*. 2016;116(6):3594–3657. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00462.
6. Nørskov JK, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin JR, Bligaard T, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(46):17886–17892. DOI: 10.1021/jp047349j.
7. Tripachev OV, Tarasevich MR. Effect of size in oxygen electroreduction on gold over a wide range of pH. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2013;87(5):835–841. Russian. DOI: 10.7868/S004453713050294.
8. Štrbac S, Adžić RR. The influence of pH on reaction pathways for O₂ reduction on the Au(100) face. *Electrochimica Acta*. 1996;41(18):2903–2908. DOI: 10.1016/0013-4686(96)00120-X.
9. Solla-Gullón J, Vidal-Iglesias FJ, Feliu JM. Shape dependent electrocatalysis. *Annual Reports on the Progress of Chemistry – Section C*. 2011;107:263–297. DOI: 10.1039/c1pc90010b.
10. Tang W, Lin H, Kleiman-Shwarshtein A, Stucky GD, McFarland EW. Size-dependent activity of gold nanoparticles for oxygen electroreduction in alkaline electrolyte. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(28):10515–10519. DOI: 10.1021/jp710929n.
11. Sui S, Wang X, Zhou X, Su Y, Riffat S, Liu C-J. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5:1808–1825. DOI: 10.1039/C6TA08580F.
12. Trasatti S. Interfacial electrochemistry of conductive oxides for electrocatalysis. In: Wieckowski A, editor. *Interfacial electrochemistry, theory, experiment and applications*. New York: Marcel Dekker Inc.; 1999. p. 769–793.
13. Curnic OJ, Mendes PM, Pollet BG. Enhanced durability of a Pt/C electrocatalyst derived from Nafion-stabilised colloidal platinum nanoparticles. *Electrochemistry Communication*. 2010;12(8):1017–1020. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.05.013.
14. Tang H, Su Y, Zhang B, Lee AF, Isaacs MA, Wilson K, et al. Classical strong metal-support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide. *Science Advances*. 2017;3(5):e170023-1–e170023-8. DOI: 10.1126/sciadv.1700231.
15. Bagheri S, Mohd Hir ZA, Termeh Yousefi A, Bee Abdul Hamid S. Progress on mesoporous titanium dioxide: synthesis, modification and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015;218:206–222. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.05.028.
16. Ong W-J, Tan L-L, Chai S-P, Yong S-T, Mohamed AR. Highly reactive {001} facets of TiO₂-based composites: synthesis, formation mechanism and characterization. *Nanoscale*. 2014;6(4):1946–2008. DOI: 10.1039/c3nr04655a.
17. Pei DN, Gong L, Zhang AY, Zhang X, Chen JJ, Mu Y, et al. Defective titanium dioxide single crystals exposed by high-energy {001} facets for efficient oxygen reduction. *Nature Communications*. 2015;6:68696. DOI: 10.1038/ncomms9696.
18. Mareva EA, Popova OV. *Electrochemical modification of titanium in aqueous-organic electrolytes*. Taganrog: Southern Federal University; 2016. Russian.
19. Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie – International Edition*. 2011;50(13):2904–2939. DOI: 10.1002/anie.201001374.
20. Malanava H, Poznyak S, Ivanovskaya M, Scharnagl N, Sarykevich M, Salak AN, et al. Effect of fluoride-mediated transformations on electrocatalytic performance of thermally treated TiO₂ nanotubular layers. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2019;221:34–41. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2019.02.006.
21. Malanava H, Poznyak S, Sarykevich M, Ivanovskaya M. Electrocatalytic activity of Au nanoparticles onto TiO₂ nanotubular layers in oxygen electroreduction reaction: size and support effects. *Electrochimica Acta*. 2016;222:1013–1020. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.11.070.
22. Ovodok E, Malanava H, Poznyak S, Ivanovskaya M, Kudlash A, Scharnagl N, et al. Synthesis and characterization of efficient TiO₂ mesoporous photocatalysts. *Materials Today: proceedings*. 2017;5(9):11526–11533. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.09.062.
23. Poznyak SK, Sviridov VV, Kulak AI, Samtsov MP. Photoluminescence and electroluminescence at the TiO₂-electrolyte interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992;340(1–2):73–97. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80290-K.
24. Felske A, Plieth WJ. Raman spectroscopy of titanium dioxide layers. *Electrochimica Acta*. 1989;34(1):75–77. DOI: 10.1016/0013-4686(89)80012-X.
25. Shul'ga YM, Matyushenko DV, Kabachkov EN, Kolesnikova AM, Kurkin EN, Domashnev IA, et al. Correlation between the Eg(1) oscillation frequency and half-width of the (101) peak in the X-ray diffraction pattern of TiO₂ anatase nanoparticles. *Technical Physics*. 2010;80(1):142–144. Russian. DOI: 10.13140/RG.2.1.5017.1049.
26. Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky LS, Caruso RA, Shchukin DG, Muddle BC. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. 2005;71(2–3):184302. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.184302.
27. Mentus SV. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide. *Electrochimica Acta*. 2004;50(1):27–32. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.07.009.
28. Bonnefont A, Ryabova AS, Schott T, Kéranguéven G, Istomin SY, Antipov EV, et al. Challenges in the understanding oxygen reduction electrocatalysis on transition metal oxides. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2019;14:23–31. DOI: 10.1016/j.coelec.2018.09.010.
29. Freund T, Morrison SR. Mechanism of cathodic processes on the semiconductor zinc oxide. *Surface Science*. 1968;9(1):119–132. DOI: 10.1016/0039-6028(68)90167-2.

30. Lynch RP, Ghicov A, Schmuki P. A photo-electrochemical investigation of self-organized TiO₂ nanotubes. *Journal of the Electrochemical Society*. 2010;157(3):G76–G84. DOI: 10.1149/1.3276455.
31. Zhu H, Zhao M, Zhou J, Li W, Wang H, Xu Z, et al. Surface states as electron transfer pathway enhanced charge separation in TiO₂ nanotube water splitting photoanodes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;234:100–108. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.04.040.
32. Riboni F, Nguyen NT, So S, Schmuki P. Aligned metal oxide nanotube arrays: key-aspects of anodic TiO₂ nanotube formation and properties. *Nanoscale Horizons*. 2016;1:445–466. DOI: 10.1039/c6nh00054a.
33. Regonini D, Chen G, Leach C, Clemens FJ. Comparison of photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes and sol-gel. *Electrochimica Acta*. 2016;213:31–36. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.07.097.

Статья поступила в редколлегию 27.05.2020.
Received by editorial board 27.05.2020.

УДК 546.05+546.776

УПРАВЛЕНИЕ СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ – МОЛИБДЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Т. В. СВИРИДОВА¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Показано, что проведение сольвотермического синтеза смешанного оксида ванадия – молибдена $0,5V_2O_5 : 0,5MoO_3$ в присутствии поверхностно-активных веществ позволяет эффективно управлять фазообразованием и получать игольчатые кристаллы с высоким аспектным отношением. При этом синтез в присутствии полиэтиленгликолей (неионогенных поверхностно-активных веществ) обеспечивает блокирование терминальных ОН-групп на поверхности смешанного оксида и предупреждает спекание образующихся сетчатых структур, характеризующихся высокими значениями отношения поверхность/объем и перспективных для использования в гетерогенном катализе.

Ключевые слова: смешанный оксид ванадия – молибдена; сольвотермический синтез; поверхностно-активные вещества; сетчатые структуры.

Благодарность. Работа была выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х20Р-073).

CONTROLLING THE SOLVOTHERMAL SYNTHESIS OF THE MIXED VANADIUM – MOLYBDENUM OXIDES BY EMPLOYING SURFRACANTS

T. V. SVIRIDOVA^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

It is shown that the solvothermal synthesis of mixed vanadium – molybdenum oxide $0.5V_2O_5 : 0.5MoO_3$ in the presence of surfactants permits one to exert an effective control over the phase formation and to obtain needle-like crystals exhibiting high aspect ratio. The synthesis in the presence of polyethylene-glycol (non-ionogenic surfactant) ensures blocking of the terminal OH-groups at the surface of mixed oxide thus preventing the agglomeration of arising grid structures with high surface-to-volume ratio showing much promise as the heterogeneous catalysts.

Keywords: mixed vanadium – molybdenum oxide; solvothermal synthesis; surfactants; grid structures.

Acknowledgements. This work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. Kh20R-073).

Образец цитирования:

Свиридова ТВ. Управление сольвотермическим синтезом смешанных оксидов ванадия – молибдена с использованием поверхностно-активных веществ. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;2:76–81.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-76-81>

For citation:

Sviridova TV. Controlling the solvothermal synthesis of the mixed vanadium – molybdenum oxides by employing surfactants. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;2:76–81. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-76-81>

Автор:

Татьяна Викторовна Свиридова – доктор химических наук; профессор кафедры неорганической химии химического факультета.

Author:

Tatyana V. Sviridova, doctor of science (chemistry); professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
sviridova@bsu.by

Введение

Процессы термостимулированной поликонденсации оксосоединений переходных металлов (прежде всего оксокислот молибдена, вольфрама, ванадия) открывают широкие возможности в области синтеза смешанных оксидов переменного состава [1–3], способных функционировать в качестве эффективных гетерогенных катализаторов окислительных процессов [4–6]. В случае поликонденсационного синтеза смешанных оксидов $V_2O_5 : MoO_3$ протекание процессов оляции оксокислот-прекурсоров оксидной фазы происходит в условиях, близких к равновесным, что делает возможным образование необычных смешанно-оксидных форм, представляющих собой твердые растворы замещения [3; 7–9]. Последнее позволяет эффективно управлять редокс-состоянием ионов ванадия в оксидной матрице за счет варьирования содержания оксида молибдена. В то же время продукты поликонденсационного синтеза представляют собой ксерогель [1; 3; 10], что делает затруднительным создание на этой основе каталитических систем прикладного назначения [11–13].

В настоящей работе проведено исследование возможности управления фазообразованием при протекании поликонденсационного синтеза смешанного оксида $V_2O_5 : MoO_3$ в сольвотермических условиях за счет введения в реакционный раствор поверхностно-активных веществ.

Методика исследования

Сольвотермический синтез смешанного оксида $V_2O_5 : MoO_3$ в водной среде в присутствии поверхностно-активных добавок, управляющих процессом кристаллизации оксидной фазы, осуществлялся путем термостатирования при 100 °С смеси полученных методом ионного обмена [14] ванадиевой и молибденовой кислот (суммарная концентрация кислот 0,2 моль/л, молярное соотношение 1 : 1). В ходе синтеза объем рабочего раствора поддерживался на постоянном уровне. Для управления ходом фазообразования были использованы поверхностно-активные вещества (ПАВ) различного типа: анионный натрийлаурилсульфат (I), катионный алкилбензилдиметиламмонийхлорид (II), а также полиэтиленгликолевый ОС-20 (III), функционирующий как неионогенный ПАВ (рис. 1).

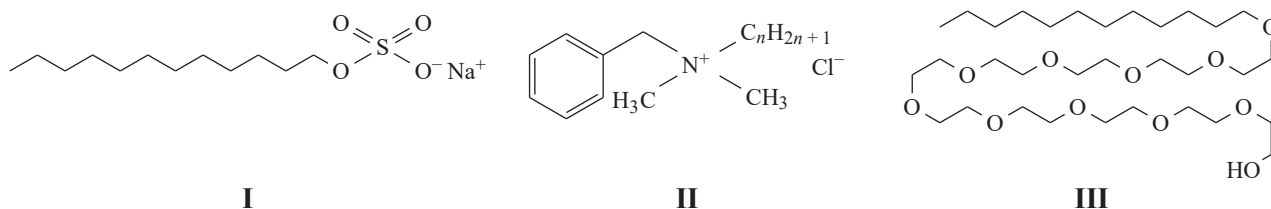


Рис. 1. Поверхностно-активные вещества
Fig. 1. Surfactants

Во всех случаях ПАВ вводились в рабочий раствор в концентрации 0,02 г/дм³. За кинетикой формирования смешанно-оксидной фазы следили по светорассеянию маточного раствора и текущей величине pH. Общая продолжительность синтеза составляла 240 мин. Значения ξ -потенциала образующихся коллоидных частиц смешанного оксида были измерены с помощью приборов Бертон и измерителя Nanosizer ZS90 (Malvern, Великобритания).

Полученный смешанный оксид $V_2O_5 : MoO_3$ отделялся от маточного раствора центрифугированием, его фазовый состав определялся с использованием дифрактометра (излучение CuK_α) PANalytical Empyrean (Нидерланды). Морфология синтезированных оксидных фаз исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп LEO-1420, Carl Zeiss, Германия).

Результаты и их обсуждение

Формирующиеся в ходе сольвотермического синтеза оксидные частицы V_2O_5 и MoO_3 имеют отрицательный заряд и характеризуются значениями ξ -потенциала, лежащими в области –100 мВ. Изменение кислотности среды в ходе синтеза [2; 15] влияет на заряд растущих оксидно-гидроксидных частиц, которые можно представить в качестве мицелл следующего состава:

$$[0,5V_2O_5 : 0,5MoO_3 \cdot kH_2O]nV_xMo_yO_t^{z-}/(zn - m)H^+/mH^+,$$

где $V_xMo_yO_t^{z-}$ соответствуют анионам поливанадий-молибденовой кислоты, адсорбированной на поверхности формирующихся смешанно-оксидных мицелл.

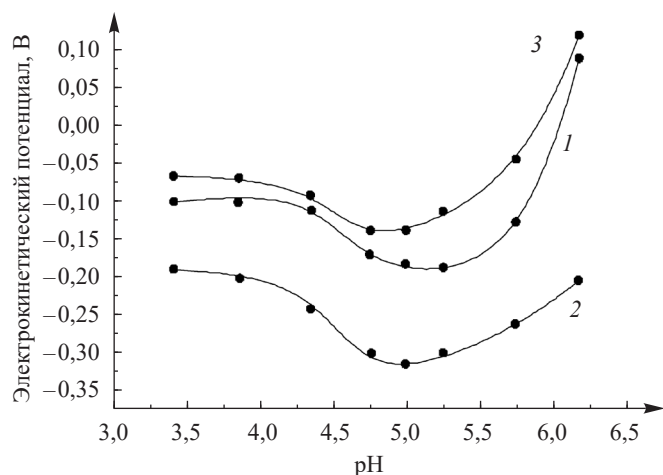


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала коллоидных частиц $0,5V_2O_5 : 0,5MoO_3$ от кислотности среды в отсутствие в растворе ПАВ (1), в присутствии в растворе ПАВ I (2), ПАВ II (3)

Fig. 2. The pH-dependence of ζ -potential of colloidal $0,5V_2O_5 : 0,5MoO_3$ particles (1) in the absence of surfactants in the solution; in the presence of surfactants: I (2) and II (3)

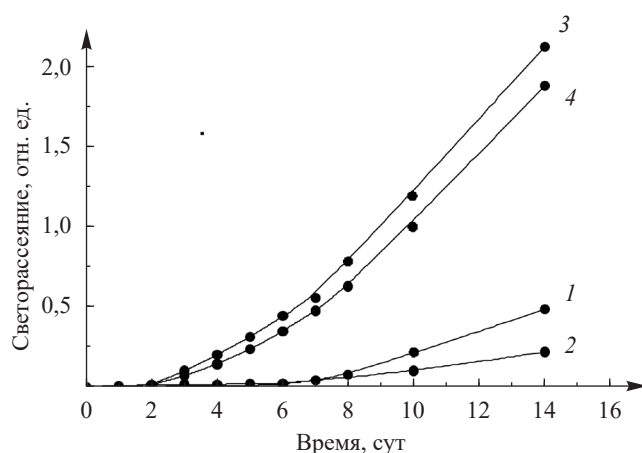


Рис. 3. Кинетические кривые изменения светорассеяния реакционной среды в ходе спонтанной поликонденсации в 0,2 моль/л раствора смешанной оксокислоты ванадия и молибдена $0,5V_2O_5 : 0,5MoO_3$ в отсутствие в растворе ПАВ (1), в присутствии в растворе ПАВ I (2), ПАВ II (3), ПАВ III (4)

Fig. 3. Time dependence of light scattering of reaction medium obtained during the spontaneous polycondensation in 0.2 mol/L solution of the mixed vanadic–molybdic acid in the absence of surfactants (1), in the presence of surfactants: I (2), II (3) and III (4)

в присутствии катионного ПАВ II образуются палочкообразные кристаллы мультимикронной длины (подобные игольчатым кристаллам индивидуальных оксидов V_2O_5 и MoO_3 , формирующихся в жестких гидротермальных условиях [21–23]). Таким образом, адсорбция ПАВ на оксидной поверхности затрудняет рост протяженных оксидных ламелей. В результате увеличение кристаллитов $V_2O_5 : MoO_3$, осуществляющееся за счет коагуляции первичных смешанно-оксидных частиц, которая протекает особенно эффективно в случае катионных ПАВ, увеличивает электрокинетический потенциал, начинает носить однонаправленный характер. Наиболее ярко тенденция к направленному росту частиц смешанного оксида $V_2O_5 : MoO_3$ проявляется в случае неионогенного ПАВ III, в присутствии которого в ходе сольвотермического синтеза формируются усы из смешанного оксида, имеющие длину в десятки микрон (см. рис. 4).

Результатом изменения зарядового состояния частиц является соответствующий сдвиг ζ -потенциала (рис. 2). Наблюдающийся при этом сложный характер pH-зависимости электрокинетического потенциала обусловлен деполимеризацией мицеллярных частиц в области достижения изоэлектрической точки [16–18]. Присутствие в реакционном растворе анионного ПАВ I приводит к уменьшению электрокинетического потенциала (см. рис. 2), что снижает эффективность поликонденсационного синтеза и уменьшает общую скорость образования оксидной фазы (как в условиях термостимулированного синтеза, так и в условиях спонтанной поликонденсации (рис. 3)).

В то же время введение в реакционную среду катионного ПАВ II сопровождается перезарядкой оксидных частиц, что приводит к эффективной коалесценции последних и резко (в 5–7 раз) увеличивает скорость образования оксидной фазы в результате поликонденсационного синтеза. Аналогичное существенное возрастание скорости накопления смешанно-оксидной фазы наблюдается также в присутствии в реакционной среде неионогенного ПАВ III (см. рис. 3). Можно предположить, что роль указанного соединения как регулятора фазообразования состоит в пространственной ориентации олигомеров смешанной оксокислоты, что способствует дальнейшему протеканию процессов ослияции [19; 20].

Проведение сольвотермического синтеза в присутствии ПАВ существенным образом сказывается не только на ходе фазообразования, но и на дальнейшей конверсии первичных оксидных частиц в макроскопические кристаллы. Как видно из рис. 4, в присутствии ПАВ формируются не компактные частицы слоистого строения, а игольчатые (палочкообразные) кристаллы, причем природа управляющего фазообразованием соединения (тип используемого ПАВ) существенным образом влияет на величину аспектного отношения. Так, смешанно-оксидные частицы $V_2O_5 : MoO_3$, образующиеся в процессе сольвотермического синтеза в присутствии анионного ПАВ I, представляют собой иглы длиной несколько десятков нанометров (см. рис. 4), в то время как

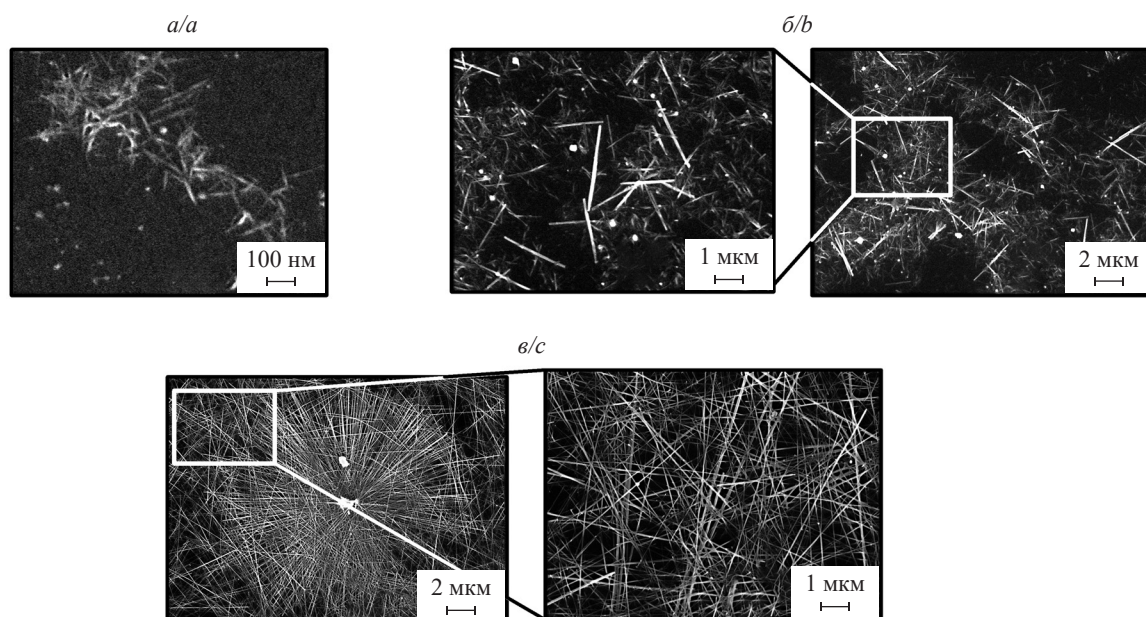


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения частиц $0.5V_2O_5 : 0.5MoO_3$, полученных в присутствии ПАВ I (а), ПАВ II (б), ПАВ III (в)

Fig. 4. Electron micrographs of $0.5V_2O_5 : 0.5MoO_3$ particles grown in the presence of surfactants: I (a), II (b) and III (c)

Такой эффективный контроль за фазообразованием можно объяснить пассивацией периферийных ОН-групп у формирующихся частиц (в том числе с участием собственных гидроксильных групп поверхностно-активного соединения [24]), а также считать следствием выстраивания «хвостов» адсорбированных молекул таким образом, чтобы сохранялось только одно направление преимущественного роста смешанно-оксидной фазы [25]. Следует отметить, что, в отличие от катионных и анионных ПАВ, неионогенные ПАВ оказываются в состоянии обеспечить надежное блокирование терминальных гидроксильных групп на поверхности синтезированной оксидной фазы, что предупреждает спекание смешанного оксида в ходе дальнейшей термообработки (последнее хорошо прослеживается на рис. 5, который свидетельствует о том, что иглообразные кристаллы, полученные в присутствии ПАВ I и ПАВ II, при прогреве конвертируются в сплошную оксидную массу, в то время как аналогичные частицы, синтезированные в присутствии ПАВ III, сохраняются при прогреве в неизменном виде).

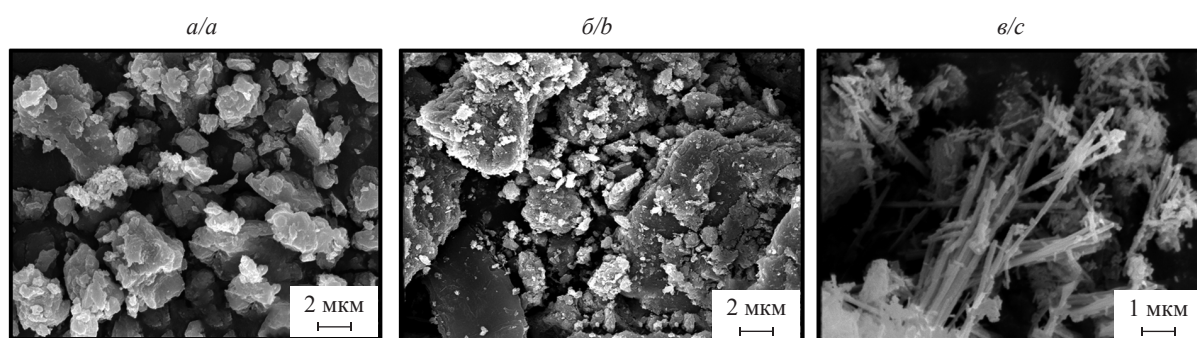


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения смешанно-оксидных частиц $0.5V_2O_5 : 0.5MoO_3$, подвергнутых отжигу при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч. Синтез смешанно-оксидных частиц выполнен в присутствии ПАВ I (а), ПАВ II (б), ПАВ III (в)

Fig. 5. Electron micrographs of $0.5V_2O_5 : 0.5MoO_3$ particles annealed at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h. The synthesis of mixed-oxide was performed in the presence of surfactants: I (a), II (b) and III (c)

Последнее обстоятельство открывает возможность получения сетчатых смешанно-оксидных структур с высоким отношением поверхность/объем [26–28], способных сохраняться в процессе функционирования при повышенных температурах, что позволяет рассматривать процессы управляемого поликонденсационного синтеза в присутствии неионогенных ПАВ в качестве перспективного метода создания смешанно-оксидных гетерогенных катализаторов и химической инженерии их поверхности.

Библиографические ссылки

1. Jolivet J-P, Henry M, Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Weinheim Wiley; 2000. 321 p.
2. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: characteristics, production and application*. New York: Nova Science; 2012. p. 147–179.
3. Свиридова ТВ, Антонова АА, Кокорин АИ, Дегтярев ЕН, Свиридов ДВ. Наноструктурированные смешанные молибден-ванадиевые оксиды, синтезированные сольвотермическим методом. *Химическая физика*. 2015;34(1):25–31. DOI: 10.7868/S0207401X15010112.
4. Вахрушин ПА, Свиридова ТВ, Вишнецкая МВ, Свиридов ДВ, Кокорин АИ. Окисление додекана на ванадий-молибденом катализаторе. *Химическая физика*. 2012;31(11):28–32. DOI: 10.1134/S1990793112060164.
5. Барабошина АА, Свиридова ТВ, Кокорин АИ, Коварский АЛ, Свиридов ДВ. Твердофазный синтез смешанного молибден-ванадиевого оксида тубулярной морфологии. *Химическая физика*. 2016;35(2):26–32. DOI: 10.7868/S0207401X16020035.
6. Бойков ЕВ, Свиридова ТВ, Вишнецкая МВ, Свиридов ДВ, Кокорин АИ. Окисление бензола в присутствии тиюфена на ванадий-молибденом катализаторе. *Химическая физика*. 2013;32(5):50–54. DOI: 10.7868/S0207401X13050026.
7. Антонова АА, Свиридова ТВ, Бойков ЕВ, Карпушенков СА, Кокорин АИ, Свиридов ДВ. Сольвотермический синтез смешанно-оксидных молибден-ванадиевых катализаторов. В: Ивашкевич ОА, редактор. *Свиридовские чтения. Выпуск 8*. Минск: БГУ; 2012. с. 7–14.
8. Giebler L, Wirth A, Martens JA, Vogel H, Fuess H. Phase transitions of V–Mo–W mixed oxides during reduction/re-oxidation cycles. *Applied Catalysis A: General*. 2010;379(1–2):155–165. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.03.022.
9. Langeslay RR, Kaphan DM, Marshall CL, Stair PC, Sattelberger AP, Delferro M. Catalytic applications of vanadium: a mechanistic perspective. *Chemical Reviews*. 2019;119(4):2128–2191. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00245.
10. Свиридова ТВ, Антонова АА, Бойков ЕВ, Вишнецкая МВ, Свиридов ДВ, Кокорин АИ. Окисление бензола и тиюфена на смешанном наноструктурированном ванадий-молибденом оксиде. *Химическая физика*. 2013;32(4):29–34. DOI: 10.7868/S0207401X13040134.
11. Свиридова ТВ, Кокорин АИ, Свиридов ДВ. Превращения смешанных молибден-ванадиевых оксидов в процессах окисления углеводородов молекулярным кислородом. *Химическая физика*. 2013;32(11):69–74. DOI: 10.7868/S0207401X13110101.
12. Свиридова ТВ, Кокорин АИ, Антонова АА, Свиридов ДВ. Термоиндуцированные превращения в наноструктурированных смешанных молибден-ванадиевых оксидах, синтезированных сольвотермическим методом. *Химическая физика*. 2015;34(2):16–23. DOI: 10.7868/S0207401X15020107.
13. Свиридова ТВ, Антонова АА, Кокорин АИ, Свиридов ДВ. Агрегационно-термическая устойчивость смешанно-оксидных молибден-ванадиевых фаз. В: Ивашкевич ОА, редактор. *Свиридовские чтения. Выпуск 9*. Минск: БГУ; 2013. с. 169–176.
14. Саидахмедов УА, Ареланов ПС. Ионнообменное получение вольфрамовой, молибденовой и ванадиевой кислот. *Журнал прикладной химии*. 1996;69(1):35–42.
15. Свиридова ТВ. Сольвотермический синтез метастабильных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2020;1:32–39. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-1-32-39.
16. Яцимирский КБ, Алексеева ИИ. О состоянии молибденовой кислоты в слабых кислых растворах. *Журнал неорганической химии*. 1959;4(4):818–823.
17. Leong WL, Vittal JJ. One-dimensional coordination polymers: complexity and diversity in structures, properties, and applications. *Chemical Reviews*. 2011;111(2):688–764. DOI: 10.1021/cr100160e.
18. Пицюга ВГ, Пожарская ЛА. О природе воды в гидратах окислов молибдена и вольфрама. *Доклады АН СССР*. 1978;13(3):249–252.
19. Zhang Y, Chen C, Wu W, Niu F, Liu X, Zhong Y, et al. Facile hydrothermal synthesis of vanadium oxides nanobelts by ethanol reduction of peroxovanadium complexes. *Ceramics International*. 2013;39(1):129–141. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.06.001.
20. Sierka M. Synergy between theory and experiment in structure resolution of low-dimensional oxides. *Progress in Surface Science*. 2010;85(9):398–434. DOI: 10.1016/j.progsurf.2010.07.004.
21. Guo J, Zavalij P, Whittingham MS. Metastable hexagonal molybdates: hydrothermal preparation, structure and reactivity. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995;117(2):323–332. DOI: 10.1006/jssc.1995.1280.
22. Мозолева (Свиридова) ТВ, Степанова ЛИ. Гидротермальный синтез высокодисперсного триоксида молибдена. *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*. 2003;1:17–21.
23. Барабошина АА, Свиридова ТВ, Кокорин АИ, Дегтярев ЕН, Ромашевская ЕИ, Свиридов ДВ. Смешанные молибден-ванадиевые оксиды, синтезированные гидротермальным методом. *Химическая физика*. 2015;34(9):44–48. DOI: 10.7868/S0207401X15090034.
24. Gowtham B, Ponnuswamy V, Pradeesh G, Chandrasekaran J, Aradhana D. MoO₃ overview: hexagonal plate-like MoO₃ nanoparticles prepared by precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018;29:6835–6843. DOI: 10.1007/s10854-018-8670-7.
25. Bielanski A, Najbar M. V₂O₅–MoO₃ catalysts for benzene oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 1997;157(1–2):223–261. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00018-5.
26. Najbar M, Stadnicka K. Structural relationships in the low-temperature evolution of V₂O₅–MoO₃ catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1983;79(1):27–37. DOI: 10.1039/F19837900027.
27. Bakar WAWA, Ali R, Kadir AAA, Mokhtar WNAW. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel. *Fuel Processing Technology*. 2012;101:78–84. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.04.004.
28. Kihlberg L. The crystal structure of (Mo_{0.3}V_{0.7})₂O₅ of R-Nb₂O₅ type and a comparison with the structures of V₂O₅ and V₂MoO₈. *Acta Chemica Scandinavica*. 1967;21:2495–2502. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.21-2495.

References

1. Jolivet J-P, Henry M, Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Weinheim Wiley; 2000. 321 p.
2. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: characteristics, production and application*. New York: Nova Science; 2012. p. 147–179.
3. Sviridova TV, Antonova AA, Kokorin AI, Degtyarev EN, Sviridov DV. Nanostructured vanadium-molybdenum mixed oxides prepared by the solvothermal method. *Khimicheskaya fizika*. 2015;34(1):25–31. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X15010112.
4. Vakhrushin PA, Sviridova TV, Vishnetskaya MV, Sviridov DV, Kokorin AI. Oxidation of dodecane on vanadium-molybdenum catalysts. *Khimicheskaya fizika*. 2012;31(11):28–32. Russian. DOI: 10.1134/S1990793112060164.
5. Baraboshina AA, Sviridova TV, Kokorin AI, Kovarsky AL, Sviridov DV. Solid-state synthesis of molybdenum-vanadium mixed oxide of tubular morphology. *Khimicheskaya fizika*. 2016;35(2):26–32. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X16020035.
6. Boikov EV, Sviridova TV, Vishnetskaya MV, Sviridov DV, Kokorin AI. Oxidation of benzene on a vanadium-molybdenum catalyst in the presence of thiophene. *Khimicheskaya fizika*. 2013;32(5):50–54. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X13050026.
7. Antonova AA, Sviridova TV, Boikov EV, Karpushenkov SA, Kokorin AI, Sviridov DV. Solvothermal synthesis of mixed oxide molybdenum-vanadium catalysts. In: Ivashkevich OA, editor. *Sviridovskie chteniya. Volume 8*. Minsk: Belarusian State University; 2012. p. 7–14. Russian.
8. Giebler L, Wirth A, Martens JA, Vogel H, Fuess H. Phase transitions of V-Mo-W mixed oxides during reduction/re-oxidation cycles. *Applied Catalysis A: General*. 2010;379(1–2):155–165. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.03.022.
9. Langeslay RR, Kaphan DM, Marshall CL, Stair PC, Sattelberger AP, Delferro M. Catalytic applications of vanadium: a mechanistic perspective. *Chemical Reviews*. 2019;119(4):2128–2191. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00245.
10. Sviridova TV, Antonova AA, Boikov EV, Vishnetskaya MV, Sviridov DV, Kokorin AI. Oxidation of benzene and thiophene on a nanostructured vanadium-molybdenum mixed oxide. *Khimicheskaya fizika*. 2013;32(4):29–34. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X13040134.
11. Sviridova TV, Kokorin AI, Sviridov DV. Transformations of mixed molybdenum-vanadium oxides in the oxidation of hydrocarbons by molecular oxygen. *Khimicheskaya fizika*. 2013;32(11):69–74. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X13110101.
12. Sviridova TV, Kokorin AI, Antonova AA, Sviridov DV. Thermally induced transformations in nanostructured molybdenum-vanadium oxides synthesized by a solvothermal method. *Khimicheskaya fizika*. 2015;34(2):16–23. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X15020107.
13. Sviridova TV, Antonova AA, Kokorin AI, Sviridov DV. Agregative-thermal stability of mixed oxide molybdenum-vanadium phases. In: Ivashkevich OA, editor. *Sviridovskie chteniya. Volume 9*. Minsk: Belarusian State University; 2013. p. 169–176. Russian.
14. Saidakhmedov UA, Arelanov ShS. [Ion exchange production of tungsten, molybdenum and vanadium acids]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1996;69(1):35–42. Russian.
15. Sviridova TV. Solvothermal synthesis of metastable molybdenum, tungsten and vanadium oxides. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;1:32–39. Russian. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-1-32-39.
16. Yatsimirsky KB, Alekseeva II. [On the state of molybdenum acid in slightly acidic solutions]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1959;4(4):818–823. Russian.
17. Leong WL, Vittal JJ. One-dimensional coordination polymers: complexity and diversity in structures, properties, and applications. *Chemical Reviews*. 2011;111(2):688–764. DOI: 10.1021/cr100160e.
18. Pitsyuga VG, Pozharskaya LA. [On the nature of water in hydrates of molybdenum and tungsten oxides]. *Doklady AN SSSR*. 1978;13(3):249–252. Russian.
19. Zhang Y, Chen C, Wu W, Niu F, Liu X, Zhong Y, et al. Facile hydrothermal synthesis of vanadium oxides nanobelts by ethanol reduction of peroxovanadium complexes. *Ceramics International*. 2013;39(1):129–141. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.06.001.
20. Sierka M. Synergy between theory and experiment in structure resolution of low-dimensional oxides. *Progress in Surface Science*. 2010;85(9):398–434. DOI: 10.1016/j.progsurf.2010.07.004.
21. Guo J, Zavaliy P, Whittingham MS. Metastable hexagonal molybdates: hydrothermal preparation, structure and reactivity. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995;117(2):323–332. DOI: 10.1006/jssc.1995.1280.
22. Mozolevskaya (Sviridova) TV, Stepanova LI. [Hydrothermal synthesis of highly dispersed molybdenum trioxide]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*. 2003;1:17–21. Russian.
23. Baraboshina AA, Sviridova TV, Kokorin AI, Degtyarev EN, Romashevskaya EI, Sviridov DV. Molybdenum-vanadium mixed oxides synthesized by the hydrothermal method. *Khimicheskaya fizika*. 2015;34(9):44–48. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X15090034.
24. Gowtham B, Ponnuswamy V, Pradeesh G, Chandrasekaran J, Aradhana D. MoO₃ overview: hexagonal plate-like MoO₃ nanoparticles prepared by precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018;29:6835–6843. DOI: 10.1007/s10854-018-8670-7.
25. Bielanski A, Najbar M. V₂O₅–MoO₃ catalysts for benzene oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 1997;157(1–2):223–261. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00018-5.
26. Najbar M, Stadnicka K. Structural relationships in the low-temperature evolution of V₂O₅–MoO₃ catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1983;79(1):27–37. DOI: 10.1039/F19837900027.
27. Bakar WAWA, Ali R, Kadir AAA, Mokhtar WNAW. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel. *Fuel Processing Technology*. 2012;101:78–84. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.04.004.
28. Kihlborg L. The crystal structure of (Mo_{0.3}V_{0.7})₂O₅ of R-Nb₂O₅ type and a comparison with the structures of V₂O₅ and V₂MoO₈. *Acta Chemica Scandinavica*. 1967;21:2495–2502. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.21-2495.

Статья поступила в редколлегию 20.06.2020.
Received by editorial board 20.06.2020.

УДК 621.357.7

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И МОРФОЛОГИЕЙ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧАСТИЦ СУБМИКРОННЫХ РАЗМЕРОВ С ИЗМЕНЯЕМОЙ РЕДОКС-АКТИВНОСТЬЮ

Т. В. СВИРИДОВА¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Показано, что совместная поликонденсация смешанных ванадиевой и молибденовой оксокислот в сольвотермических условиях сопровождается образованием твердого раствора замещения $V_2O_5 : MoO_3$, изоструктурного ксерогелю V_2O_5 , редокс-активность которого увеличивается с ростом концентрации MoO_3 . Полученный таким образом смешанный оксид $0,5V_2O_5 : 0,5MoO_3$ обладает высокой редокс-активностью и при гальваническом соосаждении с никелем создает условия для многоцентрового зарождения металлической фазы, что обеспечивает образование компактного композитного покрытия с повышенной коррозионной стабильностью.

Ключевые слова: смешанный оксид ванадия – молибдена; сольвотермический синтез; металломатричный композит; коррозионная стабильность.

Благодарность. Данная работа выполнена при поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (грант № X20P-073).

FINE CONTROL OVER THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF METAL-MATRIX COMPOSITES EMPLOYING SUBMICRON OXIDE PARTICLES WITH THE ADJUSTABLE REDOX-ACTIVITY

T. V. SVIRIDOVA^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

It is shown that copolycondensation of mixed vanadic and molybdic acids under the solvothermal conditions yields substitutional solid solution $V_2O_5 : MoO_3$ (isostructural to V_2O_5 xerogel) the redox activity of which exhibits increase with the MoO_3 content. Thus obtained mixed oxide $0.5V_2O_5 : 0.5MoO_3$ with high redox activity, being codeposited with the galvanic nickel, ensure multicenter nucleation of metal phase, yields compact composite with the enhanced corrosion stability.

Keywords: mixed vanadium – molybdenum oxide; solvothermal synthesis; metal-matrix composite; corrosion stability.

Acknowledgements. This work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. Kh20R-073).

Образец цитирования:

Свиридова ТВ. Управление структурой и морфологией металломатричных композитов с использованием частиц субмикронных размеров с изменяемой редокс-активностью. Журнал Белорусского государственного университета. Химия. 2020;2:82–88 (на англ.).
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-82-88>

For citation:

Sviridova TV. Fine control over the structure and morphology of metal-matrix composites employing submicron oxide particles with the adjustable redox-activity. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;2:82–88.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-82-88>

Автор:

Татьяна Викторовна Свиридова – доктор химических наук; профессор кафедры неорганической химии химического факультета.

Author:

Tatyana V. Sviridova, doctor of science (chemistry); professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry. sviridova@bsu.by

Introduction

Electrochemically-grown metal matrix composites consisting of a metal matrix film with the incorporated ultra-fine particles of oxides, carbides, borides and industrial diamonds have attracted much attention in recent years [1–4] due to their outstanding mechanical properties [1; 2; 4; 5–9] and enhanced corrosion stability [10–13]. The occlusion of the inert particles in the metal film occurs through their sorption by growing galvanic deposit [14–17] and, therefore, it is obvious to use rather concentrated suspension plating baths to attain high volumetric content of the incorporated particles [17; 18]. Dispersions of vanadium and molybdenum oxides represent a special class of particles for composite formation due to pronounced redox activity inherent in them that makes it possible very effective redox mechanism of metal-matrix composite deposition and facilitates overgrowing of the entrapped particles with matrix metal due to localization of metal electrocrystallization at the oxide surface [4; 19; 20].

In the present study we demonstrate that combination of vanadium and molybdenum oxides yields mixed oxides of the variable composition permitting one to regulate the redox properties of the incorporated particles and to exert an effective control over the morphology and compactness of electrochemically grown metal-matrix that, in its turn, affects the corrosion protection properties of the resultant composite film.

Material and methods

Bare and mixed vanadium and molybdenum oxides in the form of highly dispersed particles have been prepared *via* thermally-induced polycondensation of individual and mixed oxoacids obtained by acidification of corresponding metallates or their mixtures on a resin [21; 22]. For these purposes 0.2 mol/L solutions of oxoacids (molybdic or vanadic ones as well as their 1 : 1 mixture) were incubated at 100 °C for 240 min, with the reaction volume being maintained constant during the entire synthesis. The resultant particles were separated from the reaction solution by centrifugation.

Morphology of the oxide particles was examined by scanning electron microscopy (SEM) using Leo-1420 electron microscope (*Carl Zeiss*, Germany). The X-ray diffraction analysis of oxide samples was performed with the use of PANalytical Empyrean diffractometer (the Netherlands) with CuK_α radiation.

The electrolyte used for deposition of nickel-matrix composites was so-called Watts-type bath [23] containing 200 g/L NiSO_4 , 50 g/L NiCl_2 , 35 g/L H_3BO_3 . The mixed-oxide particles were added to the electrolyte under vigorous stirring immediately before the composite electrodeposition in the amount of 0.5 g/L. The temperature of electrolyte was kept at 20 °C. The steel substrate (2 cm in length and 1 cm in width) was mounted vertically in the cell and the nickel foil was used as the counter electrode (the interelectrode distance was 1 cm). Taking into account that as-prepared plating solution shows sufficient stability, the electrodeposition of composite films was performed without electrolyte stirring. The thickness of resultant electrochemically grown composite films was *ca.* 20 μm . To evaluate oxide content, the composite coating was dissolved in concentrated HCl in presence of H_2O_2 and resultant solution was investigated with the use of atomic emission spectroscopy (Spectroflame ICP-P spectrometer (*Spectro Analytical Instr.*, Germany)).

The investigations of the surface relief of composite films and microtribological tests were performed employing atomic force microscopy (AFM) using TT2 microscope (*AFMworkshop*, the USA). The corrosion resistance of nickel-matrix composite films was evaluated with the use of PGSTAT 209 (*Metrohm Autolab B. V.*, the Netherlands) by recording the electrochemical impedance spectra in 0.5 mol/L NaCl which play a role of the depassivating electrolyte. Preliminary examination of the data recorded in a broad frequency range has shown significant inconsistency below 0.1 Hz resulted from violation of stationary condition of the electrochemical system, so the infra-low frequencies were omitted in the further impedance analysis.

Results and discussion

A very slow polycondensation inherent into molybdic acid [21; 24] facilitates its copolymerization with vanadic acid yielding solid solution which retains structure of V_2O_5 xerogel [22] as evident by XRD analysis (fig. 1), it is also seen from fig. 1 that crystallization of MoO_3 as the separate phase appears to be completely suppressed under these synthetic conditions.

According to X-ray fluorescence spectroscopy data, the V : Mo atomic ratio in obtained V_2O_5 : MoO_3 mixed oxide is *ca.* 0.3 that can be attributed to the different rates of polycondensation typical to the vanadic and molybdic acids in aqueous solution. It is seen from SEM images given in fig. 2 that the resultant mixed oxide microparticles were needle-shaped.

By contrast, the tablet-shaped V_2O_5 particles with the average size of 1–5 μm and regular prism-like MoO_3 microcrystals with the average size of $0.1 \times 0.5 \mu\text{m}$ were obtained *via* the solvothermal synthesis under

the same synthetic conditions and used for comparison. The dispersions of these individual and mixed oxides are capable to coprecipitate with galvanic nickel *via* redox mechanism yielding nickel-matrix composites with the incorporation level of *ca.* 5 wt. %. However, in the case of substitutional $V_2O_5 : MoO_3$ solid solutions there exist especially favorable conditions for realization of redox mechanism of matrix metal growing due to formation of large amount of redox centers resulted from the non-compensated valences. The localization of metal electrocrystallization at the surface of $V_2O_5 : MoO_3$ particles during Ni- $MoO_3 : V_2O_5$ composite formation is illustrated by fig. 3, *a*, which provides an evidence of spherical growing of metal nuclei at $V_2O_5 : MoO_3$ needles and very effective overgrowing of the trapped particles of oxide phase with matrix metal. The MoO_3 content thus has a synergic effect on the redox activity of the resultant mixed-oxide phase which far exceeds redox activity of bare V_2O_5 and MoO_3 . The fact that metal electrodeposition is governed by the redox mechanism also manifests itself in the decrease of nickel electrocrystallization in the presence of $V_2O_5 : MoO_3$ particles in the plating bath observed in the polarization dependencies given in fig. 4.

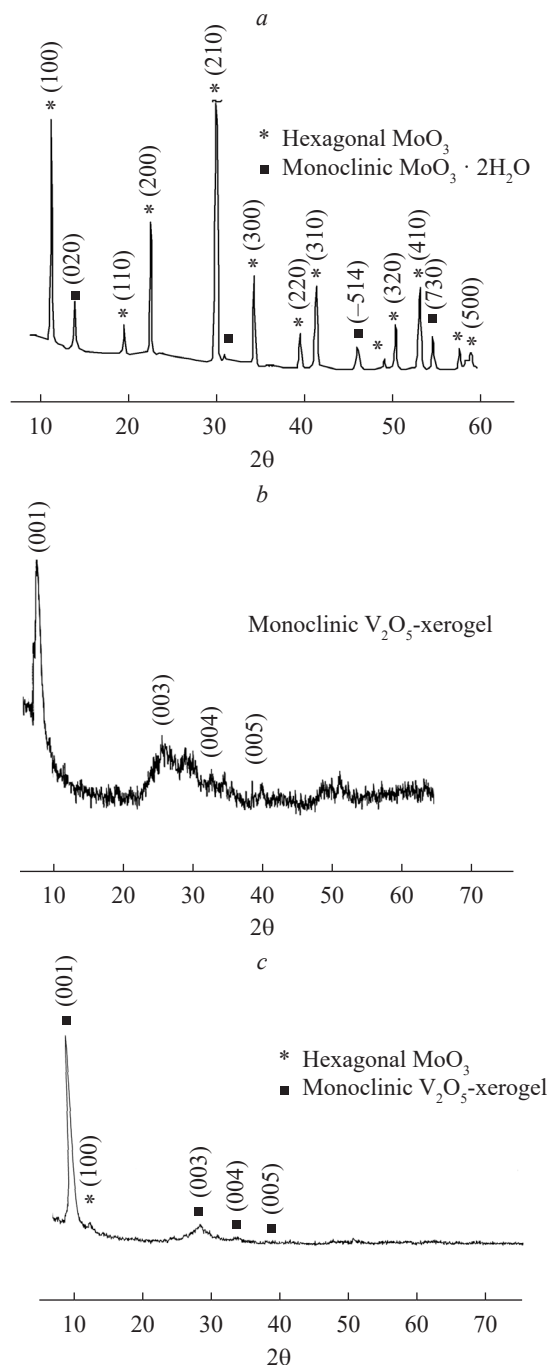


Fig. 1. XRD patterns of MoO_3 (a), V_2O_5 (b) and $V_2O_5 : MoO_3$ (c)

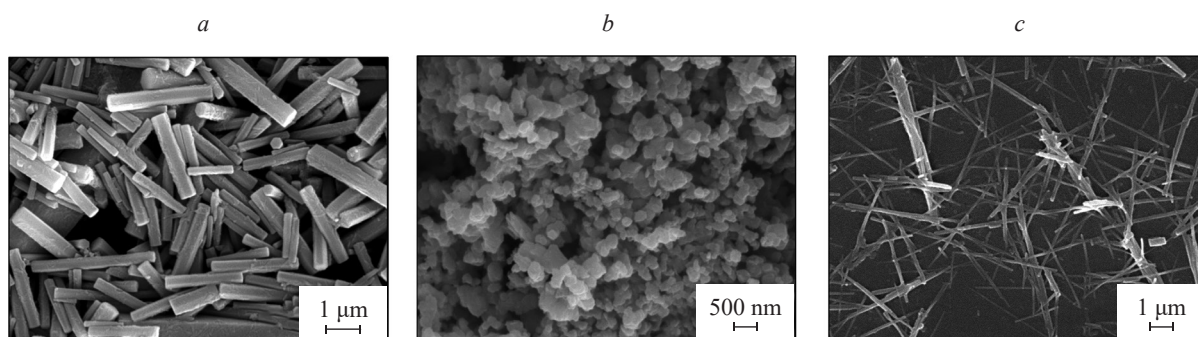


Fig. 2. The SEM images of MoO_3 (a), V_2O_5 (b) and $\text{MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ (c) crystallites

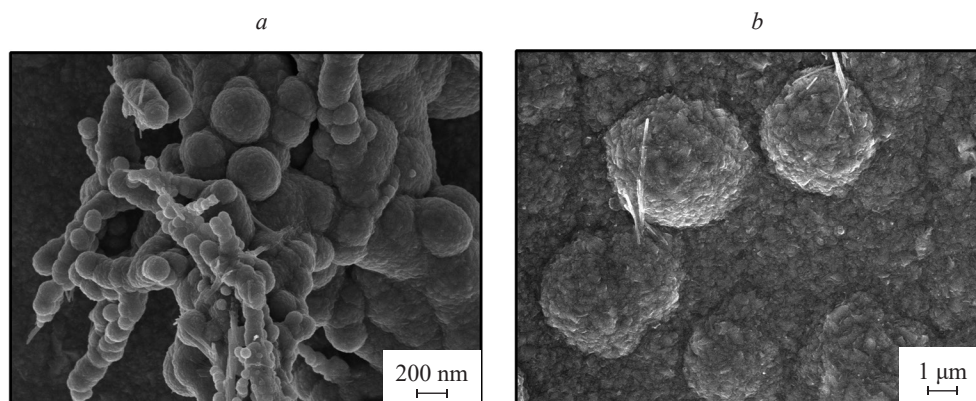


Fig. 3. The SEM image of $\text{Ni-MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ composite film: the initial stage of composite growing (a), the terminal stage of the composite growing (b)

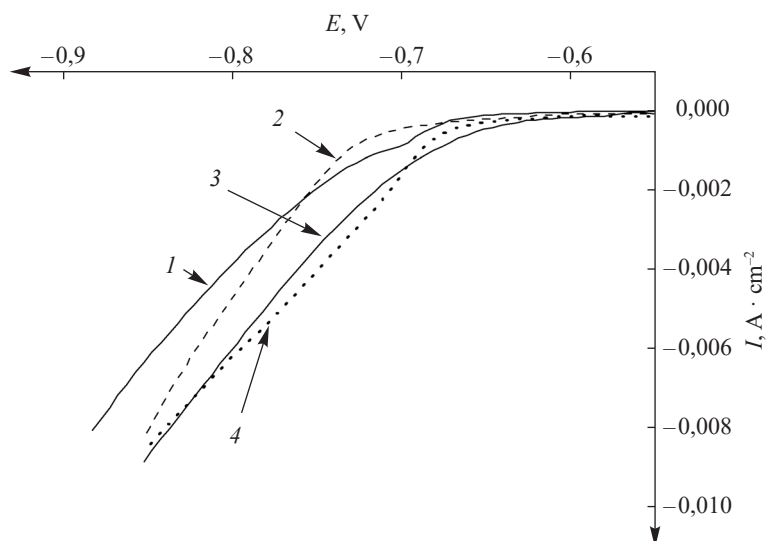


Fig. 4. Potential-current curves for electrochemical deposition of nickel (1) and Ni-MoO_3 (2), $\text{Ni-V}_2\text{O}_5$ (3), $\text{Ni-MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ (4) composites

The redox mechanism of metal-matrix growing ensure multicenter nucleation of metal phase which occurs not only at the free surface of metal deposit but also on the oxide particles thus facilitating their encapsulation in the arising composite film (see fig. 3, b). As the result, a compactness of the resultant composite film exhibits considerable increase as evident by AFM investigations: it is seen from 3D AFM plots given in fig. 5 that the roughness of the surface of composite film decreases considerably when coming from V_2O_5 - and MoO_3 -containing composite films to the $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3$ -containing one.

Figure 6 shows the impedance spectra of nickel, Ni-MoO_3 , $\text{Ni-V}_2\text{O}_5$ and $\text{Ni-MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ electrodes obtained at open circuit potentials in the Cl^- -containing electrolyte. Nickel gives slightly distorted semicircle in Nyquist coordinates which is fitted well with a simple equivalent circuit composed of capacitance and charge

transfer resistance acting in parallel. Ni-MoO₃ and Ni-V₂O₅ composites give higher impedance (see fig. 6) evidencing that the embedment of particles of transition metal oxides reduces corrosion susceptibility of nickel deposit.

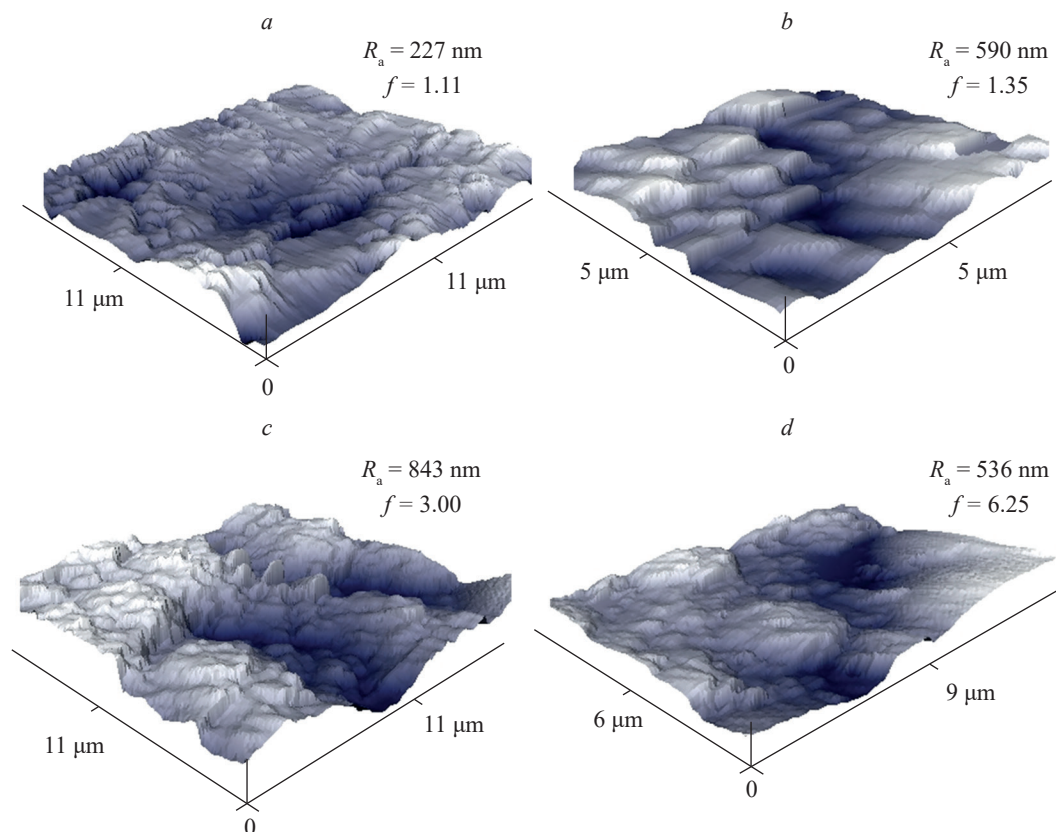


Fig. 5. AFM surface plots for bare nickel (a), and Ni-MoO₃ (b), Ni-V₂O₅ (c), Ni-MoO₃ : V₂O₅ (d) composite films. The values of the mean roughness (R_a) and the friction coefficient (f) are given at the plots

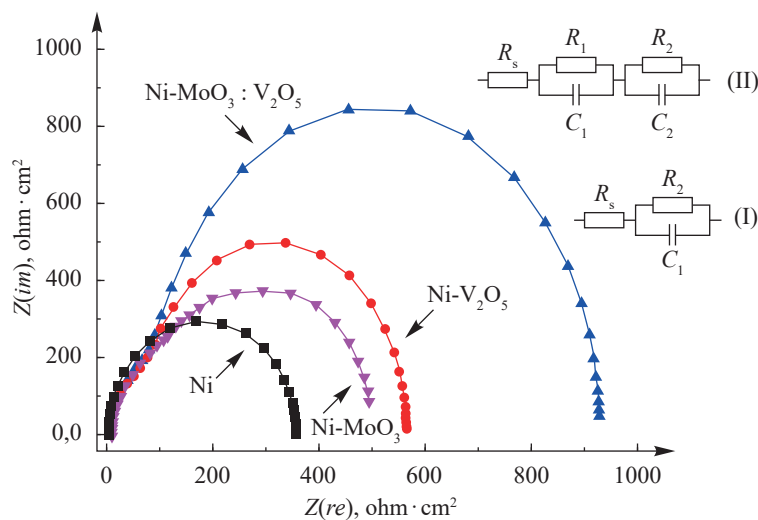


Fig. 6. Electrochemical impedance spectra of bare nickel, Ni-MoO₃ composite, Ni-V₂O₅ composite and Ni-MoO₃ : V₂O₅ composite in 0.5 mol/L NaCl. Measurements were done under the open circuit potentials. Solid lines show data fit to the circuits given in the insertion: (circuit I) is the equivalent circuit describing the electrochemical behavior of bare nickel and Ni-V₂O₅ composite; (circuit II) is the equivalent circuit describing the electrochemical behavior of Ni-MoO₃ composite and Ni-MoO₃ : V₂O₅ composite. The series resistance R_s is the electrolyte resistance

It is also seen from fig. 6 that Ni-MoO₃ composite gives more complex spectrum corresponding to a circuit composed of a series of two RC fragments pointing to the formation of adherent protective layer resulted from the adsorption of molybdate species released from the incorporated MoO₃ particles [20; 25]. On the other hand, the embedment of the V₂O₅ : MoO₃ particles leads to a considerable further increase of impedance (see fig. 6), the molybdate inhibition effect being also observed in the Nyquist plots as the impedance spectrum of a complex shape. The observed effects can be attributed to the enhanced compactness of the nickel matrix grown *via* the redox mechanism, the latter factor being the most pronounced in the case of the embedment of V₂O₅ : MoO₃ particles which demonstrate the highest redox activity and redox conductivity.

The results of this work provide clear evidence that the employment of mixed oxides of transition metals with high concentration of redox centers for electrodeposition of metal-matrix composites opens fresh possibilities of growing composite coatings with the enhanced corrosion resistance resulted from high compactness of the metal matrix.

Библиографические ссылки

1. Walsh FC, Ponce de Leon C. A review of the electrodeposition of metal-matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying coatings technology. *Transactions of the IMF*. 2014;92(2):83–98. DOI: 10.1179/0020296713Z.000000000161.
2. Landolt D. Electrodeposition science and technology in the last quarter of the twentieth century. *Journal of the Electrochemical Society*. 2002;149(3):S9–S20. DOI: 10.1149/1.1469028.
3. Musiani M. Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science. *Electrochimica Acta*. 2000;45(20):3397–3402. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00438-2.
4. Свиридова ТВ. Композиционные материалы: металл-матричные композиты. Минск: БГУ; 2012. 272 с.
5. Hovestad A, Janssen LJJ. Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1995;25(6):519–527. DOI: 10.1007/BF00573209.
6. Low CTJ, Wills RGA, Walsh FC. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201(1–2):371–383. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.123.
7. Shawki S, Apdel HZ. Deposition of high wear resistance of Ni-composite coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 1997;44(3):178–185. DOI: 10.1108/00035599710167142.
8. Ye Z, Cheng HS, Chang NS. Wear characteristics of nickel/silicon carbide composite coating in lubricated reciprocating contacts. *Tribology Transactions*. 1996;39(3):527–536. DOI: 10.1080/10402009608983563.
9. Chang Y-S, Lee J-Y. Wear resistant nickel composite coating from bright nickel baths with suspended very low concentration alumina. *Materials Chemistry and Physics*. 1988;20(4–5):309–321. DOI: 10.1016/0254-0584(88)90071-5.
10. Garcia I, Conde A, Langelaan G, Fransae J, Celis JP. Improved corrosion resistance through microstructural modifications induced by codepositing SiC-particles with electrolytic nickel. *Corrosion Science*. 2003;45(6):1173–1189. DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00220-2.
11. Szczygiel B, Kolodziej M. Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance. *Electrochimica Acta*. 2005;50:4188–4195. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.01.040.
12. Medeliene V, Leinartas K, Juzeliunas E. In situ corrosion of Ni codeposited with Al₂O₃ and SiC. *Chemija*. 1996;4:25–28.
13. Medeliene V, Leinartas K. Corrosion of Ni electrodes modified by SiC, Al₂O₃ and B₄C microparticles in chloride solutions. *Chemija*. 1999;10(1):22–27.
14. Старовойтов ВН, Толыпин ЕС, Волков ЛВ. Изучение механизма формирования гальвано-химических покрытий с включением частиц второй фазы. *Журнал прикладной химии*. 1990;63(6):1261–1265.
15. Monev M, Dobrev T, Nikolova S, Stoyanchev R, Rashkov S. Inclusion pattern of non-conductive particles in electrodeposited nickel coatings. *Surface and Coating Technology*. 1988;34(4):493–499. DOI: 10.1016/0257-8972(88)90104-1.
16. Vereecken PM, Shao I, Searson PC. Particle codeposition in nanocomposite films. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000;147:2572–2575. DOI: 10.1149/1.1393570.
17. Stojak LJ, Talbol JB. Investigation of electrocodeposition using a rotating cylinder electrode. *Journal of the Electrochemical Society*. 1999;146(12):4504–4513. DOI: 10.1149/1.1392665.
18. Helle K, Walsh F. Electrodeposition of composite layers consisting of inert inclusions in a metal matrix. *Transactions of the IMF*. 1997;75(2):53–58. DOI: 10.1080/00202967.1997.11871143.
19. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Electrochemical synthesis of Ni-MoO₃ composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012;16(12):3799–3803. DOI: 10.1007/s10008-012-1816-2.
20. Sviridova TV, Logvinovich AS, Sviridov DV. Electrochemical growing of Ni-MoO₃ nanocomposite coatings via redox mechanism. *Surface and Coatings Technology*. 2017;319:6–11. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.041.
21. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: characteristics, production and application*. New York: Nova Science; 2012. p. 147–179.
22. Sviridova TV, Antonova AA, Kokorin AI, Degtyarev EN, Sviridov DV. Nanostructured vanadium-molybdenum mixed oxides prepared by the solvothermal method. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2015;9(1):22–28. DOI: 10.1134/S199079311501011X.
23. Lowenheim FA, Davis J. Modern Electroplating. *Journal of the Electrochemical Society*. 1974;121(12):397C. DOI: 10.1149/1.2402361.
24. Jolivet J-P, Henry M, Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Weinheim Wiley; 2000. 321 p.
25. Vukasovich MS, Farr JPG. Molybdate in corrosion inhibition – a review. *Polyhedron*. 1986;5(1–2):551–559. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)84963-3.

References

1. Walsh FC, Ponce de Leon C. A review of the electrodeposition of metal-matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying coatings technology. *Transactions of the IMF*. 2014;92(2):83–98. DOI: 10.1179/0020296713Z.000000000161.
2. Landolt D. Electrodeposition science and technology in the last quarter of the twentieth century. *Journal of the Electrochemical Society*. 2002;149(3):S9–S20. DOI: 10.1149/1.1469028.
3. Musiani M. Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science. *Electrochimica Acta*. 2000;45(20):3397–3402. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00438-2.
4. Sviridova TV. *Kompozicionnye materialy: metall-matrichnye kompozity* [Composite materials: metal-matrix composites]. Minsk: Belarusian State University; 2012. 272 p. Russian.
5. Hovestad A, Janssen LJJ. Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1995;25(6):519–527. DOI: 10.1007/BF00573209.
6. Low CTJ, Wills RGA, Walsh FC. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201(1–2):371–383. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.123.
7. Shawki S, Apdel HZ. Deposition of high wear resistance of Ni-composite coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 1997;44(3):178–185. DOI: 10.1108/00035599710167142.
8. Ye Z, Cheng HS, Chang NS. Wear characteristics of nickel/silicon carbide composite coating in lubricated reciprocating contacts. *Tribology Transactions*. 1996;39(3):527–536. DOI: 10.1080/10402009608983563.
9. Chang Y-S, Lee J-Y. Wear resistant nickel composite coating from bright nickel baths with suspended very low concentration alumina. *Materials Chemistry and Physics*. 1988;20(4–5):309–321. DOI: 10.1016/0254-0584(88)90071-5.
10. Garcia I, Conde A, Langelaan G, Fransaeer J, Celis JP. Improved corrosion resistance through microstructural modifications induced by codepositing SiC-particles with electrolytic nickel. *Corrosion Science*. 2003;45(6):1173–1189. DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00220-2.
11. Szczygiel B, Kolodziej M. Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance. *Electrochimica Acta*. 2005;50:4188–4195. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.01.040.
12. Medeliene V, Leinartas K, Juzeliunas E. In situ corrosion of Ni codeposited with Al₂O₃ and SiC. *Chemija*. 1996;4:25–28.
13. Medeliene V, Leinartas K. Corrosion of Ni electrodes modified by SiC, Al₂O₃ and B₄C microparticles in chloride solutions. *Chemija*. 1999;10(1):22–27.
14. Starovoitov VN, Tolypin ES, Volkov LV. [Study of the formation mechanism of galvanoechemical coatings with inclusions of particles of the second phase]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1990;63(6):1261–1265. Russian.
15. Monev M, Dobrev T, Nikolova S, Stoyanchev R, Rashkov S. Inclusion pattern of non-conductive particles in electrodeposited nickel coatings. *Surface and Coating Technology*. 1988;34(4):493–499. DOI: 10.1016/0257-8972(88)90104-1.
16. Vereecken PM, Shao I, Searson PC. Particle codeposition in nanocomposite films. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000;147:2572–2575. DOI: 10.1149/1.1393570.
17. Stojak LJ, Talbol JB. Investigation of electrocodeposition using a rotating cylinder electrode. *Journal of the Electrochemical Society*. 1999;146(12):4504–4513. DOI: 10.1149/1.1392665.
18. Helle K, Walsh F. Electrodeposition of composite layers consisting of inert inclusions in a metal matrix. *Transactions of the IMF*. 1997;75(2):53–58. DOI: 10.1080/00202967.1997.11871143.
19. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Electrochemical synthesis of Ni-MoO₃ composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012;16(12):3799–3803. DOI: 10.1007/s10008-012-1816-2.
20. Sviridova TV, Logvinovich AS, Sviridov DV. Electrochemical growing of Ni-MoO₃ nanocomposite coatings via redox mechanism. *Surface and Coatings Technology*. 2017;319:6–11. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.041.
21. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basi. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: characteristics, production and application*. New York: Nova Science; 2012. p. 147–179.
22. Sviridova TV, Antonova AA, Kokorin AI, Degtyarev EN, Sviridov DV. Nanostructured vanadium-molybdenum mixed oxides prepared by the solvothermal method. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2015;9(1):22–28. DOI: 10.1134/S199079311501011X.
23. Lowenheim FA, Davis J. Modern electroplating. *Journal of the Electrochemical Society*. 1974;121(12):397C. DOI: 10.1149/1.2402361.
24. Jolivet J-P, Henry M, Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Weinheim Wiley; 2000. 321 p.
25. Vukasovich MS, Farr JPG. Molybdate in corrosion inhibition – a review. *Polyhedron*. 1986;5(1–2):551–559. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)84963-3.

Received by editorial board 20.07.2020.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ
СВОЙСТВА ВЫСОКОДЕФЕКТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНАН. Е. БОБОРИКО¹⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

За счет химического восстановления TiO_2 , синтезированного золь-гель методом, получен наноразмерный черный диоксид титана анатазной модификации, характеризующийся наличием большого количества кислородных вакансий и выраженным примесным поглощением. Полупроводниковые химические газовые сенсоры на основе полученного высокодефектного диоксида титана демонстрируют высокий выходной сигнал по отношению к парам этилового спирта, который дополнительно значительно возрастает в условиях актиничного облучения.

Ключевые слова: черный диоксид титана; анатаз; кислородные вакансии; газочувствительные свойства; этанол.

Благодарность. Данная работа была выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № X19M-046).

SYNTHESIS, STRUCTURAL FEATURES AND GAS-SENSING PROPERTIES
OF HIGHLY DEFECTIVE TITANIUM DIOXIDEN. E. BOBORIKO^a, D. V. SVIRIDOV^a^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: N. E. Boboriko (boboriko@bsu.by)

By the chemical reduction of sol-gel synthesized TiO_2 , nanoscale black titanium dioxide in anatase modification, characterized by the presence of large quantity of oxygen vacancies and pronounced extrinsic absorption, was obtained. Semiconducting chemical gas sensors on the basis of the obtained highly defective titanium dioxide demonstrate high output value towards ethanol vapor. The output value significantly increases additionally under actinic radiation conditions.

Keywords: black titanium dioxide; anatase; oxygen vacancies; gas sensing properties; ethanol.

Acknowledgements. This work was partially supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (contract No. Kh19M-046).

Образец цитирования:

Боборико НЕ, Свиридов ДВ. Синтез, структурные особенности и газочувствительные свойства высокодефектного диоксида титана. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2020;2:89–97.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-89-97>

For citation:

Boboriko NE, Sviridov DV. Synthesis, structural features and gas-sensing properties of highly defective titanium dioxide. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;2:89–97. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-89-97>

Авторы:

Наталья Евгеньевна Боборико – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Дмитрий Вадимович Свиридов – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор; декан химического факультета.

Authors:

Natalia E. Boboriko, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

boboriko@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-4794-7424>

Dmitry V. Sviridov, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; dean of the faculty of chemistry.

sviridov@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0003-4650-6122>

Введение

Модификация электронной структуры диоксида титана, в первую очередь за счет изменения ширины запрещенной зоны и расширения области оптического поглощения TiO_2 , считается важной прикладной задачей как в области фотокатализа, так и при создании высокоэффективных катализаторов и газовых сенсоров. В большинстве случаев изменение электронных свойств TiO_2 является следствием его легирования неметаллами C, N, F, I, S [1–7], металлами Pt, Ag, Fe, Cu [8–14], неметаллами и металлами одновременно [15; 16]. Среди неметаллов наиболее перспективным с точки зрения изменения области оптического поглощения TiO_2 считается азот, поскольку атомы N и O характеризуются сходным размером, следовательно, возможно эффективное замещение атомов кислорода в решетке TiO_2 на атомы азота с формированием $2p$ -орбиталями азота локализованных состояний вблизи потолка зоны проводимости внутри запрещенной зоны TiO_2 [3; 15].

В настоящее время известны материалы на основе нелегированного диоксида титана с измененной электронной структурой, способные поглощать излучение видимой области спектра [17–26]. Данные материалы имеют нехарактерный для диоксида титана темно-коричневый, серый или черный цвет, в связи с чем в научной литературе за ними закрепилось название «черный диоксид титана». Расширение области оптического поглощения в этом случае является следствием формирования в структуре TiO_2 большого количества кислородных вакансий и дефектов Ti^{3+} , которые создают дополнительные энергетические уровни внутри запрещенной зоны [18; 19; 22].

Предложены различные способы получения черного диоксида титана: термическая обработка диоксида титана в водороде при нормальном или повышенном давлении [18], химическое восстановление TiO_2 алюминием, цинком, борогидридом натрия [23], электрохимическое восстановление TiO_2 [24], химическое окисление гидрида титана TiH_2 перекисью водорода [23], анодирование титана с последующим обжигом в различных атмосферах (Ar, H_2/Ar) [17; 25], длительная ультразвуковая обработка TiO_2 при высокой мощности излучения [26].

Образование высокодефектной структуры с измененными электронными свойствами наряду с высокой термической и химической стабильностью диоксида титана делает черный TiO_2 перспективным материалом для фотокаталитических приложений, применения в литий-ионных аккумуляторах [27] и каталитических системах. В то же время в литературе не обсуждается возможность таких специфических каталитических приложений черного диоксида титана, как использование в качестве газочувствительного материала в химических сенсорах, несмотря на перспективы улучшения рецепторной и преобразовательной функций.

Цель данной работы – изучение структурных, морфологических и оптических характеристик черного диоксида титана, полученного химическим восстановлением синтезированного золь-гель методом TiO_2 , а также исследование газочувствительных свойств сенсоров на основе синтезированных оксидных материалов по отношению к парам этанола.

Материалы и методы

Синтез черного диоксида титана проводился в две стадии. На первой стадии был получен золь гидрата диоксида титана осаждением из водного раствора тетраоксида титана в соляной кислоте. В качестве осадителя использовался водный раствор аммиака. Полученный осадок тщательно промывался от хлорид-ионов дистиллированной водой при центрифугировании, после чего подвергался ультразвуковой обработке с добавлением азотной кислоты в качестве стабилизатора. В результате получался устойчивый к седиментации золь $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с молярной концентрацией TiO_2 в диапазоне 0,4–0,5 моль/л.

Далее синтезированный золь переводился в ксерогель высушиванием золя при 80 °C в течение 12 ч. Свежеполученный ксерогель использовался для получения черного диоксида титана химическим восстановлением в присутствии имидазола и концентрированной соляной кислоты при температуре 450 °C. Для этого навеска ксерогеля диоксида титана смешивалась с навеской имидазола в массовом соотношении 1 : 2, к смеси добавлялась концентрированная соляная кислота в молярном соотношении $n(\text{TiO}_2) / n(\text{HCl}) = 1 : 1$, после чего смесь прогревалась при 450 °C. Сгорание имидазола в атмосфере HCl приводит к образованию газов-восстановителей CO и NO, что обеспечивает необходимые условия для восстановления диоксида титана и формирования дефектной структуры. Прогрев в течение 1 ч приводит к образованию черного порошка. Повышение температуры прогрева либо времени температурной обработки при 450 °C не приводит к образованию черного диоксида титана, в результате термообработки образуется светло-коричневый порошок. Также синтез черного TiO_2 происходит лишь при использовании свежесинтезированного диоксида титана, что связано с возможностью получения золь-гель

методом наноразмерного высокопористого порошка TiO_2 со стабилизированными в метастабильном координационном окружении ионами титана, способными претерпевать восстановление.

Фазовый состав синтезированных оксидных материалов исследовался методом рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ порошков проводился путем записи дифрактограмм на приборе PANalytical (Великобритания) с использованием CuK_α -излучения. ИК-спектры пропускания записывались на спектрофотометре SPECORD 75IR (Германия) в интервале частот 400–4000 см^{-1} .

Дефектная структура оксидных материалов исследовалась методом ЭПР-спектроскопии на спектрометре RadioPan SE/X-2543 (Польша) с резонатором H_{102} в X-диапазоне при комнатной температуре в темноте на воздухе. Максимальная мощность сверхвысокочастотного электромагнитного излучения составляла 70 мВт. Постоянное магнитное поле модулировалось с частотой 100 кГц и амплитудой 0,1 мТл. В спектрометре частота клистрона автоматически стабилизировалась по частоте H_{102} -резонатора с образцом и регистрировалась частотомером ЧЗ-34. Скорость сканирования индукции B постоянного магнитного поля при регистрации резонанса не превышала 10 мТл/мин. Чувствительность ЭПР-спектрометра составляла $3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл.

Морфологические особенности синтезированных материалов исследовались методом сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO-1420, а также просвечивающего электронного микроскопа LEO-906E (Carl Zeiss, Германия).

Спектры отражения исходного TiO_2 и черного диоксида титана в виде порошкообразных проб записывались на двухлучевом спектрофотометре SPECORD M40 (Германия), снабженном приставкой для измерения отражения с фотометрическим шаром радиусом 110 мм. Приставка позволяет измерять коэффициент отражения твердых образцов в спектральной области 220–910 нм.

Технология формирования чувствительных элементов сенсоров описана в работе [28]. Выходной сигнал сенсора (ΔU) в качестве основной газочувствительной характеристики одноэлектродных полупроводниковых химических газовых сенсоров на основе синтезированных оксидных материалов определялся как разность между значениями напряжения на сенсоре в чистом воздухе и в газовой смеси этанол – воздух (1,0 об. % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). УФ-индуцированные газочувствительные свойства изучались при облучении рабочего тела сенсора ультрафиолетовым диодом мощностью 1 Вт с длиной волны излучения 365 нм и плотностью потока 2 мВт/см².

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 следует, что термообработка TiO_2 в присутствии имидазола приводит к существенному изменению оптических свойств оксидных образцов и значительному повышению коэффициента оптического поглощения в видимой области спектра по сравнению с исходным диоксидом титана. Анализ спектров отражения с помощью соотношения Кубелки – Мунка в координатах «модифицированная функция Кубелки – Мунка $F(R)$ и энергия фотонов» [29] (см. рис. 1, б) позволяет определить изменение оптической ширины запрещенной зоны в высокодефектном диоксиде титана. Как следует из анализа зависимости функции Кубелки – Мунка от энергии фотонов, оптическая ширина запрещенной зоны в черном диоксиде титана составляет 2,94 эВ, тогда как оптическая ширина запрещенной зоны в исходном диоксиде титана 3,22 эВ. Таким образом, модифицирование электронной структуры TiO_2 в результате термообработки в восстановительной среде затрагивает как фундаментальное, так и появляющееся примесное поглощение.

Динамика изменения фазового состава TiO_2 , полученного золь-гель методом, в процессе термообработки в присутствии имидазола по данным рентгеновской дифракции представлена на рис. 2. Как следует из приведенных рентгенограмм, во всех случаях образуется анатазная модификация диоксида титана, причем увеличение времени прогрева оксидного материала при температуре 450 °С не влияет на фазовый состав диоксида титана, однако изменяет его степень кристалличности.

Морфология черного диоксида титана незначительно отличается от морфологии исходного диоксида титана (рис. 3). Порошки состоят из агломератов с размерами от 60 нм до 4 мкм, которые, в свою очередь, являются совокупностью наноразмерных сферических частиц диоксида титана со средней величиной 5 нм (рис. 4).

ЭПР-спектроскопия материалов на основе диоксида титана указывает на присутствие большого количества парамагнитных центров в черном диоксиде титана, тогда как в ЭПР-спектре исходного TiO_2 , полученного золь-гель методом, сигналы от парамагнитных центров отсутствуют (рис. 5, а). Как следует из анализа спектров ЭПР, для образца черного диоксида титана, полученного прогревом с имидазолом в течение 1 ч при 450 °С, характерно наличие широкого сигнала $\Delta H = 4,77$ Гс, соответствующего значению g-фактора, равному 2,003. Анализ литературных данных указывает на то, что

это значение g -фактора соответствует кислородным вакансиям, захватившим электрон [17; 30–31]. Симметрия центральной линии спектра ЭПР черного диоксида титана означает, что образец является проводящим. В ЭПР-спектре диоксида титана, прогретого в присутствии имидазола в течение 3 ч при 450 °C (см. рис. 5, б), сигнал, соответствующий значению g -фактора, равному 2,003, имеет значительно меньшую интенсивность, что указывает на снижение количества данных парамагнитных центров в образце с увеличением времени прогрева. Это может быть связано с тем, что при длительном прогревании происходит полное разложение имидазола, создающего восстановительную атмосферу при прогреве, с постепенным восстановлением малодефектной структуры TiO_2 в воздушной атмосфере.

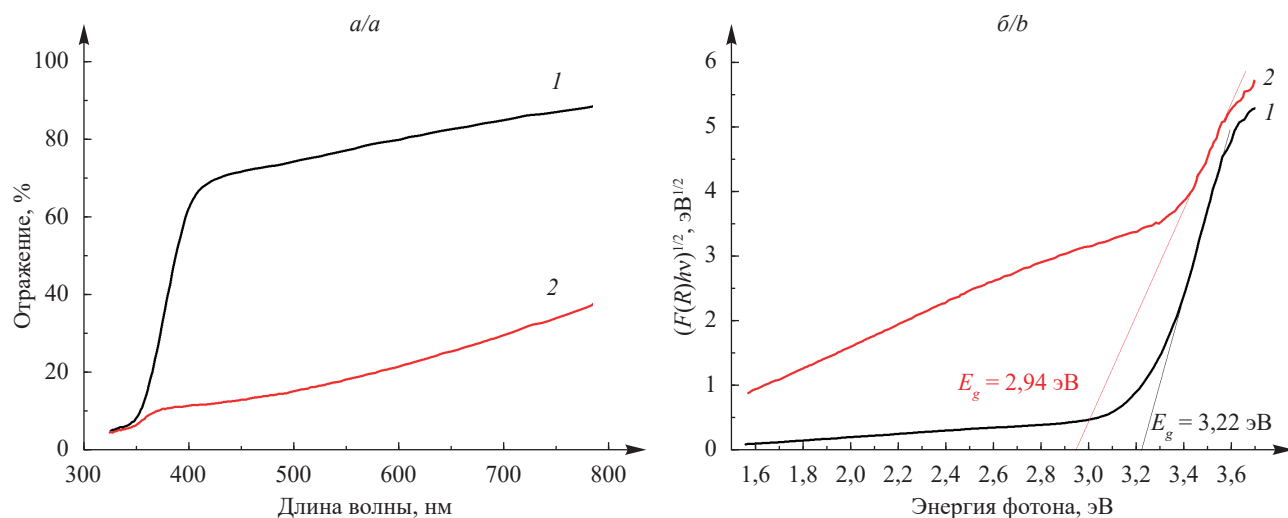


Рис. 1. Спектры диффузного отражения (а) и графики зависимости функции Кубелки – Мунка от энергии фотона (б) для оксидных материалов: 1 – исходный TiO_2 ; 2 – черный TiO_2

Fig. 1. Diffuse reflectance spectra (a) and Kubelka – Munk function versus photon energy plot (b) for oxide materials: 1 – initial TiO_2 ; 2 – black TiO_2

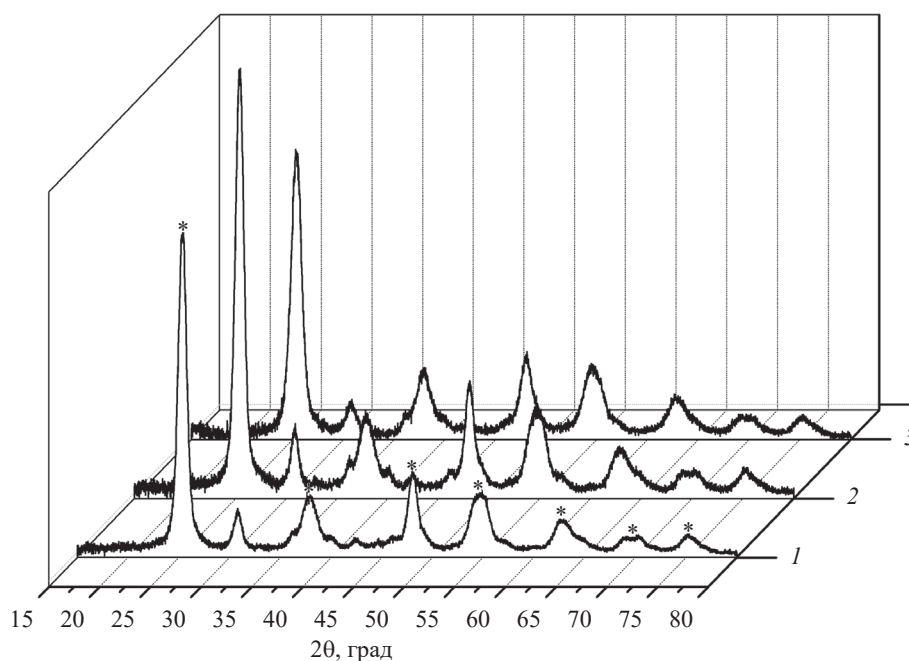


Рис. 2. Рентгенограммы оксидных материалов:

1 – исходный TiO_2 , полученный золь-гель методом, прогретый при 450 °C в течение 1 ч; 2 – TiO_2 , прогретый с имидазолом при 450 °C в течение 3 ч; 3 – TiO_2 , прогретый с имидазолом при 450 °C в течение 1 ч; * – анатазная кристаллическая модификация TiO_2

Fig. 2. XRD patterns of the oxide materials: 1 – initial TiO_2 , synthesized by sol-gel method and heated at 450 °C for 1 h; 2 – TiO_2 , heated with imidazole at 450 °C for 3 h; 3 – TiO_2 , heated with imidazole at 450 °C for 1 h; * – anatase crystalline modification of TiO_2

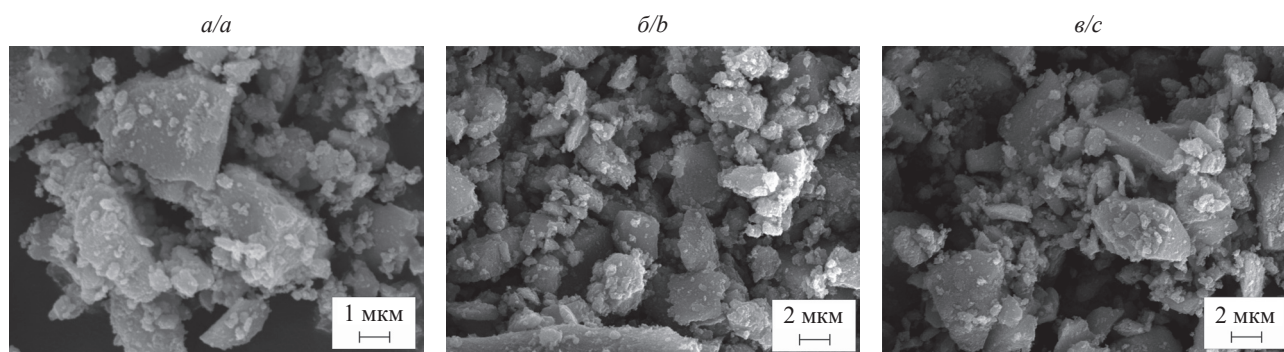


Рис. 3. СЭМ-изображения оксидных материалов: исходный TiO_2 (а); TiO_2 , прогретый в присутствии имидазола при 450 °С в течение 1 ч (б); TiO_2 , прогретый в присутствии имидазола при 450 °С в течение 3 ч (в)

Fig. 3. SEM images of the oxide materials: initial TiO_2 (a); TiO_2 , heated with imidazole at 450 °C for 1 h (b); TiO_2 , heated with imidazole at 450 °C for 3 h (c)

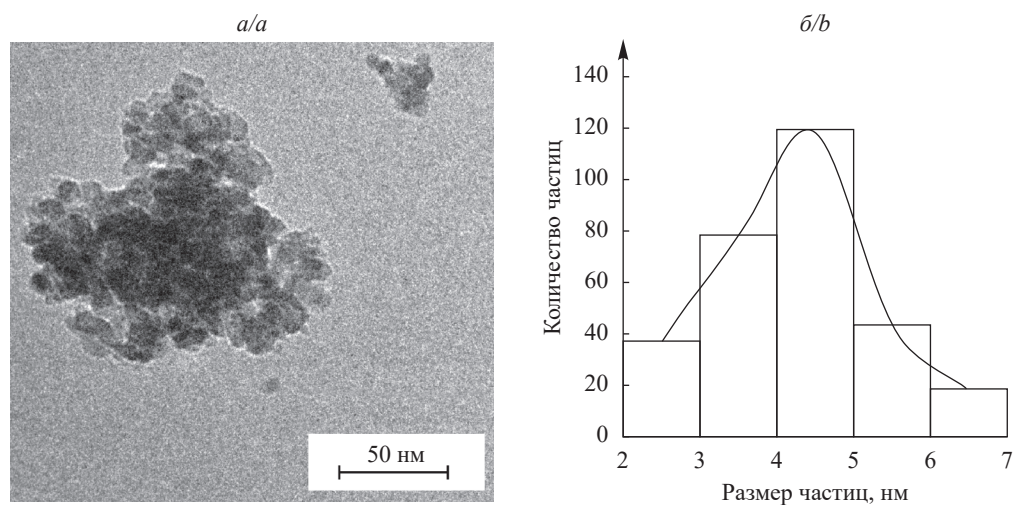


Рис. 4. ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам TiO_2 , прогретого в присутствии имидазола при 450 °С в течение 1 ч (б)

Fig. 4. TEM image (a) and particle size distribution histogram of TiO_2 , heated with imidazole at 450 °C for 1 h (b)

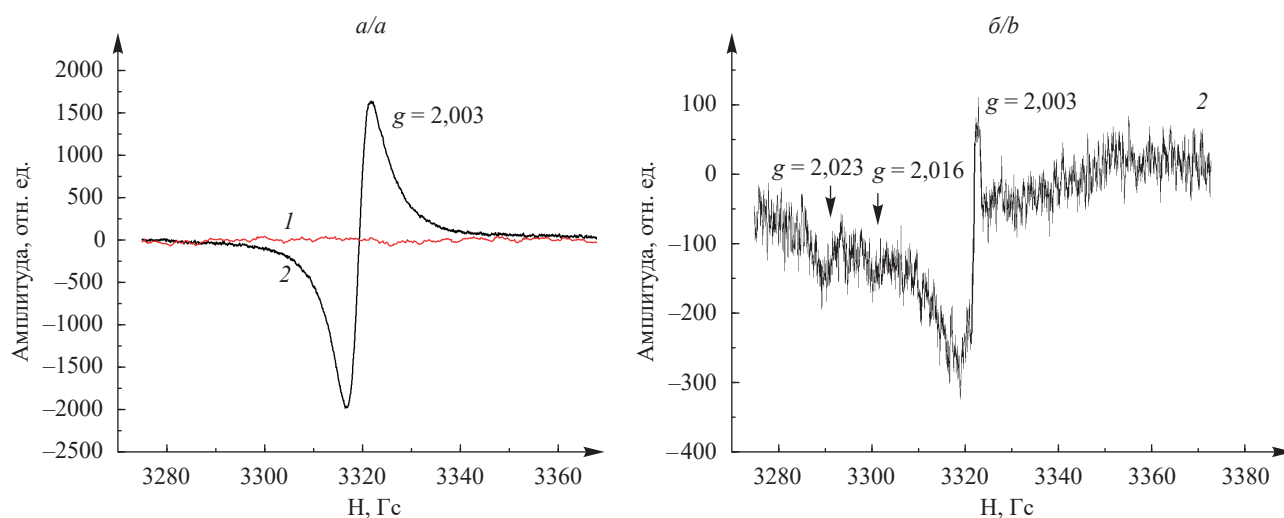


Рис. 5. ЭПР-спектры оксидных материалов, полученных прогревом при 450 °С в течение 1 ч (а) и 3 ч (б): 1 – исходный TiO_2 ; 2 – черный TiO_2 . Температура записи спектров 25 °С

Fig. 5. ESR spectra of the oxide materials, obtained by heating at 450 °C for 1 h (a) and for 3 h (b): 1 – initial TiO_2 ; 2 – black TiO_2 . Spectra were recorded at 25 °C

Анализ спектра ЭПР диоксида титана, прогретого в присутствии имидазола в течение 3 ч, представленного на рис. 5, б, позволяет выделить тонкую структуру в спектре – линии со значениями g -фактора: $g = 2,023$ и $g = 2,016$. На основе литературных данных можно идентифицировать соответствующие парамагнитные центры как кислородные анион-радикалы O_2^- и O^- [32–35]. Наличие данных сигналов в ЭПР-спектре указывает на адсорбцию кислорода на поверхности оксида с последующим захватом электрона проводимости. Присутствие этих сигналов в ЭПР-спектре черного диоксида титана (см. рис. 5, а) зафиксировать нельзя, так как их положение попадает в область широкого сигнала от кислородных вакансий.

Зафиксированное методом ЭПР-спектроскопии наличие большого количества кислородных вакансий, захвативших электрон и являющихся, по сути, F -центрами, ответственно за формирование темной окраски черного диоксида титана. Однако существует возможность формирования окраски оксидного материала и за счет продуктов разложения имидазола, в частности углерода. Широкий ЭПР-сигнал со значением g -фактора, равным 2,003, может быть приписан и «оборванным связям» углерода в состоянии sp^2 -гибридизации [36; 37]. Однако в ИК-спектрах оксидных материалов, представленных на рис. 6, не наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям связей $C-C$ и $C=C$. Кроме того, присутствие широкого сигнала со значением g -фактора 2,003, приписываемого кислородным вакансиям, фиксируется в спектрах ЭПР черного диоксида титана, методы получения которого не могут приводить к образованию углерода в качестве продукта разложения прекурсора, например полученного методом обработки диоксида титана в водородной плазме [17].

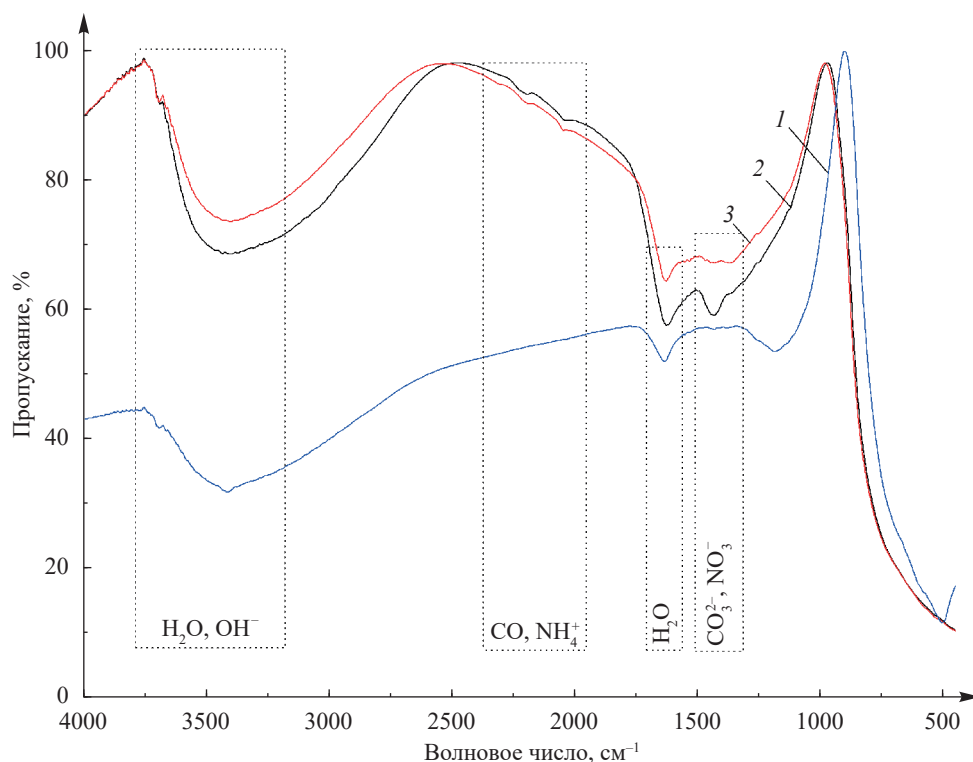


Рис. 6. ИК-спектры оксидных материалов:

1 – исходный TiO_2 ; 2 – TiO_2 , прогретый в присутствии имидазола при 450 °C в течение 1 ч;
3 – TiO_2 , прогретый в присутствии имидазола при 450 °C в течение 3 ч

Fig. 6. IR spectra of the oxide materials:

1 – initial TiO_2 ; 2 – TiO_2 , heated with imidazole at 450 °C for 1 h; 3 – TiO_2 , heated with imidazole at 450 °C for 3 h

Образование большого количества кислородных вакансий, которые фиксируются методом ЭПР при комнатной температуре, может быть связано не только с формированием восстановительной атмосферы при сгорании имидазола, но и эффективной адсорбции молекул имидазола на поверхность диоксида титана до начала процесса горения. Благодаря амфотерности и особенностям химического строения молекулы имидазола могут адсорбироваться на поверхности TiO_2 с образованием как водородных связей с поверхностными гидроксильными группами и адсорбированными молекулами воды, так и прочной координационной связи с льюисовскими кислотными поверхностными центрами – координационно

ненасыщенными ионами Ti^{4+} и Ti^{3+} , которые в большом количестве формируются в диоксиде титана, полученном золь-гель методом. Последующее окисление молекул имидазола приводит к нарушению структуры диоксида титана и формированию большого количества вакансий, а образование восстановительной атмосферы при горении имидазола предотвращает возобновление структуры диоксида титана кислородом воздуха.

Анализ данных ИК-спектроскопии (см. рис. 6) позволяет заключить, что прогрев диоксида титана в присутствии имидазола и соляной кислоты приводит к возрастанию количества адсорбированной воды и поверхностных ОН-групп. Наблюдается увеличение интенсивности широкого пика в диапазоне $3200\text{--}3650\text{ см}^{-1}$, соответствующего валентным колебаниям в молекуле H_2O , а также отмечается рост интенсивности пика в диапазоне $1620\text{--}1630\text{ см}^{-1}$, связанными с деформационными колебаниями в молекуле H_2O . В ИК-спектрах оксидных материалов, прогретых в присутствии имидазола, фиксируются дополнительные пики, отсутствующие на ИК-спектрах исходного диоксида титана, соответствующие колебаниям в ионах NO_3^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ и молекуле CO , которые, являясь продуктами разложения имидазола, присутствуют на поверхности TiO_2 в адсорбированном виде.

Наличие большого количества кислородных вакансий изменяет электронное строение и оптические свойства диоксида титана. При этом кислородные вакансии с захваченным электроном формируют донорные уровни вблизи дна зоны проводимости, за счет чего возможны снижение ширины запрещенной зоны диоксида титана и расширение области оптического поглощения в видимую и даже ближнюю ИК-область (см. рис. 1). Большое количество кислородных вакансий может влиять на процессы переноса заряда в TiO_2 , а также сдвигать положение уровня Ферми к зоне проводимости, что должно оказывать влияние на газочувствительные свойства полупроводниковых газовых сенсоров на основе TiO_2 . На рис. 7 представлены выходные характеристики полупроводниковых химических газовых сенсоров на основе диоксида титана по отношению к парам этилового спирта. Из рис. 7 следует, что сенсор на основе исходного (невосстановленного) диоксида титана характеризуется низким значением выходного сигнала, тогда как черный диоксид титана может рассматриваться как эффективный материал для формирования газочувствительных слоев сенсора, чувствительного к парам C_2H_5OH . Анализ УФ-индуцированных газочувствительных свойств исследованных сенсоров показывает, что как для исходного, так и для восстановленного (черного) TiO_2 отмечается увеличение выходного сигнала сенсора при облучении УФ-светом, причем для черного диоксида титана наблюдается возрастание выходного сигнала в 3 раза.

Из анализа вольт-амперных характеристик сенсоров на основе исходного диоксида титана и черного TiO_2 следует, что формирование высокодефектной структуры TiO_2 приводит к увеличению выходного сигнала сенсора по отношению к парам этилового спирта, что связано с изменением рецепторной и преобразовательной функций газочувствительного материала. Рецепторная функция газочувствительного материала заключается в его способности взаимодействовать с детектируемыми молекулами из газовой фазы. Присутствующие в черном диоксиде титана кислородные вакансии, а также образующиеся дефекты Ti^{3+} могут выступать в качестве дополнительных центров адсорбции молекул этанола. В свою очередь, преобразовательная функция связана со способностью газочувствительного материала преобразовывать сигнал, вызванный химическим взаимодействием определяемого газа и поверхности оксида, в электрический сигнал. При рассмотрении данной функции наибольшее внимание уделяется величине межзеренных барьеров Шоттки: чем ниже энергетические барьеры, тем лучше преобразовательная функция материала. Образование барьеров Шоттки связано с формированием в полупроводниковых частицах области пространственного заряда (обедненного электронами слоя) вследствие адсорбции на поверхности TiO_2 молекулярного кислорода с последующим захватом электронов проводимости с образованием кислородных анион-радикалов O_2^- и O^- , зафиксированных методом ЭПР-спектроскопии.

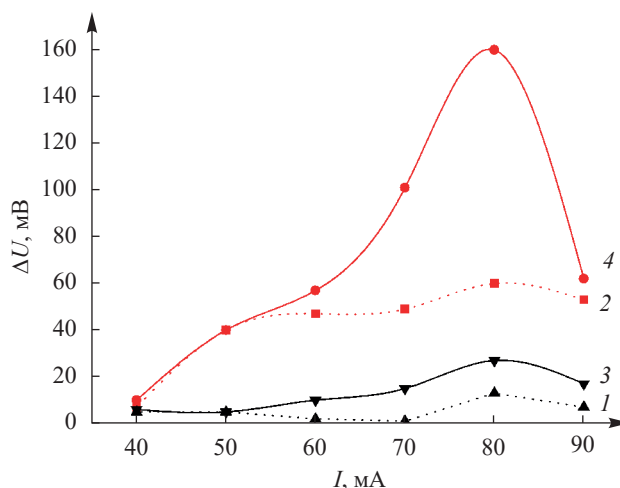


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики полупроводниковых газовых сенсоров на основе диоксида титана в этанол-воздушной среде: 1 – исходный TiO_2 ; 2 – черный TiO_2 ; 3 – исходный TiO_2 при облучении УФ-светом; 4 – черный TiO_2 при облучении УФ-светом

Fig. 7. Current-voltage characteristics of the semiconducting gas sensors on the basis of titanium dioxide under ethanol-air ambient: 1 – initial TiO_2 ; 2 – black TiO_2 ; 3 – initial TiO_2 with UV light irradiation; 4 – black TiO_2 with UV light irradiation

УФ-облучение приводит к снижению величины межзеренного барьера Шоттки между частицами оксида, что и обеспечивает улучшение преобразовательной функции газочувствительного материала. В свою очередь, возрастание концентрации неравновесных носителей заряда при облучении черного диоксида титана (в том числе за счет задействования примесных состояний) увеличивает выходной сигнал сенсора в присутствии газов-восстановителей, в частности паров этанола.

Заключение

Химическое восстановление диоксида титана, синтезированного золь-гель методом, позволяет получить высокодефектный черный TiO_2 в виде анатазной фазы с модифицированными оптическими и газочувствительными свойствами. Установлено, что в структуре черного диоксида титана присутствует большое количество кислородных вакансий и связанных анион-радикалов O_2^- , в результате чего в запрещенной зоне формируется высокая концентрация примесных состояний. Данные структурные и энергетические особенности черного диоксида титана оказывают непосредственное влияние на газочувствительные свойства оксидного материала, вследствие чего сенсоры на основе черного диоксида титана демонстрируют высокую чувствительность по отношению к парам этанола (величина выходного сигнала в 6 раз выше, чем в случае сенсоров на основе TiO_2 , полученного золь-гель методом). При облучении сенсорного элемента наблюдается значительное (более чем в 3 раза при использованных условиях облучения) увеличение выходного сигнала. Улучшение выходных характеристик сенсоров на основе черного диоксида титана обусловлено изменением как рецепторной, так и преобразовательной функции газочувствительного материала.

Библиографические ссылки / References

1. Matos J, Ocares-Riquelme J, Poon PS, Montana R, Garcia X, Campos K, et al. C-doped anatase TiO_2 : adsorption kinetics and photocatalytic degradation of methylene blue and phenol, and correlations with DFT estimations. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019;547:14–29. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.03.074.
2. Li H, Wang D, Fan H, Wang P, Jiang T, Xie T. Synthesis of highly efficient C-doped TiO_2 photocatalyst and its photo-generated charge-transfer properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;354(1):175–180. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.10.048.
3. Di Valentin C, Finazzi E, Pacchioni G, Selloni A, Livraghi S, Paganini MC, et al. N-doped TiO_2 : theory and experiment. *Chemical Physics*. 2007;339(1–3):44–56. DOI: 10.1016/j.chemphys.2007.07.020.
4. Cravanzola S, Cesano F, Gaziano F, Scarano D. Sulfur-doped TiO_2 : structure and surface properties. *Catalysts*. 2017;7(7):214–224. DOI: 10.3390/catal7070214.
5. Zhu M, Zhai C, Qiu L, Lu C, Paton AS, Du Y, et al. New method to synthesize S-doped TiO_2 with stable and highly efficient photocatalytic performance under indoor sunlight irradiation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2015;3(12):3123–3129. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01137.
6. Tojo S, Tachikawa T, Fujitsuka M, Majima T. Iodine-doped TiO_2 photocatalysts: correlation between band structure and mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(38):14948–14954. DOI: 10.1021/jp804985f.
7. Dozzi MV, D'Andrea C, Ohtani B, Valentini G, Selli E. Fluorine-doped TiO_2 materials: photocatalytic activity vs time-resolved photoluminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117(48):25586–25595. DOI: 10.1021/jp4095563.
8. Hu Y, Song X, Jiang S, Wei C. Enhanced photocatalytic activity of Pt-doped TiO_2 for NO_x oxidation both under UV and visible light irradiation: a synergetic effect of lattice Pt^{4+} and surface PtO. *Chemical Engineering Journal*. 2015;274:102–112. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.135.
9. Ali T, Ahmed A, Alam U, Uddin I, Tripathi P, Muneer M. Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped TiO_2 nanoparticles under visible light. *Materials Chemistry and Physics*. 2018;212:325–335. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.052.
10. Santos LM, Machado WA, Franca MD, Borges KA, Paniago RM, Patrocínio AOT, et al. Structural characterization of Ag-doped TiO_2 with enhanced photocatalytic activity. *RSC Advances*. 2015;5:103752–103759. DOI: 10.1039/C5RA22647C.
11. Ganesh I, Kumar PP, Annapoorna I, Sumlinier JM, Ramakrishna M, Hebalkar NY, et al. Preparation of Cu-doped TiO_2 materials for electrochemical, photoelectrochemical, and photocatalytic applications. *Applied Surface Science*. 2014;293:229–247. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.12.140.
12. Moradi H, Eshaghi A, Hosseini SR, Ghani K. Fabrication of Fe-doped TiO_2 nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016;32:314–319. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.03.025.
13. Al-Jawad SMH, Taha AA, Salim MM. Synthesis and characterization of pure and Fe doped TiO_2 thin films for antimicrobial activity. *Optik*. 2017;142:42–53. DOI: 10.1016/j.ijleo.2017.05.048.
14. Mathew S, Ganguly P, Rhatigan S, Kumaravel V, Byrne C, Hinder SJ, et al. Cu-doped TiO_2 : visible light assisted photocatalytic antimicrobial activity. *Applied Sciences*. 2018;8:2067–2087. DOI: 10.3390/app8112067.
15. Larumbe S, Monge M, Gomez-Polo C. Comparative study of (N, Fe) doped TiO_2 photocatalysts. *Applied Surface Science*. 2015;327:490–497. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.11.137.
16. Basavarajappa PS, Patil SB, Ganganagappa N, Reddy KR, Raghu AV, Reddy ChV. Recent progress in metal-doped TiO_2 , non-metal doped/codoped TiO_2 and TiO_2 nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(13):7764–7778. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.241.
17. Teng F, Li M, Gao G, Zhang P, Wang Y, Chen L, et al. Preparation of black TiO_2 by hydrogen plasma assisted chemical vapor deposition and its photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;148–149:339–343. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.11.015.

18. Xiong L-B, Li J-L, Yang B, Yu Y. Ti^{3+} in the surface of titanium dioxide: generation, properties and photocatalytic application. *Journal of Nanomaterials*. 2012;2012:831524. DOI: 10.1155/2012/831524.
19. Xia T, Zhanga Y, Murowchick J, Chen X. Vacuum-treated titanium dioxide nanocrystals: optical properties, surface disorder, oxygen vacancy, and photocatalytic activities. *Catalysis Today*. 2014;225:2–9. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.08.026.
20. Tian M, Liu Ch, Ge J, Geohegan D, Duscher G, Eres G. Recent progress in characterization of core-shell structure of black titanium. *Journal of Materials Research*. 2019;34:1138–1153. DOI: 10.1557/jmr.2019.46.
21. Hou X, Shang M, Bi Y, Jiao Z. Synthesis of Ti^{3+} self-doped $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ hetero-photoanodes with enhanced photoelectrochemical performances under visible light. *Materials Letters*. 2016;176:270–273. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.04.139.
22. Alamelu K, Raja V, Shiamala L, Jaffar A. Biphasic TiO_2 nanoparticles decorated graphene nanosheets for visible light driven photocatalytic degradation of organic dyes. *Applied Surface Science*. 2018;430:145–154. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.05.054.
23. Guan Y, Xia M, Marchetti A, Wang X, Cao W, Guan H, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 from simulated flue gas with colored anatase. *Catalysts*. 2018;8(2):78–88. DOI: 10.3390/catal8020078.
24. Chen X, Mao SS. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*. 2007;107(7):2891–2959. DOI: 10.1021/cr0500535.
25. Chen X, Liu L, Huang F. Black titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials. *Chemical Society Reviews*. 2015;44(7):1861–1885. DOI: 10.1039/C4CS00330F.
26. Hoang S, Berglund SP, Hahn NT, Bard AJ, Mullins CB. Enhancing visible light photo-oxidation of water with TiO_2 nanowire arrays via cotreatment with H_2 and NH_3 : synergistic effects between Ti^{3+} and N. *Journal of American Chemical Society*. 2012;134(8):3659–3663. DOI: 10.1021/ja211369s.
27. Chen X, Cui Y. *Black TiO_2 nanomaterials for energy applications*. New Jersey: World Scientific Publishing Europe Ltd.; 2017. 322 p.
28. Boboriko NE, Bobrikov IA, Lapchuk NM, Sviridov DV. The role of structural features in heterogeneous catalytic oxidation of H_2 on TiO_2 : MoO_3 nanocomposites. *Journal of Solid State Chemistry*. 2019;275:181–186. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.04.009.
29. Wendlandt WW, Hecht HG. *Reflectance Spectroscopy*. New York: Interscience; 1966. 306 p.
30. Ischenko V, Polarz S, Grote D, Stravarache V, Fink K, Driess M. Zinc oxide nanoparticles with defects. *Advanced Functional Materials*. 2005;15:1945–1954. DOI: 10.1002/adfm.200500087.
31. Zhuang J, Weng S, Dai W, Liu P, Liu Q. Effects of interface defects on charge transfer and photoinduced properties of TiO_2 bilayer films. *Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116(48):25354–25361. DOI: 10.1021/jp307871y.
32. Dohshi S, Anpo M, Okuda S, Kojima T. Effect of γ -ray irradiation on the wettability of TiO_2 single crystals. *Topics in Catalysis*. 2005;35(3–4):327–330. DOI: 10.1007/s11244-005-3841-1.
33. Moya A, Cherevan A, Marchesan S, Gebhardt P, Prato M, Eder D, et al. Oxygen vacancies and interfaces enhancing photocatalytic hydrogen production in mesoporous CNT/TiO_2 hybrids. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;179:574–582. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.052.
34. Janotti A, Varley JB, Rinke P, Umezawa N, Kresse G, Van de Walle CG. Hybrid functional studies of the oxygen vacancy in TiO_2 . *Physical Review B*. 2010;81(8):085212. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.085212.
35. Chen S, Xiao Y, Wang Y, Hu Z, Zhao H, Xie W. A facile approach to prepare black TiO_2 with oxygen vacancy for enhancing photocatalytic activity. *Nanomaterials*. 2018;8(4):245. DOI: 10.3390/nano8040245.
36. Bateni A, Erdem E, Repp S, Acar S, Kokal I, Hassler W, et al. Electron paramagnetic resonance and Raman spectroscopy studies on carbon-doped MgB_2 superconductor nanomaterials. *Journal of Applied Physics*. 2015;117(15):153905. DOI: 10.1063/1.4918608.
37. Prasad BLV, Sato H, Enoki T, Hishiyama Y, Kaburagi Y, Rao AM, et al. Heat-treatment effect on the nanosized graphite π -electron system during diamond to graphite conversion. *Physical Review B*. 2000;62(16):11209–11218. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.11209.

Статья поступила в редколлегию 05.06.2020.
Received by editorial board 05.06.2020.

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β -ПИНЕНА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

М. И. ГУЛЬНИК^{1), 2)}, О. В. КУХАРЕНКО^{1), 2)}, С. В. КОСТЮК^{1), 2)}

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Исследована катионная полимеризация β -пинена, мономера, получаемого из возобновляемого сырья, в присутствии различных алкилалюминий хлоридов ($(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и Me_2AlCl) в смеси растворителей дихлорметан/метилциклогексан (ДХМ/МЦГ) при -78°C . Изучено влияние концентрации катализатора $[(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3]$ и добавки различных электронодоноров на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых поли(β -пиненов). Проведена контролируемая катионная полимеризация β -пинена в присутствии иницирующей системы $\text{CumCl}/\text{Me}_2\text{AlCl}$ в среде растворителей ДХМ/МЦГ (2 : 3 по объему) при -78°C . Синтезированы образцы полимера с молекулярной массой до 6400 г/моль и относительно низкой полидисперсностью ($M_w/M_n < 1,42$). Методом спектроскопии ЯМР ^1H исследована микроструктура синтезированного поли(β -пинена).

Ключевые слова: β -пинен; катионная полимеризация; алкилалюминий хлориды; контролируемая катионная полимеризация; электронодонор; протонная ловушка.

Благодарность. Данная работа была выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Химические технологии и материалы» (подпрограмма «Лесохимия», задание 4.1.12 «Синтез новых полимерных материалов на основе мономеров терпенового ряда и канифоли» (№ 20180174)).

Образец цитирования:

Гульник МИ, Кухаренко ОВ, Костюк СВ. Катионная полимеризация β -пинена в присутствии алюминийорганических соединений в качестве катализаторов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;2:98–107.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-98-107>

For citation:

Hulnik MI, Kuharenko OV, Kostjuk SV. Cationic polymerization of β -pinene in the presence of alkylaluminum chlorides as catalysts. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;2:98–107. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-98-107>

Авторы:

Максим Игоревич Гульник – аспирант химического факультета¹⁾; младший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов²⁾.

Ольга Валерьевна Кухаренко – студентка химического факультета¹⁾, техник лаборатории катализа полимеризационных процессов²⁾.

Сергей Викторович Костюк – доктор химических наук, доцент; заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета¹⁾, заведующий лабораторией катализа полимеризационных процессов²⁾.

Authors:

Maksim I. Hulnik, postgraduate student at the faculty of chemistry^a; junior researcher at the laboratory of catalysis of polymerization processes^b.

gulnik@bsu.by

Olga V. Kuharenko, student at the faculty of chemistry^a, technician at the laboratory of catalysis of polymerization processes^b.
kuharenko.olgav@gmail.com

Sergei V. Kostjuk, doctor of science (chemistry), docent; head of the department of high molecular weight compounds, faculty of chemistry^a, and head of the laboratory of catalysis of polymerization processes^b.

kostjuks@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-7466-3662>

CATIONIC POLYMERIZATION OF β -PINENE IN THE PRESENCE
OF ALKYLALUMINUM CHLORIDES AS CATALYSTSM. I. HULNIK^{a, b}, O. V. KUHARENKO^{a, b}, S. V. KOSTJUK^{a, b}^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: S. V. Kostjuk (kostjuks@bsu.by)

Cationic polymerization of β -pinene, a naturally occurring monomer, was studied in the presence of different alkylaluminum chlorides ($(i\text{-Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и Me_2AlCl) in the solvent mixture dichloromethane/methylcyclohexane (DCM/MCH) at -78°C . The effect of catalyst concentration [$(i\text{-Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$] and various electron donors on the polymerization rate and molecular-weight characteristics of synthesized poly(β -pinenes) was investigated. Controlled cationic polymerization of β -pinene was carried out in the presence $\text{CumCl}/\text{Me}_2\text{AlCl}$ initiating system. The polymers with controlled molecular weight up to 6400 g/mol and relatively low polydispersity ($M_w/M_n < 1.42$) were synthesized. Microstructure of synthesized poly(β -pinene) was investigated by ^1H NMR spectroscopy.

Keywords: β -pinene; cationic polymerization; alkylaluminum chlorides; controlled cationic polymerization; electron donor; proton trap.

Acknowledgements. This work was supported by the state program of scientific research «Chemical technologies and materials» (subprogram «Wood chemistry», project 4.1.12 «Synthesis of new polymer materials based on terpene monomers and rosin» (No. 20180174)).

Введение

В последние десятилетия в области химии высокомолекулярных соединений существенно возрос интерес к использованию возобновляемого растительного сырья в качестве источника мономеров для получения новых полимерных материалов, альтернативных крупнотоннажным полимерам из нефтехимического сырья [1–6]. β -Пинен является представителем одного из самых перспективных для этих целей классов природных соединений – монотерпенов. Богатое структурное биоразнообразие, доступность, а также широкая распространенность в природе сделали терпены весьма интересными объектами для исследований и позволили синтезировать множество новых полимерных материалов на их основе [7–9]. β -Пинен представляет собой хиральный бициклический монотерпен, который является одним из основных компонентов скипидара (до 28 %) и в значительных количествах содержится в эфирных маслах ряда растений, таких как розмарин, можжевельник, лаванда [10]. Благодаря наличию реакционно-способной двойной связи β -пинен активен в реакциях полимеризации и способен полимеризоваться как по механизму традиционной [11; 12], так и «живой»/контролируемой катионной полимеризации [13; 14].

В первых работах, посвященных катионной полимеризации β -пинена, было показано, что хлорид алюминия (AlCl_3) и его производные (этилалюминий дихлорид, EtAlCl_2) являются наиболее эффективными катализаторами полимеризации этого монотерпена [12–14]. Однако с использованием данных катализаторов в толуоле и дихлорметане (CH_2Cl_2) были получены только олиго(β -пинены) ($M_n < 4000$ г/моль) с широким молекулярно-массовым распределением (ММР) и невысокой температурой стеклования ($T_{\text{ст}} < 65^\circ\text{C}$) [11; 15–17]. Позже исследователи [18] показали, что поли(β -пинен) с высокой молекулярной массой ($M_n = 10\,000$ – $25\,000$ г/моль) и умеренно широким ММР ($M_w/M_n < 2,18$) может быть синтезирован в присутствии EtAlCl_2 или $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ в среде смешанного растворителя хлористый метилен/метилциклогексан (1 : 1 по объему) при -78°C . В качестве инициатора полимеризации выступали следовые количества воды, находящиеся в реакционной среде. Синтезированные полимеры после гидрирования демонстрировали более высокие значения температур стеклования ($T_{\text{ст}} = 86$ – 90°C) по сравнению с опубликованными ранее [18]. В качестве катализаторов катионной полимеризации природного β -пинена также могут выступать комплексы никеля с основаниями Шиффа в присутствии полиметилалюмоксана как активатора [19]. В результате использование таких каталитических систем позволило синтезировать поли(β -пинены) с молекулярной массой до 11 000 г/моль при относительно высокой температуре синтеза ($T = 40^\circ\text{C}$) [19]. Комплексы AlCl_3 с различными эфирами (Ph_2O , Bu_2O , EtOAc) также были исследованы в качестве катализаторов в катионной полимеризации β -пинена [20]. Показано, что каталитическая система $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}$ эффективно инициирует процесс полимеризации в диапазоне температур от -60 до $+20^\circ\text{C}$ и позволяет получать поли(β -пинены) с относительно высокой

молекулярной массой ($M_n = 9000\text{--}14\,000$ г/моль) и хорошими термическими свойствами ($T_{\text{ст}} = 82\text{--}87$ °C) даже при температуре, близкой к комнатной.

Первое сообщение о контролируемой катионной полимеризации β -пинена появилось в литературе еще в 1997 г. [13; 14]. Полимеризацию проводили в присутствии трихлоризопропилата титана ($\text{TiCl}_3(\text{O}^i\text{Pr})$) как соинициатора и аддукта HCl с этилвиниловым эфиром в качестве инициатора с добавлением тетрабутиламмоний хлорида ($((n\text{-Bu})_4\text{NCl})$). Однако, несмотря на узкое ММР синтезированных поли(β -пиненов) ($M_w/M_n = 1,1\text{--}1,2$) и линейный рост молекулярной массы с увеличением конверсии мономера, максимальные значения M_n не превышали 5000 г/моль. Позже К. Сато с коллегами показали, что «живая»/контролируемая полимеризация β -пинена может быть осуществлена на каталитической системе кумилхлорид/ $\text{EtAlCl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ [21]. В результате были синтезированы поли(β -пинены) с молекулярной массой до 10 000 г/моль и относительно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1,4$). С использованием дифункционального инициатора также были получены высокомолекулярные образцы полимеров ($M_n > 50\,000$ г/моль), которые после стадии гидрирования демонстрировали термомеханические и оптические свойства, близкие к свойствам крупнотоннажных пластиков (полистирол, полиметилметакрилат) [21].

Однако, несмотря на ранее достигнутые успехи в области катионной полимеризации β -пинена, актуальной остается задача разработки более эффективных каталитических систем «живой»/контролируемой полимеризации для получения сложных макромолекулярных структур (блок-сополимеры, графт-сополимеры, звездообразные структуры и др.) на основе данного монотерпена. Исходя из этого, целью данной работы является исследование катионной полимеризации природного β -пинена в присутствии ряда алкилалюминий хлоридов для установления оптимальной каталитической системы, способной вызывать контролируемую катионную полимеризацию β -пинена и обеспечивать синтез полимеров с заданными молекулярно-массовыми свойствами и функциональностью.

Материалы и методы исследования

Аргон высокой чистоты (99,998 %) (НП ООО «Еврогрупп», Беларусь) пропускали последовательно через колонку с хромоникелевым катализатором для поглощения примесей кислорода, систему колонок, заполненных CaCl_2 , KOH и цеолитом марки NaA, для удаления следов воды.

β -Пинен (чистота не менее 98,5 %) (*Sigma Aldrich*, Германия) перегоняли в инертной атмосфере при 60 °C и 20 мм рт. ст. над CaH_2 . Этилацетат (99,8 %) (*Sigma Aldrich*) и бутилацетат (не менее 98 %) (*Sigma Aldrich*) использовали без предварительной очистки. Дифениловый эфир (не менее 98 %) (*Sigma Aldrich*) перегоняли при 80 °C и 1,5 мм рт. ст. над CaH_2 . 2,6-Лютидин (98 %) (*Sigma Aldrich*) кипятили и перегоняли при 50 °C и 20 мм рт. ст. над CaH_2 . Метилциклогексан (МЦГ) (не менее 99 %, для синтеза) (*Merck*, Германия) кипятили и перегоняли над CaH_2 . Толуол и хлористый метилен (*Экос-1*, Россия) квалификации «х. ч.» последовательно обрабатывали концентрированной H_2SO_4 , раствором NaHCO_3 , дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили CaCl_2 , кипятили и перегоняли над CaH_2 (толуол над натрием). Тетрагидрофуран (ТГФ) (99,5 %, для анализа) (*Merck*) перегоняли над натрием. Растворитель для спектроскопических исследований CDCl_3 (*Eurisotop*, Германия) соответствующей квалификации использовали без дополнительной очистки. AlCl_3 (чистота 99,999 %) (*Aldrich*) использовали без предварительной очистки. Et_3Al (1 моль/л раствора в толуоле) (*Aldrich*) перегоняли в вакууме, предварительно отогнав толуол. $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ (1 моль/л – в гексане) (*Aldrich*) и Me_3Al (1 моль/л – в гептане) (*Aldrich*) использовали без очистки.

Синтез инициаторов. Кумилхлорид (CumCl) синтезировали путем продувания газообразного HCl через раствор α -метилстирола (20 мл) в смеси гексан/хлористый метилен (2 : 1 по объему) (60 мл) в течение 5 ч при 0 °C. Затем удаляли избыток HCl из реакционной смеси продуванием аргона до нейтральной реакции на индикаторной бумаге. Для получения чистого продукта полученную после отгонки растворителей жидкость перегоняли при пониженном давлении над CaH_2 . 1-Хлор-2,2,4,4-тетраметилпентан (TMPCl) синтезировали аналогичным образом. При 0 °C через 30 % раствор 2,4,4-триметилпентена-1 (10 мл) в хлористом метиле (21 мл) в течение 3 ч пропускали газообразный HCl . Затем из реакционной смеси удаляли избыток кислоты продуванием аргона до нейтральной реакции и отгоняли растворитель. Готовый инициатор перегоняли над CaH_2 в вакууме. Чистоту синтезированных инициаторов (>98 %) устанавливали методом спектроскопии ЯМР ^1H (рис. 1 и 2).

Синтез алкилалюминий хлоридов. Все алкилалюминий хлориды получали по следующей методике: в инертной атмосфере при комнатной температуре при постоянном перемешивании к суспензии AlCl_3 в метилциклогексане медленно прикапывали в необходимом стехиометрическом соотношении рассчитанный объем алюминийорганического соединения. Перемешивание продолжали до тех пор, пока AlCl_3 полностью не растворился. Например, 0,5 моль/л раствора Me_2AlCl готовили смешением двух эквивалентов сухого AlCl_3 (0,2453 г) в 7,3 мл МЦГ и одного эквивалента 1 моль/л раствора Me_3Al в гептане.

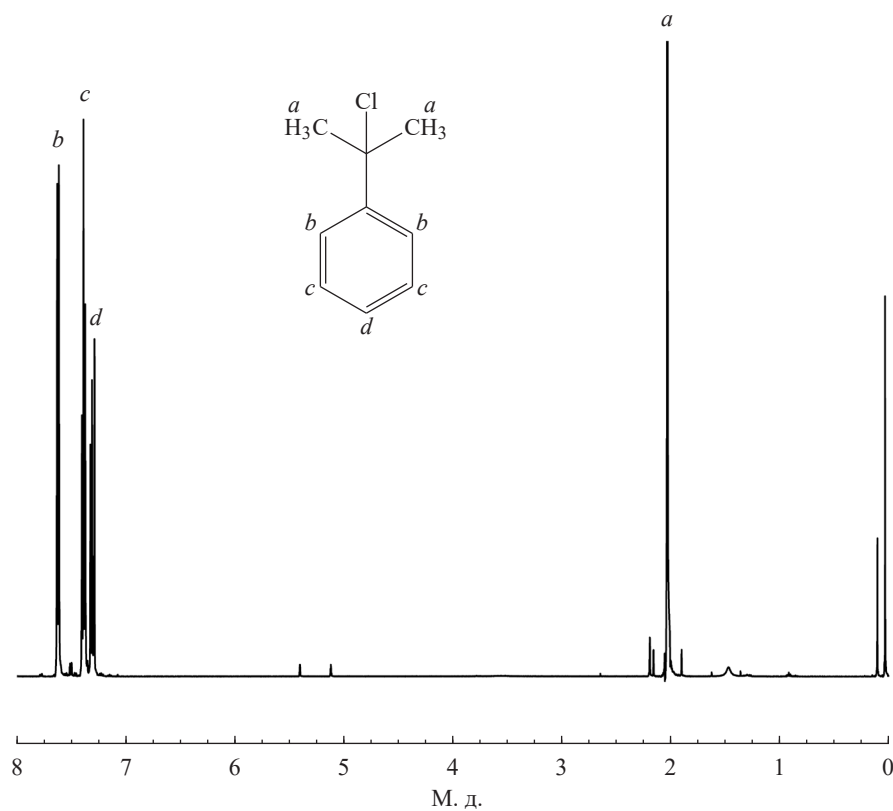


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H синтезированного кумилхлорида
Fig. 1. Spectrum NMR ^1H of the synthesized cumylchloride

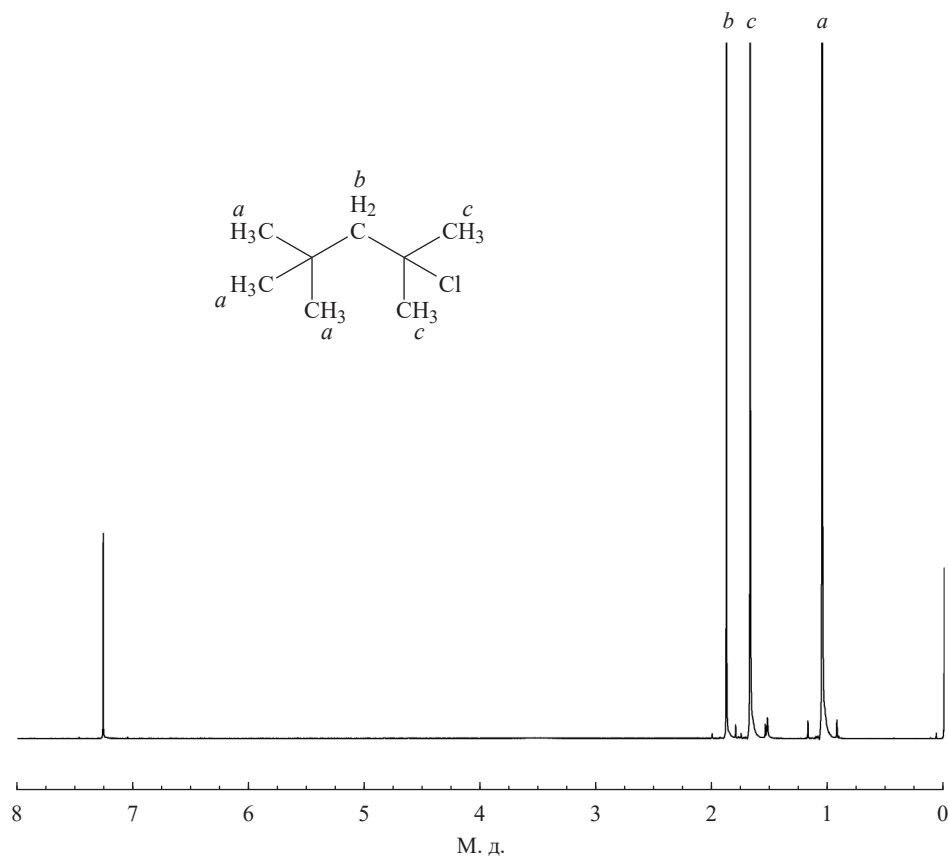


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H синтезированного ТМРСІ
Fig. 2. Spectrum NMR ^1H of the synthesized ТМРСІ

Катионная полимеризация β -пинена в присутствии алкилалюминий хлоридов. Полимеризацию проводили в предварительно отвакуумированных и заполненных аргоном реакторах Шленка, куда в токе аргона последовательно вносили растворители (МЦГ (4,5 мл), ДХМ (4,6 мл)), β -пинен (0,21 мл) и инициатор (0,26 мл 0,1 моль/л раствора ТМРСI в МЦГ). Далее реакционную смесь при перемешивании охлаждали до необходимой температуры (-78°C) и термостатировали в течение 10 мин. Полимеризацию начинали добавлением раствора катализатора (0,4 мл 0,5 моль/л раствора $(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ в МЦГ) и электронодонора (при наличии). Для исследования кинетики полимеризации через определенные промежутки времени отбирали пробы из реакционной смеси ($\sim 1,5$ мл) с помощью пипетки Пастера и стеклянного шприца, предварительно заполненных аргоном. Пробы осаждали в этиловый спирт, содержащий небольшое количество водного раствора аммиака (0,1 %). Полимер отделяли от осадительного раствора центрифугированием и сушили в вакууме до постоянной массы при $45\text{--}50^\circ\text{C}$. Далее синтезированные поли(β -пинены) переосаждали из хлороформа, чтобы избавиться от остатков катализатора. Выход полимера определяли гравиметрически.

Анализ полимеров. Среднечисловую (M_n), средневесовую (M_w) молекулярные массы, а также степень полидисперсности (M_w/M_n) синтезированных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на приборе Ultimate 3000 (Thermo Scientific Dionex, Германия), снабженном предколонкой PLgel Mixed 5 мкм ($7,5 \times 50$ мм) и колонкой PLgel Mixed-C ($7,5 \times 300$ мм). Использовали рефрактометрический и спектрофотометрический ($\lambda = 255$ нм) детекторы ($T = 35^\circ\text{C}$). В качестве элюента применяли ТГФ. Скорость элюирования составляла 1 мл/мин при температуре 30°C . Величины M_n и M_w/M_n полимеров рассчитывали по кривым элюирования, основываясь на калибровочных зависимостях, полученных с применением полистирольных стандартов EasiCal с M_n в диапазоне $580\text{--}400\,000$ г/моль и $M_w/M_n \leq 1,05$.

Спектры ЯМР ^1H синтезированных поли(β -пиненов) записывали на приборе Bruker AC-500 (Германия) с рабочей частотой 500 МГц в CDCl_3 (5 % раствор полимера) при 25°C . Химические сдвиги определялись относительно сигнала тетраметилсилана.

Результаты и их обсуждение

Катионную полимеризацию β -пинена исследовали в присутствии различных алкилалюминий хлоридов ($(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и Me_2AlCl) в смеси растворителей дихлорметан/метилциклогексан (ДХМ/МЦГ) при -78°C . В качестве инициатора был выбран CumCl, поскольку данное соединение ранее показало высокую эффективность инициирования в контролируемой катионной полимеризации исследуемого монотерпена [21]. В первой серии опытов полимеризацию β -пинена проводили с использованием $(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ в качестве соинициатора. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты $(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -соинициируемой катионной полимеризации β -пинена в присутствии CumCl

Table 1

Results of $(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -coinitiated cationic polymerization of β -pinene in the presence of CumCl

Номер опыта	$[(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3]$, ммоль/л	t , с	Конверсия, %	M_n^* , г/моль	$M_n^{\text{теор**}}$, г/моль	M_w/M_n^*
1	40	20	99	2900	6900	2,17
2	20	20	99	7500	6900	1,65
3	10	60	99	3600	6900	2,34

Примечание. Условия полимеризации: $[\beta\text{-пинен}] = 130$ ммоль/л; $[\text{CumCl}] = 2,6$ ммоль/л; ДХМ/МЦГ (1 : 1 по объему); $T = -78^\circ\text{C}$; * – определены методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов; ** – рассчитаны из следующего выражения: $M_n^{\text{теор}} = ([\beta\text{-пинен}]/[\text{CumCl}] \times M_n(\beta\text{-пинен}) + M_n(\text{CumCl})) \times \text{конверсия мономера}$.

Как видно из табл. 1, $(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -соинициируемая катионная полимеризация β -пинена характеризуется высокой скоростью процесса: во всех опытах полная конверсия мономера была достигнута менее чем за 60 с. Уменьшение концентрации кислоты Льюиса с 40 до 10 ммоль/л не привело к падению скорости расходования мономера в исследованных условиях, но при этом наблюдалось определенное влияние $[(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3]$ на молекулярно-массовые характеристики синтезированных поли(β -пиненов). Так, при концентрации $[(\text{tBu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3] = 20$ ммоль/л полимеры характеризовались умеренно широким ММР ($M_w/M_n = 1,65$) и молекулярной массой, которая хорошо коррелировала с теоретически рассчитанной из предположения, что одна молекула инициатора генерирует одну полимер-

ную цепь ($M_n^{\text{эксп}} = 7500$ г/моль, $M_n^{\text{теор}} = 6900$ г/моль). С другой стороны, полимеризация β -пинена при $[(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3]$, равной 40 и 10 ммоль/л, способствовала синтезу только низкомолекулярного продукта ($M_n < 3600$ г/моль) с широким ММР ($M_w/M_n > 2,34$). Поскольку $[(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3] = 20$ ммоль/л была оптимальной в полимеризации β -пинена в присутствии CumCl , данная концентрация кислоты Льюиса использовалась в дальнейших опытах.

Таблица 2

Результаты $(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -соинициируемой катионной полимеризации β -пинена в присутствии TMPCl

Table 2

Results of $(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -cointiated cationic polymerization of β -pinene in the presence of TMPCl

Номер опыта	Электронодонор	Электронодонор, ммоль/л	t , с	Конверсия, %	M_n^* , г/моль	$M_n^{\text{теор**}}$, г/моль	M_w/M_n^*
1	—	—	50	99	3500	6890	2,37
2	2,6-Лютидин	10	30	17	3800	1180	1,46
3	2,6-Лютидин	4	30	40	2400	2780	1,78
4	2,6-Лютидин	3	30	99	6200	6890	1,55
5	2,6-Лютидин	2	30	99	5800	6890	1,57
6	Ph_2O	15	30	99	3900	6890	2,35
7	Ph_2O	20	30	99	7200	6890	2,00

Примечание. Условия полимеризации: $[\beta\text{-пинен}] = 130$ ммоль/л; $[\text{TMPCl}] = 2,6$ ммоль/л; $[(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3] = 20$ ммоль/л; ДХМ/МЦГ (1 : 1 по объему); $T = -78$ °С; * — определены методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов; ** — рассчитаны из следующего выражения: $M_n^{\text{теор}} = ([\beta\text{-пинен}]/[\text{TMPCl}] \times M_n(\beta\text{-пинен}) + M_n(\text{TMPCl})) \times \text{конверсия мономера}$.

Катионная полимеризация β -пинена была далее исследована в присутствии 2-хлор-2,4,4-триметилпентана (TMPCl) в качестве инициатора, который является весьма эффективным инициатором катионной полимеризации изобутилена [22]. Из табл. 2 видно, что полимеризация протекала с высокой скоростью, как и в случае с CumCl , приводя к образованию поли(β -пиненов) с низкой молекулярной массой ($M_n = 3500$ г/моль) и широким ММР ($M_w/M_n = 2,37$) при $[(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3] = 20$ ммоль/л. Вероятно, образование низкомолекулярных продуктов связано в первую очередь с побочными процессами передачи/обрыва цепи. Поэтому электронодонорные соединения различной природы и основности (дифениловый эфир (Ph_2O), 2,6-лютидин) были использованы в TMPCl-инициируемой полимеризации природного β -пинена для регулирования активности растущих макрокатионов. Показано, что добавка электронодоноров приводит к увеличению молекулярной массы полимеров до 6200 и 7200 г/моль в случае 2,6-лютидина и Ph_2O соответственно при сохранении высокой скорости процесса полимеризации (см. табл. 2). Было установлено, что в присутствии высоких концентраций 2,6-лютидина ($[\text{2,6-лютидин}] > 4$ ммоль/л) полимеризация прекращается при неполных значениях конверсии мономера. При этом предельное значение конверсии увеличивалось с уменьшением концентрации 2,6-лютидина (рис. 3). Данное наблюдение может быть объяснено необратимым связыванием протонов с 2,6-лютидином (протонной ловушкой), что приводит к обрыву кинетической цепи (рис. 4).

Эффективность 2,6-лютидина как протонной ловушки в полимеризации β -пинена также подтверждается уменьшением показателя полидисперсности образцов синтезированного полимера

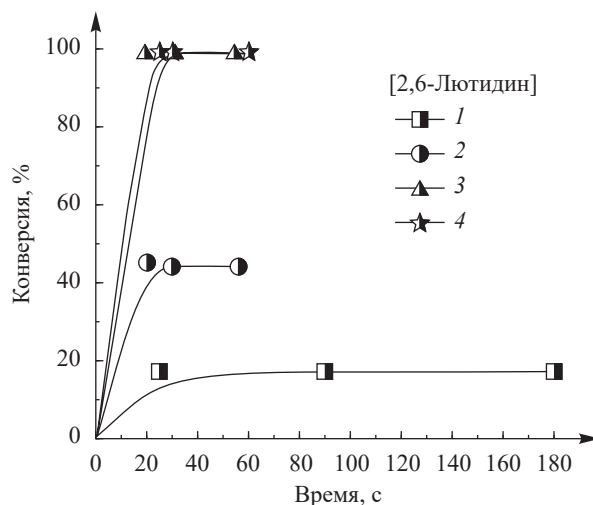


Рис. 3. Зависимость конверсии мономера от времени для катионной полимеризации в присутствии иницирующей системы TMPCl/2,6-лютидин/ $(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ при различных концентрациях электронодонора: 1 – 10 ммоль/л; 2 – 4 ммоль/л; 3 – 3 ммоль/л; 4 – 2 ммоль/л

Fig. 3. Conversion vs time for cationic polymerization of β -pinene in the presence of initiating system TMPCl/2,6-lutidine/ $(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ at different concentration of electron donor: 1 – 10 mmol/L; 2 – 4 mmol/L; 3 – 3 mmol/L; 4 – 2 mmol/L

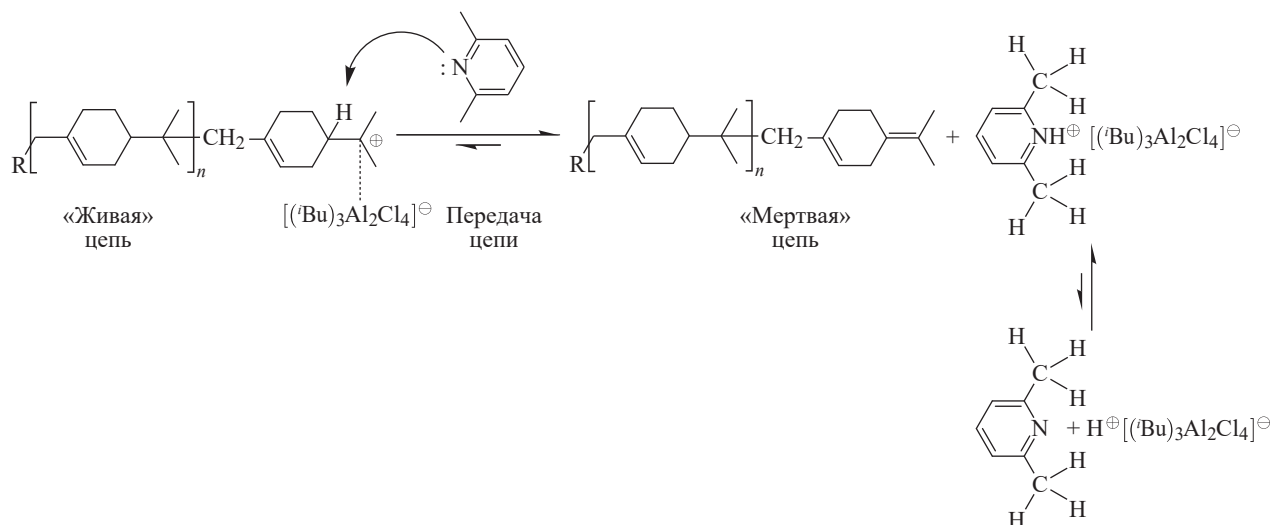


Рис. 4. Механизм реакции передачи цепи на 2,6-лютидин
Fig. 4. Mechanism of chain transfer reaction to 2,6-lutidine

($M_w/M_n = 1,55\text{--}1,57$), что, вероятно, связано с подавлением протонного иницирования в присутствии 2,6-дизамещенного пиридина, тогда как высокая полидисперсность ($M_w/M_n = 2,00\text{--}2,35$) сохранялась при добавлении такого слабого основания, как Ph_2O .

$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -соиницируемую катионную полимеризацию β -пинена проводили в присутствии различных электронодонорных добавок (Ph_2O , 2,6-лютидин, дибутиловый эфир (Bu_2O), этилацетат (EtOAc)) с использованием CumCl в качестве инициатора. Как показано в табл. 3, при концентрации добавок, равной 20 ммоль/л, только в случае Ph_2O была достигнута высокая конверсия мономера ($>95\%$). Предположительно более сильные основания образуют прочные комплексы с кислотой Льюиса, что, в свою очередь, приводит к значительному снижению скорости полимеризации вплоть до ее полного прекращения. При этом, несмотря на неполную конверсию, только в случае 2,6-лютидина молекулярная масса синтезированных поли(β -пиненов) коррелировала с теоретической и наблюдалось узкое ММР ($M_w/M_n = 1,34$).

Таблица 3

Результаты $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -соиницируемой катионной полимеризации β -пинена в присутствии CumCl

Table 3

Results of $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -coinitiated cationic polymerization of β -pinene in the presence of CumCl

Номер опыта	Электронодонор	t , с	Конверсия, %	M_n^* , г/моль	$M_n^{\text{теор**}}$, г/моль	M_w/M_n^*
1	Ph_2O	60	95	4700	6600	1,59
2	Bu_2O	50	14	5000	980	1,67
3	EtOAc	25	16	4000	1100	1,46
4	2,6-Лютидин	50	27	3300	3500	1,34

П р и м е ч а н и е. Условия полимеризации: $[\beta\text{-пинен}] = 130$ ммоль/л; $[\text{CumCl}] = 2,6$ ммоль/л; $[\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3] = 20$ ммоль/л; ДХМ/МЦГ (1 : 1 по объему); $T = -78^\circ\text{C}$; * – определены методом ГПХ с использованием полистирольных стандартов; ** – рассчитаны из следующего выражения: $M_n^{\text{теор}} = ([\beta\text{-пинен}]/[\text{CumCl}] \times M_n(\beta\text{-пинен}) + M_n(\text{CumCl})) \times \text{конверсия мономера}$.

Представленные выше результаты показали, что в присутствии $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и $(\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ катионная полимеризация β -пинена протекает с очень высокой скоростью, которая остается неизменной при введении в систему электронодонорного компонента. По этой причине более слабая кислота Льюиса Me_2AlCl была далее исследована в качестве катализатора катионной полимеризации β -пинена. Полимеризацию проводили с использованием CumCl в качестве инициатора в среде ДХМ/МЦГ (2 : 3 по объему) при -78°C . В результате было установлено, что в присутствии Me_2AlCl наблюдается заметное уменьшение скорости расходования мономера в реакционной среде. Конверсия мономера росла со временем полимеризации и достигала высоких значений ($>80\%$) (рис. 5, а). Также линейный вид имела зависимость конверсии мономера от времени полимеризации в рамках уравнения реакции первого порядка, что говорит об отсутствии реакций обрыва цепи в ходе стадии роста (см. рис. 5, а).

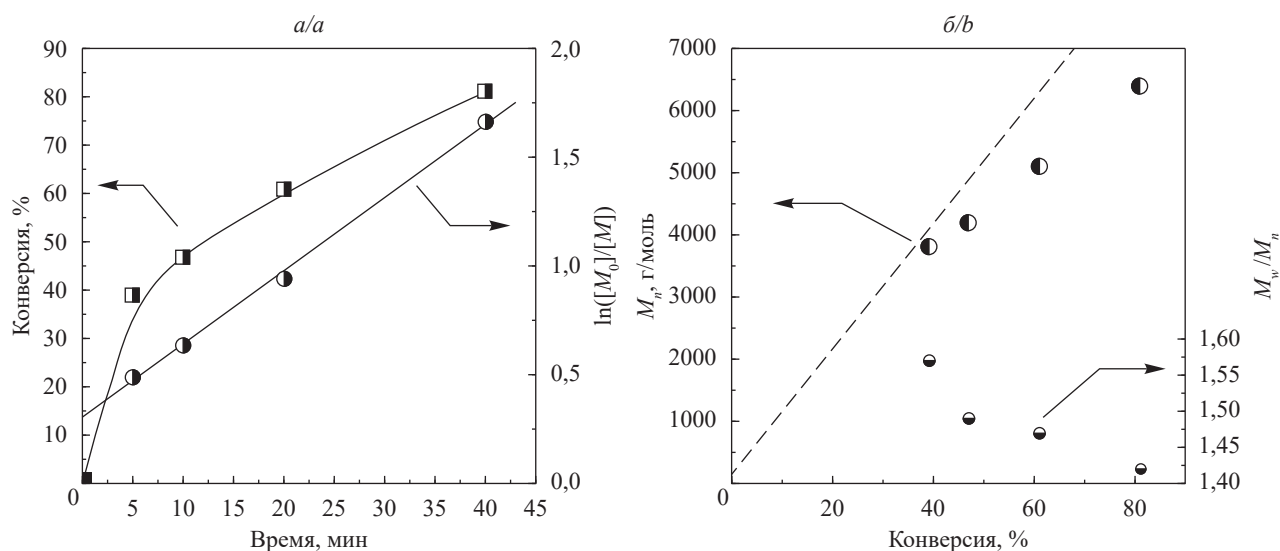


Рис. 5. Зависимости конверсии мономера и $\ln([M_0]/[M])$ от времени (а) и M_n , M_w/M_n от конверсии мономера (б) для катионной полимеризации β -пинена в присутствии Me_2AlCl : $[\beta\text{-пинен}] = 150$ ммоль/л; $[\text{Me}_2\text{AlCl}] = 10$ ммоль/л; $[\text{CumCl}] = 2$ ммоль/л

Fig. 5. Conversion and $\ln([M_0]/[M])$ vs time (a) and M_n , M_w/M_n vs monomer conversion (b) for cationic polymerization of β -pinene in the presence of Me_2AlCl : $[\beta\text{-pinene}] = 150$ mmol/L; $[\text{Me}_2\text{AlCl}] = 10$ mmol/L; $[\text{CumCl}] = 2$ mmol/L

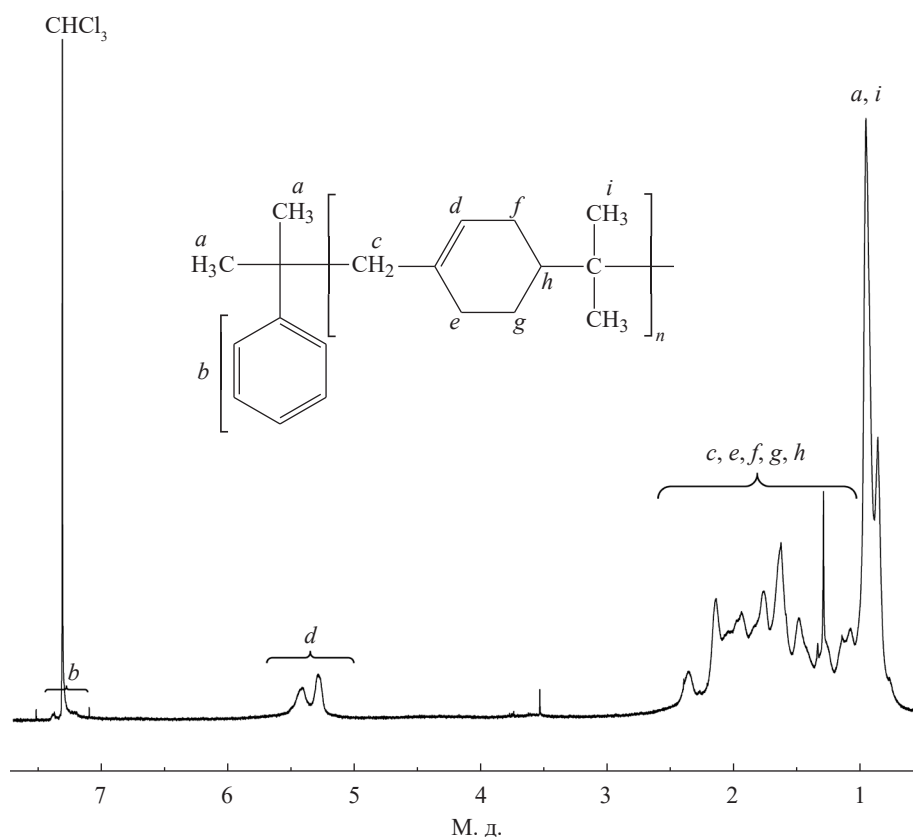


Рис. 6. Спектр ЯМР ^1H образца поли(β -пинена), синтезированного в присутствии Me_2AlCl ($M_n = 6400$ г/моль, $M_w/M_n = 1,42$)

Fig. 6. Spectrum NMR ^1H of poly(β -pinene) sample, synthesized in the presence of Me_2AlCl ($M_n = 6400$ g/mol, $M_w/M_n = 1.42$)

На контролируемый характер Me_2AlCl -соинициируемой катионной полимеризации β -пинена также указывают линейный рост среднечисловой молекулярной массы синтезированных полимеров с увеличением конверсии мономера и относительно невысокие коэффициенты полидисперсности ($M_w/M_n < 1,43$) (рис. 5, б). Стоит также отметить, что значения M_w/M_n уменьшались в ходе процесса

полимеризации, что также является характерной чертой «живой»/контролируемой катионной полимеризации (см. рис. 5, б). Молекулярная масса поли(β-пиненов) была несколько ниже в сравнении с рассчитанными значениями (конверсия 81 %, $M_n^{\text{эксп}} = 6400$ г/моль и $M_n^{\text{теор}} = 8280$ г/моль), что может быть связано с погрешностью определения M_n методом гель-проникающей хроматографии с использованием полистирольных стандартов.

Микроструктура поли(β-пиненов), синтезированных в присутствии Me_2AlCl , была исследована методом спектроскопии ЯМР ^1H . Спектр ЯМР ^1H образца полимера, полученного в данной работе, содержит хорошо разрешимый сигнал в области 5,18–5,25 м. д., который относится к олефиновым протонам циклогексеновых фрагментов основной цепи (рис. 6). Алифатические протоны образуют широкий резонанс в области 0,6–2,6 м. д., в котором выделяется интенсивный сигнал метильных групп, содержащихся в основной цепи. В спектре также присутствует малоинтенсивный сигнал в области 7,12–7,36 м. д., который соответствует ароматическим протонам фрагмента инициатора, что говорит об эффективности кумилхлорида в иницировании катионной полимеризации β-пинена. Сигналы протонов концевых групп не были найдены в изученном спектре ЯМР ^1H синтезированного поли(β-пинена) из-за перекрытия с протонами основной цепи.

Заключение

В данной работе была исследована катионная полимеризация β-пинена в присутствии ряда алкил-алюминий хлоридов ($(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и Me_2AlCl). Было установлено, что только в присутствии иницирующей системы $\text{CumCl}/\text{Me}_2\text{AlCl}$ полимеризация протекает в контролируемом режиме с образованием поли(β-пиненов) с молекулярной массой, хорошо коррелирующей с теоретически рассчитанной, и относительно узким ММР ($M_w/M_n < 1,42$). Полимеризация характеризуется очень высокой скоростью процесса и приводит к образованию полимеров с низкой молекулярной массой ($M_n < 4000$ г/моль) и широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n > 1,6$) при использовании $(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ в качестве катализаторов. Показано, что 2,6-лютидин является эффективной протонной ловушкой в $(^i\text{Bu})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ -соиницируемой катионной полимеризации β-пинена и при невысоких концентрациях (2 и 3 ммоль/л) способствует образованию полимеров с относительно высокой молекулярной массой ($M_n > 6200$ г/моль) и умеренно широким ММР ($M_w/M_n > 1,55$), тогда как другие исследованные электронодоноры демонстрируют низкую эффективность в присутствии исследованных кислот Льюиса.

Библиографические ссылки / References

1. Zhu Y, Romain C, Williams CK. Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*. 2016;540:354–362. DOI: 10.1038/nature21001.
2. Meier MAR, Metzger JO, Schubert US. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chemical Society Reviews*. 2007;36:1788–1802. DOI: 10.1039/B703294C.
3. Williams CK, Hillmyer MA. Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews. *Polymer Reviews*. 2008;48(1):1–10. DOI: 10.1080/15583720701834133.
4. Holmberg AL, Reno KH, Wool RP, Ebbs TH, III. Biobased building blocks for the rational design of renewable block polymers. *Soft Matter*. 2014;10(38):7405–7424. DOI: 10.1039/C4SM01220H.
5. Gandini A, Lacerda TM. From monomers to polymers from renewable resources: recent advances. *Progress in Polymer Science*. 2015;48:1–39. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002.
6. Llevot A, Dannecker P-K, von Czapiewski M, Over LC, Söyler Z, Meier MAR. Renewability is not enough: recent advances in the sustainable synthesis of biomass-derived monomers and polymers. *Chemistry European Journal*. 2016;22(33):11510–11521. DOI: 10.1002/chem.201602068.
7. Winnacker M, Rieger B. Recent progress in sustainable polymers obtained from cyclic terpenes: synthesis, properties, and application potential. *ChemSusChem*. 2015;8(15):2455–2471. DOI: 10.1002/cssc.201500421.
8. Thomsett MR, Moore JC, Buchard A, Stockman RA, Howdle SM. New renewably-sourced polyesters from limonene-derived monomers. *Green Mater*. 2019;21(1):115–134. DOI: 10.1039/C8GC02957A.
9. Sahu P, Bhowmick AK, Kali G. Terpene based elastomers: synthesis, properties, and applications. *Processes*. 2020;8(5):553. DOI: 10.3390/pr8050553.
10. Baser KHC, Buchbauer G, editors. *Handbook of essential oils: science, technology, and applications*. Boca Raton: CRC Press; 2009. 991 p.
11. Roberts WJ. A study of the polymerization of α- and β-pinene with Friedel – Crafts type catalysts. *Journal of the American Chemical Society*. 1950;73(2):1226–1230. DOI: 10.1021/ja01159a044.
12. Kennedy JP. *Cationic polymerization of olefins: a critical inventory*. New York: Wiley-Interscience; 1975. 337 p.
13. Lu J, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T, Deng JX. Living cationic isomerization polymerization of β-pinene. 1. Initiation with HCl-2-chloroethyl vinyl ether adduct/ $\text{TiCl}_3(\text{O}i\text{Pr})$ in conjunction with $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$. *Macromolecules*. 1997;30(1):22–26. DOI: 10.1021/ma960118t.

14. Lu J, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T, Deng JX. Living cationic isomerization polymerization of β -pinene. 2. Synthesis of block and random copolymers with styrene or p-methylstyrene. *Macromolecules*. 1997;30(1):27–31. DOI: 10.1021/ma9610976.
15. Martinez F. Cationic polymerization of β -pinene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1984;22(3):673–677. DOI: 10.1002/pol.1984.170220317.
16. Lu J, Kamigaito M, Sawamoto T, Higashimura T, Deng JX. Cationic polymerization of β -pinene with $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ binary catalyst: comparison with α -pinene polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996;61(6):1011–1016. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960808)61:6<1011::AID-APP15>3.0.CO;2-Z.
17. Guine RPF, Castro JAAM. Polymerization of β -pinene with ethylaluminum dichloride ($\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$). *Journal of Applied Polymer Science*. 2001;82(10):2558–2565. DOI: 10.1002/app.2107.
18. Satoh K, Sugiyama H, Kamigaito M. Biomass-derived heat-resistant alicyclic hydrocarbon polymers: poly(terpenes) and their hydrogenated derivatives. *Green Chemistry*. 2006;8(10):878–882. DOI: 10.1039/B607789G.
19. Yu P, Li A-L, Liang H, Lu J. Polymerization of β -pinene with Schiff-base nickel complexes catalyst: synthesis of relatively high molecular weight poly(β -pinene) at high temperature with high productivity. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2007;45(16):3739–3746. DOI: 10.1002/pola.22124.
20. Kukhta NA, Vasilenko IV, Kostjuk SV. Room temperature cationic polymerization of β -pinene using modified AlCl_3 catalyst: toward sustainable plastics from renewable biomass resources. *Green Chemistry*. 2011;13(9):2362–2364. DOI: 10.1039/C1GC15593H.
21. Satoh K, Nakahara A, Mukunoki K, Sugiyama H, Saito H, Kamigaito M. Sustainable cycloolefin polymer from pine free oil for optoelectronics material: living cationic polymerization of β -pinene and catalytic hydrogenation for high-molecular-weight hydrogenated poly(β -pinene). *Polymer Chemistry*. 2014;5(9):3222–3240. DOI: 10.1039/C3PY01320K.
22. Hadjikyriacou S, Acar M, Faust R. Living and controlled polymerization of isobutylene with alkylaluminium halides as coinitiators. *Macromolecules*. 2004;37(20):7543–7547. DOI: 10.1021/mao49082s.

Статья поступила в редколлегию 29.07.2020.
Received by editorial board 29.07.2020.

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Радченко А. В., Терпинская Т. И., Янченко Т. Л., Балашевич Т. В., Артемьев М. В.</i> Влияние ионов кальция на физико-химические свойства полупроводниковых квантовых точек, инкапсулированных амфифильным полимером, и эффективность их поглощения клетками	3
<i>Егоров В. В., Семёнов А. В., Новаковский А. Д., Окаев Е. Б.</i> Теоретическое описание лигандной функции ионоселективных электродов, обратимых к анионным комплексам металлов. 1. Нижний предел обнаружения и факторы, его определяющие ...	17
<i>Егоров В. В., Семёнов А. В., Новаковский А. Д., Окаев Е. Б.</i> Теоретическое описание лигандной функции ионоселективных электродов, обратимых к анионным комплексам металлов. 2. Селективность по отношению к посторонним ионам	29
<i>Костюк С. В.</i> Сополимеризация D,L-лактида и ϵ -капролактона в присутствии октаноата олова(II) в качестве катализаторов: изучение микроструктуры сополимера.....	43
<i>Костюк С. В.</i> Комплексы хлоридов алюминия, железа(III) и галлия(III) с простыми эфирами в синтезе реакционно-способного полиизобутилена.....	50
<i>Мальтанова А. М., Брежнева Н. Ю., Мазаник А. В., Мажейко С. О., Гаевская Т. В., Скорб Е. В., Позняк С. К.</i> Электрокатализ реакции восстановления кислорода на модифицированных наночастицами золота диоксидтитановых пленках с различной морфологией.....	63
<i>Свиридова Т. В.</i> Управление сольвотермическим синтезом смешанных оксидов ванадия–молибдена с использованием поверхностно-активных веществ	76
<i>Свиридова Т. В.</i> Управление структурой и морфологией металлматричных композитов с использованием частиц субмикронных размеров с изменяемой редокс-активностью.....	82
<i>Боборико Н. Е., Свиридов Д. В.</i> Синтез, структурные особенности и газочувствительные свойства высокодефектного диоксида титана	89
<i>Гульник М. И., Кухаренко О. В., Костюк С. В.</i> Катионная полимеризация β -пинена в присутствии алюминийорганических соединений в качестве катализаторов	98

CONTENTS

ORIGINAL PAPERS

<i>Radchanka A. V., Terpinskaya T. I., Yanchanka T. L., Balashevich T. V., Artemyev M. V.</i> Influence of calcium ions on physical chemical characteristics of semiconductor quantum dots encapsulated by amphiphilic polymer and their efficiency of cellular uptake.....	3
<i>Egorov V. V., Semenov A. V., Novakovskii A. D., Akayeu Y. B.</i> Theoretical description of the ligand function for ionoselective electrodes reversible to metal anion complexes. 1. Lower detection limit and its determining factors.....	17
<i>Egorov V. V., Semenov A. V., Novakovskii A. D., Akayeu Y. B.</i> Theoretical description of the ligand function for ionoselective electrodes reversible to metal anion complexes. 2. Selectivity to foreign ions.....	29
<i>Kostjuk S. V.</i> Copolymerization of D,L-lactide and ϵ -caprolactone using tin(II) octanoate as catalysts: an insight into copolymer microstructure	43
<i>Kostjuk S. V.</i> Complexes of aluminum, iron(III), and gallium(III) chlorides with ethers in synthesis of highly reactive polyisobutylene.....	50
<i>Maltanova H. M., Brezhneva N. Yu., Mazanik A. V., Mazheika S. O., Gaevskaya T. V., Skorb E. V., Poznyak S. K.</i> Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on gold nanoparticles modified titanium dioxide films with different morphology	63
<i>Sviridova T. V.</i> Controlling the solvothermal synthesis of the mixed vanadium – molybdenum oxides by employing surfactants	76
<i>Sviridova T. V.</i> Fine control over the structure and morphology of metal-matrix composites employing submicron oxide particles with the adjustable redox-activity	82
<i>Boboriko N. E., Sviridov D. V.</i> Synthesis, structural features and gas-sensing properties of highly defective titanium dioxide	89
<i>Hulnik M. I., Kuharenko O. V., Kostjuk S. V.</i> Cationic polymerization of β -pinene in the presence of alkylaluminum chlorides as catalysts	98

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по химическим наукам.

Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

**Журнал Белорусского
государственного университета. Химия.
№ 2. 2020**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.

Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.

Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.

E-mail: jchem@bsu.by

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry>

«Журнал Белорусского государственного
университета. Химия» издается с января 1969 г.
До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ.
Серия 2, Химия. Биология. География»
(ISSN 2308-9164).

Редактор *Е. И. Костина*
Технический редактор *Ю. В. Садырин*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 31.08.2020.
Тираж 100 экз. Заказ 319.

Республиканское унитарное предприятие
«Информационно-вычислительный центр
Министерства финансов Республики Беларусь».
ЛП № 02330/89 от 03.03.2014.
Ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск.

© БГУ, 2020

**Journal
of the Belarusian State University. Chemistry.
No. 2. 2020**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.

Correspondence address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.

Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.

E-mail: jchem@bsu.by

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry>

«Journal of the Belarusian State University. Chemistry»
published since January, 1969.
Until 2017 named «Vestnik BGU.
Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya»
(ISSN 2308-9164).

Editor *E. I. Kostina*
Technical editor *Y. V. Sadyryn*
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 31.08.2020.
Edition 100 copies. Order number 319.

Republican Unitary Enterprise
«Informatsionno-vychislitel'nyi tsentr
Ministerstva finansov Respubliki Belarus'».
License for publishing No. 02330/89, 3 March 2014.
17 Kal'varyjskaja Str., Minsk 220004.

© BSU, 2020